

УДК 669.1:546.16:661.48

КОНТРОЛЬ ФТОРА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ТОПЛИВЕ

Муравьева И.В.¹, к.т.н., доцент кафедры сертификации и аналитического контроля (igavm@bk.ru)

Бебешко Г.И.², д.т.н., главный научный сотрудник

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

²Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации
(119034, Россия, Москва, Пречистенская набережная, 15)

Аннотация. Металлургическое топливо, включающее разнообразные виды минерального топлива, такие как кокс, каменный и бурый уголь, торф, горючие сланцы и продукты их технологического передела, нуждается в экологическом контроле безопасности применения. При сжигании металлургического топлива в окружающую среду попадают вредные вещества (хлор, фтор, сера, мышьяк), что ухудшает экологическую обстановку. Технический регламент по безопасности угольной продукции содержит требования по ограничению содержания вредных примесей и их предельно допустимые концентрации. Вследствие широкой распространенности фтора в природных и техногенных объектах и высокой токсичности его соединений, особое внимание уделяется контролю содержания фтора при промышленном использовании металлургического топлива. Физические методы определения фтора в топливе, основанные на возбуждении различных спектров изучения, позволяют определять его без разложения непосредственно в исходном твердом материале. Однако они имеют ряд ограничений: чувствительность, точность определения, сложность аппаратного оформления. В других методах, преимущественно ионохроматографических и ионометрических, пробы разлагают и определение содержания фтора выполняют в растворе. Для разложения обычно применяют высокотемпературные процессы: пиролиз, сжигание в атмосфере кислорода и калориметрической бомбе, а также щелочное сплавление. Целью данной работы является создание селективной методики ионометрического определения фтора с фторид-селективным электродом. Объектами исследования были образцы углей: бурый, газовый, полукокс, коксик орешек. Предложено эффективное разложение проб путем двухступенчатого высокотемпературного сплавления с KNaCO_3 . Для перевода фтора в раствор в виде свободного фторид-иона выполняли гидролитическое соосаждение сопутствующих мешающих катионов с хлористым железом (II). Приведено описание процедуры анализа: разложение пробы и ионометрическое определение фтора. Выполнена оценка правильности и прецизионности разработанной методики методом варьирования навески. Найденные содержания фтора в исследованных образцах не превышали предельных значений, характерных для товарных образцов угольной продукции, что указывает на экологическую безопасность образцов при их последующем энергетическом применении. Разработанная методика перспективна для контроля примеси фтора в металлургическом топливе и отличается селективностью и простотой исполнения.

Ключевые слова: металлургическое топливо, фтор, методы определения, контроль безопасности углей, ионометрический метод.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-381-386

Металлургическое топливо используется для создания высокой температуры в печах, а также для непосредственного участия в химических процессах восстановления металлов. Сырьем для его получения является твердое минеральное топливо – каменный и бурый уголь, торф, горючие сланцы и продукты их технологического передела.

При сжигании твердого минерального топлива в окружающую среду попадают вредные вещества, такие как хлор, фтор, сера, мышьяк, что ухудшает экологическую обстановку. Технический регламент по безопасности угольной продукции включает требования по контролю содержания вредных примесей.

Фтор является сильно летучим и очень токсичным элементом, образует целый ряд соединений I – II класса опасности [1]. Он широко распространен в разнообразных природных и техногенных объектах, способен накапливаться в отходах и выбросах при сжигании и промышленном использовании металлургического топлива. Кроме того, присутствие фтора в углях

осложняет процессы сжигания и переработки руды, приводит к коррозии керамических деталей оборудования.

Как сообщают в работе [2], в углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной, силикатной и органической. Достоверность определения общего содержания требует полноты разложения не только органической, но и минеральных форм фтора.

Физические методы определения фтора в твердом топливе, основанные на возбуждении различных спектров изучения, позволяют определять его без разложения непосредственно в исходном твердом материале, однако имеют ряд ограничений.

Будучи легким элементом, фтор характеризуется мягким рентгеновским излучением, которое сильно поглощается окружающей средой, поэтому рентгеноспектральные методы отличаются сравнительно высоким пределом обнаружения, более 100 мкг/г. Методы нейтронно-активационного анализа [3, 4] и протонно-индуцированной γ -спектроскопии [5] достаточно

чувствительны, но требуют высоко гомогенной пробы и малых навесок, что существенно снижает представительность пробы. В работе [6] методом атомно-эмиссионного анализа в углях достигнут предел обнаружения фтора 3 – 6 мкг/г. При этом индуцирование излучения в твердых пробах осуществляли микроволнами гелиевой плазмы, обладающей большей мощностью, но требующей более сложного аппаратного оформления, чем индуктивно-связанная плазма. В связи с тем, что потенциалы ионизации фторидов металлов высоки, применяют косвенные методы. Из образцов каменного угля генерировали в газовую фазу соединение AlF и измеряли его молекулярную абсорбцию атомно-абсорбционным методом в графитовой печи [7]. Предел обнаружения составил 0,17 мкг/г.

После перевода фтора из проб углей в раствор его определяли в основном ионохроматографическими и ионометрическими методами [8]. Из опубликованных методов в большинстве случаев для разложения проб применяли пирогидролит, сжигание в атмосфере кислорода или щелочное сплавление.

В работах [9 – 13] пирогидролит проводили в трубчатой электрической или индукционной печи при температуре 1100 – 1200 °С в присутствии катализаторов. Отечественный стандартный метод определения фтора в образцах твердого топлива, гармонизированный с международным стандартом, также включает пирогидролитическое разложение пробы [12].

Для разложения проб сжиганием использовали различные установки и устройства. В работе [14] разложение стандартных образцов угля выполняли в атмосфере кислорода по способу Шонигера в кварцевой колбе. Использовали сжигание образцов угля в потоке кислорода при температуре 1400 – 1500 °С в установке, включающей высокочастотную индукционную печь [15]. В работе [16] пробы сжигали в микроволновой печи при давлении кислорода 2 МПа (примерно 20 атм) и температуре 280 °С, что соответствовало температуре сгорания выше 1350 °С. При использовании для сжигания образцов калориметрической бомбы [17] результаты определения фтора оказывались заниженными [2].

Для разложения проб щелочным сплавлением [18, 19] использовали плавни Na₂CO₃ или смесь Li₂CO₃ + Li₂B₄O₇ + ZnO. Достоинствами этого способа разложения являются возможность определения из больших (2 – 3 г) навесок проб, что важно для представительности высоко неоднородных по составу образцов углей, а также доступность реализации способа в любой аналитической лаборатории.

Задачей настоящего исследования является разработка методики ионометрического определения фтора в металлургическом топливе с предварительным разложением проб щелочным сплавлением.

В работе использовали оборудование: иономер «Эксперт 001» фирмы «ЭКОНИКС» (Москва), фторид-

селективный электрод «Эком-Ф», стеклянный электрод для измерения рН ЭСЛ-43-07, электрод сравнения хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3.1.

Объектами исследования служили образцы топлива: бурый уголь, коксик орешек, газовый уголь и полукокс, предоставленные для исследования кафедрой «Физическая химия» НИТУ «МИСиС». Основные свойства и технический состав образцов приведены в работе [20]. Выбранные образцы характеризовали широкую область применяемых углей, в их составе присутствовал нелетучий углерод от 35 до 85 %, они имели невысокие значения зольности (10 – 13 %) и влаги (1 – 4 %), а также небольшие примеси серы (0,4 – 2 %).

Подготовку проб к анализу выполняли в соответствии с нормативным документом [13]. Размер частиц угля для испытаний не должен превышать 212 мкм, поэтому монолитные образцы углей измельчали на вибромельнице марки Herzog HSM 100 Н (Германия) с механическим зажимом контейнера.

Контроль размера частиц проводили на лазерном анализаторе частиц Cilas 1090 (Франция), на котором результаты измерения выдаются в виде зависимости доли общего объема пробы, содержащегося в частицах, которые меньше конкретного размера. Например, установлено, что 90 % общего объема пробы газового угля и полукокса содержится в частицах, которые меньше 87 и 65 мкм соответственно, а 50 % – в частицах, которые меньше 22 и 20 мкм соответственно. Следовательно размеры измельченного газового угля и полукокса в основном составляли 22 – 87 и 20 – 65 мкм соответственно.

С целью оценки наличия мешающих компонентов предварительно определили фазовый состав минеральной части проб. Образцы прессовали в «таблетку» на гидравлическом прессе фирмы HERZOG при давлении 250 кН и проводили рентгеновские исследования на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600. Фазовый состав минеральной части образцов приведен ниже:

Образец	Минеральный состав
Бурый уголь	Кварц (SiO ₂), глины каолиновой группы (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
Коксик орешек	Кварц (SiO ₂), Al _{4,75} Si _{1,25} O _{9,63} , Fe
Газовый уголь	Кварц (SiO ₂), глины каолиновой группы (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
Полукокс	Кварц (SiO ₂), магнетит (Fe ₃ O ₄)

В качестве примера выполнено также определение элементного состава пробы газового угля методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на спектрометре «Гранд» производства фирмы «Оптоэлектроника» (Москва). Элементный состав пробы газового угля, % (по массе) приведен ниже:

Bi	Fe	Mg	Mn	Sn
$< 1 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,007	0,0001	0,0001
Pb	Cr	Ti	Sb	Al
$< 1 \cdot 10^{-4}$	0,005	0,1	0,002	> 1
Zn	Si	Ni	Ca	Co
0,08	$> 0,1$	0,0008	0,05	$< 0,001$
As	Cu	Cd	Mo	V
$< 0,0005$	0,0006	0,0008	0,0006	0,0005

Результаты рентгенофазового и атомно-эмиссионного методов анализа свидетельствуют о присутствии в минеральной части углей мешающих компонентов (алюминий, железо, титан, кальций, кремний и др.) при выделении фтора в раствор в виде свободного фторид-иона.

Для разложения пробы использовали двухступенчатое сплавление с карбонатом калия-натрия (KNaCO_3), который образует гомогенный, легко выщелачиваемый плав. Для этого на дно кварцевого тигля помещали 0,5 г KNaCO_3 . Навеску топлива массой 1 г взвешивали и тщательно перемешивали с 2 г KNaCO_3 . Полученную смесь переносили в кварцевый тигель и насыпали сверху еще 0,5 г KNaCO_3 . Тигель с навеской помещали в холодную муфельную печь и поднимали температуру печи до $(685 \pm 25)^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. Эту температуру поддерживали в течение 2,5 ч. Далее поднимали температуру до $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ и поддерживали ее в течение 20 мин.

Установлено, что после сжигания пробы при температуре $(685 \pm 25)^\circ\text{C}$ образовывался рыхлый остаток черного цвета, а при последующем повышении температуры, при $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$, получался стеклообразный однородный плав зеленовато-белого или желтовато-белого цвета. Найдено, что при анализе исследуемых проб после выдержки при $(685 \pm 25)^\circ\text{C}$ содержание фтора составляло только порядка 30 % общего количества фтора в пробе. Это указывает на неполное вскрытие пробы, связанное с наличием в образцах углей мине-

ральных форм фтора. Для вскрытия минеральных форм требуется более высокая температура, при которой и наблюдали образование однородного плава белого цвета с разными оттенками.

Фтор образует многочисленные и высокопрочные комплексные и трудно растворимые соединения со многими металлами (Al, Ti, Fe, Ca, Mg и др.), легко адсорбируется на осадках гидроксидов, поэтому для выделения его в виде свободного фторид-иона использовали эффективный способ гидролитического отделения фтора от сопутствующих элементов в присутствии хлорида железа (II).

После двухступенчатого сплавления выщелачивали плавы горячей водой. К горячему раствору подливали при перемешивании раствор хлористого железа (II). Выпадал осадок темно-зеленого цвета, для его коагуляции раствор выдерживали в течение 30 мин на теплой плитке. Остывший раствор вместе с осадком переносили в мерную колбу на 100 см³. Отфильтровывали осадок и в фильтрате определяли фтор с фторидселективным электродом. Для учета содержания фтора в реактивах аналогичные операции проводили с холостыми пробами.

Потенциометрические измерения с ионоселективными электродами выполняют на фоне буферного раствора, регулирующего ионную силу (БРОИС). В настоящей работе использовали БРОИС, содержащий 0,84 моль/дм³ цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) и 0,0083 моль/дм³ этилендиаминтетраацетата натрия ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трилон Б). Аналогичные составы БРОИС применяли также в других работах [9, 12, 15, 19, 21]. При смешивании раствора, полученного после разложения пробы, с указанным буферным раствором в соотношении 1:1 получали среду с pH 6,2 – 6,5.

Для оценки правильности методики использовали метод варьирования навески. Результаты определения фтора в газовом угле и полукоксе представлены в табл. 1.

Как видно, расчетные значения коэффициента Стьюдента не превышают табличного значения $t_{\text{табл}} = 2,26$

Таблица 1

Оценка правильности результатов ионометрического определения фтора методом варьирования навески ($n = 10; P = 0,95$)

Table 1. Estimation of results correctness of ionometric fluorine determination by the method of sample weight variation ($n = 10; P = 0.95$)

Образец	Масса навески, г	Содержание фтора x_{cp} , % (по массе)	S_R^* , % (по массе)	$t_{\text{эксп}}$
Газовый уголь	$1,0000 \pm 0,0005$	0,006	$\pm 0,001$	2,21
	$1,5000 \pm 0,0005$	0,007	$\pm 0,001$	
Полукокс	$1,0000 \pm 0,0005$	0,006	$\pm 0,001$	2,21
	$1,5000 \pm 0,0005$	0,007	$\pm 0,001$	

* S_R – среднеквадратичное отклонение (СКО) воспроизводимости

($P = 0,95$, $n = 10$). Это указывает на отсутствие значимой систематической погрешности определения при варьировании навески и подтверждает правильность методики.

Для образца газового угля в единичных (без параллельных определений) опытах варьировали более широко величину навески (от 0,500 до 1,300 г):

Масса навески, г	Массовая доля фтора, %
0,500	0,006
0,500	0,005
0,700	0,006
1,300	0,006

Отсюда следует, что при варьировании навески от 0,5 до 1,5 г среднее значение массового содержания фтора (0,006 %) сохраняется, что также свидетельствует о правильности методики.

В соответствии с ГОСТ 32982 предел повторяемости определения фтора при содержании $<0,020$ % в образцах металлургического твердого топлива составляет $\pm 0,002$ %. Как видно по данным табл. 1, установленные значения СКО воспроизводимости не превышают нормативного предела повторяемости, что указывает на прецизионность методики.

В табл. 2 представлены метрологические характеристики разработанной методики.

Как установлено в работе [2], обобщенные средние содержания фтора в бурых и каменных углях составляют (90 ± 7) и (82 ± 6) г/т или 0,009 и 0,008 % (по массе), а предельно допустимые значения массовой доли фтора для товарных образцов углей в соответствии с ГОСТ Р 54239 составляют от 20 до 500 мг/кг или 0,002 – 0,050 % (по массе). Найденные содержания фтора в исследуемых образцах находятся на уровне средних значений, указанных в работе [2], и не превышают нормируемых предельных значений по экологической безопасности для товарных образцов. Это подтверждает безопасность исследованных образцов по содержанию фтора для последующего их энергетического применения.

Выводы. Разработана селективная методика ионометрического определения фтора, которая позволяет контролировать безопасность металлургического топлива, характеризуется правильностью и прецизионностью (12 – 13 % (отн.)), а также отличается простотой реализации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 2. – М.: Недра, 1994. С. 263 – 282.
2. Юдович Я.И., Кетрис М.Л. Фтор в углях. Обзор // Биосфера. 2010. Т. 2. № 1. С. 59 – 72.
3. Parry S.J., Benzing R., Bolstad K.L., Steinnes E. Epithermal/Fast Neutron Cyclic Activation Analysis for the determination of fluorine in environmental and industrial materials // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 244. P. 67 – 72.
4. Havránek V., Kučera J., Řanda Z., Voseček V. Comparison of fluorine determination in biological and environmental samples by NAA, PAA and PIXE // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 259. No. 2. P. 325 – 329.
5. Roelands I., Robaye G., Habaru JMD., Weber G. Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton-induced gamma-ray emission spectrometry // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 439 – 449.
6. Jankowski K., Jankowska A., Mrugalska M. Direct spectrometric determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma // J. Anal. At. Spectrom. 2007. Vol. 22. No. 4. P. 386 – 391.
7. De Moraes Flores Éder Lisandro, Smaniotto Barin Juliano, De Moraes Flores Érico Marlon, Dressler Valderi Luiz. A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry // Spectrochim. acta. B. 2007. Vol. 62. No. 9. P. 918 – 923.
8. Bebeszko G.I., Karpov Yu.A. Determination of fluorine in inorganic substances (Overview) // Inorganic materials. 2012. Vol. 48. No. 15. P. 1335 – 1340.
9. Gao G.L., Yan B., Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method // Fuel. 1984. Vol. 63. P. 1552 – 1555.
10. Rice T.D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement // Talanta. 1988. Vol. 35. No. 3. P. 173 – 178.
11. Doolan K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals // Anal. chim. Acta. 1987. Vol. 202. P. 61 – 73.
12. ГОСТ 32982-2014. Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора. – М.: Стандартинформ, 2015.

Таблица 2

Метрологические характеристики ионометрического определения фтора ($n = 10$, $P = 0,95$)

Table 2. Metrological characteristics of ionometric determination of fluorine ($n = 10$; $P = 0.95$)

Образец	Содержание фтора, % (по массе)	Значения характеристик, % (отн.)		
		Относительное стандартное отклонение повторяемости S_r	Относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности S_I	$\pm \Delta^*$
Газовый уголь	0,006	7,5	12	25
Полукок	0,007	7,5	13	26

* $\pm \Delta$ – границы, в которых с вероятностью 95 % находится относительная погрешность результатов измерений

13. ГОСТ Р 54239-2010. Топливо твердое минеральное. Выбор методов определения микроэлементов. – М.: Стандартинформ, 2011.
14. Wenhua Geng, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 715–721.
15. Maurizio Bettinelli. Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode // *Analyst*. 1983. March. P. 404–407.
16. Flores Erico M.M., Mesko Marcia F., Moras Diogo P. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique // *Anal. Chem.* 2008. Vol. 80. No. 6. P. 1865–1870.
17. ГОСТ 33501-2015. Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода. – М.: Стандартинформ, 2016.
18. Josephus Thomas Jr., Harold J. Gluskoter. Determination of fluorine in coal with the fluoride ion-selective electrode // *Anal. Chem.* 1974. Vol. 46. No. 9. P. 1321–1323.
19. Rosemary A. Wood, Leslie S. Dale, Kenneth W. Riley. A borate fusion method for the determination of fluorine in coal // *Fuel*. 2003. Vol. 82. P. 1587–1590.
20. Муравьева И.В., Бебешко Г.И. Контроль содержания хлора в углях // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 8. С. 23–26.
21. Muravyeva I.V., Bebesheko G.I. Determination of fluorine in aluminum production waste // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1408–1411.

Поступила в редакцию 14 декабря 2018 г.
После доработки 21 января 2019 г.
Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 5, pp. 381–386.

CONTROL OF FLUORINE IN METALLURGICAL FUEL

I.V. Murav'eva¹, G.I. Bebesheko²

REFERENCES

¹National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

²Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Moscow, Russia

Abstract. Metallurgical fuel, including various types of mineral fuels: coke, hard coal, brown coal, peat, combustible shales and products of their technological conversion – needs environmental control of their use safety. When burning metallurgical fuel, harmful substances fall into the environment such as chlorine, fluorine, sulfur, arsenic, which worsen the environmental situation. Technical regulations on the safety of coal products contain requirements to limit the content of harmful impurities and their maximum permissible concentrations. Due to the wide spread of fluorine in natural and technological objects and the high toxicity of its compounds, the control of fluorine content is an urgent problem in the industrial use of metallurgical fuel. Physical methods for the determination of fluorine in solid fuel based on excitation of different spectra of the studies allow to identify it without decomposition directly in the source solid material, however, they have several limitations (sensitivity, accuracy of definition, complexity of hardware design). In other methods, mainly in ionchromatography and ionometry, samples are decomposed and fluorine is transferred into the solution. High temperature processes: pyrohydrolysis and combustion melting are usually used for decomposition. The aim of this work was to create a selective method for ionometric determination of fluorine with a fluoride-selective electrode. The study objects were samples of coal: brown, gas, semi-coke, coke nut. Effective decomposition of the samples by two-stage high-temperature melting with KNaCO_3 is proposed. Hydrolysis coprecipitation of accompanying interfering cations with chloride iron (II) was carried out for fluorine discharge in the solution in the form of free fluoride. The procedure of decomposition and ionometric determination of fluorine is described. The estimation of trueness and reproducibility of the developed technique by the method of sample variation was carried out. Fluorine content in the studied samples did not exceed the limit-tolerance values for commercial samples of coal products, which indicates the environmental safety of the samples in their subsequent energy application. The developed method is promising for the control of fluorine impurity in metallurgical fuel and is characterized by selectivity and simple carrying out.

Keywords: metallurgical fuel, fluorine, determination methods, coal safety control, ionometric method.

1. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov* [Ecological geochemistry of elements]. Moscow: Nedra, 1994, Book 2, pp. 263–282. (In Russ.).
2. Yudovich Ya.I., Ketris M.L. Fluorine in coals. Review. *Biosfera*. 2010, vol. 2, no. 1, pp. 59–72. (In Russ.).
3. Parry S.J., Benzing R., Bolstad K.L., Steinnes E. Epithermal/Fast Neutron Cyclic Activation Analysis for the determination of fluorine in environmental and industrial materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, vol. 244, pp. 67–72.
4. Havránek V., Kučera J., Řanda Z., Voseček V. Comparison of fluorine determination in biological and environmental samples by NAA, PAA and PIXE. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004, vol. 259, no. 2, pp. 325–329.
5. Roelands I., Robaye G., Habaru JMD., Weber G. Determination of total fluorine in five coal reference materials by proton-induced gamma-ray emission spectrometry. *Talanta*. 1996, vol. 43, pp. 439–449.
6. Jankowski K., Jankowska A., Mrugalska M. Direct spectrometric determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma. *J. Anal. At. Spectrom.* 2007, vol. 22, no. 4, pp. 386–391.
7. De Moraes Flores Éder Lisandro, Smanioto Barin Juliano, De Moraes Flores Érico Marlon, Dressler Valderi Luiz. A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Spectrochim. acta. B*. 2007, vol. 62, no. 9, pp. 918–923.
8. Bebesheko G.I., Karpov Yu.A. Determination of fluorine in inorganic substances (Overview). *Inorganic materials*. 2012, vol. 48, no. 15, pp. 1335–1340.
9. Gao G.L., Yan B., Yang L. Determination of total fluorine in coal by the combustion-hydrolysis/fluoride-ion selective electrode method. *Fuel*. 1984, vol. 63, pp. 1552–1555.
10. Rice T.D. Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement. *Talanta*. 1988, vol. 35, no. 3, pp. 173–178.
11. Doolan K.J. A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals. *Anal. chim. Acta*. 1987, vol. 202, pp. 61–73.
12. *GOST 32982-2014 (ISO 11724:2004). Topливо tverdoe mineral'noe. Opredelenie soderzhaniya obshego flora* [Solid mineral fuel. Determination of total fluorine content]. Moscow: Standartinform, 2015. (In Russ.).

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-5-381-386

13. *GOST R 54239-2010. Toplivo tverdoe mineral'noe. Vybor metodov opredeleniya mikroelementov* [Solid mineral fuel. Choice of methods for elements determination]. Moscow: Standartinform, 2011. (In Russ.).
14. Wenhua Geng, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki. Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst. *Fuel*. 2007, vol. 86, pp. 715–721.
15. Maurizio Bettinelli. Determination of fluorine in environmental standard reference materials with a fluoride ion-selective electrode. *Analyst*. 1983, March, pp. 404–407.
16. Flores Erico M.M., Mesko Marcia F., Moras Diogo P. Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. *Anal. Chem.* 2008, vol. 80, no. 6, pp. 1865–1870.
17. *GOST 33501-2015. Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie sodержaniya obshchego ftora szhiganiem v kalorimetricheskoi bombe s posleduyushchim opredeleniem v rastvore s pomoshch'yu ion-selektivnogo elektroda* [Solid mineral fuel. Determination of total fluorine content by burning in a calorimetric bomb with subsequent determination in solution using an ion-selective electrode]. Moscow: Standartinform, 2016. (In Russ.).
18. Josephus Thomas, Jr., Harold J. Gluskoter. Determination of fluorine in coal with the fluoride ion-selective electrode. *Anal. Chem.* 1974, vol. 46, no. 9, pp. 1321–1323.
19. Rosemary A. Wood, Leslie S. Dale, Kenneth W. Riley. A borate fusion method for the determination of fluorine in coal. *Fuel*. 2003, vol. 82, pp. 1587–1590.
20. Murav'eva I.V., Bebeshko G.I. Control of chlorine content in coal. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2017, vol. 83, no. 8, pp. 23–26. (In Russ.).
21. Muravyeva I.V., Bebeshko G.I. Determination of fluorine in aluminum production waste. *Inorganic Materials*. 2014, vol. 50, no. 14, pp. 1408–1411.

Information about the authors:

I.V. Murav'eva, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Certification and Analytical Control* (iravm@bk.ru)

G.I. Bebeshko, *Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher*

Received December 14, 2018

Revised January 21, 2019

Accepted April 3, 2019