

Wybrane metody oznaczania zawartości fosforu w węglach koksowych

Selected analytical methods for the determination of phosphorus coking coals



Mgr inż. Iga Kuklis*)



Mgr Agnieszka Skawińska*)



Beata Micek*)

Treść: Zawartość fosforu w węglu jest bardzo ważnym parametrem jakości węgla stosowanych jako składniki mieszanek wsadowych przy produkcji koksu. Fosfor jest niepożądanym składnikiem zwłaszcza węgla koksowych, ponieważ podczas koksowania 98% fosforu przechodzi do koksu, a następnie w procesie wielkopiecowym do stali, powodując jej kruchość. W związku z tym jedyną możliwością obniżenia poziomu fosforu w mieszankach wsadowych jest dobór składników o niskiej zawartości tego pierwiastka. Istnieje wiele metod analitycznych wykorzystywanych do analizy zawartości fosforu w paliwach stałych. W pracy podjęto próbę porównania metody miareczkowej i metody spektrometrii emisyjnej. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano charakterystykę obu metod badawczych, obejmującą takie parametry statystyczne jak powtarzalność i odtwarzalność metody, granice oznaczalności, niepewności rozszerzone wyniku pomiaru oraz współczynnik zmienności dla metody miareczkowej i spektrometrycznej. W celu określenia dokładności metod, porównano uzyskane wyniki analiz z wartościami certyfikowanymi.

Abstract: The phosphorus content of the coal is a very important parameter used to evaluate the quality of coal utilized as a component of blends in the production of coke batch. Phosphorus is an undesirable component, particularly, of coking coals because during coking 98% of the phosphorus enters the coke, and then, in the blast furnace process, the steel making it fragile. Therefore, the only way to reduce the level of phosphorus in the compound is the selection of a batch of components having a low content of this element. There are many analytical methods used for the analysis of phosphorus in solid fuels. This paper attempts to compare titration and emission spectrometry methods. The obtained results allowed to develop characteristics of both research methods, including statistical parameters such as repeatability and reproducibility of the method, the limit of quantification, extended uncertainties of the measurement result as well as the coefficient of variation for titration and spectrometric methods. In order to determine the accuracy of the methods the obtained results of analyses were compared with the certified values.

Słowa kluczowe:

fosfor, węgiel koksowy, ICP-OES

Key words:

phosphorous, coking coal, ICP-OES

1. Wprowadzenie

Fosfor jest pierwiastkiem występującym powszechnie w środowisku. Wchodzi w skład skorupy ziemskiej, w ilości 0,078% [15]. Stanowi ważny element budowy skał i minerałów oraz jest naturalnym składnikiem komórek żywych. Według Olkulskiego [13] obecność fosforu ma istotny wpływ na proces uwęglenia paliw z uwagi na kluczową rolę kwasu ortofosforowego w procesach konwersji węgla, zachodzących w organizmach żywych. Według B. Ryana [19]

fosfor w węglu pochodzi zarówno ze źródeł organicznych, jak i nieorganicznych. Organiczna geneza fosforu w węglu jest uzasadniona występowaniem tego pierwiastka w podstawowych budulcach roślin i zwierząt. Poziom fosforu w węglu jest ściśle uzależniony od ilości tego pierwiastka w tkankach roślin, z których dany węgiel powstał. Przechodzenie fosforu z roślin w paleotorfowisku mogło odbywać się pod wpływem czynników nieorganicznych znajdujących się w głębi paleotorfowiska lub przy udziale czynników biologicznych (bakterii, grzybów) obecnych na powierzchni [13]. Geneza fosforu w węglu ze źródeł nieorganicznych jest związana z obecnością tego pierwiastka w osadach wprowadzanych do paelo-

*) Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze

torfowiska oraz ze składem popiołu wulkanicznego. Fosfor do paleotorfowiska mógł się dostać w formie jonów z wodami powierzchniowymi lub w postaci ziaren z materiałem wulkanogenicznym [7]. Zawartość fosforu w węglach jest na ogół niska, ale może być zmienna i jest zależna od rodzaju złoża oraz zagłębia, z którego wywodzi się analizowany węgiel. Dane literaturowe wskazują, że średnia zawartość fosforu w węglu szacowana jest na poziomie 0,05% wag. [2]. Według Stadnikova udział fosforu w węglu nie przekracza 0,30% wag. [22]. Rózkowska i Parzenty [21], wskazują na dwa rodzaje połączeń fosforu w węglu. Przewaga połączeń organicznych fosforu występuje w węglach niskofosforowych, natomiast w węglach o dużej zawartości fosforu przeważają połączenia z frakcją mineralną. Zdania wielu badaczy dotyczące tej kwestii są podzielone. Według Jasieńko [6], zdecydowana większość fosforu obecnego w węglu ma charakter nieorganiczny, natomiast fosfor organiczny w węglu występuje tylko w minimalnych ilościach. Wyniki badań Kuhl i Dąbek [10] wykazały wyższą zawartość związków fosforowych w węglach wzbogaconych, co wskazuje na obecność fosforu związanego z substancją organiczną węgla.

Węgle stosowane jako składniki mieszanek wsadowych przy produkcji koksu mają ściśle określony dopuszczalny przedział zawartości fosforu, który wynosi 0,040- 0,045% wag. [13]. Fosfor jest niepożądanym składnikiem zwłaszcza węgla koksowych, ponieważ podczas koksowania 98% fosforu przechodzi do koksu, a następnie w procesie wielkopieczym do stali, powodując jej kruchość [2]. Z uwagi na to, że związki fosforu są zazwyczaj silnie zdyspergowane i mocno związane z substancją organiczną węgla, są one bardzo trudne do usunięcia w procesach mechanicznego wzbogacania [11]. W związku z tym, jedyną możliwością obniżenia poziomu fosforu w mieszankach wsadowych jest dobór składników o niskiej zawartości tego pierwiastka.

Odbiorcy koksu określają w kontraktach handlowych wartości jego parametrów jakościowych, w tym również dopuszczalny poziom zawartości fosforu. Wartości tego parametru uzależnione są od przeznaczenia koksu. Według wymagań wielkopieczników zawartość fosforu w koksie powinna mieścić się w granicach 0,060-0,065% wag. [13], natomiast najnowocześniejsze technologie wielkopieczowe zastrzegają wymagania dotyczące udziału fosforu w koksie do poziomu 0,025% wag. [14].

Wobec przedstawionych faktów istotnym zagadnieniem jest więc wiarygodne oznaczanie zawartości fosforu w węglach stosowanych jako komponenty mieszanek wsadowych dla procesu koksowania.

Istnieje wiele metod oznaczania zawartości fosforu w paliwie stałym. Między innymi są to metody: fluorescencji rentgenowskiej wykorzystującej spektrometr sekwencyjny, atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie, metoda miareczkowa (objętościowa) oraz liczne metody kolorymetryczne, gdzie oznaczany fosfor w próbce przeprowadza się w ortofosforany [13,1].

W Zespole Laboratoriów Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) w Zabrzu posiadającym certyfikat akredytacji laboratorium badawczego numer AB 081, oznaczanie zawartości fosforu wykonywane jest metodą optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES (ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) i metodą miareczkową (objętościową).

W publikacji przedstawiono porównanie wymienionych metod oznaczania zawartości fosforu w węglach koksowych oraz ocenę ich dokładności i precyzji.

2. Metody oznaczania zawartości fosforu w węglu, stosowane w IChPW

W IChPW oznaczanie zawartości fosforu w węglu, wykonywane jest zgodnie z własnymi procedurami badawczymi. Przed wprowadzeniem tych metod do praktyki laboratoryjnej zostały one właściwie zwalidowane, czego potwierdzeniem jest ujęcie ich w zakresie akredytacji, po pomyślnej ocenie przeprowadzonej przez Polskie Centrum Akredytacji. Zgodnie z opracowanymi procedurami próbki analityczne węgla do badań przygotowuje się według normy PN-90/G-04502 [17], a następnie spopiela się do stałej masy według normy PN-ISO-1171:2002 [13].

W celu przeprowadzenia próbek popiołu węgla do roztworu zastosowano: - metodę stapiania z tetraboranem litu wg normy PN-G-04528-10:1998 w metodzie ICP-OES [16]; - metodę mineralizacji w stężonych kwasach z wykorzystaniem wielostanowiskowego mineralizatora Ethos One w metodzie miareczkowej.

2.1. Metoda miareczkowa (objętościowa)

Oznaczenie zawartości fosforu w paliwach stałych metodą objętościową wykonywane jest według procedury własnej Q/LP/02/A:2011 [19]. Oznaczenie zawartości fosforu w paliwach, zgodnie z tą procedurą, polega na usunięciu krzemionki z popiołu paliwa stałego, a następnie strąceniu zawartego w nim fosforu w postaci fosfomolibdenianu amonowego. Wytrącenie krzemionki wykonywane jest w obecności mieszaniny kwasu chlorowodorowego i kwasu azotowego (V) w wielostanowiskowym mineralizatorze mikrofalowym [1]. Metodą końcową oznaczania zawartości fosforu jest metoda miareczkowa. Zawartość fosforu przeliczana jest na rzeczywistą odważkę popiołu. Etapem wpływającym istotnie na wynik jest proces mineralizacji, polegający na przeprowadzeniu analizów z matrycy pierwotnej do roztworu próbki analitycznej.

W wyniku tego rozkładu organiczne składniki próbki powinny ulec mineralizacji, natomiast nieorganiczne powinny zostać ilościowo przeprowadzone w formy rozpuszczalne [12]. Większość obecnie stosowanych metod rozkładu próbek można zaliczyć do dwóch podstawowych sposobów rozkładu: na sucho, kiedy tlen wprowadzany jest do środowiska reakcji w postaci gazowej lub pochodzi z powietrza atmosferycznego oraz na mokro, kiedy tlen uwalniany jest w podwyższonej temperaturze z kwasów utleniających np. HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , lub nadtlenu wodoru [9]. Dokładny opis procesu mineralizacji oraz dobór ilości reagentów i odważki analitycznej szczegółowo opisuje procedura techniczna Q/LP/02/A:2011 [19].

2.2. Metoda spektrometrii emisyjnej ICP-OES

Obecnie rynek specjalistycznej aparatury laboratoryjnej, proponuje nowe rozwiązania aparaturowe mające na celu automatyzację metod analitycznych, które pozwolą na sprawniejsze wykonywanie analiz i oszczędność czasu.

W 2011 roku wprowadzono do praktyki laboratoryjnej IChPW metodę oznaczania zawartości fosforu w paliwach stałych, techniką emisyjnej spektrometrii atomowej ICP-OES. Metoda ta polega na badaniu widm atomowych. Atomy wykazują zdolność do emisji promieniowania charakterystycznego dla poszczególnych pierwiastków. Wywołanie efektu emisji atomowej wymaga więc dostarczenia energii koniecznej do odparowania próbki, dysocjacji zawartych w niej cząsteczek i wzbudzenia powstałych atomów do wyższych stanów energetycznych. W tym celu wykorzystuje się plazmę argonową generowaną indukcyjnie za pomocą zmiennego pola elektromagnetycznego, dzięki której atomizacja zachodzi w obojęt-

nym chemicznie otoczeniu. Temperatura plazmy jest bardzo wysoka, co wpływa na zwiększenie efektywności procesów wzbudzenia i jonizacji oraz zmniejszenie możliwości występowania interferencji chemicznych i wynosi od 6000 do 10 000 K [3,4]. Ponadto krótka droga optyczna oraz względnie równomierny rozkład temperatur w plazmie zapobiegają zjawisku samoabsorpcji, które może być obserwowane w przypadku dużych stężeń analitów. Aktualnie techniką ICP-OES oznacza się około siedemdziesięciu pierwiastków, w bardzo szerokim zakresie stężeń [8]. Ogromną zaletą metody jest możliwość jednoczesnego oznaczania prawie wszystkich pierwiastków, podczas jednego wzbudzenia.

Oznaczanie zawartości fosforu techniką ICP-OES obejmuje następujące etapy: przeprowadzenie próbek stałych w roztwory wodne, usunięcie materii organicznej, zoptymalizowanie parametrów pracy spektrometru, analiza próbki techniką ICP-OES.

Analizę spektrometrii emisyjnej poprzedza wykonanie kalibracji spektrometru poprzez pomiar emisji promieniowania charakterystycznego dla poszczególnych pierwiastków z roztworów wzorcowych i próby ślepej, w celu wyboru odpowiedniej linii analitycznej dla danego pierwiastka. Roztwór analizowanej próbki pobierany jest za pomocą pompy perystaltycznej. Zapewnia ona stały przepływ próbki do komory rozpylania za pomocą nebulizatora. Następnie próbka w postaci aerozolu jest wtryskiwana do centrum plazmy, w której zachodzi wzbudzenie atomów. W wyniku powrotu wzbudzonych atomów do stanu pierwotnego następuje emisja promieniowania, którego wiązka kieruje się do spektrometru. Po uformowaniu jej w ściśle zdefiniowaną, następuje jej rozszczepienie w układzie optycznym i rozdzielenie na poszczególne linie, które kierowane są do detektora CID (ang. *Charge Injection Device*).

3. Aparatura i odczynniki

Do badań zastosowano mineralizator wielostanowiskowy Ethos One (Milestone) (rys.1) wyposażony w Rotor HPR1000/10S, elektryczny piec mufłowy umożliwiający osiągnięcie temperatury $950 \pm 25^\circ\text{C}$, spektrometr emisyjny iCAP 6500 DUO firmy Thermo Scientific (rys. 2) wyposażony w detektor CID oraz palnik poziomy z podwójną obserwacją plazmy: osiową i radialną. Do przygotowania próbek zastosowano wodę dejonizowaną o przewodnictwie $0,08 \mu\text{S}$ (system Hydrolab HLP 5) oraz odczynniki i roztwory przygotowane zgodnie z instrukcjami podanymi w procedurach technicznych.



Rys. 1. Mineralizator wielostanowiskowy Ethos One
Fig. 1. The mineralizator multiposition Ethos One



Rys. 2. Spektrometr emisyjny iCAP 6500 DUO
Fig. 2. Emission spectrometer iCAP 6500 DUO

4. Przebieg i wyniki badań

Badano węgle koksowe stosowane jako komponenty mieszanek wsadowych w krajowych koksowniach. W pierwszym etapie przebadano 3 próbki węgla koksowego o różnej zawartości fosforu. Dla każdej próbki węgla, wykonano sześciokrotnie oznaczenie zawartości fosforu metodami: miareczkową i ICP-OES. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano charakterystykę obu metod badawczych, obejmującą następujące parametry statystyczne: powtarzalność i odtwarzalność metody, granice oznaczalności, niepewności rozszerzone wyniku pomiaru (przy współczynniku rozszerzenia $k=2$, na poziomie istotności 95%). Zgodnie ze wzorem 1 obliczono również współczynnik zmienności dla metody miareczkowej i spektrometrycznej

$$CV = \frac{s_1}{x_1} \times 100\%$$

W tabeli 1 i 2 przedstawiono wyniki oznaczenia zawartości fosforu w węglach oraz parametry statystyczne porównywalnych metod. Zgodnie z procedurą opracowaną w IChPW istnieje możliwość przeliczenia wyniku oznaczenia zawartości P^a w paliwie metodą miareczkową na zawartość P₂O₅ w popiele oraz przedstawienia wyników uzyskanych metodą ICP-OES jako zawartość fosforu w paliwie.

Metoda miareczkowa, dla której wartość wyznaczonego odchylenia standardowego jest wyższa, jest metodą mniej precyzyjną, a więc obciążoną większym błędem przypadkowym [5].

W celu oceny precyzji obu metod, obliczono również współczynnik zmienności (wzór 1), którego wartości są mniejsze dla metody ICP-OES w porównaniu ze współczynnikami zmienności metody miareczkowej. Uzyskane wyniki wskazują na wyższą precyzję metody ICP-OES.

Jednym z parametrów charakterystyki metody jest dokładność, która może być przedstawiona za pomocą procentu odzysku. Na podstawie uzyskanych wyników oznaczania zawartości fosforu w materiale odniesienia obliczono procent odzysku stosując zależność (wzór 2)

$$CV = \frac{C_{\text{oznaczone}}}{C_{\text{CRM}}} \times 100\%$$

Wyniki badań próbki certyfikowanego materiału odniesienia ASRM 010-2, zarówno dla metody ICP-OES, jak i metody miareczkowej, mieściły się w granicach wartości podanych w certyfikacie (tab.3).

Tabela 1. Wyniki pomiarów zawartości fosforu w paliwie oraz parametry charakterystyki metody ICP-OES
 Table 1. Results of measurements of the phosphorus content in the fuel and parameters of the characteristics of ICP-OES method

Metoda	Węgiel 1 P ^a % wag.	Węgiel 1 P ₂ O ₅ %wag.	Węgiel 2 P ^a % wag.	Węgiel 2 P ₂ O ₅ %wag.	Węgiel 3 P ^a % wag.	Węgiel 3 P ₂ O ₅ %wag.
ICP-OES	0,0170	0,162	0,0872	2,343	0,1099	5,037
	0,0171	0,163	0,0872	2,342	0,1096	5,022
	0,0169	0,161	0,0870	2,337	0,1092	5,004
	0,0166	0,158	0,0866	2,326	0,1096	5,022
	0,0169	0,162	0,088	2,364	0,1101	5,047
	0,0168	0,160	0,0877	2,357	0,1100	5,042
Wartość średnia, % wag.	0,0269	0,161	0,0873	2,345	0,1097	5,029
Odchylenie standardowe, % wag.	0,0002	0,0018	0,0005	0,0137	0,0003	0,0160
Powtarzalność, % wag.	-	≤ 0,5 0,05 % wartości bezwzględnej	-	> 1,0 -5,0 0,20 % wartości bezwzględnej	-	> 5,0 5,0 % wyniku wyższego
Niepewność wyniku, % wag.	0,04	0,002	0,04	0,002	0,04	0,002
Współczynniki zmienności, %	1,02	1,12	0,57	0,58	0,30	0,32
Granica oznaczalności, P ₂ O ₅ %wag.	0,01					

Tabela 2. Wyniki pomiarów zawartości fosforu w paliwie oraz parametry charakterystyki metody miareczkowej
 Table 2. Results of measurements of the phosphorus content in the fuel and parameters of the characteristics of titration method

Metoda	Węgiel 1 P ^a %wag.	Węgiel 1 P ₂ O ₅ %wag.	Węgiel 2 P ^a %wag.	Węgiel 2 P ₂ O ₅ %wag.	Węgiel 3 P ^a %wag.	Węgiel 3 P ₂ O ₅ %wag.
Miareczkowa	0,0177	0,168	0,0840	2,255	0,0980	4,488
	0,0177	0,168	0,0847	2,274	0,0971	5,112
	0,0174	0,165	0,0845	2,269	0,0974	4,457
	0,0152	0,145	0,0766	2,054	0,1034	4,734
	0,0152	0,145	0,0767	2,057	0,1041	4,764
	0,0163	0,155	0,0769	2,064	0,0905	4,140
Wartość średnia, % wag.	0,0166	0,158	0,0806	2,162	0,0984	4,616
Odchylenie standardowe, % wag.	0,0012	0,0109	0,0042	0,1140	0,005	0,3317
Powtarzalność, % wag.	≤ 0,02 0,002 % wartości bezwzględnej	-	≤ 0,02 0,002 % wartości bezwzględnej	-	> 0,02 10 % wartości średniej	-
Odtwarzalność, % wag.	≤ 0,02% 0,005% wartości bezwzględnej	-	> 0,02% 15% wartości średniej	-	> 0,02% 15% wartości średniej	-
Niepewność wyniku, % wag.	0,002	-	0,002	-	0,002	-
Współczynniki zmienności, %	7,17	6,90	5,22	5,27	5,03	7,19
Granica oznaczalności P ^a , % wag.	0,002					

Tabela 3. Średnie wartości wyników oznaczania zawartości fosforu w certyfikowanym materiale odniesienia
 Table 3. Average values of the results for the determination of phosphorus in the certified reference material

Próbka	Metoda miareczkowa, % wag.	Metoda ICP-OES, % wag.	Wartości certyfikowane wraz z niepewnościami, % wag.
CRM ASRM 010-2	P ₂ O ₅ – 1,07	P ₂ O ₅ – 1,18	P ₂ O ₅ – 1,13±0,11

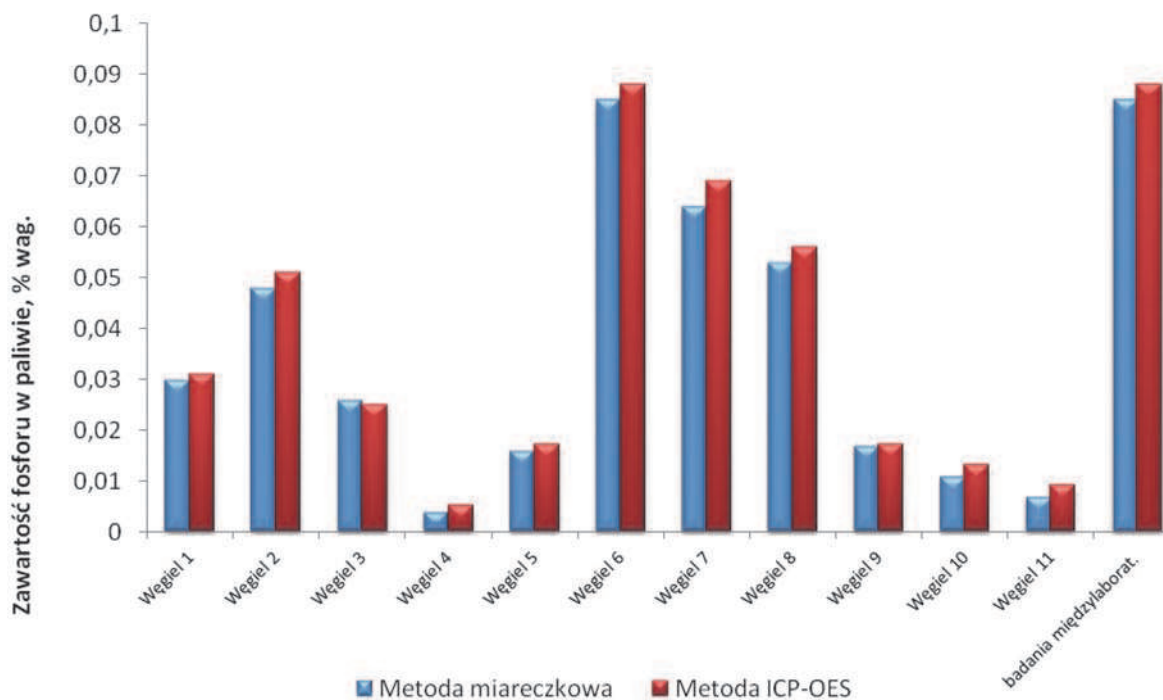
W obydwu przypadkach uzyskano zadowalający odzysk metody, wahający się w granicach od 94,7% do 104,4%. Średnie wyników odpowiadają wartościom certyfikowanym, co świadczy o tym, że prezentowane metody są dokładne.

W celu porównania obydwóch metod wykonano oznaczenie zawartości fosforu metodą miareczkową i ICP-OES

w jedenastu próbkach węgla kamiennych pochodzących z różnych kopalń produkujących węgle koksowe oraz w próbce węgla z badań międzylaboratoryjnych. Wszystkie analizy rutynowo wykonuje się w dwóch powtórzeniach, a wartości średnie uzyskanych wyników badań przedstawiono w tabeli 4 i na rysunku 3.

Tabela 4. Porównanie wyników oznaczania zawartości fosforu w paliwie metodą miareczkową i ICP-OES
Table 4. Comparison of the results for the determination of phosphorus in the fuel titration method and ICP-OES method

Próbka	Metoda miareczkowa	Metoda ICP-OES	Różnica (wartość bezwzględna)
Węgiel 1	0,030	0,031	0,001
Węgiel 2	0,048	0,051	0,003
Węgiel 3	0,026	0,025	0,001
Węgiel 4	0,004	0,005	0,001
Węgiel 5	0,016	0,017	0,001
Węgiel 6	0,085	0,088	0,003
Węgiel 7	0,064	0,069	0,005
Węgiel 8	0,053	0,056	0,003
Węgiel 9	0,017	0,017	0,000
Węgiel 10	0,011	0,013	0,002
Węgiel 11	0,007	0,009	0,002
Badania międzylaboratoryjne	0,085	0,088	0,003



Rys. 3. Średnie wyniki oznaczania zawartości fosforu w węglach koksowych uzyskanych różnymi metodami
Fig. 3. Average results for the determination of phosphorus coking coals obtained by use of different methods

W analizowanych próbkach zawartość fosforu w paliwie jest zróżnicowana i waha się w granicach od 0,004 do 0,085% wag. (metoda objętościowa) i od 0,005 do 0,088% wag. (metoda ICP-OES). Różnica między wynikami otrzymanymi za pomocą omawianych metod analitycznych nie przekracza 0,005% wartości bezwzględnej, przy czym w znaczącej większości przypadków wyniki uzyskane metodą ICP-OES są wyższe.

Ze względu na jednakowy sposób przygotowania próbki analitycznej, lecz różne metody oznaczania zawartości fosforu w węglu, w celu porównania wyników bierze się pod uwagę wyznaczoną wartość odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metod. Różnica pomiędzy wynikami oznaczania zawartości fosforu uzyskanymi dwoma metodami mieści się w granicy odtwarzalności wyznaczonej dla metody miareczkowej. Większość uzyskanych wyników mieści się nawet w dopuszczalnej wartości powtarzalności określonej dla metody miareczkowej.

5. Podsumowanie

1. Oznaczanie zawartości fosforu w paliwach stałych od wielu lat w IChPW wykonywane jest metodą miareczkową. Obecnie rynek specjalistycznej aparatury laboratoryjnej, proponuje nowe rozwiązania aparaturowe mające na celu automatyzację metod analitycznych, które pozwolą na sprawne i dokładne wykonywanie analiz i oszczędność czasu. Przykładem jest technika ICP-OES stosowana do oznaczania zawartości składu pierwiastkowego w badanej próbce, w tym również zawartości fosforu.
2. Na podstawie oszacowanych wartości parametrów statystycznych dla uzyskanych wyników oznaczeń zawartości fosforu w węglach koksowych stwierdzono, że metoda spektrometryczna charakteryzuje się większą precyzją.
3. Dokonano oceny dokładności obu metod. Średnie wyniki zarówno metody ICP-OES, jak i miareczkowej odpowiadają wartościom certyfikowanym. W większości przypadków uzyskano zadowalający odzysk metody, wahający się

- w granicach od 94,7% do 104,4%, co świadczy o dokładności prezentowanych metod.
4. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą miareczkową a ICP-OES mieszczą się w granicy odtwarzalności wyznaczonej dla metody miareczkowej.
 5. Technika ICP-OES w porównaniu z metodą miareczkową, pozwala na równoległe oznaczenie kilkunastu pierwiastków podczas jednej analizy. Zaletą metody spektrometrycznej jest krótszy czas wykonania oznaczenia. Jednakże koszty eksploatacji aparatury niezbędnej do przeprowadzenia analizy metodą miareczkową są znacznie niższe w odróżnieniu od metody ICP-OES. Dlatego też, istotną rolę w wyborze metody analitycznej odgrywają koszty pojedynczej analizy, wyposażenie laboratorium oraz czas przeznaczony na wykonanie oznaczenia.

Literatura

1. *Bątorek-Giesa N., Sobolewski A., Gładych –Winnicka G.*: Analiza porównawcza metod oznaczania zawartości fosforu w węglach i koksach, *Karbo* 2, 2001, s. 61-65.
2. *Bertine K.K., Goldberg E.D.*: Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, vol. 173. 1971, s. 233–235.
3. *Bulska E.*: Spektrometria atomowa – Możliwości analityczne, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2008.
4. *Cygański A.*: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, WNT, Warszawa 2009.
5. *Dobecki M.*: Zapewnianie jakości analiz chemicznych, Łódź 2004, s. 35-41.
6. *Jasieńko S.*: Chemia i fizyka węgla. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
7. *Judowicz J.E., Kietris M.P., Mierc A.W.*: Elementy primiesi w iskopajemych Ugliach. Izd. Nauka, Leningrad 1985.
8. *Kozak M.*: Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych, „*Nafta-Gaz*” 2010, s. 606-612.
9. *Kozak M.*: Zastosowanie reaktora mikrofalowego do mineralizacji próbek z matrycą węglowodorową. „*Nafta-Gaz*” 2012, nr 11, s. 859-867.
10. *Kuhl J., Dąbek H.*: O chlorze i fosforze w węglach kamiennych Górnego Śląska. „*Przeгляд Górniczy*” 1961 nr 9, s. 443–446.
11. *Morga R.*: Struktura zmienności zawartości fosforu w eksploatowanych pokładach węgla kamiennego KWK Pniówek. „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*” 2007, t. 23, z.1, s. 29-48.
12. *Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.*: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000, s. 56-67.
13. *Olkuski T., Ozga-Blaschke U., Stala-Szlugaj K.*: Występowanie fosforu w węglu kamiennym, „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*” 2010, t. 26, z.1, s. 23-31.
14. *Ozga-Blaschke U.*: Gospodarka węglem koksowym, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Kraków 2010, s. 20.
15. *Podraza Z., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z.*: Technologie otrzymywania kwasu fosforowego (V), „*Czasopismo Techniczne*” 2011, z. 10.
16. PN-G-04528-10:1998 Paliwa Stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku disodu i tlenku dipotasu.
17. PN-90/G-04502 Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowywania próbek do badań laboratoryjnych.
18. PN-ISO-1171:2002 Paliwa Stałe. Oznaczanie popiołu.
19. Q/LP/02/A:2011 Paliwa stałe oznaczanie zawartości fosforu.
20. *Rayan B.D., Grieve D.A.*: Source and distribution of phosphorus in British Columbiacoal seams. *Geological Fieldwork* 1995, Paper 1996-1.
21. *Różkowska A., Parzenty H.*: Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnosląskiego Zagłębia Węglowego, „*Kwartalnik Geologiczny*” 1990, t. 34, nr 4, s. 611-622.
22. *Stadnikov G.L.*: *Chimija koksowych uglej*, Goschmitechizdat, Moskva-Leningrad 1934.