



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4761—2017

煤中氟的测定 高温燃烧水解- 自动电位滴定法

Determination of fluorine in coal—High temperature hydrolyse-
Auto potentiometric titration method

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国山西出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中国合格评定国家认可中心。

本标准主要起草人：赵发宝、潘亚利、申子晋、苏志明、杨燕强、刘晓琳、杨蒲晨、刘海峰。

煤中氟的测定 高温燃烧水解- 自动电位滴定法

1 范围

本标准规定了煤中氟的测定高温燃烧水解-自动电位滴定测定方法。
本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中氟的测定,测量范围为 50 $\mu\text{g/g}$ ~1 500 $\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 212 煤的工业分析方法
GB/T 474 煤样的制备方法
GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 4633 煤中氟的测定方法
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

一定量的煤样在氧气和水蒸气混合气流中燃烧和水解,煤中氟全部转化为挥发性氟化物(SiF_4 及 HF)并全部溶于水中。吸收液中加入适量的无水乙醇,以银/氯化银电极为参比电极,氟离子选择性电极为指示电极,以硝酸镧标准溶液进行自动电位滴定测定氟的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本标准仅使用优级纯的试剂,实验用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 氧气,纯度 99.5%以上,不含可燃物质。
- 4.2 石英砂:粒度 0.5 mm~1.0 mm。
- 4.3 无水乙醇:分析纯。
- 4.4 氟标准储备液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):按 GB/T 602 方法配制或直接使用国家有证标准溶液。
- 4.5 氟标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):量取 10.0 mL 氟标准储备液(4.4)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为 1 个月。
- 4.6 硝酸镧标准滴定溶液(0.01 mol/L)

配制:称取 4.33 g 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

标定:量取 10.0 mL 氟标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,在不断搅拌下,加 30 mL 无水乙醇(4.3),以银/氯化银电极为参比电极,氟离子选择性电极为指示电极,以硝酸镧标准滴定溶液进行自动电位滴定,记录消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积 V_1 。

硝酸镧标准滴定溶液对氟的滴定度 T ,数值以微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)表示,按式(1)计算:

$$T = \frac{V_1 \times C_1}{V_2}$$

.....(1)

- 式中：
- T ——硝酸铜标准滴定溶液对氟的滴定度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 - C_1 ——氟标准溶液的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
 - V_1 ——氟标准溶液的体积,单位为毫升(mL)；
 - V_2 ——滴定消耗硝酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5 仪器

- 5.1 高温燃烧水解装置:带有高温炉、石英燃烧管、蒸汽发生器、冷凝管和流量计等,应符合 GB/T 4633 中的规定。
- 5.2 自动电位滴定仪:应配有计算机控制及数据处理系统、氟离子选择性电极、银/氯化银参比电极、自动搅拌器和自动加液滴定装置(5 mL 或 10 mL)。
- 5.3 分析天平:感量 0.1 mg。
- 5.4 燃烧舟:石英质,长 77 mm,高 8 mm,上宽 12 mm。

6 试样

试样应按照 GB/T 474 制备成粒度小于 0.2 mm 的一般分析试验煤样。

7 分析步骤

7.1 高温燃烧水解装置的准备

按照仪器说明书的要求连接电路、气路和冷却水路,将高温炉升温到 1 100 ℃。开启蒸汽发生器并产生水蒸汽。开通冷却水。塞紧进样推棒橡皮塞,在产生水蒸汽之前通入氧气,调节氧气流量为 400 mL/min,并控制蒸汽发生器水的蒸发量为 2 mL/min,检查系统不漏气后,通水蒸汽和氧气空蒸 15 min。

7.2 试样的预处理

- 7.2.1 称取 0.50 g±0.01 g 一般分析试验煤样(精确至 0.000 1 g)和 0.5 g 石英砂于燃烧舟内并小心混匀,再用约 0.5 g 石英砂均匀铺盖在上面。
- 7.2.2 将 200 mL 烧杯置于冷凝管下端接收冷凝液。把燃烧舟放入燃烧管,插入进样推棒,塞紧橡皮塞,通入氧气和水蒸汽。将燃烧舟的前端推到 300 ℃温度区停留 5 min,之后依次推到 600 ℃、900 ℃温度区并分别停留 5 min,最后把燃烧舟推到 1 100 ℃,恒温区并停留 15 min。在整个操作过程中,调节水蒸汽发生器的蒸发量,前 15 min,每分钟收集约 3 mL,后 15 min,每分钟收集约 2.5 mL。最后收集液体体积应控制在约 80 mL,加入 30 mL 无水乙醇,待测。

7.3 空白试验

除不加样品外,随同样品按 7.2 步骤做空白试验。

7.4 测定

- 7.4.1 将硝酸铜标准滴定溶液(4.6)移入仪器储液瓶中,开启仪器,用该标准溶液反复冲洗加液器及其

管路,并排尽管路中的气泡。

7.4.2 选择仪器最佳工作条件(参见附录 A),并按照仪器说明书建立测定方法。

7.4.3 将盛有待测溶液的烧杯置于滴定台上,插入搅拌装置、参比电极、氟离子选择性电极及滴定头。选择 7.4.2 中建立的方法,以银/氯化银电极为参比电极,氟离子选择性电极为指示电极,以硝酸镧标准滴定溶液(4.6)进行自动电位滴定,电位滴定仪自动判断终点,根据硝酸镧标准溶液的消耗量(记作 V_2)计算煤中氟的含量。

8 结果计算

一般分析试验煤样中氟的含量(F_{ad})($\mu\text{g/g}$)按式(2)计算:

$$F_{ad} = \frac{T \times (V - V_0)}{m}$$

.....(2)

式中:

- T ——硝酸镧标准滴定溶液对氟的滴定度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——样品滴定消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白滴定消耗硝酸镧标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——一般分析试验煤样的质量,单位为克(g)。

每一样品至少重复测定两次,取两次测定值的平均值作为测定结果,计算结果表示到整数位。按照 GB/T 212 测定一般分析试验煤样的水分,并将氟的含量(F_{ad})的测定结果换算为干燥基的氟的含量(F_d)结果报出。

9 精密度

9.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

9.2 再现性

在不同的实验室,由不同操作者使用不同设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20%的情况不超过 5%为前提。

附 录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

自动电位滴定仪的参考工作条件见表 A.1。

表 A.1 仪器工作条件

项 目		参 数
搅拌速度		10
滴定模式		动态等当点滴定
滴定参数	添加模式	动态添加
	信号漂移/(mV/min)	50
	测量点密度	4
	最小增加量/mL	0.01
	最大增加量/mL	0.1
	最小等待时间 t/s	3.0
	最大等待时间 t/s	30.0
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	25
等当点识别	阈值	5
	等当点识别	最大
停止条件	等当点数	$n=1$
