



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4762—2017

煤中氟和氯含量的测定 离子色谱法

Determination of fluorine and chlorine in coal—Ion chromatography

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。
本标准主要起草人：潘亚利、赵发宝、苑利、康利华、刘海峰、郭小喜、姚雅婷、刘晓琳。

煤中氟和氯含量的测定 离子色谱法

1 范围

本标准规定了煤中氟和氯含量的离子色谱测定方法。

本标准适用于煤中氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)含量的测定。方法的定量限：氟 10.3 μg/g，氯0.001 5%。

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 213 煤的发热量测定方法
- 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

一定量的煤样在充有过量氧气的氧弹中完全燃烧，释放的氟和氯被碳酸铵溶液吸收，用水淋洗氧弹内部，使吸收液全部转移至烧杯中，过滤定容后，以氢氧化钾溶液作淋洗液，采用离子色谱外标法测定滤液中氟和氯的含量。

4 试剂和材料

除非另有规定，本标准所用试剂均为分析纯，试验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 无水碳酸铵，优级纯。
- 4.2 10 g/L 碳酸铵[(NH₄)₂CO₃]溶液：称取 5.0 g 碳酸铵溶于水中，配制成 500 mL 溶液。
- 4.3 氢氧化钾淋洗液，按仪器说明书配制或电解淋洗液发生器在线生成。淋洗液梯度参见附录 A。
- 4.4 氧气，纯度 99.5%以上，不含可燃物质。
- 4.5 氟标准储备液(1 000 μg/mL)：按 GB/T 602 方法配制或直接使用国家有证标准溶液。
- 4.6 氯标准储备液(1 000 μg/mL)：按 GB/T 602 方法配制或直接使用国家有证标准溶液。
- 4.7 混合标准工作溶液：按表 1 中离子浓度，配制混合标准工作溶液(也可根据试样溶液中的离子浓度范围进行适当调整)，或直接使用市售有标准物质证书的、有效期内的元素标准水溶液经水稀释而成。

表 1 混合离子标准溶液浓度 单位为微克每毫升

序号	F ⁻	Cl ⁻
1	0	0

表 1 (续) 单位为微克每毫升

序号	F ⁻	Cl ⁻
2	0.5	0.5
3	1.0	1.0
4	5.0	5.0
5	10.0	10.0
6	20.0	20.0

- 4.8 水性滤膜针头过滤器,0.22 μm。
- 4.9 定性滤纸。

5 仪器和设备

- 5.1 氧弹燃烧装置:带有氧弹、充气、点火和冷却装置,或符合 GB/T 213 规定的热量计。
- 5.2 离子色谱仪:配备电导检测器、淋洗液发生器、电化学再生抑制器和计算机自动控制系统。
- 5.3 电子天平:感量 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 试样制备

按照 GB/T 474 制备成粒度小于 0.2 mm 的一般分析试验煤样。

6.2 试样前处理

准确称取试样 1.0 g(精确至 0.1 mg),置于燃烧皿中,往氧弹中加入 10 mL 碳酸铵溶液(4.2),小心拧紧氧弹盖,将安装完毕的氧弹置入氧弹燃烧装置(5.1)中,缓慢充入氧气,氧气压力控制在 2.8 MPa~3.0 MPa,按氧弹燃烧装置(5.1)操作程序将样品点燃。燃烧试验结束后,取出氧弹,在冷水中冷却约 15 min,在不少于 2 min 的时间内匀速将压力缓慢地释放,开启氧弹(仔细观察弹筒和燃烧皿内部,如果有试样燃烧不完全的迹象或有炭黑存在,试验应作废)。用温水充分清洗氧弹内各部分、放气阀、燃烧皿内外和燃烧残渣数次,冲洗液全部收集于 100 mL 烧杯中,并控制溶液的总体积不超过 80 mL。用定性滤纸过滤,定容至 100 mL 容量瓶。同时进行空白试验。然后按色谱条件进行测定。

6.3 测定

6.3.1 离子色谱条件

按照仪器操作说明书对仪器条件进行优化,选择最佳离子色谱条件,推荐的离子色谱条件参见附录 A,典型离子色谱分离图参见附录 B。

6.3.2 工作曲线

分别移取氟离子、氯离子标准储备溶液,按表 1 配制混合标准工作溶液,在 6.3.1 色谱条件下从低浓度到高浓度依次进样,以离子浓度(μg/mL)为横坐标,以色谱峰面积(μS·min)为纵坐标,绘制工作曲线,并计算线性回归方程。

6.3.3 试液测定

移取 25 μL 试样溶液,在相同的色谱条件下注入离子色谱仪测定,根据色谱图记录保留时间定性,根据色谱峰面积计算离子含量。

6.4 空白试验

除不加试样外,按上述步骤进行空白试验。

7 结果计算

试样中氟离子(μg/g)、氯离子(%)含量按式(1)计算:

$$\omega = \frac{(C_x - C_o) \times V}{W} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω ——试样中阴离子质量浓度,氟离子单位为微克每克(μg/g),氯离子以%表示;
- C_x ——从工作曲线求得的试样溶液中阴离子质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- C_o ——从工作曲线求得的空白溶液中阴离子质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——试样定容体积,单位为毫升(mL);
- W ——试样质量,单位为克(g);
- f ——换算系数,氟离子(μg/g)含量的换算系数 *f* = 1;氯离子(%)含量的换算系数 *f* = 10⁻⁴。

按照 GB/T 212 测定煤样的水分,用于测定结果的基态换算。氟的计算结果保留至个位,氯的计算结果保留至小数点后 3 位。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值在以下给出的平均值范围内不大于重复性限 *r*,以大于重复性限 *r* 的情况不超过 5%为前提,重复性限 *r* 按表 2 关系式进行计算:

表 2 重复性

元素	水平范围	重复性限 <i>r</i>
F/(μg/g)	10.3~1 500	$r = 0.0103m + 16.856\ 4$
Cl/%	0.0015~0.110	$\lg r = 0.188\ \lg m - 2.089\ 3$

8.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值在以下给出的平均值范围内不大于再现性限 *R*,以大于再现性限 *R* 的情况不超过 5%为前提,再现性限 *R* 按表 3 关系式进行计算:

表 3 再现性

元素	水平范围	重复性限 R
F/($\mu\text{g/g}$)	10.3~1 500	$R=0.0169m+25.1820$
Cl/%	0.0015~0.110	$\lg R=0.360\lg m-1.6759$

附 录 A
(资料性附录)
离子色谱条件

A.1 离子色谱条件见表 A.1。

表 A.1 离子色谱条件

名称	条件
色谱柱	AS19 型阴离子分离柱(4.0 mm×250 mm),或相当者
柱温箱温度	30 ℃
抑制器	AERS 500(4 mm)阴离子抑制器,或相当者
检测器	电导检测器
淋洗液	氢氧化钾溶液梯度淋洗,见表 A.2
淋洗液流速	1 mL/min
进样量	25 μL,可根据试液中被测离子含量进行调整

A.2 淋洗梯度见表 A.2。

表 A.2 淋洗梯度

AS19 梯度	淋洗时间/min	淋洗液浓度/(mmol/L)
	0~18	5
	18~28	45
	28.1~35	5

附 录 B
(资料性附录)
典型离子色谱分离图

典型离子色谱分离图见图 B.1。

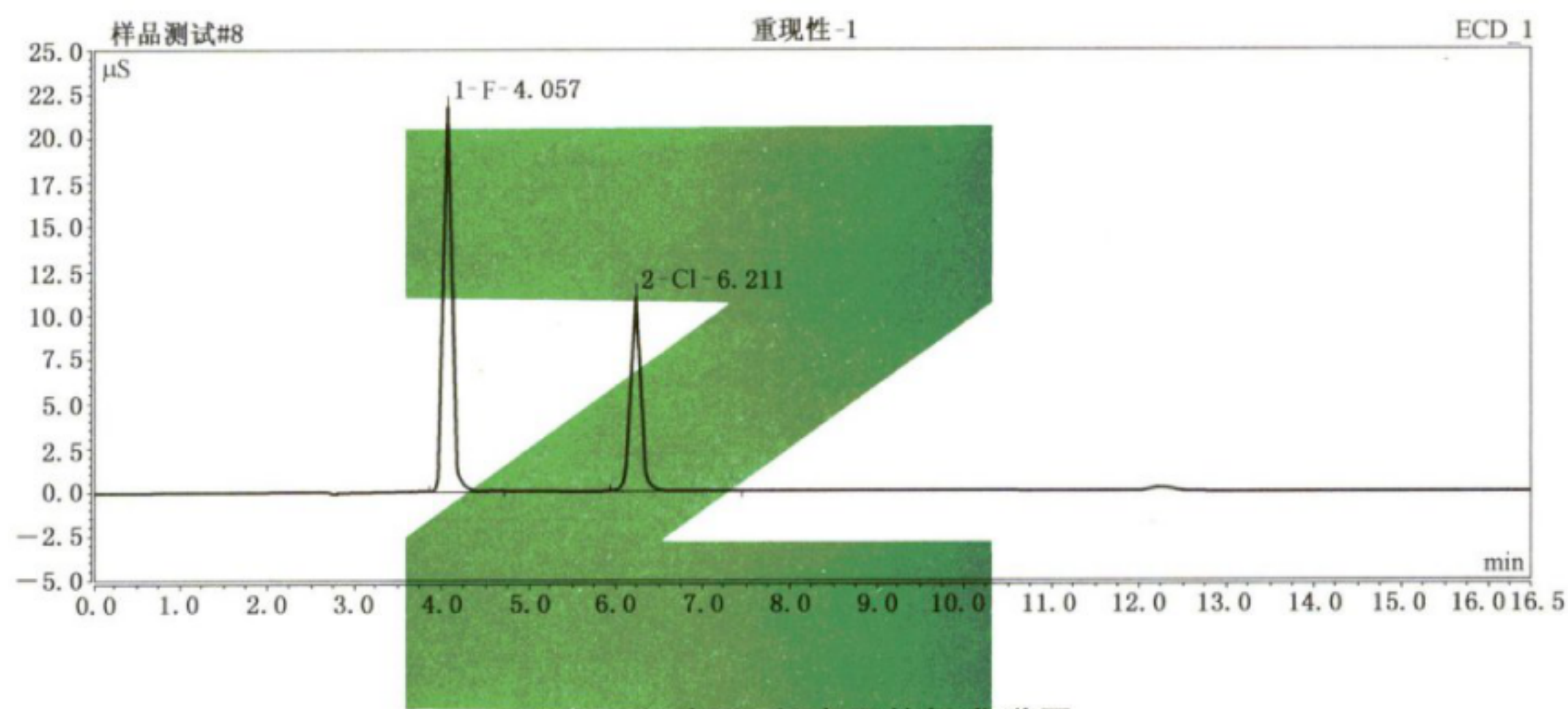


图 B.1 氟离子、氯离子的标准谱图