



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4764—2017

煤中碳、氢、氮、硫含量的测定 元素分析仪法

Determination of total carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur content in
coal—Elemental analyzer 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。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国河北出入境检验检疫局、中华人民共和国山西出入境检验检疫局、中华人民共和国天津出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：冯涛、唐兆官、王军辉、张渤、杨蒲晨、王晶、乔柱、王吉、邓弘毅、何军。

煤中碳、氢、氮、硫含量的测定
元素分析法

1 范围

本标准规定了煤中碳、氢、氮和硫含量的元素分析仪检测方法。
本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中碳、氢、氮和硫含量的测定。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法提要

已知质量的一般分析试验煤样的高温和氧气流中充分燃烧，煤中的碳、氢、氮和硫完全燃烧生成二氧化碳、水、氮气、氮氧化物、二氧化硫、三氧化硫混合物。由特定的处理系统滤除对测定有干扰的影响因素(如氯等的燃烧产物)，并将氮氧化物全部还原为氮气，三氧化硫全部还原为二氧化硫。煤中的碳、氢、氮和硫的含量分别以二氧化碳、水蒸气、氮气和二氧化硫的形式由热导检测器、红外检测器等进行定量测定。

4 试剂和材料

- 4.1 载气：浓度不小于 99.999% 的氮气或其他适合的高纯气体。
- 4.2 氧气：浓度不小于 99.995% 的氧气。
- 4.3 试剂：粉状三氧化钨、锡箔纸等仪器说明书指定的试剂。
- 4.4 校准物质：用于仪器的标定、标定的有效性核验和标定检查。推荐使用表 1 中给出的校准物质。

表 1 常用校准物质及其碳、氢、氮和硫含量(质量分数)

名 称	分子式	化学物质 登录号	元素含量/%			
			碳	氢	氮	硫
BBOT2,5-双(5-叔-丁基-2-苯唑基)噻吩	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	52232-33-4	72.52	6.09	6.51	7.44
磺胺嘧啶	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	68-35-9	41.81	4.65	16.25	18.26
L-胱氨酸	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	56-89-3	29.99	5.03	11.66	26.69
对氨基苯磺酸	C ₆ H ₇ NO ₃ S	121-57-3	41.61	4.07	8.09	18.50

4.5 煤标准物质:带有碳、氢、氮和硫含量的有证煤标准物质,不能用来进行仪器的标定,但可用于仪器标定的有效性核验和标定检查。

5 仪器

5.1 元素分析仪

主要由加热炉,气体处理系统和检测系统组成。

5.1.1 加热炉

加热最高温度应不小于 1 150 °C,且加热温度及加热时间可调,以保证煤样能充分燃烧。

5.1.2 气体处理系统

应能滤除各种对测定有影响因素,并可将氮氧化物全部还原为氮气,三氧化硫全部还原为二氧化硫。必要时,应有特定的程序将各元素的燃烧产物分离以便分别检测或过滤。

5.1.3 检测系统

用于检测二氧化碳、水、氮气及二氧化硫的量,如红外检测器、热导池检测器等。

5.1.4 检测范围

检测范围见表 2。

表 2 某元素分析仪对应各元素的检测范围

元素	N	C	S	H
检测范围/mg	0.096~100	0.194~100	0.185~12	0.037~10

5.2 分析天平

可单独使用或与分析仪器整合使用,最小分度值 0.1 mg。

6 试样

按照 GB/T 474 的规定制备成一般分析试验煤样,样品粒度应小于 0.2 mm。样品和煤标准物质在分析前按照 GB/T 474 进行空气干燥,并按照 GB/T 212 进行水分的测定。

7 分析步骤

7.1 试料

从试样中称取 80 mg~120 mg 的试料,精确至 0.1 mg。

称取两份试料进行平行测定,结果取其平均值。

7.2 设备调试

开启和调试仪器,检查仪器各项参数是否满足检测需要,并检查仪器燃烧系统和载气系统的气密

性。按照仪器说明书要求调节通氧量和通氧时间,以保证煤样完全燃烧。

7.3 空白试验

对仪器进行空白试验,气体中氮含量不应超出校准物质最小量时仪器氮响应值的1%。当试验过程中更换了试剂或材料,应重新进行空白试验。

7.4 条件化试验

根据仪器说明书对仪器进行条件化试验。选择一种与待测样品元素组成相近的煤样,对该煤样进行至少4次平行测定,舍去第一次测定结果。对余下的3次测定结果进行判断,当碳氢氮硫的最大偏差值在1.2倍重复性限内,表明该仪器稳定。否则应查找原因,解决问题。

7.5 标定

7.5.1 标定方法

选用一个或多个校准物质进行标定。其中若使用一个校准物质,则通过改变校准物质的称样量来进行标定。所标定的校准曲线的测量范围应能覆盖全部被测煤样中碳、氢、氮和硫的含量范围。参见附录A。

7.5.2 标定有效性核验

另外选取1个~2个校准物质或煤标准物质,用已完成标定的仪器测定其碳、氢、氮和硫含量,若测定值与标准值之差在标准值的不确定度范围内,说明标定有效,否则应查明原因,重新标定。

7.6 测定

将试样置于仪器中,依照仪器预先设置的程序进行测定。

当仪器需要通过测定校准系数来校正试验煤样的检测结果时,应使用与样品元素含量接近的校准物质或煤标准物质来计算校准系数,每一校准点应重复测定4次。

在样品测定期间,应进行标定检查。使用校准物质或煤标准物质进行测定,当测定值与标准值之差不在标准值的不确定度范围内时,应查找原因,解决问题,必要时按7.5重新标定仪器,并且对检查前完成的试验结果重新测定。标定检查推荐在每批样品试验的开始和结束时进行;在测定期间每进行10次样品测定后应进行标定检查。

8 结果计算

8.1 煤中氢含量按式(1)进行计算。

$$H_{ad} = H_{t,ad} - 0.1119M_{ad} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

H_{ad} ——煤中空干基氢的含量,以质量分数(%)计;

$H_{t,ad}$ ——仪器测定的空干基总氢含量,以质量分数(%)计;

M_{ad} ——煤样的空气干燥基水分含量(按GB/T 212测定),以质量分数(%)计。

8.2 煤中碳、氮和硫含量可以从仪器中直接得到。

8.3 结果表述:样品的碳、氢、氮和硫含量[以质量分数(%)计]以两次重复测定结果的平均值,数值按照GB/T 8170修约到0.01%报出。

9 精密度

煤中碳、氢、氮和硫测定的重复性和再现性按表 3 规定。

表 3 方法精密度 %

元 素	结果间最大可接受差值(以干基值计)	
	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
碳	0.37	1.16
氢	0.09	0.45
氮	0.06	0.17
硫	0.05	0.13

附 录 A
(资料性附录)
推荐的仪器标定方法

A.1 标定程序

推荐的最小标定点数见表 A.1。

表 A.1 推荐的最少标定点数

曲线拟合方法	校准点数
线性	6
二次	7
乘方	7
三次	8

按照测定步骤,使用仪器测定上述校准物质。将校准物质的碳、氢、氮和硫测定值以及标准值输入仪器(或仪器自动读取),生成标准曲线。如果将上述所有拟合方法都应用到仪器的标定中,则要选用 10 个以上的标定点数。

A.2 推荐的标定量

表 A.2 列出了当试验煤样为 100 mg 时,需要进行标定的校准物质的量,表 A.3、表 A.4 和表 A.5 列出了试验煤样中等效氢、氮、硫的百分含量。

表 A.2 标定的量

标定	100 mg 试验煤样中碳的百分含量/%											
	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
	校准物质的量/mg											
BBOT	48	55	62	69	76	83	90	97	103	110	117	124
磺胺嘧啶	84	96	108	120	132	144	155	167	179	191	203	215
L-胱氨酸	117	133	150	167	183	200	217	233	250	267	283	300
对氨基苯磺酸	84	96	108	120	132	144	156	168	180	192	204	216

将表 A.2 中所列各校准物质的量乘以系数 CF,就得到实际可用于标定的该校准物质的量,以微克计。例如,如果日常使用试验煤样量为 70 mg,则系数 CF 为 0.7。在表 A.2 中的每个校准物质的标定量都乘以 0.7,便可获得实际用于标定的校准物质的量。

表 A.3 试验煤样中等效氢的百分含量

标定	100 mg 试验煤样中碳的百分含量/%											
	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
	试验煤样中等效氢的百分含量/%											
BBOT	2.9	3.4	3.8	4.2	4.6	5.0	5.5	5.9	6.3	6.7	7.1	7.6
磺胺嘧啶	3.9	4.4	5.0	5.6	6.1	6.7	7.2	7.8	8.3	8.9	9.5	10.0
L-胱氨酸	5.9	6.7	7.5	8.4	9.2	10.1	10.9	11.7	12.6	13.4	14.3	15.1
对氨基苯磺酸	3.4	3.9	4.4	4.9	5.4	5.9	6.4	6.8	7.3	7.8	8.3	8.8

表 A.4 试验煤样中等效氮的百分含量

标定	100 mg 试验煤样中碳的百分含量/%											
	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
	试验煤样中等效氮的百分含量/%											
BBOT	3.1	3.6	4.0	4.5	4.9	5.4	5.8	6.3	6.7	7.2	7.6	8.1
磺胺嘧啶	13.6	15.5	17.5	19.4	21.4	23.3	25.3	27.2	29.1	31.1	33.0	35.0
L-胱氨酸	13.6	15.6	17.5	19.4	21.4	23.3	25.3	27.2	29.2	31.1	33.0	35.0
对氨基苯磺酸	6.8	7.8	8.7	9.7	10.7	11.7	12.6	13.6	14.6	15.6	16.5	17.5

表 A.5 试验煤样中等效硫的百分含量

标定	100 mg 试验煤样中碳的百分含量/%											
	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
	试验煤样中等效硫的百分含量/%											
BBOT	3.6	4.1	4.6	5.1	5.6	6.2	6.7	7.2	7.7	8.2	8.7	9.2
磺胺嘧啶	15.3	17.5	19.7	21.8	24.0	26.2	28.4	30.6	32.8	34.9	37.1	39.3
L-胱氨酸	31.1	35.6	40.0	44.5	48.9	53.4	57.8	62.3	66.7	71.2	75.6	80.1
对氨基苯磺酸	15.6	17.8	20.0	22.2	24.5	26.7	28.9	31.1	33.3	35.6	37.8	40.0

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
煤中碳、氢、氮、硫含量的测定
元素分析法
SN/T 4764—2017

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2018年4月第一版 2018年4月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 • 2-32829 定价 16.00 元



SN/T 4764—2017