



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3596—2013

进出口煤炭中总氟含量的测定 氧弹燃烧/离子选择电极法

Test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion-ion
selective electrode method

2013-08-30 发布

2014-03-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准参考美国材料与试验协会标准 ASTM D3761:1996(2002)《氧弹燃烧/离子选择电极法测定煤中总氟含量的标准方法》(英文版)。

本标准与 ASTM D3761:1996(2002)的主要差异如下:

——将关于安全问题的提示(ASTM D3761:1996 中 1.4)放在文首。

——“本测试方法”一词改为“本标准”。

——根据 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写》的要求,将 ASTM D3761:1996(2002)的第 2 章改为规范性引用文件。

——删除与本标准技术性要求无关的内容,ASTM D3761:1996(2002)中章节号为 1.3,1.5,4,14。

——将 ASTM D3761:1996(2002)的 7 中关于氧弹使用风险警示的内容放在附录 A 中。

——精密度部分的文字表述按 GB/T 20001.4—2001 标准要求进行了修改。

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:中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:田琼、刘益锋、徐金龙、张文昔、林海、郑树坚、崔卫国。

进出口煤炭中总氟含量的测定

氧弹燃烧/离子选择电极法

警告:本标准未提及同标准使用有关的所有安全问题。使用者有责任在应用本标准之前,采取适当的
的安全和防护措施,并确保符合相关法律法规的规定。

1 范围

本标准规定了用氧弹燃烧-离子选择电极法测定煤中总氟含量的方法。
本标准适用于灰分含量在 25% 以下的煤中总氟的测定。

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 474 煤样的制备方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

ASTM E 144 燃烧氧弹的安全使用规程

3 方法提要

称取一定质量的煤样在氧弹中燃烧分解,用稀碱液吸收含氟气体,并用水冲洗氧弹,洗液与吸收液合并,再加入柠檬酸盐缓冲液,用氟离子选择电极测定总氟含量。

4 仪器

4.1 氧弹:用不受燃烧过程或燃烧产物影响的材料制成,应适于用冲洗内表面的方法定量收集液态燃烧产物。测试中不能出现气体泄漏。氧弹必须能够通过室温下的 20 MPa 静水压测试,任何部分的应力不得超出弹性极限。氧弹使用风险提示参见附录 A。

4.2 水槽:一个能够容纳氧弹和足量水的容器,水用以带走燃烧过程所释热量。该水槽在设计时应考虑使氧弹周围存在一个恒速的水流。

4.3 燃烧坩埚:应使样品在一个敞口的铂、石英或者贱金属合金制作的坩埚中燃烧。使用贱金属合金制作的坩埚通过一定次数的预燃烧稳定后,在测试中不应再出现明显的质量变化。

4.4 点火丝:100 mm,用镍铬合金或铂制成。

4.5 点火电路:一个 6 V~16 V 交流或直流电路用以点火,电路中应设有电流表或者指示灯以指示电流。用电池或者降压变压器给交流照明电路供电。

4.6 分析天平:感量 0.1 mg。

- 4.7 精密离子计:带有可扩展毫伏刻度的精密 pH 计,分辨率为 0.1 mV,满足标准加入法测定要求。
- 4.8 氟离子选择电极,建议选用厂商推荐的适用参比电极。
- 4.9 实验器皿:所有用来盛装含氟溶液的试验器皿,例如烧杯、烧瓶等,应使用聚乙烯或者耐热的聚合物制成。

5 试剂

- 5.1 除氟化钠为优级纯外,本方法中用到的其他试剂均为分析纯。如已知其纯度不会降低测试的准确度,其他等级的试剂也可使用。
- 5.2 试剂用水:在制备试剂和冲洗氧弹内表面时使用的水必须符合 GB/T 6682 分析实验室用水规格中二级水的要求。
- 5.3 缓冲溶液:将 294 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 20.2 g 硝酸钾(KNO_3)溶解于约 850 mL 水中。用柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)调节其 pH 值至 6.0,用水稀释到 1 L。
- 5.4 氟标准储备液($1\,000\,\mu\text{g}/\text{mL}$):用水溶解 $2.210\,1\,\text{g} \pm 0.000\,2\,\text{g}$ 氟化钠(NaF)并用水稀释至 1 L,摇匀。称重前须将氟化钠在 $105\,^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h,于干燥器中冷却至室温。
- 5.5 氟标准溶液($100\,\mu\text{g}/\text{mL}$):移取 10.0 mL 溶液(5.4)于 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。
- 5.6 氧气:纯度 99.5%以上,不含可燃物质。
- 5.7 氢氧化钠标准溶液($1.0\,\text{mol}/\text{L}$):溶解 40 g 氢氧化钠(NaOH)于水中,并稀释至 1 L。
- 5.8 硫酸标准溶液($2.5\,\text{mol}/\text{L}$):将 142 mL 浓硫酸($\rho=1.834\,\text{g}/\text{mL} \sim 1.836\,\text{g}/\text{mL}$)用水小心稀释至 1 L。
- 5.9 硫酸标准溶液($0.25\,\text{mol}/\text{L}$):将 100 mL 硫酸溶液(5.8)用水小心稀释至 1 L。

6 试样制备

- 6.1 按照 GB 474 将分析试样缩制成粒度小于 $150\,\mu\text{m}$ 的空气干燥煤样。
- 6.2 当要求用空干基之外的基准计算时,另取分析试样的独立份样按照 GB/T 212 测定水分。

7 操作步骤

7.1 氧弹燃烧程序

- 7.1.1 充分混合分析煤样。取 $1\,\text{g} \pm 0.1\,\text{mg}$ 试样(6.1)装入已经预燃烧处理过的坩埚内。
- 7.1.2 在氧弹中装入 5 mL 氢氧化钠溶液(5.7),系点火线于氧弹电极上。放装有试样的坩埚在支架上,并把点火丝插入试样内。
- 7.1.3 装配氧弹,并缓慢充氧至压力为 $2\,\text{MPa} \sim 3\,\text{MPa}$ 。当氧弹内氧气压力超过氧弹规定压力时,禁止点火。此时应断开充气装置,放出氧气并抛弃该试样。
- 7.1.4 把氧弹放入水槽内,点火丝连接到点火线路上,点燃样品。燃烧完成后,将氧弹继续放置在冷却水中 15 min。
- 7.1.5 取出氧弹,匀速缓慢放气,整个放气过程时间不应少于 2 min。检查氧弹内壁,如果试样没有完全燃烧或者发现有煤烟熏黑的痕迹,应放弃此次测试。
- 7.1.6 以少量水多次彻底冲洗氧弹、点火电极和坩埚,全部洗水应少于 45 mL,收集于 100 mL 烧杯内。

7.2 离子选择电极分析程序

7.2.1 标准溶液系列的配制:在 100 mL 烧杯里加入 0.5 mL 到 6.0 mL 氟标准溶液(5.5),制备至少五个标准溶液,其浓度范围在 50 μg ~600 μg 。用水调整溶液体积至 40 mL。用硫酸(5.8)调整溶液 pH 值至 6.0,然后再用硫酸(5.9)调整溶液 pH 值到 5.0~5.2,期间保持搅拌。加热试液 10 min 以驱赶二氧化碳,冷却至室温。加 5.0 mL 缓冲液(5.3)到溶液中,用水调整试液体积至 50 mL \pm 2.5 mL,即得标准溶液系列。

7.2.2 试剂空白溶液配制:另取一个 100 mL 烧杯加入 1.0 mL 氟标准溶液(5.5),用水调整溶液体积至 40 mL。用硫酸(5.8)调整溶液 pH 值至 6.0,然后再用硫酸(5.9)调整溶液 pH 值到 5.0~5.2,期间保持搅拌。加热试液 10 min 以驱赶二氧化碳,冷却至室温。加 5.0 mL 缓冲液(5.3)到溶液中,用水调整试液体积至 50 mL \pm 2.5 mL,即得试剂空白溶液。

7.2.3 待测试样溶液配制:用硫酸(5.8)调整试液(7.1.6)的 pH 值至 6.0,然后再用硫酸(5.9)调整试液 pH 值到 5.0~5.2,期间保持搅拌。加热试液 10 min 以驱赶二氧化碳,冷却至室温。加 5.0 mL 缓冲液(5.3)到试液中。在试液中加入 1.0 mL 氟标准溶液(5.5),用水调整试液体积至 50 mL \pm 2.5 mL,即得待测试样溶液。

7.2.4 在测试前清洗电极。

7.2.5 在测试环境温度下测量电极响应,持续搅拌被测溶液。电极响应稳定至少 3 min 后开始读数。

7.2.6 测定标准溶液系列(7.2.1)和试剂空白溶液(7.2.2)的电极响应值。

7.2.7 在半对数坐标纸上建立量测曲线。线性坐标为氟标准溶液的电极电位值,对数坐标为标准溶液的浓度。

7.2.8 在标准溶液系列中选择一个中段浓度的标液测定其电极电位,在曲线上读出其浓度。如果该浓度与这个标液的标称浓度之间的差值不大于标称浓度的 5%,记录该浓度为 D_1 ,然后开始测定试样溶液。否则此量测系统的稳定性不可靠,须在做必要的调整之后重新建立量测曲线进行测试。

7.2.9 测试待测试样溶液(7.2.3),连续测定溶液不得超过四个。

7.2.10 重新测定 7.2.8 中所选的氟标准溶液的电极电位。从量测曲线上读出其浓度值。如果该浓度与这个标液的标称浓度之间的差值不大于标称浓度的 5%,记录这个浓度为 D_2 。否则,测量系统的稳定性是不可靠的,须舍弃在此点上所作的全部测试数据,做必要的调整后,重新建立量测曲线进行测试。如果尚有试样溶液需要测试应重复 7.2.7 和 7.2.8。

8 结果计算

8.1 经漂移校正后试样溶液的氟含量(C_s),数值以 μg 表示,按式(1)计算:

$$C_s = \frac{C_u \times C_m \times 2}{D_1 + D_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C_s ——经漂移校正后试样溶液的氟含量,单位为微克(μg);

C_u ——直接测得试样溶液的氟含量,单位为微克(μg);

C_m ——用于监控漂移的中段浓度标液的氟含量标准值,单位为微克(μg);

D_1 ——7.2.8 中第一次测定中段浓度标液的氟含量,单位为微克(μg);

D_2 ——7.2.10 中第二次测定中段浓度标液的氟含量,单位为微克(μg)。

试样中总氟含量(F)以质量分数计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(2)计算:

$$F = \frac{C_s - C_b}{m_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

F ——试样中总氟含量，单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)；

C_s ——经漂移校正后试样溶液的氟含量，单位为微克(μg)；

C_b ——试剂空白溶液的氟含量，单位为微克(μg)；

m_s ——试样的质量，单位为克(g)。

测试试样的同时测定试剂空白，保证所有试剂用量相同，测试步骤相同。

注：因所有标准溶液系列及试剂空白溶液和待测试液的体积在上机测试前均调整至 50 mL，故在上述两公式中浓度单位可采用微克(μg)以简化计算。

8.2 电极斜率常数可以按照下面方法确定：

- 1) 用移液管加入浓度为 C_1 的标准溶液 50 mL~150 mL 塑料烧杯中。
- 2) 用硫酸将溶液 pH 值调至 5.0~5.5。
- 3) 加入 5.0 mL 缓冲溶液。
- 4) 搅拌溶液，待电极读数稳定时记录为 E_1 。
- 5) 用浓度为 C_2 的标准溶液重复 1) 最好使 $C_2=10C_1$ ， C_2 不应小于 $2C_1$ 。
- 6) 重复 2) 至 4) 记录稳定读数 E_2 。
- 7) 根据公式(3)计算斜率常数 S ，20℃下浓度增加 10 倍，电极电位降低 58 mV：

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\lg C_1 - \lg C_2} \dots\dots\dots (3)$$

9 报告

- 9.1 检测结果可以任何基准形式报告，仅在分析煤样的水分处理上有所区别。
- 9.2 依据 GB 474，在分析煤样粒度为 200 μm 时所测得的水分可以用来计算干基煤样氟含量。
- 9.3 不同基准的检测结果可以依据 GB/T 483 进行转换。

10 精密度

本标准的精密度是由 8 个实验室测定 3 个水平试样的结果按 GB/T 6379.2 统计确定，精密度见表 1。

表 1 精密度

单位为微克每克

元素	重复性限 r	再现性限 R
F	$r=9$	$R=11$

附 录 A
(资料性附录)
氧弹使用风险警示

A.1 预防措施:推荐将下列预防措施用于燃烧氧弹的安全操作中。其他提示在规程 ASTM E144 中给出,使用量热计前请查阅厂家提供的安装和操作手册。

A.1.1 煤样质量和氧气压力不得超过氧弹制造商的推荐标准。

A.1.2 每次使用前仔细检查氧弹各部分配件。经常检查氧弹闭合螺纹的磨损程度。及时替换破碎或明显磨损的配件。必要时返厂检修并作耐压测试。

A.1.3 氧气瓶应当配有经认证的安全装置。例如减压阀、调节充氧压力的针型阀和压力表等。阀、表和垫圈应当符合工业安全标准。充氧压力 3 MPa~5 MPa 的合适的减压阀和调节器能够从压缩气体装置的商业渠道获得。定期检查压力表以保证其准确度。

A.1.4 在样品燃烧期间,操作者身体的任何部分不得处于量热仪上方。

A.1.5 小心谨慎避免燃烧装置在使用时超过制造商推荐标准或者造成氧弹损坏。不要燃烧松散的物质,例如没有压成片的苯甲酸粉末,除非和煤样品充分混合之后。

A.1.6 下列情况不得点火:氧弹中氧气压力超过 3 MPa、装好样品的氧弹跌落或者被倒转、氧弹浸没在量热仪水中时发现氧气泄漏。

A.1.7 氢氟酸腐蚀性很强,会加速氧弹的腐蚀。

A.1.8 当人工操作量热仪时,点火线路应采用瞬时接触双触点开关,除非操作者闭合此开关,正常时它应保持开路状态。开关按下时间足以启动点火线路即可。