

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 769-2015

煤中全硫的测定 艾士卡—离子色谱法

Determination of total sulfur in coal

—Eschka-Ion chromatography method

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-11-20 发布

2015-12-15 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	3
9 精密度和准确度	4
10 质量保证和质量控制.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范煤中全硫含量的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定煤中全硫含量的艾士卡-离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：辽宁省环境监测实验中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、营口市环境监测中心站、铁岭市环境保护监测站、葫芦岛市环境保护监测中心站。

本标准环境保护部 2015 年 11 月 20 日批准。

本标准自 2015 年 12 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

煤中全硫的测定 艾士卡-离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定煤中全硫含量的艾士卡-离子色谱法。

本标准适用于无烟煤、烟煤、褐煤和焦炭中全硫的测定。

当取样量为 1.0 g，灼烧定容至 250 ml，进样量 25 μ l 时，本方法的检出限为 0.02%，测定下限为 0.08%。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 212.3 煤的工业分析方法 水分的测定

GB/T 474 煤样的制备方法

GB/T 475 商品煤样人工采取方法

GB/T 1997 焦炭试样的采取和制备

3 方法原理

将煤样与艾士卡试剂混合灼烧，煤中硫生成硫酸盐，硫酸盐随着碱性淋洗液进入阴离子色谱柱，以硫酸根 (SO_4^{2-}) 的形式被分离出来，用电导检测器检测。根据硫酸根的质量计算煤中全硫的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水。

4.1 轻质氧化镁 (MgO)：分析纯。

4.2 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)：分析纯。

4.3 艾士卡试剂：以 2 份质量的轻质氧化镁 (4.1) 与 1 份质量的无水碳酸钠 (4.2) 混匀并研磨至粒度小于 0.2 mm 后，常温保存在密闭干燥器中。

4.4 硫酸根标准贮备液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1\,000\,\mu\text{g/ml}$ 。

称取 1.814 0 g 硫酸钾 ($105 \pm 5\,^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) 溶于水，移入 1 000 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，0~4 $^\circ\text{C}$ 冷藏保存 6 个月。也可购买市售有证标准溶液。

4.5 硫酸根标准使用液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=100\,\mu\text{g/ml}$ 。

移取 10.00 ml 硫酸根标准贮备液 (4.4)，于 100 ml 容量瓶中，用水定容，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，临用现配。

4.6 滤纸：中速定性滤纸。

4.7 过滤器：孔径 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜 (可配合注射器使用)。

4.8 注射器：10 ml。

4.9 淋洗液贮备液: $C(\text{KOH})=0.20 \text{ mol/L}$ 。

称取5.611 g氢氧化钾 ($105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干2 h) 溶于水, 移入500 ml容量瓶中, 用水定容, 摇匀。贮存于聚乙烯塑料瓶中。

4.10 淋洗使用液: $C(\text{KOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

移取淋洗液贮备液 (4.9) 100.00 ml 于1 000 ml 容量瓶中, 用水定容, 摇匀。

注 1: 根据仪器型号及色谱柱使用条件配制淋洗液, 如仪器型号支持自动在线生成淋洗液, 可自动生成。

5 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.1 离子色谱仪: 具电导检测器。

5.2 色谱柱: 阴离子分离柱和阴离子保护柱。

5.3 马弗炉: 附测温和控温仪表, 能升温到 900°C , 温度可调并可通风。

5.4 瓷坩埚: 容量 30 ml。

5.5 分析天平: 精度为 0.000 1 g。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

按照 GB/T 475 的相关规定进行煤样的采集, 按照 GB/T 1997 的相关规定进行焦炭的采集。样品应保存在不吸水、不透气的密封容器中并放在阴凉处。

6.2 样品的制备

按照 GB/T 474 的相关规定进行煤样的制备, 按照 GB/T 1997 的相关规定进行焦炭的制备。

6.3 试样的制备

6.3.1 称取煤样 1 g (称准至 0.000 2 g), 艾士卡试剂 (4.3) 2 g (称准至 0.01 g), 置于 30 ml 瓷坩埚 (5.4) 内混匀后, 再用 1 g (称准至 0.01 g) 艾士卡试剂 (4.3) 覆盖。

6.3.2 将瓷坩埚移入通风良好的马弗炉 (5.3) 中, 在 1 h~2 h 内逐渐加热至 800°C ~ 850°C , 并保持 1 h~2 h 后取出坩埚, 冷却至室温。

6.3.3 用玻璃棒将瓷坩埚中的灼烧物搅松、捣碎 (如有未烧尽的煤粒, 应在 800°C ~ 850°C 下继续灼烧 0.5 h), 然后把灼烧物转移至 250 ml 烧杯中, 用热水冲洗瓷坩埚内壁, 洗液并入烧杯, 再加入 100 ml 刚煮沸的蒸馏水, 充分搅拌。如此时仍有黑色煤粒漂浮, 则本次测定作废。

6.3.4 将洗液用中速定性滤纸 (4.6) 以倾泻法过滤, 并用热水冲洗 3 次。将残渣移入滤纸, 再用热水清洗滤纸至少 10 次, 充分润洗后使总体积不超过 200 ml。洗液冷却至室温后定容至 250 ml 容量瓶中。将洗液通过过滤器 (4.7) 后进样分析。

注 2: 艾士卡试剂一定要和煤样混合均匀。

注 3: 将煤样与艾士卡试剂混合灼烧后的残渣用热水淋洗时, 一定要仔细将滤纸淋洗干净, 以免硫酸根附着在滤纸上, 造成测定结果偏低。

注 4: 对于未知浓度样品, 在分析前先稀释 25~50 倍后进样, 再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

注 5：热水温度在 60 ℃ 以上。

6.4 空白试样的制备

除不加煤样外，按与试样的制备（6.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

6.5 样品含水率的测定

按照 GB/T 212.3 的相关规定测定煤质样品的含水率。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

按照仪器说明书操作仪器，仪器工作参考条件如下：

淋洗液名称及浓度：KOH 0.02 mol/L。

淋洗液流速：1.00 ml/min。

抑制器电流：50 mA。

进样量：25 μ l。

7.2 校准曲线的绘制

配制浓度为 1.00、2.00、5.00、10.00、15.00、25.00、50.00 μ g/ml 的硫酸根标准系列，将上述标准系列从低浓度至高浓度依次进样，进样体积为 25 μ l，得到不同浓度硫酸根的色谱图。以硫酸根浓度（ μ g/ml）为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制校准曲线。硫酸根离子的色谱图见图 1。

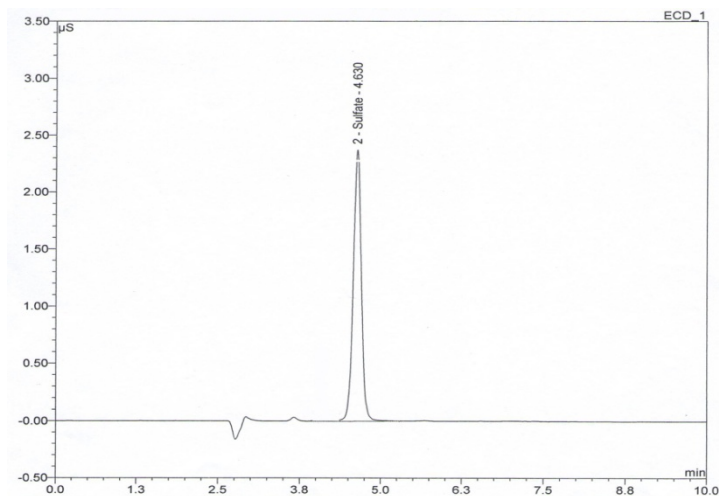


图 1 硫酸根离子色谱图

7.3 试样测定

按绘制校准曲线相同的色谱条件和步骤，进行试样的测定，记录样品的峰面积（或峰高）。

7.4 空白试验

按照 7.3 的步骤进行空白试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

空气干燥基煤样中的全硫含量 ω (%) 按照公式（1）、（2）、（3）进行计算。

$$\omega = \frac{\rho - \rho_0 \times v \times f \times 0.3337}{m \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3} \times 100 \quad (1)$$

$$\rho = \frac{A - a}{b} \quad (2)$$

$$\rho_0 = \frac{A_0 - a}{b} \quad (3)$$

式中：

ω —— 空气干燥基煤样中的全硫含量，%；

ρ —— 由校准曲线查得试样中硫酸根的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_0 —— 由校准曲线查得空白试样中硫酸根的浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

A —— 煤样的峰面积（或峰高）测定值；

A_0 —— 空白峰面积（或峰高）测定值；

a —— 回归方程的截距；

b —— 回归方程的斜率；

m —— 煤样的质量，g；

v —— 定容体积，L；

f —— 稀释倍数；

w_{H_2O} —— 样品含水率；

0.333 7 —— 由硫酸根换算成硫的系数。

8.2 结果表示

当测定结果小于 1.00% 时，结果保留到小数点后 2 位；大于等于 1.00% 时，结果保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室对煤中硫含量为 0.06% 的统一样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为：2.0%~4.6%；实验室间相对标准偏差为：0.67%；重复性限为：0.01%；再现性限为：0.02%。

六家实验室对煤中硫含量为 0.43% 的统一样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为：1.0%~3.4%；实验室间相对标准偏差为：1.0%；重复性限为：0.03%；再现性限为：0.18%。

六家实验室对煤中硫含量为 1.42% 的统一样品进行 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为：0.53%~3.6%；实验室间相对标准偏差为：1.1%；重复性限为：0.07%；再现性限为：0.16%。

9.2 准确度

六家实验室对煤中硫含量为 $(0.56 \pm 0.03)\%$ 、 $(0.96 \pm 0.03)\%$ 、 $(1.14 \pm 0.03)\%$ 的有证标准物质进行 6 次重复测定：相对误差分别为：-1.8%~0%，-3.1%~0%，-0.88%~2.6%；相对误差最终值分别为：-0.60%±1.9%，-1.4%±2.6%，1.2%±2.4%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品至少测定 2 个实验室空白，空白值不得超过 0.15%。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

10.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数大于或等于 0.999。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查，其测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ ，否则需重新绘制校准曲线。

10.3 精密度控制

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数小于 10 时，至少测定一个平行双样。当煤中硫含量 $<0.45\%$ 时，测试结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。当煤中硫含量 $\geq 0.45\%$ 时，测试结果的相对偏差应 $\leq 5\%$ 。

10.4 准确度控制

每批样品需用国家标准煤样品进行校准，测定值应在保证值范围内，至少每测定 10 个样品校准一次。