



中华人民共和国国家标准

GB/T 4633—1997

煤 中 氟 的 测 定 方 法

Determination of fluorine in coal

1997-04-17 发布

1997-10-01 实施

国家技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
煤 中 氟 的 测 定 方 法
GB/T 4633—1997

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 8千字
1997年9月第一版 1998年4月第二次印刷
印数 801—2 800

*

书号: 155066·1-14085 定价 8.00 元

*

标 目 318—043

前 言

本标准在 GB/T 4633—84 的基础上,删去了空白高、稳定性差的半熔法;在测定步骤中增加了氟电极实际斜率的测定,其余部分则与原标准基本一致。

本标准根据 GB/T 1.1—93《标准化工作导则 第一单元:标准的起草与表述规则》对原标准的书写格式、某些符号及单位的表达方式进行了修改,使之符合当前国家标准的要求。

本标准从生效之日起,同时代替 GB/T 4633—84。

本标准由中华人民共和国煤炭工业部提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院北京煤化学研究所。

本标准主要起草人:高干亮。

本标准委托煤炭科学研究总院北京煤化学研究所负责解释。

中华人民共和国国家标准

煤中氟的测定方法

Determination of fluorine in coal

GB/T 4633—1997

代替 GB/T 4633—84

1 范围

本标准规定了用高温燃烧水解-氟离子选择性电极法测定煤中总氟量的方法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中氟的测定。

2 原理

煤样在氧气和水蒸汽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)并定量地溶于水中。以氟离子选择性电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,用标准加入法测定样品溶液中氟离子浓度,计算出煤中总氟量。

3 试剂和材料

3.1 水:本方法使用的水均为电阻率大于 $3 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 的去离子水。

3.2 石英砂:化学纯,粒度(0.5~1)mm。

3.3 氢氧化钠溶液:10 g/L。

将 1 g 优级纯氢氧化钠(GB/T 629)溶于 100 mL 水中。

3.4 硝酸溶液:1+5(V+V)。

将 20 mL 优级纯硝酸(GB/T 626)加入 100 mL 水中混匀。

3.5 溴甲酚绿指示剂:1 g/L 乙醇溶液。

将 0.1 g 溴甲酚绿(HG 3—1220)指示剂溶于 100 mL 乙醇中。

3.6 氟标准储备溶液:称取预先在 120°C 干燥约 2 h 的优级纯氟化钠(GB/T 1264)2.210 1 g 于烧杯中,加水溶解,用水洗入 1 000 mL 容量瓶中并稀释到刻度,摇匀,贮于塑料瓶中备用。此溶液 1 mL 含氟 1 000 μg ,作为储备液。

3.7 氟标准工作溶液:用储备溶液分别配制 1 mL 含氟 100 μg 、250 μg 和 500 μg 的工作溶液,贮于塑料瓶中备用。

3.8 总离子强度调节缓冲溶液:称取 294 g 化学纯柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(HG 3—1298)和 20 g 化学纯硝酸钾(GB/T 647)溶于约 800 mL 水中,用硝酸溶液(3.4)调节 pH 为 6.0,再用水稀释到 1 L。贮于塑料瓶中备用。

3.9 氧气:纯度 99%以上。

4 仪器设备

4.1 器皿、容器:本方法所用的器皿、容器原则上应是塑料制品。

4.2 燃烧舟:瓷质,长 77 mm,高 8 mm,上宽 12 mm。

4.3 分析天平:感量 0.1 mg。

国家技术监督局 1997-04-17 批准

1997-10-01 实施

4.4 高温燃烧-水解装置。

4.4.1 单节高温炉:常用温度 1 100℃,有(80~100)mm 长的恒温区(1 100±5)℃附自动温度控制器。

4.4.2 燃烧管:透明石英管,能耐温 1 300℃,规格尺寸见图 1。

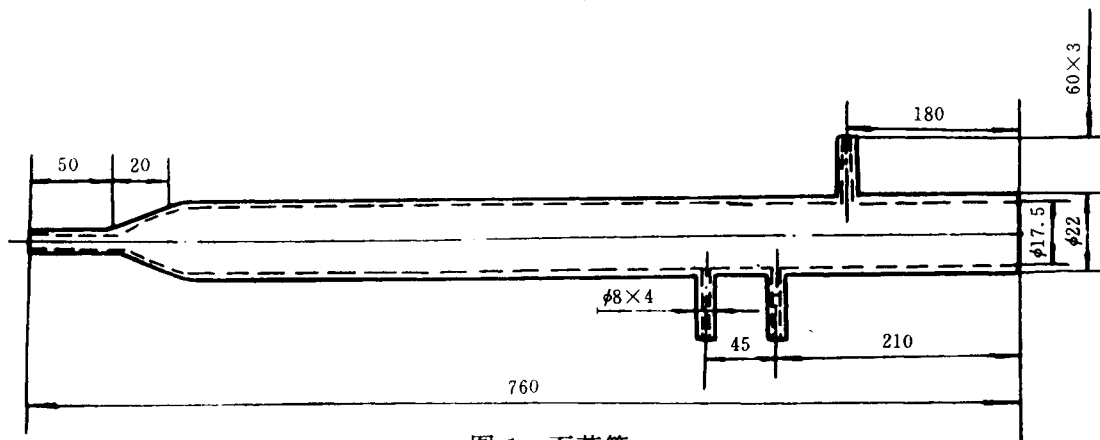


图 1 石英管

4.4.3 冷凝管:球形,规格尺寸见图 2。

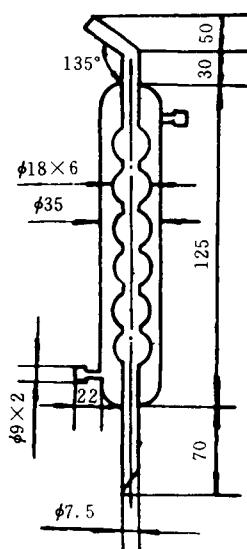


图 2 冷凝管

4.4.4 水蒸气发生器:由 500 mL 平底烧瓶和可调压圆盘电炉构成。

4.4.5 流量计:量程 1 000 mL/min,最小分度 10 mL/min。

4.5 测量电位仪器:

4.5.1 电磁搅拌器:连续可调。

4.5.2 氟离子选择性电极:测量线性范围 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ mol/L。

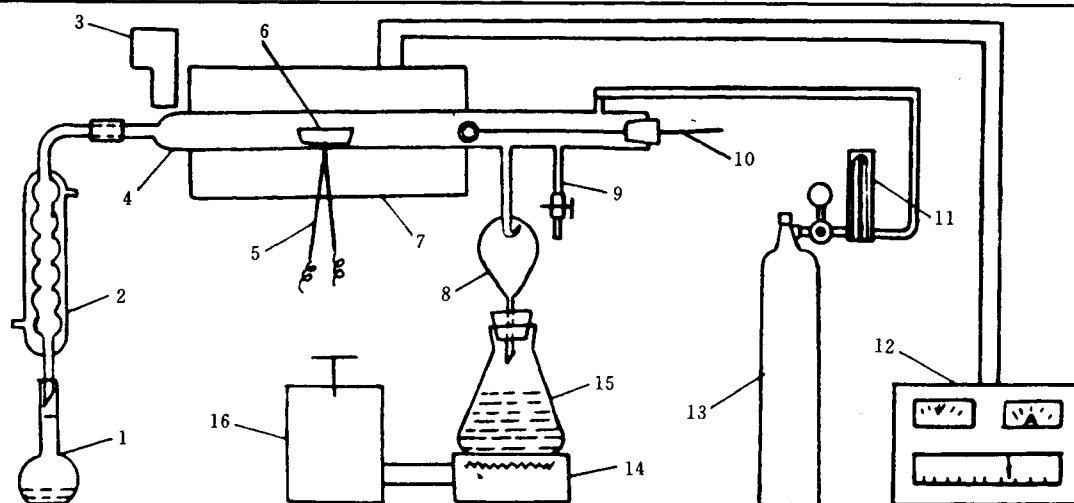
4.5.3 饱和甘汞电极。

4.5.4 数字式离子计:输入阻抗大于 $10^{11} \Omega$,精度 0.1 mV,也可用性能相同的数字式毫伏计代替。

5 煤样处理

5.1 准备工作

按图 3 所示,装配好全套仪器装置,连接电路、气路、水路各个系统。将单节高温炉升温到 1 100℃。往烧瓶内加入约 300 mL 水并加热至沸腾。冷凝管通入冷水,塞紧进样推棒橡皮塞,调节氧气流量为 400 mL/min,检查不漏气后,通水蒸气和氧气 15 min。此项操作每天只须进行一次。



1—容量瓶；2—冷凝管；3—石英管；4—热电偶；5—燃烧舟；6—单节高温炉；7—放水口；
8—进样推棒；9—流量计；10—温度控制器；11—氧气瓶；12—圆盘电炉；13—平底烧瓶；
14—自耦变压器；15—平底烧瓶；16—自耦变压器

图 3 高温燃烧-水解装置示意图

5.2 操作步骤

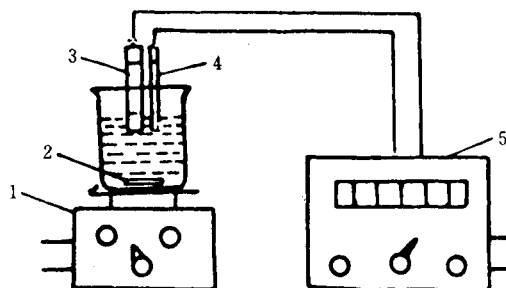
称取空气干燥煤样 $0.5(\pm 0.0002)\text{g}$ 和 0.5g 石英砂(3.2)放在燃烧舟(4.2)里混合,再用适量石英砂铺盖在上面。将 100mL 容量瓶放在冷凝管下端接收冷凝液。取下进样推棒,把燃烧舟放入管内,插入进样推棒,塞紧橡皮塞。将瓷舟前端推到预先测好的低温区(约 300°C),为了防止煤样爆燃,此后在 15min 内分三段把燃烧舟推到恒温区。拔出进样推棒以免熔化。燃烧舟在恒温区继续停留 15min 。在整个操作过程中,调节烧瓶内水的蒸发量,以控制收集的冷凝液体积。前 15min ,每分钟收集约 3mL ,后 15min ,每分钟收集约 2.5mL 。最后总体积应控制在 85mL 以内。

燃烧-水解完成后,把水蒸气发生器的电压调到“零”位置。移走容量瓶,停止通氧气。取下进样推棒,用带钩的镍铬丝取出燃烧舟。

往盛有冷凝液的容量瓶中加 3 滴溴甲酚绿指示剂(3.5),用氢氧化钠溶液(3.3)中和到指示剂变蓝。加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液(3.8),用水稀释到刻度,摇匀。放置半小时后按第 6 条规定测量电位。

6 测量电位

6.1 按图 4 连接好仪器装置,开动搅拌器,更换烧杯中水数次,直至毫伏计显示的电位达到氟电极的空白电位。



1—电磁搅拌器；2—搅拌子；3—氟离子选择性电极；4—饱和甘汞电极；5—数字式离子计

图 4 测量电位仪器装置示意图

6.2 氟电极实际斜率测定:

由于氟电极实际斜率往往偏离理论值(59.2),因此应定期测试氟电极的实际斜率¹⁾。

6.2.1 在5个用水冲洗过的100 mL容量瓶中,分别加入含氟(F⁻)为100 μg/mL标准溶液1 mL,3 mL,5 mL,7 mL,10 mL,加入3滴溴甲酚绿指示剂(3.4),10 mL总离子强度调节缓冲溶液(3.8),用水稀释到刻度,摇匀。

6.2.2 将溶液倒入100 mL烧杯中,用电位测量仪测量电位。测量每个标准溶液时,电极插入深度、搅拌速度等要求一致。

6.2.3 以各种浓度溶液的响应电位(mV)为纵坐标,相应的浓度对数为横坐标,在单对数坐标纸上作图。曲线上logc=0和logc=1两点所对应的响应电位之差求出该电极的实际斜率。

6.3 样品溶液电位测量:

将制备好的样品溶液,移入100 mL烧杯中,放入搅拌子,插入氟电极和甘汞电极(插入深度及搅拌速度应和测量电极实际斜率时一样),开动搅拌器,待电位稳定后记录下响应电位E₁,立即加入1.00 mL氟标准溶液(3.7)²⁾,待电位稳定后记录下响应电位E₂。

7 结果计算

$$F_{ad} = \frac{c_s}{\text{anti lg } \frac{\Delta E}{S} - 1} \cdot K$$

式中: F_{ad} —— 空气干燥煤中含氟量, μg/g;

S —— 氟电极的实测斜率;

ΔE —— E₁ - E₂, mV;

c_s —— 氟标准溶液浓度, μg/mL。

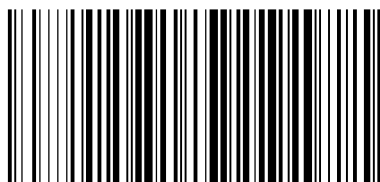
8 方法的精密度

煤中氟测定的重复性和再现性如下:

氟含量范围, μg/g	重复性限	再现性临界差
≤150	15(μg/g)	20(μg/g)
>150	10%(相对)	15%(相对)

1) 如果电极连续使用,不必每天都测定。如果电极干放时间超过一星期,再使用时就应测定。当电极实际斜率低于55时,则应将电极抛光一次,或更换新的电极。

2) 加入的标准氟量(C_s·V_s)应大于试液中氟量(C_x·V_x)4倍为宜,在实际操作中可根据E₁的数值选择加入标准溶液的浓度,控制ΔE在20~40 mV。



GB/T 4633-1997

版权专有 不得翻印

*

书号:155066·1-14085

定价: 8.00 元

*

标目 318—043