

前 言

本标准是根据 GB/T 1.1—93 标准化工作导则对 GB 4634—84 煤中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收分光光度法)进行修订。主要修订内容有:

- 1 根据颁布的《法定计量单位》、《煤质分析试验方法一般规定》及《煤质及煤分析有关名词术语》的有关规定对原标准中不规范的术语、符号、单位等进行了修改。
- 2 根据多年的实践经验,对原标准试验步骤中个别操作繁琐的环节作了删改。
- 3 增加了容量瓶一条,并加注说明防止试验用玻璃器皿污染的措施。

本标准从生效之日起,同时代替 GB 4634—84。

本标准附录 A 为标准的附录。

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、浙江省煤田地质勘探公司化验室、四川煤田地质研究所。

本标准主要起草人:张传智。

中华人民共和国国家标准

煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法 (原子吸收分光光度法)

GB/T 4634—1996

代替 GB 4634—84

Determination of potassium, sodium, iron, calcium, magnesium and manganese in coal ash by atomic absorption spectrometric method

1 范围

本标准规定了煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法,适用于褐煤、烟煤、无烟煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定。

2 原理

样品经高氯酸-氢氟酸分解,在盐酸介质中,加入释放剂镧或锶消除铝、钛等对钙、镁的干扰,用乙炔-空气火焰进行原子吸收测定。

3 仪器设备

3.1 原子吸收分光光度计。

3.2 光源:钾、钠、铁、钙、镁、锰元素空心阴极灯。

3.3 分析天平:感量 0.1 mg。

3.4 电热板:温度可调。

3.5 聚四氟乙烯坩埚:30 mL。

3.6 容量瓶:50 mL。

注:为防止污染,在试验中使用的所有玻璃器皿必须用 1+9 盐酸溶液清洗干净,特别是测定钾钠用的容量瓶需经 3+97 热盐酸溶液清洗后检验无钠离子溶出才能使用。

4 试剂

所用试剂除特别规定外,均为优级纯,所用水为重蒸馏水或去离子水。

4.1 氢氟酸(GB 620)。

4.2 高氯酸(GB 623)。

4.3 盐酸(GB 622)。

4.4 镧溶液(50 mgLa/mL):称取高纯(99.99%)三氧化二镧 29.4 g 于 400 mL 烧杯中,加 50 mL 水,缓缓加入(1+1)盐酸 100 mL,加热溶解,冷后移入 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.5 锶溶液(50 mgSr/mL):称取经重结晶提纯的氯化锶¹⁾($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)152 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

注:1) 氯化锶提纯方法:1 000 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加水 400 mL,加热至 70℃左右溶解,趁热加入 400 mL 乙醇,低温重结晶后抽滤,在 40~50℃下烘干。

4.6 铝溶液(1 mg Al_2O_3 /mL):称取氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)4.736 g 于 400 mL 烧杯中,加水溶解,移入

国家技术监督局 1996-12-19 批准

1997-07-01 实施

1 000 g容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.7 钾标准储备溶液(1 mgK₂O/mL):称准在500℃灼烧30 min的高纯氯化钾(99.99%)1.582 9 g于400 mL烧杯中,加水溶解,移入1 000容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.8 钠标准储备溶液(1 mgNa₂O/mL):称准在500℃灼烧30 min的高纯氯化钠(99.99%)1.885 9 g于400 mL烧杯中,加水溶解,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.9 钙标准储备溶液(1 mgCaO/mL):称取在110℃烘过1 h的高纯碳酸钙(99.99%)1.784 g于400 mL烧杯中,加水50 mL,盖上表皿,沿杯壁缓缓加入(1+1)盐酸20 mL,溶解完后,加热煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表皿及杯壁,冷至室温,转入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.10 镁标准储备溶液(1 mgMgO/mL):称取高纯金属镁(99.99%)0.603 0 g于400 mL烧杯中,加(1+1)盐酸溶液40 mL,加热溶解完全,冷至室温,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.11 铁标准储备溶液(1 mgFe₂O₃/mL):称取在110℃烘过1 h的高纯三氧化二铁(99.99%)1.000 g于400 mL烧杯中,加(1+1)盐酸溶液40 mL,盖上表皿缓缓加热溶解,冷至室温,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.12 锰标准储备溶液(1 mgMnO₂/mL):称取高纯二氧化锰1.000 g于400 mL烧杯中,加(1+1)盐酸溶液40 mL,盖上表皿,缓缓加热至全溶后,冷至室温,移入1 000 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.13 铁、钙、镁混合标准工作溶液(Fe₂O₃、CaO200 μg/mL, MgO50 μg/mL):准确吸取铁标准储备溶液(4.11)100 mL、钙标准储备液(4.9)100 mL及镁标准储备溶液(4.10)各25 mL于500 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.14 钾、钠、锰混合标准工作溶液(K₂O、Na₂O、MnO₂各50 μg/mL):准确吸取钾标准储备溶液(4.7)、钠标准储备溶液(4.8)及锰标准储备溶液(4.12)各25 mL于500 mL容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

5 试验步骤

5.1 灰样的制备

将分析煤样按GB 212—91《煤的工业分析方法》中缓慢灰化法(3.1)规定的灰化条件烧成煤灰。再将煤灰用玛瑙乳钵研细到全部通过160目筛孔,装入磨口瓶中,存放在干燥器内。称样前应将灰样在815±10℃灼烧30 min。

5.2 样品分解

称取灰样(5.1)0.1±0.01 g,精确至0.000 2 g于聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿,加2 mL高氯酸、10 mL氢氟酸,置于电热板上缓缓加热(温度不高于250℃),蒸至白烟基本冒尽,取下坩埚,稍冷,加入(1+1)盐酸10 mL、水10 mL,再放在电热板上加热至近沸并保持2 min,取下坩埚、用热水将坩埚中的试样溶液转入100 mL容量瓶中,冷至室温,加水稀释至刻度,摇匀。此溶液为原液。

注:每分解一批试样应作一个试剂空白,试剂空白除不加灰样外,其余操作同样品分解。

5.3 待测样品溶液的制备

5.3.1 铁、钙、镁待测样品溶液:准确吸取原液(5.2)5 mL于50 mL容量瓶中,加镧溶液(4.4)2 mL(用锶作释放剂时,改为加锶溶液2 mL)、(1+3)盐酸溶液1 mL,加水稀释至刻度,摇匀。

5.3.2 钾、钠、锰待测样品溶液:准确吸取原液(5.2)5 mL于50 mL容量瓶中,加(1+3)盐酸溶液1 mL,加水稀释至刻度,摇匀。

5.4 混合标准系列溶液的制备

5.4.1 铁、钙、镁混合标准系列溶液:分别吸取铁、钙、镁混合标准工作溶液(4.13)0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0 mL于100 mL容量瓶中,各加镧溶液4 mL(用锶作释放剂时改为加锶溶

液 4 mL 和铝溶液 3 mL), (1+3) 盐酸溶液 4 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀。此标准系列溶液的三氧化二铁及氧化钙的浓度为 0~20 $\mu\text{g/mL}$ 、氧化镁浓度为 0~5 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.4.2 钾、钠、锰混合标准系列溶液: 分别吸取钾、钠、锰混合标准工作溶液(4.14) 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 各加(1+3) 盐酸溶液 4 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀。此标准系列溶液氧化钾、氧化钠及二氧化锰浓度为 0~5 $\mu\text{g/mL}$ 。

注: 5.4.1 和 5.4.2 的混合标准系列溶液的浓度间隔视仪器性能及工作曲线弯曲情况可增大或减小。

5.5 铁、钙、镁、钾、钠、锰的测定

5.5.1 仪器工作条件的确定: 除表 1 所规定的各元素的分析线和所使用的火焰气体外, 将仪器的其他参数: 灯电流, 通带宽度, 燃烧器高度及转角, 燃气与助燃气的流量、压力等调至所使用仪器的最佳值。

表 1

元 素	分析线, nm	火 焰 气 体
K	766.5	乙炔-空气
Na	589.0	乙炔-空气
Fe	248.3	乙炔-空气
Ca	422.7	乙炔-空气
Mg	285.2	乙炔-空气
Mn	279.5	乙炔-空气

5.5.2 测定: 按 5.5.1 确定的仪器工作条件, 分别测定样品溶液(5.3.1、5.3.2)及标准系列溶液(5.4.1、5.4.2)中相应元素的吸光度。

注: 测定时均用重蒸馏水调零, 样品及标准所测定的吸光度应减去各自空白的吸光度, 再用于绘制工作曲线及结果计算。

5.5.3 工作曲线的绘制: 以标准系列中测定的成分浓度为横坐标、吸光度为纵坐标, 于坐标纸上绘制各测定成分的工作曲线。

6 结果计算

由样品溶液中测定成分的吸光度在相应成分的工作曲线上查出该成分的浓度($\mu\text{g/mL}$), 按式(1)计算其百分含量:

$$R_m O_n(\%) = \frac{c \times 0.001}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: $R_m O_n$ —— K_2O 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO_2 等各测定成分;

c ——在工作曲线上查得的测定成分的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——样品质量, g。

7 精密度

精密度如表 2 规定:

表 2

%

成 分	含 量 范 围	重 复 性	再 现 性
Fe ₂ O ₃	<5	0.2	0.4
	5~10	0.4	0.8
	>10	0.8	1.5
CaO	<5	0.2	0.4
	5~10	0.4	0.8
	>10	0.8	1.5
MgO	≤2	0.1	0.2
	>2	0.2	0.4
K ₂ O	≤1	0.1	0.2
	>1	0.2	0.4
Na ₂ O	≤1	0.1	0.2
	>1	0.2	0.4
MnO ₂	≤0.5	0.05	0.1
	>0.5	0.1	0.2

附录 A

(标准的附录)

碱熔样系统煤灰中铁、钙、镁的测定

除以下规定的条款外,其他同本标准正文。

A1 铁、钙、镁待测样品溶液的制备:准确吸取 GB/T 1574 煤灰成分分析方法中试样溶液 A(6.1.2) 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,加镧溶液 4 mL(用锆作释放剂时,改为加锆溶液 4 mL)加水稀释至刻度。

A2 铁、钙、镁混合标准系列溶液:分别吸取铁、钙、镁混合标准工作溶液(4.13)0,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0,7.0,8.0,9.0,10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入样品空白溶液 5 mL、镧溶液 4 mL(用锆作释放剂时,改为加锆溶液 4 mL 和铝溶液 3 mL),加水稀释至刻度,摇匀。此系列标准溶液中三氧化二铁及氧化钙浓度为 0~20 $\mu\text{g/mL}$,氧化镁浓度为 0~5 $\mu\text{g/mL}$ 。

A3 结果计算

由样品溶液中测定成分的吸光度在相应成分的工作曲线上查出该成分的浓度,按式(A1)计算其百分含量:

$$R_m O_n(\%) = \frac{c \times 0.0025}{m} \times 100 \dots\dots\dots (A1)$$

式中: $R_m O_n$ —— Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等各测定成分;

c ——在工作曲线上查得的各测定元素的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——样品质量, g。