



中华人民共和国国家标准

GB/T 38395—2019

煤焦油 硫和氮含量的测定

Coal tar—Determination of sulfur and nitrogen content

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会(SAC/TC 469)归口。

本标准起草单位:北京低碳清洁能源研究院、宝舜科技股份有限公司、大连弘和石油分析仪器有限公司、西北大学、煤炭科学技术研究院有限公司、力鸿智信(北京)科技有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:盖青青、孔德婷、靳阿祥、赵帅、马琳鸽、刘聪云、李永龙、李玉财、于捷、郑景须、马晓迅、孙鸣、董晓峰、巴彦高乐、丁华、武琳琳、周璐、薛梅。

煤焦油 硫和氮含量的测定

警示——本标准中使用的部分试剂具有毒性和易燃性,本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了用紫外荧光法测定煤焦油中硫含量的测定方法和用化学发光法测定煤焦油中氮含量的测定方法。

本标准适用于水含量低于 0.5% 的中低温煤焦油、高温煤焦油中硫和氮含量的测定,硫的测定范围(质量分数)为 0.10%~1.00%,氮的测定范围(质量分数)为 0.50%~2.00%。

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 1999 焦化油类产品取样方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

3.1 紫外荧光法测定硫含量

将待测样品直接进样或稀释后注入裂解管或进样舟中,由进样器将试样送至高温燃烧管,在富氧条件下,有机硫被氧化成二氧化硫(SO_2);试样燃烧生成的气体除去水后被紫外光照射,二氧化硫(SO_2)吸收紫外光的能量转变为激发态的二氧化硫(SO_2^*),当激发态的二氧化硫(SO_2^*)返回到稳定态的二氧化硫(SO_2)时发射荧光,并由光电倍增管检测,由所得信号值与标准样品信号值比较计算出待测样品中的硫含量。

3.2 化学发光法测定氮含量

将待测样品直接进样或稀释后注入裂解管或进样舟中,由进样器将试样送至高温燃烧管,在富氧条件下,有机氮被氧化成一氧化氮(NO),一氧化氮与臭氧接触转化成激发态的二氧化氮(NO_2^*),激发态的二氧化氮(NO_2^*)回到基态时的发射光被光电倍增管检测,由所得信号值与标准样品信号值比较计算出待测样品中的氮含量。

4 仪器和设备

4.1 元素分析仪:包含燃烧炉、裂解管、流量控制装置、干燥管、微量注射器、舟进样系统、紫外荧光检测器和化学发光检测器等。

4.2 分析天平:感量 0.000 1 g。

4.3 容量瓶:25 mL 容量瓶若干。

- 4.4 移液管:1 mL、5 mL、10 mL 移液管若干。
- 4.5 恒温水浴锅:控温精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.6 超声震荡器。

5 试剂与材料

- 5.1 氩气:纯度不低于 99.995%,水含量不高于 5 mg/kg。
- 5.2 氧气:纯度不低于 99.995%,水含量不高于 5 mg/kg。
- 5.3 四氢呋喃:分析纯。
- 5.4 硫标准溶液:1 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、30 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$,市售标准样品均可使用。
- 5.5 氮标准溶液:5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、30 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、200 $\mu\text{g/mL}$,市售标准样品均可使用。
- 5.6 石英棉或石英纸:使用前应至少空烧三次。

6 取制样

6.1 取样

按照 GB/T 1999 规定取有代表性样品。样品应贮存于密闭干燥的容器内。

6.2 混匀样品

每次取得样品前,应将样品充分混合均匀。对于高凝点或高黏度样品,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中,用玻璃棒边加热边搅拌,加热至流动状态,充分搅拌后得到混匀样品。若样品中水含量过高,应按照附录 A 脱水。

7 试验步骤

7.1 样品预处理

7.1.1 样品称量

称取 0.25 g 混匀后的煤焦油样品于 25 mL 容量瓶,冷却至室温后记录样品称样量,精确到 0.000 1 g。

7.1.2 配制样品溶液

向容量瓶中加入四氢呋喃,定容。将其放入超声波震荡器中,使煤焦油全部溶解,充分混合均匀。

7.2 仪器条件

使用不同型号仪器,应按所用仪器选择最佳工作条件。本标准使用元素分析仪的典型工作条件见表 1。

表 1 典型工作条件

舟进样器进样速度(舟进样)/(mm/min)	140~160
进样量/ μL	5
炉温/ $^{\circ}\text{C}$	1 050

表 1 (续)

氩气流量/(mL/min)	100
氧气流量/(mL/min)	100
积分时间/s	800

7.3 校准工作曲线绘制

分别移取硫含量 1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL、30 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL 的标准样品各 1 mL 于进样瓶中。按照 7.2 的仪器工作条件,由低到高浓度进样测定,测试标准系列溶液中硫元素的响应强度,以硫元素响应信号强度(与空白溶液的信号强度之差)为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标,绘制硫元素的校准工作曲线,得到校准曲线回归方程。

分别移取氮含量 5 μg/mL、10 μg/mL、30 μg/mL、50 μg/mL、100 μg/mL、200 μg/mL 标准样品各 1 mL 于进样瓶中。按照 7.2 的仪器工作条件,由低到高浓度进样测定,测试标准系列溶液中氮元素的响应强度,以氮元素响应信号强度(与空白溶液的信号强度之差)为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标,绘制氮元素的校准工作曲线,得到校准曲线回归方程。

7.4 样品测定

7.4.1 样品测试之前,在石英舟中放入石英棉或者石英纸在仪器中空烧,当空白信号响应值低于 1 mg/L 时方可测试。

7.4.2 按 7.1.2 的方法获得测定试样,应保证试样溶液的测量浓度介于校正所用标准溶液的硫浓度范围之内,即大于低浓度的标准溶液,小于高浓度的标准溶液。

7.4.3 按选定的仪器工作条件,将石英舟放入自动进样器,待测样品由进样针注入石英进样舟,再由进样舟带入高温燃烧管内,对待测样品中的硫含量测定,得到硫元素的响应值;对待测样品中的氮含量测定,得到氮元素的响应值。从硫元素和氮元素的校准工作曲线上分别查出试样溶液中硫元素和氮元素的质量浓度 c 。结果取两次平行测定结果的算术平均值。

若样品中某待测元素的信号强度高于其校准工作曲线上限,应将试样溶液定量稀释至硫元素或氮元素工作曲线范围内再进行测定,稀释倍数为 k 。

7.5 结果计算

按式(1)计算试样中的硫、氮的含量:

$$w = \frac{(c - c_0) \times V \times k}{m} \times 10^{-6} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w ——试样中硫或氮元素含量(质量分数);
- c ——试样测试质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- c_0 ——空白试样测试质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——试样体积,单位为毫升(mL);
- k ——稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

以两次重复测定结果的算术平均值表示其分析结果,数值修约按 GB/T 8170 规定进行,每个结果保留小数点后两位数字。报告待测组分的质量分数,结果精确至 0.01%。

8 精密度

在重复性或再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过表 2 中重复性限(r)或再现性限(R),超过重复性限或再现性限的情况不超过 5%。

表 2 精密度

含量(质量分数)/%	重复性限/%	再现性限/%
硫(0.10~1.00)	0.03	0.06
氮(0.50~2.00)	0.09	0.40

注:本精密度是在所选煤焦油中硫、氮含量范围内得到的数据统计的结果。

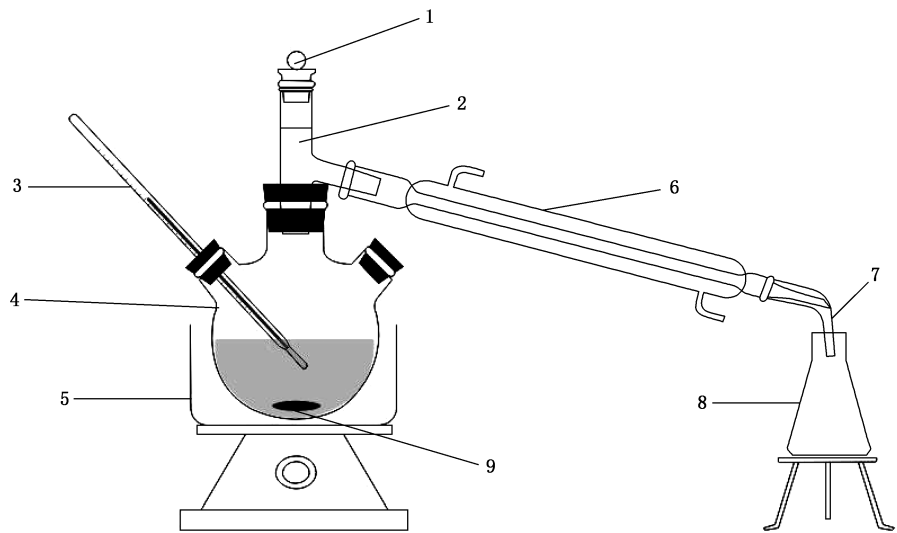
9 试验报告

试验报告至少应包括以下信息:

- a) 样品标识;
- b) 依据标准;
- c) 使用的方法;
- d) 试验结果;
- e) 与标准的任何偏离;
- f) 试验中出现的异常现象;
- g) 试验日期。

附录 A
(规范性附录)
煤焦油样品脱水流程

将样品加入三口烧瓶中,体积不超过烧瓶的三分之二,加入磁搅拌子后,放入带有磁力搅拌功能的加热套中,按照图 A.1 连接蒸馏装置。接通冷凝管的水,打开磁力搅拌,开始加热,温度计读数显示大于 200 ℃时,停止加热,冷却到室温。同时将馏出物中的上清液回倒至样品中,搅拌均匀,得到脱水样品。



- 说明:
- 1——玻璃塞,24 mm/29 mm 标准磨口;
 - 2——蒸馏头;
 - 3——温度计,0 ℃~300 ℃;
 - 4——三口烧瓶,250 mL,24 mm/29 mm 标准磨口;
 - 5——磁力搅拌加热套;
 - 6——直形冷凝管,24 mm/29 mm 标准磨口;
 - 7——玻璃弯管;
 - 8——锥形瓶,100 mL;
 - 9——磁搅拌子。

图 A.1 煤焦油样品脱水装置示意图