



中华人民共和国国家标准

GB/T 37667—2019

煤灰中铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、铝、 钛、钡和锶的测定 电感耦合等离子体 原子发射光谱法

Determination of iron, calcium, magnesium, potassium, sodium, manganese,
phosphorus, aluminum, titanium, strontium and barium in coal ash—Inductively
coupled plasma-atomic emission spectrometry

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法提要 1

4 试剂和材料 1

5 仪器设备 2

6 灰样制备 3

7 试验步骤 3

8 结果计算及表述 4

9 方法精密度 5

10 试验报告..... 6

附录 A（规范性附录） 单元素换算为氧化物的因子 7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位：煤炭科学技术研究院有限公司检测分院、秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心。

本标准主要起草人：杨妮、张渤、张连强、傅皓、赵秀宏、毛光剑。

煤灰中铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、铝、 钛、钡和锶的测定 电感耦合等离子体 原子发射光谱法

1 范围

本标准规定了用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定煤灰中铁、钙、镁、钾、钠、锰、磷、铝、钛、钡和锶的方法提要、试剂和材料、仪器设备、灰样制备、试验步骤、结果计算及表述、方法精密度和试验报告。

本标准适用于煤、焦炭和煤矸石。

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 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 方法提要

一般分析试样灰化后,用氢氟酸和高氯酸分解,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定样品溶液中各元素的谱线强度。通过标准溶液作校准曲线得出样品溶液中各元素的浓度,计算出煤灰中各元素氧化物的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,本标准所用试剂均为分析纯,所用水为去离子水或同等纯度的蒸馏水。

4.1 氢氟酸:密度 1.14 g/mL。

4.2 高氯酸:密度 1.67 g/mL。

4.3 盐酸:密度 1.18 g/mL。

4.4 盐酸溶液(1+1):量取 1 体积的盐酸加到 1 体积的水中,摇匀。

4.5 盐酸溶液(1+19):量取 1 体积的盐酸加到 19 体积的水中,摇匀。

4.6 硫酸溶液(50 mL/L):量取硫酸(密度为 1.84 g/mL)5 mL,缓缓加入水中并用水稀释至 100 mL。

4.7 铁标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在 110 °C 干燥 1 h 的高纯三氧化二铁(99.99%)1.428 6 g 于 400 mL 烧杯中,加入盐酸溶液(1+1)40 mL,盖上表面皿缓缓加热溶解,冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.8 钙标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在 110 °C 干燥 1 h 的高纯碳酸钙(99.99%)2.500 0 g 于 400 mL 烧杯中,加水 50 mL,盖上表面皿,沿杯壁缓缓加入盐酸溶液(1+1)20 mL,溶解完全后,加热煮沸驱尽二氧化碳,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,转入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.9 镁标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取高纯金属镁(99.99%)1.000 0 g于400 mL烧杯中,加入盐酸溶液(1+1)40 mL,加热溶解完全,冷至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.10 钾标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在500℃灼烧30 min的高纯氯化钾(99.99%)1.910 3 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。

4.11 钠标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在500℃灼烧30 min的高纯氯化钠(99.99%)2.543 5 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。

4.12 磷标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在110℃干燥1 h的优级纯磷酸二氢钾4.392 0 g,溶于水中,移入1 000 mL的容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.13 铝标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取高纯金属铝(99.99%)1.000 0 g于400 mL烧杯中,加入盐酸溶液(1+1)40 mL,加热溶解完全,冷至室温,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.14 钛标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取已在1 000℃灼烧30 min的优级纯二氧化钛1.666 7 g,置于30 mL瓷坩埚中,加入焦硫酸钾8 g,置于马弗炉中,逐渐升温至800℃,并在此温度下保温30 min,使熔融物呈透明状。取出,冷却后,放入250 mL烧杯中,加入硫酸溶液150 mL浸取,待熔融物脱落后,用硫酸溶液洗净坩埚,在低温下加热至溶液清澈透明,冷却至室温,移入500 mL容量瓶中,并用硫酸溶液稀释至刻度,摇匀。

4.15 钡标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取高纯碳酸钡(99.99%)1.437 0 g溶于少量盐酸溶液(1+1)中,转入1 000 mL容量瓶中,用盐酸溶液(1+19)稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.16 锶标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取光谱纯硝酸锶2.415 3 g于200 mL烧杯中,加水100 mL和盐酸10 mL,溶解后转入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.17 锰标准储备溶液(1 mg/mL):准确称取高纯二氧化锰(99.99%)1.582 5 g于400 mL烧杯中,加盐酸溶液(1+1)40 mL,盖上表面皿,缓缓加热至全部溶解后,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。

4.18 钡、锶、锰混合标准工作溶液(Ba:20 μg/mL, Sr:20 μg/mL, Mn:200 μg/mL):分别移取钡标准储备溶液、锶标准储备溶液和锰标准储备溶液5 mL、5 mL和50 mL到250 mL容量瓶中,用盐酸溶液(1+19)稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

4.19 氩气:纯度不小于99.99%。

注:标准储备溶液也可使用市售的有证标准物质。

5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪,应配备耐高盐和耐氢氟酸的炬管。

5.2 马弗炉:带有控温装置,并附有热电偶和高温计,能保持 $(815\pm 10)^{\circ}\text{C}$,炉膛应具有相应的恒温区,炉子后壁上部具有直径25 mm~30 mm的烟囱,下部具有插入热电偶的小孔,小孔的位置应使热电偶的热接点在炉膛内能保持距炉底20 mm~30 mm的位置。

5.3 分析天平:分度值0.1 mg。

5.4 电热板: $0^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,温度可控。

5.5 聚四氟乙烯坩埚:容量30 mL。

6 灰样制备

称取一定量的一般分析试样于灰皿中(使其每平方厘米不超过 0.15 g),将灰皿送入温度不超过 100 °C 的马弗炉中,在自然通风和炉门留有 15 mm 左右缝隙的条件下,用 30 min 缓慢升至 500 °C,在此温度下保持 30 min 后,升至 (815 ± 10) °C,在此温度下灼烧 2 h,取出冷却后,将灰样研细到 0.1 mm。然后置于灰皿内,于 (815 ± 10) °C灼烧 30 min,直到其质量变化不超过灰样质量的千分之一为止,即为质量恒定,取出,于空气中放置约 5 min,转入干燥器中,冷却至室温后称样。如未及时称样,则需在称样前于 (815 ± 10) °C下再灼烧 30 min。

7 试验步骤

7.1 样品溶液制备

7.1.1 灰样消解

称取灰样 0.10 g(称准至 0.000 2 g)于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿,分别加 2 mL 高氯酸、10 mL 氢氟酸,置于电热板上缓缓加热(温度不超过 250 °C),蒸至白烟基本冒尽但不干涸焦黑,取下坩埚,稍冷,分别加入(1+1)盐酸溶液 10 mL、水 10 mL,再置于电热板上加热至近沸并保持 2 min。

7.1.2 原液

取下坩埚,将溶液转入 100 mL 容量瓶中并用热水冲洗坩埚,洗液转入容量瓶,冷至室温,定容并摇匀。此溶液为原液,可用于测定钾、钠、锰、钛和磷。

7.1.3 稀释液

准确吸取原液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用(1+19)盐酸溶液定容,此稀释液可用于测定钡、锶、铝、铁、钙和镁。

7.2 空白溶液制备

每分解一批样品应同时制备一个空白溶液,空白溶液的制备除不加待测样品外其余操作同 7.1。

7.3 系列标准溶液制备

7.3.1 钡、锶和锰混合系列标准溶液

取 4 个 200 mL 容量瓶,分别加入钡、锶、锰混合标准工作溶液 0 mL、1 mL、5 mL 和 10 mL,用(1+19)的盐酸溶液稀释至刻度,摇匀。

7.3.2 铝、钛、铁、钙、镁、钾、钠和磷混合系列标准溶液

根据测定时的仪器条件和样品中元素的含量,配制单元素系列标准溶液,或经适当组合,选取其中几个单元素标准储备溶液,配制成多元素混合系列标准溶液,其中钾、磷、钛不应相互组合。系列标准溶液中各元素的最大质量浓度见表 1。

表 1 系列标准溶液中各元素的最大质量浓度

元素	Fe	Ca	Mg	Al	Ti	K	Na	P
最大质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	50	50	10	200	20	10	10	10

7.4 测定

7.4.1 仪器工作条件设置

参考仪器说明书,设置合适的仪器工作条件。其中各元素波长推荐值见表 2。

表 2 各元素波长推荐值

元素	波长/nm
Fe	259.940
Ca	393.366
Mg	279.553
K	766.490
Na	589.592
P	213.618
Al	308.215
Ti	334.941
Ba	455.403
Sr	407.771
Mn	257.610

7.4.2 校准曲线绘制

分别测定系列标准溶液的谱线强度值,以系列标准溶液中元素的质量浓度值[微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)]为横坐标,谱线强度值为纵坐标,绘制校准曲线。

7.4.3 样品测定

分别测定空白溶液和样品溶液的谱线强度值。根据校准曲线得出各元素的质量浓度。若元素质量浓度超出校准曲线范围,则可用(1+19)盐酸溶液进行适当稀释,重新测定。

8 结果计算及表述

8.1 结果计算

煤灰中各组分(以氧化物计)的含量(%)按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times f_1 \times f_2}{10\,000\,m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——煤灰中各组分(以氧化物计)的含量(质量分数)，%；

ρ_1 ——测定溶液中各元素的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

ρ_0 ——空白溶液中各元素的质量浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——测定溶液体积，单位为毫升(mL)；

f_1 ——从原液到测定溶液的稀释倍数；

f_2 ——由单元素换算为氧化物的因子(见附录 A)；

m ——煤灰样品质量，单位为克(g)。

8.2 结果表述

按 GB/T 483，三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化钾、氧化钠、五氧化二磷的计算结果修约至小数点后两位，取重复测定结果的算术平均值修约至小数点后两位报出；氧化钡、氧化锶、二氧化锰的计算结果修约至小数点后三位，取重复测定结果的算术平均值修约至小数点后三位报出。

9 方法精密度

煤灰中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度见表 3。

表 3 煤灰中各组分(以氧化物计)测定结果的精密度

氧化物	含量范围/%	重复性限/%	再现性限/%
Al_2O_3	1.04~29.54	$0.17+0.06\bar{x}$	$0.86+0.07\bar{x}$
Fe_2O_3	0.39~47.94	$0.13\bar{x}$	$0.23\bar{x}$
MgO	0.40~7.29	$0.02+0.08\bar{x}$	$0.11+0.11\bar{x}$
CaO	1.04~44.03	$0.11\bar{x}$	$0.25\bar{x}$
TiO_2	0.06~1.47	$0.02+0.07\bar{x}$	$0.05+0.12\bar{x}$
K_2O	0.09~2.53	$0.06+0.11\bar{x}$	$0.14+0.30\bar{x}$
P_2O_5	0.10~1.34	$0.01+0.18\bar{x}$	$0.11+0.31\bar{x}$
Na_2O	0.17~7.44	$0.06+0.09\bar{x}$	$0.10+0.17\bar{x}$
MnO_2	0.020~0.083	$0.16\bar{x}$	$0.42\bar{x}$
BaO	0.027~0.095	$0.07\bar{x}$	$0.19\bar{x}$
	0.130~3.000	$0.17\bar{x}$	$0.30\bar{x}$
SrO	0.028~1.046	$0.003\ 3+0.076\bar{x}$	$0.007\ 3+0.164\bar{x}$
注： $\bar{x}$ 为测定结果的平均值。			

10 试验报告

试验报告至少应包含下列信息：

- a) 试样编号；
- b) 依据标准编号；
- c) 试验结果；
- d) 与标准的偏离；
- e) 试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附 录 A

(规范性附录)

单元素换算为氧化物的因子

单元素换算为氧化物的因子见表 A.1。

表 A.1 单元素换算为氧化物的因子

元素	氧化物	换算因子
Fe	Fe ₂ O ₃	1,429 8
Ca	CaO	1,399 2
Mg	MgO	1,658 1
K	K ₂ O	1,204 7
Na	Na ₂ O	1,347 9
P	P ₂ O ₅	2,291 4
Al	Al ₂ O ₃	1,889 5
Ti	TiO ₂	1,668 1
Mn	MnO ₂	1,582 5
Ba	BaO	1,116 5
Sr	SrO	1,182 6
