

中华人民共和国国家标准

GB/T 8207—2007
代替 GB/T 8207—1987

煤中锗的测定方法

Determination of germanium in coal

2007-11-01 发布

2008-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 8207—1987《煤中锗的测定方法》。

本标准与 GB/T 8207—1987 相比,主要变化如下:

- 修改了标准的有关术语、计量单位和符号;
- 增加了前言、范围、规范性引用文件和试验报告四部分;
- 修改了结果计算公式(1987 年版的 1.4,本版的 3.5);
- 修改了方法精密度(1987 年版的 1.5,本版的 3.6);
- 修改了萃取分离—苯芴酮分光光度法中待测样品和样品空白溶液的制备方法(1987 年版的 2.3.2和 2.3.3,本版的 4.4.2 和 4.4.3)。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

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:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室、河北煤田地质研究所。

本标准主要起草人:杨华玉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 8207—1987。

煤中锆的测定方法

1 范围

本标准规定了煤中锆的蒸馏分离—苯茚酮分光光度法和萃取分离—苯茚酮分光光度法的方法提要、试剂材料、仪器设备、试验步骤、结果表述和方法精密度等。在仲裁分析时,应采用蒸馏分离—苯茚酮比色法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。测量范围为 $(1\sim 200)\mu\text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 蒸馏分离—苯茚酮分光光度法

3.1 方法提要

将一般分析煤样灰化后用硝酸、磷酸和氢氟酸混合酸分解,然后制成盐酸(6 mol/L)溶液并进行蒸馏,使锆以四氯化锆的形态逸出,用水吸收并与干扰元素分离。在 1.2 mol/L 盐酸溶液下用苯茚酮显色并用分光光度计进行光度测定。

3.2 试剂和材料

3.2.1 水:去离子水或同等纯度的蒸馏水。

3.2.2 硝酸(GB/T 626):相对密度 1.42。

3.2.3 磷酸(GB/T 1282):相对密度 1.88。

3.2.4 氢氟酸(GB/T 620):相对密度 1.15。

3.2.5 盐酸(GB/T 622):相对密度 1.19。

3.2.6 硫酸(GB/T 625):相对密度 1.84。

3.2.7 盐酸溶液:约 6 mol/L ,1体积的盐酸(3.2.5)加1体积水,混匀。

3.2.8 盐酸溶液:约 7 mol/L ,580 mL 盐酸(3.2.5)加420 mL 水,混匀。

3.2.9 盐酸溶液:约 0.1 mol/L ,8 mL 盐酸(3.2.5)加992 mL 水,混匀。

3.2.10 氢氧化钠溶液: 0.1 mol/L ,4 g 氢氧化钠(GB/T 622)溶于1 000 mL 水中。

3.2.11 硼酸(GB/T 628)。

3.2.12 乙醇(GB/T 679):95%以上。

3.2.13 亚硫酸钠溶液:12 g/100 mL,12 g 无水亚硫酸钠(HG 3-1078)溶于100 mL 水中。

3.2.14 动物胶溶液:10 mg/mL。

称取1 g 动物胶溶于100 mL、 $(80\sim 90)^\circ\text{C}$ 的水中并过滤。使用前配制。

3.2.15 锆贮备标准溶液:100 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取光谱纯二氧化锆0.1441 g于400 mL 烧杯中,加入氢氧化钠溶液(3.2.10)1 mL 和水50 mL,加热溶解;加入 0.1 mol/L 盐酸溶液1 mL 中和并过量1 mL。溶液转入1 L 容量瓶中,用水洗净烧杯,洗液并入容量瓶中;用水稀释到刻度,摇匀备用。

或称取高纯金属锆0.1000 g于盛有微氨性水溶液的烧杯中,滴加6%过氧化氢(HG 3-1082),在水浴上加热,使其慢慢溶解,然后用水洗入铂坩埚中并蒸干;加入5 g 无水碳酸钠(GB/T 1255)于高温下

熔融,然后用热水浸出;于浸出液中加入几滴硫酸(3.2.6),煮沸赶尽二氧化碳,冷却后转入 1 L 容量瓶中,用水洗净烧杯,洗液并入容量瓶中;用水稀释到刻度,摇匀备用。

注：锆贮备标准溶液也可使用市售有证标准物质。

3.2.16 锆中间标准溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取锆贮备标准溶液(3.2.15)10 mL至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

3.2.17 锆工作标准溶液:1 $\mu\text{g/mL}$ 。

准确吸取锗中间标准溶液(3.2.16)10 mL至100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

3.2.18 苯芴酮乙醇溶液:0.5 g/L。

称取分析纯苯芴酮(9-苯-2,3,7-三羟基-6-芴酮)0.5 g于1 000 mL烧杯中,加入盐酸(3.2.5)4.3 mL和乙醇(3.2.12)400 mL,加热溶解后将溶液转入1 L容量瓶中,用乙醇冲洗净烧杯,洗液并入容量瓶,冷却后用乙醇稀释到刻度,摇匀备用。

3.3 仪器和设备

3.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

3.3.2 分光光度计:波长范围(200~1 000)nm,波长精度 ± 1 nm。

3.3.3 马弗炉:能控温到(500~700)℃,炉子后壁上部有直径(25~30)mm的烟囱。

3.3.4 电热板：温度可调。

3.3.5 锗的蒸馏装置:见图 1。

单位为毫米

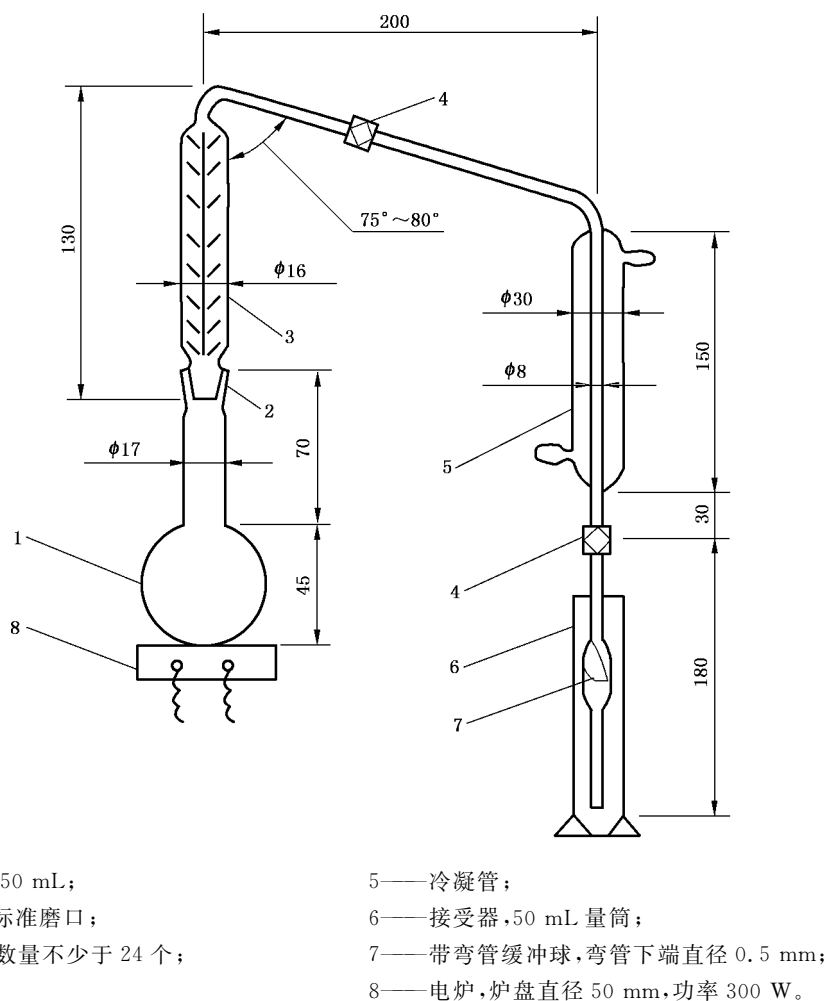


图 1 锗的蒸馏装置示意图

3.3.6 聚四氟乙烯坩埚:容量 30 mL。

3.3.7 容量瓶:容量 50 mL。

3.3.8 灰皿:瓷质,底面 45 mm×22 mm,上口为 55 mm×25 mm,高为 14 mm。

3.4 试验步骤

3.4.1 标准曲线的绘制

分别准确吸取锆工作标准溶液(3.2.17)0 mL,1 mL,5 mL 和 10 mL 和锆中间标准溶液(3.2.16)2 mL,3 mL 和 4 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入盐酸溶液(3.2.7)10 mL、亚硫酸钠溶液(3.2.13)2 mL、动物胶溶液(3.2.14)3 mL;摇匀,再加入苯芴酮乙醇溶液(3.2.18)5 mL,用水稀释到刻度,在室温[(15~30)℃]下放置 1 h;用 10 mm 厚比色皿、在 510 nm 波长下、以标准空白溶液为参比,用分光光度计测定标准系列的吸光度。以锆的含量(0 μg,1 μg,5 μg,10 μg,20 μg,30 μg,40 μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制锆的标准曲线。

工作曲线的绘制与样品溶液的测定同时进行。

3.4.2 待测样品溶液的制备

3.4.2.1 煤样的灰化

称取一般分析煤样 1 g(称准至 0.000 2 g)于灰皿中,铺平,放入马弗炉中,半开炉门,由室温逐渐升温到(550±10)℃(至少 30 min),并在此温度下保持 2 h,然后再升温至(625±10)℃,灰化 2 h 以上至无黑色炭粒为止。

注:煤中锆含量大于 40 μg/g 时,可适当减少称样量。

3.4.2.2 灰样的处理

将灰样全部转入聚四氟乙烯坩埚中,用少量水将灰样润湿,加入硝酸(3.2.2)1 mL、磷酸(3.2.3)2 mL、氢氟酸(3.2.4)5 mL~7 mL(可根据硅含量多少而增减)。把坩埚放在低温电热板上缓缓加热至白烟冒尽后再适当提高温度,直到分解物成糖浆状(体积约 2 mL)为止。取下坩埚,稍冷后加入 2 mL 水,放在电热板上加热至近沸。

3.4.3 样品处理空白溶液的制备

分解一批样品应同时制备一个空白溶液,制备操作除不加灰样外,其余同 3.4.2.2。

3.4.4 样品测定

3.4.4.1 锆的蒸馏分离

将灰分解物倒入蒸馏装置的蒸馏瓶中,用 15 mL 盐酸溶液(3.2.8)分 3 次冲洗坩埚,每次约 5 mL,将洗液全部收集到蒸馏瓶中,加入硼酸 0.2 g。按图 1 把蒸馏装置连接好。往接收器中加入 10 mL 水,并使冷凝管尾端浸入水中。冷凝管通入冷却水,电炉通电加热,以(1.5~2)mL/min 的速度进行蒸馏。当馏出液达 10 mL 时停止蒸馏。拆开分馏柱和冷凝管连接胶管,用少量水冲洗冷凝管及其尾端,并将洗液和接收器的溶液转移到 50 mL 的容量瓶中。

按同样的方法蒸馏样品处理空白溶液。

3.4.4.2 锆的测定

往上述容量瓶加入亚硫酸钠溶液 2 mL、动物胶溶液 3 mL,摇匀,加入苯芴酮乙醇溶液 5 mL,用水稀释到刻度,摇匀,在室温下放置 1 h。用 10 mm 厚比色皿,在 510 nm 波长下,以样品处理空白溶液为参比,用分光光度计测定样品溶液的吸光度。从标准曲线查得样品溶液中锆的含量(μg)。

3.5 结果表述

一般分析煤样中锆的质量分数 $G_{\text{e,ad}}$ (μg/g)按式(1)计算:

$$G_{\text{e,ad}} = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的样品溶液中锆的质量,单位为微克(μg);

m ——煤样的质量,单位为克(g)。

计算结果按 GB/T 483 的规则修约至小数点后 1 位。取重复测定结果的平均值换算成干燥基并修约到个位报出。

3.6 方法精密度

煤中锆测定结果的精密度如表 1 规定。

表 1 煤中锆测定的精密度

锆的质量分数 $G_{ed}/(\mu\text{g/g})$	重复性限 G_{ed}	再现性临界差 G_{ed}
≤ 10	$1(\mu\text{g/g})$	$2(\mu\text{g/g})$
> 10	10%(相对)	20%(相对)

4 萃取分离—苯茚酮比色法

4.1 方法提要

将一般分析煤样灰化后用硝酸、磷酸和氢氟酸混合酸分解后,在(9~10)mol/L 盐酸溶液中用四氯化碳萃取分离锆。在微酸性的四氯化碳-乙醇溶液中,锆与苯茚酮生成桔红色络合物,然后进行用分光光度计进行光度测定。

4.2 试剂和材料

4.2.1 四氯化碳(GB/T 688)。

4.2.2 亚硫酸(HG 3-1083)。

4.2.3 乙酰苯酮。

4.3 仪器设备

4.3.1 分液漏斗:锥形,容量 50 mL。

4.3.2 容量瓶:容量 25 mL。

4.3.3 干燥小型容器:体积 50 mL。

4.3.4 比色管:带盖,容量 25 mL,并在 10 mL 处有刻度。

4.4 试验步骤

4.4.1 工作曲线的绘制

分别准确吸取 0 mL,1 mL,2 mL,3 mL 和 4 mL 锆工作标准溶液(3.2.17)于装有 10mL 四氯化碳(4.2.1)的分液漏斗中,用水补足到 15 mL,加入 2 滴亚硫酸(4.2.2)、20 mL 盐酸(3.2.7)振荡 2 min。静置分层后,将四氯化碳萃取液放入干燥的 50 mL 小型容器中。

准确吸取 5 mL 四氯化碳萃取液于 25 mL 比色管中,加入乙酰苯酮(4.2.3)0.2 mL、苯茚酮乙醇溶液(3.2.18)1 mL,用无水乙醇稀释到 10 mL。5 min 后将显色溶液移入 10 mm 厚的比色皿中,在 510 nm 波长下、以标准空白溶液为参比、用分光光度计测定标准系列的吸光度。以锆的含量(0 μg , 1 μg , 2 μg , 3 μg , 4 μg)为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制锆的工作曲线。

工作曲线的绘制与样品溶液的测定同时进行。

4.4.2 待测样品溶液的制备

4.4.2.1 煤样的灰化

同 3.4.2.1。

4.4.2.2 灰样的处理

按 3.4.2.2 的方法分解煤样,然后往分解物中加蒸馏水 5 mL,微热溶解,将溶液转入 25 mL 容量瓶中,用水洗净坩埚,洗液并入容量瓶,冷却后用水稀释到刻度。

4.4.3 样品处理空白溶液的制备

除不加煤样外,其他操作与待测样品处理程序相同。

4.4.4 样品测定

4.4.4.1 锆的萃取分离

准确吸取待测样品溶液(4.4.2)和样品空白溶液(4.4.3)5 mL(锆含量大于4 μg时可少取溶液,并用水稀释到5.0 mL)于装有10 mL四氯化碳的分液漏斗中,加入亚硫酸(5~10)滴、盐酸(3.2.7)20 mL,振荡2 min。静置分层后,将四氯化碳萃取液放入干燥的50 mL小型容器中。

4.4.4.2 锆的测定

准确吸取5 mL四氯化碳萃取液于25 mL比色管中,加入乙酰苯酮0.2 mL、苯芴酮乙醇溶液1 mL,用无水乙醇稀释到10 mL;5 min后将显色溶液移入10 mm厚的比色皿中,在510 nm波长下、以样品处理空白溶液为参比、用分光光度计测定样品溶液的吸光度。从工作曲线查得样品溶液中锆的含量(μg)。

4.5 结果表述

一般分析煤样中锆的质量分数, G_{ad} (μg/g), 按式(2)计算:

$$G_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times \frac{25}{V} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的样品溶液中锆的质量,单位为微克(μg);

m ——分析煤样的质量,单位为克(g);

V ——从25 mL试样溶液(4.4.2)中分取的溶液体积,单位为毫升(mL)。

计算结果按 GB/T 483 的规则修约至小数点后1位。取重复测定结果的平均值换算成干燥基并修约到个位报出。

4.6 方法精密度

同3.6。

5 试验报告

试验报告至少应包含下列信息:

- a) 试样标识;
- b) 依据标准;
- c) 测定结果;
- d) 与标准的偏离;
- e) 试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

煤中锆的测定方法

GB/T 8207—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

<http://www.gb168.cn>

电话:(010)51299090、68522006

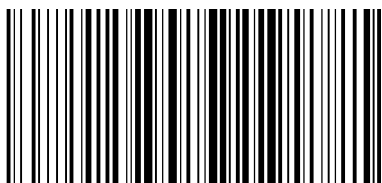
2008年3月第一版

*

书号:155066·1-30829

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68522006



GB/T 8207-2007