

ICS 73.040
D 21



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

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。

煤中氟的测定方法

Determination of fluorine in coal

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)2.2101 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。

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。

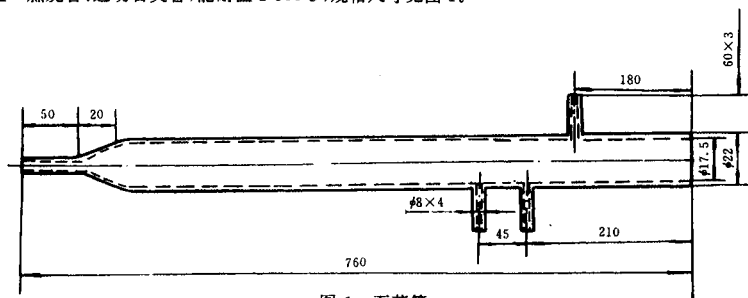


图 1 石英管

4.4.3 冷凝管：球形，规格尺寸见图 2。

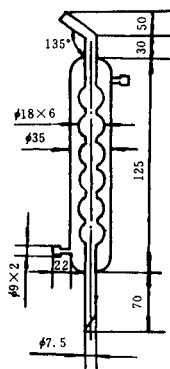


图 2 冷凝管

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。

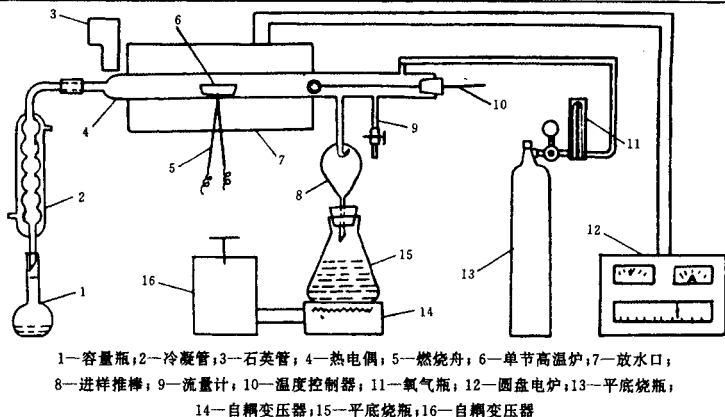


图3 高温燃烧-水解装置示意图

5.2 操作步骤

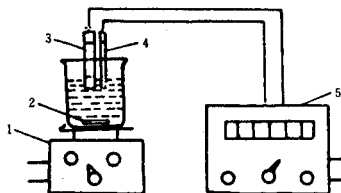
称取空气干燥煤样 $0.5(\pm 0.0002)$ g 和 0.5 g 石英砂(3.2)放在燃烧舟(4.2)里混合,再用适量石英砂铺盖在上面。将 100 mL 容量瓶放在冷凝管下端接收冷凝液。取下进样推棒,把燃烧舟放入管内,插入进样推棒,塞紧橡皮塞。将瓷舟前端推到预先测好的低温区(约 300°C),为了防止煤样爆燃,此后在 15 min 内分三段把燃烧舟推到恒温区。拔出进样推棒以免熔化。燃烧舟在恒温区继续停留 15 min。在整个操作过程中,调节烧瓶内水的蒸发量,以控制收集的冷凝液体积。前 15 min,每分钟收集约 3 mL,后 15 min,每分钟收集约 2.5 mL。最后总体积应控制在 85 mL 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 10 mL 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,在单对数座标纸上作图。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。