

前 言

本标准修改采用 ISO 157:1996(E)《煤 煤中形态硫的测定》。

本标准根据 ISO 157:1996(E)重新起草,主要差异如下:

——本标准 3.3.4 和 3.3.5 用烧杯和表面皿代替 ISO 157 4.3.3 和 4.3.2 锥形瓶和指形冷凝器作为提取煤样中硫酸盐硫和硫化铁硫的器具;

——删除了 ISO 157:1996 4.4.3 关于测定硫化铁硫的分光光度法。

本标准所对应的国际标准 ISO 157 中引用了 8 个国际标准,其中的 ISO 334:1993,ISO 351:1995 与本标准所引用的国家标准 GB/T 214 对应,所以不再引用。其余 6 个:ISO 331:1983,ISO 1015:1992,ISO 1170:1977,ISO 1988:1975,ISO 5068:1983,ISO 5069-2:1983 与本标准中的内容没有对应关系,所以不予引用。

本标准是对 GB/T 215—1996《煤中各种形态硫的测定方法》的修订。本标准与 GB/T 215—1996 相比主要变化为:

——删除了本标准中列出的没有用的试剂(1996 版 3.2.1);

——增加了本标准 1996 版没有列出的一种试验器皿(3.3.6);

——修改了前版中的一个印刷错误(1996 版 4.1.4.4);

——合并了前版中公式(3)和公式(4)(1996 版 4.2.5,本版 4.2.5)。

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。

本标准主要起草人:杨华玉、史明志、张传智。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 215—63,GB 215—82,GB/T 215—1996。

煤中各种形态硫的测定方法

1 范围

本标准规定了煤中硫酸盐硫、硫化铁硫测定用的试剂和材料、仪器设备、测定步骤、结果计算及精密度和有机硫的计算方法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

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 214 煤中全硫的测定方法(GB/T 214—1996, eqv ISO 334:1992)

3 硫酸盐硫的测定

3.1 方法提要

用稀盐酸煮沸煤样，浸取煤中硫酸盐并使其生成硫酸钡沉淀，根据硫酸钡的质量，计算煤中硫酸盐硫含量。

3.2 试剂和材料

3.2.1 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=5\text{ mol/L}$ ，取 417 mL 盐酸(GB/T 622)，加水稀释至 1 L，摇匀备用。

3.2.2 氨水溶液(GB/T 631)：体积比为 1+1。

3.2.3 氯化钡溶液：100 g/L，称取氯化钡(GB/T 652)10 g，溶于 100 mL 水中。

3.2.4 过氧化氢(GB/T 6684)。

3.2.5 硫氰酸钾溶液：20 g/L，称取 2 g 硫氰酸钾(GB/T 648)溶于 100 mL 水中。

3.2.6 硝酸银溶液：10 g/L，称取 1 g 硝酸银(GB/T 670)溶于 100 mL 水中，并滴加数滴硝酸(GB/T 626)，混匀，储于棕色瓶中。

3.2.7 乙醇(GB/T 679)：95%以上。

3.2.8 甲基橙溶液：2 g/L，称取 0.2 g 甲基橙(HG/T 3-3089)溶于 100 mL 水中。

3.2.9 铝粉：分析纯。

3.2.10 锌粉：分析纯。

3.2.11 滤纸：慢速定性滤纸和慢速定量滤纸。

3.3 仪器设备

3.3.1 分析天平：感量为 0.1 mg。

3.3.2 马弗炉：能升温到 900℃并可调节温度，通风良好。

3.3.3 电热板或沙浴：温度可调。

3.3.4 烧杯：容量(250~300) mL。

3.3.5 表面皿：直径 100 mm。

3.3.6 瓷坩埚：光滑，容量(10~20) mL。

3.4 测定步骤

3.4.1 准确称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样(1±0.1) g(称准到 0.000 2 g)，放入烧杯(3.3.4)中，加入(0.5~1) mL 乙醇(3.2.7)润湿，然后加入 50 mL 盐酸溶液(3.2.1)，盖上表面皿(3.3.5)，摇

匀,在电热板上加热,微沸 30 min。

3.4.2 稍冷后,先用倾泻法通过慢速定性滤纸过滤,用热水洗煤样数次,然后将煤样全部转移到滤纸上,并用热水洗到无铁离子为止[用硫氰酸钾溶液(3.2.5)检查,如溶液无色,说明无铁离子]。过滤时如有煤粉穿过滤纸,则重新过滤,如滤液呈黄色,需加入 0.1 g 铝粉(3.2.9)或锌粉(3.2.10),微热使黄色消失后再过滤,用水洗到无氯离子为止[用硝酸银溶液(3.2.6)检查,如溶液不浑浊,说明无氯离子]。过滤毕,将煤样与滤纸一起叠好后放入原烧杯中,供测定硫化铁硫用。

3.4.3 向滤液中加入(2~3)滴甲基橙指示剂(3.2.8),用氨水(3.2.2)中和至微碱性(溶液呈黄色),再加盐酸调至溶液成微酸性(溶液呈红色),再过量 2 mL,加热到沸腾,在不断搅拌下滴加 10%氯化钡溶液(3.2.3)10 mL,放在电热板上或沙浴上微沸 2 h 或放置过夜,最后保持溶液的体积在 200 mL 左右。

3.4.4 用慢速定量滤纸过滤,并用热水洗到无氯离子为止。

3.4.5 将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,先在低温下灰化滤纸,然后在温度(800~850)°C 马弗炉中灼烧 40 min。取出坩埚,在空气中稍稍冷却后,放入干燥器中冷却至室温,称量。

3.4.6 按照 3.4.1~3.4.5 规定的步骤(不加煤样),进行空白测定,取两次测定的平均值作为空白值。

3.5 结果计算

空气干燥煤样中硫酸盐硫的质量分数 $S_{s,ad}(\%)$ 按公式(1)计算:

$$S_{s,ad} = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.1374}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——煤样测定的硫酸钡质量,单位为克(g);

m_0 ——空白测定的硫酸钡质量,单位为克(g);

m ——煤样质量,单位为克(g);

0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数。

3.6 方法精密度

硫酸盐硫测定的重复性限和再现性临界差如表 1 规定:

表 1 方法精密度

重复性限($S_{s,ad}$)/%	再现性临界差($S_{s,d}$)/%
0.03	0.10

4 硫化铁硫的测定

4.1 方法 A——氧化法

4.1.1 方法提要

用盐酸浸取煤中非硫化铁中的铁,浸取后的煤样用稀硝酸浸取,以重铬酸钾滴定硝酸浸取液中的铁,再以铁的质量计算煤中硫化铁硫含量。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 硝酸溶液(GB/T 626):体积比为 1+7。

4.1.2.2 氨水溶液(GB/T 631):体积比为 1+1。

4.1.2.3 过氧化氢(GB/T 6684)。

4.1.2.4 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=5 \text{ mol/L}$,取 417 mL 盐酸(GB/T 622)加水稀释至 1 L,摇匀备用。

4.1.2.5 硫酸-磷酸混合液:量取 150 mL 硫酸(GB 625)(相对密度 1.84)和 150 mL 磷酸(GB/T 1282)小心混合,将此混合液倒入 700 mL 水中,混匀,备用。

4.1.2.6 二氯化锡溶液:100 g/L。

称取 10 g 二氯化锡(GB/T 638)溶于 50 mL 浓盐酸(GB/T 622)中,加水稀释到 100 mL(用时现配)。

4.1.2.7 氯化汞饱和溶液:称取 80 g 氯化汞(HG/T 3468)溶于 1 000 mL 水中。

4.1.2.8 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.05$ mol/L。

准确称取预先在 150℃ 下干燥至质量恒定的优级纯重铬酸钾(GB/T 642)2.451 8 g,溶于少量水中。溶液移入 1 L 容量瓶中,用水稀释到刻度。

4.1.2.9 二苯胺磺酸钠指示剂:2 g/L。

称取 0.2 g 二苯胺磺酸钠(HG 3-621)溶于 100 mL 水中,储于棕色瓶中备用。

4.1.2.10 硫氰酸钾:20 g/L。

称取 2 g 硫氰酸钾(GB/T 648)溶于 100 mL 水中。

4.1.2.11 滤纸:慢速和快速定性滤纸。

4.1.3 仪器设备

4.1.3.1 干燥箱:能保持温度(150±5)℃。

4.1.3.2 表面皿:直径 100 mm。

4.1.3.3 烧杯:容量(250~300) mL。

4.1.4 测定步骤

4.1.4.1 在盐酸浸取的煤样(3.4.2)中加入 50 mL 硝酸溶液(4.1.2.1),盖上表面皿(4.1.3.2),煮沸 30 min,用水冲洗表面皿,用慢速定性滤纸过滤,并用热水洗到无铁离子为止[用硫氰酸钾溶液(4.1.2.10)检查]。

4.1.4.2 在滤液中加入 2 mL 过氧化氢(4.1.2.3),煮沸约 5 min,以消除由于煤样分解产生的颜色(对于煤化程度低的煤种,可多加过氧化氢直至棕色消失)。

4.1.4.3 在煮沸的溶液中加入氨水溶液(4.1.2.2)至出现氢氧化铁沉淀,待沉淀完全时,再加 2 mL。将溶液煮沸,用快速定性滤纸过滤,用热水冲洗沉淀和烧杯壁(1~2)次。穿破滤纸,用热水把沉淀洗到原烧杯中,把沉淀转移到滤纸中,并用 10 mL 盐酸溶液(4.1.2.4)冲洗滤纸四周,以溶下滤纸上痕量铁,再用热水洗涤滤纸数次至无铁离子为止。

4.1.4.4 盖上表面皿,将溶液加热到沸腾,至溶液体积约为(20~30) mL,在不断搅拌下,滴加二氯化锡溶液(4.1.2.6)直到黄色消失并多加 2 滴,迅速冷却后,用水冲洗表面皿和烧杯壁,加入 10 mL 氯化汞饱和溶液(4.1.2.7)直到白色丝状的氯化亚汞沉淀形成。放置片刻,用水稀释到 100 mL,加入 15 mL 硫酸-磷酸混合液(4.1.2.5)和 5 滴二苯胺磺酸钠指示剂(4.1.2.9),用重铬酸钾标准溶液(4.1.2.8)滴定,直到溶液呈稳定的紫色,记下消耗的标准溶液体积。

4.1.4.5 按照 4.1.4.1~4.1.4.4 规定的步骤(不加煤样),进行空白测定,取两次测定的平均值作为空白值。

4.1.5 结果计算

空气干燥煤样中硫化铁硫的质量分数 $S_{p,ad}(\%)$ 按公式(2)计算:

$$S_{p,ad} = \frac{(V_1 - V_0) \times c}{m} \times 0.05585 \times 1.148 \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_1 ——煤样测定时重铬酸钾标准溶液用量,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白测定时重铬酸钾标准溶液用量,单位为毫升(mL);

c ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.055 85——铁的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

1.148——由铁换算成硫化铁硫的系数;

m ——煤样质量,单位为克(g)。

4.2 方法 B——原子吸收分光光度法

4.2.1 方法提要

用盐酸浸取煤中非硫化铁中的铁,浸取后的煤样用稀硝酸浸取,以原子吸收分光光度法测定硝酸浸取液中的铁,再以铁的质量计算煤中硫化铁硫的含量。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 硝酸溶液(GB/T 626):体积比为 1+7。

4.2.2.2 硝酸溶液(GB/T 626):体积比为 1+1。

4.2.2.3 铁标准储备溶液:1 mg/mL。

称取 1.000 0 g(称准到 0.000 2 g)高纯铁(99.99%)于 300 mL 烧杯中,加 50 mL 硝酸(4.2.2.2),置于电热板上缓缓加热至溶解完全,然后冷至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀转入塑料瓶中。

4.2.2.4 铁标准工作溶液:200 μg/mL。

准确吸取铁标准储备溶液(4.2.2.3)100 mL 于 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀转入塑料瓶中。

4.2.2.5 硫氰酸钾溶液:20 g/L。

称 2 g 硫氰酸钾(GB/T 648)溶于 100 mL 水中。

4.2.2.6 滤纸:慢速定性滤纸。

4.2.3 仪器设备

4.2.3.1 原子吸收分光光度计。

4.2.3.2 光源:铁元素空心阴极灯。

4.2.3.3 电热板:温度可调。

4.2.3.4 容量瓶:容量 200 mL 和 100 mL。

4.2.3.5 烧杯:容量(250~300) mL。

4.2.3.6 表面皿:直径 100 mm。

4.2.4 测定步骤

4.2.4.1 样品母液的制备

在盐酸浸过的煤样(3.4.2)中加入 50 mL 硝酸溶液(4.2.2.1),盖上表面皿,置于电热板上加热煮沸 30 min 后,用慢速定性滤纸过滤于 200 mL 容量瓶中,用热水洗到无铁离子为止[用硫氰酸钾溶液(4.2.2.5)检查],冷至室温后加水至刻度,摇匀。

4.2.4.2 待测样品溶液的制备

用移液管从上述母液中准确吸取 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 2 mL 硝酸溶液(4.2.2.2),用水稀释到刻度,摇匀。

4.2.4.3 空白溶液的制备

按照 4.2.4.1~4.2.4.2 规定的步骤(不加煤样),制备空白溶液。

4.2.4.4 标准系列溶液的制备

用单标记移液管吸取铁标准工作溶液(4.2.2.4)0 mL,1.0 mL,2.0 mL,3.0 mL,4.0 mL,5.0 mL 分别置于 200 mL 容量瓶中,加 4 mL 硝酸溶液(4.2.2.2),加水稀释到刻度,摇匀。此标准系列的铁的浓度为(0,1,2,3,4,5) μg/mL¹⁾。

1) 标准系列的间隔可根据所用仪器的性能和工作曲线线性关系增大或减小。

4.2.4.5 仪器工作条件的确定

除表 2 所规定的铁的分析波长和所使用的火焰气体外,仪器的其他参数——灯电流、通带宽度、燃烧器高度、燃助比等应调至最佳值。

表 2 测定铁使用的条件

元 素	分析线波长	火焰气体
Fe	248.3 nm	空气/乙炔

4.2.4.6 铁的测定

按确定的仪器工作条件,分别测定样品溶液(4.2.4.2),空白溶液(4.2.4.3)和标准系列溶液(4.2.4.4)的吸光度。

以标准系列中铁的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,以相应溶液的吸光度为纵坐标,绘制铁的工作曲线。

根据样品溶液和空白溶液的吸光度,从工作曲线查出铁的浓度。

4.2.5 结果计算

空气干燥煤样中硫化铁硫的质量分数 $S_{p,ad}$ (%)按公式(3)计算:

$$S_{p,ad} = \frac{c_1 - c_0}{m \times V} \times 1.148 \times 2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$S_{p,ad}$ ——空气干燥煤样中硫化铁硫的质量分数,单位为百分数(%);

c_1 ——待测样品溶液中铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——空白溶液中铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

m ——煤样质量,单位为克(g);

V ——分取的样品母液的体积,单位为毫升(mL);

1.148——由铁换算成硫化铁硫的系数。

4.3 方法精密度

硫化铁硫测定的重复性限和再现性临界差如表 3 规定。

表 3 方法精密度

硫化铁硫的质量分数/%	重复性限($S_{p,ad}$)/%	再现性临界差($S_{p,d}$)/%
<1.00	0.05	0.10
1.00~4.00	0.10	0.20
>4.00	0.20	0.30

5 有机硫的计算

$$S_{o,ad} = S_{t,ad} - (S_{s,ad} + S_{p,ad}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$S_{o,ad}$ ——空气干燥煤样中有机硫含量,单位为百分数(%);

$S_{t,ad}$ ——空气干燥煤样中全硫含量(按 GB/T 214 测定),单位为百分数(%);

$S_{s,ad}$ ——空气干燥煤样中硫酸盐硫含量,单位为百分数(%);

$S_{p,ad}$ ——空气干燥煤样中硫化铁硫含量,单位为百分数(%).

6 试验报告应包含下列信息:

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