

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2087—2008

煤中氯含量的测定 高效液相色谱法

Determination of chlorine in coal—High performance liquid chromatography

2008-04-29 发布

2008-11-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：蔡泓、陈伟、杨俊、杨卫国、孙良娟。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

煤中氯含量的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了煤中氯含量测定的高效液相色谱法。
本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中氯含量的测定。

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 474 煤样的制备方法
GB/T 475 商品煤样采取方法

3 方法提要

煤样由氧弹燃烧分解,将煤中所含的氯吸收入碱性试剂后转化为 Cl^- ,样品吸收液用配有紫外检测器的高效液相色谱仪测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为新制的二次重蒸馏水(电导率低于 $5.5 \times 10^{-6} \text{ s/m}$)。

- 4.1 碳酸铵。
- 4.2 碳酸铵溶液(0.01 mol/L):称取碳酸铵 0.960 8 g,加水溶解并定容到 1 000 mL。
- 4.3 乙腈:高效液相色谱级。
- 4.4 氢氧化钠。
- 4.5 氢氧化钠溶液(10 mol/L):称取氢氧化钠 40 g,加水溶解并定容到 100 mL,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜备用。
- 4.6 氢氧化钠溶液(1 mol/L):称取氢氧化钠 4 g,加水溶解并定容到 100 mL,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜备用。
- 4.7 二氯化钙。
- 4.8 氧气(纯度 99.5%):不含可燃成分。
- 4.9 离子色谱流动相添加剂(Agilent 公司提供)。
- 4.10 氯化钠:优级纯,于 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h,冷却后贮于密闭容器中备用。
- 4.11 氯化钠标准储备溶液:准确称取氯化钠(4.10)0.164 9 g,溶于少量水中,再转入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液的氯离子浓度为 1.00 mg/mL。
- 4.12 氯化钠标准工作溶液:移取 10 mL 1.00 mg/mL 的标准储备液(4.11)到 100 mL 的容量瓶中,定容到刻度,摇匀,此溶液的氯离子浓度为 0.100 mg/mL。
- 4.13 流动相的制备:移取 810 mL 的二次重蒸馏水加盖抽真空 15 min,加 50 mL 流动相添加剂(4.9),抽真空 5 min,加入 140 mL 的乙腈(4.3),一边抽真空一边用氢氧化钠溶液(4.5)调 pH 至 7.0,再用氢氧化钠溶液(4.6)调 pH 至 8.6 ± 0.1 ,继续抽真空 15 min。

5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器。

SN/T 2087—2008

- 5.2 离心机:4 000 r/min。
- 5.3 pH 计:准确至 0.1 单位的精度。
- 5.4 恒温弹式热量计,配氧弹。
- 5.5 分析天平:感量 0.1 mg。

6 试样

- 6.1 试样的采取按 GB/T 475 执行。
- 6.2 试样应制备为粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样,制备和保存按 GB/T 474 执行。

7 测定步骤

7.1 样品预处理

准确称取均匀试样约 1 g(精确至 0.000 1 g),置于燃烧皿中,往氧弹中加入 5 mL 碳酸铵溶液(4.2),小心拧紧氧弹盖,将安装完毕的氧弹置入热量计中,缓慢充入 2.8 MPa~3.0 MPa 氧气,按热量计操作程序将样品点燃。燃烧试验结束后,取出氧弹,在不少于 1 min 的时间内匀速将压力缓慢地释放。开启氧弹,用一束细热水充分清洗氧弹内各部分、放气阀、燃烧皿内外和燃烧残渣。把全部洗液收集在一个烧杯中(体积控制在约 80 mL),过滤于 100 mL 容量瓶,用水定容至刻度,摇匀。移取试液 1 mL,4 000 r/min 离心 10min,过 0.45 μm 滤膜,供液相色谱测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱:离子色谱柱,Asabipak ODP-50 4.6 mm×125 mm(i. d),粒度 5 μm 或相当者。
- b) 流动相:乙腈+水(15+85)。
- c) 流动相的平衡:配制好的流动相按表 1 进行平衡(流动相前端接上水和二氧化碳吸附装置图,参见附录 A)。每日分析之前需用流动相活化色谱柱 3 h~4 h,使其基线平稳,在不影响基线平稳的前提下,流动相可循环使用。建议每次使用完毕,不要停泵,保持低流速冲洗色谱柱,使系统始终处于平衡状态。

表 1 流动相平衡时间

流速/(mL/min)	保持时间/h
1.5	0~8.5
1.2	8.5~10.5
1.0	10.5~14.0
0.9	14.0~16.0
0.8	>16

- d) 流速:1.0 mL/min。
- e) 检测波长:266 nm。
- f) 柱温:40℃。
- g) 进样量:20 μL。

7.2.2 色谱测定

根据样液中被测物含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定,标准工作溶液和待测样液中氯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。以 Cl⁻ 的保留时间定性,峰面积外标法定量。标准品的色谱图参见附录 B。

7.2.3 空白试验

不加样品,按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

按式(1)计算试样中氯含量,计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{A \times C \times V \times 100}{A_s \times m \times 1\,000 \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X——空气干基煤中氯含量, %;
- A——样液中 Cl⁻ 峰面积;
- A_s——标准工作液中 Cl⁻ 峰面积;
- C——标准工作液中 Cl⁻ 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m——最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

9 检测低限、回收率和精密度

9.1 检测低限

本标准测定煤中氯的检测低限(LOQ)为 0.002%(S/N=10)。

9.2 回收率

- 在氯含量为 0.010±0.002(%)时,回收率为 82.0%~105.0%;
- 在氯含量为 0.057±0.003(%)时,回收率为 86.0%~105.3%;
- 在氯含量为 0.110±0.006(%)时,回收率为 86.4%~102.7%。

9.3 精密度

煤中氯测定结果的重复性和再现性如表 2 规定。

表 2 重复性 *r* 和再现性 *R*

重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
$s_r = 0.053\ 2M$	$s_R = 0.039\ 7M^{0.84}$
注: <i>M</i> 为质量分数(%)。	

附录 A
(资料性附录)
水和二氧化碳吸附装置

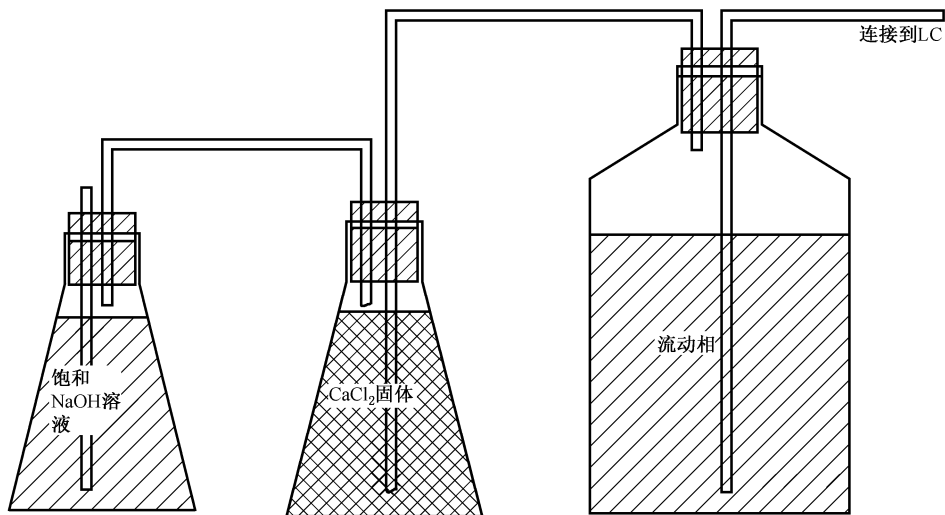
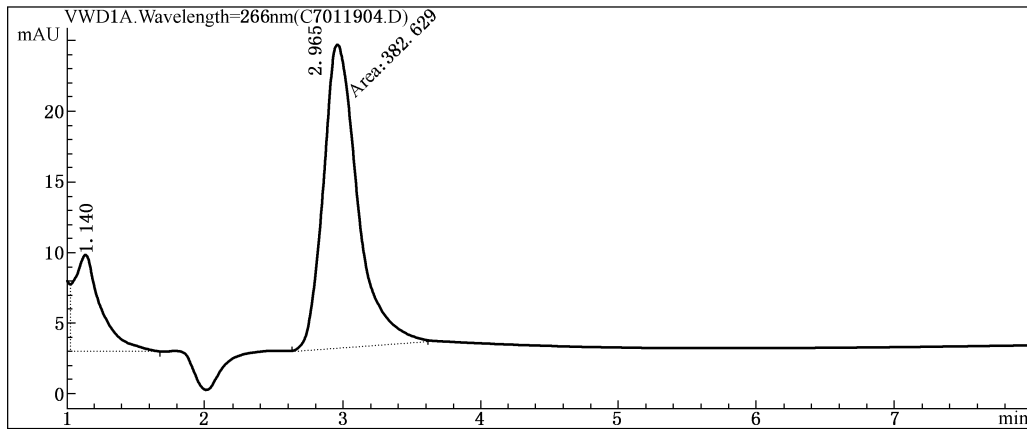


图 A.1 水和二氧化碳吸附装置图

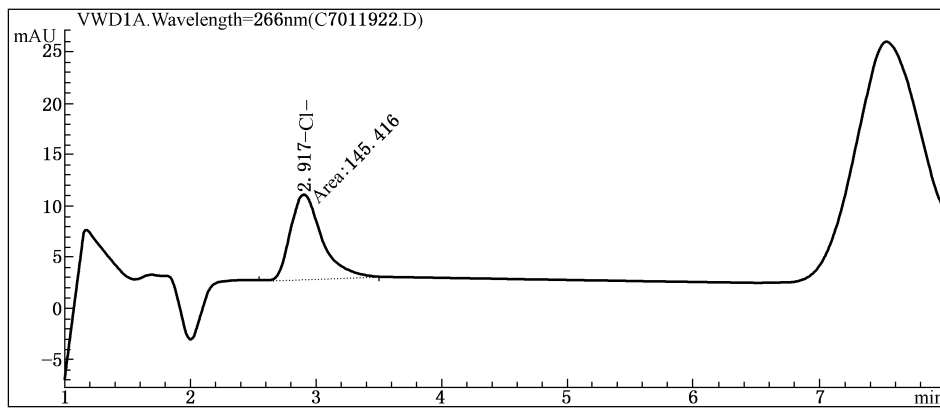
附录 B
(资料性附录)
标准品色谱图

B.1 标准品色谱图(见图 B.1~图 B.2)



氯离子保留时间(Rt 2.965 min)

图 B.1 Cl⁻ (10 μg/mL) 标准溶液液相色谱图



氯离子保留时间(Rt 2.917 min)

图 B.2 煤标准样品(Cl⁻含量 0.11%)液相色谱图

版权所有 · 禁止翻制、电子传阅、发售

SN/T 2087—2008

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
煤中氯含量的测定 高效液相色谱法
SN/T 2087—2008

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字

2008年7月第一版 2008年7月第一次印刷

印数 1—2 000

*

书号: 155066 · 2-18933 定价 8.00 元



SN/T 2087-2008