

前 言

本标准对应于 ISO 622:1981《固体矿物燃料 磷含量的测定 还原磷钼酸盐光度法》(英文版)。
本标准与 ISO 622 的一致性程度为非等效,主要差异如下:

——样品分解方法中,删除了湿氧化法,只采用干氧化法。

——增加了直接称取煤样质量,再灰化处理的方法。

本标准代替 GB/T 216—1996《煤中磷的测定方法》。

本标准与 GB/T 216—1996 相比主要变化为:

——取消了附录 A“盐酸-高氯酸分解灰样法”1996 年版的附录 A。

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,云南煤田地勘公司 143 队。

本标准主要起草人:张克芮、马尊美。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

GB 216—63,GB 216—82,GB/T 216—1996。

煤 中 磷 的 测 定 方 法

1 范围

本标准规定了煤中磷测定的方法提要、试剂、仪器设备、测定步骤、结果表达及精密度。
本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤和焦炭。

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 212 煤的工业分析方法(GB/T 212—2001, eqv ISO 1171:1997)

3 方法提要

煤样灰化后用氢氟酸-硫酸分解，脱除二氧化硅，然后加入钼酸铵和抗坏血酸，生成磷钼蓝后，用分光光度计测定吸光度。

4 试剂

4.1 氢氟酸(GB/T 620):40%(质量分数)。

4.2 硫酸溶液: $c(1/2H_2SO_4)=10\text{ mol/L}$,量取浓硫酸(GB/T 625)278 mL缓慢加入适量水中,边加边搅拌,然后用水稀释至1 000 mL。

4.3 硫酸溶液: $c(1/2H_2SO_4)=7.2\text{ mol/L}$,量取浓硫酸200 mL,缓慢加入适量水中,边加边搅拌,然后用水稀释至1 000 mL。

4.4 钼酸铵-硫酸溶液:将17.2 g钼酸铵(GB/T 657)溶解在适量硫酸溶液(4.3)中,并用硫酸溶液(4.3)稀释至1 000 mL。

4.5 抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸5 g,溶于100 mL水中,现用现配。

4.6 酒石酸锑钾溶液:称取酒石酸锑钾0.34 g溶于250 mL水中。

4.7 混合溶液:往35 mL钼酸铵-硫酸溶液(4.4)中加10 mL抗坏血酸溶液(4.5)及5 mL酒石酸锑钾溶液(4.6),混匀,使用时配制。

4.8 磷标准储备溶液(0.1 mg/mL):准确称取在110℃下干燥1 h的优级纯磷酸二氢钾(GB/T 1274)0.439 2 g溶于水中,并用水稀释至1 000 mL。

4.9 磷标准工作溶液(0.01 mg/mL):取10.0 mL磷标准储备溶液(4.8)用水稀释至100 mL,使用时配制。

5 仪器设备

5.1 分析天平:感量0.1 mg。

5.2 马弗炉:带有调温装置和烟囱,能保持温度 $(815\pm 10)^\circ\text{C}$ 。

5.3 分光光度计或光电比色计。

5.4 铂或聚四氟乙烯坩埚:容量为25 mL~30 mL。

5.5 容量瓶:50 mL,100 mL和1 000 mL。

5.6 电热板:温度可调。

6 测定方法

6.1 A法(称取灰样法)

6.1.1 试样处理

6.1.1.1 煤样灰化:按 GB/T 212 中规定的慢速法灰化煤样,然后研细到全部通过 0.1 mm 筛。

6.1.1.2 灰的酸解:准确称取灰样 0.05 g~0.1 g(称准至 0.000 2 g)于聚四氟乙烯(或铂)坩埚中,加硫酸(4.2)2 mL,氢氟酸(4.1)5 mL,放在电热板上缓慢加热蒸发(温度约 100℃)直到氢氟酸白烟冒尽。冷却,再加硫酸(4.2)0.5 mL,升高温度继续加热蒸发,直至冒硫酸白烟(但不要干涸)。冷却,加数滴冷水并摇动,然后再加 20 mL 热水,继续加热至近沸。用水将坩埚内容物洗入 100 mL 容量瓶中并将坩埚洗净,冷至室温,用水稀释至刻度,混匀,澄清后备用。

6.1.2 样品空白溶液的制备

分解一批样品应同时制备一个样品空白溶液,制备方法同 6.1.1.2,但不加灰样。

6.1.3 测定步骤

6.1.3.1 工作曲线的绘制:分别吸取磷标准工作溶液(4.9)0 mL,1.0 mL,2.0 mL,3.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入混合溶液(4.7)5 mL,用水稀释至刻度,混匀,于室温(高于 10℃)下放置 1 h,然后移入 10 mm~30 mm 的比色皿内。在分光光度计(或比色计)上,用波长 650 nm(或相当于 650 nm 的滤光片),以标准空白溶液作参比,测其吸光度。以磷含量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

6.1.3.2 测定:吸取酸解后的澄清溶液(6.1.1.2)10 mL¹⁾和空白溶液(6.1.2)10 mL,分别加入至 50 mL 容量瓶中。以下按 6.1.3.1 规定进行,但以样品空白溶液为参比,测定吸光度。

1) 视试样总溶液中磷含量而定,若分取的 10 mL 试液中磷的质量超过 0.030 mg,应少取溶液或减少称样量,计算时作相应的校正。

6.1.4 结果计算

空气干燥煤样中磷的质量分数 $P_{ad}(\%)$ 按式(1)计算:

$$P_{ad} = \frac{m_1}{10m \times V} \times A_{ad} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得所分取试液的磷含量,单位为毫克(mg);

V ——从试液总溶液中所分取的试液体积,单位为毫升(mL);

m ——灰样质量,单位为克(g);

A_{ad} ——空气干燥煤样灰分,单位为百分数(%)。

6.2 B法(称取煤样法)

6.2.1 试样处理

6.2.1.1 煤样灰化:准确称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤样 1 g~0.5 g(使其灰量 0.05 g~0.1 g 左右)于灰皿中,称准至 0.000 2 g。轻轻摇动使其铺平,然后置于马弗炉中,半启炉门从室温缓缓升温到(815±10)℃,并在该温度下灼烧至少 1 h,直至无含碳物。

6.2.1.2 灰的酸解:将灰样(6.2.1.1)全部移入聚四氟乙烯或铂坩埚中,按 6.1.1.2 规定进行酸解。

6.2.2 空白溶液的制备:同 6.1.2。

6.2.3 测定步骤:同 6.1.3。

6.2.4 结果计算

空气干燥煤样中磷的质量分数 $P_{ad}(\%)$ 按式(2)计算:

$$P_{ad} = \frac{10m_1}{mV} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得所分取试液的磷含量,单位为毫克(mg)；

V ——从试液总溶液中所分取的试液体积,单位为毫升(mL)；

m ——空气干燥煤样质量,单位为克(g)。

7 精密度

磷测定的精密度如表 1 规定：

表 1 磷测定的精密度

| 磷的质量分数/% | 重复性限(P_{rd})/% | 再现性临界差(P_d)/% |
|-------------|--------------------|-------------------|
| <0.02 | 0.002(绝对) | 0.004(绝对) |
| ≥ 0.02 | 10%(相对) | 20%(相对) |

8 试验报告

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。