第十篇

配煤煤质分析检测相关技术标准

煤中全水分的测定方法

GB/T 211—1996

1　主题内容与适用范围

本标准规定了测定煤中全水分的 A、B、C、D 四种方法的试剂、仪器设备、操作步骤、结果表达及精密度。

方法 A 适用于各种煤；方法 B 适用于烟煤和无烟煤；方法 C 适用于烟煤和褐煤；方法 D 适用于外在水分高的烟煤和无烟煤。

2　引用标准

GB 474　煤样的制备方法

3　一般要求

3.1　煤样：方法 A、B 和 C 采用粒度小于 6mm 的煤样，煤样量不少于 500g；方法 D 采用粒度小于 13mm 的煤样，煤样量约 2kg。

3.2　煤样的制备：

3.2.1　粒度小于 13mm 煤样按照 GB 474 的第 6.13 条进行制备。

3.2.2　粒度小于 6mm 煤样的制备

3.2.2.1　破碎设备：破碎过程中水分无明显损失的破碎机。

3.2.2.2　制备方法：用九点取样法从破碎到粒度小于 13mm 的煤样中取出约 2 kg，全部放入破碎机中，一次破碎到粒度小于 6mm，用二分器迅速缩分出 500g 煤样，装入密封容器。

3.3　在测定全水分之前，首先应检查煤样容器的密封情况，然后将其表面擦拭干净，用工业天平称准到总质量的 0.1%，并与容器标签所注明的总质量进行核对。如果称出的总质量小于标签上所注明的总质量（不超过 1%），并且能确定煤样在运送过程中没有损失时，应将减少的质量作为煤样在运送过程中的水分损失量，并计算出该量对煤样质量的百分数（M_1），计入煤样全水分。

3.4　称取煤样之前，应将密闭容器中的煤样充分混合至少 1min。

4　方法 A(通氮干燥法)

4.1　方法提要

称取一定量粒度小于 6mm 的煤样,在干燥氮气流中、于 105～110℃下干燥到质量衡定,然后根据煤样的质量损失计算出水分的含量。

4.2　试剂

4.2.1　氮气(GB/T 8979):纯度 99.9%以上。

4.2.2　无水氯化钙:化学纯,粒状。

4.2.3　变色硅胶:工业用品。

4.3　仪器、设备

4.3.1　小空间干燥箱:箱体严密,具有较小的自由空间,有气体进、出口,每小时可换气 15 次以上,能保持温度在 105～110℃范围内。

4.3.2　玻璃称量瓶:直径 70mm,高 35～40mm,并带有严密的磨口盖。

4.3.3　干燥器:内装变色硅胶或粒状无水氯化钙。

4.3.4　分析天平:感量 0.001g。

4.3.5　工业天平:感量 0.1g。

4.3.6　流量计:测量范围 100～1000mL/min。

4.3.7　干燥塔:容量 250mL,内装干燥剂(4.2.3)。

4.4　测定步骤

4.4.1　用预先干燥并称量过(称准至 0.01g)的称量瓶迅速称取粒度小于 6mm 的煤样 10～12g(称准至 0.01g),平摊在称量瓶中。

4.4.2　打开称量瓶盖,放入预先通入干燥氮气并已加热到 105～110℃的干燥箱中,烟煤干燥 1.5h,褐煤和无烟煤干燥 2h。

4.4.3　从干燥箱中取出称量瓶,立即盖上盖,在空气中放置约 5min,然后放入干燥器中,冷却到室温(约 20min),称量(称准到 0.01g)。

4.4.4　进行检查性干燥,每次 30min,直到连续两次干燥煤样质量的减少不超过 0.01g 或质量有所增加为止。在后一种情况下,应采用质量增加前一次的质量作为计算依据。水分在 2%以下时,不必进行检查性干燥。

4.5　结果计算

全水分测定结果按式(1)计算:

$$M_t = \frac{m_1}{m} \times 100 \tag{1}$$

式中　M_t——煤样的全水分，%；

m——煤样的质量，g；

m_1——干燥后煤样减少的质量，g。

报告值修约至小数点后一位。

如果在运送过程中煤样的水分有损失，则按式(2)求出补正后的全水分值。

$$M_t = M_1 + \frac{m_1}{m}(100 - M_1) \tag{2}$$

式中 M_1 是煤样运送过程中的水分损失量(%)。当 M_1 大于 1%时，表明煤样在运送过程中可能受到意外损失，则不可补正。但测得的水分可作为试验室收到煤样的全水分。在报告结果时，应注明‘未经补正水分损失”，并将煤样容器标签和密封情况一并报告。

5　方法 B(空气干燥法)

5.1　方法提要

称取一定量的粒度小于 6mm 的煤样，在空气流中、于 105～110℃下干燥到质量恒定，然后根据煤样的质量损失计算出水分的含量。

5.2　仪器设备

5.2.1　干燥箱：带有自动控温装置和鼓风机，并能保持温度在 105～110℃范围内。

5.2.2　干燥器：同 4.3.3。

5.2.3　玻璃称量瓶：同 4.3.2。

5.2.4　分析天平：同 4.3.4。

5.2.5　工业天平同 4.3.5。

5.3　测定步骤

5.3.1　用预先干燥并称量过(称准至 0.01g)的称量瓶迅速称取粒度小于 6mm 的煤样 10～12g(称准到 0.01g)，平摊在称量瓶中。

5.3.2　打开称量瓶盖，放入预先鼓风并已加热到 105～110℃的干燥箱中，在鼓风条件下、烟煤干燥 2h，无烟煤干燥 3h。

5.3.3　从干燥箱中取出称量瓶，立即盖上盖，在空气中冷却约 5min。然后放入干燥器中，冷却至室温(约 20min)，称量(称准到 0.01g)。

5.3.4　进行检查性干燥，手续同 4.4.4。

5.4　结果计算同 4.5。

6　方法 C(微波干燥法)

6.1　方法提要

称取一定量粒度小于 6mm 的煤样,置于微波炉内。煤中水分子在微波发生器的交变电场作用下,高速振动产生摩擦热,使水分迅速蒸发。根据煤样干燥后的质量损失计算全水分。

6.2　仪器设备

6.2.1　微波干燥水分测定仪

凡符合以下条件的微波干燥水分仪都可使用。

6.2.1.1　微波辐射时间可控;

6.2.1.2　煤样放置区微波辐射均匀;

6.2.1.3　经试验证明测定结果与方法 A 的结果一致。

6.3　测定步骤

6.3.1　按微波干燥水分测定仪说明书进行准备和状态调节。

6.3.2　称取粒度小于 6mm 的煤样 10 ~ 12g(称准到 0.01g),置于预先干燥并称量过的称量瓶中,摊平。

6.3.3　打开称量瓶盖,放入测定仪的旋转盘的规定区内。

6.3.4　关上门,接通电源,仪器按预先设定的程序工作,直到工作程序结束。

6.3.5　打开门,取出称量瓶,盖上盖,立即放入干燥器中,冷却到室温,然后称量(称准到 0.01g)。如果仪器有自动称量装置,则不必取出称量。

6.3.6　按 4.5 计算煤中全水分的百分含量,或从仪器显示器上直接读取全水分的含量。

7　方法 D

7.1　方法提要

7.1.1　一步法:

称取一定量的粒度小于 13mm 的煤样,在空气流中、于 105 ~ 110℃下干燥到质量恒定,然后根据煤样的质量损失计算出全水分的含量。

7.1.2　两步法:

将粒度小于 13mm 的煤样,在温度不高于 50℃的环境下干燥,测定外在水分;再将煤样破碎到粒度小于 6mm,在 105 ~ 110℃下测定内在水分,然后计算出全水分含量。

7.2　仪器、设备

7.2.1　浅盘：由镀锌铁板或铝板等耐热、耐腐蚀材料制成，其规格应能容纳 500g 煤样，且单位面积负荷不超过 1g/cm^2，盘的质量不大于 500g。

7.2.2　其余仪器设备同 5.2。

7.3　测定步骤

7.3.1　一步法：

7.3.1.1　用已知质量的干燥、清洁的浅盘(7.2.1)称取煤样 500g(称准到 0.5g)，并均匀地摊平，然后放入预先鼓风并加热到 105～110℃的干燥箱中。在鼓风的条件下，烟煤干燥 2h，无烟煤干燥 3h。

7.3.1.2　将浅盘取出，趁热称量，称准到 0.5g。

7.3.1.3　进行检查性干燥，每次 30min，直到连续两次干燥煤样质量的减少不超过 0.5g 或质量有所增加为止。在后一种情况下，应采用质量增加前一次的质量作为计算依据。

7.3.1.4　结果计算：同 4.5。

7.3.2　两步法；

7.3.2.1　准确称量全部粒度小于 13mm 的煤样(称准到 0.01%)，平摊在浅盘中，于温度不高于 50℃的环境下干燥到质量恒定(连续干燥 1h 质量变化不大于 0.1%)，称量(称准到 0.01%)。

7.3.2.2　将煤样破碎到粒度小于 6mm，按方法 B 所述测定内咱水分。

7.3.2.3　按式(3)计算煤中全水分百分含量；

$$M_t = M_f + \frac{100 - M_f}{100} \times M_{inh} \tag{3}$$

式中　M_f——煤样的外在水分，%；

M_{inh}——煤样的内在水分，%。

8　精密度

两次重复测定结果的差值不得超过下表的规定：

全水分，%	重复性，%
<10	0.4
≥10	0.5

煤的工业分析方法

GB/T 212—2001

1　范　　围

本标准规定了煤的水分、灰分和挥发分的测定方法和固定碳的计算方法。

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 218　煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法（eqv ISO 925）

GB/T 7560　煤中矿物质的测定方法（neq ISO 602）

3　水分的测定

本标准规定了煤的两种水分测定方法。其中方法 A 适用于所有煤种，方法 B 仅适用于烟煤和无烟煤。

在仲裁分析中遇到有用空气干燥煤样水分进行校正以及基的换算时，应用方法 A 测定空气干燥煤样的水分。

3.1　方法 A（通氮干燥法）

3.1.1　方法提要

称取一定量的空气干燥煤样，置于 105～110℃干燥箱中，在干燥氮气流中干燥到质量恒定。然后根据煤样的质量损失计算出水分的质量分数。

3.1.2　试剂

3.1.2.1　氮气：纯度 99.9%，含氧量小于 0.01%。

3.1.2.2　无水氯化钙（HGB 3208）：化学纯，粒状。

3.1.2.3　变色硅胶：工业用品。

3.1.3　仪器、设备

3.1.3.1　小空间干燥箱：箱体严密，具有较小的自由空间，有气体进、出口，并带有自动控温装置，能保持温度在 105～110℃范围内。

3.1.3.2　玻璃称量瓶：直径 40mm，高 25mm，并带有严密的磨口盖（见图 1）。

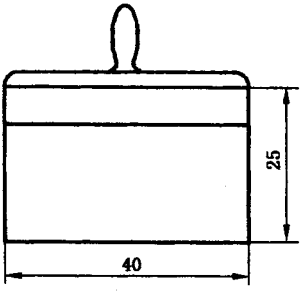


图 1　玻璃称量瓶

3.1.3.3　干燥器：内装变色硅胶或粒状无水氯化钙。

3.1.3.4　干燥塔：容量 250mL，内装干燥剂。

3.1.3.5　流量计：量程为 100～1000mL/min。

3.1.3.6　分析大平：感量 0.1mg。

3.1.4　分析步骤

3.1.4.1　在预先干燥和已称量过的称量瓶内称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样（1±0.1）g，称准至 0.0002g 平摊在称量瓶中。

3.1.4.2　打开称量瓶盖，放入预先通入干燥氮气并已加热到 105～110℃的干燥箱（3.1.3.1）中。烟煤干燥 1.5h，褐煤和无烟煤干燥 2h。

注：在称量瓶放入干燥箱前 10mm 开始通氮气，氮气流量以每小时换气 15 次为准。

3.1.4.3　从干燥箱中取出称量瓶，立即盖上盖，放入干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。

3.1.4.4　进行检查性干燥，每次 30min，直到连续两次干燥煤样质量的减少不超过 0.0010g 或质量增加时为止。在后一种情况下，采用质量增加前一次的质量为计算依据。水分在 2.00%以下时，不必进行检查性干燥。

3.2　方法 B（空气干燥法）

3.2.1　方法提要

称取一定量的空气干燥煤样，置于 105～110℃干燥箱内，于空气流中干燥到质量恒定。根据煤样的质量损失计算出水分的质量分数。

3.2.2　仪器、设备

3.2.2.1　鼓风干燥箱：带有自动控温装置，能保持温度在 105～110℃范围内。

3.2.2.2　玻璃称量瓶：同 3.1.3.2。

3.2.2.3　干燥器：同 3.1.3.3。

3.2.2.4　分析天平：同 3.1.3.6。

3.2.3　分析步骤

3.2.3.1　在预先干燥并已称量过的称量瓶内称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样（1±0.1）g，称准至 0.0002g，平摊在称量瓶中。

3.2.3.2　打开称量瓶盖，放入预先鼓风并已加热到 105～110℃的干燥箱（3.2.2.1）中。在一直鼓风的条件下，烟煤干燥 1h，无烟煤干燥 1～1.5h。

注：预先鼓风是为了使温度均匀。将装有煤样的称量瓶放人干燥箱前 3～5min 就开始鼓风。

3.2.3.3　从干燥箱中取出称量瓶，立即盖上盖，放人干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。

3.2.3.4　进行检查性干燥，每次 30min，直到连续两次干燥煤样的质量减少不超过 0.0010g 或质量增加时为止。在后一种情况下，采用质量增加前一次的质量为计算依据。水分在 2.00%以下时，不必进行检查性干燥。

3.3　结果的计算

空气干燥煤样的水分按式（1）计算：

$$M_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 \qquad (1)$$

式中　M_{ad}——空气干燥煤样的水分，单位为百分数（%）；

m——称取的空气干燥煤样的质量，单位为克（g）；

m_1——煤样干燥后失去的质量，单位为克（g）。

3.4　水分测定的精密度

水分测定的重复性如表 1 规定：

表 1

水分（M_{ad}）/%	重复性限/%
<5.00	0.20
5.00～10.00	0.30
>10.00	0.40

4　灰分的测定

本标准包括两种测定煤中灰分的方法——缓慢灰化法和快速灰化法。缓慢灰化法为仲裁法。

4.1　缓慢灰化法

4.1.1　方法提要

称取一定量的空气干燥煤样，放人马弗炉中，以一定的速度加热到(815 ± 10)℃，灰化并灼烧到质量恒定。以残留物的质量占煤样质量的百分数作为煤样的灰分。

4.1.2　仪器、设备

4.1.2.1　马弗炉　炉膛具有足够的恒温区，能保持温度为(815 ± 10)℃。炉后壁的上部带有直径为(25 ~ 30) mm 的烟囱，下部离炉膛底(20 ~ 30) mm 处有一个插热电偶的小孔，炉门上有一个直径为 20mm 的通气孔。

马弗炉的恒温区应在关闭炉门下测定，并至少每年测定一次。高温计(包括毫伏计和热电偶)至少每年校准一次。

4.1.2.2　灰皿　瓷质，长方形，底长 45mm，底宽 22mm，高 14mm(见图 2)。

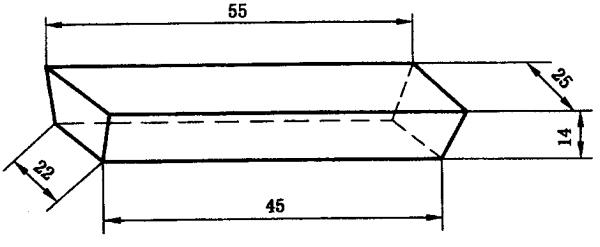


图 2　灰皿

4.1.2.3　干燥器　同 3.1.3.3。

4.1.2.4　分析天平　同 3.1.3.6。

4.1.2.5　耐热瓷板或石棉板。

4.1.3　分析步骤

4.1.3.1　在预先灼烧至质量恒定的灰皿中，称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样(1 ± 0.1) g，称准至 0.0002g，均匀地摊平在灰皿中，使其每平方厘米的质量不超过 0.15g。

4.1.3.2　将灰皿送入炉温不超过 100℃的马弗炉恒温区中，关上炉门并使炉门留有 15mm 左右的缝隙。在不少于 30min 的时间内将炉温缓慢升至 500℃，并在此温度下保持 30min。继续升温到(815 ± 10)℃，并在此温度下灼烧 1h。

4.1.3.3　从炉中取出灰皿，放在耐热瓷板或石棉板上，在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。

4.1.3.4　进行检查性灼烧，每次 20mtn，直到连续两次灼烧后的质量变化不超过 0.0010g 为止。以最后一次灼烧后的质量为计算依据。灰分低于 15.00% 时，不必进行检查性灼烧。

4.2　快速灰化法

本标准包括两种快速灰化法：方法 A 和方法 B。

4.2.1　方法 A

4.2.1.1　方法提要

将装有煤样的灰皿放在预先加热至（815 ± 10）℃的灰分快速测定仪的传送带上，煤样自动送入仪器内完全灰化，然后送出。以残留物的质量占煤样质量的百分数作为煤样的灰分。

4.2.1.2　专用仪器：快速灰分测定仪（见附录 A）

4.2.1.3　分析步骤

a）将快速灰分测定仪预先加热至（815 ± 10）℃。

b）开动传送带并将其传送速度调节到 17mm/min 左右或其他合适的速度。

注：对于新的灰分快速测定仪，应对不同煤种进行与缓慢灰化法的对比试验，根据对比试验结果及煤的灰化情况，调节传送带的传送速度。

c）在预先灼烧至质量恒定的灰皿中，称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样（0.5 ± 0.01）g，称准至 0.0002g，均匀地摊平在灰皿中，使其每平方厘米的质量不超过 0.08g。

d）将盛有煤样的灰皿放在快速灰分测定仪的传送带上，灰皿即自动送入炉中。

e）当灰皿从炉内送出时，取下，放在耐热瓷板或石棉板上，在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温（约 20min）后称量。

4.2.2　方法 B

4.2.2.1　方法提要

将装有煤样的灰皿由炉外逐渐送入预先加热至（815 ± 10）℃的马弗炉中灰化并灼烧至质量恒定。以残留物的质量占煤样质量的百分数作为煤样的灰分。

4.2.2.2　仪器、设备：同 4.1.2。

4.2.2.3　分析步骤

a）在预先灼烧至质量恒定的灰皿中，称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样（1 ± 0.1）g，称准至 0.0002g，均匀地摊平在灰皿中，使其每平方厘米的质量不超过 0.15g。将盛有煤样的灰皿预先分排放在耐热瓷板或石棉板上。

b)将马弗炉加热到 850℃,打开炉门,将放有灰皿的耐热瓷板或石棉板缓慢地推入马弗炉中,先使第一排灰皿中的煤样灰化。待 5～10min 后煤样不再冒烟时,以每分钟不大于 2cm 的速度把其余各排灰皿顺序推入炉内炽热部分(若煤样着火发生爆燃,试验应作废)。

c)关上炉门,在(815±10)℃温度下灼烧 40min。

d)从炉中取出灰皿,放在空气中冷却 5min 左右,移入干燥器中冷却至室温(约 20min)后,称量。

e)进行检查性灼烧,每次 20min,直到连续两次灼烧后的质量变化不超过 0.0010g 为止。以最后一次灼烧后的质量为计算依据。如遇检查性灼烧时结果不稳定,应改用缓慢灰化法重新测定。灰分低于 15.00%时,不必进行检查性灼烧。

4.3　结果的计算

空气干燥煤样的灰分按式(2)计算:

$$A_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 \tag{2}$$

式中　A_{ad}——空气干燥煤样的灰分,单位为百分数(%);

m——称取的空气干燥煤样的质量,单位为克(g);

m_1——灼烧后残留物的质量,单位为克(g)。

4.4　灰分测定的精密度

灰分测定的重复性和再现性如表 2 规定:

表 2

灰分/%	重复性限 A_{ad}/%	再现性临界差 A_d/%
<15.00	0.20	0.30
15.00～30.00	0.30	0.50
>30.00	0.50	0.70

5　挥发分的测定

5.1　方法提要

称取一定量的空气干燥煤样,放在带盖的瓷坩埚中,在(900±10)℃下,隔绝空气加热 7min。以减少的质量占煤样质量的百分数,减去该煤样的水分含量作为煤样的挥发分。

5.2　仪器、设备

5.2.1　挥发分坩埚：带有配合严密盖的瓷坩埚，形状和尺寸如图 3 所示。坩埚总质量为 15 ~ 20g。

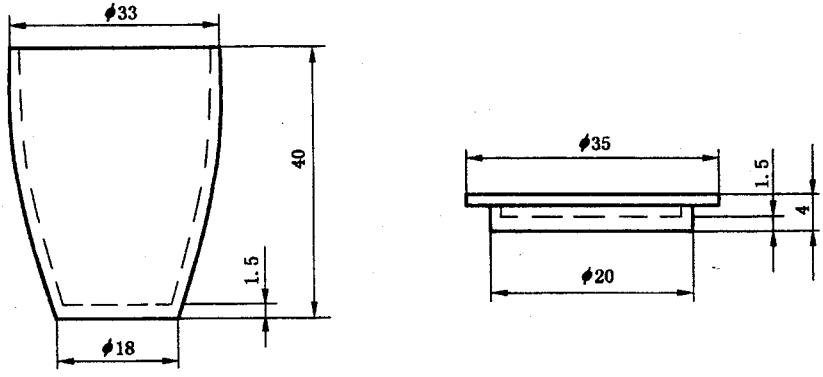


图 3　挥发分坩埚

5.2.2　马弗炉：带有高温计和调温装置，能保持温度在(900 ± 10)℃，并有足够的(900 ± 5)℃的恒温区。炉子的热容量为当起始温度为 920℃时，放入室温下的坩埚架和若干坩埚，关闭炉门后，在 3min 内恢复到(900 ± 10)℃。炉后壁有一个排气孔和一个插热电偶的小孔。小孔位置应使热电偶插入炉内后其热接点在坩埚底和炉底之间，距炉底 20 ~ 30mm 处。

马弗炉的恒温区应在关闭炉门下测定，并至少每年测定一次。高温计(包括毫伏计和热电偶)至少每年校准一次。

5.2.3　坩埚架：用镍铬丝或其他耐热金属丝制成。其规格尺寸以能使所有的坩埚都在马弗炉恒温区内，并且坩埚底部紧邻热电偶热接点上方(见图 4)。

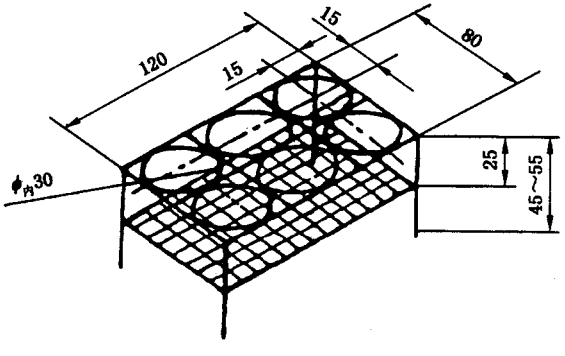


图 4　坩埚架

5.2.4　坩埚架夹(见图 5)。

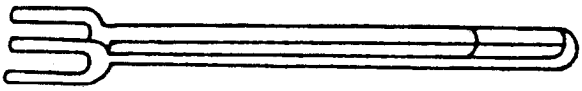


图 5　坩埚架夹

5.2.5　干燥器：同 3.1.3.3。

5.2.6　分析天平：同 3.1.3.6。

5.2.7　压饼机：螺旋式或杠杆式压饼机，能压制直径约 10mm 的煤饼。

5.2.8　秒表。

5.3　分析步骤

5.3.1　在预先于 900℃温度下灼烧至质量恒定的带盖瓷坩埚中，称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样(1 ± 0.01)g(称准至 0.0002g)，然后轻轻振动坩埚，使煤样摊平，盖上盖，放在坩埚架上。

褐煤和长焰煤应预先压饼，并切成约 3mm 的小块。

5.3.2　将马弗炉预先加热至 920℃左右。打开炉门，迅速将放有坩埚的架子送入恒温区，立即关上炉门并计时，准确加热 7min。坩埚及架子放入后，要求炉温在 3min 内恢复至(900 ± 10)℃，此后保持在(900 ± 10)℃，否则此次试验作废。加热时间包括温度恢复时间在内。

5.3.3　从炉中取出坩埚，放在空气中冷却 5min 左右，移入干燥器中冷却至室温(约 20min)后称量。

5.4　焦渣特征分类

测定挥发分所得焦渣的特征，按下列规定加以区分：

(1)粉状——全部是粉末，没有相互粘着的颗粒。

(2)粘着——用手指轻碰即成粉末或基本上是粉末，其中较大的团块轻轻一碰即成粉末。

(3)弱粘结——用手指轻压即成小块。

(4)不熔融粘结——以手指用力压才裂成小块，焦渣上表面无光泽，下表面稍有银白色光泽。

(5)不膨胀熔融粘结——焦渣形成扁平的块，煤粒的界线不易分清，焦渣上表面有明显银白色金属光泽，下表面银白色光泽更明显。

(6)微膨胀熔融粘结——用手指压不碎,焦渣的上、下表面均有银白色金属光泽,但焦渣表面具有较小的膨胀泡(或小气泡)。

(7)膨胀熔融粘结——焦渣上、下表面有银白色金属光泽,明显膨胀,但高度不超过15mm。

(8)强膨胀熔融粘结——焦渣上、下表面有银白色金属光泽,焦渣高度大于15mm。

为了简便起见,通常用上列序号作为各种焦渣特征的代号。

5.5　结果的计算

空气干燥煤样的挥发分按式(3)计算:

$$V_{ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 - M_{ad} \tag{3}$$

式中　V_{ad}——空气干燥煤样的挥发分,单位为百分数(%);

m——空气干燥煤样的质量,单位为克(g);

m_1——煤样加热后减少的质量,单位为克(g);

M_{ad}——空气干燥煤样的水分,单位为百分数(%)。

5.6　挥发分测定的精密度

挥发分测定的重复性和再现性如表3规定:

表3

挥发分/%	重复性限 V_{ad}/%	再现性临界差 V_d/%
<20.00	0.30	0.50
20.00~40.00	0.50	1.00
>40.00	0.80	1.50

6　固定碳的计算

空气干燥基固定碳按式(4)计算:

$$FC_{ad} = 100 - (M_{ad} + A_{ad} + V_{ad}) \tag{4}$$

式中　FC_{ad}——空气干燥基固定碳,单位为百分数(%);

M_{ad}——空气干燥煤样的水分,单位为百分数(%);

A_{ad}——空气干燥煤样的灰分,单位为百分数(%);

V_{ad}——空气干燥煤样的挥发分,单位为百分数(%)。

7　空气干燥基挥发分换算成干燥无灰基挥发分及干燥无矿物质基挥发分

7.1　干燥无灰基挥发分

$$V_{daf} = \frac{V_{ad}}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \times 100 \tag{5}$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳质量分数为 2% ~ 12%时，则：

$$V_{daf} = \frac{V_{ad} - (CO_2)_{ad}}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \times 100 \tag{6}$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳质量分数大于 12%时，则

$$V_{daf} = \frac{V_{ad} - [(CO_2)_{ad} - (CO_2)_{ad(焦渣)}]}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \times 100 \tag{7}$$

式中　V_{daf}——干燥无灰基挥发分，单位为百分数(%)；

$(CO_2)_{ad}$——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳的质量分数(按 GB/T 218 测定)，单位为百分数(%)；

$(CO_2)_{ad(焦渣)}$——焦渣中二氧化碳对煤样量的质量分数，单位为百分数(%)。

7.2　干燥无矿物质基挥发分

$$V_{dmmf} = \frac{V_{ad}}{100 - (M_{ad} + MM_{ad})} \times 100 \tag{8}$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳质量分数为 2% ~ 12%时，则：

$$V_{dmmf} = \frac{V_{ad} - (CO_2)_{ad}}{100 - (M_{ad} + MM_{ad})} \times 100 \tag{9}$$

当空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳质量分数大于 12%时，则

$$V_{dmmf} = \frac{V_{ad} - [(CO_2)_{ad} - (CO_2)_{ad(焦渣)}]}{100 - (M_{ad} + MM_{ad})} \times 100 \tag{10}$$

式中　V_{dmmf}——干燥无矿物质基挥发分，单位为百分数(%)；

MM_{ad}——自气干燥基煤样的矿物质质量分数(按 GB/T 7560 测定)，单位为百分数(%)。

附 录 A
(规范性附录)
快速灰分测定仪

A.1　图 A1 是一种比较适宜的快速灰分测定仪。它由马蹄形管式电炉、传送带和控制仪三部分组成，各部分结果如下：

a)马蹄形管式电炉：炉膛长约 700mm，底宽约 75mm，高约 45mm，两端敞口，轴向倾斜度为 5°左右，其恒温带要求：(815 ± 10)℃部分长约 140mm，750 ~ 825℃部分长约 270mm，出口端温度不高于 100℃。

b)链式自动传送装置(简称传送带)：用耐高温金属制成，传送速度可调。在 1000℃下不变形，不掉皮。

c)控制仪：主要包括温度控制装置和传送带传送速度控制装置。温度控制装置能将炉温自动控制在(815 ± 10)℃；传送带传送速度控制装置能将传送速度控制在 15 ~ 50mm/min 之间。

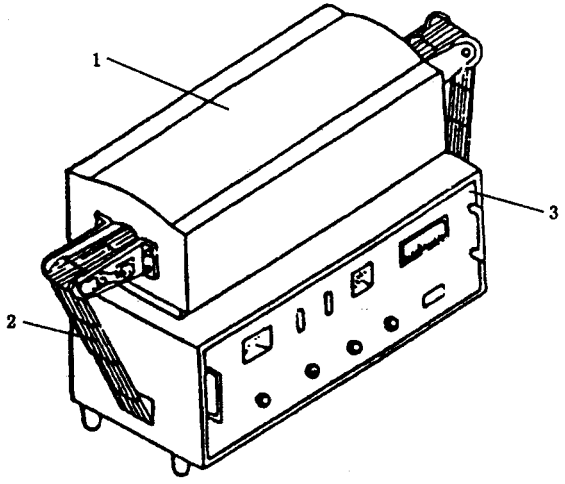


图 A1　快速灰分测定仪

1—管式电炉；2—传送带；3—控制仪

A.2　凡能达到以下要求的其他形式的灰分快速测定仪都可使用：

a)高温炉能加热至(815 ± 10)℃并具有足够长的恒温带；

b)炉内有足够的空气供煤样燃烧；

c)煤样在炉内有足够长的停留时间，以保证灰化完全；

d)能避免或最大限度地减少煤中硫氧化生成的硫氧化物与碳酸盐分解生成的氧化钙接触。

煤的发热量测定方法

GB/T 213—2003

1　范　　围

本标准规定了煤的高位发热量的测定方法和低位发热量的计算方法。

本标准适用于泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤、焦炭及碳质页岩。

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 211　煤中全水分的测定方法

GB/T 212　煤的工业分析方法（GB/T 212—2001，eqv ISO 11722∶1999；eqv ISO 1171∶1997；eqv ISO 562∶1998）

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

GB/T 476　煤的元素分析方法（GB/T 476—2001，eqv ISO 625∶1996；eqv ISO 333∶1996）

GB/T 483　煤炭分析试验方法一般规定

GB/T15460　煤中碳和氢的测定方法　电量－重量法

3　单位和定义

3.1　热量单位　heat unit

热量的单位为焦耳（J）。

1 焦耳（J）= 1 牛顿（N）× 1 米（m）= 1 牛·米（N·m）

发热量测定结果以兆焦每千克（MJ/kg）或焦耳每克（J/g）表示。

3.2　弹筒发热量　bomb calorific value

单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、硝酸和硫酸、液态水以及固态灰时放出的热量称为弹筒发热量。

注：任何物质(包括煤)的燃烧热，随燃烧产物的最终温度而改变，温度越高，燃烧热越低。因此，一个严密的发热量定义，应对燃烧产物的最终温度有所规定(ISO 1928 规定为 25℃)。但在实际发热量测定时，由于具体条件的限制，把燃烧产物的最终温度限定在一个特定的温度或一个很窄的范围内都是不现实的。温度每升高 1K，煤和苯甲酸的燃烧热约降低(0.4J/g～1.3J/g)。当按规定在相近的温度下标定热容量和测定发热量时，温度对燃烧热的影响可近于完全抵消，而无需加以考虑。

3.3　恒容高位发热量　gross calorific value at constant volume

单位质量的试样在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、液态水以及固态灰时放出的热量。

恒容高位发热量即由弹筒发热量减去硝酸生成热和硫酸校正热后得到的发热量。

3.4　恒容低位发热量　net calorific value at constant volume

单位质量的试样在恒容条件下，在过量氧气中燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫，气态水以及固态灰时放出的热量。

恒容低位发热量即由高位发热量减去水(煤中原有的水和煤中氢燃烧生成的水)的气化热后得到的发热量。

3.5　恒压低位发热量　net calorific value at constant pressure

单位质量的试样在恒压条件下，在过量氧气中燃烧，其燃烧产物组成为氧气、氮气、二氧化碳、二氧化硫、气态水以及固态灰时放出的热量。

3.6　热量计的有效热容量　effective heat capacity of the calorimeter

量热系统产生单位温度变化所需的热量(简称热容量)。通常以焦耳每开尔文(J/K)表示。

4　原　　理

4.1　高位发热量

煤的发热量在氧弹热量计中进行测定。一定量的分析试样在氧弹热量计中，在充有过量氧气的氧弹内燃烧，氧弹热量计的热容量通过在相近条件下燃烧一定量的基准量热物苯甲酸来确定，根据试样燃烧前后量热系统产生的温升，并对点火热等附加热进行校正后即可求得试样的弹筒发热量。

从弹筒发热量中扣除硝酸生成热和硫酸校正热(硫酸与二氧化硫形成热之差)即得高位发热量。

4.2　低位发热量

煤的恒容低位发热量和恒压低位发热量可以通过分析试样的高位发热量计算。计算恒容低位发热量需要知道煤样中水分和氢的含量。原则上计算恒压低位发热量还需

知道煤样中氧和氮的含量。

5　试验室条件

——进行发热量测定的试验室，应为单独房间，不得在同一房间内同时进行其他试验项目。

——室温应保持相对稳定，每次测定室温变化不应超过 1℃，室温以不超过 15℃～30℃范围为宜。

——室内应无强烈的空气对流，因此不应有强烈的热源、冷源和风扇等，试验过程中应避免开启门窗。

——试验室最好朝北，以避免阳光照射，否则热量计应放在不受阳光直射的地方。

6　试剂和材料

6.1　氧气(GB 3863)　99.5%纯度，不含可燃成分，不允许使用电解氧。

6.2　氢氧化钠标准溶液　$c(NaOH)\approx0.1mol/L$

称取优级纯氢氧化钠(GB/T 629)48，溶解于 1000mL 经煮沸冷却后的水中，混合均匀，装入塑料瓶或塑料筒内，拧紧盖子。然后用优级纯苯二甲酸氢钾(GB/T 1257)进行标定。

6.3　甲基红指示剂　2g/L。

称取 0.2g 甲基红(HG 3－958－76)，溶解在 100mL 水中。

6.4　苯甲酸　基准量热物质，二等或二等以上，经权威计量机关检定或授权检定并标明标准热值。

6.5　点火丝　直径 0.1mm 左右的铂、铜、镍丝或其他已知热值的金属丝或棉线，如使用棉线，则应选用粗细均匀，不涂蜡的白棉线。各种点火丝点火时放出的热量如下：

铁　丝：6700J/g

镍铬丝：6000J/g

铜　丝：2500J/g

棉　线：17500J/g

6.6　酸洗石棉绒　使用前在 800℃下灼烧 30min。

6.7　擦镜纸　使用前先测出燃烧热：抽取 3 张～4 张纸，团紧，称准质量，放入燃烧皿中，然后按常规方法测定发热量。取 3 次结果的平均值作为擦镜纸热值。

7　仪器设备

7.1　热量计

7.1.1　总则

热量计是由燃烧氧弹、内筒、外筒、搅拌器、温度传感器和试样点火装置、温度测量和控制系统以及水构成。

通用热量计有两种，恒温式和绝热式，它们的量热系统被包围在充满水的双层夹套（外筒）中，它们的差别只在于外筒及附属的自动控温装置，其余部分无明显区别。

无水热量计的内筒、搅拌器和水被一个金属块代替。氧弹为双层金属构成，其中嵌有温度传感器，氧弹本身组成了量热系统。

自动氧弹热量计原则上应按照本标准第7章和第8章中的原理和规定设计和构造，并按照9.3的规定计算分析试样的弹筒发热量和恒容高位发热量。发热量的结果应以焦耳每克（J/g）或兆焦每千克（MJ/kg）单位报出。

自动氧弹热量计在每次试验中必须详细给出规定的参数，打印的或以另外方式记录的各次试验的信息包括温升，冷却校正值（恒温式）、有效热容量、样品质量、点火热和其他附加热；由此进行的所有计算都能人工验证，所用的计算公式应在仪器操作说明书中给出。计算中用到的附加热应清楚地确定，所用的点火热，副反应热的校正应该明确说明。

本标准也允许使用其他氧弹热量计，只要它们的标定条件，标定和发热量测定时条件的相似性，试样质量与氧弹的容积，充氧压力，氧弹中加水量，以及测定的精密度和准确度等方面符合本标准的基本要求均可使用。

热量计的精密度和准确度要求为，测试精密度：5次苯甲酸测试结果的相对标准差不大于0.20%；准确度：标准煤样测试结果与标准值之差都在不确定度范围内，或者用苯甲酸作为样品进行5次发热量测定，其平均值与标准热值之差不超过50J/g。

注：除燃烧不完全的结果外，所有的测试结果不能随意舍弃。

7.1.2　氧弹

由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，需要具备3个主要性能：

a）不受燃烧过程中出现的高温和腐蚀性产物的影响而产生热效应；

b）能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压；

c）试验过程中能保持完全气密。

弹筒容积为250mL～350mL，弹头上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。

新氧弹和新换部件(弹筒、弹头、连接环)的氧弹应经 20.0MPa 的水压试验,证明无问题后方能使用。此外,应经常注意观察与氧弹强度有关的结构,如弹筒和连接环的螺纹、进气阀、出气阀和电极与弹头的连接处等,如发现显著磨损或松动,应进行修理,并经水压试验合格后再用。

氧弹还应定期进行水压试验,每次水压试验后,氧弹的使用时间一般不应超过 2 年。

当使用多个设计制作相同的氧弹时,每一个氧弹都必须作为一个完整的单元使用。氧弹部件的交换使用可能导致发生严重的事故。

7.1.3　内筒

用紫铜、黄铜或不锈钢制成,断面可为椭圆形、菱形或其他适当形状。筒内装水 2000mL ~ 3000mL,以能浸没氧弹(进、出气阀和电极除外)为准。

内筒外面应高度抛光,以减少与外筒间的辐射作用。

7.1.4　外筒

为金属制成的双壁容器,并有上盖。外壁为圆形,内壁形状则依内筒的形状而定;外筒应完全包围内筒,内外筒间应有 10mm ~ 12mm 的间距,外筒底部有绝缘支架,以便放置内筒。

a)恒温式外筒:恒温式热量计配置恒温式外筒。自动控温的外筒在整个试验过程中,外筒水温变化应控制在 ± 0.1K 之内或更低;非自动控温式外筒一静态式外筒,盛满水后其热容量应不小于热量计热容量的 5 倍,以便保持试验过程中外筒温度基本恒定。外筒的热容量应该是:当冷却常数约为 $0.0020min^{-1}$ 时,从试样点火到末期结束时的外筒温度变化小于 0.16K;当冷却常数约为 $0.0030min^{-1}$ 时,此温度变化应小于 0.11K。外筒外面可加绝缘保护层,以减少室温波动的影响。用于外筒的温度计应有 0.1K 的最小分度值。

b)绝热式外筒:绝热式热量计配置绝热式外筒。外筒中装有加热装置,通过自动控温装置,外筒水温能紧密跟踪内筒的温度。外筒的水还应在特制的双层盖中循环。

自动控温装置的灵敏度应能达到使点火前和终点后内筒温度保持稳定(5min 内温度变化平均不超过 0.0005K/min);在一次试验的升温过程中,内外筒间热交换量应不超过 20J。

7.1.5　搅拌器

螺旋桨式或其他形式。转速(400 ~ 600)r/min 为宜,并应保持恒定。搅拌器轴杆与外界应采用有效的隔热措施,以尽量减少量热系统与外界的热交换。搅拌器的搅拌效率应能使热容量标定中由点火到终点的时间不超过 10min,同时又要避免产生过多的搅拌

热(当内、外筒温度和室温一致时,连续搅拌 10min 所产生的热量不应超过 120J)。

7.1.6　量热温度计

用于内筒温度测量的量热温度计至少应有 0.001K 的分辨率,以便能以 0.002K 或更好的分辨率测定 2K 到 3K 的温升;它代表的绝对温度应能达到近 0.1K。量热温度计在它测量的每个温度变化范围内应是线性的或线性化的。它们均应经过计量部门的检定,证明已达到上述要求,有两种类型的温度计可用于此目的。

a)　玻璃水银温度计

常用的玻璃水银温度计有两种:一种是固定测温范围的精密温度计;一种是可变测温范围的贝克曼温度计。两者的最小分度值应为 0.01K。使用时应根据计量机关检定证书中的修正值做必要的校正。两种温度计都应进行温度校正(贝克曼温度计称为孔径校正),贝克曼温度计除这个校正值外还有一个称为'平均分度值'的校正值。

为了满足所需要的分辨率,需要使用 5 倍的放大镜来读取温度,为防止水银柱在玻璃上的粘滞,通常需要一个机械振荡器来敲击温度计。如果没有机械振荡器,在读取温度前应人工敲击温度计。

b)数字显示温度计

数字显示温度计可代替传统的玻璃水银温度计,这些温度计是由诸如铂电阻、热敏电阻以及石英晶体共振器等配备合适的电桥,零点控制器、频率计数器或其他电子设备构成,它们应能提供符合要求的分辨率,这些温度计的短期重复性应该为 0.001K 或更好,6 个月内的长期漂移不应超过 0.05K,线性温度传感器在发热量测定中引起的偏倚比非线性温度传感器的小。

7.2　附属设备

7.2.1　燃烧皿

铂制品最理想,一般可用镍铬钢制品。规格可采用高 17mm ~ 18mm、底部直径 19mm ~ 20mm、上部直径 25mm ~ 26mm,厚 0.5mm。其他合金钢或石英制的燃烧皿也可使用,但以能保证试样燃烧完全而本身又不受腐蚀和产生热效应为原则。

7.2.2　压力表和氧气导管

压力表由两个表头组成:一个指示氧气瓶中的压力,一个指示充氧时氧弹内的压力。表头上应装有减压阀和保险阀。压力表每 2 年应经计量部门检定一次,以保证指示正确和操作安全。

压力表通过内径 1mm ~ 2mm 的无缝铜管与氧弹连接,或通过高强度尼龙管与充氧装置连接,以便导入氧气。

压力表和各连接部分禁止与油脂接触或使用润滑油。如不慎沾污,必须依次用苯和酒精清洗,并待风干后再用。

7.2.3　点火装置

点火采用 12V ~ 24V 的电源,可由 220V 交流电源经变压器供给。线路中应串接一个调节电压的变阻器和一个指示点火情况的指示灯或电流计。

点火电压应预先试验确定。方法:接好点火丝,在空气中通电试验。在熔断式点火的情况下,调节电压使点火丝在 1s ~ 2s 内达到亮红;在棉线点火的情况下,调节电压使点火丝在 4s ~ 5s 内达到暗红。电压和时间确定后,应准确测出电压、电流和通电时间,以便计算电能产生的热量。

如采用棉线点火,则在遮火罩以上的两电极柱间连接一段直径约 0.3mm 的镍铬丝,丝的中部预先绕成螺旋数圈,以便发热集中。

7.2.4　压饼机

螺旋式、杠杆式或其他形式压饼机。能压制直径 10mm 的煤饼或苯甲酸饼。模具及压杆应用硬质钢制成,表面光洁,易于擦拭。

7.2.5　秒表或其他能指示 10s 的计时器

7.3　天平

7.3.1　分析天平:感量 0.1mg。

7.3.2　工业天平:载量 4kg ~ 5kg,感量 1g。

8　测定步骤

8.1　概述

发热量的测定由两个独立的试验组成,即在规定的条件下基准量热物质的燃烧试验(热容量标定)和试样的燃烧试验。为了消除未受控制的热交换引起的系统误差,要求两种试验的条件尽量相近。

试验包括定量进行燃烧反应到定义的产物和测量整个燃烧过程引起的温度变化。

试验过程分为初期、主期(反应期)和末期。对于绝热式热量计,初期和末期是为了确定开始点火的温度和终点温度;对于恒温式热量计,初期和末期的作用是确定热量计的热交换特性,以便在燃烧反应期间对热量计内筒与外筒间的热交换进行校正。初期和末期的时间应足够长。

8.2　恒温式热量计法

8.2.1　按使用说明书安装调节热量计

8.2.2　在燃烧皿中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 0.9g ~ 1.1g(称准到 0.0002g)。

燃烧时易于飞溅的试样,可用已知质量的擦镜纸包紧再进行测试,或先在压饼机中压饼并切成 2mm ~ 4mm 的小块使用。不易燃烧完全的试样,可先在燃烧皿底铺上一个石棉垫,或用石棉绒(6.6)做衬垫(先在皿底铺上一层石棉绒,然后以手压实)。石英燃烧皿不需任何衬垫。如加衬垫仍燃烧不完全,可提高充氧压力至 3.2MPa,或用已知质量和热值的擦镜纸包裹称好的试样并用手压紧,然后放入燃烧皿中。

8.2.3　取一段已知质量的点火丝,把两端分别接在两个电极柱上,弯曲点火丝接近试样,注意与试样保持良好接触或保持微小的距离(对易飞溅和易燃的煤);并注意勿使点火丝接触燃烧皿,以免形成短路而导致点火失败,甚至烧毁燃烧皿。同时还应注意防止两电极间以及燃烧皿与另一电极之间的短路。

当用棉线点火时,把棉线的一端固定在已连接到两电极柱上的点火丝上(最好夹紧在点火丝的螺旋中),另一端搭接在试样上,根据试样点火的难易,调节搭接的程度。对于易飞溅的煤样,应保持微小的距离。

往氧弹中加入 10mL 蒸馏水。小心拧紧氧弹盖,注意避免燃烧皿和点火丝的位置因受震动而改变,往氧弹中缓缓充入氧气,直至压力到 2.8MPa ~ 3.0MPa,充氧时间不得少于 15s 如果不小心充氧压力超过 3.3MPa,停止试验,放掉氧气后,重新充氧至 3.2MPa 以下。当钢瓶中氧气压力降到 5.0MPa 以下时,充氧时间应酌量延长,压力降到 4.0MPa 以下时,应更换新的钢瓶氧气。

8.2.4　往内筒中加入足够的蒸馏水,使氧弹盖的顶面(不包括突出的进、出气阀和电极)淹没在水面下 10mm ~ 20mm。每次试验时用水量应与标定热容量时一致(相差 1g 以内)。

水量最好用称量法测定。如用容量法,则需对温度变化进行补正。注意恰当调节内筒水温,使终点时内筒比外筒温度高 1K 左右,以使终点时内筒温度出现明显下降。外筒温度应尽量接近室温,相差不得超过 1.5K。

8.2.5　把氧弹放入装好水的内筒中,如氧弹中无气泡漏出,则表明气密性良好,即可把内筒放在外筒的绝缘架上;如有气泡出现,则表明漏气,应找出原因,加以纠正,重新充氧。然后接上点火电极插头,装上搅拌器和量热温度计,并盖上外筒的盖子。温度计的水银球(或温度传感器)对准氧弹主体(进、出气阀和电极除外)的中部,温度计和搅拌器均不得接触氧弹和内筒。靠近量热温度计的露出水银柱的部位(使用玻璃水银温度计时),应另悬一支普通温度计,用以测定露出柱的温度。

8.2.6　开动搅拌器，5min 后开始计时和读取内筒温度（t_0）并立即通电点火。随后记下外筒温度（t_j）和露出柱温度（t_e）。外筒温度至少读到 0.05K，内筒温度借助放大镜读到 0.001K。读取温度时，视线、放大镜中线和水银柱顶端应位于同一水平上，以避免视差对读数的影响。每次读数前，应开动振荡器振动 3s～5s。

8.2.7　观察内筒温度（注意：点火后 20s 内不要把身体的任何部位伸到热量计上方）。如在 30s 内温度急剧上升，则表明点火成功。点火后 1′40″时读取一次内筒温度（$t_{1'40''}$），读到 0.01K 即可。

8.2.8　接近终点时，开始按 1min 间隔读取内筒温度。读温前开动振荡器，读准到 0.001K。以第一个下降温度作为终点温度（t_n）。试验主要阶段至此结束。

注：一般热量计由点火到终点的时间为 8min～10min。对一台具体热量计，可根据经验恰当掌握。

8.2.9　停止搅拌，取出内筒和氧弹，开启放气阀，放出燃烧废气，打开氧弹，仔细观察弹筒和燃烧皿内部，如果有试样燃烧不完全的迹象或有炭黑存在，试验应作废。

量出未烧完的点火丝长度，以便计算实际消耗量。

用蒸馏水充分冲洗氧弹内各部分、放气阀，燃烧皿内外和燃烧残渣。把全部洗液（共约 100mL）收集在一个烧杯中供测硫使用（见本标准 9.3.2）。

8.3　绝热式热量计法

8.3.1　按使用说明书安装和调节热量计。

8.3.2　按本标准 8.2.2 步骤称取试样。

8.3.3　按本标准 8.2.3 步骤准备氧弹。

8.3.4　按本标准 8.2.4 步骤称出内筒中所需的水。调节水温使其尽量接近室温，相差不要超过 5K，以稍低于室温为最理想。内筒温度过低，易引起水蒸气凝结在内筒外壁；温度过高，易造成内筒水的过多蒸发。这都对获得准确的测定结果不利。

8.3.5　按本标准 8.2.5 步骤安放内筒、氧弹、搅拌器和温度计。

8.3.6　开动搅拌器和外筒循环水泵，开通外筒冷却水和加热器。当内筒温度趋于稳定后，调节冷却水流速，使外筒加热器每分钟自动接通 3 次～5 次（由电流计或指示灯观察）。如自动控温线路采用可控硅代替继电器，则冷却水的调节应以加热器中有微弱电流为准。

调好冷却水后，开始读取内筒温度，借助放大镜读到 0.001K，每次读数前，开动振荡器 3s～5s。当以 1min 为间隔连续 3 次温度读数极差不超过 0.001K 时，即可通电点火，此时的温度即为点火温度 t_0。否则，调节电桥平衡钮，直到内筒温度达到稳定，再行点火。

点火后 6min ~ 7min，再以 1min 间隔读取内筒温度，直到连续 3 次读数极差不超过 0.001K 为止。取最高的一次读数作为终点温度 t_n。

注：用铂电阻为内、外筒测温元件的自动控温系统中，在内筒初始温度下调定电桥的平衡位置后，到达终点温度（一般比初始温度高 2K ~ 3K）后，内筒温度也能自动保持稳定。但在用半导体热敏元件的仪器中，可能出现初始温度下调定的平衡位置，不能保持终点温度的稳定。凡遇此种情况时，平衡钮的调定位置应服从终点温度的需要。具体做法是：先按常规步骤安放氧弹和内筒，但不必装试样和充氧。把内筒水温调节到可能出现的最高终点温度。然后开动仪器，搅拌 5min ~ 10min。精确观察内筒温度。根据温度变化方向（上升或下降）调节平衡钮位置，以达到内筒温度最稳定为止，至少应能达到以每分钟为间隔连续 5 次的温度读数极差不超过 0.002K。平衡钮的位置一经调定后，就不要再动，只有在又出现终点温度不稳定的情况下，才需重新调定。按照上述方式调定的仪器，在使用步骤上应做如下修正：

装好内筒和氧弹后，开动搅拌器、加热器、循环水泵和冷却水，搅拌 5min 后（此时内筒温度可能缓慢持续上升），准确读取内筒温度并立即通电点火，而无需等内筒温度稳定。

8.3.7　关闭搅拌器和加热器（循环水泵继续开动），然后按本标准 8.2.9 步骤结束试验。

8.4　自动氧弹热量计法

8.4.1　按照仪器说明书安装和调节热量计。

8.4.2　按本标准的 8.2.2 步骤称取试样。

8.4.3　按本标准的 8.2.3 步骤准备氧弹。

8.4.4　按仪器操作说明书进行其余步骤的试验，然后按本标准 8.2.9 步骤结束试验。

8.4.5　试验结果被打印或显示后，校对输入的参数，确定无误后报出结果。

9　测定结果的计算

9.1　温度校正

9.1.1　温度计校正

使用玻璃温度计时，应根据检定证书对点火温度和终点温度进行校正。

a）温度计刻度校正

根据检定证书中所给的孔径修正值校正点火温度 t_0 和终点温度 t_n，再由校正后的温度（$t_0 + h_0$）和（$t_n + h_n$）求出温升，其中 h_0 和 h_n 分别代表 t_0 和 t_n 的孔径修正值。

b）若使用贝克曼温度计，需进行平均分度值的校正。

调定基点温度后，应根据检定证书中所给的平均分度值计算该基点温度下的对应于标准露出柱温度（根据检定证书所给的露出柱温度计算而得）的平均分度值 H^0。

在试验中，当试验时的露出柱温度 t_e 与标准露出柱温度相差 3℃以上时，按式（1）计算平均分度值 H：

$$H = H^0 + 0.00016(t_s - t_e) \tag{1}$$

式中　H^0——该基点温度下对应于标准露出柱温度时的平均分度值；

t_s——该基点温度所对应的标准露出柱温度，单位为摄氏度(℃)；

t_e——试验中的实际露出柱温度，单位为摄氏度(℃)；

0.00016——水银对玻璃的相对膨胀系数。

9.1.2　冷却校正(热交换校正)

绝热式热量计的热量损失可以忽略不计，因而无需冷却校正。恒温式热量计在试验过程中内筒与外筒间始终发生热交换，对此散失的热量应予校正，办法是在温升中加上一个校正值 C，这个校正值称为冷却校正值，计算方法如下：

首先根据点火时和终点时的内外筒温差($t_0 - t_j$)和($t_n - t_j$)从 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线(按本标准 10.1 ~ 10.4 条标定)中查出相应的 v_0 和 v_n，或根据预先标定出的式(2)、式(3)计算出 v_0 和 v_n：

$$v_0 = k(t_0 - t_j) + A \tag{2}$$

$$v_n = k(t_n - t_j) + A \tag{3}$$

式中　v_0——在点火时内外筒温差影响下造成的内筒降温速度，单位为开尔文每分钟(K/min)；

v_n——在终点时内外筒温差影响下造成的内筒降温速度，单位为开尔文每分钟(K/min)；

k——热量计的冷却常数(按本标准第 10.3 ~ 10.4 条标定)，单位为每分钟(min^{-1})；

A——热量计的综合常数(按本标准第 10.3 ~ 10.4 条标定)，单位为开尔文每分钟(K/min)；

$t_0 - t_j$——点火时的内、外筒温差，单位为开尔文(K)；

$t_n - t_j$——终点时的内、外筒温差，单位为开尔文(K)；

t_j——外筒温度，单位为开尔文(K)。

然后按式(4)计算冷却校正值：

$$C = (n - a)v_n + av_0 \tag{4}$$

式中　C——冷却校正值，单位为开尔文(K)；

n——由点火到终点的时间，单位为分钟(min)；

a——当 $\Delta/\Delta_{1'40''} \leqslant 1.20$ 时，$a = \Delta/\Delta_{1'40''} - 0.10$；

当 $\Delta/\Delta_{1'40''} > 1.20$ 时，$a = \Delta/\Delta_{1'40''}$；

其中 Δ 为主期内总温升（$\Delta = t_n - t_0$），$\Delta_{1'40''}$ 为点火后 1′40″时的温升（$\Delta_{1'40''} = t_{1'40''} - t_0$）。

在自动氧弹热量计中，或在特殊需要的情况下，可使用瑞－方（Regnault－Pfandler）公式：

$$C = nv_0 + \frac{v_n - v_0}{t_n - t_0}\left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} t_i - nt_0\right] \tag{5}$$

式中　t_i——主期内第 i min 时的内筒温度。

其余符号意义同前。

使用瑞－方公式，在操作步骤上要求点火后至少每分钟读温一次，直至终点。

注：当内筒使用贝克曼温度计，外筒使用普通温度计，应从实测的外筒温度（见本标准第 8.2.6）中减掉贝克曼温度计的基点温度后再当做外筒温度 t_j，用来计算内、外筒温差（$t_0 - t_j$）和（$t_n - t_j$）。如内、外筒都使用贝克曼温度计，则应对实测的外筒温度校正内、外筒温度计基点温度之差，以便求得内、外筒的真正温差。

9.2　点火热校正

在熔断式点火法中，应由点火丝的实际消耗量（原用量减掉残余量）和点火丝的燃烧热计算试验中点火丝放出的热量。

在棉线点火法中，首先算出所用一根棉线的燃烧热（剪下一定数量适当长度的棉线，称出它们的质量，然后算出一根棉线的质量，再乘以棉线的单位热值），然后确定每次消耗的电能热。

注：电能产生的热量（J）＝电压（V）×电流（A）×时间（s）。

二者放出的总热量即为点火热。

9.3　弹筒发热量和高位发热量的计算

9.3.1　按式（6）或式（7）计算空气干燥煤样的弹筒发热量 $Q_{b,ad}$

a）恒温式热量计：

$$Q_{b,ad} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C] - (q_1 + q_2)}{m} \tag{6}$$

式中　$Q_{b,ad}$——空气干燥煤样的弹筒发热量，单位为焦耳每克（J/g）；

E——热量计的热容量，单位为焦耳每开尔文（J/K）；

q_1——点火热，单位为焦耳（J）；

q_2——添加物如包纸等产生的总热量，单位为焦耳（J）；

m——试样质量，单位为克（g）；

H——贝克曼温度计的平均分度值；使用数字显示温度计时，$H = 1$；

h_0——t_0 的毛细孔径修正值，使用数字显示温度计时，$h_0 = 0$；

h_n——t_n 的毛细孔径修正值，使用数字显示温度计时，$h_n = 0$。

b)绝热式热量计：

$$Q_{b,ad} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - (q_1 + q_2)}{m} \tag{7}$$

9.3.2　按式(8)计算空气干燥煤样的恒容高位发热量 $Q_{gr,ad}$

$$Q_{gr,ad} = Q_{b,ad} - (94.1S_{b,ad} + \alpha Q_{b,ad}) \tag{8}$$

式中　$Q_{gr,ad}$——空气干燥煤样的恒容高位发热量，单位为焦耳每克(J/g)；

$Q_{b,ad}$——空气干燥煤样的弹筒发热量，单位为焦耳每克(J/g)；

$S_{b,ad}$——由弹筒洗液测得的煤的含硫量，单位为百分数(%)；当全硫含量低于4.00%时，或发热量大于 14.60MJ/kg 时，用全硫(按 GB/T 214 测定)代替 $S_{b,ad}$；

94.1——空气干燥煤样中每 1.00%硫的校正值，单位为焦耳(J)；

α——硝酸生成热校正系数：

当 $Q_b \leqslant 16.70$MJ/kg，$\alpha = 0.0010$；

当 16.70MJ/kg $< Q_b \leqslant 25.10$MJ/kg，$\alpha = 0.0012$；

当 $Q_b > 25.10$MJ/kg，$\alpha = 0.0016$。

加助燃剂后，应按总释热量考虑。

在需要测定弹筒洗液(8.2.9)中硫 $S_{b,ad}$ 的情况下，把洗液煮沸 2min～3min，取下稍冷后，以甲基红(6.3)(或相应的混合指示剂)为指示剂，用氢氧化钠标准溶液(6.2)滴定，以求出洗液中的总酸量，然后按式(9)计算出弹筒洗液硫 $S_{b,ad}$(%)：

$$S_{b,ad} = (c \times V/m - \alpha Q_{b,ad}/60) \times 1.6 \tag{9}$$

式中　c——氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度(6.2)，单位为摩尔每升(mol/L)；

V——滴定用去的氢氧化钠溶液体积，单位为毫升(mL)；

60——相当 1mmol 硝酸的生成热，单位为焦耳(J)；

m——称取的试样质量，单位为克(g)；

1.6——将每摩尔硫酸 1/2(H_2SO_4)转换为硫的质量分数的转换因子；

$S_{b,ad}$ 也可按附录 C 进行测定。

注　这里规定的对硫的校正方法中，略去了对煤样中硫酸盐的考虑。这对绝大多数煤来说影响不大，因煤的硫酸盐硫含量一般很低。但有些特殊煤样，硫酸盐硫的质量分数可达 0.5%以上。根据实际经验，煤样燃烧后，由于灰的飞溅，一部分硫酸盐硫也随之落入弹筒，因此无法利用弹筒洗液来分别测定硫酸盐硫和其他硫。遇此

情况，为求高位发热量的准确，只有另行测定煤中的硫酸盐硫或可燃硫，然后做相应的校正。关于发热量大于 14.60MJ/kg 的规定，在用包纸或掺苯甲酸的情况下，应按包纸或掺添加物后放出的总热量来掌握。

10　热容量和仪器常数标定

10.1　计算发热量所需热容量 E 和恒温式热量计法中计算冷却校正值所需的 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线或仪器常数 k 和 A 通过同一试验进行标定。

10.2　在不加衬垫的燃烧皿中称取经过干燥和压片的苯甲酸(6.4)，苯甲酸片的质量以 0.9g～1.1g 为宜。

苯甲酸应预先研细并在盛有浓硫酸的干燥器中干燥 3 天或在 60℃～70℃烘箱中干燥 3h～4h，冷却后压片。

苯甲酸也可以在燃烧皿中熔融后使用。熔融可在 121℃～126℃的烘箱中放置 1h，或在酒精灯的小火焰上进行，放入干燥器中冷却后使用。熔体表面出现的针状结晶，应用小刷刷掉，以防燃烧不完全。

10.3　根据所用热量计的类型(恒温式或绝热式)，按照发热量测定的相应步骤准备氧弹和内、外筒，然后点火和测量温升。在恒温式热量计情况，开始搅拌 5min 后准确读取一次内筒温度(T_0)，经 10min 后再读取一次内筒温度(t_0)。随后即按发热量测定步骤点火，记下外筒温度(t_j)和露出柱温度(t_e)，并继续进行到得出终点温度(t_n)(见本标准第 8.2.6～8.2.8)。然后再继续搅拌 10min 并记下内筒温度(T_n)，试验即告结束。在绝热式热量计情况，步骤同 8.3。打开氧弹，注意检查内部，如发现有炭黑存在，试验应作废。

10.4　根据观测数据，计算出 v_0、v_n 和对应的内、外筒温差($t - t_j$)见表 1。

表 1

v	$t - t_j$
$v_0 = \dfrac{T_0 - t_0}{10}$	$\dfrac{T_0 + t_0}{2} - t_j$
$v_n = \dfrac{t_n - T_n}{10}$	$\dfrac{t_n + T_n}{2} - t_j$

上述的 t_j 为对实测的外筒温度按本标准第 9.1 条注的方法校正贝克曼温度计基点所得的数值。热容量标定试验结束之后，列出 v_0、v_n 及对应的内、外筒温差：

v　　$(t - t_j)$

□　　□

以 v 为纵坐标，以 $t - t_j$ 为横坐标作出 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线如下图或用一元线性回归的方法计算出 k 和 A（计算方法见附录 A.1）。

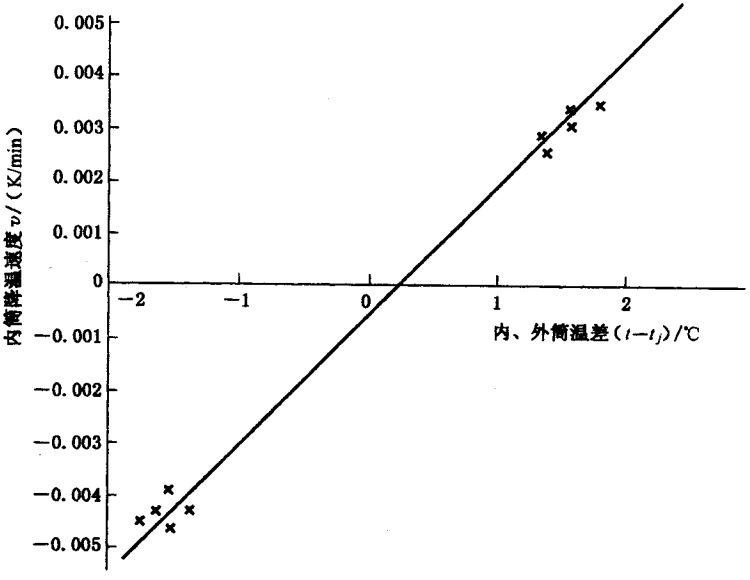


图 1　$v \sim (t - t_j)$ 关系曲线

10.5　热容量标定中硝酸生成热可按式(10)求得：

$$q_n \times Q \times m \times 0.001\ 5 \tag{10}$$

式中　Q_n——硝酸的生成热，单位为焦耳(J)；

Q——苯甲酸的标准热值，单位焦耳每克(J/g)；

m——苯甲酸的用量，单位为克(g)；

0.0015——苯甲酸燃烧时的硝酸生成热校正系数。

10.6　按照本标准第 9.1 和 9.2 条的方法进行各项必要的校正。

10.7　热容量 E 按式(11)计算：

$$E = \frac{Q \times m + q_1 + q_n}{H[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C]} \tag{11}$$

这里 C 的计算中所用的 v_0 和 v_n 应是根据每次试验中实测的 $(t_0 - t_j)$、$(t_n - t_j)$ 从 $v \sim (t - t_j)$ 关系曲线中查得的值，或是由式(2)和式(3)计算，然后代入冷却校正公式以求出 C 值。

注：当例常测定中采用瑞－方公式计算冷却校正值时，热容量计算中也必须采用同一公式。

10.8　热容量标定一般应进行 5 次重复试验。计算 5 次重复试验结果的平均值($\overline{E}$)和标准差 S。其相对标准差不应超过 0.20%；若超过 0.20%，再补做一次试验，取符合要求的 5 次结果的平均值(修约至 1J/K)作为该仪器的热容量。若任何 5 次结果的相对标准差都超过 0.20%，则应对试验条件和操作技术仔细检查并纠正存在问题后，重新进行标定，舍弃已有的全部结果。

10.9　在使用新型热量计前，需确定其热容量的有效工作范围。方法是：用苯甲酸至少进行 8 次热容量标定试验，苯甲酸片的质量一般从 0.7g 至 1.3g，或根据被测样品可能涉及的热值范围(温升)确定苯甲酸片的质量。在两个端点处，至少分别做 2 次重复测定。然后，以温升 $\Delta t(t_n - t_0)$ 为横坐标，以热容量正为纵坐标，绘制温升与热容量值的关系图。如果从图中观察到的热容量值在整个范围内没有明显的系统性变化，该热量计的热容量可视为常数。如果从图中观察到的热容量值与温升有明显的相关性，绘制出 E 和 Δt 的相关图，或用一元线性回归的方法求得 E 和 Δt 的关系式：

$$E = a + b\Delta t \tag{12}$$

并计算线性回归方程的估计方差 S^2，其相对标准差不应超过 0.20%，计算方法见附录 A.2。除了燃烧不完全的试验结果必须舍弃，所有的结果都应包括在计算中。如果精密度满足要求，在测定试样的发热量时，就可根据实际的温升 Δt 用式(12)确定所用的热容量值。(查图或用公式计算)。如果精密度不能满足要求，应查找原因，解决问题后，进行一组新的标定。

10.10　热容量标定值的有效期为 3 个月，超过此期限时应重新标定。但有下列情况时，应立即重测：

a)更换量热温度计；

b)更换热量计大部件如氧弹头、连接环(由厂家供给的或自制的相同规格的小部件如氧弹的密封圈、电极柱、螺母等不在此列)；

c)标定热容量和测定发热量时的内筒温度相差超过 5K；

d)热量计经过较大的搬动之后。

如果热量计量热系统没有显著改变，重新标定的热容量值与前一次的热容量值相差不应大于 0.25%，否则，应检查试验程序，解决问题后再重新进行标定。

缺乏确切的物理定义或偏离经典方法的高度自动化的热量计应增加标定频率，必要时，应每天进行标定。

11　结果的表述

弹筒发热量和高位发热量的结果计算到 1J/g，取高位发热量的两次重复测定的平均值，按 GB/T 483 数字修约规则修约到最接近的 10J/g 的倍数，按 J/g 或 MJ/kg 的形式报出。

12　方法的精密度

发热量测定的重复性和再现性如表 2 规定：

表 2

高位发热量 $Q_{gr,M}$（折算到同一水分基）/(J/g)	重复性限	再现性临界差
	120	300

13　低位发热量的计算

13.1　恒容低位发热量

工业上是根据煤的收到基低位发热量进行计算和设计。煤的收到基恒容低位发热量的计算方法如式(13)：

$$Q_{net,v,ar} = (Q_{gr,v,ad} - 206H_{ad}) \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} - 23M_t \tag{13}$$

式中　$Q_{net,v,ar}$——煤的收到基恒容低位发热量，单位为焦耳每克(J/g)；

$Q_{gr,v,ad}$——煤的空气干燥基恒容高位发热量，单位为焦耳每克(J/g)；

M——煤的收到基全水分(按 GB/T 211 测定)，单位为百分数(%)；

M_{ad}——煤的空气干燥基水分(按 GB/T 212 测定)，单位为百分数(%)；

H_{ad}——煤的空气干燥基氢含量(按 GB/T 476 或 GB/T 15460 测定)，单位为百分数(%)。

13.2　恒压低位发热量

由弹筒发热量算出的高位发热量和低位发热量都属恒容状态，在实际工业燃烧中则是恒压状态，严格地讲，工业计算中应使用恒压低位发热量。如有必要，恒压低位发热量可按式(14)计算：

$$Q_{net,p,ar} = [Q_{gr,v,ad} - 212H_{ad} - 0.8(O_{ad} + N_{ad})] \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} - 24.4M_t \tag{14}$$

式中　$Q_{net,p,ar}$——煤的收到基恒压低位发热量，单位为焦耳每克(J/g)；

O_{ad}——煤的空气干燥基氧含量(按 GB/T 476 计算),单位为百分数(%);

N_{ad}——煤的空气干燥基氮含量(按 GB/T 476 测定),单位为百分数(%)。

其余符号意义同前

注:($Q_{ad} + N_{ad}$)可从式(15)计算:

$$(O_{ad} + N_{ad}) = 100 - M_{ad} - A_{ad} - C_{ad} - H_{ad} - S_{t,ad} \tag{15}$$

14　各种不同基的煤的发热量换算

14.1　高位发热量基的换算

煤的各种不同基的高位发热量按式(16)、式(17)、式(18)换算:

$$Q_{gr,ar} = Q_{gr,ad} \times \frac{100 - M_t}{100 - M_{ad}} \tag{16}$$

$$Q_{gr,d} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \tag{17}$$

$$Q_{gr,daf} = Q_{gr,ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \tag{18}$$

式中　Q_{gr}——高位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

A_{ad}——空气干燥基煤样的灰分,单位为百分数(%);

ar,ad,d,daf——分别代表收到基、空气干燥基、干燥基和干燥无灰基。

其余符号意义同前。

14.2　低位发热量基的换算

煤的各种不同水分基的恒容低位发热量按式(19)换算:

$$Q_{net,v,M} = (Q_{gr,v,ad} - 206H_{ad}) \times \frac{100 - M}{100 - M_{ad}} - 23M \tag{19}$$

式中　$Q_{net,v,M}$——水分为 M 的煤的恒容低位发热量,单位为焦耳每克(J/g);

M——煤样的水分,单位为百分数(%);

干燥基时 $M = 0$,空气干燥基时 $M = M_{ad}$,收到基时,$M = M_t$。

其余符号意义同前。

15　试验报告

试验结果报告应包括以下信息:

a)试样编号;

b)依据标准;

c)使用的方法；

d)试验结果；

e)与标准的任何偏离；

f)试验中出现的异常现象；

g)试验日期。

附 录 A
（规范性附录）
一元线性回归和标准差计算方法

A.1　一元线性回归法求 k 和 A

按照以下步骤求 $v = k(t - t_j) + A$ 中的 k 和 A。

试验数据[以 v 为 Y，以 $(t - t_j)$ 为 X]：

Y_j	X_i
v_1	$(t - t_j)_1$
v_2	$(t - t_j)_2$
□	□
v_n	$(t - t_j)_n$

$$l_{xx} = \sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2 = \sum_{i=1}^{n} X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} X_i)^2 \tag{A.1}$$

$$l_{xy} = \sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y}) = \sum_{i=1}^{n} X_i Y_i - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} X_i) \cdot (\sum_{i=1}^{n} Y_i) \tag{A.2}$$

$$l_{yy} = \sum_{i=1}^{n}(Y_i - \overline{Y})^2 = \sum_{i=1}^{n} Y_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} Y_i)^2 \tag{A.3}$$

$$k = \frac{l_{xy}}{l_{xx}} \tag{A.4}$$

$$A = \overline{Y} - \overline{kX} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} Y_i - k \times \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i \tag{A.5}$$

A.2　一元线性回归法求热容量 E 与温升 Δt 的关系

A2.1　以试验数据中的热容量 E 值为 Y，以温升值 Δt 为 X，按 A.1 的步骤求出 $E = a + b \cdot \Delta t$ 中的 a 和 b。

A.2.2　按式 A.6 计算相关系数 r

$$r = \frac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx} l_{yy}}} \tag{A.6}$$

A.2.3　按式 A.6 计算一元线性回归方程 $E = a + b \cdot \Delta t$ 的估计方差(剩余方差) $S^2_{余}$

$$S^2_{余} = \frac{l_{yy} - b l_{xy}}{n - 2} \tag{A.7}$$

A.2.4　回归方程的相对标准差(%)为：

$$\text{相对标准差} = (S_{余} / \overline{E}) \times 100 \tag{A.8}$$

式中　$S_{余}$——剩余标准差，$S_{余} = \sqrt{S^2_{余}}$；

$\overline{E}$——n 个热容量标定值的平均值。

A.2.5　举例

用 0.7g ~ 1.3g 苯甲酸标定某台热量计有效热容量的试验数据如表 A.1 所示，据此推断热容量与温升的相关性并计算其相对标准差。

$$l_{xx} = \sum (\Delta t - \overline{\Delta t})^2 = \sum \Delta t^2 - \frac{1}{n} (\sum \Delta t)^2 = 3.5794$$

$$l_{xy} = \sum (\Delta t - \overline{\Delta t}) \cdot (E - \overline{E}) = \sum \Delta t \cdot E - \frac{1}{n} (\sum \Delta t) \cdot (\sum E)$$

$$= 211932.55 - \frac{1}{8} \times (23.7334) \times (71468)$$

$$= -89.7789$$

$$l_{yy} = \sum (E - \overline{E})^2 = \sum E^2 - \frac{1}{n} (\sum E)^2 = 2746$$

$$\overline{\Delta t} = \frac{1}{8} \times 23.7334 = 2.9667$$

$$\overline{E} = \frac{1}{8} \times 71468 = 8933.5 = 8934$$

$$b = l_{xy} / l_{xx} = \frac{-89.7789}{3.5794} = -25.08$$

$$a = \overline{E} - b \times \overline{\Delta t} = 8934 - (-25.08 \times 2.9667) = 9008$$

相关系数　$r = \dfrac{l_{xy}}{\sqrt{l_{xx} l_{yy}}} = \dfrac{-89.7789}{\sqrt{3.5794 \times 2746}} = -0.9056$

查表得相关系数临界值，$r_{0.05,6} = 0.707$

$r > r_{0.05,6}$，热容量 E 与温升 Δt 线性相关显著。

表 A.1　某热量计有效热容量标定试验数据

序号	苯甲酸片质量/g	温升 Δt/K	测得的热容量值 E/(J/K)
1	0.7003	2.0840	8965
2	0.7022	2.0923	8953
3	0.8162	2.4327	8943
4	0.9550	2.8501	8924
5	1.0669	3.1768	8940
6	1.1707	3.4953	8912
7	1.2403	3.6989	8920
8	1.3077	3.9033	8911

它们的相关性方程为：

$$E = 9008 - 25.08 \times \Delta t$$

估计方差(剩余方差)　$S_{余}^2 = \dfrac{l_{yy} - bl_{xy}}{n-2}$

$$= \frac{2746 - (-25.08) \times (-89.7789)}{8-2} = 82.39$$

相对标准差：　$\dfrac{S_{余}}{\overline{E}} \times 100 = \dfrac{\sqrt{82.39}}{8934} \times 100 = 0.1\%$

A.3　重复测定相对标准差的计算

$$S = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum X_i)^2}{n-1}}$$

$$\text{相对标准差} = (S/\overline{X}) \times 100$$

式中　X_i——苯甲酸燃烧试验中(热容量值或热值)结果；

$\overline{X}$——苯甲酸燃烧试验结果的平均值。

附 录 B
(资料性附录)
计算举例

B.1　导言

下面用一个实例说明用恒温式热量计进行的一次发热量测定的记录方式和结果计

算,绝热式热量计测定结果的计算可仿此进行,只是免除冷却校正。

B.2　试验记录

试样质量 m :1.0051g;

热容量 E :10053J/K;

点火热 :79J;

贝克曼温度计的基点温度 :22.22℃;

露出柱温度 t_e :24.20℃;

试样的全硫含量 $S_{t,ad}$:1.20%。

读温记录:

时间/min	内筒温度读数 t	外筒温度 t_j
0(点火)	0.254(t_0)	
1′40″	2.82($t_{1'40''}$)	
□		
□		
6		24.05℃
7	3.281	
8	3.279(t_n)	
$n=8$		

B.3　弹筒发热量计算

B.3.1　冷却校正

校正后的外筒温度 :$t_j = 24.05 - 22.22 = 1.83$

$v_0 = -0.0042$(根据 $t_0 - t_j = 0.254 - 1.83 = -1.58$ 查得)

$v_n = 0.0030$(根据 $t_n - t_j = 3.279 - 1.83 = 1.45$ 查得)

$t_n - t_0 = 3.279 - 0.254 = 3.025$

$\Delta_{1'40''} = 2.82 - 0.254 = 2.566$

$\Delta/\Delta_{1'40''} = 1.18 < 1.20$

$\alpha = 1.18 - 0.10 = 1.08$

$C = (8 - 1.08) \times 0.0030 - 1.08 \times 0.0042 = 0.0162$

B.3.2　温度计读数校正

温度计检定证书:

孔径修正值

分度线	0	1	2	3	4	5
孔径修正值 h	0.000	-0.003	-0.001	-0.004	-0.001	0.000

平均分度值表

测温范围/℃	露出柱温度/℃	平均分度值
0～5	16	0.990
10～15	18	0.995
20～25	20	0.999
30～35	22	1.003
□	□	□

根据检定证书做出孔径修正值与分度值关系曲线(如图 B.1)：

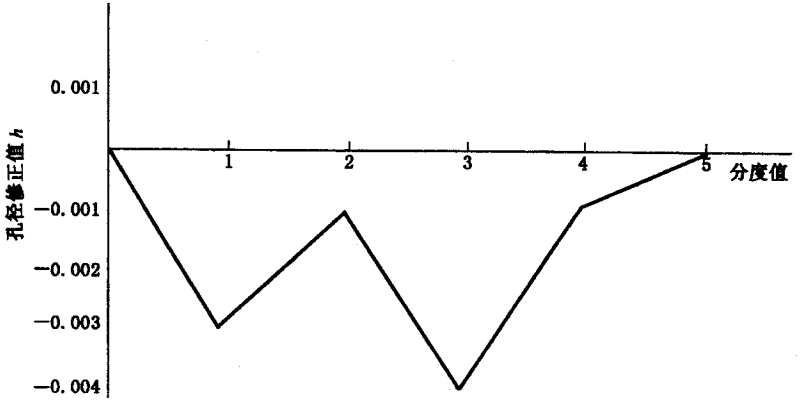


图 B.1　孔径修正值与分度值关系

由图 B.1 中查得：

$h_0 = -0.0008$

$h_n = -0.0032$

然后根据平均分度值表计算：

$$H^0 = 0.999 + (22.22 - 20) \times \frac{1.003 - 0.999}{10} = 0.9999$$

$$t_s = 20 + \frac{22 - 20}{10} \times (22.22 - 20) = 20.44$$

$$H = 0.9999 + 0.00016 \times (20.44 - 24.20) = 0.9993$$

B.3.3　弹筒发热量计算

将各已知数值代入弹筒发热量计算公式(8)得到：

$$Q_{b,ad} = \frac{10053 \times 0.9993 \times \{[3.279 + (-0.0032)] - [0.254 + (-0.0008)] + 0.0162\} - 79}{1.0051}$$

$$= 30294\text{J/g}$$

B.4　恒容高位发热量计算

因 $S_{t,ad} < 4\%$，用 $S_{t,ad}$；又因 $Q_{b,ad} > 25.10\text{MJ/kg}$，$\alpha$ 取 0.0016。

$$Q_{gr,v,ad} = 30294 - (94.1 \times 1.20 + 30294 \times 0.0016)$$

$$= 30133\text{J/g}$$

$$= 30.13\text{MJ/kg}$$

B.5　恒容低位发热量计算

煤样的空气干燥基水分：$M_{ad} = 2.56\%$

煤样的全水分：$M_t = 10.8\%$

煤样的空气干燥基氢含量 $H_{ad} = 4.56\%$

将计算所得的恒容高位发热量 $Q_{gr,v,ad}$ 和这些参数代入公式(13)，得到：

$$Q_{net,v,ar} = (30133 - 206 \times 4.56) \times \frac{100 - 10.8}{100 - 2.56} - 23 \times 10.8$$

$$= 26476\text{J/g}$$

$$= 26.48\text{MJ/kg}$$

B.6　恒压低位发热量计算

煤样的空干基水分 $M_{ad} = 2.45$

煤样的空气干燥基灰分 $A_{ad} = 13.88\%$

煤样的空气干燥基碳含量 $C_{ad} = 74.10\%$

煤样的空气干燥基氢含量 $H_{ad} = 4.56\%$

煤样的空气干燥基硫含量 $S_{ad} = 1.20\%$

将这些参数代入式(15)(见本标准 13 条注)，得到

$$(O_{ad} + N_{ad}) = 100 - 2.45 - 13.88 - 74.10 - 4.56 - 1.20$$

$$= 3.81$$

将有关参数代入式(14)，得到：

$$Q_{net,p,ar} = (30133 - 212 \times 4.56 - 0.8 \times 3.81) \times \frac{100 - 10.8}{100 - 2.56} - 24.4 \times 10.8$$

$= 26434 J/g$

$= 26.43 MJ/kg$

附 录 C
（资料性附录）
氢氧化钡滴定法测定弹筒硫

C1　试剂

C.1.1　氢氧化钡标准溶液：$c[\frac{1}{2}Ba(OH)_2] = 0.1 mol/L$。

C.1.2　碳酸钠标准溶液：$c(\frac{1}{2}Na_2CO_3) = 0.1 mol/L$。

C.1.3　盐酸标准溶液：$c(HCl) = 0.1 mol/L$。

C.1.4　酚酞溶液：10g/L。

溶解 2.5g 酚酞在 250mL 体积分数为 95% 的乙醇溶液中。

C1.5　甲基橙－溴甲酚绿混合指示剂。

溶解 0.25g 甲基橙和 0.15g 溴甲酚绿于 50mL 体积分数为 95% 的乙醇溶液中，用蒸馏水稀释至 250mL。

C.2　测定步骤

C.2.1　煮沸收集到的洗液（8.2.9）3min～4min，以驱除溶液中的二氧化碳。

C.2.2　稍冷，以酚酞（C.1.4）为指示剂，趁热用氢氧化钡标准溶液（C.1.1）滴定洗液至红色，记下所用的氢氧化钡溶液的体积 V_1。

C.2.3　准确加入 20mL 碳酸钠标准溶液（C.1.2），摇匀后放置片刻。过滤，洗涤三角瓶和沉淀。

C.2.4　以甲基橙－溴甲酚绿（C.1.5）为指示剂，用盐酸标准溶液（C.1.3）滴定滤液由绿色变为浅紫红色（忽略酚酞颜色的变化），记下所用的盐酸溶液的体积 V_2。

C.3　结果计算

按下式计算弹筒洗液中硫含量：

$$S_{b,ad} = \frac{V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 - 20.0 \cdot c_3}{m} \times 1.6 \qquad (C.1)$$

式中　$S_{b.ad}$——试样中弹筒硫的含量，单位为百分数（%）；

V_1——滴定所用的氢氧化钡标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_1——滴定所用的氢氧化钡标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2——滴定所用的盐酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c_2——滴定所用的盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

c_3——碳酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——试样质量，单位为克（g）；

1.6——将每摩尔硫酸（$\frac{1}{2}H_2SO_4$）转换为硫的质量分数的转换因子。

煤中全硫的测定方法

GB/T 214—1996

1　范　　围

本标准规定了测定煤中全硫的艾士卡法、库仑法和高温燃烧中和法的方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算及精密度等，在仲裁分析时，应采用艾士卡法。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2　艾士卡法

2.1　方法提要

将煤样与艾士卡试剂混合灼烧，煤中硫生成硫酸盐，然后使硫酸根离子生成硫酸钡沉淀，根据硫酸钡的质量计算煤中全硫的含量。

2.2　试剂和材料

2.2.1　艾士卡试剂(以下简称艾氏剂)：以 2 份质量的化学纯轻质氧化镁(GB/T 9857)与 1 份质量的化学纯无水碳酸钠(GB/T 639)混匀并研细至粒度小于 0.2mm 后，保存在密闭容器中。

2.2.2　盐酸(GB/T 622)溶液：(1 + 1)水溶液。

2.2.3　氯化钡(GB/T 652)溶液：100g/L。

2.2.4　甲基橙溶液：2g/L。

2.2.5　硝酸银(GB/T 670)溶液：10g/L，加入几滴硝酸(GB/T 626)，贮于深色瓶中。

2.2.6　瓷坩埚：容量 30mL 和 10～20mL 两种。

2.3　仪器设备

2.3.1　分析天平：感量 0.0001g。

2.3.2　马弗炉：附测温和控温仪表，能升温到 900℃，温度可调并可通风。

2.4　试验步骤

2.4.1　于 30mL 坩埚内称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 1g[1])(称准至 0.0002g)和艾氏剂(2.2.1)2g(称准至 0.1g)，仔细混合均匀，再用 1g(称准至 0.1g)艾氏剂覆盖。

2.4.2　将装有煤样的坩埚移入通风良好的马弗炉中，在 1～2h 内从室温逐渐加热到 800～850℃，并在该温度下保持 1～2h。

2.4.3　将坩埚从炉中取出，冷却到室温。用玻璃棒将坩埚中的灼烧物仔细搅松捣碎（如发现有未烧尽的煤粒，应在 800～850℃下继续灼烧 0.5h），然后转移到 400mL 烧杯中。用热水冲洗坩埚内壁，将洗液收入烧杯，再加入 100～150mL 刚煮沸的水，充分搅拌。如果此时尚有黑色煤粒漂浮在液面上，则本次测定作废。

2.4.4　用中速定性滤纸以倾泻法过滤，用热水冲洗 3 次；然后将残渣移入滤纸中，用热水仔细清洗至少 10 次，洗液总体积约为 250～300mL。

2.4.5　向滤液中滴入 2～3 滴甲基橙指示剂（2.2.4），加盐酸（2.2.2）中和后再加入 2mL，使溶液呈微酸性。将溶液加热到沸腾，在不断搅拌下滴加氯化钡溶液（2.2.3）10mL，在近沸状况下保持约 2h，最后溶液体积为 200mL 左右。

2.4.6　溶液冷却或静置过夜后用致密无灰定量滤纸过滤，并用热水洗至无氯离子为止［用硝酸银（2.2.5）检验］。

2.4.7　将带沉淀的滤纸移入已知质量的瓷坩埚中，先在低温下灰化滤纸，然后在温度为 800～850℃的马弗炉内灼烧 20～40min，取出坩埚，在空气中稍加冷却后放入干燥器中冷却到室温（约 25～30min），称量。

2.4.8　每配制一批艾氏剂或更换其他任一试剂时，应进行 2 个以上空白试验（除不加煤样外，全部操作按本标准第 2.4 条进行），硫酸钡质量的极差不得大于 0.0010g，取算术平均值作为空白值。

2.5　结果计算

测定结果按式（1）计算：

$$S_{t,ad} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100 \qquad (1)$$

式中　$S_{t,ad}$——空气干燥煤样中全硫含量，%；

m_1——硫酸钡质量，g；

m_2——空白试验的硫酸钡质量，g；

0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数；

m——煤样质量，g。

2.6　精密度

全硫测定的精密度如表 1 规定。

表 1

S_t，%	重复性 $S_{t,ad}$，%	再现性 $S_{t,d}$，%
<1	0.05	0.10

S_t,%	重复性 $S_{t,ad}$,%	再现性 $S_{t,d}$,%
1～4	0.10	0.20
>4	0.20	0.30

3　库仑滴定法

3.1　方法提要

煤样在催化剂作用下,于空气流中燃烧分解,煤中硫生成二氧化硫并被碘化钾溶液吸收,以电解碘化钾溶液所产生的碘进行滴定,根据电解所消耗的电量计算煤中全硫的含量。

3.2　试剂和材料

3.2.1　三氧化钨(HG 10—1129)。

3.2.2　变色硅胶:工业品。

3.2.3　氢氧化钠(GB/T 629):化学纯。

3.2.4　电解液:碘化钾(GB/T 1272)、溴化钾(GB/T 649)各 5g,冰乙酸(GB/T 676)10mL 溶于 250～300mL 水中。

3.2.5　燃烧舟:长 70～77mm,素瓷或刚玉制品,耐温 1200℃以上。

3.3　仪器设备

库仑测硫仪:由下列各部分构成

3.3.1　管式高温炉:能加热到 1200℃以上并有 90mm 以上长的高温带 1150±5℃,附有铂铑－铂热电偶测温及控温装置,炉内装有耐温 1300℃以上的异径燃烧管。

3.3.2　电解池和电磁搅拌器:电解池高 120～180mm,容量不少于 400mL,内有面积约 150mm^2 的铂电解电极对和面积约 15mm^2 的铂指示电极对。指示电极响应时间应小于 1s,电磁搅拌器转速约 500r/min 且连续可调。

3.3.3　库仑积分器:电解电流 0～350mA 范围内积分线性误差应小于 ±0.1%。配有 4～6 位数字显示器和打印机。

3.3.4　送样程序控制器:可按指定的程序前进、后退。

3.3.5　空气供应及净化装置:由电磁泵和净化管组成。供气量约 1500mL/min,抽气量约 1000mL/min,净化管内装氢氧化钠(3.2.3)及变色硅胶(3.2.2)。

3.4　试验步骤

3.4.1　试验准备

3.4.1.1　将管式高温炉升温至 1150℃，用另一组铂铑－铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、长度及 500℃的位置。

3.4.1.2　调节送样程序控制器，使煤样预分解及高温分解的位置分别处于 500℃和 1150℃处。

3.4.1.3　在燃烧管出口处充填洗净、干燥的玻璃纤维棉 在距出口端约 80～100mm 处，充填厚度约 3mm 的硅酸铝棉。

3.4.1.4　将程序控制器、管式高温炉、库仑积分器、电解池、电磁搅拌器和空气供应及净化装置组装在一起。燃烧管、活塞及电解池之间连接时应口对口紧接并用硅橡胶管封住。

3.4.1.5　开动抽气泵和供气泵，将抽气流量调节到 1000mL/min，然后关闭电解池与燃烧管间的活塞，如抽气量降到 500mL/min 以下，证明仪器各部件及各接口气密性良好，否则需检查各部件及其接口。

3.4.2　测定手续

3.4.2.1　将管式高温炉升温并控制在 1150±5℃。

3.4.2.2　开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到 1000mL/min。在抽气下，将 250～300mL 电解液加入电解池内，开动电磁搅拌器。

3.4.2.3　在瓷舟中放入少量非测定用的煤样，按 3.4.2.4 所述进行测定（终点电位调整试验）。如试验结束后库仑积分器的显示值为 0，应再次测定直至显示值不为 0。

3.4.2.4　于瓷舟中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 0.05g（称准至 0.000 2g），在煤样上盖一薄层三氧化钨。将舟置于送样的石英托盘上，开启送样程序控制器，煤样即自动送进炉内，库仑滴定随即开始。试验结束后，库仑积分器显示出硫的毫克数或百分含量并由打印机打出。

3.5　结果计算

当库仑积分器最终显示数为硫的毫克数时，全硫含量按式（2）计算：

$$S_{t,ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 \tag{2}$$

式中　$S_{t,ad}$——空气干燥煤样中全硫含量，%；

m_1——库仑积分器显示值，mg；

m——煤样质量，mg。

3.6　精密度

同 2.6 条规定。

4　高温燃烧中和法

4.1　方法提要

煤样在催化剂作用下于氧气流中燃烧，煤中硫生成硫的氧化物，并捕集在过氧化氢溶液中形成硫酸，用氢氧化钠溶液滴定，根据其消耗量，计算煤中全硫含量。

4.2　试剂和材料

4.2.1　氧气(GB/T 3863)。

4.2.2　过氧化氢溶液：每升含 30%(m/m)的过氧化氢 30mL。

取 30mL30%过氧化氢(GB/T 6684)加入 970mL 水，加 2 滴混合指示剂(4.2.5)，用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液中和至溶液呈钢灰色。此溶液当天使用当天中和。

4.2.3　碱石棉：化学纯，粒状。

4.2.4　三氧化钨(HG 10—1129)。

4.2.5　混合指示剂：将 0.125g 甲基红(HG/T 3—958)溶于 100mL 乙醇(GB/T 679)中，另将 0.083g 亚甲基蓝溶于 100mL 乙醇中，分别贮存于棕色瓶中，使用前按等体积混合。

4.2.6　无水氯化钙：化学纯。

4.2.7　邻苯二甲酸氢钾(GB 1257)：优级纯。

4.2.8　酚酞(GB/T 10729)：1g/L 的 60%的乙醇溶液。

4.2.9　氢氧化钠(GB/T 629)标准溶液：$c(NaOH) = 0.03mol/L$。

4.2.9.1　氢氧化钠标准溶液的配制：称取优级纯氢氧化钠(GB/T 629)6g，溶于 5000mL 经煮沸并冷却后的水中，混合均匀，装入瓶内，用橡皮塞塞紧。

4.2.9.2　氢氧化钠标准溶液的标定：

取预先在 120℃下干燥过 1h 的邻苯二甲酸氢钾(4.2.7)0.2～0.3g(称准至 0.0002g)于 250mL 锥形瓶中，用 20mL 左右水溶解，以酚酞(4.2.8)作指示剂，用氢氧化钠标准溶液(4.2.9)滴定至红色，按式(3)计算其浓度：

$$c = \frac{m}{0.2042\,V} \tag{3}$$

式中　c——氢氧化钠标准溶液的浓度，mmol/mL；

m——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V——氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

0.2042——邻苯二甲酸氢钾的毫摩尔质量，g/mmol。

4.2.9.3　氢氧化钠标准溶液滴定度的标定：

称取 0.2g 左右标准煤样(称准至 0.0002g)，置于燃烧舟中，再盖上一薄层三氧化钨。

按 4.4 进行试验并记下滴定时氢氧化钠溶液的用量，按式(4)计算其滴定度：

$$T = \frac{m \times S'_{t,ad}}{100V} \tag{4}$$

式中　T——氢氧化钠标准溶液的滴定度(g/mL)；

m——标准煤样的质量，g；

$S'_{t,ad}$——标准煤样的硫含量，%；

V——氢氧化钠溶液的用量，mL。

4.2.10　羟基氰化汞溶液：称取约 6.5g 羟基氰化汞，溶于 500mL 水中，充分搅拌后，放置片刻，过滤。滤液中加入 2～3 滴混合指示剂(4.2.5)，用稀硫酸溶液中和至中性，贮存于棕色瓶中。此溶液应在一星期内使用。

4.2.11　燃烧舟：瓷或刚玉制品，耐温 1300℃以上，长约 77mm，上宽约 12mm，高约 8mm。

4.3　仪器设备

4.3.1　管式高温炉：能加热到 1250℃并有 80～100mm 的高温恒温带(1200±5℃)，附有铂铑－铂热电偶测温和控温装置。

4.3.2　异径燃烧管：耐温 1300℃以上，管总长约 750mm，一端外径约 22mm，内径约 19mm，长约 690mm，另一端外径约 10mm，内径约 7mm，长约 60mm。

4.3.3　氧气流量计：测量范围 0～600mL/min。

4.3.4　吸收瓶：250mL 或 300mL 锥形瓶。

4.3.5　气体过滤器：用 G1～G3 型玻璃熔板制成。

4.3.6　干燥塔：容积 250mL，下部(2/3)装碱石棉，上部(1/3)装无水氯化钙。

4.3.7　贮气桶：容量 30～50L。

4.3.8　酸滴定管：25mL 和 10mL 两种。

4.3.9　碱滴定管：25mL 和 10mL 两种。

4.3.10　镍铬丝钩：用直径约 2mm 的镍铬丝制成，长约 700mm，一端弯成小钩。

4.3.11　带 T 形管的橡皮塞(见图 1)

4.3.12　洗耳球

4.4　试验步骤

4.4.1　试验准备

4.4.1.1　把燃烧管插入高温炉，使细径管端伸出炉口 100mm，并接上一段长约 30mm 的

① 用氧气钢瓶供气时可不配备贮气桶。

硅橡胶管。

4.4.1.2　将高温炉加热并稳定在 1200 ± 5℃，测定燃烧管内高温恒温带及 500℃温度带部位和长度。

4.4.1.3　将干燥塔，氧气流量计、高温炉的燃烧管和吸收瓶连接好，并检查装置的气密性。

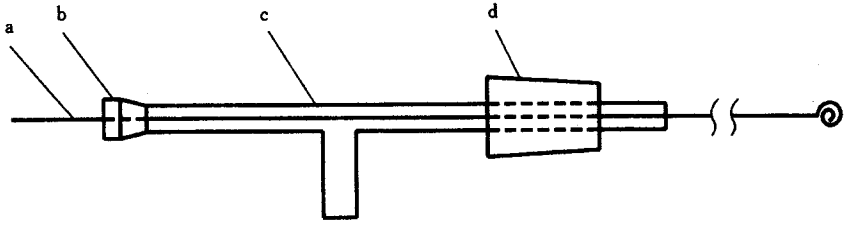


图 1　　带 T 形管的橡皮塞

a—镍铬丝推棒，直径约 2mm，长约 700mm，一端卷成直径约 10mm 的圆环；

b—翻胶帽；c—T 形玻璃管，外径为 7mm，长约 60mm，垂直支管长约 30mm；d—橡皮塞

4.4.2　测定手续

4.4.2.1　将高温炉加热并控制在 1200 ± 5℃。

4.4.2.2　用量筒分别量取 100mL 已中和的过氧化氢溶液(4.2.2)，倒入 2 个吸收瓶中，塞上带有气体过滤器的瓶塞并连接到燃烧管的细径端，再次检查其气密性。

4.4.2.3　称取 0.2g(称准至 0.0002g)煤样于燃烧舟中并盖上一薄层三氧化钨。

4.4.2.4　将盛有煤样的燃烧舟放在燃烧管入口端，随即用带 T 形管的橡皮塞塞紧，然后以 350mL/min 的流量通入氧气。用镍铬丝推棒将燃烧舟推到 500℃温度区并保持 5min，再将舟推到高温区，立即撤回推棒，使煤样在该区燃烧 10min。

4.4.2.5　停止通入氧气，先取下靠近燃烧管的吸收瓶，再取下另一个吸收瓶。

4.4.2.6　取下带 T 形管的橡皮塞，用镍铬丝钩取出燃烧舟。

4.4.2.7　取下吸收瓶塞，用水清洗气体过滤器 2 ~ 3 次。清洗时，用洗耳球加压，排出洗液。

4.4.2.8　分别向 2 个吸收瓶内加入 3 ~ 4 滴混合指示剂(4.2.5)，用氢氧化钠标准溶液(4.2.9)滴定至溶液由桃红色变为钢灰色，记下氢氧化钠溶液的用量。

4.4.3　空白测定

在燃烧舟内放一薄层三氧化钨(不加煤样)，按上述步骤测定空白值。

4.5　结果计算

煤中全硫含量按式(5)或(6)计算

4.5.1　用氢氧化钠标准溶液的浓度计算：

$$S_{t,ad} = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.0016 \times f}{m} \times 100 \tag{5}$$

式中　$S_{t,ad}$——空气干燥煤样中全硫含量，%；

V——煤样测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

V_0——空白测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

c——氢氧化钠标准溶液的浓度，mmol/mL；

0.0016——硫的毫摩尔质量，g/mmoL；

f——校正系数，当 $S_{t,ad} < 1\%$ 时，$f = 0.95$；$S_{t,ad}$ 为 1 ~ 4 时，$f = 1.00$；$S_{t,ad} > 4\%$ 时，$f = 1.05$；

m——煤样质量，g。

4.5.2　用氢氧化钠标准溶液的滴定度计算：

$$S_{t,ad} = \frac{(V_1 - V_0) T}{m} \times 100 \tag{6}$$

式中　$S_{t,ad}$——空气干燥煤样中全硫含量，%；

V_1——煤样测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

V_0——空白测定时，氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

T——氢氧化钠标准溶液的滴定度，g/mL；

m——煤样质量，g。

4.5.3　氯的校正

氯含量高于 0.02% 的煤或用氯化锌减灰的精煤应按以下方法进行氯的校正：

在氢氧化钠标准溶液滴定到终点的试液中加入 10mL 羟基氰化汞溶液(4.2.10)，用 $c(1/2H_2SO_4) = 0.03$mol/L 硫酸标准溶液滴定到溶液由绿色变钢灰色，记下硫酸标准溶液的用量，按式(7)计算全硫含量：

$$S_{t,ad} = S^n_{t,ad} - \frac{c \times V_2 \times 0.016}{m} \times 100 \tag{7}$$

式中　$S_{t,ad}$——空气干燥煤样全硫含量，%；

$S^n_{t,ad}$——按(5)或(6)式计算的全硫含量，%；

c——硫酸标准溶液的浓度，mmol/mL；

V_2——硫酸标准溶液的用量，mL；

0.016——硫的毫摩尔质量，g/mmoL；

m——煤样质量，g。

4.6　精密度

全硫测定的精密度如表 2 规定：

表 2

S_t，%	重复性 $S_{t,ad}$，%	再现性 $S_{t,d}$，%
< 1	0.05	0.15
1 ~ 4	0.10	0.25
> 4	0.20	0.35

煤中各种形态硫的测定方法

GB/T 215—2003

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(HCl) = 5mol/L，取 417mL 盐酸（GB/T 622），加水稀释至 1L，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：100g/L，称取氯化钡（GB/T 652）10g，溶于 100mL 水中。

3.2.4　过氧化氢（GB/T 6684）。

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

3.2.6　硝酸银溶液：10g/L，称取 1g 硝酸银（GB/T 670）溶于 100mL 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：2g/L，称取 0.2g 甲基橙（HG/T 3－3089）溶于 100mL 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 0.1mg。

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 100mm。

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 0.2mm 的空气干燥煤样（1±0.1）g（称准到 0.0002g），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 50mL 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 30min。

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 0.1g 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 2mL，加热到沸腾，在不断搅拌下滴加 10%氯化钡溶液（3.2.3）10mL，放在电热板上或沙浴上微沸 2h 或放置过夜，最后保持溶液的体积在 200mL 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）℃马弗炉中灼烧 40min。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：

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

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(HCl) = 5mol/L，取 417mL 盐酸(GB/T 622)加水稀释至 1L，摇匀备用。

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

4.1.2.6　二氯化锡溶液：100 g/L。

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

4.1.2.7　氯化汞饱和溶液：称取 80g 氯化汞(HG/T 3468)溶于 1000mL 水中。

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

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)2.4518g，溶于少量水中。溶液移入 1L 容量瓶中，用水稀释到刻度。

4.1.2.9　二苯胺磺酸钠指示剂：2g/L。

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

4.1.2.10　硫氰酸钾：20g/L。

称取 2g 硫氰酸钾(GB/T 648)溶于 100mL 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 100mm。

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 50mL 硝酸溶液(4.1.2.1)，盖上表面皿(4.1.3.2)，煮沸 30min，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 2mL 过氧化氢(4.1.2.3)，煮沸约 5min，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 2mL。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 10mL 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 10mL 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 100mL，加入 15mL 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：

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

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)；

0.05585——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：1mg/mL。

称取 1.0000g(称准到 0.0002g)高纯铁(99.99%)于 300mL 烧杯中，加 50mL 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 1000mL 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：200μg/mL。

准确吸取铁标准储备溶液(4.2.2.3)100mL 于 500mL 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：20g/L。

称 2g 硫氰酸钾(GB/T 648)溶于 100mL 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 200mL 和 100mL。

4.2.3.5　烧杯 容量(250～300) mL。

4.2.3.6　表面皿 直径 100mm。

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 50mL 硝酸溶液(4.2.2,1),盖上表面皿,置于电热板上加热微沸 30min 后,用慢速定性滤纸过滤于 200mL 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 5mL 于 100mL 容量瓶中,加 2mL 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) 0mL,1.0mL,2.0mL,3.0mL,4.0mL,5.0mL 分别置于 200mL 容量瓶中,加 4mL 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/mL[1])。

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	248.3nm	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(μg/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：

$$S_{p,ad} = \frac{c_1 - c_0}{m \times V} \times 1.148 \times 2 \tag{3}$$

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($\mu g/mL$)；

c_0——空白溶液中铁的浓度，单位为微克每毫升($\mu g/mL$)；

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

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

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。

煤中磷的测定方法

GB/T 216—2003

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：$c(1/2H_2SO_4)=10mol/L$，量取浓硫酸(GB/T 625)278mL缓慢加入适量水中，边加边搅拌，然后用水稀释至1000mL。

4.3　硫酸溶液：$c(1/2H_2SO_4)=7.2mol/L$，量取浓硫酸200mL，缓慢加入适量水中，边加边搅拌，然后用水稀释至1000mL。

4.4　钼酸铵－硫酸溶液　将17.2g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1000mL。

4.5　抗坏血酸溶液　称取抗坏血酸5g，溶于100mL水中，现用现配。

4.6　酒石酸锑钾溶液　称取酒石酸锑钾0.34g溶于250mL水中。

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

4.8　磷标准贮备溶液(0.1mg/mL)：准确称取在 110℃下干燥 1h 的优级纯磷酸二氢钾(GB/T 1274)0.4392g 溶于水中，并用水稀释至 1000mL。

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

5　仪器设备

5.1　分析天平：感量 0.1mg。

5.2　马弗炉：带有调温装置和烟囱，能保持温度(815 ± 10)℃。

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 25mL～30mL。

5.5　容量瓶：50mL，100mL 和 1000mL。

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 0.1mm 筛。

6.1.1.2　灰的酸解：准确称取灰样 0.05g～0.1g(称准至 0.0002g)于聚四氟乙烯(或铂)坩埚中，加硫酸(4.2)2mL，氢氟酸(4.1)5mL，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)0.5mL，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 20mL 热水，继续加热至近沸。用水将坩埚内容物洗入 100mL 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)0mL，1.0mL，2.0mL，3.0mL 于 50mL 容量瓶中，加入混合溶液(4.7)5mL，用水稀释至刻度，混匀，于室温(高于 10℃)

下放置 1h，然后移入 10mm ~ 30mm 的比色皿内。在分光光度计（或比色计）上，用波长 650nm（或相当于 650nm 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）10mL[1)] 和空白溶液（6.1.2）10mL，分别加入至 50mL 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 10mL 试液中磷的质量超过 0.030mg，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：

$$P_{ad} = \frac{m_1}{10m \times V} \times A_{ad} \tag{1}$$

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 0.2mm 的空气干燥煤样 1g ~ 0.5g（使其灰量 0.05g ~ 0.1g 左右）于灰皿中，称准至 0.0002g。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 1h，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：

$$P_{ad} = \frac{10m_1}{mV} \tag{2}$$

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_{ad})/%	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。

煤的真相对密度测定方法

GB/T 217—1996

1　主题内容与适用范围

本标准规定了煤的真相对密度测定用的试剂、仪器设备、测定步骤、结果计算及精密度。

本标准适用于无烟煤、烟煤和褐煤。

2　引用标准

GB 212　煤的工业分析方法。

3　方法提要

以十二烷基硫酸钠溶液为浸润剂，使煤样在密度瓶中润湿沉降并排除吸附的气体，根据煤样排出的同体积的水的质量算出煤的真相对密度。

4　试　　剂

4.1　十二烷基硫酸钠(化学纯)溶液：20g/L。

5　仪器、设备

5.1　分析天平：感量 0.0001g。

5.2　水浴。

5.3　恒温器：控温范围 10～35℃，控温精度 ±0.5℃。

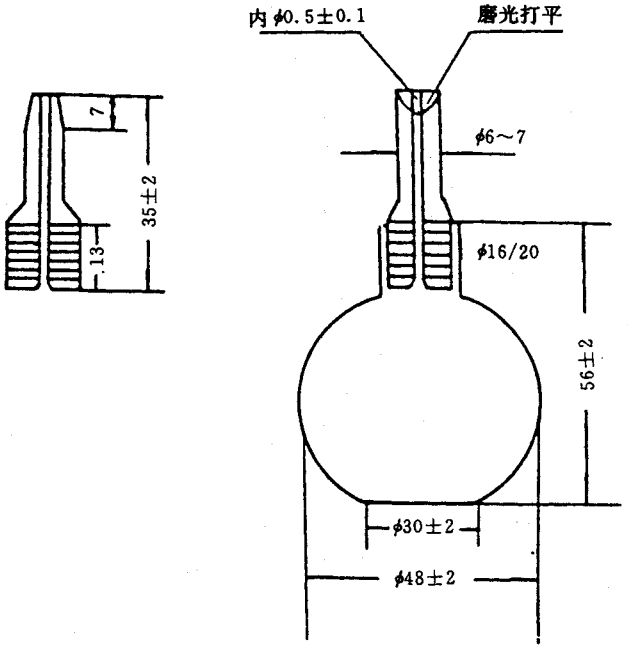
5.4　密度瓶：带磨口毛细管塞，容量 50mL，如下图：

5.5　刻度移液管：容量 10mL。

5.6　水银温度计：0～50℃，最小分度 0.2℃。

6　测定步骤

6.1　准确称取粒度小于 0.2mm 空气干燥煤样 2g(称准到 0.0002g)，通过无颈小漏斗全部移入密度瓶(5.4)中。



6.2　用移液管向密度瓶中注入浸润剂(4.1)3mL,并将瓶颈上附着的煤粒冲入瓶中,轻轻转动密度瓶,放置 15min 使煤样浸透,然后沿瓶壁加入约 25mL 蒸馏水。

6.3　将密度瓶移到沸水浴中加热 20min,以排除吸附的气体。

6.4　取出密度瓶,加入新煮沸过的蒸馏水至水面低于瓶口约 1cm 处并冷至室温。然后于 20±0.5℃的恒温器中(根据室温情况可适当调整恒温器温度)保持 1h(也可在室温下放置 3h 以上,最好过夜),记下室温温度。

6.5　用吸管沿瓶颈滴加新煮沸过的并冷却到 20℃(或室温)的蒸馏水至瓶口,盖上瓶塞,使过剩的水从瓶塞上的毛细管溢出(这时瓶口和毛细管内不得有气泡存在,否则应重新加水、盖塞)。

6.6　迅速擦干密度瓶,立即称出密度瓶加煤、浸润剂和水的质量 m_1。

6.7　空白值的测定,按上述方法,但不加煤样,不在沸水浴中加热,测出密度瓶加浸润剂、水的质量 m_2(在恒温条件下,应每月测空白值一次;在室温条件下,应同时测定空白值)。同一密度瓶重复测定的差值不得超过 0.0015g。

7　结果计算

真相对密度按式(1)计算:

$$TRD_{20}^{20} = \frac{m_d}{m_2 + m_d - m_1} \tag{1}$$

式中　TRD_{20}^{20}——干燥煤的真相对密度；

m_d——干燥煤样质量，g；

m_2——密度瓶加浸润刑和水的质量，g；

m_1——密度瓶加煤样、浸润剂和水的质量，g。

干燥煤样质量按式(2)计算：

$$m = m \times \frac{100 - M_{ad}}{100} \tag{2}$$

式中　m——空气干燥煤样的质量，g；

M_{ad}——空气干燥煤样水分，按 GB 212 规定测定，%。

在室温下真相对密度按式(3)计算：

$$TRD_{20}^{20} = \frac{m_d}{m_2 + m_d - m_1} \times K_t \tag{3}$$

式中　K_t——t℃下温度校正系数。

$$K_t = d_t / d_{20} \tag{4}$$

式中　d_t——水在 t℃时的真相对密度；

d_{20}——水在 20℃时的真相对密度。

K_t 值可由表 1 列出。

表 1　校正系数 K_t 表

温度，℃	校正系数，K_t	温度，℃	校正系数，K_t
6	1.00174	21	0.99979
7	1.00170	22	0.99956
8	1.00165	23	0.99953
9	1.00158	24	0.99909
10	1.00150	25	0.99883
11	1.00140	26	0.99857
12	1.00129	27	0.99831
13	1.00117	28	0.99803
14	1.00100	29	0.99773
15	1.00090	30	0.99743
16	1.00074	31	0.99713
17	1.00057	32	0.99682
18	1.00039	33	0.99649
19	1.00020	34	0.99616
20	1.00000	35	0.99582

8　精密度

真相对密度测定重复性和再现性如表2规定：

表2

重　复　性	再　现　性
0.02(绝对值)	0.04(绝对值)

煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法

GB/T 218—1996

1　范　　围

本标准规定了煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法，适用于褐煤、烟煤及无烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—83　煤样的制备方法

GB 483—87　煤质分析试验方法一般规定

3　方法提要

用盐酸处理煤样，煤中碳酸盐分解析出二氧化碳，后者用碱石棉吸收，根据吸收器质量的增加，求出煤中碳酸盐二氧化碳含量。

4　试　　剂

所用水均符合 GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》要求的三级水，并经煮沸除去二氧化碳。

4.1　盐酸(GB/T 622)：(1 + 3)溶液。

4.2　硫酸(GB/T 625)：相对密度 1.84。

4.3　无水氯化钙：粒度 3 ~ 6mm。

4.4　碱石棉或碱石灰：粒度 1 ~ 2mm。

4.5　粒状无水硫酸铜浮石：把粒度为 1.5 ~ 3mm 的浮石浸入硫酸铜(GB/T 665)饱和溶液中，煮沸 2 ~ 3h，取出浮石置于搪瓷盘内，然后把瓷盘放入干燥箱中，在 160 ~ 170℃下经常搅拌干燥到白色，保存在密闭瓶中备用。

4.6　润湿剂：95%乙醇(GB/T 679)。

5　仪器、设备

5.1　二氧化碳测定装置，结构如图 1 所示：

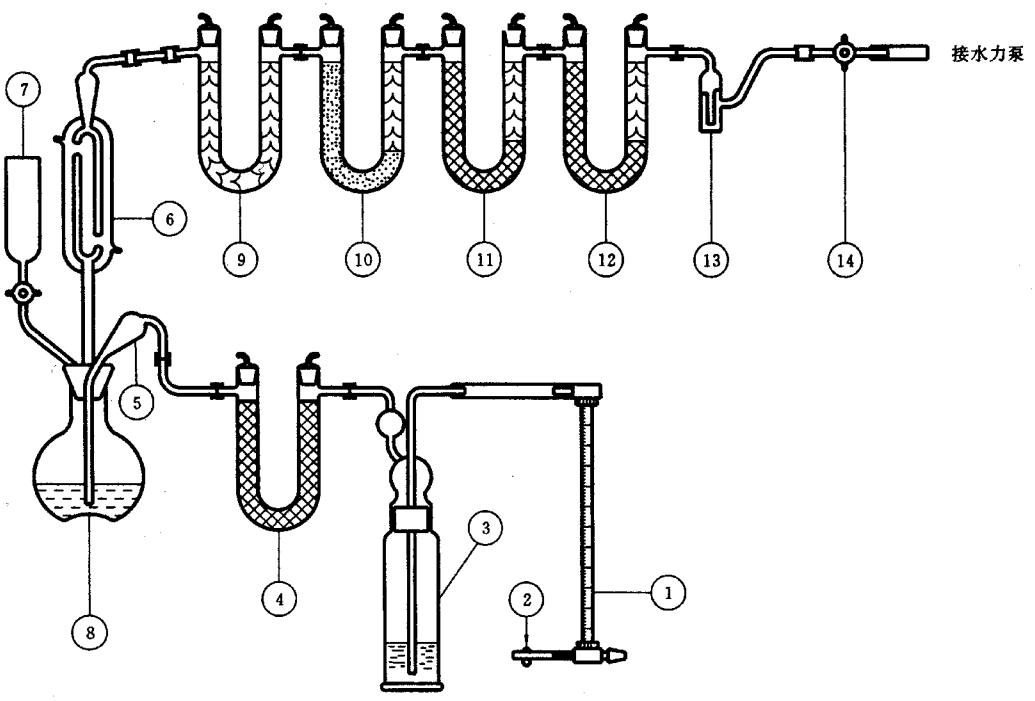


图 1　二氧化碳的测定装置图

①—气体流量计；②—弹簧夹子；③—洗气瓶；④、⑨、⑩、⑪、⑫、—U 形管；

⑤—梨形进气管；⑥—双壁冷凝器；⑦—管状带活塞漏斗；

⑧—带橡皮塞的平底烧瓶；⑬—10mL 气泡计；⑭—二通玻璃活塞

5.1.1　净化系统　由内装浓硫酸(4.2)的洗气瓶(3)和内装碱石棉(4.4)的 U 形管(4)组成。

5.1.2　反应系统　由一个 300mL 的平底烧瓶(8)，分液漏斗(7)，冷凝器(6)和梨形管(5)组成。

5.1.3　吸收系统　由以下部件组成：

U 形管(9)，内装无水氯化钙(4.3)，用以吸收从反应系统出来的水分；

U 形管(10)，前 2/3 装粒状无水硫酸铜浮石(4.5)，后 1/3 装无水氯化钙，用以吸收煤分解的硫化氢；

U 形管(11)、(12)，前 2/3 装碱石棉，后 1/3 装无水氯化钙，用以吸收二氧化碳及其

与碱石棉反应生成的水分。

5.2　分析天平：感量 0.1mg。

5.3　气体流量计：量程 20～500mL/min。

5.4　水力泵或下口瓶。

5.5　万能电炉。

5.6　平底烧瓶：容量 300mL。

6　试验准备

如图 1 所示将各部件连接好，夹好弹簧夹(2)，关闭漏斗(7)上的活塞，打开各 U 形管和二通活塞(14)，开启水力泵抽气，经 1～2min 后，如气泡计(13)每分钟漏气不超过 2 个气泡，即达到气密的要求。

7　测定步骤

7.1　准确称量粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 5g(称准到 0.001 g)，放入平底烧瓶中，加入 50mL 水，用橡皮塞塞紧，用力摇动以润湿煤样。打开瓶塞，再用 50mL 水将粘附在橡皮塞上的煤样洗入瓶中，若遇到难润湿的煤样，可先加 5mL 润湿剂(4.6)以后再加水。

7.2　接通仪器各部件，打开弹簧夹，以(50±5)mL/min 的流量抽入空气，约 10min 后，关闭 U 形管(9)，(10)，(11)，(12)及二通活塞，取下 U 形管(11)，(12)，用清洁干燥没有松散纤维的布擦净，在天平室冷却到室温(约 15min)后称量。再将其连到仪器上，重复以上操作，直到每支 U 形管质量变化不超过 0.001g 时为止。

注：每天开始试验时，进行 U 形管质量恒定试验。

7.3　将质量恒定的 U 形管重新接好，以(50±5)mL/min 的流量抽入空气。打开冷却水，在漏斗中加入 25mL 盐酸溶液(4.1)，打开活塞，使盐酸溶液在 1～2min 内慢慢滴入平底烧瓶中。注意不要太快，尤其对二氧化碳含量高的煤样，以免反应过猛。为了防止空气进入平底烧瓶，应在漏斗中尚存少量盐酸时，便关闭漏斗活塞。慢慢加热平底烧瓶使其中液体在 7～8min 后沸腾。注意，在溶液即将沸腾之际，要立即降低温度，以免溶液向外喷溅。溶液沸腾后(若煤样往烧瓶壁上爬，可轻轻摇动烧瓶)，继续保持微沸 30min。停止加热，关闭 U 形管(4)，(9)，(10)，(11)，(12)及二通活塞。然后取下 U 形管(11)及(12)，按 7.2 所述擦净和称量。

8　空白试验

每天开始试验时按 7.1 至 7.3 条规定(但不加煤样)，进行空白试验。

9　结果计算

空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳含量，按式(1)计算：

$$[CO_2]_{ad} = \frac{(m_2 - m_1) - m_3}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中　$[CO_2]_{ad}$——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳含量，%；

m_1——试验前 U 形管(11)、(12)的总质量，g；

m_2——试验后 U 形管(11)、(12)的总质量，g；

m_3——空白值，g；

m——空气干燥煤样的质量，g。

10　精 密 度

煤中碳酸盐二氧化碳含量测定的重复性和再现性如表 1 规定。

表 1

重复性$[CO_2]_{ad}$，%	再现性$[CO_2]_{d}$，%
0.10	0.15

煤灰熔融性的测定方法

GB/T 219—1996

1　范　　围

本标准规定了煤灰熔融性测定的定义、方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验条件，操作手续以及精密度等。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 212—91　煤的工业分析方法

3　定　　义

3.1　变形温度(DT)

灰锥尖端或棱开始变圆或弯曲时的温度(图 1DT)。

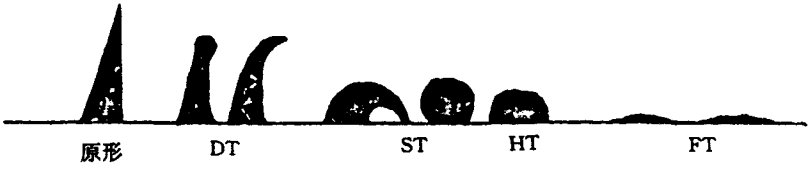


图 1　灰锥熔融特征示意图

注 如灰锥尖保持原形则锥体收缩和倾斜不算变形温度。

3.2　软化温度(ST)

灰锥弯曲至锥尖触及托板或灰锥变成球形时的温度(图 1ST)。

3.3　半球温度(HT)

灰锥形变至近似半球形，即高约等于底长的一半时的温度(图 1HT)。

3.4　流动温度(FT)

灰锥熔化展开成高度在 1.5mm 以下的薄层时的温度(图 1FT)

4　方法提要

将煤灰制成一定尺寸的三角锥,在一定的气体介质中,以一定的升温速度加热,观察灰锥在受热过程中的形态变化,观测并记录它的四个特征熔融温度:变形温度、软化温度、半球温度和流动温度。

5　试剂和材料

5.1　氧化镁(HG/T 2573):工业品,研细至粒度小于 0.1mm。

5.2　糊精:化学纯,配成 100g/L 溶液。

5.3　碳物质:灰分低于 15%,粒度小于 1mm 的无烟煤、石墨或其他碳物质。

5.4　参比灰:含三氧化二铁 20%～30%的煤灰,预先在强还原性(100%的氢气或一氧化碳或它们与惰性气体的混合物构成的气氛),弱还原性和氧化性气氛中分别测出其熔融特征温度①,在例常测定中以它作为参比物来检定试验气氛性质。

5.5　二氧化碳

5.6　氢气(GB/T 3634)或一氧化碳。

5.7　刚玉舟(图 4):耐温 1500℃以上,能盛足够量的碳物质。

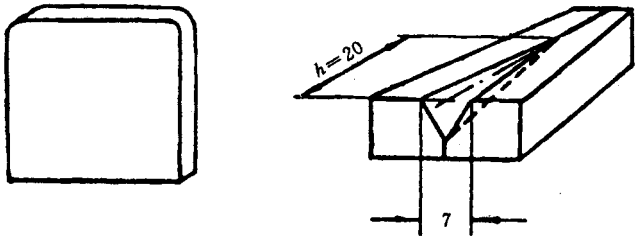


图 2　灰锥模子

5.8　灰锥托板:在 1500℃下不变形,不与灰锥作用,不吸收灰样。灰锥托板可购置或按下述方法制做:

取适量氧化镁(5.1),用糊精溶液(5.2)润湿成可塑状。将灰锥托板模(6.4.5)的垫片放入模座,用小刀将镁砂铲入模中,用小锤轻轻锤打成型。用顶板将成型托板轻轻顶出,先在空气中干燥,然后在高温炉中逐渐加热到 1500℃。

① 在强还原性和氧化性气氛中的软化温度、半球温度和流动温度约比还原性气氛者高 100～300℃。

除氧化镁外,也可用三氧化二铝或用等质量比的高岭土和氧化铝粉混合物制做托板。

6　仪器和设备

6.1　高温炉:凡满足下列条件的高温炉都可使用:

6.1.1　能加热到 1500℃以上;

6.1.2　有足够的恒温带(各部位温差小于 5℃);

6.1.3　能按规定的程序加热;

6.1.4　炉内气氛可控制为弱还原性和氧化性;

6.1.5　能在试验过程中观察试样形态变化。

图 3 为一种适用的管式硅碳管高温炉。

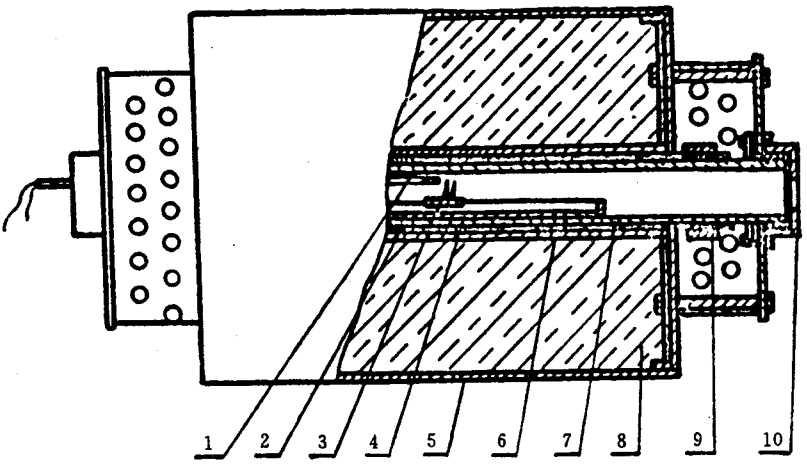


图 3　硅碳管高温炉

1—热电偶;2—硅碳管;3—灰锥;4—刚玉舟;5—炉壳;6—刚玉外套管;
7—刚玉内套管;8—泡沫氧化铝保温砖;9—电极片;10—观察孔

6.2　铂铑 – 铂热电偶及高温计:测量范围 0 ~ 1500℃,最小分度 5°k,加气密刚玉保护管使用。

6.3　灰锥模子(图 2):由对称的两个半块构成的黄铜或不锈钢制品。

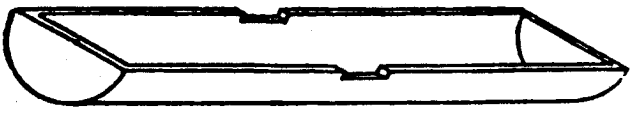


图 4　刚玉舟

6.4　灰锥托板模(图 5)：由模座、垫片和顶板三部分构成，用硬木或其他坚硬材料制做。

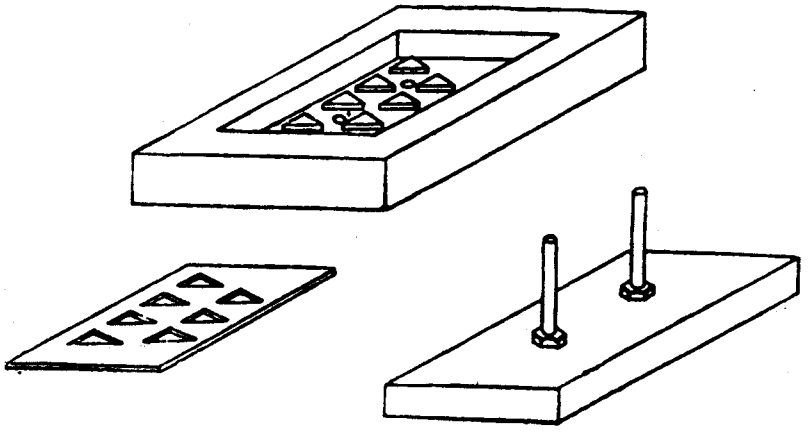


图 5　灰锥托板模子

6.5　常量气体分析器：可测定一氧化碳，二氧化碳和氧气含量。

7　试验条件

7.1　试样形状和尺寸

试样为三角锥体，高 20mm，底为边长 7mm 的正三角形，锥体的一侧面垂直于底面。

7.2　试验气氛及其控制

7.2.1　弱还原性气氛，可用下述两种方法之一控制：

7.2.1.1　炉内通入(50 ± 101，%(*V*/*V*)的氢气和(50 ± 10)%(*V*/*V*)的二氧化碳混合气体，或(40 ± 5)%(*V*/*V*)的一氧化碳和(60 ± 5)%(*V*/*V*)的二氧化碳混合气体。

7.2.1.2　炉内封入碳物质(5.3)。

7.2.2　氧化性气氛，炉内不放任何含碳物质，并使空气自由流通。

8　试验步骤

8.1　灰的制备

取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样，按 GB 212—91 规定将其完全灰化，然后用玛瑙研钵研细至 0.1mm 以下。

8.2　灰锥的制做

取 1～2g 煤灰放在瓷板或玻璃板上，用数滴糊精溶液(5.2)润湿并调成可塑状，然后

用小尖刀铲入灰锥模中挤压成型。用小尖刀将模内灰锥小心地推至瓷板或玻璃板上，于空气中风干或于 60℃下干燥备用。

注 ：除糊精溶液外，可视煤灰的可塑性用水或 100g/L 的可溶性淀粉溶液。

9　测定手续

9.1　在弱还原性气氛中测定

用糊精水溶液（5.2）将少量氧化镁（5.1）调成糊状，用它将灰锥固定在灰锥托板（5.8）的三角坑内，并使灰锥垂直于底面的侧面与托板表面垂直。

将带灰锥的托板置于刚玉舟（5.7）上。如用封碳法来产生弱还原性气氛，则预先在舟内放置足够量的碳物质（5.3）①。

打开高温炉（6.1）炉盖，将刚玉舟徐徐推入炉内、至灰锥位于高温带并紧邻电偶（6.2）热端（相距 2mm 左右）。

关上炉盖，开始加热并控制升温速度为：

900℃以下，15～20℃/min；

900℃以上，（5±1）℃/min。

如用通气法产生弱还原性气氛，则从 600℃开始通入氢气或一氧化碳和二氧化碳混合气体（7.2.1.1），通气速度以能避免空气渗入为准。

随时观察灰锥的形态变化（高温下观察时，需戴上墨镜），记录灰锥的四个熔融特征温度－变形温度、软化温度、半球温度和流动温度。

待全部灰锥都达到流动温度或炉温升至 1500℃时断电、结束试验。

待炉子冷却后，取出刚玉舟、拿下托板，仔细检查其表面，如发现试样与托板作用，则另换一种托板重新试验。

9.2　在氧化性气氛下测定

测定手续与 9.1 条相同，但刚玉舟内不放任何含碳物质，并使空气在炉内自由流通。

10　试验气氛性质的检查

定期或不定期地用下述方法之一检查炉内气氛性质：

10.1　参比灰锥法

用参比灰（5.4）制成灰锥并测定其熔融特征温度（ST、HT 和 FT）如其实际测定值与

① 一般在刚玉舟中央放置石墨粉 15～20g，两端放置无烟煤 40～50g（对气疏高刚玉管炉膛）或在刚玉舟中央放置石墨粉 5～6g（对气密刚玉管炉膛）。

弱还原性气氛下的参比值相差不超过 50℃，则证明炉内气氛为弱还原性；如超过 50℃，则根据它们与强还原性或氧化性气氛下的参比值的接近程度以及刚玉舟中碳物质的氧化情况来判断炉内气氛。

10.2　取气分析法

用一根气密刚玉管从炉子高温带以一定的速度（以不改变炉内气体组成为准，一般为 6～7mL/min）取出气体并进行成分分析。如在 1000～1300℃范围内，还原性气体（一氧化碳、氢气和甲烷等）的体积百分含量为 10%～70%，同时 1100℃以下它们的总体积和二氧化碳的体积比不大于 1∶1、氧含量低于 0.5%，则炉内气氛为弱还原性。

11　精 密 度

煤灰熔融性测定的精密度如表 1 规定。

表 1

熔融特征温度	精　密　度	
	重复性，℃	再现性，℃
DT	≤60	
ST	≤40	≤80
HT	≤40	≤80
FT	≤40	≤80

12　试验记录和报告

12.1　记录灰锥的四个熔融特征温度：DT、ST、HT 和 FT，计算重复测定值的平均值并化整到 10℃报出。

12.2　记录试验气氛性质及控制方法。

12.3　记录托板材料及试验后和表面状况。

12.4　记录试验过程中产生的烧结，收缩、膨胀和鼓泡等现象及其相应温度。

煤对二氧化碳化学反应性的测定方法

GB/T 220—2001

1　范　　围

本标准规定了测定煤对二氧化碳化学反应性的方法提要所用的煤样、仪器设备，测定步骤和结果表述。

本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤及焦炭。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—1996　煤样的制备方法(eqv ISO 1988:1975)

GB/T 483—1998　煤炭分析试验方法一般规定

3　方法提要

先将煤样干馏，除去挥发物(如试样为焦炭则不需要干馏处理)。然后将其筛分并选取一定粒度的焦渣装入反应管中加热。加热到一定温度后，以一定的流量通入二氧化碳与试样反应。测定反应后气体中二氧化碳的含量，以被还原成一氧化碳的二氧化碳量占通入的二氧化碳量的百分数，即二氧化碳还原率 α(%)，作为煤或焦炭对二氧化碳化学反应性的指标。

4　试　　剂

4.1　无水氯化钙(HGB 3208)：化学纯。

4.2　硫酸(GB/T 625)：化学纯，相对密度 1.84。

4.3　氢氧化钠(GB/T 629)或氢氧化钾(GB/T 2306)：化学纯。

4.4　钢瓶二氧化碳气：纯度 98%以上。

5　仪器设备

5.1　反应性测定仪，应具有以下技术要求：

反应炉：炉膛长约 600mm，内径 28～30mm；最高加热温度可达 1350℃的硅碳管竖式炉。

反应管：耐温 1500℃的石英管或刚玉管，长 800～1000mm，内径 20～22mm，外径 24～26mm。

温度控制器：能按规定程序加热，控温精度 ±5℃，最高控制温度不低于 1300℃。

5.2　试样处理装罩，应具有以下技术要求：

管式干馏炉：带有温控器，有足够的容积，温度能控制在(900 ± 20)℃。

干馏管：耐温 1000℃的瓷管或刚玉管，长 550～660mm，内径约 30mm，外径 33～35mm。

5.3　气体分析器：奥氏气体分析器或者其他二氧化碳气体分析器，测定范围为 0～100%，精度为 ±2%。

5.4　铂铑$_{10}$－铂热电偶和镍铬－镍硅热电偶各一对。

5.5　热电偶套管：长 500～600mm，内径 5～6mm，外径 7～8mm 的刚玉管两根。

5.6　气体流量计：量程 0～700mL/min(在气压低于 799.9hPa 即 600mmHg 柱的地区要用量程较大的流量计)。

5.7　圆孔筛：直径 200mm，孔径 3mm 和 6mm，符合板厚小于 3mm 的工业筛标准，并配有底和盖。

5.8　气体干燥塔：内装氯化钙(4.1)。

5.9　洗气瓶：内装浓硫酸(4.2)。

5.10　稳压贮气筒。

5.11　水银气压计：测量范围 799.9～1066.6hPa，精度 0.13hPa，分度值 1.33hPa，工作温度 －15～45℃。

6　测定准备

6.1　试样的制备与处理

6.1.1　按 GB 474 规定制备 3～6mm 粒度的试样约 300g。

6.1.2　用橡皮塞把热电偶套管(5.5)固定在于馏管中，并使其顶端位于干馏管的中心。将干馏管直立，加入粒度为 6～8mm 碎瓷片或碎刚玉片至热电偶套管露出瓷片约 100mm，然后加入试样至试样层的厚度达 200mm，再用碎瓷片或刚玉片充填干馏管的其余部分。

6.1.3　将装好试样的干馏管放入管式干馏炉中，使试样部分位于恒温区内，将镍铬－镍

硅热电偶插入热电偶套管中。

6.1.4　接通管式干馏炉电源，以 15～20℃/min 的速度升温到 900℃时，在此温度下保持 1h，切断电源，放置冷却到室温，取出试样，用 6mm 和 3mm 的圆孔筛(5.7)叠加在一起筛分试样，留取 3～6mm 粒度的试样作测定用。粘结性煤处理后其中大于 6mm 的焦块必须破碎使之全部通过 6mm 筛。

注：煤样也可以用 100cm³ 的带盖坩埚在马弗炉内按 6.1.4 规定的程序处理。

6.2　反应性测定仪的安装

6.2.1　按图 1 连接各部件并使各连接处不漏气。

6.2.2　用橡皮塞将热电偶套管固定在反应管中，使套管顶端位于反应管恒温区中心。将反应管直立，加入粒度为 6～8mm 碎刚玉片或碎瓷片至热电偶套管露出刚玉碎片或瓷碎片约 50mm。

7　测定步骤

7.1　将热处理后 3～6mm 粒度的试样加入反应管，使料层高度达 100mm，并使热电偶套管顶端位于料层的中央，再用碎刚玉片或碎瓷片充填其余部分。

7.2　将装好试样的反应管插入反应炉内，用带有导出管的橡皮塞塞紧反应管上端，把铂铑[10]－铂热电偶插入热电偶套管。

7.3　通入二氧化碳(4.4)检查系统有无漏气现象，确认不漏气后继续通二氧化碳 2～3min 赶净系统内的空气。

7.4　接通电源，以 20～25℃/min 速度升温，并在 30min 左右将炉温升到 750℃(褐煤)或 800℃(烟煤、无烟煤)，在此温度下保持 5min。当气压在(1013.3 ± 13.3)hPa(760 ± 10mmHg柱)、室温在 12～28℃时，以 500mL/min 的流量通入二氧化碳(如气压和室温偏离前述规定，应按附录 A(标准的附录)校准)，通气 2.5min 时用奥氏气体分析器在 1min 内抽气清洗系统并取样。停止通入二氧化碳，分析气样中的二氧化碳浓度(若用仪器分析，应在通二氧化碳 3min 时记录仪器所显示的二氧化碳浓度)。

7.5　在分析气体的同时，继续以 20～25℃/min 的速度升高炉温。每升高 50℃按 7.4 的规定保温、通二氧化碳并取气样分析反应后气体中的二氧化碳浓度，直至温度达到 1100℃时为止。特殊需要时，可测定到 1300℃。

8　数据处理及结果报告

8.1　根据以下关系式绘制二氧化碳还原率与反应后气体中二氧化碳含量的关系曲线：

$$\alpha = \frac{100(100 - a - V)}{(100 - a)(100 + V)} \times 100 \qquad (1)$$

式中　α——二氧化碳还原率，%；

a——钢瓶二氧化碳气体中杂质气体含量，%；

V——反应后气体中二氧化碳含量，%。

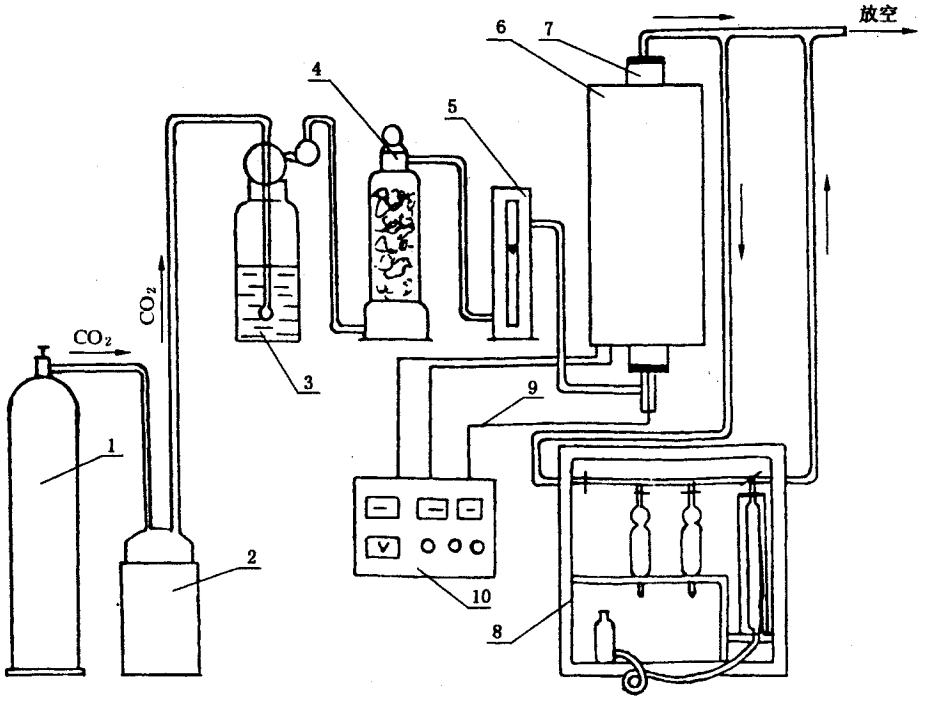


图 1　反应性测定装置图

1—二氧化碳瓶；2—贮气筒；3—洗气瓶；

4—气体干燥塔；5—气体流量计；6—反应炉；7—反应管；

8—奥氏气体分析器；9—热电偶；10—温度控制器

注：当钢瓶二氧化碳的纯度改变时，必须重新绘制 α 与 V 的关系曲线。

8.2　根据测得的反应后气体中二氧化碳含量 V，从 α—V 曲线上查得相应的二氧化碳还原率 α。

8.3　结果报告：

每个试样做两次重复测定，按 GB/T 483 规定的数据修约规则，将测得的反应后气体中的二氧化碳含量 V，修约到小数后一位，从 $\alpha - V$ 曲线上查得相应的二氧化碳还原率 α，将测定结果填入附录 B（提示的附录）所示的表中。以温度为横坐标，α 值为纵坐标的

图上标出两次测定的各试验结果点，通过各点按最小二乘法原理绘一条平滑的曲线——反应性曲线（见附录 B）。将测定结果表和反应性曲线一并报出。

9　精 密 度

任一温度下两次测定的 α 值与反应性曲线上相应温度下 α 值的差值应不超过 ±3%。

附 录 A
（标准的附录）
二氧化碳流量的调整

A1　如果测定时气压与室温偏离（1013.3 ± 13.3）hPa 和 12 ~ 28℃，则二氧化碳流量应按式（A1）进行调整：

$$V = 500 \times \frac{1013.3}{p} \times \frac{273 + t}{273 + 20} \qquad (A1)$$

式中　V——需通入的二氧化碳流量，mL/min；

p——大气压力，hPa；

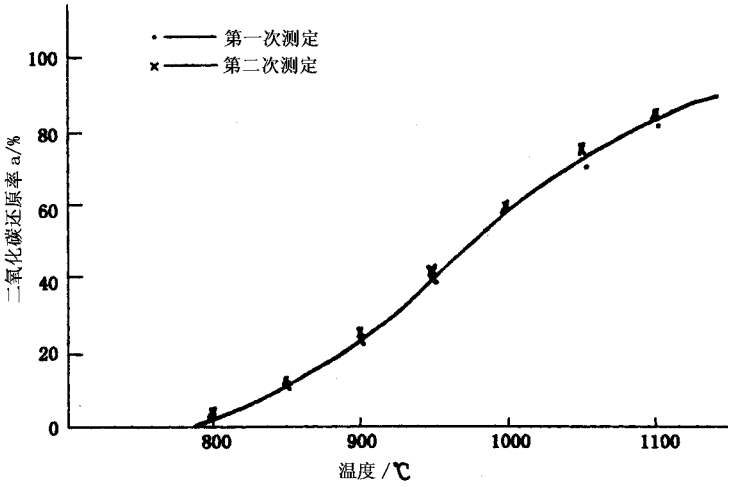
t——室温，℃。

A2　如果计算值在（500 + 20）mL/min 范围内，仍可按 500mL/min 的流量通二氧化碳。

附 录 B
（提示的附录）
二氧化碳反应性测定报告（示例）

试样编号　　来样编号　　测定日期

温度，℃	800	850	900	950	1000	1050	1100
CO_2/%	92.3	79.4	62.1	45.3	29.4	17.9	11.1
	89.7	76.6	58.4	42.0	27.2	14.7	9.6
α/%	3.5	11.0	23.0	37.3	54.3	69.5	79.9
	4.9	12.8	25.9	40.6	57.0	74.2	82.4


第一次测定
第二次测定
二氧化碳还原率 a/%
100
80
60
40
20
0
800
900
1000
1100
温度 /℃

冶金焦用煤技术条件

GB/T 397—1998

1　范　　围

本标准规定了冶金焦用煤的类别、技术要求、测定方法、质量检验和验收。

本标准适用于冶金焦用煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 211—1996　煤中全水分的测定方法

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样采取方法

GB 5751—1986　中国煤炭分类

3　类　　别

气煤、1/3 焦煤、气肥煤、肥煤、焦煤、瘦煤。按 GB 5751 确定煤的类别。

4　技术要求和测定方法

4.1　产品的技术要求和测定方法应符合表 1 的规定。

4.2　选煤厂不得将牌号不同的煤混洗或混发。在特殊情况下（例如矿井不能分装分运），取得用户同意时，可以供给混洗的精煤。

4.3　当把硫分相差悬殊的煤进行配采或混洗时，应保证精煤硫分的稳定性。

4.4　选煤厂不得入洗或供应已经氧化变质的煤。如用户认为供应的精煤变质时，可提出要求，由供需双方协商进行采样检验，认为煤适用后才能供应。

表 1　产品的技术要求和测定方法

项　目	技 术 要 求	测定方法
灰分(A_d),%	1 级:5.01 ~ 5.50 2 级:5.51 ~ 6.00 3 级:6.01 ~ 6.50 4 级:6.51 ~ 7.00 5 级:7.01 ~ 7.50 6 级:7.51 ~ 8.00 7 级:8.01 ~ 8.50 8 级:8.51 ~ 9.00 9 级:9.01 ~ 9.50 10 级:9.51 ~ 10.00 11 级:10.01 ~ 10.50 12 级:10.51 ~ 11.00 13 级:11.01 ~ 11.50[1)]	GB/T 212
全硫($S_{t,d}$),%	1 级:≤0.50 2 级:0.51 ~ 0.75 3 级:0.76 ~ 1.00 4 级:1.01 ~ 1.50[1)]	GB/T 214
全水分(M_t),%	1 级:≤9.0 2 级:9.1 ~ 10.0 3 级:10.1 ~ 12.0[1)2)]	GB/T 211

1)对于不符合表 1 中灰分、全硫和全水分要求的部分煤炭,由供需双方协商解决。

2)东北、西北、华北地区冬季有火力干燥设备的选煤厂,冬季全水分(M_t)≤10.0%。冬季一般指 11 月 15 日 ~ 3 月 15 日,在特殊情况下,由供需双方协商,根据防冻的需要提前或延长。

4.5　必须采取措施将浮选精煤与重力洗精煤混匀,便于运输和防冻。

4.6　在冬季供给严寒地区(东北、西北、华北)使用的精煤或严寒地区洗煤厂生产的精煤,其水分 M_t 超过 10%时,根据实际需要采取防冻和解冻措施。

5　质量检验和验收

5.1　煤样的采取和制备

煤样按 GB 475 的规定采取,按 GB 474 的规定制备。

5.2　产品的质量检验和验收由质量检验部门负责。

5.3　煤炭装运和用户的验收按《煤炭送货办法》及《煤炭送货办法实施细则》的规定执行。

5.4　发送的煤炭应附有质量证明书。

5.5　当供需双方对煤质、牌号发生争议时，由双方协商解决，或由国家规定的仲裁单位进行仲裁。

煤样的制备方法

GB 474—1996

本标准等效采用了 ISO 1988—1975《硬煤——采样》第 8 章“全水分测定煤样的制备”和第 9 章“一般分析煤样的制备”。

1　主题内容与适用范围

本标准规定了煤样制备的总则、设施、设备、工具、试剂和操作步骤。

本标准适用于将各种煤的商品煤样、煤层煤样、生产煤样、生产检查煤样、煤芯煤样和其他煤样制备成一般分析用煤样或特殊分析用煤样。

2　引用标准

GB 475　商品煤样采取方法

GB 211　煤中全水分的测定方法

GB 212　煤的工业分析方法

GB 217　煤的真相对密度测定方法

3　制样总则

3.1　制样的目的是将采集的煤样，经过破碎，混合和缩分等程序制备成能代表原来煤样的分析（试验）用煤样。制样方案的设计，以获得足够小的制样方差和不过大的留样量为准。

3.2　煤样制备和分析的总精度为 $0.05A^2$，并无系统偏差。A 为采样、制样和分析的总精密度（见 GB 475）。A 值的规定见附录 A 表 A1。

3.3　在下列情况下需要按附录 A 规定检验煤样制备的精密度：

a. 采用新的缩分机和破碎缩分联合机械时；

b. 对煤样制备的精密度发生怀疑时；

c. 其他认为有必要检验煤样制备的精密度时。

4　试　　剂

4.1　氯化锌（HG/T 2323）：工业品。

4.2　硝酸银溶液：10g/L 水溶液。称取约 1g 硝酸银(GB 670)。溶于 100mL 水中，并加数滴硝酸(GB/T 626)，贮存于深色瓶中。

5　设施、设备和工具

5.1　煤样室(包括制样、贮样、干燥、减灰等房间)应宽大敞亮，不受风雨及外来灰尘的影响，要有防尘设备。

制样室应为水泥地面。堆掺缩分区，还需要在水泥地面上铺以厚度 6mm 以上的钢板。贮存煤样的房间不应有热源，不受强光照射，无任何化学药品。

5.2　适用制样的破碎机为颚式破碎机、锤式破碎机、对辊破碎机、钢制棒(球)磨机、其他密封式研磨机以及无系统偏差、精密度符合要求的各种缩分机和联合破碎缩分机等。

5.3　手工磨碎煤样的钢板和钢辊。

5.4　不同规格的二分器(如图 1 所示)，二分器的格槽宽度为煤样最大粒度的 2.5～3 倍，但不小于 5mm。格槽数目两侧应相等，各格槽的宽度应该相同，格槽等斜面的坡度不小于 60°。

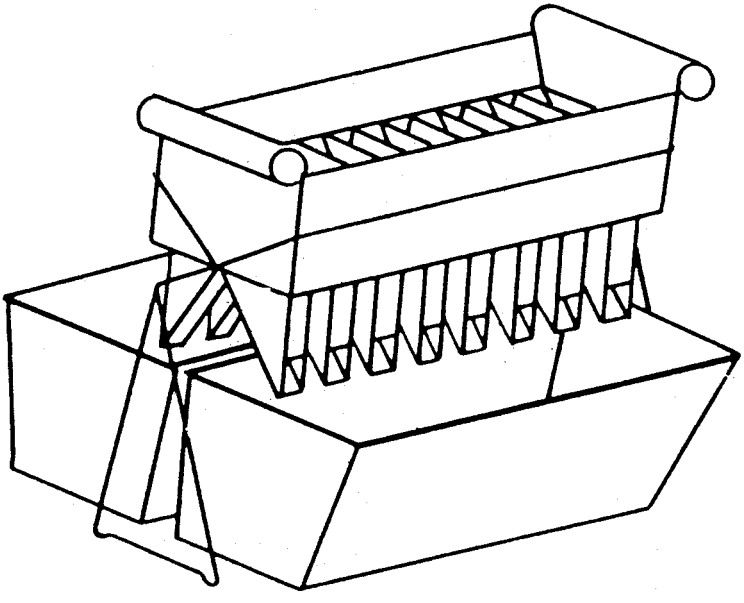


图 1　二分器示意图

5.5　十字分样板、平板铁锹、铁铲、镀锌铁盘或搪瓷盘、毛刷、台秤、托盘天平、增砣磅称、清扫设备和磁铁。

5.6　贮存全水分煤样和分析试验煤样的严密容器。

5.7　振筛机和孔径为 25，13，6，3，1 和 0.2mm 及其他孔径的方孔筛，3mm 的圆孔筛。

5.8　可控制温度在 45～50℃的鼓风干燥箱。

5.9　减灰用的布兜或抽滤机和尼龙滤布。

5.10　捞取煤样的捞勺，用网孔 0.5mm×0.5mm 铜丝网或网孔近似的尼龙市制成。捞勺直径要小于减灰桶直径的 1/2。

5.11　减灰用的桶和贮存重液的桶，用镀锌铁板、塑料板或其他防腐蚀材料制成。

5.12　液体相对密度计一套，测量范围为 1.00～2.00，最小分度值为 0.01。

6　煤样的制备

6.1　收到煤样后，应按来样标签逐项核对，并应将煤种、品种、粒度、采样地点、包装情况、煤样质量、收样和制备时间等项详细登记在煤样记录本上，并进行编号。如系商品煤样，还应登记车号和发运吨数。

6.2　煤样应按本标准规定的制备程序（见图 2）及时制备成空气干燥煤样，或先制成适当粒级的试验室煤样。如果水分过大，影响进一步破碎、缩分时，应事先在低于 50℃温度下适当地进行干燥。

6.3　除使用联合破碎缩分机外，煤样应破碎至全部通过相应的筛子，再进行缩分。粒度大于 25mm 的煤样未经破碎不允许缩分。

6.4　煤样的制备既可一次完成，也可分几部分处理。若分几部分，则每部分都应按同一比例缩分出煤样，再将各部分煤样合起来作为一个煤样。

6.5　每次破碎、缩分前后，机器和用具都要清扫干净。制样人员在制备煤样的过程中，应穿专用鞋，以免污染煤样。

对不易清扫的密封式破碎机（如锤式破碎机）和联合破碎缩分机、只用于处理单一品种的大量煤样时，处理每个煤样之前，可用采取该煤样的煤通过机器予以“冲洗”，弃去“冲洗”煤后再处理煤样。处理完之后，应反复开、停机器几次，以排净滞留煤样。

6.6　煤样的缩分，除水分大、无法使用机械缩分者外，应尽可能使用二分器和缩分机械，以减少缩分误差。

6.7　缩分后留样质量与粒度的对应关系见图 2。

粒度小于 3mm 的煤样，缩分至 3.75kg 后，如使之全部通过 3mm 圆孔筛，则可用二分器直接缩分出不少于 100g 和不少于 500g 分别用于制备分析用煤样和作为存查煤样。

粒度要求特殊的试验项目所用的煤样的制备，应按本标准的各项规定，在相应的阶段使用相应设备制取、同时在破碎时应采用逐级破碎的方法。即调节破碎机破碎口，只使大于要求粒度的颗粒被破碎，小于要求粒度的颗粒不再被重复破碎。

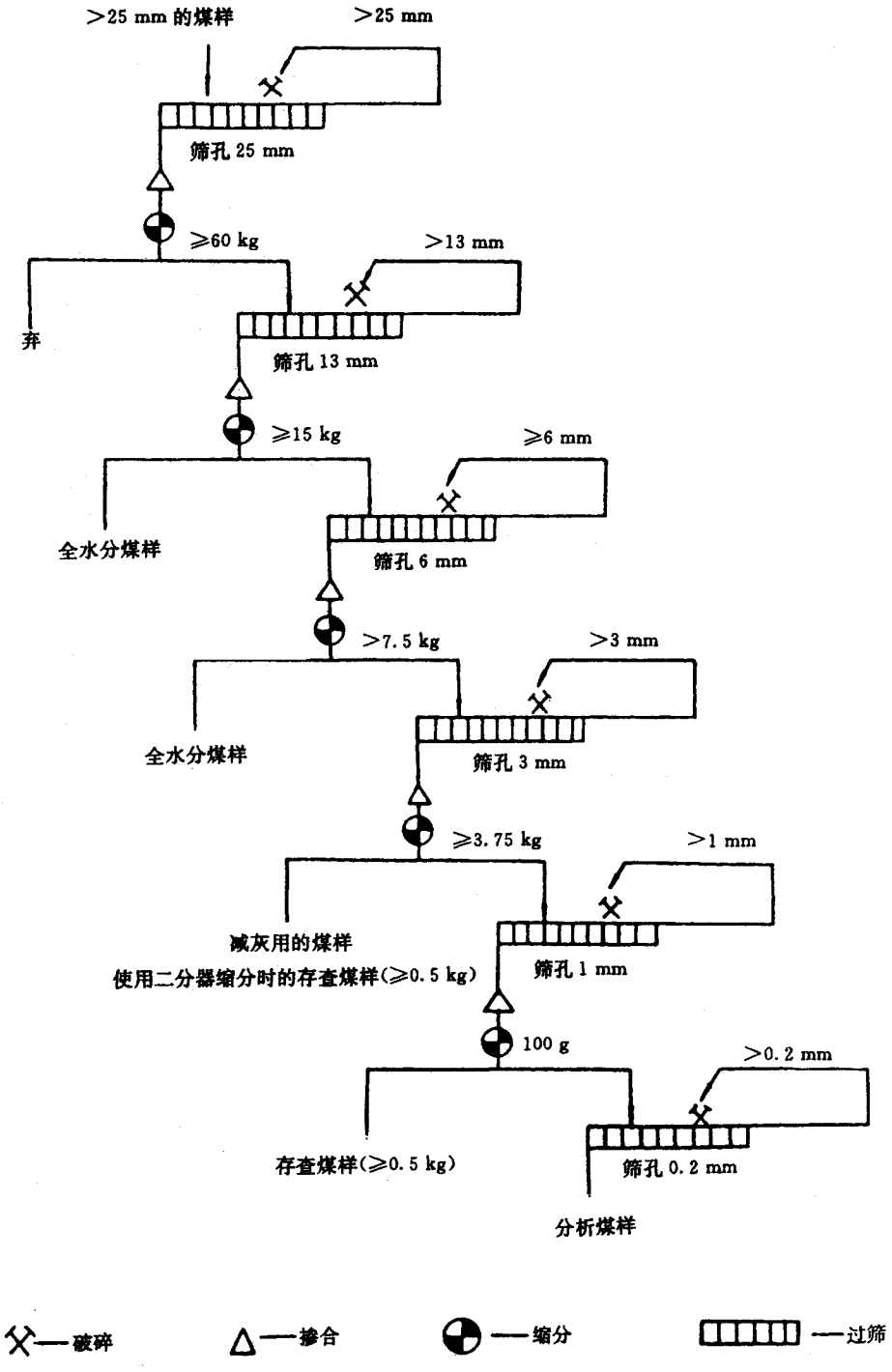

>25 mm 的煤样
>25 mm
筛孔 25 mm
≥60 kg
>13 mm
弃
筛孔 13 mm
≥15 kg
≥6 mm
全水分煤样
筛孔 6 mm
>7.5 kg
>3 mm
全水分煤样
筛孔 3 mm
≥3.75 kg
>1 mm
减灰用的煤样
使用二分器缩分时的存查煤样(≥0.5 kg)
筛孔 1 mm
100 g
>0.2 mm
存查煤样(≥0.5 kg)
筛孔 0.2 mm
分析煤样
—破碎
—掺合
—缩分
—过筛

图 2　煤样的制备程序

6.8　缩分机必须经过检验方可使用。检验缩分机的煤样包括留样和弃样的进一步缩分，必须使用二分器。

6.9　使用二分器缩分煤样，缩分前不需要混合。入料时，簸箕应向一侧倾斜，并要沿着二分器的整个长度往复摆动，以使煤样比较均匀地通过二分器。缩分后任取一边的煤样。

6.10　堆锥四分法缩分煤样，是把已破碎、过筛的煤样用平板铁锹铲起堆成圆锥体，再交互地从煤样堆两边对角贴底逐锹铲起堆成另一个圆锥。每锹铲起的煤样，不应过多，并分两三次撒落在新锥顶端，使之均匀地落在新锥的四周。如此反复堆掺三次，再由煤样堆顶端，从中心向周围均匀地将煤样摊平（煤样较多时）或压平（煤样较少时）成厚度适当的扁平体。将十字分样板放在扁平体的正中，向下压至底部，煤样被分成四个相等的扇形体。将相对的两个扇形体弃去，留下的两个扇形体按图 2 程序规定的粒度和质量限度，制备成一般分析煤样或适当粒度的其他煤样。

煤样经过逐步破碎和缩分，粒度与质量逐渐变小，混合煤样用的铁锹，应相应地适当改小或相应地减少每次铲起的煤样数量。

6.11　在粉碎成 0.2mm 的煤样之前，应用磁铁将煤样中铁屑吸去，再粉碎到全部通过孔径为 0.2mm 的筛子，并使之达到空气干燥状态，然后装入煤样瓶中（装入煤样的量应不超过煤样瓶容积的 3/4，以便使用时混合），送交化验室化验。

空气干燥方法如下 将煤样放入盘中，摊成均匀的薄层，于温度不超过 50℃下干燥。如连续干燥 1h 后，煤样的质量变化不超过 0.1%，即达到空气干燥状态。空气干燥也可在煤样破碎到 0.2mm 之前进行。

6.12　煤芯煤样可从小于 3mm 的煤样中缩分出 100g，然后按 6.11 规定制备成分析用煤样。

6.13　全水分煤样的制备

6.13.1　测定全水分的煤样既可由水分专用煤样制备，也可在制备一般分析煤样过程中分取。

6.13.2　除使用一次能缩分出足够数量的全水分煤样的缩分机外，煤样破碎到规定粒度后，稍加混合，摊平后立即用九点法（布点如图 3）缩取，装入煤样瓶中封严（装样量不得超过煤样瓶容积的 3/4），称出质量，贴好标签，速送化验室测定全水分。全水分煤样的粒度和质量详见 GB 211。全水分煤样的制备要迅速。

6.14　存查煤样，除必须在容器上贴标签外，还应在容器内放入煤样标签，封好。标签格式可参照表 1。

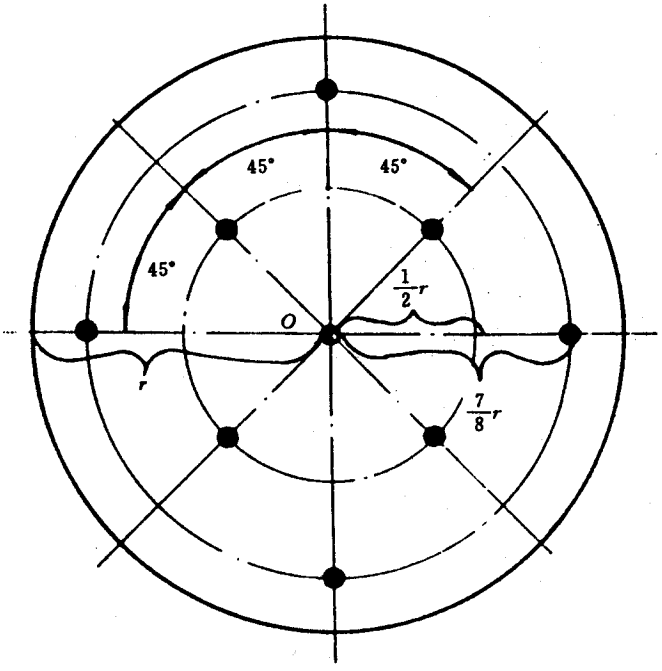


图 3　九点法取全水分煤样布点示意图

O—煤样堆的中心；r—煤样堆的底圆半径

表 1　标签

分析煤样编号	
来样编号	
煤矿名称	
煤样种类	
送样单位	
送样日期	
制样日期	
分析试验项目	
备　　注	

6.14.1　一般存查煤样的缩分见图 2。如有特殊要求，可根据需要决定存查煤样的粒度和质量。

6.14.2　商品煤存查煤样，从报出结果之日起一般应保存 2 个月，以备复查。

6.14.3　生产检查煤样的保存时间由有关煤质检查部门决定。

6.14.4　其他分析试验煤样，根据需要确定保存时间。

7　煤样的减灰

7.1　灰分大于 10% 的煤，需要用浮煤进行分析试验时，应将粒度小于 3mm 的原煤煤样放入重液中减灰。

7.2　减灰重液为氯化锌水溶液。重液的相对密度规定如下：

7.2.1　烟煤、褐煤一般用相对密度为 1.4 的重液减灰，如用该重液减灰后灰分仍大于 10%，应另取煤样用相对密度为 1,35 的重液减灰，如灰分仍大于 10%，则不再减灰。

7.2.2　无烟煤用的减灰重液相对密度（减灰相对密度）可按原煤样的干基真相对密度 $(TRD_{20}^{20})_d$、干燥无矿物质基真相对密度 $(TRD_{20}^{20})_{dmmf}$ 和干基灰分 (A_d) 的关系式计算。

$$(TRD_{20}^{20})_d = (TRD_{20}^{20})_{dmmf} + 0.01A_d \tag{1}$$

减灰相对密度的计算步骤如下：

a. 先按 GB 212 和 GB 217 分别测定出原煤的水分、灰分和真相对密度。用原煤干基灰分和干基真相对密度按式(2)算出干燥无矿物质基真相对密度：

$$(TRD_{20}^{20})_{dmmf} = (TRD_{20}^{20})_d - 0.01A_d \tag{2}$$

b. 根据干燥无矿物质基真相对密度计算出灰分为 8% 的浮煤的干基真相对密度 $(TRD_{20}^{20})_{f,d}$。

$$(TRD_{20}^{20})_{f,d} = (TRD_{20}^{20})_{dmmf} + 0.01 \times 8 \tag{3}$$

将计算出的 $(TRD_{20}^{20})_{f,d}$ 值的小数第二位四舍九改（即 0.04 及以下均取为 0.00；0.09 ~ 0.05 均取为 0.05）取 0 或 5，即为减灰相对密度。

重液的配制参见表 2。

表 2　重液的相对密度和重液中氯化锌的浓度

相对密度	氯化锌在水溶液中的浓度，g/L
1.30	30.4
1.35	34.6
1.40	38.5
1.45	42.2
1.50	45.7
1.55	49.0

相对密度	氯化锌在水溶液中的浓度，g/L
1.60	52.1
1.65	55.0
1.70	57.8
1.75	60.5
1.80	62.9
1.85	65.4
1.90	67.8

7.3　减灰操作步骤：

7.3.1　煤样减灰之前，先用相对密度计测量重液的相对密度，使其达到所要求的值。

7.3.2　先在粒度小于 3mm 的煤样中加入少量重液，搅拌，至全部润湿后再加入足够的重液，充分搅拌，然后放置至少 5min，用捞勺沿液面捞起重液上的浮煤，放入布兜或抽滤机中，再用水洗净煤粒上的氯化锌。煤化程度低的煤（如褐煤、长焰煤）先用冷水把表面的氯化锌冲掉，然后再用 50～60℃的热水浸洗一、两次，每次至少 5min，最后再用冷水冲净。

煤粒上的氯化锌冲洗干净的标志是：分别用试管接取同体积的净水和冲洗过煤的水，往试管中各加 2 滴 1%的硝酸银溶液，其乳浊度相同。

7.3.3　减灰后的浮煤，倒入镀锌铁盘或其他不锈金属浅盘中（煤样厚度不超过 5mm），在 45～50℃的恒温干燥箱中进行干燥后，再根据化验要求按原煤制样的有关规定制备煤样。

附　录　A
（补充件）
制备煤样全过程的精密度的检验方法

本方法的目的是检验实测值和 $0.05A^2$ 之间的差值是否有显著性。

A1　首先将煤样混匀后分为两部分（或缩分出两部分），然后，再分别把每一部分当作一个煤样单独处理，以得到两个分析煤样。分别按 GB 212 化验这两个分析煤样的水分、灰分，算出干基灰分，并求出两者干基灰分的差值（h）。

做 20 个同种煤的煤样。连续 10 个 h 值的绝对值为一组（不能选择分组），求出每组的平均值 $\overline{h}$。

A2　连续两组的平均值 $\overline{h}$ 均小于 0.37A，则认为煤样制备精密度符合要求。如果有一组的平均值 $\overline{h}$ 大于 0.37A，就表明制样方差过大，需要检查原因，采取改进措施，使之符合精密度要求（见表 A1）。

表 A1　采样、制样和分析总精密度

原煤、筛选煤		精煤	其他洗煤（包括中煤）
干基灰分≤20%	干基灰分 > 20%		
±1/10×灰分 但不小于 ±1% （绝对值）	±2% （绝对值）	±1% （绝对值）	±1.5% （绝对值）

附 录 B
（补充件）
缩分机的检验方法

本方法的目的是检验缩分机（包括破碎缩分机）的精密度是否符合 $0.05A^2$ 的要求和缩分机有无系统偏差。

B1　精密度的检验

B1.1　把从缩分机缩分出来的少量煤样和大量煤样用二分器缩分，制备成空气干燥煤样，按 GB 212 化验水分、灰分，算出干基灰分，并求出两者干基灰分的差值（h）。

至少做 20 个同种煤的煤样。连续的 10 个 h 值的绝对值为一组（不能选择分组），求出每组的平均值 $\overline{h}$。

注 如缩分机能同时缩分出 2 个以上的少量煤样，则算出每个煤样与弃样间的干基灰分的差值 h_1、h_2……。

B1.2　连续两组的平均值 $\overline{h}$ 均小于 $0.37A$，则认为煤样制备精密度符合要求。如果有一组的平均值 $\overline{h}$ 大于 $0.37A$，则不符合要求。

B2　系统偏差的检验

B2.1　把本附录 B1.1 条中算出的至少 20 个煤样的各个干基灰分的差值 d（带正负号）代入式（B1）和（B2），求出平均差值 $\overline{d}$ 和方差 V_d。

$$\overline{d} = \frac{\sum d}{n} \tag{B1}$$

$$V_d = \frac{\sum d^2 - \frac{(\sum d)^2}{n}}{n-1} \tag{B2}$$

式中　n——差值的数目。

再把 $\overline{d}$、V_d 和 n 代入式(B3),求出计算值 t_c。

$$t_c = \frac{|\overline{d}|\sqrt{n}}{\sqrt{V_d}} \tag{B3}$$

从表 B1(t 值表)查出自由度 $n-1$、显著性水平为 0.05 的 t 值。

如果 $t_c > t$,则认为缩分机有系统偏差,其估计值为 $\overline{d}$。

表 B1　t 值表

自由度	$t_{0.05}$	自由度	$t_{0.05}$
9	2.26	22	2.07
10	2.23	23	2.07
11	2.20	24	2.06
12	2.18	25	2.06
13	2.16	26	2.06
14	2.16	27	2.05
15	2.13	28	2.05
16	2.12	29	2.04
17	2.11	30	2.04
18	2.10	40	2.02
19	2.09	60	2.00
20	2.09	120	1.98
21	2.08	∞	1.98

商品煤样采取方法

GB 475－1996

本标准等效采用了国际标准 ISO 1988－1975《硬煤——采样》。

1　主题内容与适用范围

本标准规定了从煤流中、火车、汽车、船上和煤堆上采取商品煤样的方法。

本标准适用于无烟煤、烟煤和褐煤。

2　引用标准

GB 212　煤的工业分析方法

GB 474　煤样的制备方法

GB 477　煤炭筛分试验方法

3　定　　义

3.1　商品煤样

代表商品煤平均性质的煤样。

3.2　子样

采样器具操作一次所采取的或截取一次煤流全断面所采取的一份样。

3.3　分样

由若干子样构成，代表整个采样单元的一部分的煤样。

3.4　总样

从一采样单元取出的全部子样合并成的煤样。

3.5　采样单元

从一批煤中采取一个总样所代表的煤量，一批煤可以是一个或多个采样单元。

3.6　批

需要进行整体性质测定的一个独立煤量。

3.7　标称最大粒度

与筛上物累计质量百分率最接近（但不大于）5％的筛子相应的筛孔尺寸。

3.8　采样精密度

单次采样测定值与对同一煤(同一来源,相同性质)进行无数次采样的测定值的平均值的差值(在95%概率下)的极限值。

在整个采样、制样和化验中,对某一煤质参数的测定结果会偏离该参数的真值,但真值是不可能准确得到的,即测定结果与真值的接近程度——准确度是得不到的,而只能对同一煤的一系列测定结果间彼此的符合程度——精密度作出估计。如果采用的采样、制样和化验方法无系统偏差,精密度就是准确度。

3.9　系统采样

按相同的时间、空间或质量间隔采取子样,但第一个子样在第一间隔内随机采取,其余子样按选定的间隔采取。

3.10　随机采样

采取子样时,对采样的部位或时间均不施加任何人为意志,能使任何部位的物料都有机会采出。

3.11　时间基采样

通过整个采样单元按相同的时间间隔采取子样。

3.12　质量基采样

通过整个采样单元按相同的质量间隔采取子样。

4　采样工具

4.1　采样铲

用以从煤流中和静止煤中采样。铲的长和宽均应不小于被采样煤最大粒度的2.5~3倍,对最大粒度不大于150mm的煤可用长×宽约300mm×250mm的铲。

4.2　接斗

用以在落煤流处截取子样。斗的开口尺寸至少应为被采样煤的最大粒度的2.5~3倍。接斗的容量应能容纳输送机最大运量时煤流全断断面的全部煤量。

4.3　静止煤采样的其他机械

凡满足以下全部条件的人工或机械采样器都可应用:

4.3.1　采样器开口尺寸为被采样煤最大粒度的2.5~3倍。

4.3.2　能在本标准规定的采样点上采样。

4.3.3　采取的子样量满足本标准要求,采样时煤样不损失。

4.3.4　性能可靠,不发生影响采样和煤炭正常生产和运输的故障。

4.3.5　经权威部门鉴定采样无系统偏差，精密度达到本标准要求。

5　采样基本原则

5.1　采样单元

5.1.1　精煤和特种工业用煤，按品种、分用户以 1000t（±100t，下同）为一采样单元，其他煤按品种、不分用户以 1000t 为一采样单元。

5.1.2　进出口煤按品种、分国别以交货量或一天的实际运量为一采样单元。

5.1.3　运量超过 1000t 或不足 1000t 时，可以实际运量为一采样单元。如需进行单批煤质量核对，应对同一采样单元进行采样、制样和化验。

5.2　采样精密度

原煤、筛选煤、精煤和其他洗煤（包括中煤）等产品的采样精密度规定于表 1。

表 1　采样精密度[1)]

原煤、筛选煤		精　煤	其他洗煤（包括中煤）
干基灰分≤20%	干基灰分>20%		
±1/10×灰分但不小于±1%（绝对值）	±2%（绝对值）	±1%（绝对值）	±1.5%（绝对值）

注：1）实际应用中为采样、制样和化验总精密度。

5.3　子样数目

5.3.1　1000t 原煤、筛选煤、精煤及其他洗煤（包括中煤）和粒度大于 100mm 的块煤应采取的最少子样数目规定于表 2。

表 2　1000t 最少子样数目

品种 \ 干基灰分，% \ 采样地点		煤流	火车	汽车	船舶	煤堆
原煤、筛选煤	>20%	60	60	60	60	60
	≤20%	30	60	60	60	60
精　煤		15	20	20	20	20
其他洗煤（包括中煤）和粒度大于 100mm 块煤		20	20	20	20	20

5.3.2　煤量超过 1000t 的子样数目，按式（1）计算：

$$N = n\sqrt{\frac{m}{1000}} \tag{1}$$

式中　N ——实际应采子样数目，个；

n ——表 2 规定的子样数目，个；

m ——实际被采样煤量，t。

5.3.3　煤量少于 1000t 时，子样数目根据表 2 规定数目按比例递减，但最少不能少于表 3 规定的数目。

表 3　煤量少于 1000t 的最少子样数

煤种 \ 干基灰分，% \ 采样地点		煤流	火车	汽车	船舶	煤堆
原煤、筛选煤	>20%	表 2 规定数目的 1/3	18	18	表 2 规定数目的 1/2	表 2 规定数目的 1/2
原煤、筛选煤	≤20%		18	18		
精　煤			6	6		
其他洗煤（包括中煤）和粒度大于 100mm 块煤			6	6		

5.4　子样质量

每个子样的最小质量根据商品煤标称最大粒度[1)]按表 4 规定确定。

表 4　子样质量

最大粒度，mm	<25	<50	<100	>100
子样质量，kg	1	2	4	5

注：1）商品煤标称最大粒度确定方法见附录 B。

6　煤流中采样

6.1　移动煤流中采样按时间基采样或质量基采样进行。时间或质量间隔按式（2）或（3）计算。子样数目和质量分别按第 5.3 条和第 5.4 条规定确定。

$$T \leqslant \frac{60Q}{Gn} \tag{2}$$

式中　T ——子样时间间隔，min；

Q ——采样单元，t；

G ——煤流量，t/h；

n ——子样数目。

$$m \leqslant \frac{Q}{n} \tag{3}$$

式中　m ——子样质量间隔，t；

Q ——采样单元，t；

n ——子样数目。

6.2　于移动煤流下落点采样时，可根据煤的流量和皮带宽度，以 1 次或分 2 到 3 次用接斗或铲横截煤流的全断面采取 1 个子样。分 2 到 3 次截取时，按左右或左中右的顺序进行，采样部位不得交错重复。用铲取样时，铲子只能在煤流中穿过 1 次，即只能在进入或撤出煤流时取样，不能进、出都取样。

6.3　在移动煤流上人工铲取煤样时，皮带的移动速度不能大（一般不超过 1.5m/s），并且保证安全。

7　火车顶部采样

7.1　子样数目和子样质量按第 5.3 条和第 5.4 条规定确定。但原煤和筛选煤每车不论车皮容量大小至少采取 3 个子样 精煤、其他洗煤和粒度大于 100mm 的块煤每车至少取 1 个子样。

7.2　子样点布置：

7.2.1　斜线 3 点布置 如图 1 所示，3 个子样布置在车皮对角线上，1、3 子样距车角 1m，第 2 个子样位于对角线中央。

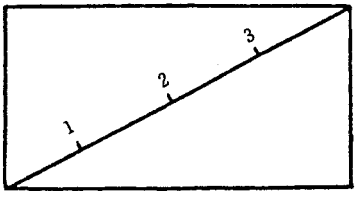


图 1

7.2.2　斜线 5 点布置 如图 2 所示，5 个子样布置在车皮对角线上，1、5 两子样距车角 1m，其余 3 个子样等距分布在 1、5 两子样之间。

7.2.3　原煤和筛选煤按图 1 所示，每车采取 3 个子样；精煤、其他洗煤和粒度大于 100mm 的块煤按图 2 所示，按 5 点循环方式每车采取 1 个子样。

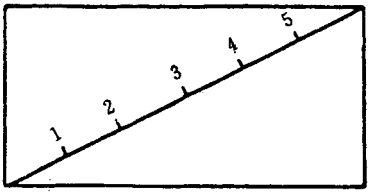


图 2

7.2.4　当以不足 6 节车皮为一采样单元时，依据‘均匀布点、使每一部分煤都有机会被采出’的原则分布子样点。如 1 节车皮的子样数超过 3 个（对原煤、筛选煤）或 5 个（对精煤、其他洗煤），多出的子样可分布在交叉的对角线上，也可分布在图 3 所示的车皮平分线上。当原煤和筛选煤以 1 节车皮为 1 采样单元时，18 个子样既可分布在两交叉的对角线上，也可分布在图 4 所示的 18 个方块中。

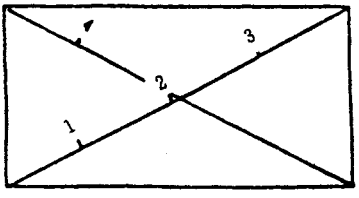


图 3

1	4	7	10	13	16
2	5	8	11	14	17
3	6	9	12	15	18

图 4

7.3　火车顶部采样时，在矿山（或洗煤厂）应在装车后立即采取；在用户，可挖坑至 0.4m 以下采取。取样前应将滚落在坑底的煤块和矸石清除干净。

7.4　原煤，经按 GB 477 测定，若粒度大于 150mm 的煤块（包括矸石）含量超过 5%，则采取商品煤样时，大于 150mm 的不再取入，但该批煤的灰分或发热量应按式（4）计算：

$$X_d = \frac{X_{d1}P + X_{d2}(100 - P)}{100} \tag{4}$$

式中　X_d——商品煤的实际灰分或发热量，%或 MJ/kg；

X_{d1}——粒度大于 150mm 煤块的灰分或发热量，%或 MJ/kg；

X_{d2}——不采粒度大于 150mm 煤块时的灰分或发热量，%或 MJ/kg；

P——粒度大于 150mm 煤块的百分率，%。

8　汽车上采样

8.1　子样数目和子样质量按第 5.3 条和第 5.4 条规定确定。

8.2　子样点分布：

无论原煤、筛选煤、精煤、其他洗煤或粒度大于 150mm 块煤，均沿车箱对角线方向，按 3 点（首尾两点距车角 0.5m）循环方式采取子样。当 1 台车上需采取 1 个以上子样时，应按 7.2.4 所述原则，将子样分布在对角线或平分线或整个车箱表面。

8.3　其余要求与 7.3 条和 7.4 条同。

9　船上采样

9.1　船上不直接采取仲裁煤样和进出口煤样，一般也不直接采取其他商品煤样，而应在装（卸）煤过程中于皮带输送机煤流中或其他装（卸）工具，如汽车上采样。

9.2　直接在船上采样，一般以 1 仓煤为 1 采样单元，也可将 1 仓煤分成若干采样单元。

9.3　子样数目和子样质量按第 5.3 条和第 5.4 条规定确定。

9.4　子样点布置：

依据 7.2.4 条所述原则，将船仓分成 2～3 层（每 3～4m 分一层），将子样均匀分布在各层表面上。图 5 为分 3 层采样的分层例子。

10　煤堆采样

10.1　煤堆上不采取仲裁煤样和出口煤样，必要时应用迁移煤堆、在迁移过程中采样的方式采样。

10.2　子样数目、子样质量按第 5.3 条和第 5.4 条规定确定。

10.3　子样点布置：

依据 7.2.4 条所述原则，根据煤堆的形状和子样数目，将子样分布在煤堆的顶、腰和底（距地面 0.5m）上，采样时应先除去 0.2m 的表面层。

11　全水分煤样的采取

11.1　全水分煤样既可单独采取，也可在煤样制备过程中分取。

11.2　单独采样：

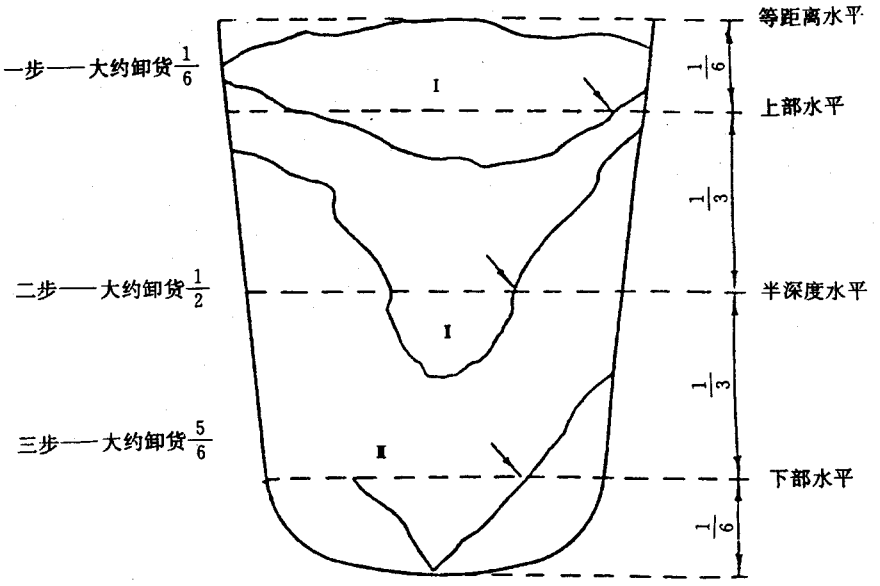


图 5

11.2.1　在煤流中采取 按时间基或质量基采样法进行。子样数目不论品种每 1000t 至少 10 个，煤量大于 1000t 时，按式(1)计算 煤量少于 1000t 时至少 6 个。子样质量按第 5.4 条规定确定。

11.2.2　在火车上采取 装车后，立即沿车皮对角线按 5 点循环法(见图 2)采取，不论品种每车至少采取 1 个子样 当煤量少于 1000t 时，至少采取 6 个子样。子样质量按第 5.4 条规定确定。

11.2.3　在汽车上采取 装车后立即沿车箱对角线方向，按 3 点循环法采取 当煤量少于 1000t 时，至少采取 6 个子样。子样质量按第 5.4 条规定确定。

11.2.4　在煤堆和船舶中不单独采取全水分煤样。

11.2.5　一批煤可分几次采成若干分样，每个分样的子样数目参照以上所述确定，以各分样的全水分加权平均值作为该批煤的全水分值。

11.3　在煤样制备过程中分取：

11.3.1　全水分煤样的分取按 GB 474 进行。

11.3.2　如一批煤的煤样分成若干分样采取，则在各分样的制备过程中分取全水分煤样，并以各分样的全水分加权平均值作为该批煤的全水分值。

11.4　全水分煤样(无论总样或分样)采取后，应立即制样和化验，否则，应立即装入密封

容器中，注明煤样质量，并尽快制样和化验。

附 录 A
（补充件）
采样精密度的核对

A1　对 1000t 煤，可在煤流、运输工具顶部或煤堆上，以 6 个分样的形式采样。每个分样的子样数目为表 2 所规定子样数目的 1/6，当应采的子样数目不能被 6 整除时，要适当增加（不能减少）子样数使其成为 6 的倍数。各子样要交错地放入 6 个容器中。以灰分大于 20%的原煤为例，按表 2 规定的子样数目为 60 个，则

第 1、7、13……号子样采入第 1 个分样中；

第 2、8、14……号子样采入第 2 个分样中；

……

第 6、12、18……号子样采入第 6 个分样中。

这 6 个分样应按 GB 474 和 GB 212 单独制样并测定水分、灰分。取重复测定结果的平均值作为报出结果。如 6 个分样间的干基灰分的最大值和最小值之差（极差）在 4.9A～1.2A（A 为表 1 所规定的采样精密度）之间（在本例中为 9.8～2.4 之间），则认为按表 2 规定的子样数目采样已达到表 1 所规定的采样精密度 如极差大于 4.9A（本例为 9.8），表示按规定的子样数目采样时，达不到规定的采样精密度，此时应增加子样数目 50% 如极差小于 1.2A（本例为 2.4），表示采样精密度超过规定的精密度，此时应将子样数目减少 33%。

A2　至少每半年核对一次。一般需连续进行二次或三次试验（分二周至三周进行），如连续二次符合要求（或不符合要求）或三次中有二次符合要求（或不符合要求），表示该半年中的采样达到（或未达到）规定的精密度要求。

附 录 B
（补充件）
确定原煤子样质量和大于 150mm 煤块比率的筛分试验

B1　按 GB 477 在火车车皮顶部采取该两项试验的筛分煤样。

B2　对 1000t 煤，不论车皮容量大小均按本标准图 2 所示，沿对角线方向、按 5 点循环，在每节车皮上采取 1 个质量不少于 30kg 的子样。

B3　合并各子样为筛分煤样，称量（约 600kg 左右），精确到 0.5kg。

B4　分别过 150，100，50，25mm 的圆孔或方孔筛子，称出筛上物的质量，精确到 0.5kg，计算筛上物占整个煤样质量的百分数，得出大于 150mm 煤块所占的比率。

B5　取筛上物累计产率最接近、但不大于 5% 的那个筛孔尺寸，作为原煤的最大粒度，并据此从表、查出子样质量。

B6　至少每半年进行一次试验，试验结果代表半年内（或更短时间内）原煤的最大粒度和大于 150mm 煤块所占的比率。

煤的元素分析方法

GB 476—2001

1　范　　围

本标准规定了煤中碳、氢分析的三节炉法、二节炉法以及煤中氮测定的半微量开氏法的方法原理、试剂和材料、装置、试验步骤、结果计算及精密度等，本标准还规定了煤中氧含量的计算方法。

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 212　煤的工业分析方法（ISO 11722，ISO 1171，ISO 562 eqv）

GB/T 214　煤中全硫的测定方法（ISO 334eqv）

GB/T 218　煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法（ISO 925 eqv）

3　碳、氢测定

3.1　方法原理

一定量的煤样在氧气流中燃烧，生成的水和二氧化碳分别用吸水剂和二氧化碳吸收剂吸收，由吸收剂的增量计算煤中碳和氢的含量。煤样中硫和氯对碳测定的干扰在三节炉中用铬酸铅和银丝卷消除，在二节炉中用高锰酸银热解产物消除。氮对碳测定的干扰用粒状二氧化锰消除。

3.2　试剂和材料

3.2.1　碱石棉：化学纯，粒度 1～2mm；或碱石灰（HG 3—213）：化学纯，粒度 0.5～2mm。

3.2.2　无水氯化钙（HG 3—208）：分析纯，粒度 2～5mm；或无水高氯酸镁：分析纯，粒度 1～3mm。

3.2.3　氧化铜（HG 3—1288）：化学纯，线状（长约 5mm）。

3.2.4　铬酸铅(HG 3—1071)：分析纯，粒度 1～4mm。

3.2.5　银丝卷：丝直径约 0.25mm。

3.2.6　铜丝卷：丝直径约 0.5mm。

3.2.7　氧气(GB/T 3863)：99.9%，不含氢。氧气钢瓶须配有可调节流量的带减压阀的压力表(可使用医用氧气吸入器)。

3.2.8　三氧化钨(HG 10—1129)：分析纯。

3.2.9　粒状二氧化锰：化学纯，市售或用硫酸锰(HG 3—1081)和高锰酸钾(GB/T 643)制备。

制法：称取 25g 硫酸锰，溶于 500mL 蒸馏水中，另称取 16.4g 高锰酸钾，溶于 300mL 蒸馏水中。两溶液分别加热到 50～60℃。在不断搅拌下将高锰酸钾溶液慢慢注入硫酸锰溶液中，并加以剧烈搅拌。然后加入 10mL(1+1)硫酸(GB/T 625)。将溶液加热到 70～80℃并继续搅拌 5min，停止加热，静置 2～3h。用热蒸馏水以倾泻法洗至中性。将沉淀移至漏斗过滤，除去水分，然后放入干燥箱中，在 150℃左右干燥 2～3h，得到褐色、疏松状的二氧化锰，小心破碎和过筛，取粒度 0.5～2mm 的备用。

3.2.10　高锰酸银热解产物：当使用二节炉时，需制备高锰酸银热解产物。制备方法如下：将 100g 化学纯高锰酸钾(GB/T 643)，溶于 2 L 蒸馏水中，煮沸。另取 107.5g 化学纯硝酸银(GB/T 670)溶于约 50mL 蒸馏水中，在不断搅拌下，缓缓注入沸腾的高锰酸钾溶液中，搅拌均匀后逐渐冷却并静置过夜。将生成的深紫色晶体用蒸馏水洗涤数次，在 60～80℃下干燥 1h，然后将晶体一小部分一小部分地放在瓷皿中，在电炉上缓缓加热至骤然分解，成银灰色疏松状产物，装入磨口瓶中备用。

警告：未分解的高锰酸银易受热分解，故不宜大量贮存。

3.2.11　真空硅脂。

3.2.12　硫酸(GB/T 625)：化学纯。

3.2.13　带磨口塞的玻璃管或小型干燥器(不放干燥剂)。

3.3　装置

3.3.1　碳、氢测定仪

碳、氢测定仪包括净化系统、燃烧装置和吸收系统三个主要部分，结构如图 1 所示。

3.3.1.1　净化系统，包括以下部件：

a)气体干燥塔：容量 500mL，2 个，一个(A)上部(约 2/3)装无水氯化钙(或无水高氯酸镁)，下部(约 1/3)装碱石棉(或碱石灰)；另一个(B)装无水氯化钙(或无水高氯酸镁)；

b)流量计：测量范围 0～150mL/min。

3.3.1.2　燃烧装置，由一个三节（或二节）管式炉及其控温系统构成，主要包括以下部件：

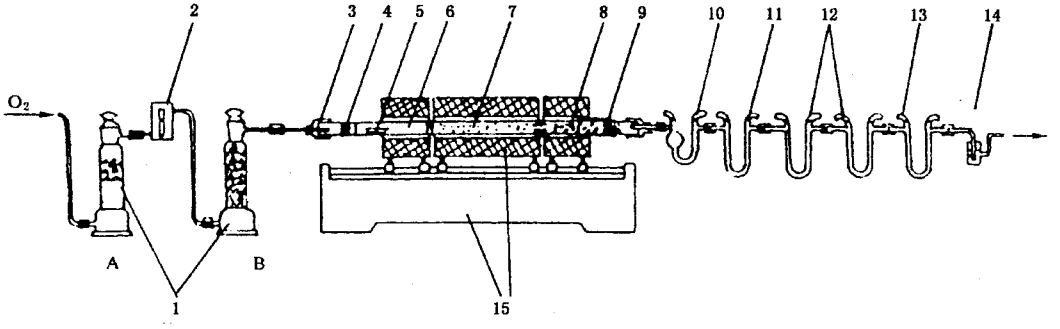


图 1　碳、氢测定仪

1—气体干燥塔；2—流量计；3—橡皮塞；4—铜丝卷，5—燃烧舟；6—燃烧管；7—氧化铜；8—铬酸铅；9—银丝卷；10—吸水 U 形管；11—除氮氧化物 U 形管；12—吸收二氧化碳 U 形管；13—空 U 形管；14—气泡计；15—三节电炉及控温装置

a）电炉：三节炉或二节炉（双管炉或单管炉），炉膛直径约 35mm。

三节炉：第一节长约 230mm，可加热到（850 ± 10）℃，并可沿水平方向移动；第二节长 330 ~ 350mm，可加热到（800 ± 10）C；第三节长 130 ~ 150mm，可加热到（600 ± 10）℃。

二节炉：第一节长约 230mm，可加热到（850 ± 10）℃，并可沿水平方向移动；第二节长 130 ~ 150mm，可加热到（500 ± 10）℃。

每节炉装有热电偶、测温和控温装置。

b）燃烧管：素瓷、石英、刚玉或不锈钢制成，长 1100 ~ 1200mm（使用二节炉时，长约 800mm），内径 20 ~ 22mm，壁厚约 2mm。

c）燃烧舟：素瓷或石英制成，长约 80mm。

d）橡皮塞或橡皮帽（最好用耐热硅橡胶）或铜接头。

3.3.1.3　吸收系统，包括以下部件：

a）吸水 U 形管（见图 2）装药部分高 100 ~ 120mm，直径约 15mm，入口端有一球形扩大部分，内装无水氯化钙或无水高氯酸镁。

b）吸收二氧化碳 U 形管（见图 3）2 个。装药部分高 100 ~ 120mm，直径约 15mm，前 2/3 装碱石棉或碱石灰，后 1/3 装无水氯化钙或无水高氯酸镁。

c）除氮 U 形管（见图 3）：装药部分高 100 ~ 120mm，直径约 15mm；前 2/3 装粒状二氧化锰，后 1/3 装无水氯化钙或无水高氯酸镁。

d)气泡计 容量约 10mL,内装浓硫酸。

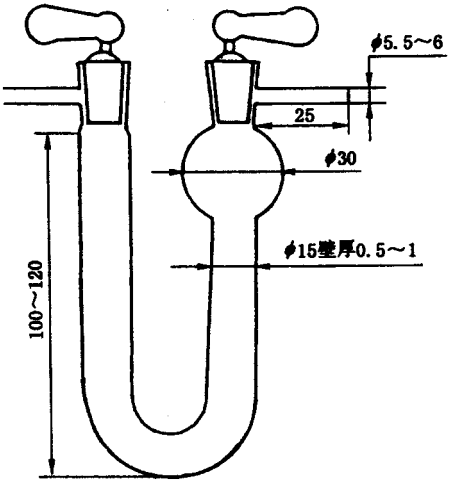


图 2　吸水 U 形管

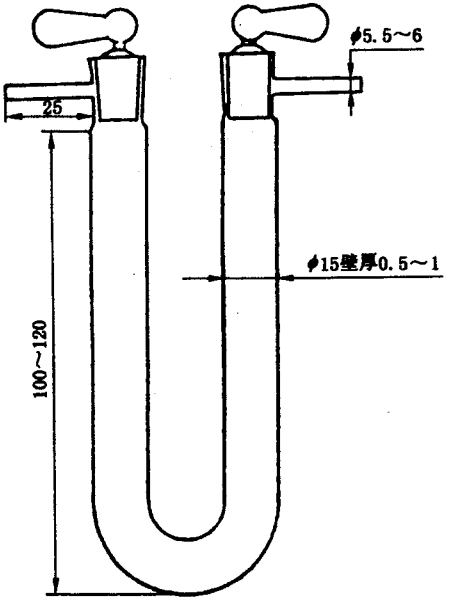


图 3　二氧化碳吸收管(或除氮 U 形管)

3.3.2　分析天平 感量 0.1mg。

3.4　试验准备

3.4.1　净化系统各容器的充填和连接

按 3.3.1.1 的规定在净化系统各容器中装入相应的净化剂，然后按图 1 所示顺序将各容器连接好。

氧气可由氧气钢瓶通过可调节流量的减压阀供给。

净化剂经 70～100 次测定后，应进行检查或更换。

3.4.2　吸收系统各容器的充填和连接

按 3.3.1.3 的规定在吸收系统各容器中装入相应的吸收剂。为保证系统气密，每个 U 形管磨口塞处涂少许真空硅脂，然后按图 1 所示顺序将各容器连接好。

吸收系统的末端可连接一个空 U 形管（防止硫酸倒吸）和一个装有硫酸的气泡计。

当出现下列现象时，应更换 U 形管中试剂：

a）吸水 U 形管中的氯化钙开始溶化并阻碍气体畅通；

b）第二个吸收二氧化碳的 U 形管一次试验后的质量增加达 50mg 时，应更换第一个 U 形管中的二氧化碳吸收剂；

c）二氧化锰一般使用 50 次左右应更换。

上述 U 形管更换试剂后，应以 120mL/min 的流量通入氧气至质量恒定后方能使用。

3.4.3　燃烧管的填充

3.4.3.1　使用三节炉时，按图 4 所示填充：

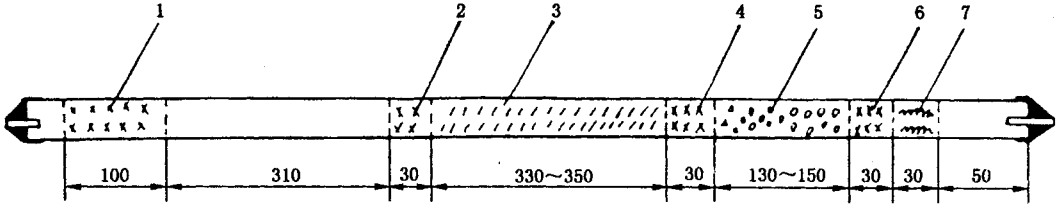


图 4　三节炉燃烧管填充示意图

1，2，4，6—铜丝卷；3—氧化铜；5—铬酸铅；7—银丝卷

用直径约 0.5mm 的铜丝制做三个长约 30mm 和一个长约 100mm、直径稍小于燃烧管使之既能自由插入管内又与管壁密接的铜丝卷。

从燃烧管出气端起，留 50mm 空间，依次充填 30mm 丝直径约 0.25mm 银丝卷，30mm 铜丝卷，130～150mm（与第三节电炉长度相等）铬酸铅（使用石英管时，应用铜片把铬酸铅与石英管隔开），30mm 铜丝卷，330～350mm（与第二节电炉长度相等）线状氧化铜，30mm 铜丝卷，310mm 空间和 100mm 铜丝卷。燃烧管两端通过橡皮塞或铜接头分别同净化系统和吸收系统连接。橡皮塞使用前应在 105～110℃下干燥 8h 左右。

燃烧管中的填充物(氧化铜、铬酸铅和银丝卷)经 70 ~ 100 次测定后应检查或更换。

注:下列几种填充剂经处理后可重复使用:

氧化铜,用 1mm 孔径筛子筛去粉末;

铬酸铅,可用热的稀碱液(约 50g/L 氢氧化钠溶液)浸渍,用水洗净、干燥,并在 500 ~ 600℃下灼烧 0.5h;

银丝卷,用浓氨水浸泡 5 min,在蒸馏水中煮沸 5min,用蒸馏水冲洗干净并干燥。

3.4.3.2　使用二节炉时,按图 5 所示填充:

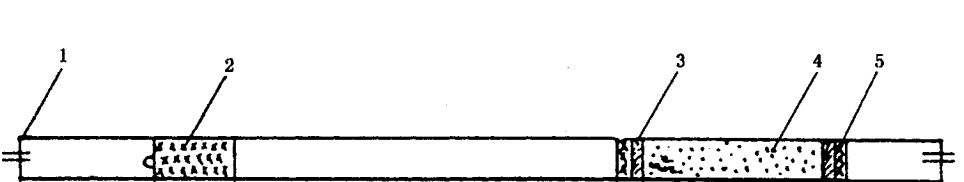


图 5　二节炉燃烧管填充示意图

1—橡皮塞;2—铜丝卷;3,5—铜丝布圆垫;4—高锰酸银热解产物

按 3.4.3.1 给出的细节,做两个长约 10mm 和一个长约 100mm 的铜丝卷,再用 100 目铜丝布剪成与燃烧管直径匹配的圆形垫片 3 ~ 4 个(用以防止高锰酸银热解产物被气流带出),然后按图 5 所示部位填入。

3.4.4　炉温的校正

将工作热电偶插入三节炉(或二节炉)的热电偶孔内,使热端插入炉膛并与高温计连接。将炉温升至规定温度,保温 1h。然后沿燃烧管轴向将标准热电偶依次插到空燃烧管中对应于第一、第二、第三节炉(或第一、第二节炉)的中心处(注意勿使热电偶和燃烧管管壁接触)。根据标准热电偶指示,将管式电炉调节到规定温度并恒温 5min。记下相应工作热电偶的读数,以后即以此为准控制炉温。

3.4.5　空白试验

将仪器各部分按图 1 所示连接,通电升温。将吸收系统各 U 形管磨口塞旋至开启状态,接通氧气,调节氧气流量为 120mL/min,并检查系统气密性。在升温过程中,将第一节电炉往返移动几次,通气约 20min 后,取下吸收系统,将各 U 形管磨口塞关闭①,用绒布擦净,在天平旁放置 10min 左右,称量。当第一节炉达到并保持在(850 ± 10)℃,第二节炉达到并保持在(800 ± 10)℃,第三节炉达到并保持在(600 ± 10)℃后开始作空白试验。此时将第一节炉移至紧靠第二节炉,接上已经通气并称量过的吸收系统。在一个燃烧舟内加入三氧化钨(质量和煤样分析时相当)。打开橡皮塞,取出铜丝卷,将装有三氧化钨的燃烧舟用镍铬丝推棒推至第一节炉入口处,将铜丝卷放在燃烧舟后面,塞紧橡皮

塞，接通氧气并调节氧气流量为 120mL/min。移动第一节炉，使燃烧舟位于炉子中心，通气 23min，将第一节炉移回原位。

2min 后取下吸收系统 U 形管，将磨口塞关闭[①]，用绒布擦净，在天平旁放置 10min 后称量。吸水 U 形管增加的质量即为空白值。重复上述试验，直到连续两次空白测定值相差不超过 0.0010g，除氮管、二氧化碳吸收管最后一次质量变化不超过 0.0005g 为止。取两次空白值的平均值作为当天氢的空白值。在做空白试验前，应先确定燃烧管的位置，使出口端温度尽可能高又不会使橡皮塞受热分解。如空白值不易达到稳定，可适当调节燃烧管的位置。

3.5　分析步骤

3.5.1　三节炉法分析步骤

3.5.1.1　将第一节炉炉温控制在(850 ± 10)℃，第二节炉炉温控制在(800 ± 10)℃，第三节炉炉温控制在(600 ± 10)℃，并使第一节炉紧靠第二节炉。

3.5.1.2　在预先灼烧过的燃烧舟中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 0.2g，称准至 0.0002g，并均匀铺平。在煤样上铺一层三氧化钨。可将燃烧舟暂存入专用的磨口玻璃管或不加干燥剂的干燥器中。

3.5.1.3　接上已称量的吸收系统，并以 120mL/min 的流量通入氧气。打开橡皮塞，取出铜丝卷，迅速将燃烧舟放入燃烧管中，使其前端刚好在第一节炉炉口，再放入铜丝卷，塞上橡皮塞。保持氧气流量为 120mL/min。1min 后向净化系统方向移动第一节炉，使燃烧舟的一半进入炉子；2min 后，移炉，使燃烧舟全部进入炉子；再 2min 后，使燃烧舟位于炉子中央。保温 18min 后，把第一节炉移回原位。2min 后，取下吸收系统，将磨口塞关闭[①]，用绒布擦净，在天平旁放置 10min 后称量(除氮管不必称量)。第二个吸收二氧化碳 U 形管变化小于 0.0005g，计算时忽略。

3.5.2　二节炉法分析步骤

用二节炉进行碳、氢测定时，第一节炉控温在(850 ± 10)℃，第二节炉控温在(500 ± 10)℃并使第一节炉紧靠第二节炉。每次空白试验时间为 20min。燃烧舟移至炉子中心后，保温 13min，其他操作按 3.5.1.2 和 3.5.1.3 的规定进行。

3.5.3　试验装置可靠性检验

为了检查测定装置是否可靠，可用标准煤样，按规定的试验步骤进行测定。如实测的碳、氢值与标准煤样碳、氢标准值的差值在标准煤样规定的不确定度范围内，表明测定

① 负压供氧时，应先关闭靠近硫酸气泡计的 U 形管磨口塞，再依次关闭其他 U 形管磨口塞，然后取下吸收系统。

装置可靠。否则,须查明原因并纠正后才能进行正式测定。

3.6　分析结果的计算

空气干燥煤样的碳(C_{ad})、氢(H_{ad})的质量分数(%)按式(1)、式(2)计算:

$$C_{ad} = \frac{0.2729 m_1}{m} \times 100 \tag{1}$$

$$H_{ad} = \frac{0.1119(m_2 - m_3)}{m} \times 100 - 0.1119 M_{ad} \tag{2}$$

式中　m ——分析煤样质量,单位为克(g);

m_1 ——吸收二氧化碳 U 形管的增量,单位为克(g);

m_2 ——吸水 U 形管的增量,单位为克(g);

m_3 ——空白值,单位为克(g);

M_{ad} ——空气干燥煤样的水分(按 GB/T 212 测定),单位为百分数(%);

0.2729——将二氧化碳折算成碳的因数;

0.1119——将水折算成氢的因数。

当需要测定有机碳($C_{O,ad}$)时,按式(3)计算有机碳质量分数(%):

$$C_{O,ad} = \frac{0.2729 m_1}{m} \times 100 - 0.2729(CO_2)_{ad} \tag{3}$$

式中　$(CO_2)_{ad}$ ——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳质量分数(按 GB/T 218 测定),单位为百分数(%)。

3.7　碳、氢测定的精密度

碳、氢测定的精密度见表 1:

表 1

项目	重复性限/%	项目	再现性临界差/%
C_{ad}	0.50	C_d	1.00
H_{ad}	0.15	H_d	0.25

4　氮的测定

4.1　方法原理

称取一定量的空气干燥煤样,加入混合催化剂和硫酸,加热分解,氮转化为硫酸氢

铵。加入过量的氢氧化钠溶液。把氨蒸出并吸收在硼酸溶液中，用硫酸标准溶液滴定。根据硫酸的用量，计算煤中氮的含量。

4.2　试剂

4.2.1　混合催化剂：将分析纯无水硫酸钠（GB/T 9853）32g、分析纯硫酸汞 5g 和硒粉（HG 3—926）0.5g 研细，混合均匀备用。

4.2.2　硫酸（GB/T 625）：分析纯。

4.2.3　高锰酸钾（GB/T 643）或铬酸酐（HG 3—934）：化学纯。

4.2.4　硼酸（GB/T 628）：30g/L 水溶液，配制时加热溶解并滤去不溶物。

4.2.5　混合碱溶液：将化学纯氢氧化钠（GB/T 629）37g 和化学纯硫化钠（HG 3—905）3g 溶解于蒸馏水中，配制成 100mL 溶液。

4.2.6　甲基红和亚甲基蓝混合指示剂：

溶液 A：称取 0.175g 甲基红（HG 3—958），研细，溶于 50mL 95% 乙醇（GB/T 679）中。

溶液 D：称取 0.083g 亚甲基蓝（HGB 3364），溶于 50mL95% 乙醇（GB/T 679）中。

将溶液 A 和 B 分别存于棕色瓶中，用时按（1 + 1）混合。混合指示剂使用期不应超过 1 周。

4.2.7　蔗糖（HG 3—1001）。

4.2.8　碳酸钠纯度标准物质（GBW 06101a，使用方法见标准物质证书）。

4.2.9　硫酸标准溶液：$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.025mol/L$。

4.2.9.1　硫酸标准溶液的配制：于 1000mL 容量瓶中，加入约 40mL 蒸馏水，用移液管吸取 0.7mL 硫酸（符合 4.2.2 的规定）缓缓加入容量瓶中，加水稀释至刻度，充分振荡均匀。

4.2.9.2　硫酸标准溶液的标定：于锥形瓶中称取 0.05g 碳酸钠纯度标准物质（符合 4.2.8 的规定），称准至 0.0002g，加入 50～60mL 蒸馏水使之溶解，然后加入 2～3 滴甲基橙，用硫酸标准溶液滴定到由黄色变为橙色。煮沸，赶出二氧化碳，冷却后，继续滴定到橙色。

硫酸浓度（c，mol/L）按式（4）计算：

$$c=\frac{m}{0.053}V \tag{4}$$

式中　V ——硫酸标准溶液用量，单位为毫升（mL）；

m ——碳酸钠的质量，单位为克（g）；

0.053——碳酸钠的毫摩尔质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。

4.3　装置

4.3.1　开氏瓶 容量 50mL 和 250mL。

4.3.2　直形玻璃冷凝管 冷却部分长约 300mm。

4.3.3　短颈玻璃漏斗 直径约 30mm。

4.3.4　铝加热体(见图 6)使用时四周以绝热材料缠绕,如石棉绳等。

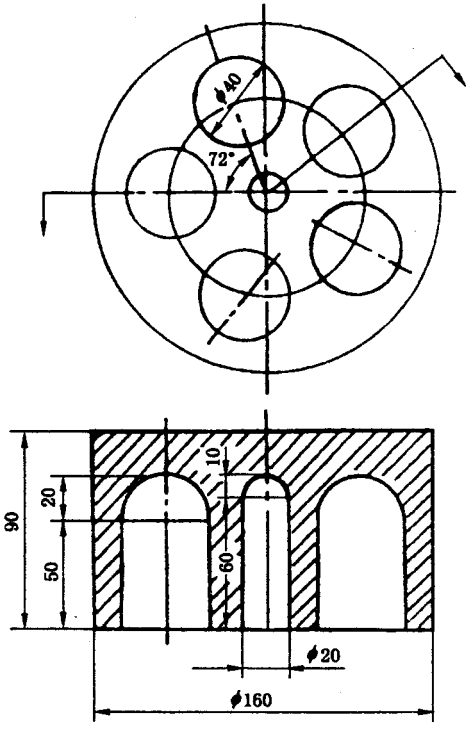


图 6　铝加热体

4.3.5　开氏球。

4.3.6　圆盘电炉 带有控温装置。

4.3.7　锥形瓶 容量 250mL。

4.3.8　圆底烧瓶 容量 1000mL。

4.3.9　万能电炉。

4.3.10　微量滴定管 :10mL 分度值为 0.05mL。

4.4　分析步骤

4.4.1　在薄纸上称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 0.2g,称准至 0.0002g。把煤样包好,放入 50mL 开氏瓶中,加入混合催化剂 2g 和浓硫酸(符合 4.2.2 的规定)5mL。然

后将开氏瓶放入铝加热体的孔中，并用石棉板盖住开氏瓶的球形部分。在瓶口插入一短颈玻璃漏斗，防止硒粉飞溅。在铝加热体的中心小孔中放热电偶。接通放置铝加热体电炉的电源，缓缓加热到 350℃左右，保持此温度，直到溶液清澈透明，漂浮的黑色颗粒完全消失为止。遇到分解不完全的煤样时，可将煤样磨细至 0.1mm 以下，再按上述方法消化，但必须加入高锰酸钾或铬酸酐 0.2～0.5g。分解后如无黑色粒状物，表示消化完全。

4.4.2　将溶液冷却，用少量蒸馏水稀释后，移至 250mL 开氏瓶中。用蒸馏水充分洗净原开氏瓶中的剩余物，洗液并入 250mL 开氏瓶，使溶液体积约为 100mL。然后将盛有溶液的开氏瓶放在蒸馏装置上。蒸馏装置见图 7。

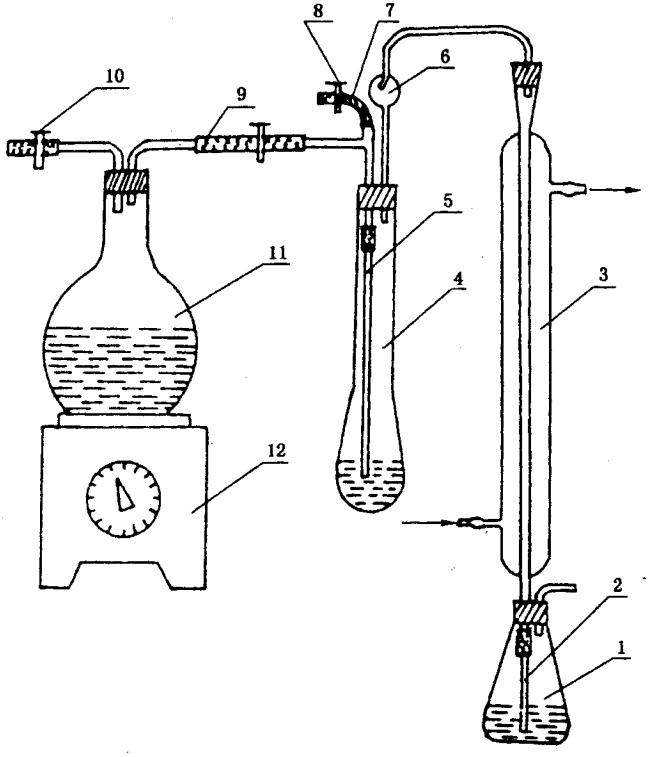


图 7　蒸馏装置

1—锥形瓶；2—玻璃管；3—直形玻璃冷凝管；4—开氏瓶；
5—玻璃管；6—开氏球；7—橡皮管；8—夹子；
9、10—橡皮管和夹子；11—圆底烧瓶；12—万能电炉

4.4.3　将直形玻璃冷凝管的上端与开氏球连接，下端用橡皮管与玻璃管相连，直接插入一个盛有 20mL 硼酸溶液和 1～2 滴混合指示剂的锥形瓶中，管端插入溶液并距瓶底约

2mm。

4.4.4　往开氏瓶中加入 25mL **混合碱溶液，然后通入蒸汽进行蒸馏。蒸馏至锥形瓶中溶液体积达到** 80mL **左右为止，此时硼酸溶液由紫色变成绿色。**

4.4.5　拆下开氏瓶并停止供给蒸汽，取下锥形瓶，用水冲洗插入硼酸溶液中的玻璃管，洗液收入锥形瓶中。用硫酸标准溶液（符合 4.2.9 **的规定）滴定吸收溶液至溶液由绿色变成钢灰色即为终点。由硫酸用量计算煤中氮的含量。**

4.4.6　用 0.2g **蔗糖代替煤样进行空白试验，试验步骤与煤样分析相同。**

注：每日在煤样分析前冷凝管须用蒸汽进行冲洗，待馏出物体积达 100～200mL **后，再正式放入煤样进行蒸馏。**

4.5　分析结果的计算

空气干燥煤样的氮（N_{ad}**）的质量分数（%）按式（5）计算：**

$$N_{ad} = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.014}{m} \times 100 \tag{5}$$

式中　c **——硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；**

m **——分析煤样质量，单位为克（g）；**

V_1 **——硫酸标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；**

V_2 **——空白试验时硫酸标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；**

0.014**——氮的毫摩尔质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。**

4.6　氮测定的精密度

氮测定的精密度见表 2：

表 2

重复性限（N_{ad}）/%	再现性临界差（N_d）/%
0.08	0.15

5　氧的计算

氧（O_{ad}**）的质量分数（%）按式（6）计算：**

$$O_{ad} = 100 - M_{ad} - A_{ad} - C_{ad} - H_{ad} - N_{ad} - S_{t,ad} - (CO_2)_{ad} \tag{6}$$

式中　M_{ad} **——空气干燥煤样的水分的质量分数（按** GB/T 212 **测定），单位为百分数（%）；**

A_{ad} **——空气干燥煤样的灰分的质量分数（按** GB/T 212 **测定），单位为百分数（%）；**

$S_{t,ad}$——空气干燥煤样的全硫的质量分数(按 GB/T 214 测定),单位为百分数(%);

$(CO_2)_{ad}$——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳的质量分数(按 GB/T 218 测定),单位为百分数(%)。

烟煤胶质层指数测定方法

GB/T 479—2000

1　范　　围

本标准规定了胶质层指数测定的方法提要、仪器设备、试验步骤和结果表述。

本标准适用于烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB/T 483—1998　煤炭分析试验方法一般规定

GB 5751—1986　中国煤炭分类

3　方法提要

按规定将煤样装入煤杯中，煤杯放在特制的电炉内以规定的升温速度进行单侧加热，煤样则相应形成半焦层、胶质层和未软化的煤样层三个等温层面。用探针测量出胶质体的最大厚度 Y，从试验的体积曲线测得最终收缩度 X。

4　仪器设备

4.1　双杯胶质层测定仪：有带平衡铊(图 1)和不带平衡铊的(除无平衡铊外，其余构造同图 1)两种类型。

4.2　程序控温仪：温度低于 250℃时，升温速度约为 8℃/min，250℃以上，升温速度为 3℃/min。在 3～600℃期间，显示温度与应达到的温度差值不超过 5℃，其余时间内不应超过 10℃。也可用电位差(0.5 级)和调压器来控温。

4.3　煤杯(图 2a)

煤杯由 45 号钢制成，其规格如下：外径 70mm；杯底内径 59mm；从距杯底 50mm 处至杯口的内 60mm；从杯底到杯口的高度 110mm。

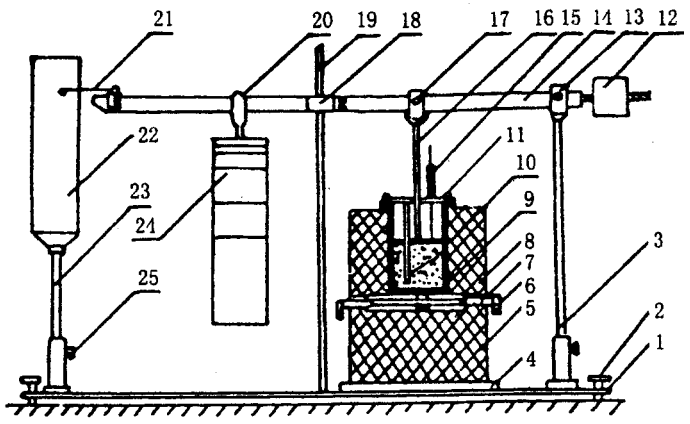


图 1　带平衡砣的胶质层测定仪示意图

1—底座；2—水平螺丝；3—立柱；4—石棉板；5—下部砖垛；6—接线夹；7—硅碳棒；8—上部砖垛；9—煤杯；10—热电偶铁管；11—压板；12—平衡砣；13、17—活轴；14—杠杆；15—探针；16—压力盘；18—方向控制板；19—方向柱；20—砝码挂钩；21—记录笔；22—记录转筒；23—记录转筒支柱；24—砝码；25—固定螺丝

煤杯使用部分的杯壁应当光滑，不应有条痕和缺凹，每使用 50 次后应检查一次使用部分的直径。检查时，沿其高度每隔 10mm 测量一点，共测 6 点，测得结果的平均数与平均直径(59.5mm)相差不得超过 0.5mm，杯底与杯体之间的间隙也不应超过 0.5mm。

杯底和压力盘的规格及其上的析气孔的布置方式如图 2b 和图 2c。

4.4　探针

探针由钢针和铝制刻度尺组成(图 3)。钢针直径为 1mm，下端是钝头。刻度尺上刻度的单位为 1mm。刻度线应平直清晰，线粗 0.1～0.2mm。对于已装好煤样而尚未进行试验的煤杯，用探针测量其纸管底部位置时，指针应指在刻度尺的零点上。

4.5　加热炉：由上部砖垛(图 4a)、下部砖垛(图 4b)和电热元件组成。

4.5.1　上、下部炉砖的物理化学性能应能保证对煤样的测定结果与用标准炉砖的测定结果一致。

4.5.2　炉砖可同时放两个煤杯，称前杯和后杯。

4.5.3　硅碳棒电加热元件

硅碳棒的规格和要求如下：

电阻 6～8Ω；使用部分长度 150mm，直径 8mm；冷端长度 60mm，直径 16mm；灼热部分温度极限 1200～1400℃。硅碳棒的灼热强度能在距冷端 15mm 处降下来。

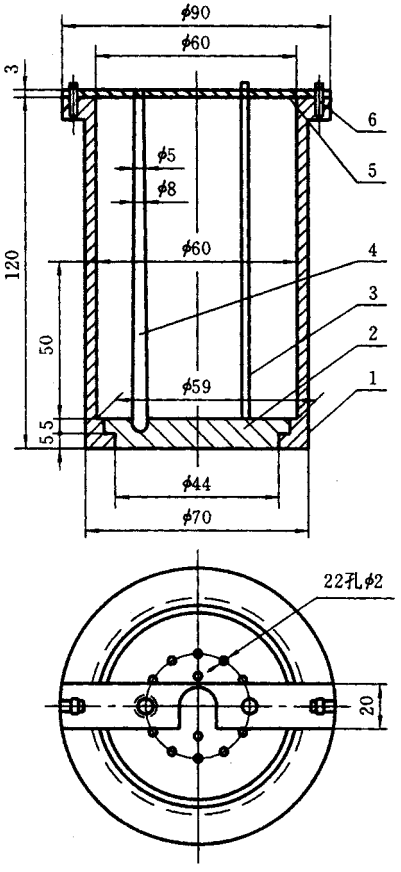


图 2a　煤标及其他附件

1—杯体；2—杯底；3—细钢棍；4—热电偶铁管；5—压板；6—螺丝

每个煤杯下面串联两支电阻值相近的硅碳棒。

也可使用镍铬丝加热盘，但必须加热均匀，并确保满足本标准的升温速度和最终的温度要求。

4.6　架盘天平：最大称量 500g，感量 0.5g。

4.7　长方形小铲：宽 30mm、长 45mm。

4.8　记录转筒：其转速应以记录笔每 160min 能绘出长度为(160 ± 2) mm 的线段为准。每月应检查一次记录转筒转速，检查时应至少测量 80min 所绘出的线段的长度，并调整到合乎标准。

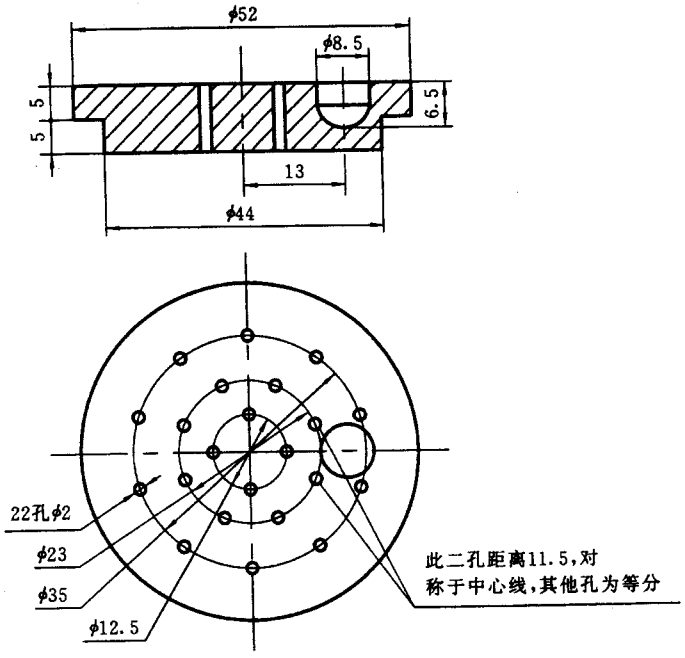


图 2b　杯底

4.9　测定时，煤样横断面上所承受的压强 p 应为 9.8×10^4 Pa。

4.9.1　不带平衡砣的仪器用式(1)检查压强：

$$Lm = L_1(Ap - m_1) - L_2 m_2 \tag{1}$$

$$A = \frac{3.14(D^2 - d^2)}{4} \tag{2}$$

式中　L ——活轴轴心 13 与杠杆上砝码挂钩 20 的刻痕间的距离，cm；

m ——砝码和挂钩的总质量，kg；

L_1 ——从活轴轴心 13 到压力盘与杠杆联结的轴心 17 的距离，等于 20cm；

m_1 ——压力盘 16 的质量，kg；

L_2 ——从活轴轴心 13 到杠杆(包括记录笔部件)的重心的距离，cm。该重心用实测方法求出；

m_2 ——杠杆及记录笔部件的质量，kg；

p ——煤样上承受的压强，等于 9.8×10^4 Pa；

A ——煤样横断面的面积，约等于 27.4cm^2，可按式(2)计算；

D ——煤杯使用部分的平均直径，等于 59.5cm；

d ——热电偶铁管的外径，cm。

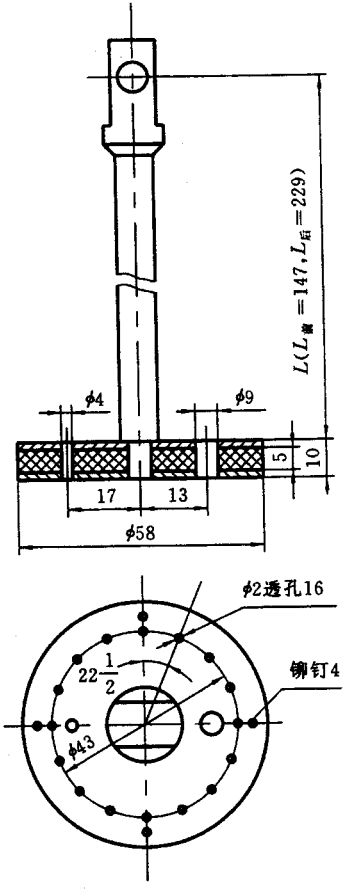


图 2c　压力盘

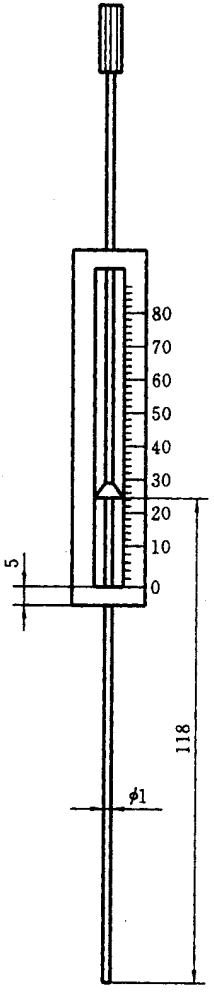


图 3　探针(测胶质层层面专用)

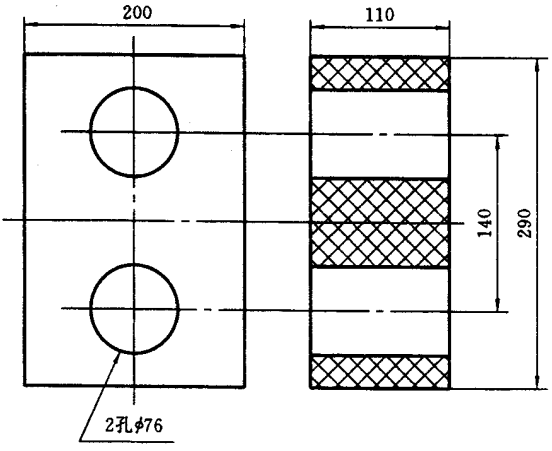


图 4a　上部砖垛

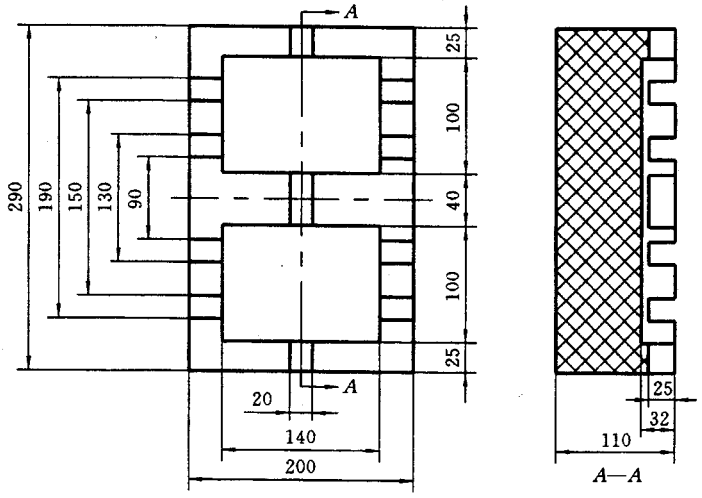


图 4b　用硅碳棒加热的下部砖垛

为了检查压强，应测出式(1)中各项距离和质量，并代入该式。如式的两端不相等，则应适当调整砝码质量，或在杠杆上另刻一新的刻痕以改变距离 L，直到式(1)的两端相等为止。

4.9.2　对于带平衡铊的仪器，检查煤样负荷的方法如下：

首先调节平衡铊的位置，使其与带压力盘和记录笔部件的杠杆平衡(两边力矩相等，杠杆成水平)，再将平衡铊固定。

煤样横断面上所承受的压力按式(3)检查：

$$Lm = L_1 A_p \tag{3}$$

式中各符号的意义与式(1)相同。

测出式(3)中各项距离和质量,代入式(3)后,如式的两端不相等,则应调整砝码质量或在杠杆上另刻一新的刻痕改变距离 L ,直到式(3)的两端相等为止。

4.10　热电偶

镍铬－镍铝电偶,一般每半年校准一次。在更换或重焊热电偶后应重新校准。

4.11　仪器的附属设备:焦块的推出器、煤杯清洁机械装置和石棉圆垫切垫机,其结构和使用方法见附录 B、附录 C、附录 D。

5　煤　　样

5.1　胶质层测定用的煤样应符合下列规定:

缩制方法应符合 GB 474《煤样的制备方法》。

煤样应用对辊式破碎机破碎到全部通过 1.5mm 的圆孔筛,但不得过度粉碎。

5.2　供确定煤炭牌号的煤样,应一律按 GB 5751 **中的有关规定进行减灰。**

5.3　为防止煤的氧化对测定结果的影响,试样应装在磨口玻璃瓶或其他密闭容器中,且放在阴凉处,试验应在制样后不超过半个月内完成。

6　试验准备

6.1　煤杯、热电偶管及压力盘上遗留的焦屑等用金刚砂布(1½号为宜)人工清除干净,也可用附录 C 的机械方法清除。杯底及压力盘上各析气孔应畅通,热电偶管内不应有异物。

6.2　纸管制作

在一根细钢棍上用香烟纸粘制成直径为 2.5～3mm、高度约为 60mm 的纸管。装煤杯时将钢棍插入纸管,纸管下端折约 2mm,纸管上端与钢棍贴紧,防止煤样进入纸管。

6.3　滤纸条:宽约 60mm,长 190～200mm。

6.4　石棉圆垫

用厚度为 0.5～1.0mm 的石棉纸作两个直径为 59mm 的石棉圆垫。在上部圆垫上有供热电偶铁管穿过的圆孔和(6.2)所述纸管穿过的小孔;在下部圆垫上对应压力盘上的探测孔处作一标记。

用附录 D 方法切制石棉垫或手工制成。

6.5　体积曲线记录纸

用毫米方格纸作体积曲线记录纸,其高度与记录转筒的高度相同,其长度略大于转

筒圆周。

6.6　装煤杯

6.6.1　将杯底放入煤杯使其下部凸出部分进入煤杯底部圆孔中，杯底上放置热电偶铁管的凹槽中心点与压力盘上放热电偶的孔洞中心点对准。

6.6.2　将石棉垫(6.4)铺在杯底上，石棉垫上圆孔应对准杯底上的凹槽，在杯内下部沿壁围一条滤纸条(6.3)。

将热电偶铁管插入杯底凹槽，把带有香烟纸管的钢棍(6.2)放在下部石棉圆垫的探测孔标志处，用压板把热电偶铁管和钢棍固定，并使它们都保持垂直状态。

6.6.3　将全部试样倒在缩分板上，掺合均匀、摊成厚约 10mm 的方块。用直尺将方块划分为许多 30mm × 30mm 左右的小块，用长方形小铲(4.7)，按棋盘式取样法隔块分别取出两份试样，每份试样质量为(100 ± 0.5)g。

6.6.4　将每份试样用堆锥四分法分为四部分，分四次装入杯中。每装 25g 之后，用金属针将煤样摊平，但不得捣固。

6.6.5　试样装完后，将压板暂时取下，把上部石棉圆垫小心地平铺在煤样上，并将露出的滤纸边缘折复于石棉圆垫之上，放入压力盘，再用压板固定热电偶铁管。将煤杯放入上部砖垛的炉孔中，把压力盘与杠杆连结起来，挂上砝码，调节杠杆到水平。

6.6.6　如试样在试验中生成流动性很大的胶质体溢出压力盘，则应按 6.6 条重新装样试验。重新装样的过程中，须在折复滤纸后，用压力盘压平，再用直径 2 ~ 3mm 的石棉绳在滤纸和石棉垫上方沿杯壁和热电偶铁管外壁围一圈，再放上压力盘，使石棉绳把压力盘与煤杯、压力盘与热电偶铁管之间的缝隙严密地堵起来。

6.6.7　在整个装样过程中香烟纸管应保持垂直状态。当压力盘与杠杆连结好后，在杠杆上挂上砝码，把细钢棍小心地由纸管中抽出来(可轻轻旋转)，务使纸管留在原有位置。如纸管被拔出，或煤粒进入了纸管(可用探针试出)，须重新装样。

6.7　用探针测量纸管底部时，将刻度尺放在压板上，检查指针是否指在刻度尺的零点，如不在零点，则有煤粒进入纸管内，应重新装样。

6.8　将热电偶置于热电偶铁管中，检查前杯和后杯热电偶连接是否正确。

6.9　把毫米方格纸(6.5)装在记录转筒(4.8)上，并使纸上的水平线始、末端彼此衔接起来。调节记录转筒的高低，使其能同时记录前、后杯两个体积曲线。

6.10　检查活轴轴心 13 到记录笔尖的距离，并将其调整为 600mm，将记录笔充好墨水。

6.11　加热以前按式(4)求出煤样的装填高度：

$$h = H - (a - b) \tag{4}$$

式中　h ——煤样的装填高度，mm；

H ——由杯底上表面到杯口的高度，mm；

a ——由压力盘上表面到杯口的距离，mm；

b ——压力盘和两个石棉圆垫的总厚度，mm。

a 值测量时，顺煤杯周围在四个不同地方共量四次，取平均值。H 值应每次装煤前实测，b 值可用卡尺实测。

6.12　同一煤样重复测定时装煤高度的允许差为 1mm，超过允许差时应重新装样。报告结果时应将煤样的装填高度的平均值附注于 X 值之后。

7　试验步骤

7.1　当上述准备工作就绪后，打开程序控温仪开关，通电加热，并控制两煤杯杯底升温速度如下：250℃以前为 8℃/min，并要求 30min 内升到 250℃；250℃以后为 3℃/min。每 10min 记录一次温度。在 350～600℃期间，实际温度与应达到的温度的差不应超过 5℃，在其余时间内不应超过 10℃，否则，试验作废。

在试验中应按时记录“时间”和“温度”。“时间”从 250℃起开始计算，以 min 为单位。

7.2　温度到达 250℃时，调节记录笔尖使之接触到记录转筒上，固定其位置，并旋转记录转筒一周，划出一条“零点线”，再将笔尖对准起点，开始记录体积曲线。

7.3　对一般煤样，测量胶质层层面在体积曲线开始下降后几分钟开始①，到温升至约 650℃时停止。当试样的体积曲线呈山型或生成流动性很大的胶质体时，其胶质层层面的测定可适当地提前停止，一般可在胶质层最大厚度出现后再对上、下部层面各测 2～4 次即可停止，并立即用石棉绳或石棉绒把压力盘上探测孔严密地堵起来，以免胶质体溢出。

7.4　测量胶质层上部层面时，将探针刻度尺放在压板上，使探针通过压板和压力盘上的专用小孔小心地插入纸管中，轻轻往下探测，直到探针下端接触到胶质层层面（手感有阻力了为上部层面）。读取探针刻度毫米数（为层面到杯底的距离），将读数填入记录表中“胶质层上部层面”栏内，并同时记录测量层面的时间。

7.5　测量胶质层下部层面时，用探针首先测出上部层面，然后轻轻穿透胶质体到半焦表面（手感阻力明显加大为下部层面），将读数填入记录表中“胶质层下部层面”栏内，同时记录测量层面的时间。探针穿透胶质层和从胶质层中抽出时，均应小心缓慢从事。在抽

① 一般可在体积曲线下降约 5mm 时开始测量胶质层上部层面；上部层面测值达 10mm 左右时，开始测量下部层面。

出时还应轻轻转动，防止带出胶质体或使胶质层内积存的煤气突然逸出，以免破坏体积曲线形状和影响层面位置。

7.6　根据转筒所记录的体积曲线的形状及胶质体的特性，来确定测量胶质层上、下部层面的频率。

7.6.1　当曲线呈‘之’字型或波型时，在体积曲线上升到最高点时测量上部层面，在体积曲线下降到最低点时测量上部层面和下部层面（但下部层面的测量不应太频繁，约每 8～10min 测量一次）。如果曲线起伏非常频繁，可间隔一次或两次起伏，在体积曲线的最高点和最低点测量上部层面，并每隔 8～10min 在体积曲线的最低点测量一次下部层面。

7.6.2　当体积曲线呈山型、平滑下降型或微波型时，上部层面每 5 min 测量一次，下部层面每 10min 测量一次。

7.6.3　当体积曲线分阶段符合上述典型情况时，上、下部层面测量应分阶段按其特点依上述规定进行。

7.6.4　当体积曲线呈平滑斜降型时（属结焦性不好的煤，Y 值一般在 7mm 以下），胶质层上、下部层面往往不明显，总是一穿即达杯底。遇此种情况时，可暂停 20～25min，使层面恢复，然后，以每 15min 不多于一次的频数测量上部和下部层面，并力求准确地探测出下部层面的位置。

7.6.5　如果煤在试验时形成流动性很大的胶质体，下部层面的测定可稍晚开始，然后每隔 7～8min 测量一次，到 620℃也应堵孔。在测量这种煤的上、下部胶质层层面时，应特别注意，以免探针带出胶质体或胶质体溢出。

7.7　当温度到达 730℃时，试验结束。此时调节记录笔使之离开转筒，关闭电源，卸下砝码，使仪器冷却。

7.8　当胶质层测定结束后，必须等上部砖垛完全冷却，或更换上部砖垛方可进行下一次试验。

7.9　在试验过程中，当煤气大量从杯底析出时，应不时地向电热元件吹风，使从杯底析出的煤气和炭黑烧掉，以免发生短路，烧坏硅碳棒、镍铬线或影响热电偶正常工作。

7.10　如试验时煤的胶质体溢出到压力盘上，或在香烟纸管中的胶质层层面骤然高起，则试验应作废。

8　结果表述

8.1　曲线的加工及胶质层测定结果的确定

8.1.1　取下记录转筒上的毫米方格纸，在体积曲线上方水平方向标出温度（按本标准 7.

1 规定所达到的温度),在下方水平方向标出‘时间’作为横坐标。在体积曲线下方、温度和时间坐标之间留一适当位置,在其左侧标出层面距杯底的距离作为纵坐标。根据记录表上所记录的各个上、下部层面位置和相应的‘时间’的数据,按坐标在图纸上标出‘上部层面’和‘下部层面’的各点,分别以平滑的线加以连接,得出上、下部层面曲线。如按上法连成的层面曲线呈‘之’字型,则应通过‘之’字型部分各线段的中部连成平滑曲线作为最终的层面曲线(如图 5)。

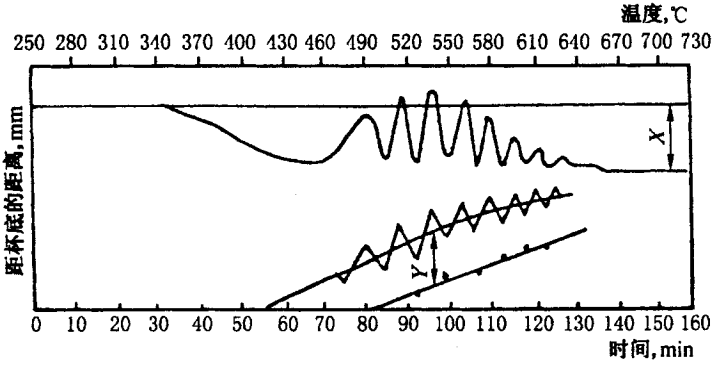


图 5　胶质层曲线加工示意图

8.1.2　取胶质层上、下部层面曲线之间沿纵坐标方向的最大距离(读准到 0.5mm)作为胶质层最大厚度 Y (如图 5)。

8.1.3　取 730℃时体积曲线与零点线间的距离(读准到 0.5mm)作为最终收缩度 X (如图 5)。

8.1.4　将整理完毕的曲线图,标明试样的编号,贴在记录表上一并保存。

8.1.5　体积曲线类型用下列名称表示(图 6):

平滑下降型,图 6a;

平滑斜降型,图 6b;

波型,图 6c;

微波型,图 6d;

“之”字型,图 6e;

山型,图 6f;

“之”山混合型,图 6g 和 6h。

8.1.6　按附录 A 的方法鉴定焦块的技术特征,并记入试验记录表中。

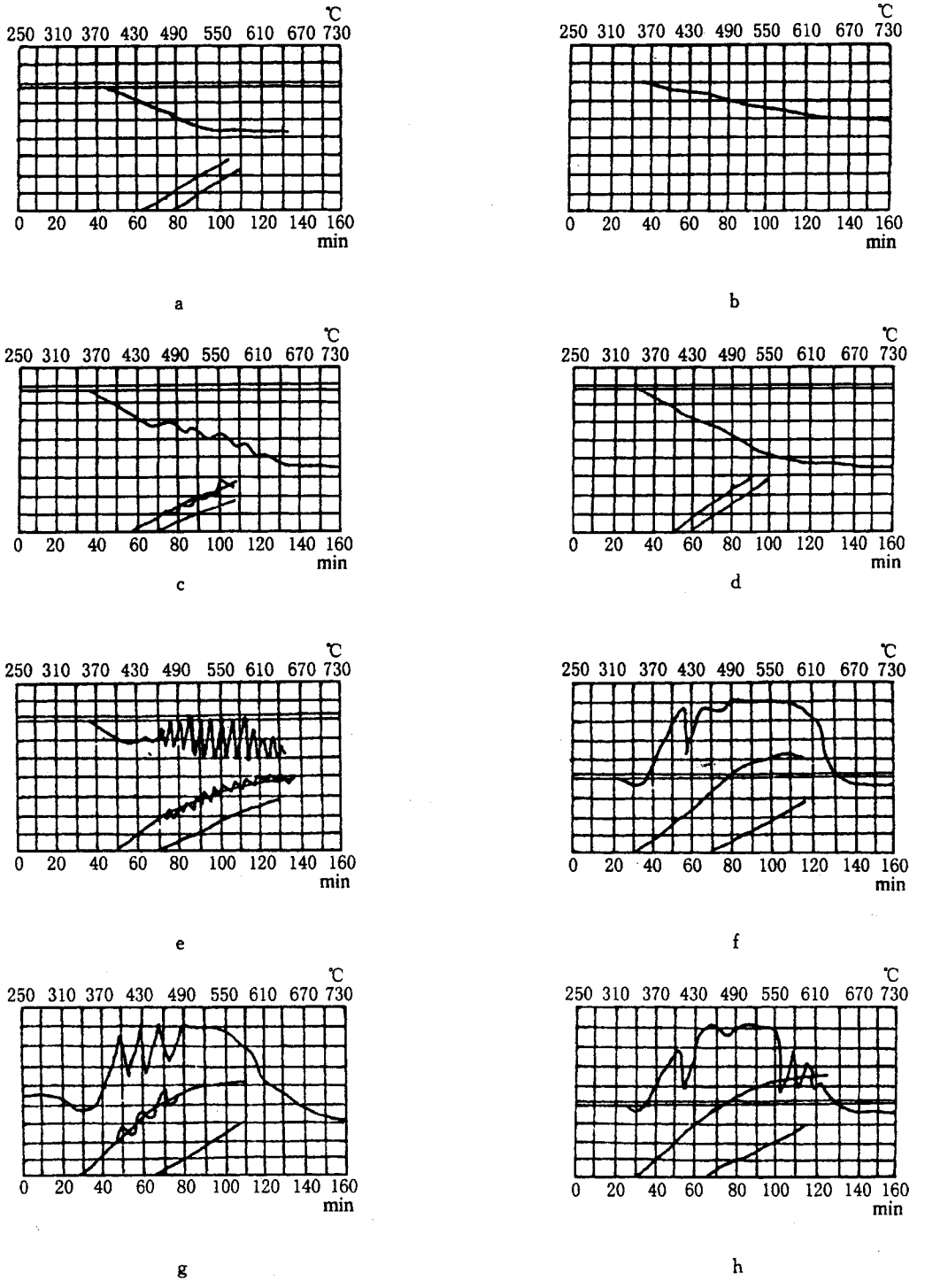


图 6　胶质层体积曲线类型图

8.1.7　在报告 X 值时，应按本标准 6.18 的规定注明试样装填高度。如果测得的胶质层厚度为零，在报告 Y 值时应注明焦块的熔合状况。必要时，应将体积曲线及上、下部层面曲线的复制图附在结果报告上。

8.2　取前杯和后杯重复测定的算术平均值，计算到小数后一位，然后修约到 0.5，作为试验结果报出。

9　方法精密度

烟煤胶质层指数测定方法的重复性限如表 1 规定。

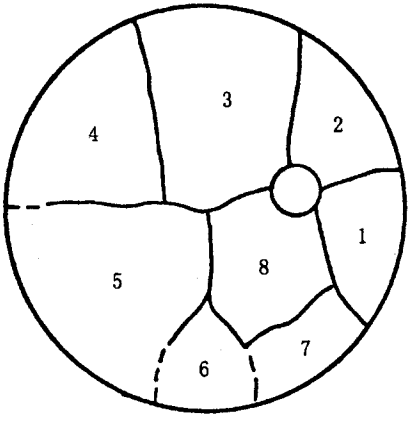
表 1

参　数		重复性限
Y 值	≤20mm	1mm
	>20mm	2mm
X 值		3mm

附 录 A
（标准的附录）
焦块技术特征的鉴定

A1　焦块技术特征的鉴别法如下：

a）缝隙　缝隙的鉴定以焦块底面（加热侧）为准，一般以无缝隙、少缝隙和多缝隙三种特征表示，并附以底部缝隙示意图（如图 A1）。



—缝隙；　┈不完全缝隙

图 A1　单体焦块和缝隙示意图

无缝隙、少缝隙和多缝隙按单体焦块的块数多少区分如下(单体焦块块数是指裂缝把焦块底面划分成的区域数。当一条裂缝的一小部分不完全时,允许沿其走向延长,以清楚地划出区域。如图 A1 所示焦块的单体焦块数为 8,虚线为裂缝沿走向的延长线)。

单体焦块数为 1 块——无缝隙;

单体焦块数为 2～6 块——少缝隙;

单体焦块数为 6 块以上——多缝隙。

b)孔隙 指焦块剖面的孔隙情况,以小孔隙、小孔隙带大孔隙和大孔隙很多来表示。

c)海绵体 指焦块上部的蜂焦部分,分为无海绵体、小泡状海绵体和敞开的海绵体。

d)绽边 指有些煤的焦块由于收缩应力裂成的裙状周边(图 A2),依其高度分为无绽边、低绽边(约占焦块全高 1/3 以下)、高绽边(约占焦块全高 2/3 以上)和中等绽边(介于高、低绽边之间)(见图 A2)。

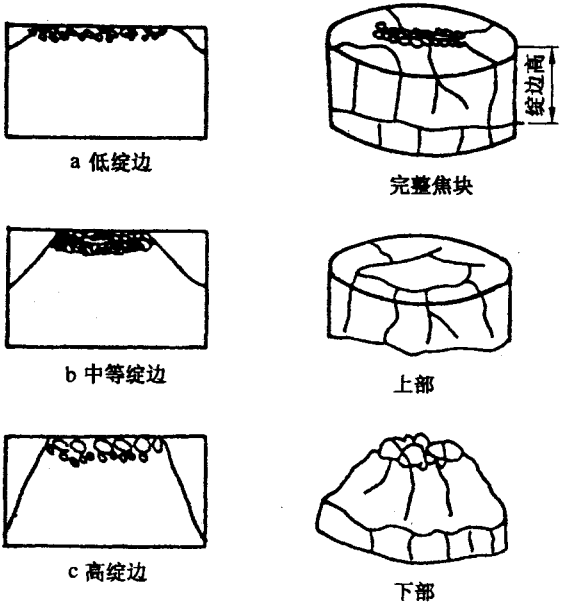


图 A2　焦块绽边示意图

海绵体和焦块绽边的情况应记录在表上,以剖面图表示。

e)色泽 以焦块断面接近杯底部分的颜色和光泽为准。焦色分黑色(不结焦或凝结的焦块)、深灰色、银灰色等。

f)熔合情况 分为粉状(不结焦)、凝结、部分熔合、完全熔合等。

附 录 B
（标准的附录）
从煤杯中推出焦块的推焦器

B1　推焦器如图 B1 所示

将煤杯倒置在底座上的圆孔上，并把煤杯底对准丝杆中心，然后旋转丝杆，直至焦块被推出煤杯为止，尽可能保持焦块的完整。

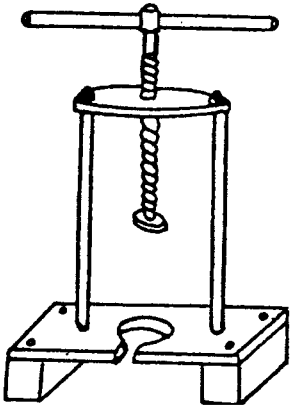


图 B1　推焦器

附 录 C
（标准的附录）
煤杯清洁方法

C1　清洁煤杯用的机械装置如图 C1 所示

用固定煤杯的特制‘杯底’和固定煤杯的螺丝把煤杯固定在连接盘上。启动电动机带动煤杯转动，手持裹着金刚砂布的圆木棍（直径约 56mm，长 240mm）伸入煤杯中，并使之紧贴杯壁，将煤杯上的焦屑除去。

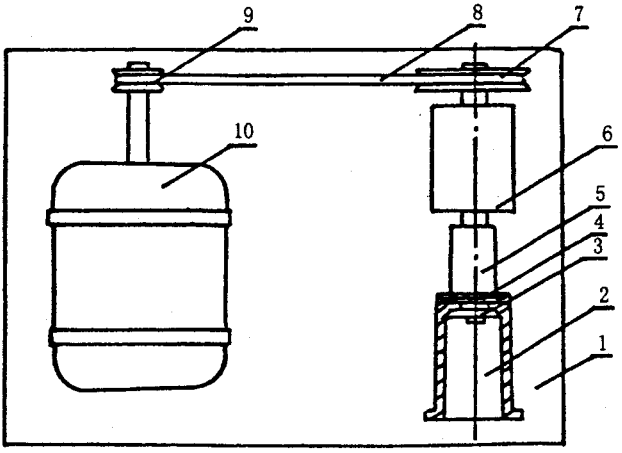


图 C1　擦煤杯机

1—底座；2—煤杯；3—固定煤杯螺丝；4—固定煤杯的杯底；
5—联接盘；6—轴承；7、9—皮带轮；8—皮带；10—电动机

附 录 D
（标准的附录）
石棉圆垫切制方法

D1　切垫机如图 D1 所示

将石棉纸裁成宽度为 63～65mm 的窄条，从长缝 4 中放入机内，用力压手柄，使切刀压下，切割石棉纸，然后松开手柄，推出切好的石棉圆垫。

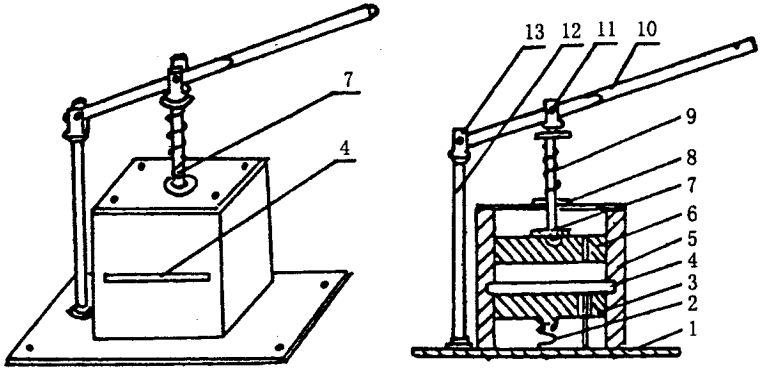


图 D1　切垫机示意图

1—下底座；2、9—弹簧；3—下部切刀；4—石棉纸放入缝；5—切刀外壳；
6—上部切刀；7—压杆；8—垫板；10—手柄；11、13—轴心；12—立柱

附 录 E
（提示的附录）
胶质层指数试验记录表

煤样编号								
煤样来源		收样日期		年　月　日				
仪器号码		煤杯号码		前　　后				
时间，min		0	10	20	30	40	50	60
温度（℃）前	应到							
	实到							
温度（℃）后	应到							
	实到							

时间 min （前）	胶质层层面距杯底的距离 mm		时间 min （后）	胶质层层面距杯底的距离 mm	
	上部	下部		上部	下部

年　月　日第　号

装煤高 h mm					前				
					后				
70	80	90	100	110	120	130	140	150	160

焦块技术特征

1.焦块缝隙(平面图)　2.海绵体绽边(剖面图)

缝隙_____　色泽_____

孔隙_____　海绵体_____

绽边_____　熔合状况_____

成焦率　前　%　后　%

胶质层厚度(Y)_____ mm

最终收缩度(X)_____ mm

体积曲线形状_____形

附　注_____

煤的铝甑低温干馏试验方法

GB/T 480—2000

1　范　　围

本标准规定了铝甑低温干馏试验的方法提要、仪器设备、试验步骤和结果表述。

本标准适用于褐煤和烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 218—1996　煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB/T 684—1986　化学试剂　甲苯

HG 3—1011—1976　二甲苯

3　方法提要

将煤样装在铝甑中，以一定升温程序加热到 510℃，并保持一定时间，干馏后测定所得焦油、热解水、半焦和煤气的产率。

4　仪器设备

4.1　铝甑

4.1.1　铝甑体(图 1)；

4.1.2　铝甑盖(图 2)；

4.1.3　导出管(图 3)；

4.1.4　连接螺母(图 4)。

4.2　加热装置：带控温装置，规格性能必须符合以下要求：

a)最初 15～20min 内应使温度升到 260℃；

b)260～510℃期间,升温速度为 5℃/min,升温总误差为 ±10℃；

c)最终温度可达 510℃；

d)侧面和底部同时加热。

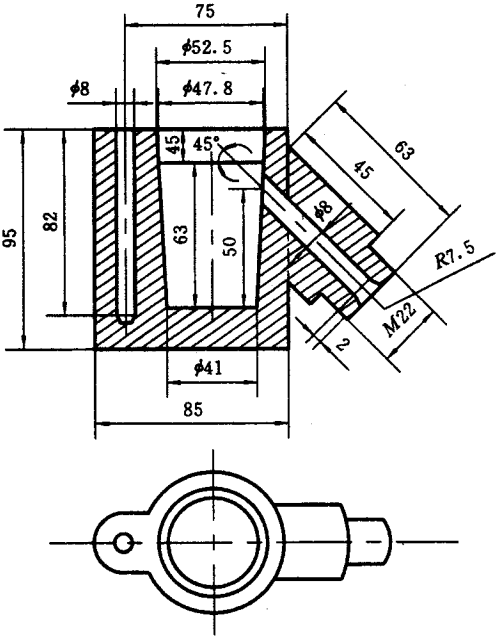


图 1　铝甑体

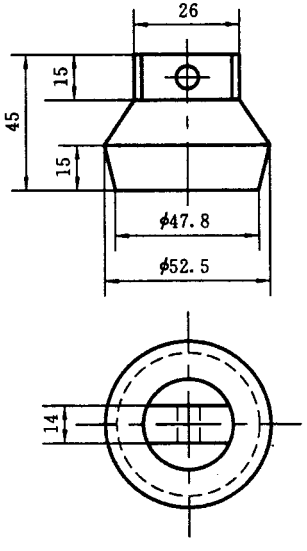


图 2　铝甑盖

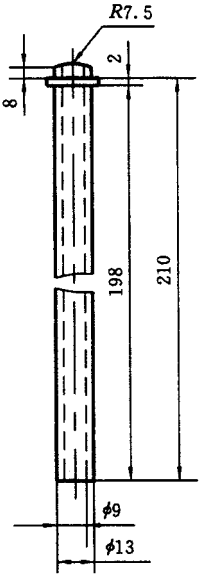


图 3　导出管

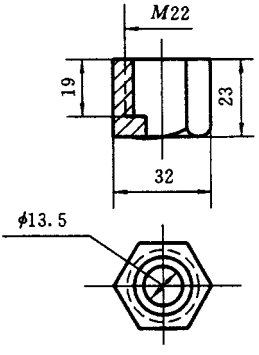


图 4　连接螺母

4.3　锥形瓶 容量 250mL。

4.4　水分测定管(图 5),量管刻度范围为 0～5mL 或 0～10mL,分度值为 0.05mL。

4.5　冷凝管,直管式,冷凝部分的长度不小于 300mm。

4.6　天平 感量 0.01g。

5　材料和试剂

5.1　二甲苯(HG 3－1011—1976)或甲苯(GB/T 684) 化学纯。

5.2　润滑油及经过精选的鳞片状石墨粉。

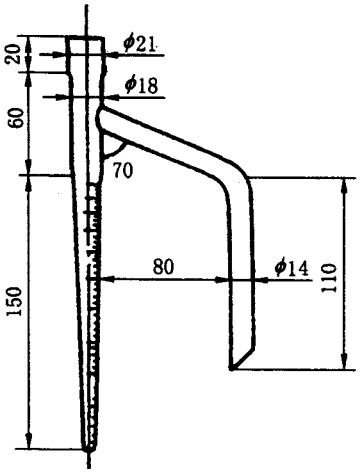


图 5　水分测定管

6　试验前的准备

6.1　仪器、设备应按图 6 装置。

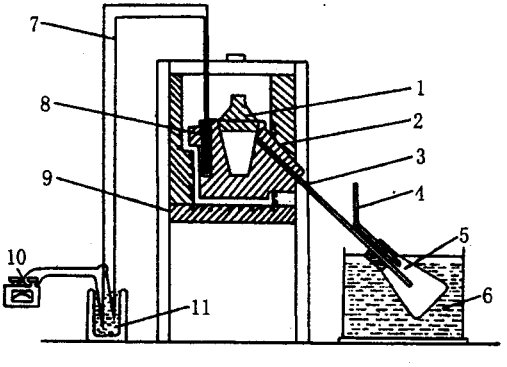


图 6　仪器设备装置

1—铝甑盖；2—铝甑体；3—导出管；4—导气管；5—锥形瓶；6—冷却槽；7—热电偶；8—热电偶套管；9—加热装置；10—毫伏高温计；11—冷接点恒温器

6.2　试验前按下列方法检查铝甑盖与铝甑体气密情况：

6.2.1　标准法：将盖紧的铝甑浸入水中 10 ~ 30mm 深，向甑内充气，使甑内气压约达 1961.33Pa(表压)，在此压力下保持约 15 s，如无气泡发生，即认为气密。

6.2.2　简捷法：用肥皂水涂在盖紧的铝甑各接口处，然后向甑内充气，如在 1961.33Pa 压力下无气泡发生，即认为气密。

如果不气密，可按本标准附录 B 进行研磨，使其达到气密。

6.3　按 GB 474 制备粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样，充分搅拌，并从不同部位取出四、五份放在表面皿中，称取（20 ± 0.5）g 煤样（称准到 0.01g），并将煤样全部转入铝甑内。

注 如按本标准附录 C 进行的预备试验表明煤样的膨胀性很大，则应按本标准附录 C 的规定，配加适量的砂子，以防止其膨胀。煤样和砂子应混合均匀，放入甑内，并使其表面平整。

6.4　盖上甑盖，用小木锤轻轻把甑盖敲紧。铝甑导出管用严密不漏气的软木塞与锥形瓶连接。铝甑导出管应伸入瓶内，伸入的长度不小于瓶高的一半，但不得和瓶底接触。从软木塞的另一个小孔插入一支略微弯曲的玻璃导气管，供导出煤气用。各连接处必须气密。锥形瓶在与铝甑连接之前，应事先洗净、干燥并称量，称准到 0.01g。

6.5　铝甑放入电炉后，盖上炉盖，将热电偶或温度计插入铝甑的测温孔中。

6.6　将胶皮管与装在锥形瓶上的导气管连接在一起，以便将煤气导出室外。

6.7　在冷却槽中放入一定量的水和冰块。锥形瓶应尽量浸入水中，但瓶口应高出水面。也可以用 15℃以下的循环水，但循环水流要能使焦油及水蒸气冷凝下来。

7　试验步骤

7.1　一切准备妥当以后，即可通电加热。铝甑的侧面和底部应同时加热，使甑体各部温度保持均匀。在最初 15 ~ 20min 内应使温度升到 260℃，达到 260℃以后，应严格控制温度，使温度以 5℃/min 的速度上升。每 10min 检查一次实际温度，与应达温度之差不得超过 10℃。到达 510C 时，保温 20min，停止加热。

7.2　试验中煤样受热后产生的焦油、水蒸气和煤气经导出管进入锥形瓶。焦油和水蒸气应冷凝在锥形瓶中，煤气则由胶管导出室外。

7.3　停止加热后，用酒精灯或其他热源，微微加热铝甑导出管，以使附着在导出管壁上的焦油流进锥形瓶中。

7.4　导出管中附着的焦油流出以后，把冷却槽中的冷水排出或把冷却槽移开，取出热电偶或温度计，卸开锥形瓶与甑体连结的软木塞，取出铝甑，放在阴凉处冷却。为了防止半焦吸收空气中的水分，此时应将铝甑的导出管口封住。

7.5　将盛有冷却物的锥形瓶外壁擦干，放置约 5min 后称量（称准到 0.01g）。盛有冷凝物的锥形瓶质量与干馏前锥形瓶质量之差即为干馏冷凝物的质量。

7.6　测定冷凝物中的含水量（干馏总水分）。冷凝物质量与水的质量之差即为焦油的质量。

7.7　铝甑冷却后，取下甑盖，将半焦倒入称量瓶中称量（称准到 0.01g）。注意在刮取甑

壁上的半焦时不要刮坏甑体。

7.8　煤样的总量减去冷凝物质量与半焦质量之和为煤气质量和损失量。各项产物的质量对煤样质量的百分数，即为各产物的空气干燥基产率。

7.9　热解水产率由干馏总水分(7.6)减去煤样的空气干燥基水分 M_{ad}(按 GB/T 212 测定)而得。

8　干馏总水分的测定

8.1　向盛有干馏冷凝物的锥形瓶中加入约 50mL 二甲苯或甲苯(5.1)，然后将锥形瓶与水分测定管连在一起。水分测定管应洁净、干燥，其量管应事先校正。水分测定管的斜切口进入锥形瓶约 15mm 左右，其上口与干燥、洁净的冷凝器连接，使冷凝器的斜切口位于水分测定管的横断面中心。全套装置如图 7 所示。

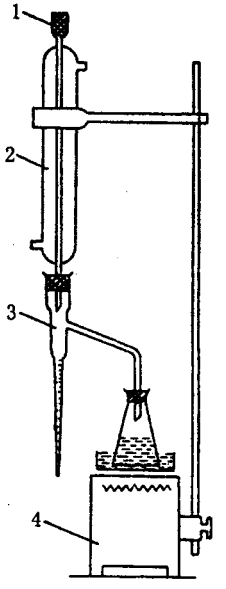


图 7　水分测定装置

1—棉花；2—玻璃冷凝器；3—水分测定管；4—万能电炉

8.2　冷凝器上端用棉花或以其他方法塞住，以防止尘埃污染及避免空气中水分在冷凝器内凝结。

8.3　用电炉加热控制蒸馏速度，使从冷凝器斜切口滴下的液滴数为每秒 2～4 滴。当水分测定管中的水分不再增加，溶剂变得完全透明时，即可停止蒸馏。如溶剂内有极细小的水滴，溶剂呈乳浊状时，水分测定管可用温水浴微微加热(温度不超过 60℃)，以促使其

乳浊状态尽快消除。如蒸馏完毕后，有水滴附着在冷凝器内壁，应提高蒸馏速度，使冷凝下来的溶剂将水滴带入水分测定管中。

8.4　锥形瓶冷却后，将装置拆开，读取水分体积。如有一部分水珠附着在水分测定管管壁上，可用螺旋形金属丝上下搅拌，静置数分钟，水珠完全沉下后，再读取水分体积。为简化计算，室温下水的密度可取作 1g/cm^3，因此水分的体积即为干馏总水分的质量。

9　结果表述

9.1　结果计算

干馏产物的空气干燥基产率，按式(1)～式(4)计算：

$$\text{焦油产率：}\mathrm{Tar_{ad}} = \frac{a-b}{m} \times 100 \tag{1}$$

$$\text{干馏总水分产率：}\mathrm{Water_{ad}} = \frac{b}{m} \times 100 \tag{2}$$

$$\text{热解水产率：}\mathrm{Water_{p,ad}} = \mathrm{Water_{ad}} - \mathrm{M_{ad}} \tag{3}$$

$$\text{半焦产率：}\mathrm{Coke_{ad}} = \frac{c}{m} \times 100 \tag{4}$$

式中　m——空气干燥煤样质量，g；

a——冷凝物质量，g；

b——干馏总水分质量，g；

c——半焦质量，g；

M_{ad}——空气干燥煤样水分含量，%；

$\mathrm{Tar_{ad}}$——空气干燥基焦油产率，%；

$\mathrm{Water_{ad}}$——空气干燥基干馏总水分产率，%；

$\mathrm{Water_{p,ad}}$——空气干燥基热解水产率，%；

$\mathrm{Coke_{ad}}$——空气干燥基半焦产率，%。

9.2　结果换算

干燥无灰基半焦产率按式(5)计算：

$$\mathrm{Coke_{daf}} = (\mathrm{Coke_{ad}} - A_{ad}) \times \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}} \tag{5}$$

煤样中碳酸盐的二氧化碳含量超过 2%时，计算公式如下：

$$\mathrm{Tar_{daf}} = \mathrm{Tar_{ad}} \times \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad} - [\mathrm{CO_2}]_{ad}} \tag{6}$$

$$Coke_{daf} = [Coke_{ad} - A_{ad} - [CO_2]_{c,ad}] \times \frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad} - [CO_2]_{ad}} \quad (7)$$

式中　Tar_{daf}——干燥无灰基焦油产率，%；

A_{ad}——空气干燥基灰分含量，%，按 GB/T 212 测定；

$[CO_2]_{ad}$——空气干燥基碳酸盐二氧化碳含量，%，按 GB/T 218 测定；

$Coke_{daf}$——干燥无灰基半焦产率，%；

$[CO_2]_{c,ad}$——半焦中碳酸盐的二氧化碳含量，以空气干燥煤样为基础的百分含量，%，按 GB/T 218 测定。

9.3　结果报告

计算和换算试验结果时，所有数值应取到小数点后第二位。报出结果时只保留小数点后第一位，小数点后第二位数字按数字修约规则修约。

10　方法精密度

方法精密度见表 1。

表 1

参　数		重复性限	再现性临界差
干馏总水分产率 %	≥10% <10%	1.0 0.7	—
半焦产率 %	≥80% <80%	1.0 0.8	—
焦油产率 %	—	0.5	1.0

附 录 A
（标准的附录）
干馏总水分的离心测定法

本标准正文所述测定冷凝物中水分（干馏总水分）的蒸馏法，准确可靠，适用于仲裁鉴定等要求较严的场合下使用。本附录所推荐的离心法，则较为便捷，适用于日常例行试验。

A1　仪器和试剂

a）集油管 玻璃制，规格见图 A1；

b）离心管 容积不小于 10mL，分度值 0.05mL；

c)离心机 转速为 2000r/min 以上；

d)溶剂 同本标准 5.1。

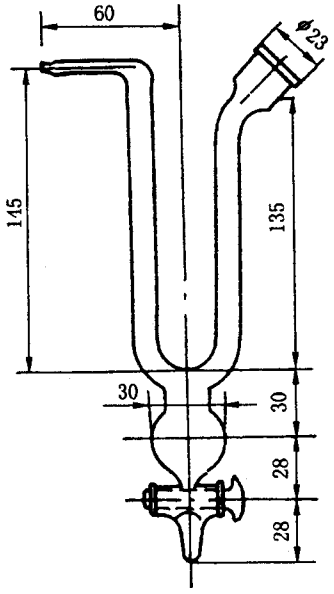


图 A1　集油管

A2　如用离心法测定水分，进行干馏时应以本附录 A1 所述集油管承接冷凝物。集油管在冷却槽中浸没的深度以放气端高出水面 20～30mm 为准。其他操作事项按本标准第 7 章所述方法进行。

A3　用甲苯或二甲苯将集油管中的冷凝物，分数次定量地冲洗到离心管内。溶剂事先应用水饱和，为了提高冲洗效率，溶剂事先可用水浴略微加热(不得超过 60℃)，并可用细软的金属丝通入集油管内搅拌、擦洗，以促使附着于管壁上的冷凝物为溶剂所冲下。冲洗液的总量不应超过 10mL。

A4　将盛有冲洗液的离心管放在离心机内，在大于 2000r/min 的转速下进行离心分离，离心分离时间不应少于 10min。分离完毕后，取出离心管，读取下部水层的体积。然后，再放入离心机内，离心约 3～5min，取出，再读取下部水层的体积。如体积不再增加，即可按本标准 9.1，求得干馏总水分的质量，否则，应再行离心。

注 为了保护离心机，放入离心机内的离心管的质量必须互相对称。在放置离心管的套管中可放入少许软质的衬垫物(如棉花)，以减少离心管的破损。

A5　如离心后水层层面不平整，有块状物浮集于分界面上，难于正确读出水层的体积，则可用细玻璃棒将块状物搅动，使其中界面平整清晰。如液层分界面仍不清晰则将上层的

溶剂吸去一半或三分之二左右，但勿将水吸去，加入新溶剂，重复上述搅拌操作，重新进行离心处理。如此反复进行，直到出现平整清晰之层面，能准确读取水层之体积为止。

A6　离心处理后，如有块状物沉积于水层下部或附着在水层所在的管壁上，则应用细玻璃棒将其挑入油层。然后，再离心 3～5min。清除这种现象以后，才可读取水层的体积。

A7　干馏总水分和热解水产率的计算方法，与本标准正文所述相同。

附 录 B
（提示的附录）
盖与甑口接触面的研磨方法

发现甑盖与甑口不能严密吻合时，可在接触面上涂上润滑油和石墨粉的混合物（5.2），然后研磨。研磨时，一手握盖，一手持甑，使两者互相吻合，用力左右旋转甑盖，向左向右旋转的角度以达到 90 为宜，每转两次后，须均匀地改变盖与甑的相对位置，使接触面每一部分都得到均匀的研磨。

研磨完毕后，用柔软的棉纱或布抹去润滑油和石墨粉，使接触表面洁净无垢，然后，再涂上润滑油或凡士林，按上述方法再研磨 10min。擦净研磨表面，进行气密检查。

附 录 C
（提示的附录）
强膨胀性煤中配加砂子的方法

本方法所使用的砂子应先用水洗去泥土，再用 10% 盐酸浸煮，然后用蒸馏水冲洗到不呈酸性，干燥后在不低于 800℃下灼烧 1h 以上，筛取粒度在 0.10～0.30mm 之间的砂子备用。如用洁净的石英砂，则不必进行浸洗，但仍须进行灼烧及筛选等处理。

煤样的焦渣特征为 5 或 5 以上（按 GB/T 212 测定）时，在干馏试验以前，应配加砂子。只要能达到防止膨胀的目的，砂子配入量应尽可能少。加入 20g 煤样中的砂子量，一般不应超过 20g。最好事先进行配砂的焦渣特征试验。选用能使焦渣特征不大于 4 的配砂比，即能达到防止膨胀的目的。

焦渣特征试验按 GB/T 212 挥发分测定方法进行，所用煤样固定为 1g，配以不同数量的砂子，并充分混合。

干馏试验用 20g 煤样，另按前述试验得出的煤砂配比配入所需的砂子，并混合均匀。

注　遇有膨胀性特强的煤，按规定方法配入 20g 砂子仍不能把膨胀降低到要求的限度时，则可酌量减少煤样用量和改变砂子量以改变煤砂的配比，达到降低膨胀的目的。在煤样用量低于标准用量（20g）时，所得试验结果仅供参考之用，并须在试验报告中注明。

煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 483—1998

1　范　　围

本标准规定了煤炭分析试验方法中的分析煤样、测定、方法精密度、结果表述、符号、基的换算、溶液浓度、试验记录等。

本标准适用于下列分析试验方法：

煤的工业分析方法；

煤的水分测定方法 微波干燥法；

煤中全水分的测定方法；

煤的最高内在水分测定方法；

煤的发热量测定方法；

煤的元素分析方法；

煤中碳和氢测定方法 电量－重量法；

煤中全硫的测定方法；

煤中各种形态硫的测定方法；

煤中磷的测定方法；

煤中砷的测定方法；

煤中氯的测定方法；

煤中氟的测定方法；

煤中锗的测定方法；

煤中镓的测定方法；

煤中矿物质的测定方法；

煤中碳酸盐的二氧化碳含量的测定方法；

煤灰成分分析方法；

煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法(原子吸收分光光度法)；

煤的真相对密度测定方法；

煤的视相对密度测定方法；

煤灰熔融性测定方法；

煤对二氧化碳化学反应性的测定方法；

煤的结渣性测定方法；

煤的热稳定性测定方法；

煤的可磨性指数测定方法；

烟煤胶质层指数测定方法；

煤的铝甑低温干馏试验方法；

煤的葛金低温干馏试验方法；

烟煤粘结指数测定方法；

烟煤罗加指数测定方法；

烟煤坩埚膨胀序数测定方法；

烟煤奥亚膨胀计试验；

年轻煤的透光率测定方法；

煤中铬、镉、铅的测定方法；

煤中铀的测定方法；

煤中钒的测定方法；

煤中硒的测定方法；

煤中汞的测定方法；

煤的磨损指数测定方法；

煤的抗碎强度测定方法；

煤中腐植酸产率测定方法；

褐煤的苯萃取物产率测定方法；

褐煤中溶于稀盐酸的钠和钾测定用的萃取方法；

其他煤炭分析试验方法。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—1996　煤样的制备方法

3　煤　　样

3.1　分析试验煤样（以下简称煤样）一律按 GB 474 制备。在制煤样时，若在室温下连续

干燥 1h 后煤样质量变化不超过 0.1%，则为达到空气干燥状态。

3.2　煤样应装入严密的容器中，通常可用带有严密玻璃塞或塑料塞的广口玻璃瓶。

3.3　称取煤样时，应先将其充分混匀，再行称取。

4　测　　定

4.1　除特别要求者外，每项分析试验应对同一煤样进行 2 次测定（通常为重复测定）。2 次测值的差如不超过规定限度（重复性限一同一化验室允许差 T），则取其算术平均值作为测定结果；否则，需进行第 3 次测定。如 3 次测值的极差小于等于 1.2T，则取 3 次测值的算术平均值作为测定结果，否则需进行第 4 次测定。如 4 次测值的极差小于等于 1.3T，则取 4 次测值的算术平均值作为测定结果；如极差大于 1.3T 而其中 3 个测值的极差小于等于 1.2T，则可取此 3 个测值的算术平均值作为测定结果。如上述条件均未达到，则应舍弃全部测定结果，并检查仪器和操作，然后重新进行测定。

4.2　凡需根据水分测定结果进行校正和换算的分析试验，应同时测定煤样水分。如不能同时进行，两者测定也应在尽量短的、煤样水分不发生显著变化的期限（最多不超过 7d）内进行。

5　方法精密度

本标准所涉及的分析试验的方法精密度，以重复性限（同一化验室的允许差）和再现性临界差（不同化验室的允许差）来表示。

5.1　重复性限　在同一试验室中，由同一操作者，用同一台仪器，对同一分析试验煤样，于短期内所做的重复测定，所得结果间的差值（在 95%概率下）的临界值。

5.2　再现性临界差　在不同试验室中，对从煤样缩制最后阶段的同一煤样中分取出来的、具有代表性的部分所做的重复测定，所得结果的平均值间的差值（在 95%概率下）的临界值。

6　结果表述

6.1　本标准采用下述数据修约规则：凡末位有效数字后边的第一位数字大于 5，则在其前一位上增加 1，小于 5 则弃去；凡末位有效数后边的第一位数等于 5，而 5 后面的数字并非全部为零，则在 5 前一位上增加 1；5 后面的数字全部为零时，如 5 前面一位为奇数，则在 5 前一位上增加 1，如前面一位为偶数（包括零），则将 5 舍去。所拟舍弃的数字，若为两位以上数字时，不得连续进行多次修约，应根据所拟舍弃数字中左边第一个数字的大

小,按上述规定一次修约出结果。

6.2　测定值和报告值按 5.1 条所述规则,修约到表 1 规定的位数。

表 1

测 定 项 目	单位	测定值	报告值
锗 镓 氟 砷 铀 钒 硒 铬 铅	μg/g	个位	个位
哈氏可磨性指数	无	小数后一位	个位
奥阿膨胀度	%[1)]		
奥阿收缩度	%[1)]		
粘结指数	无		
磨损指数	mg/kg		
罗加指数	%[1)]		
年轻煤的透光率	%		
全水	%	小数后一位	小数后一位
镉	%		
煤对二氧化碳化学反应性	%		
铝甑低温干馏焦油、半焦、干馏总水产率	%	小数后二位	小数后一位
葛金低温干馏焦油、半焦、干馏总水产率	%		
热稳定性	%		
最高内在水分	%		
腐植酸产率	%		
抗碎强度	%		
结渣性	%		
工业分析	%		
元素分析	%		
全硫	%		
各种形态硫	%		
碳酸盐二氧化碳	%		

测 定 项 目	单位	测定值	报告值
褐煤的苯萃取物产率	%	小数后二位	小数后二位
灰中硅、铁、铝、钛、钙、镁、钾、钠、硫、磷	%		
矿物质	%		
真相对密度	无		
视相对密度	无		
汞	μg/g	小数后三位	小数后三位
氯	%		
灰中锰	%		
磷	%		
发热量	MJ/kg J/g	小数后三位 个位	小数后二位 十位
灰熔融性特征温度	℃	十位	十位
奥阿膨胀度特征温度	℃	个位	个位
胶质层指数(x、y)	mm	0.5	0.5
坩埚膨胀序数	无	1/2	1/2

1)应有百分数,但报出时不写百分数。

7　符　　号

7.1　本标准采用各分析试验项目的英文名词第一个字母或缩略字,以及各化学成分的元素符号或分子式作为它们的代表符号。下列符号为煤炭分析试验项目专用符号:

a——**收缩度**,%;

A——**灰分**,%;

AI——**磨损指数**,mg/kg;

ARD——**视相对密度**;

b——**膨胀度**,%;

Clin——**结渣率**,%;

CR——**半焦产率**,%;

CSN——**坩埚膨胀序数**;

DT——**灰熔融性变形温度**,℃;

E_B——**苯萃取物产率**,%;

FC——固定碳，%；

FT——灰熔融性流动温度，℃；

$G_{R.I}$——粘结指数；

HA——腐植酸产率，%；

HGI——哈氏可磨性指数；

HT——灰熔融性半球温度，℃；

M——水分，%；

MHC——最高内在水分，%，

MM——矿物质，%；

P_M——透光率，%；

Q——发热量，J/g 或 MJ/kg；

R.I——罗加指数；

SS——抗碎强度，%；

ST——灰熔融性软化温度，℃；

T_{ar}——焦油产率，%；

TRD——真相密度；

TS——热稳定性，%；

V——挥发分，%；

Wa_{ter}——干馏总水产率，%；

x——焦块最终收缩度，mm；

y——胶质层最大厚度，mm；

a——二氧化碳转化率，%。

7.2　对各分析试验项目的进一步划分，采用相应的英文名词的第一个字母或缩略字，标在有关符号的右下角。

本标准所涉及的分析试验项目中采用的下标有下列几种：

f——外在或游离；

inh——内在；

o——有机；

P——硫化铁；

s——硫酸盐；

gr，p——恒压高位；

gr,V——恒容高位；

net,P——恒压低位；

net,V——恒容低位；

b——弹筒；

t——全。

7.3　为了区别以不同基表示的煤炭分析结果，采用下列英文字母，标在有关符号的右下角、项目细划分符号后面，并用逗号分开。

本标准涉及的常用基的符号有下列几种：

ad——空气干燥基；

ar——收到基；

d——干燥基；

daf——干燥无灰基；

dmmf——干燥无矿物质基。

举例　如空气干燥基全硫，以 $S_{t,ad}$ 表示。

8　基的换算

将有关数值代入表 2 所列的相应公式中，再乘以用已知基表示的某一分析值，即可求得用所要求的基表示的分析值（低位发热量的换算例外）。

表 2　不同基的换算公式

要求基 已知基	空气干燥基 ad	收到基 ar	干基 d	干燥无灰基 daf	干燥无矿物质基 dmmf
空气干燥基 ad		$\frac{100-M_{ar}}{100-M_{ad}}$	$\frac{100}{100-M_{ad}}$	$\frac{100}{100-(M_{ad}+A_{ad})}$	$\frac{100}{100-(M_{ad}+MM_{ad})}$
收到基 ar	$\frac{100-M_{ad}}{100-M_{ar}}$		$\frac{100}{100-M_{ar}}$	$\frac{100}{100-(M_{ar}+A_{ar})}$	$\frac{100}{100-(M_{ar}+MM_{ar})}$
干基 d	$\frac{100-M_{ad}}{100}$	$\frac{100-M_{ar}}{100}$		$\frac{100}{100-A_{d}}$	$\frac{100}{100-MM_{d}}$
干燥无灰基 daf	$\frac{100-(M_{ad}+A_{ad})}{100}$	$\frac{100-(M_{ar}+A_{ar})}{100}$	$\frac{100-A_{d}}{100}$		$\frac{100-A_{d}}{100-MM_{d}}$

要求基 已知基	空气干燥基 ad	收到基 ar	干基 d	干燥无灰基 daf	干燥无矿物质基 dmmf
干燥无矿物质基 dmmf	$\frac{100-(M_{ad}+MM_{ad})}{100}$	$\frac{100-(M_{ar}+MM_{ar})}{100}$	$\frac{100-MM_{d}}{100}$	$\frac{100-MM_{d}}{100-A_{d}}$	

9　溶液浓度

9.1　物质的量浓度，单位体积溶液中所含溶质的物质的量，单位为摩尔每升，符号为 mol/L。

物质的量的国际单位制基本单位是摩尔，其定义如下：

摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 的碳 - 12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

例如：

$c(NaOH)=1mol/L$，表示溶质的基本单元是氢氧化钠分子，其摩尔质量为 40g/mol，溶液的浓度为 1 摩尔每升，即每升溶液中含有 40g 氢氧化钠。

$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=3mol/L$，表示溶质的基本单元是$\frac{1}{2}$个硫酸分子，其摩尔质量为 49g/mol，溶液的浓度为 3 摩尔每升，即每升溶液中含有 $3\times49g$ 硫酸。

$c(H_2SO_4)=1.5mol/L$，表示溶质的基本单元是硫酸分子，其摩尔质量为 98g/mol，溶液的浓度为 1.5 摩尔每升，即每升溶液中含有 $1.5\times98g$ 硫酸。

$c(\frac{1}{5}KMnO_4)=0.1mol/L$，表示溶质的基本单元是$\frac{1}{5}$个高锰酸钾分子，其摩尔质量为 31.6g/mol，溶液的浓度为 0.1 摩尔每升，即每升溶液中含有 $0.1\times31.6g$ 高锰酸钾。

$c(\frac{1}{2}Ca^{2+})=1mol/L$，表示溶质的基本单元是$\frac{1}{2}$个钙阳离子，其摩尔质量为 20.04g/mol，溶液的浓度为 1 摩尔每升，即每升溶液中含有 20.04g 钙阳离子。

9.2　溶液的浓度以质量比或体积比为基础给出时，应以下列方式表示百分数：%（m/m）或 %（V/V）。

9.3　溶液浓度以量纲上不同的单位、质量和体积表示，则浓度应以克每升或以其适当分倍数表示，如 g/L，mg/mL。

9.4　如果一试剂与另一试剂（或水）以体积比或质量比相混合则以（V_1+V_2）或以（m_1

$+ m_2$)表示,如(1 + 4)(V + V)的硫酸是指 1 体积相对密度为 1.84 的硫酸与 4 体积水混合后的硫酸溶液;又如(1 + 2)(m + m)碳酸钠和氧化镁混合物(艾氏剂)是指 1 份质量的碳酸钠加 2 份质量的氧化镁混合而成。

9.5　凡以水作溶剂的溶液称为水溶液,一般简称溶液,以其他液体为溶剂的溶液,则在其前面冠以溶剂的名称,如以乙醇(或苯)为溶剂的溶液称为乙醇(或苯)溶液。

10　试验记录和试验报告

10.1　试验记录

试验记录应按规定的格式、术语、符号和法定计量单位填写,并应包括以下内容:

10.1.1　分析试验项目名称及记录纸编号;

10.1.2　分析试验日期;

10.1.3　分析试验依据标准及使用主要仪器设备名称或编号;

10.1.4　样品试验室编号;

10.1.5　分析试验数据;

10.7.6　分析试验结果及计算;

10.1.7　分析试验过程中发现的异常现象及其处理;

10.1.8　试验者和审核者;

10.1.9　其他需说明的问题。

10.2　试验报告

试验报告应按规定格式、术语、符号和法定计量单位填写,并应包括以下内容:

10.2.1　报告名称、编号,页号、总页数;

10.2.2　试验单位名称、地址;

10.2.3　委托单位名称、地址(如果适用);

10.2.4　样品名称、特性和状态、原编号、送样日期;

10.2.5　实验室样品编号;

10.2.6　主要分析试验依据标准或规程;

10.2.7　分析试验项目及结果;

10.2.8　(如果适用)抽样程序(包括煤产品特性、抽样依据标准、抽样基数,子样数目和质量、总样质量、抽样时间、地点和人员);

10.2.9　(如果适用)关于‘本报告只对来样负责’的声明;

10.2.10　批准、审核和主验人员、签发日期。

煤的结渣性测定方法

GB/T 1572—2001

1　范　　围

本标准规定了煤的结渣性测定方法提要、定义、仪器和设备、试样制备、测定步骤、结果计算和精密度。

本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤和焦炭。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有的标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—1996　煤样的制备方法(eqv ISO 1988:1975)

GB/T 483—1998　煤炭分析试验方法一般规定

3　方法提要

将 3～6mm 粒度的试样装入特制的气化装置中，用木炭引燃，在规定鼓风强度下使其气化(燃烧)。待试样燃尽后停止鼓风，冷却，将残渣称量和筛分，以大于 6mm 的渣块质量百分率表示煤的结渣性。

4　定　　义

本标准使用如下的定义。

4.1　结渣率　clinker ratio

试样在规定的鼓风强度下气化和燃烧后，灰渣中粒度大于 6mm 的渣块占总灰渣的质量百分数，称为试样在该鼓风强度下的结渣率。

4.2　鼓风强度　blast strength

试样气化或燃烧时，空气通过炉栅截面的平均流速，以 m/s 表示。

4.3　最大阻力 maximum resistance

试样气化或燃烧时，料层对气流产生的最大阻力，以 hPa 表示。

4.4　反应时间　reaction time

试样气化或燃烧时，从点火开始到燃烧停止所经过的时间，以 min 表示。

5　仪器、设备和材料

5.1　结渣性测定仪　如图 1 所示。

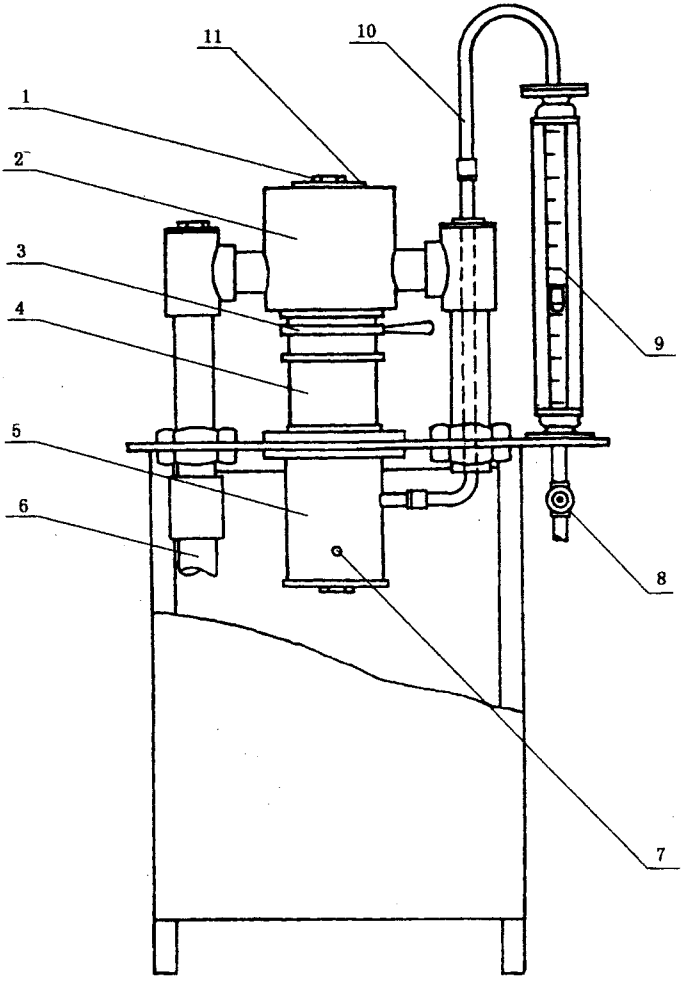


图 1　结渣性测定仪

1—观测孔；2—烟气室；3—锁紧螺筒；4—气化套；5—空气室；6—烟气排出口；7—测压孔；8—空气针形阀；9—流量计；10—进气管；11—顶盖

5.2　鼓风机：风量不小于 12m^3/h，风压不小于 49 hPa(500mmH_2O 柱)。

5.3　马弗炉：炉内加热室不小于下列尺寸：高 140mm，宽 200mm，深 320mm。炉后壁或上壁应有排气孔，并配有温度控制器。

5.4　工业天平：最大称量 1kg，感量 0.01g。

5.5　振筛机：往复式，频率(240 ± 20) min^{-1}，振幅(40 ± 2) mm。

5.6　圆孔筛：筛孔 3mm 和 6mm，并配有筛盖和筛底。

5.7　U 型压力计：可测量不小于 49hPa(500mmH_2O 柱)压差。

5.8　带孔铁铲：面积 100mm × 100mm，边高 20mm，底面均布直径 2 ~ 2.5mm 的孔约 100 个。

5.9　铁盘：用厚度 1 ~ 1.5mm 的铁板制成，尺寸不应小于下列规定：长 200mm，宽 150mm、高 40mm。盘底四角有 20mm 高的垫脚。

5.10　木炭：无外来杂质的硬质木炭，粒度 3 ~ 6mm。

5.11　石棉板：厚 3 ~ 5mm。

5.12　小圆铁桶：容积 400cm^3。

5.13　铁漏斗：薄铁皮制成。大口直径 120mm，小口直径 45mm，高约 120mm。

5.14　板式毛刷 1 把。

5.15　搪瓷盘四个：尺寸约为长 300mm、宽 200mm、高 30mm。

6　试样的制备

6.1　按 GB 474 的规定，制备粒度 3 ~ 6mm.空气干燥试样 4 kg 左右。

6.2　挥发分焦渣特征小于或等于 3 的煤样以及焦炭不需要经过破粘处理。

6.3　挥发分焦渣特征大于 3 的煤，按下列方法进行破粘处理。

6.3.1　将马弗炉预先升温到 300℃。

6.3.2　量取煤样 800 cm^3(同一鼓风强度重复测定用样量)放入铁盘内，扒平，使其厚度不超过铁盘高的 2/3。

6.3.3　打开炉门，迅速将铁盘放入炉内，立即关闭炉门。

6.3.4　待炉温回升到 300C 以后，恒温 30min。然后将温度调到 350℃，并在此温度下加热到挥发物逸完为止。

6.3.5　打开炉门，取出铁盘，趁热用铁丝钩搅松煤样，并倒在振筛机上过筛。遇有大于 6mm 的焦块时，轻轻压碎，使其全部通过 6mm 筛子。取 3 ~ 6mm 粒度煤样备用。

7　测定步骤

7.1　取试样 400cm³，并称量(称准到 0.01g)。

7.2　将试样倒入气化套内，扒平，将垫圈装在空气室和烟气室之间，用锁紧螺筒固紧。

7.3　称取约 15g 木炭，放在带孔铁铲内，在电炉上加热至灼红。

7.4　开动鼓风机、调节空气针形阀，使空气流量不超过 2m³/h。再将铁漏斗放在仪器顶盖位置处，把灼红的木炭从顶部倒在试样表面上，取下铁漏斗，扒平，拧紧顶盖，再仔细调节空气流量，使其达到规定值，开始计时。

7.5　在测定过程中，随时观察空气流量是否偏离规定值，并及时调节，从与测压孔相接的压力计读出料层最大阻力。并记录。

7.6　从观测孔观察到试样燃尽后，关闭鼓风机。记录反应时间。

7.7　气化套冷却后取出全部灰渣，称其质量。

7.8　将 6mm 筛子和筛底叠放在振筛机上，然后把称量后的灰渣全部转移到 6mm 筛子上，盖好筛盖。

7.9　开动振筛机，振动 30s，然后称出粒度大于 6mm 渣块的质量。

7.10　每个试样在 0.1m/s、0.2m/s 和 0.3m/s(相应于空气流量分别为 2m³/h、4m³/h、6m³/h)三种鼓风强度下分别进行重复测定。

在鼓风强度为 0.2m/s 和 0.3m/s 进行测定时，应先使风量在 2m³/h 下保持 3min，然后再调节到规定值。

8　结果计算

结渣率按式(1)计算：

$$Clin = \frac{m_1}{m} \times 100 \tag{1}$$

式中　$Clin$ ——结渣率，%；

m_1 ——粒度大于 6mm 渣块的质量，g；

m ——总灰渣质量，g。

9　精 密 度

每一试样按 0.1m/s、0.2m/s、0.3m/s 三种鼓风强度进行重复测定。两次重复测定结果的差值不得超过 5.0%(绝对值)。

10　测定记录和结果处理

10.1　参阅附录 A 记录各项试验数据。

10.2　计算两次重复测定的平均值，并按 GB/T 483 规定的数据修约规则修约到小数后一位。

10.3　在结渣性强度区域图上(图 2)，以鼓风强度为横座标，平均结渣率为纵座标绘制结渣性曲线。

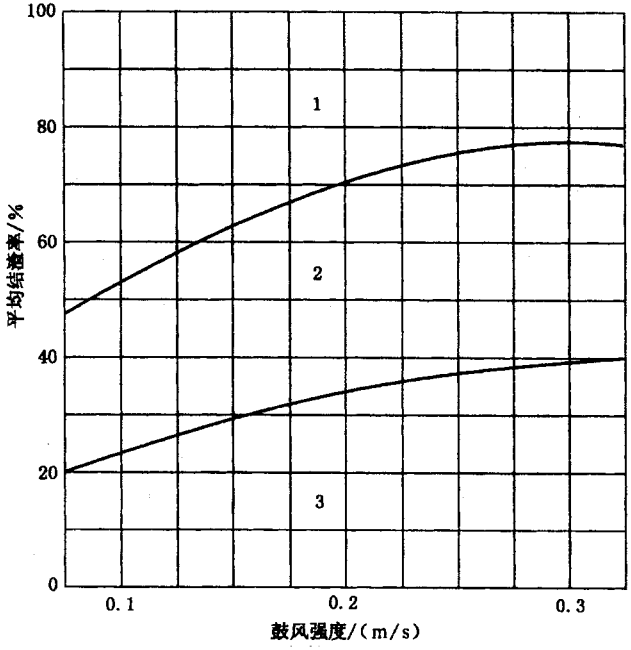


图 2　结渣性强度区域图

1—强结渣区；2—中等结渣区；3—弱结渣区

附 录 A
（提示的附录）
结渣性测定记录表

试样编号：　　来样编号：　　试样质量：　　g

日期 月、日	鼓风强度 /(m/s)	最大阻力 /hPa	反应时间 /min	总灰渣 质量/g	大于 6mm 灰渣 质量/g	结渣率 /%	平均结渣率 /%	备注

煤的热稳定性测定方法

GB/T 1573—2001

1　范　　围

本标准规定了测定煤的热稳定性所用的煤样、仪器设备、测定步骤、结果计算和精密度。

本标准适用于褐煤、无烟煤以及不粘结性烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 474—1996　煤样的制备方法(eqv ISO 1988:1975)

GB/T 483—1998　煤炭分析试验方法一般规定

3　方法提要

量取 6～13mm 粒度的煤样，在(850±15)℃的马弗炉中隔绝空气加热 30min，称量，筛分，以粒度大于 6mm 的残焦质量占各级残焦质量之和的百分数作为热稳定性指标 TS_{+6}；以 3～6mm 和小于 3mm 的残焦质量分别占各级残焦质量之和的百分数作为热稳定性辅助指标 $TS_{3\sim6}$、TS_{-3}。

4　仪器、设备

4.1　马弗炉：恒温区不小于 100mm×230mm。带有恒温调节装置并能保持在(850±15)℃。附有热电偶和高温计。炉后壁留有挥发分排出孔和热电偶插入孔。

4.2　振筛机：往复式，振幅(40±2)mm，频率(240±20)min^{-1}。

4.3　圆孔筛：与振筛机相匹配的方形筛。孔径为 6mm 和 3mm 并配筛盖和筛底盘。

4.4　工业天平：最大称量 1kg，感量为 0.01g。

4.5　带盖坩埚：容量为 100cm^3 瓷坩埚或刚玉坩埚。

4.6　坩埚架：用耐温 900℃以上的金属材料制成。根据马弗炉恒温区的大小，坩埚架可

以制成能放置 5 个或 10 个坩埚。

5　测定步骤

5.1　按 GB 474 的规定制备 6 ~ 13mm 粒度的空气干燥煤样约 1.5kg，仔细筛去小于 6mm 的粉煤，然后混合均匀，分成两份。

5.2　用坩埚(4.5)从两份煤样中各取 500cm³ 煤样，称量(称准到 0.01g)并使两份质量一致(±1g)。将每份煤样分别装入 5 个坩埚，盖好坩埚盖并将坩埚放入坩埚架(4.6)上。

5.3　迅速将装有坩埚的架子送入已升温到 900℃的马弗炉(4.1)恒温区内，关好炉门，将炉温调到(850 ± 15)℃，使煤样在此温度下加热 30min。煤样刚送入马弗炉时，炉温可能下降，此时要求在 8min 内炉温恢复到(850 + 15)℃，否则测定作废。

5.4　从马弗炉中取出坩埚，冷却到室温，称量每份残焦的总质量(称准到 0.01g)。

5.5　将孔径 6mm 和 3mm 的筛子和筛底盘(4.3)叠放在振筛机(4.2)上，然后把称量后的一份残焦倒入 6mm 筛子内，盖好筛盖并将其固定。

5.6　开动振筛机，筛分 10min。

5.7　分别称量筛分后粒度大于 6mm、3 ~ 6mm 及粒度小于 3mm 的各级残焦的质量(称准到 0.01g)。

5.8　将各级残焦的质量相加与筛分前的总残焦质量相比，二者之差不应超过 ± 1g，否则测定作废。

6　结果计算

6.1　煤的热稳定性指标和辅助指标按式(1) ~ 式(3)计算：

$$TS_{+6} = \frac{m_{+6}}{m} \times 100 \tag{1}$$

$$TS_{3\sim6} = \frac{m_{3\sim6}}{m} \times 100 \tag{2}$$

$$TS_{-3} = \frac{m_{-3}}{m} \times 100 \tag{3}$$

式中　TS_{+6}——煤的热稳定性指标，%；

$TS_{3\sim6}$，TS_{-3}——煤的热稳定性辅助指标，%；

m ——各级残焦质量之和，g；

m_{+6}——粒度大于 6mm 残焦质量，g；

$m_{3\sim6}$——粒度为 3 ~ 6mm 残焦质量，g；

m_{-3}——粒度小于 3mm 残焦质量，g。

6.2　计算两次重复测定各级残焦指标的平均值。

6.3　将各级残焦指标的平均值按 GB/T 483 规定的数据修约规则修约到小数后一位，作为最后结果报出。

7　精 密 度

各项指标的两次重复测定的差值都不得超过 3.0%。

褐煤的苯萃取物产率测定方法

GB/T 1575—2001

1　范　　围

本标准规定了褐煤的苯萃取物产率测定的半自动萃取仪法和锥形瓶萃取器法，后者为仲裁方法。

本标准适用于褐煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 212—2001　煤的工业分析方法(eqv ISO 11722∶1999，eqv ISO 1171∶1997，eqv ISO 562∶1998)

3　方法提要

将煤样置于萃取器中用苯萃取，然后将溶剂蒸除并将萃取物干燥至质量恒定。根据干燥萃取物的质量，计算出褐煤的苯萃取物产率。

4　材料和试剂

4.1　滤纸筒∶ϕ25mm×80mm，纤维素或其他材料制成，市场购买或按下述方法制做：

将中速 102 号定性滤纸裁成 75mm×75mm 和 25mm×25mm 的方块。先取一张大的，用蒸馏水润湿后松紧适度地裹在一直径 25mm、底部带一小孔的圆底试管侧壁，再取一张小的，以蒸馏水润湿后裹在试管底部。如此交替地在试管上裹上三张大的、两张小的滤纸块，然后从试管口轻轻吹下成型滤纸筒，放在空气中或 100℃的干燥箱中干燥备用。

4.2　苯(GB/T 690)∶分析纯，ρ=0.876g/mL，蒸馏范围 80～81℃，至少 95%被蒸出。

警告∶苯为可燃物质，吸入和被皮肤吸收都对人体有害。试验必须在通风柜中进行。

5　仪器、设备

5.1　干燥箱：能控温在 105～110℃范围内，带鼓风装置的普通空气干燥箱或能控制温度在(80±2)℃，压力在 50kPa 的真空干燥箱。

5.2　分析天平：感量 0.1mg。

5.3　干燥器：带干燥剂。

6　半自动萃取仪法

6.1　专用仪器——半自动萃取仪

该仪器主要由连续萃取－蒸发装置和控制器两部分组成。连续萃取－蒸发装置结构如图 1 所示。它主要包括 100mL 锥形瓶、萃取室和冷凝器三部分。萃取室长 180mm、内径 30mm。它有一水套，水浴中热水可循环经过水套，以保持萃取室有较高的温度。

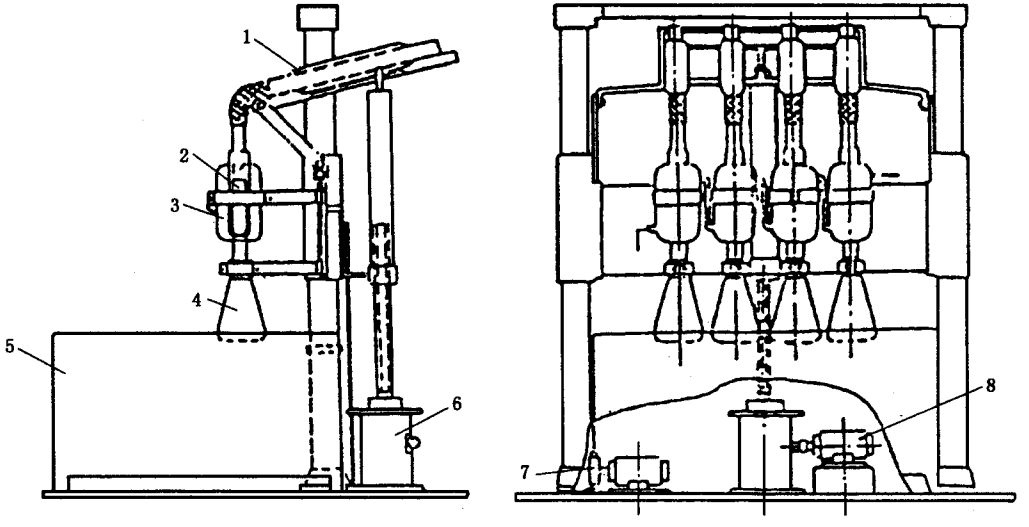


图 1　半自动萃取仪

1—冷凝器；2—滤纸筒；3—萃取室；4—锥形瓶；5—水浴；6—升降系统；7—水泵；8—电机

6.2　测定步骤

6.2.1　仪器预调节

6.2.1.1　萃取温度调节

称取约 2g 煤样置于一滤纸筒(4.1)中，然后将滤纸筒放入半自动萃取仪(6.1)的萃取室，在锥形瓶中加 60～70mL 苯(4.2)，再将它接到萃取室上。接通电源，按下程序开

关，则连续萃取－蒸发装置自动下降、锥形瓶浸入水浴，同时水浴开始加热。当冷凝的苯开始从冷凝器滴下时，调节水浴温度，使苯液下滴速度维持在 4～5mL/min，且使滤纸筒中苯液随时没过煤样。记下此温度并将温度控制器位置固定。该温度应随环境温度和气压变化而随时调节。

6.2.1.2　萃取、洗涤和蒸发时间选择

萃取、洗涤和蒸发时间一般可分别选择为 180min、10min 和 50min。它们由相应的记时器控制。如煤样的苯萃取物多或者气压过低等，应重新选定萃取时间，以保证萃取完全。萃取完全以从萃取室滴下的苯液无色为准。

6.2.2　测定手续

称取混合均匀的一般分析煤样 2g（称准到 0.0002g），放入滤纸筒中，在纸筒顶部放一团脱脂棉并使其边缘尽量贴紧纸筒。

将带煤样滤纸筒放入萃取室。

在一预先干燥至质量恒定并称量过的锥形瓶中，加 60～70mL 苯。

将半自动萃取仪（6.1）各部分连接好。

接通电源，按下程序开关，仪器即按以下预先设置的程序自动进行萃取－洗涤－蒸发：

萃取－蒸发装置下降至锥形瓶浸入水浴至预定位置，冷凝器倾斜到苯液可回滴至萃取室的状态，同时水浴开始加热。

当温度升至预先设置的萃取温度时，泵启动，水浴中热水进入萃取室夹套，并在两者间循环，锥形瓶中的苯蒸发至冷凝器，并在那里冷凝后回滴到萃取室的滤纸筒中，萃取开始。

180min（或其他设置时间）后，泵停，萃取结束。萃取室因夹套中热水流回水浴而温度降低，苯蒸气在此凝结并将粘着在萃取室内壁的萃取物洗入锥形瓶，洗涤开始。

约 10min 后，洗涤停止，冷凝器进一步倾斜到苯液可流出测定系统、进入回收容器的状态，泵再次启动，热水进入萃取室夹套，苯蒸气在冷凝器中凝结并流入接收器，蒸发开始。

约 50min 后，蒸发结束，萃取－蒸发系统上升至原来位置。

取下带萃取物的锥形瓶，放入温度为 105～110℃的空气干燥箱或温度为（80±2）℃、压力为 50kPa 的真空干燥箱（5.1）中干燥至质量恒定。

注：一般第一次干燥 1.5h，以后进行检查性干燥，每次 30min，当连续两次干燥间的质量差小于 0.001g 时，即为达到质量恒定。

7　锥形瓶萃取器法

7.1　专用仪器

7.1.1　锥形瓶萃取器(图 2)：由两部分组成：

底瓶：500mL 磨口锥形瓶，瓶口直径 28 ~ 30mm。

球形或直形回流冷凝管：末端磨口与锥形瓶口配合，并带两个对称的小孔，水套长度至少 300mm。

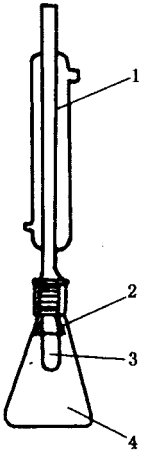


图 2　锥形瓶萃取器

1—冷凝管；2—金属钩；3—滤纸筒；4—底瓶

7.1.2　蒸馏器(图 3)，它由 150mL 锥形瓶、直形冷凝器和弯头组成，接合部分以磨口配合。

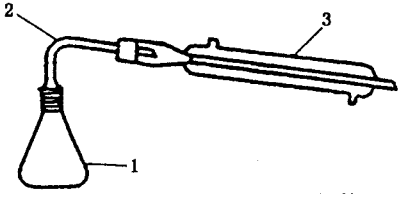


图 3　蒸馏器

1—锥形瓶；2—弯头；3—冷凝管

7.1.3　恒温水浴：恒温控制准确到 ±2℃。

7.2　测定步骤

称取混合均匀的一般分析煤样 3g(称准到 0.000 2g),放入滤纸筒(4.1)中,煤样上盖一块脱脂棉。将带煤样的滤纸筒用不锈钢金属丝挂在萃取器(7.1.1)冷凝管末端。

往萃取器底瓶中加入 70mL 苯。

把底瓶和冷凝管连接好。

将底瓶放入恒温水浴(7.1.3)中,加热萃取 3h(时间由第一滴苯液从冷凝管末端滴下时算起)①。如滤纸筒中滴下的苯液仍有颜色,则应继续萃取到无色为止。

萃取结束后,取下底瓶,将萃取液趁热小心转移到预先干燥至质量恒定的蒸馏锥形瓶中,并用少量热苯洗涤底瓶 3 次,洗液并入锥形瓶(如此时发现萃取液中有煤粉,则试验作废)。

将锥形瓶连接在蒸馏器(7.1.2)上,于水浴上蒸发至近干。取下锥形瓶,放入温度为 105 ~ 110℃的空气干燥箱或温度为(80 ± 2)℃,压力为 50kPa 的真空干燥箱(5.1)中干燥至质量恒定(见 6.2.2 注)。

8　结果计算和报告

8.1　结果计算

褐煤的苯萃取物产率按(1)式计算:

$$E_{B,ad} = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \tag{1}$$

式中　$E_{B.ad}$——褐煤的空气干燥基苯萃取物产率,%;

m_1——煤样质量,g;

m_2——干燥的萃取物质量,g。

8.2　结果报告

褐煤的苯萃取物产率测定结果按(2)式换算成干基并修约到小数后第 2 位报出:

$$E_{B,d} = \frac{100}{100 - M_{ad}} \cdot E_{B,ad} \tag{2}$$

式中　$E_{B,d}$——褐煤的干基苯萃取物产率,%;

M_{ad}——按 GB/T 212 测定的一般分析煤样水分,%。

9　精 密 度

褐煤的苯萃取物产率测定结果的精密度如表 1 规定:

① 为使萃取尽可能在 3h 内完成,在萃取过程中一般宜控制水浴温度,使苯从冷凝管末端滴下的速度为 4 ~ 5mL/min,并使滤纸筒中的苯液随时淹没煤样。

表 1　褐煤的苯萃取物产率测定结果精密度

E_B(m/m) %	重复性限 $E_{B.ad}$	再现性临界差 $E_{B,d}$
< 5	0.30%(绝对)	0.50%(绝对)
≥5 ~ ≤10	0.50%(绝对)	0.70%(绝对)
7 > 10	5%(相对)	7%(相对)

9.1　重复性限

在同一试验室中,由同一操作者,用同一仪器、对同一分析试样的代表性部分,于短时间内所做的不同次重复测定结果间相差不超过表 1 规定值。

9.2　再现性临界差

在不同试验室中,对从试样缩制最后阶段的同一试样中分取出来的、具有代表性的部分所做的重复测定结果的平均值间,相差不得超过表 1 规定值。

蒸汽机车用煤技术条件

GB/T 4063—2001

1　范　　围

本标准规定了蒸汽机车用煤的类别、技术要求和试验方法。

本标准适用于蒸汽机车用煤，也可以作为制定矿区工业用煤标准、煤炭资源用途评价的依据。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 189—1997　煤炭粒度分级

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 213—1996　煤的发热量测定方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB/T 219—1996　煤灰熔融性的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样采取方法

GB 5751—1986　中国煤炭分类

MT/T 1—1996　商品煤含矸率和限下率的煤样的采取及其测定方法

3　煤的类别、技术要求和试验方法

蒸汽机车用煤的类别、技术要求和试验方法应符合表 1 的规定。

4　煤样的采取

煤的采样按商品煤样采取方法(GB 475)进行。

表 1　煤的类别、技术要求和试验方法

项　　目	技 术 要 求	试 验 方 法
类别	烟煤	GB 5751
粒度，mm	13 ~ 50 间各粒级的块煤或混块煤	GB/T 189
块煤限下率，%	≤24.0	MT/T 1
挥发分 V_{daf}，%	≥20.00[1)]	GB/T 212
灰分 A_d，%	≤24.00	GB/T 212
煤灰熔融性 ST，℃	≥1200[1)]	GB/T 219
硫分 $S_{t,d}$，%	≤1.00[2)]	GB/T 214
发热量 $Q_{net,ar}$，MJ/kg	≥21.00	GB/T 213

1）V_{daf}、ST 达不到要求的煤可供需双方根据需要协商解决。

2）对不符合要求的煤供需双方可协商解决

5　煤样的制备

煤样缩制按煤样的制备方法（GB 474）进行。

煤中矿物质的测定方法

GB/T 7560—2001

1　范　　围

本标准规定了煤中矿物质测定用仪器设备、试剂、煤样制备、测定步骤、结果计算和精密度。

本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 212—2001　煤的工业分析方法(eqv ISO 11722∶1999，eqv ISO 1171∶1997，eqv ISO 562∶1998)

GB/T 215—1996　煤中各种形态硫的测定方法(eqv ISO 157∶1975)

GB 474—1996　煤样的制备方法(eqv ISO 1988∶1975)

GB/T 483—1998　煤炭分析试验方法一般规定

GB/T 3558—1996　煤中氯的测定方法(eqv ISO 352∶1981)

3　定　　义

本标准采用下列定义。

3.1　矿物质 mineral matter

煤中矿物质是赋存在煤中的无机物，不包括游离水，但包括化合水。

4　方法提要

煤样用盐酸和氢氟酸处理，计算用酸处理后煤样的质量损失；测定酸处理过的煤样的灰分及氧化铁含量，经分别计算扣除氧化铁后残留灰分及酸处理过的煤样中黄铁矿含量；再测定酸处理过的煤样中氯的含量，以计算其吸附盐酸的量，根据以上结果，计算出

煤中矿物质含量。

5　仪器设备

5.1　恒温水浴：能保持(60 + 5)℃温度范围；

5.2　空气干燥箱：能控制在 105 ~ 150℃的温度范围内，并带有鼓风装置；

5.3　分析天平：感量 0.1mg；

5.4　带盖塑料烧杯：容量 200 ~ 250mL；

5.5　塑料漏斗：直径约 62mm；

5.6　带盖称量瓶：直径约 66mm，高约 33mm。

6　试　　剂

6.1　盐酸(GB/T 622)：密度 1.18g/mL；

6.2　盐酸：c(HCl) = 5mol/L：取 417mL 盐酸(6.1)用水稀释至 1000mL。

6.3　氢氟酸(GB/T 620)：密度 1.13g/mL；

6.4　乙醇(GB/T 679)：95%；

6.5　蒸馏水。

7　分析煤样的制备

按 GB 474 将煤样制成小于 0.2mm，并达到空气干燥状态。

8　预备试验

8.1　按 GB/T 212 测定煤样中的水分和灰分。

8.2　把一张直径为 12.5cm 的致密慢速定性滤纸叠成锥形，和约四分之一张滤纸一起放入带盖的称量瓶中，开启瓶盖，再移入预先升温到约 50C 的干燥箱中干燥 1 h，然后进行检查性干燥。每次约 30min，直到连续两次称量之差小于 0.001g 或质量开始增加时为止，然后在大气中放置 1 h，称量(以 ma 表示)，备用。

9　测定步骤

9.1　准确称取煤样 6g(称准至 0.0002g)，放入塑料烧杯中，加入乙醇(6.4)1 ~ 2mL 润湿煤样，再缓慢加入盐酸(6.2)40mL，用塑料棒充分搅拌，使煤样完全被盐酸润湿，盖上烧

杯盖，将塑料烧杯置于 55～60℃的恒温水浴(5.1)中，每隔 5～10min 搅拌一次，45～50min 后，取出烧杯，静置片刻，倾泻清液至本标准 8.2 规定的滤纸中过滤。

注 对于静置片刻不易分层的煤样，可采用离心分离。

9.2　用少量热水 5～10mL 将滤纸上的煤样洗入原塑料烧杯中，缓慢加入氢氟酸(6.3)40mL，按本标准 9.1 所述的方法，重复加热处理，并用原滤纸过滤。

9.3　用少量热水 5～10mL 将滤纸上的煤样洗入原塑料烧杯中，缓慢加入盐酸(6.1)50mL，按本标准 9.1 所述的方法，重复加热处理，并用原滤纸过滤，然后用本标准 8.2 规定的四分之一张滤纸擦洗塑料烧杯和塑料棒，以使煤样全部转移到滤纸上。用热水洗涤滤纸和酸处理过的煤样，直到洗液体积约 400～500mL 为止。

9.4　将酸处理过的煤样连同滤纸(包括四分之一张滤纸)一起放入本标准 8.2 规定的带盖的称量瓶中，开启瓶盖再移入预先加热到(50±5)℃的干燥箱中，在鼓风条件下，干燥约 5～6 h，取出，放在干燥器内约 25min 后称量，然后进行检查性干燥，每次约 1 h，直到连续两次称量之差小于 0.005g 或质量开始增加时为止。

9.5　将已干燥的盛有煤样和滤纸的称量瓶，在大气中放置 1h，使其湿度与大气达到平衡，再称量(以 m_b 表示)，以此质量计算酸处理后煤样的质量(以 m' 表示)，按式(1)计算：

$$m' = m_b - m_a \tag{1}$$

9.6　用小勺把滤纸上的煤样尽可能多地移入带盖的称量瓶中，结块的煤样用小勺压碎，搅拌均匀，盖紧称量瓶的盖，供以下各项测定用。

9.7　按 GB/T 212 测定酸处理过的煤样的水分和灰分。然后按 GB/T 215 中规定的测定硫化铁硫的测定步骤测定酸处理过的煤样中的 Fe 的含量，然后按下式计算酸处理过的煤样中 Fe_2O_3 的含量。

$$Fe_2O_3 = 1.43Fe \tag{2}$$

式中　Fe_2O_3——酸处理过的煤样中氧化铁的含量，%；

1.43——由 Fe 换算成 Fe_2O_3 因数。

9.8　准确称取酸处理过的煤样 0.5g(称准至 0.0002g)，并按 GB/T 3558 测定氯的含量，再按式(3)计算吸附盐酸的量：

$$HCl = 1.028Cl \tag{3}$$

式中　HCl——酸处理过的煤样中吸附盐酸的量，%；

1.028——由氯换算成盐酸的因数。

10　结果计算

10.1　煤中矿物质含量按式(4)计算。

$$MM = \frac{m_1 - m_2 + m_3 + m_4 + 1.1m_5}{m_1} \times 100 \tag{4}$$

式中　MM——煤中矿物质含量（m/m），%；

m_1——干燥的煤样质量，g；

m_2——干燥的酸处理后煤样质量，g；

$$m_2 = m' \cdot \frac{100 - M'_{ad}}{100}$$

m'——酸处理后煤样质量（见 9.5）；

M'_{ad}——酸处理后煤样水分（见 9.7）；

m_3——干燥的酸处理后煤样吸附的盐酸质量，g；

$$m_3 = \frac{100p_1}{100 - M_{ad}} \cdot \frac{m_2}{100} = \frac{p_1 m_2}{100 - M'_{ad}}$$

p_1——酸处理后煤样吸附的盐酸含量百分数。

m_4——干燥的酸处理后煤样中黄铁矿质量，g；

$$m_4 = 1.5 \times \frac{100p_2}{100 - M'_{ad}} \cdot \frac{m_2}{100} = \frac{1.5 \times p_2 m_2}{100 - M'_{ad}}$$

p——酸处理后煤样的 Fe_2O_3 含量百分数，%；

1.5——由 Fe_2O_3 换算成 FeS_2 的系数。

m_5——扣除 Fe_2O_3 后残留的灰分的质量，g；

$$m_5 = \frac{100(A' - p_2)}{100 - M'_{ad}} \times \frac{m_2}{100} = \frac{(A' - p_2) \cdot m_2}{100 - M'_{ad}}$$

A'——酸处理后煤样的灰分含量百分数（见 9.7）。

1.1——硅和铝化合物换算成含水矿物质的近似校正系数。

10.2　矿物质因数按式（5）计算：

$$F_{MM} = \frac{MM}{A_d} \tag{5}$$

式中　F_{MM}——矿物质因数；

MM——煤样中矿物质含量，%；

A_d——煤样的灰分，%（即以本标准 8.1 的规定测得的灰分换算成干燥基）。

计算实例见附录 A（提示的附录）。

11　精 密 度

煤中矿物质测定的精密度见表 1。

表 1　煤中矿物质测定的精密度

矿物质含量/%	重复性限
MM	0.40

附 录 A
（提示的附录）
矿物质测定结果计算实例

A1　煤样按本标准方法测定矿物质含量的各项测定值如下：

A1.1　煤样质量　$m = 6.0000\text{g}$

煤样水分含量　$M_{ad} = 1.24\%$

煤样灰分含量　$A_{ad} = 33.33\%$

A1.2　酸处理后煤样的各项测定值

煤样质量　$m' = 4.1313\text{g}$

煤样水分　$M'_{ad} = 1.50\%$

煤样灰分　$A'_{ad} = 7.83\%$

吸附盐酸量　$p_1 = 0.64\%$

吸附三氧化二铁量　$p_2 = 7.11\%$

A2　矿物质含量计算

A2.1　干燥煤样质量　$m_1 = \dfrac{100 - 1.24}{100} \times 6.0000 = 5.9256\text{g}$

A2.2　干燥煤样灰分　$A_d = \dfrac{100}{100 - 1.24} \times 33.33 = 33.75\%$

A2.3　干燥的酸处理后煤样质量　$m_2 = 4.1313 \times \dfrac{100 - 1.50}{100} = 4.0693\text{g}$

A2.4　干燥的酸处理后煤样吸附的盐酸质量　$m_3 = \dfrac{0.64 \times 4.0693}{100 - 1.50} = 0.0264\text{g}$

A2.5　干燥的酸处理后煤样中黄铁矿质量　$m_4 = \frac{1.5 \times 7.11 \times 4.0693}{100 - 1.50} = 0.4406\text{g}$

A2.6　扣除 Fe_2O_3 后残留的灰分质量　$m_5 = \frac{(7.83 - 7.11) \times 4.0693}{100 - 1.50} = 0.0297\text{g}$

A2.7　干燥煤样矿物质总质量　$M_t = m_1 - m_2 + m_3 + m_4 + 1.1m_5 = 2.3561\text{g}$

A2.8　干燥基矿物质含量　$\text{MM} = \frac{m_t}{m_1} \times 100 = \frac{2.3561}{5.9256} \times 100 = 39.76\%$

A2.9　矿物质因素　$\frac{\text{MM}}{A_d} = \frac{39.76}{33.75} = 1.18\%$

合成氨用煤技术条件

GB/T 7561—1998

1　范　　围

本标准规定了合成氨用煤的类别、技术要求和测定方法。

本标准适用于直径 2.26m～3.60m 固定床气化炉的合成氨厂原料用煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 189—1997　煤炭粒度分级

GB/T 211—1996　煤中全水分的测定方法

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB/T 219—1996　煤灰熔融性的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样的采取方法

GB/T 1573—1989　煤的热稳定性测定方法

GB 5751—1986　中国煤炭分类

GB/T 15459—1995　煤的抗碎强度测定方法

MT/T 1—1996　商品煤含矸率和限下率的测定方法

3　类　　别

无烟煤　按 GB 5751 确定煤的类别。

4　技术要求和测定方法

4.1　产品的技术要求和测定方法应符合表 1 的规定。

表 1　技术要求和测定方法

项　　目	技术要求	测定方法
粒度 mm	大块 > 50 ~ 100 中块 > 25 ~ 50 小块 > 13 ~ 25 洗混中块 > 13 ~ 70 亚中块 > 17 ~ 25[1)]	GB/T 189
含矸率,%	≤3	MT/T 1
限下率,%	大块≤12 中块≤15 小块≤18 洗混中块≤12 亚中块≤15	MT/T 1
全水分(M_t),%	≤6.0	GB/T 211
挥发分(V_{daf}),%	一级≤8.00 二级 > 8.00 ~ 9.00 三级 > 9.00 ~ 10.00	GB/T 212
灰分(A_d),%	一级≤15.00 二级 > 15.00 ~ 19.00 三级 > 19.00 ~ 22.00	GB/T 212
固定碳(FC_d),%	一级 > 75.00 二级 > 72.00 ~ 75.00 三级 > 68.00 ~ 72.00	GB/T 212
全硫($S_{t,d}$),%	一级≤0.50 二级 > 0.50 ~ 1.00 三级 > 1.00 ~ 1.50	GB/T 214
灰熔融性　软化温度(ST),℃	≥1 250	GB/T 219
热稳定性(TS_{+6}),%	≥70	GB 1573
抗碎强度(>25mm),%	≥65	GB/T 15459

注 1)本标准中命名粒度 17 ~ 25mm 的块煤为“亚中块”。

4.2　由于地区、流向、运输及供应条件所限，个别煤矿的灰熔融性、热稳定性不能满足要求时，由供需双方协商解决。

4.3　煤的采样按 GB 475 **进行。**

4.4　煤样缩制按 GB 474 **进行。**

4.5　当产品的灰分（A_a**）和固定碳（**FC_d**）具体定级与本标准规定的等级有矛盾时，以灰分等级为准。**

发电煤粉锅炉用煤技术条件

GB/T 7562—1998

1　范　　围

本标准规定了火力发电厂用煤的类别、技术要求和测定方法。

本标准适用于固态排渣煤粉锅炉。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 211—1996　煤中全水分的测定方法

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 213—1996　煤的发热量测定方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB/T 219—1996　煤灰熔融性的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样采取方法

GB/T 2565—1988　煤的可磨性指数测定方法(哈德格罗夫法)

GB 5751—1986　中国煤炭分类

3　类　　别

无烟煤、烟煤(包括贫煤)、褐煤，按 GB 5751 确定煤的类别。

4　技术要求和测定方法

4.1　挥发分 V_{daf}：见表 1。

表 1　挥发分技术要求

符　　号	V_{daf},%	$Q_{net,ar}$,MJ/kg	测定方法
V_1[1)]	6.50 ~ 10.00	> 21.00	GB/T 212、GB/T 213
V_2	10.01 ~ 20.00	> 18.50	
V_3	20.01 ~ 28.00	> 16.00	
V_4	> 28.00	> 15.50	
V_5[2)]	> 37.00	> 12.00	

1)不宜单独燃用。
2)适用于褐煤。

4.2　发热量 $Q_{net,ar}$ 见表 2。

表 2　发热量技术条件

符　　号	$Q_{net,ar}$,MJ/kg	测定方法
Q_1	> 24.00	GB/T 213
Q_2	21.01 ~ 24.00	
Q_3	17.01 ~ 21.00	
Q_4	15.51 ~ 17.00	
Q_5[1)]	> 12.00	

1)适用于褐煤。

4.3　灰分 A_d 见表 3。

表 3　灰分技术条件

符　　号	A_d,%	测定方法
A_1	≤20.00	GB/T 212
A_2	20.01 ~ 30.00	
A_3	30.01 ~ 40.00	

4.4　全水分 M_t 见表 4。

表 4　全水分技术条件

符　　号	M_t,%	V_{daf},%	测定方法
M_1	≤8.0	≤37.00	GB/T 211、GB/T 212
M_2	8.1 ~ 12.0	≤37.00	

符　　号	M_t,%	V_{daf},%	测定方法
M_3	12.1～20.0	>37.00	
M_4	>20.01[1)]		

1)适用于褐煤。

4.5　硫分 $S_{t,d}$:见表 5。

表 5　硫分技术条件

符　　号	$S_{t,d}$,%	测定方法
S_1	≤0.50	GB/T 214
S_2	0.51～1.00	
S_3	1.01～2.00	
S_4	2.01～3.00	

4.6　煤灰熔融性软化温度 ST :见表 6。

表 6　煤灰熔融性软化温度技术条件

符　　号	ST,℃	测定方法
ST_1	>1150～1250	GB/T219
ST_2	1260～1350	
ST_3	1360～1450	
ST_4	>1450	

4.7　煤的哈氏可磨性 HGI :见表 7。

表 7　煤的哈氏可磨性技术条件

符　　号	HGI	测定方法
HGI_1	>40～60	GB/T 2565
HGI_2	>60～80	
HGI_3	>80	

水泥回转窑用煤技术条件

GB/T 7563－2000

1　范　　围

本标准规定了水泥回转窑用煤的类别、技术要求和试验方法。

本标准适用于水泥厂回转窑烧成用煤。可以作为矿区制定工业用煤标准、煤炭资源用途评价的依据。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 189－1997　煤炭粒度分级

GB/T 212－1991　煤的工业分析方法

GB/T 213－1996　煤的发热量测定方法

GB/T 214－1996　煤中全硫的测定方法

GB 474－1996　煤样的制备方法

GB 475－1996　商品煤样采取方法

GB 5751－1986　中国煤炭分类

3　煤的类别、技术要求和试验方法

水泥回转窑用煤类别、技术要求和试验方法应符合表 1 的规定。

表 1　煤的类别、技术要求和试验方法

项　　目	技术要求	试验方法
煤炭类别	①一般用煤类别 :弱粘煤、不粘煤、1/2 中粘煤、气煤、1/3 焦煤、气肥煤、焦煤、肥煤。 ②可搭配使用煤类别 :长焰煤、瘦煤、贫瘦煤、贫煤、褐煤、无烟煤。 ③在条件允许时可单独使用贫煤、贫瘦煤、瘦煤、长焰煤、褐煤、无烟煤[1)]	GB 5751

项　　目	技术要求	试验方法
煤炭粒度	①粉煤、末煤、混煤、粒煤。 ②当粉煤、末煤、混煤、粒煤数量不足或不能满足质量要求时，可用原煤或其他粒度的煤	GB/T 189
灰分(A_d)，%	< 27.00	GB/T 212
挥发分(V_{daf})，%	> 25.00	GB/T 212
发热量($Q_{net,ar}$)，MJ/kg	> 21.00	GB/T 213
硫分($S_{t,d}$)，%	< 2.00[2)]	GB/T 214

1)该条不受表 1 中有些指标的限制。
2)个别矿区 $S_{t,d}$达不到要求时，由供需双方协商解决

4　煤样的采取和制备

煤样按 GB 475 的规定采取、按 GB 474 的规定制备。

常压固定床煤气发生炉用煤技术条件

GB/T 9143—2001

1　范　　围

本标准规定了常压固定床煤气发生炉用煤的类别、技术要求和试方法。

本标准适用于常压固定床煤气发生炉用煤，也可以作为制定矿区业用煤标准、煤炭资源用途评价、煤炭开发与利用规划及常压固定床生炉煤气站设计的依据。

本标准不适用于合成氨生产的水煤气发生炉用煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 189—1997　煤炭粒度分级

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 213—1996　煤的发热量测定方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB/T 219—1996　煤灰熔融性的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样采取方法

GB/T 479—1987　烟煤胶质层指数测定方法

GB/T 1573—1989　煤的热稳定性测定方法

GB 5751—1986　中国煤炭分类

GB/T 15459—1995　煤的抗碎强度测定方法

MT/T 1—1996　商品煤含矸率和限下率煤样的采取及其测定方法

3　煤的类别、技术要求和试验方法

常压固定床煤气发生炉用煤的类别、技术要求和试验方法应符合表 1 的规定。

表 1　煤的类别、技术要求和试验方法

项　　目	技术要求	试验方法
类别	长焰煤、不粘煤、弱粘煤、1/2 中粘煤、气煤、1/3 焦煤、瘦煤、贫瘦煤、贫煤、无烟煤	GB 5751
粒度，mm	①烟煤：25 ~ 50，50 ~ 100，25 ~ 80 ②无烟煤：13 ~ 25，25 ~ 50，50 ~ 100	GB/T 189
块煤限下率，%	≤18.0	MT/T1
含矸率，%	≤3.0	MT/T1
灰分 A_d，%	特级：≤12.00 一级：12.01 ~ 18.00 二级：18.01 ~ 24.00	GB/T 212
煤灰熔融性软化温度 ST，℃	①当 A_d ≤12.00%时，>1100 ②当 12.00< A_d ≤18.00%时，>1150 ④当 A_d >18.00%时，>1250	GB/T 219
全硫 $S_{t,d}$%	有煤气脱硫装置时，≤1.00	GB/T 214
热稳定性 TS_{-6}，%	>60.0	GB/T 1573
抗碎强度 SS，%	>60.0	GB/T 15459
胶质层最大厚度[1] Y，mm	①无搅拌装置：≤12.0 ②有搅拌装置：≤16.0	GB/T 479
发热量 $Q_{net,ar}$，MJ/kg	①烟煤：>21.00 ②无烟煤：>23.00	GB/T 213

1)为浮煤测试结果

注：当煤炭质量不能满足上述技术要求时，供儒双方可协商解决，并采取适当措施。

4　煤样的采取

煤样的采取按商品煤样采取方法(GB 475)进行。

5　煤样的制备

煤样缩制按煤样的制备方法(GB 474)进行。

煤炭产品品种和等级划分

GB/T 17608—1998

1　范　　围

本标准规定了煤炭产品品种和煤炭质量指标等级的划分。

本标准适用于无烟煤、烟煤和褐煤的产品。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列最新版本的可能性。

GB/T 189—1997　煤炭粒度分级

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 213—1996　煤的发热量测定方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB/T 10612—1989　板厚 < 3mm 的圆孔和方孔筛板

MT/T 1—1996　煤的含矸率和限下率测定方法

3　品种的划分

煤炭产品按其用途、加工方法和技术要求划分为五大类，28 个品种。煤缘产品的类别、品种名称和技术要求应符合表 1 的规定。煤炭的粒度按 GB/T 189 和 GB/T 10612 进行分级。

表 1　煤炭产品的类别、品种和技术要求

产品类别	品种名称	技术要求			
		粒度 mm	发热量（$Q_{net,ar}$） MJ/kg	灰分（A_d） %	最大粒度[1)] 上限，%
1　精煤	冶炼用熔焦精煤	< 50，< 100		≤12.50	
	其他用炼焦精煤	< 50，< 100		12.51 ~ 16.00	

产品类别	品种名称	技术要求			
		粒度 mm	发热量($Q_{net,ar}$) MJ/kg	灰分(A_d) %	最大粒度[1)] 上限,%
2　粒级煤	洗特大块	> 100	无烟煤、烟煤； ≥14.50 褐煤：≥11.00	—	不大于 5
	特大块	> 100			
	洗大块	50 ~ 100，> 50			
	大块	50 ~ 100，> 50			
	洗中块	25 ~ 50，20 ~ 60			
	中块	25 ~ 50			
	洗混中块	13 ~ 50，13 ~ 80			
	混中块	13 ~ 50，13 ~ 80			
	洗混块	> 13，> 25			
	混块	> 13，> 25			
	洗小块	13 ~ 20，13 ~ 25			
	小块	13 ~ 25			
	洗混小块	6 ~ 20			
	混小块	6 ~ 20			
	洗粒煤	6 ~ 13			
	粒煤	6 ~ 13			
3　洗选煤	洗原煤	≤300			
	洗混煤	< 50，< 80 或 < 100			
	混煤	0 ~ 50			
	洗末煤	0 ~ 13，0 ~ 20， 0 ~ 25			
	末煤	0 ~ 13，0 ~ 20， 0 ~ 25			
	洗粉煤	0 ~ 6			
	粉煤	0 ~ 6			
4　原煤	原煤，水采原煤				

产品类别	品种名称	技术要求			
		粒度 mm	发热量($Q_{net,ar}$) MJ/kg	灰分(A_d) %	最大粒度[1] 上限,%
5　低质煤[2]	原煤	—	无烟煤、 烟煤:<14.50 褐煤:<11.00	>40[3]	—
	煤泥,水采煤泥	0~1.0,0~0.5		16.50~49	

1)取筛上物累计产率最接近、但不大于5%的那个筛孔尺寸,作为最大粒度。

2)如用户需要,必须采取有效的环保措施,不违反环保法规的情况下供需双方协商解决。

3)当发热量数据和灰分数据不能同时达到规定时,以灰分为准。

4　产品的质量指标的划分

4.1　灰分(A_d,%)

4.1.1　冶炼用炼焦精煤

冶炼用炼焦精煤灰分等级划分见表2。煤炭的灰分(A_d)按GB/T 212的方法进行测定。

表2　冶炼用炼焦精煤灰分等级划分

等级	灰分(A_d),%	等级	灰分(A_d),%
1	5.01~5.50	9	9.01~9.50
2	5.51~6.00	10	9.51~10.00
3	6.01~6.50	11	10.01~10.50
4	6.51~7.00	12	10.51~11.00
5	7.01~7.50	13	11.01~11.50
6	7.51~8.00	14	11.51~12.00
7	8.01~8.50	15	12.01~12.50
8	8.51~9.00	—	—

4.1.2　其他用炼焦精煤

其他用炼焦精煤灰分等级划分见表3。

表 3　其他用炼焦精煤灰分等级划分

等级	灰分(A_d),%	等级	灰分(A_d),%
1	12.51 ~ 13.00	5	14.51 ~ 15.00
2	13.01 ~ 13.50	6	15.01 ~ 15.50
3	13.51 ~ 14.00	7	15.51 ~ 16.00
4	14.01 ~ 14.50	—	—

4.1.3　其他煤炭产品

其他煤炭产品灰分等级划分见表 4。

表 4　其他煤炭产品灰分等级划分

等级	灰分(A_d),%	等级	灰分(A_d),%
1	≤5.00	19	22.01 ~ 23.00
2	5.01 ~ 6.00	20	23.01 ~ 24.00
3	6.01 ~ 7.00	21	24.01 ~ 25.00
4	7.01 ~ 8.00	22	25.01 ~ 26.00
5	8.01 ~ 9.00	23	26.01 ~ 27.00
6	9.01 ~ 10.00	24	27.01 ~ 28.00
7	10.01 ~ 11.00	25	28.01 ~ 29.00
8	11.01 ~ 12.00	26	29.01 ~ 30.00
9	12.01 ~ 13.00	27	30.01 ~ 31.00
10	13.01 ~ 14.00	28	31.01 ~ 32.00
11	14.01 ~ 15.00	29	32.01 ~ 33.00
12	15.01 ~ 16.00	30	33.01 ~ 34.00
13	16.01 ~ 17.00	31	34.01 ~ 35.00
14	17.01 ~ 18.00	32	35.01 ~ 36.00
15	18.01 ~ 19.00	33	36.01 ~ 37.00
16	19.01 ~ 20.00	34	37.01 ~ 38.00
17	20.01 ~ 21.00	35	38.01 ~ 39.00
18	21.01 ~ 22.00	36	39.01 ~ 40.00[1)]

1)灰分(A_d) > 40%的低质煤,如需要并能保证环境质量的条件下,可双方协商解决。

4.2　硫分($S_{t,d}$)

4.2.1　精煤

精煤硫分等级划分见表 5,煤炭硫分($S_{t,d}$)按 GB/T214 规定的方法进行测定。

表 5　精煤硫分等级划分

等级	硫分($S_{t,d}$),%	等级	硫分($S_{t,d}$),%
1	≤0.30	6	1.26 ~ 1.50
2	0.31 ~ 0.50	7	1.51 ~ 1.75
3	0.51 ~ 0.75	8	1.76 ~ 2.00
4	0.76 ~ 1.00	9	2.01 ~ 2.25
5	1.01 ~ 1.25	10	2.26 ~ 2.50

4.2.2　其他产品

其他产品硫分等级划分见表 6。

表 6　其他产品硫分等级划分

等级	硫分($S_{t,d}$),%	等级	硫分($S_{t,d}$),%
1	≤0.30	8	1.76 ~ 2.00
2	0.31 ~ 0.50	9	2.01 ~ 2.25
3	0.51 ~ 0.75	10	2.26 ~ 2.50
4	0.76 ~ 1.00	11	2.51 ~ 2.75
5	1.01 ~ 1.25	12	2.76 ~ 3.00
6	1.26 ~ 1.50	13	>3.00[1)]
7	1.51 ~ 1.75		

1)如用户需要,必须采取有效的环保措施,在不违反环保法规的情况下,由供需双方协商解决。

4.3　发热量($Q_{net,ar}$)

煤炭发热量等级划分见表 7,煤炭发热量($Q_{net,ar}$)按 GB/T 213 规定的方法进行测定。

表 7　煤炭发热量等级划分

编　　号	发热量($Q_{net,ar}$),MJ/kg
295	>29.00

编　　号	发热量($Q_{net,ar}$),MJ/kg
290	28.51 ~ 29.00
285	28.01 ~ 28.50
280	27.51 ~ 28.00
275	27.01 ~ 27.50
270	26.51 ~ 27.00
265	26.01 ~ 26.50
260	25.51 ~ 26.00
255	25.01 ~ 25.50
250	24.51 ~ 25.00
245	24.01 ~ 24.50
240	23.51 ~ 24.00
235	23.01 ~ 23.50
230	22.51 ~ 23.00
225	22.01 ~ 22.50
220	21.51 ~ 22.00
215	21.01 ~ 21.50
210	20.51 ~ 21.00
205	20.01 ~ 20.50
200	19.51 ~ 20.00
195	19.01 ~ 19.50
190	18.51 ~ 19.00
185	18.01 ~ 18.50
180	17.51 ~ 18.00
175	17.01 ~ 17.50
170	16.51 ~ 17.00
165	16.01 ~ 16.50
160	15.51 ~ 16.00

编　　号	发热量($Q_{net,ar}$),MJ/kg
155	15.01 ~ 15.50
150	14.51 ~ 15.00[1)]
145	14.01 ~ 14.50[2)]
140	13.51 ~ 14.00[2)]
135	13.01 ~ 13.50[2)]
130	12.51 ~ 13.00[2)]
125	12.01 ~ 12.50[2)]
120	11.51 ~ 12.00[2)]
115	11.01 ~ 11.50[2)]

1)发热量($Q_{net,ar}$) < 14.5MJ/kg 的无烟煤、烟煤,如用户需要在不违反环保法规的情况下,由供需双方协商解决。

2)只适用于褐煤。发热量($Q_{net,ar}$) < 11.00MJ/kg 的褐煤,如用户需要在不违反环保法规的情况下,由供需双方协商解决。

4.4　块煤限下率

块煤限下率等级划分见表 8,煤的限下率按 MT/T1 的方法进行测定。

表 8　块煤限下率划分等级

等级	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
块煤限下率,%	≤3.00	3.01 ~ 6.00	6.01 ~ 9.00	9.01 ~ 12.00	12.01 ~ 15.00	15.01 ~ 18.00	18.01 ~ 21.00	21.01 ~ 24.00	24.01 ~ 27.00	27.01 ~ 30.00

铸造焦用煤技术条件

GB/T 17609—1998

1　范　　围

本标准规定了铸造焦用煤的类别、技术要求、测定方法、质量检验和验收。

本标准适用于铸造焦用煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 211—1996　煤中全水分的测定方法

GB/T 212—1991　煤的工业分析方法

GB/T 214—1996　煤中全硫的测定方法

GB 474—1996　煤样的制备方法

GB 475—1996　商品煤样采取方法

GB 5751—1986　中国煤炭分类

3　类　　别

气煤、1/3 焦煤、气肥煤、肥煤、焦煤、瘦煤按 GB 5751 确定煤的类别。

4　技术要求和测定方法

4.1　产品的技术要求和测定方法应符合表 1 的规定。

4.2　选煤厂不得将牌号不同的煤混洗或混发。在特殊情况下（例如矿井不能分装分运），取得用户同意时，可以供给混洗的精煤。

4.3　必须采取措施将浮选精煤与重力洗精煤混匀，便于运输和防冻。

4.4　在冬季供给严寒地区（东北、西北、华北）使用的精煤或严寒地区洗煤厂生产的精煤，其水分 M_t 超过 10% 时，根据实际需要采取防冻和解冻措施。

表 1　产品的技术要求和测定方法

项　　目	技术要求	测定方法
灰分(A_d),%	1 级:5.01 ~ 5.50 2 级:5.51 ~ 6.00 3 级:6.01 ~ 6.50 4 级:6.51 ~ 7.00 5 级:7.01 ~ 7.50 6 级:7.51 ~ 8.00 7 级:8.01 ~ 8.50 8 级:8.51 ~ 9.00[1)]	GB/T 212
全硫($S_{t,d}$),%	1 级:≤0.50 2 级:0.51 ~ 0.70 3 级:0.71 ~ 1.00[1)]	GB/T 214
全水分(M_t),%	1 级:≤9.0 2 级:9.1 ~ 10.0 3 级:10.1 ~ 12.0[1)2)]	GB/T 211

1)对于不符合表 1 中灰分、全硫和全水分要求的部分煤炭,由供需双方协商解决。

2)东北,西北、华北地区冬季有火力干燥设备的选煤厂,冬季全水分(M_t)≤10.0%。冬季一般指 11 月 15 日 ~ 3 月 15 日,在特殊情况下 . 由供需双方协商,根据防冻的需要提前或延长。

5　质量检验和验收

5.1　煤样的采取和制备

煤样按 GB 475 的规定采取,按 GB 474 的规定制备。

5.2　产品的质量检验和验收由质量检验部门负责。

5.3　煤炭装运和用户的验收按《煤炭送货办法》及《煤炭送货办法实施细则》的规定执行。

5.4　发送的煤炭应附有质量证明书。

5.5　当供需双方对煤质、牌号发生争议时,由双方协商解决,或由国家规定的仲裁单位进行仲裁。

煤中腐植酸产率测定方法

GB/T 11957—2001

1　范　　围

本标准包括两种测定煤中腐植酸产率的方法，即容量法和残渣法（前者为仲裁方法），并规定了测定用的试剂、仪器设备、测定步骤、结果计算和精密度。

本标准适用于褐煤、低变质程度烟煤和风化煤。

2　引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 212—2001　煤的工业分析方法（eqv ISO 11722：1999；eqv ISO 1171：1997；eqvISO 562；1998）

3　定　　义

本标准使用如下的定义。

3.1　腐植酸　humie acids

作为游离酸和金属盐（腐植酸盐）而存在于煤中的一组高分子量的复杂有机、无定形化合物基团。

3.2　总腐植酸　total humic acids

用焦磷酸钠碱液抽捉出的腐植酸。

3.3　游离腐植酸　free humic acids

用氢氧化钠溶液抽提出的腐植酸。

即酸性基团保持游离状态的腐植酸。实际测定中还包括与钾、钠结合的腐植酸。

4　容 量 法

4.1　原理

用焦磷酸钠碱液或氢氧化钠溶液从煤样中抽提腐植酸；再在强酸性溶液中，用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳，根据重铬酸钾消耗量和腐植酸含碳比，计算腐植酸的产率。

4.2　试剂

4.2.1　焦磷酸钠碱抽提液：称取 15g 化学纯焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$）（HG3－1288）和 7g 化学纯氢氧化钠（GB/T 629），溶解到 1L 蒸馏水中，密闭保存。

4.2.2　氢氧化钠抽提液 1%：称取 10g 化学纯氢氧化钠，溶解到 1L 蒸馏水中，密闭保存。

4.2.3　重铬酸钾标准溶液 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.1mol/L$：将优级纯重铬酸钾（GB/T 642）在 130℃下干燥 3h，置于干燥器中冷却，然后准确称取 4.9036g 放入烧杯中，加入蒸馏水溶解，再转入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀。

4.2.4　重铬酸钾溶液 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.4mol/L$：称取 20g 重铬酸钾溶于少量水中，将溶液转入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀。

4.2.5　硫酸亚铁铵标准溶液 $c[FeSO_4(NH_4)_2SO_4] \approx 0.1mol/L$：称取 40g 化学纯硫酸亚铁铵［$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$］（GB/T 661），溶于蒸馏水中，加入 20mL 浓硫酸，用蒸馏水稀释到 1000mL，摇匀，装入棕色瓶中贮存。使用前须用 0.1mol/L 重铬酸钾溶液按下述方法标定：

准确吸取 25mL 0.1mol/L 重铬酸钾标准溶液（4.2.3），放入 250mL 三角瓶中，加入 70～80mL 蒸馏水和 10mL 浓硫酸（4.2.8），冷却后，加邻菲啰啉指示剂（4.2.6）3 滴，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由橙色变成砖红色［也可用 2mL 化学纯磷酸（GB/T 1282）和 5 滴二苯胺指示剂（GB/T 681）代替硫酸和邻菲啰啉，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由橙色变为绿色］。

硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 c（mol/L）按式（1）计算：

$$c = \frac{25}{V} \times 0.1 \tag{1}$$

式中　V——滴定 25mL 重铬酸钾标准溶液所用硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL。

4.2.6　邻菲啰啉指示剂：称取 1.5g 邻菲啰啉（GB/T 1293）及 1g 硫酸亚铁铵或 0.7g 硫酸亚铁（GB/T 664）溶于 100mL 蒸馏水中，用棕色瓶保存。

4.2.7　二苯胺指示剂（GB/T 681）：称取 0.5g 二苯胺溶于 20mL 蒸馏水中，加入 100mL 浓硫酸。

4.2.8　硫酸（GB/T 625）：化学纯，95%。

4.3　仪器设备

4.3.1　分析天平：感量 0.0001g。

4.3.2　恒温水浴：4 孔或 4 孔以上，控温精度 ±1℃。

4.4　测定步骤

4.4.1　煤中总腐植酸的测定

4.4.1.1　称取粒度小于 0.2mm 的一般分析煤样 0.2g（称准到 0.0002g）于 250mL 三角瓶中，加入焦磷酸钠碱抽提液（4.2.1）100mL，摇动使煤润湿，在三角瓶口盖一小漏斗，置于（100 ± 1）℃的水浴中（温度达不到时，加适量甘油调节），加热抽提 2h，每隔 30min 摇动一次，使煤样全部沉下。

4.4.1.2　取出三角瓶，冷却到室温，将抽提液及残渣全部转入 200mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释到刻度，摇匀。用中速定性滤纸干过滤，弃去最初的约 10mL 溶液，随后滤出 50～100mL 滤液，供测定用。

4.4.1.3　准确吸取滤液 5mL 于 250mL 三角瓶中，用移液管准确加入 5mL 0.4mol/L 重铬酸钾溶液（4.2.4）和 15mL 浓硫酸（4.2.8），于（100 + 1）℃水浴中加热氧化 30min，取下冷到室温，用蒸馏水稀释到 100mL 左右，冷却后加 3 滴邻菲啉啉指示剂（4.2.6），用硫酸亚铁铵标准溶液（4.2.5）滴至砖红色。另外准确吸取 2 份 0.4mol/L 重铬酸钾，每份 5mL，各加 5mL 焦磷酸钠碱抽提液和 15mL 浓硫酸，按本条的规定氧化和滴定，测定空白值。

4.4.2　煤中游离腐植酸的测定

除用 1% 氢氧化钠溶液（4.2.2）代替焦磷酸钠碱液进行抽提外，其他操作均同 4.4.1.1～4.4.1.3。

4.5　结果计算

测定结果按式（2）计算：

$$HA_{ad} = \frac{3(V_0 - V_1)c}{R_c \times m \times 1000} \times \frac{a}{b} \times 100 \qquad (2)$$

式中　HA_{ad}——一般分析煤样中的总腐植酸或游离腐植酸产率，%；

V_1——滴定试液所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积，mL；

V_0——滴定空白所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积，mL，

c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

3——碳的摩尔质量，g/mol；

R_c——腐植酸的含碳比：褐煤和低变质程度烟煤为 0.59，风化煤为 0.62；

a——碱抽提液的总体积，mL；

b——测定时所取试液的体积，mL；

m——煤样质量，g。

结果按数字修约规则修约到小数后一位报出。

4.6　精密度

腐植酸产率两次重复测定的差值不得超过表 1 规定的数值：

表 1

HA_{ad}/%	重复性限(绝对值)/%
<20	1.0
≥20	2.0

5　残 渣 法

5.1　方法提要

用焦磷酸钠碱液或氢氧化钠溶液从煤样中抽提腐植酸，从煤样中的有机质减去抽提后不溶物(残渣)中的有机质，求得总腐植酸或游离腐植酸产率。

5.2　试剂

同 4.2.1 和 4.2.2 的规定。

5.3　仪器设备

5.3.1　分析天平：感量 0.0001g。

5.3.2　离心机：转速 0～4000r/min 可调，离心杯容积 200mL。

5.3.3　恒温水浴：4 孔或 4 孔以上，控温精度 ±1℃。

5.3.4　恒温干燥箱：控温范围 0～120℃，控温精度 ±1℃，可鼓风。

5.3.5　马弗炉：带有热电偶高温计，能升温到 900℃，并可调节温度，通风良好。

5.4　测定步骤

5.4.1　煤中总腐植酸的测定

5.4.1.1　总腐植酸的抽提同 4.4.1.1。

5.4.1.2　将冷却到室温的抽提液连同残渣全部转入 200mL 离心杯中，离心 20min。上层溶液用倾法过滤，然后将残渣完全转移到已干燥至质量恒定的慢速定量滤纸上，用蒸馏水洗涤至滤液呈中性。

5.4.1.3　将残渣连同滤纸转入已干燥至质量恒定的称量瓶中，放入鼓风干燥箱内，在 105～110℃下干燥 2h。取出后加盖，在空气中冷却 3min，再放入干燥器内冷却至室温

(约 20min)后称量。进行检查性干燥,每次 30min,直到连续两次质量变化不超过 0.001g 为止。

5.4.1.4　将干燥至质量恒定的残渣和滤纸移入预先灼烧至质量恒定的坩埚中,置于马弗炉内,炉门留有 15～20mm 的缝隙。将马弗炉从室温升到高温,使坩埚内容物缓慢灰化,最后在(815 ± 20)℃下灼烧 1h。取出后在空气中冷却 5min,再放入干燥器中冷却至室温(约 20min)后称量,不做检查性灼烧。

5.4.1.5　按 GB/T 212 测定一般分析煤样的水分和灰分。

5.4.2　煤中游离腐植酸的测定

除用 1%氢氧化钠溶液代替焦磷酸钠碱液进行抽提外,其他操作均同 5.4.1.1～5.4.1.5。

5.5　结果计算

测定结果按式(3)计算:

$$HA_{ad} = \frac{m - m_1 + m_2}{m} \times 100 - (M_{ad} + A_{ad}) \tag{3}$$

式中　HA_{ad}——一般分析煤样中总腐植酸或游离腐植酸产率,%;

m——煤样质量,g;

m_1——残渣质量,g;

m_2——残渣灰分质量,g;

M_{ad}——一般分析煤样的水分,%;

A_{ad}——一般分析煤样的灰分,%。

5.6　精密度

同 4.6 的规定。

煤中碳和氢的测定方法
电量－重量法

GB/T 15460—2003

1　范　　围

本标准规定了用电量法测定煤中氢、用重量法测定煤中碳的方法原理、试剂和材料、仪器设备、测定准备、测定步骤、结果计算及精密度等。

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 212　煤的工业分析方法（GB/T 212—2001，eqv ISO 11722∶1999，eqv ISO 1171∶1997，eqv ISO 562∶1998）

GB/T 218　煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法（GB/T 218—1996，eqvISO 925∶1997）

3　方法原理

一定量煤样在氧气流中燃烧，生成的水与五氧化二磷反应生成偏磷酸，电解偏磷酸，根据电解所消耗的电量，计算煤中氢含量；生成的二氧化碳以二氧化碳吸收剂吸收，由吸收剂的增量，计算煤中碳含量。煤样燃烧后生成的硫氧化物和氯用高锰酸银热解产物除去，氮氧化物用粒状二氧化锰除去，以消除它们对碳测定的干扰。

4　试剂和材料

4.1　碱石棉：化学纯，粒度 1mm～2mm；或碱石灰（HG 3－213）：化学纯，粒度 0.5mm～2mm。

4.2　无水氯化钙(HG 3 – 208)：粒度 2mm ~ 5mm。

4.3　无水高氯酸镁：粒度 1mm ~ 3mm。

4.4　氧化铜(HG 3 – 1288)：线状(长约 5mm)。

4.5　氧气(GB 3863)：氧气钢瓶需配有可调节流量的带减压阀的压力表(可使用医用氧气吸入器)。

4.6　三氧化钨(HG 10 – 1129)

4.7　粒状二氧化锰：化学纯，市售或用硫酸锰(HG 3 – 1081)和高锰酸钾(GB 643)制备。

制法：称取 25g 硫酸锰，溶于 500mL 水中，另称取 16.4g 高锰酸钾，溶于 300mL 水中。两溶液分别加热到 50℃ ~ 60℃。在不断搅拌下将高锰酸钾溶液慢慢注入硫酸锰溶液中，并加以剧烈搅拌。之后加入 10mL(1 + 1)硫酸(GB 625)，将溶液加热到 70℃ ~ 80℃并继续搅拌 5min，停止加热，静置 2h ~ 3h。用热水以倾泻法洗至中性，将沉淀移至漏斗过滤，除去水分，然后放入干燥箱中，在 150℃左右干燥 2h ~ 3h，得到褐色、疏松状的二氧化锰，小心破碎和过筛，取粒度 0.5mm ~ 2mm 的备用。

4.8　高锰酸银热解产物：制法如下：

称取 100g 化学纯高锰酸钾(GB 643)，溶于 2L 水中，煮沸。另取 107.5g 化学纯硝酸银(GB 670)溶于约 50mL 水中，在不断搅拌下，缓慢注入沸腾的高锰酸钾溶液中。搅拌均匀后逐渐冷却并静置过夜。将生成的紫色晶体用水洗涤数次。在 60℃ ~ 80℃下干燥 4h。然后将晶体一小部分一小部分地放在瓷皿中，在电炉上缓缓加热至骤然分解，得疏松状银灰色产物，装入磨口瓶中备用。

注意：未分解的高锰酸银易受热分解，故不宜大量贮存。

4.9　真空硅脂

4.10　涂液：磷酸(GB 1282)与丙酮(GB 686)以(3 + 7)比例混和。

4.11　硫酸(GB 625)：化学纯。

4.12　无水乙醇(GB 678)

4.13　变色硅胶：化学纯，

4.14　硅酸铝棉，工业品。

4.15　带磨口的玻璃管或小型干燥器(不放干燥剂)。

5　仪器设备

电量 – 重量法碳氢测定仪(简称测定仪)由氧气净化系统、燃烧装置、铂 – 五氧化二磷电解池、电量积分器和吸收系统等构成。测定仪结构如图 1 所示。

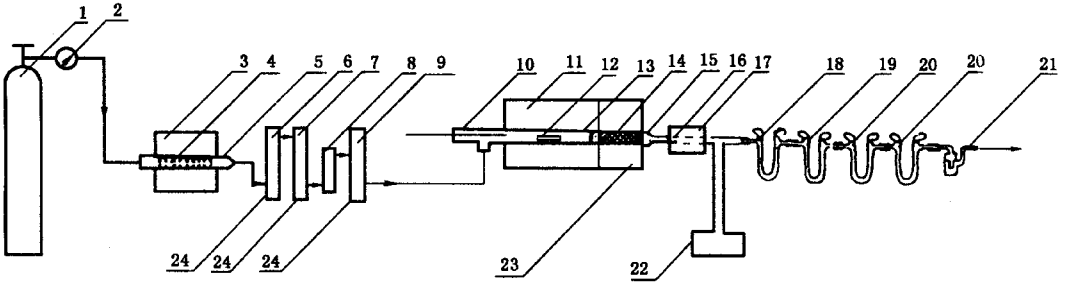


图 1　电量 - 重量法碳氢测定仪示意图

1—氧气钢瓶；2—氧气压力表；3—净化炉；4—线状氧化铜；5—净化管；6—变色硅胶；7—碱石棉；8—氧气流量计；9—无水高氯酸镁；10—带推棒的橡皮塞；11—燃烧炉；12—燃烧舟；13—燃烧管；14—高锰酸银热解产物；15—硅酸铝棉；16—$Pt-P_2O_5$ 电解池(简称电解池)；17—冷却水套；18—除氮 U 形管；19—吸水 U 形管；20—吸收二氧化碳 U 形管；21—气泡计；22—电量积分器；23—催化炉；24—气体干燥管

5.1　氧气净化系统

5.1.1　净化炉：长约 300mm，炉外径约 100mm，炉膛直径约 25mm 的管式电炉，可控温在(800 ± 10)℃。

5.1.2　净化管：长约 500mm 外径约 22mm 的石英管或素瓷管。

5.1.3　气体干燥管：3 个，容量约 150mL 的玻璃管。

5.1.4　氧气流量计：测量范围(0 ~ 150) mL/min。

5.2　燃烧装置

5.2.1　燃烧炉和催化炉：长约 450mm，炉外径约 100mm，炉膛直径约 25mm 连成一体的二节管式炉，其中催化段长约 150mm，可控温在(300 ± 10)℃，燃烧段长约 300mm，可控温在(850 ± 10)℃。

5.2.2　燃烧管：总长约 650mm，一端外径约 22mm，内径约 19mm、长约 610mm，距管口约 100mm 处接有外径约 8mm、内径约 6mm，长约 50mm 的支管；另一端外径约 7mm、内径约 3mm、长约 40mm 的异径石英管(见图 2)。

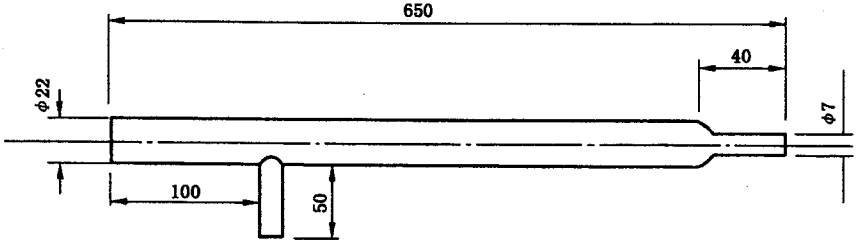


图 2　燃烧管示意图

5.2.3　燃烧舟：长 70mm～77mm 瓷舟。新舟使用前应在约 850℃下灼烧 2h。

5.2.4　带推棒的橡皮塞(见图 3)。

a)镍铬丝推棒：直径约 2mm，长约 700mm，一端卷成直径约 10mm 的圆环。

b)翻胶帽。

c)硅橡胶管：内径约 6mm，外径约 11mm。

d)玻璃管：外径约 7mm，长约 60mm。

e)橡皮塞：4 号。

在橡皮塞上打一直径约 6mm 的孔，将玻璃管的一端穿过该孔并伸出约 2mm；玻璃管的另一端通过硅橡胶管与翻胶帽紧密连接，在翻胶帽的正中穿一小孔，使镍铬丝推棒的一端通过玻璃管后由翻胶帽上的小孔穿出。

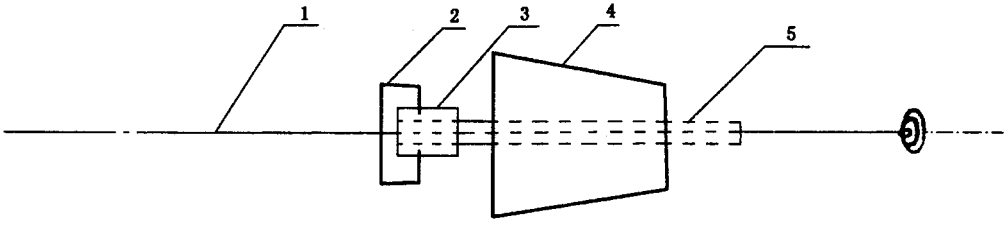


图 3　带推棒的橡皮塞示意图

1—镍铬丝推棒；2—翻胶帽；3—硅橡胶管；4—橡皮塞；5—玻璃管

5.2.5　镍铬丝钩：直径约 2mm，长约 700mm，一端弯成小钩。

5.2.6　硅橡胶管：内径约 5mm，外径约 9mm。

5.2.7　聚氯乙烯软管或聚四氟乙烯管：内径约 6mm，外径约 8mm。

5.3　电解池

长约 100mm，外径约 8mm，内径约 5mm 的专用电解池(见图 4)，铂丝间距约 0.3mm，池内表面涂有五氧化二磷。电解池外有外径约 50mm，内径 9mm～10mm，长约 80mm 的冷却水套。

5.4　电量积分器

电解电流 50mA～700mA 范围内积分线性误差小于 ±0.1%，配有四位数字显示器，数字显示精确到 0.001mg 氢。

5.5　吸收系统

5.5.1　除氮 U 形管：如图 5 所示。直径约 15mm 的 U 形管，内装粒状二氧化锰，装药部分高 100mm～120mm，两端堵以硅酸铝棉。

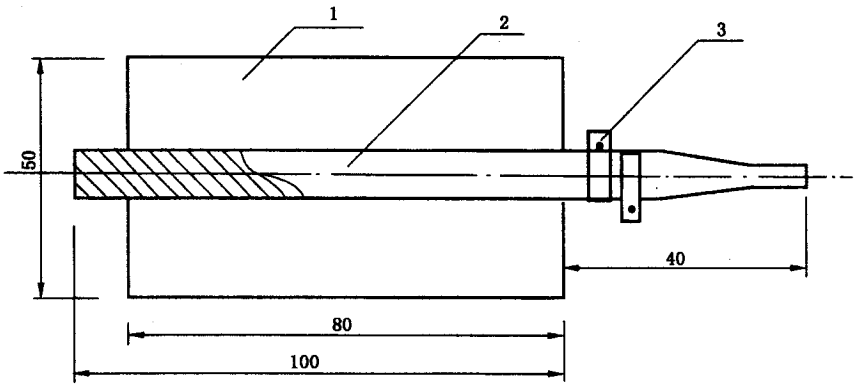


图 4　$Pt-P_2O_5$ 电解池示意图

1—冷却水套；2—池体；3—电极抽头

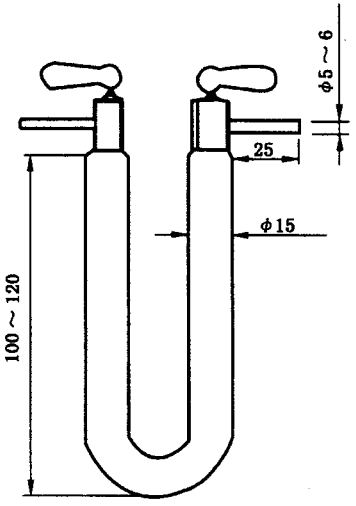


图 5　U 形管示意图

5.5.2　吸水 U 形管：如图 5 所示。直径约 15mm 的 U 形管，内装无水高氯酸镁或无水氯化钙，装药部分高 100mm～120mm。

5.5.3　吸收二氧化碳 U 形管：2 个，如图 5 所示，直径约 15mm 的 U 形管，4/5 装碱石棉，1/5 装无水高氯酸镁或无水氯化钙，装药部分高 100mm～120mm。

5.5.4　气泡计：容量约 10mL，内盛硫酸少许。

5.6　分析天平：感量 0.1mg。

6　测定准备

6.1　净化系统各容器的充填和连接

6.1.1　净化管内充填线状氧化铜，装药部分长约 280mm，两端堵以硅酸铝棉。

6.1.2　3 个气体干燥管内按氧气流入方向依次充填变色硅胶、碱石棉和无水高氯酸镁。

6.1.3　按图 1 所示顺序将净化系统各容器连接好。

6.2　燃烧管的充填和安装

在燃烧管细颈端先充填约 10mm 硅酸铝棉，然后填入约 100mm 高锰酸银热解产物，最后再充填约 10mm 硅酸铝棉，如图 6 所示。将带推棒的橡皮塞塞住燃烧管入口端并将燃烧管放入燃烧炉内，使装药部分的位置在催化段。

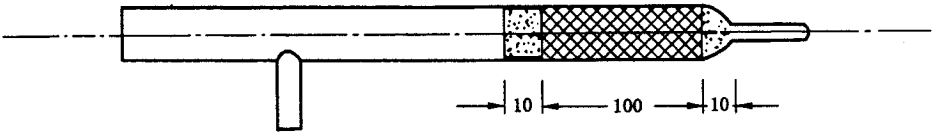


图 6　燃烧管充填示意图

6.3　电解池涂液及五氧化二磷膜的生成

先用外径约 5mm 的软毛刷和洗涤剂清洗电解池内壁，然后依次用自来水、蒸馏水冲洗，最后用丙酮或无水乙醇清洗并用热风吹干。

此时，电解池两铂极间电阻应为无穷大。

将电解池前端向上竖起，从前端滴入涂液。涂液沿池内壁流下，当涂液流到池体 1/3 处时，立即倒转电解池，使多余的涂液流出，并用滤纸拭净池口。边转动电解池，边用冷风吹至无丙酮气味。以同样方法涂液 3 次，但第 2 次使涂液流到池体的 2/3 处时，倒出多余涂液；第 3 次使涂液流到距池体尾端约 10mm 处时，倒出多余的涂液。

接通氧气，调节氧气流量约为 80mL/min。按照图 1 所示，用硅橡胶管将涂液后的电解池与燃烧管细颈端口对口连接。装好电解池冷却水套，通入冷却水，将电解池两电极与电解电源引线相接。选择 10V 电压，启动电解，每隔 3min 改变电解电源极性 1 次，直至电解终点。选择 24V 电压，启动电解，直至电解终点，改变电解电源极性，启动电解，至电解终点。如此重复 4 次～5 次，五氧化二磷膜形成完毕；或按涂膜键自动涂膜。

6.4　吸收系统各容器的充填和连接

把按 5.5 条要求准备的吸收系统各容器按图 1 顺序连接好，氧气净化系统与燃烧管间以聚氯乙烯软管或聚四氟乙烯管连接，电解池与 U 形管及 U 形管与 U 形管间均以硅

橡胶管连接。

当出现下列现象时，应更换 U 形管中试剂，或清洗电解池。

a）某次试验后，第 2 个吸收二氧化碳 U 形管的质量增加 50mg 以上时，应更换第 1 个 U 形管；

b）二氧化锰、无水高氯酸镁或无水氯化钙一般使用约 100 次应更换。

c）电解池使用 100 次左右或发现电解池有拖尾等现象时，应清洗电解池，重新涂膜。

6.5　测定仪整个系统的气密性检查

将仪器按图 1 所示连接好。将所有 U 形管磨口塞旋开，与仪器相连，接通氧气，调节氧气流量约为 80mL/min。然后关闭靠近气泡计处 U 形管磨口塞，此时若氧气流量降至 20mL/min 以下，表明整个系统气密；否则，应逐个检查 U 形管的各个磨口塞，查出漏气处，予以解决。

注意，检查气密性时间不宜过长，以免 U 形管磨口塞因系统内压力过大而弹开。

6.6　测定仪可靠性的检验

为了检查测定仪是否可靠，可称取 0.070g～0.075g 标准煤样，称准至 0.0002g，进行碳、氢测定。如果实测的碳、氢值与标准值的差值不超过标准煤样规定的不确定度，并且无明显系统偏差，表明测定仪可用，否则需查明原因并纠正后才能进行正式测定。

7　测定步骤

7.1　选定电解电源极性（每天应互换 1 次），通入氧气并将流量调节约为 80mL/min，接通冷却水，通电升温。

7.2　升温同时，接上吸收二氧化碳 U 形管（应先将 U 形管磨口塞开启）和气泡计，使氧气流量保持约 80mL/min，按下电解键（或预处理键）至终点。然后，每隔 2min～3min 按一次电解键（或预处理键）。10min 后取下吸收二氧化碳 U 形管，关闭所有 U 形管磨口塞，在天平旁放置 10min 左右，称量。然后再与系统相连，重复上述试验，直到两个吸收二氧化碳 U 形管质量变化不超过 0.0005g 为止。

7.3　将燃烧炉、净化炉和催化炉温度控制在指定温度。将煤样以转瓶法混和均匀，在预先灼烧过的燃烧舟中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样（0.070g～0.075g），称准至 0.0002g，并均匀铺平。在煤样上盖一层三氧化钨。如不立即测定，可把燃烧舟暂存入不带干燥剂的密闭容器中。

7.4　接上质量恒定的吸收二氧化碳 U 形管，保持氧气流量约 80mL/min，启动电解至电解终点。打开带有镍铬丝推棒的橡皮塞，迅速将燃烧舟放入燃烧管入口端，塞上带推棒

的橡皮塞，将氢积分值和时间计数器清零。用推棒推动燃烧舟，使其一半进入燃烧炉口。煤样燃烧后（一般 30s），按电解键（或测定键），当煤样燃烧平稳，将全舟推入炉口，停留 2min 左右，再将燃烧舟推入高温带并立即拉回推棒（不要让推棒红热部分拉到近橡皮塞处，以免使橡皮塞过热分解）。

7.5　约 10min 后（电解达到终点，否则需适当延长时间），取下吸收二氧化碳 U 形管，关闭其磨口塞，在天平旁放置约 10min 后称量。第 2 个吸收二氧化碳 U 形管质量变化小于 0.0005g，计算时忽略。记录电量积分器显示的氢的质量（mg）。打开带推棒的橡皮塞，用镍铬丝钩取出燃烧舟，塞上带推棒的橡皮塞。

7.6　空白值的测定

7.6.1　氢空白值的测定可与吸收二氧化碳 U 形管的恒重试验同时进行，也可在碳氢测定之后进行。

7.6.2　在燃烧炉、净化炉和催化炉达到指定温度后，保持氧气流量约为 80mL/min，启动电解到终点。在一个预先灼烧过的燃烧舟中加入三氧化钨（数量与煤样分析时相当），打开带推棒的橡皮塞，放入燃烧舟，塞紧橡皮塞。将氢积分值和时间计数清零，用推棒直接将燃烧舟推到高温带，立即拉回推棒。按空白键或 9min 后按下电解键。到达电解终点后，记录电量积分器显示的氢质量（mg）。重复上述操作，直至相邻两次空白测定值相差不超过 0.050mg，取这两次测定的平均值作为当天氢的空白值。

7.7　对于微计算机控制的测定仪可按照说明书规定的方法操作。

8　结果计算

空气干燥基煤样的碳氢质量分数（%）按公式（1）和公式（2）计算。

$$C_{ad} = \frac{0.2729\, m_1}{m} \times 100 \tag{1}$$

$$H_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m \times 1000} \times 100 - 0.1119\, M_{ad} \tag{2}$$

式中　C_{ad}——空气干燥煤样中碳的质量分数，单位为百分数（%）；

H_{ad}——空气干燥煤样中氢的质量分数，单位为百分数（%）；

m——空气干燥煤样质量，单位为克（g）；

m_1——吸收二氧化碳 U 形管的增量，单位为克（g）；

m_2——电量积分器显示的氢值，单位为毫克（mg）；

m_3——电量积分器显示的氢空白值，单位为毫克（mg）；

0.2729——将二氧化碳折算成碳的因数；

0.1119——将水折算成氢的因数；

M_{ad}——空气干燥煤样水分(按 GB/T 212 测定),单位为百分数(%)。

当需要测定有机碳时,按公式(3)计算有机碳的质量分数。

$$C_{o,ad} = \frac{0.2729\,m_1}{m} \times 100 - 0.2729(CO_2)_{ad} \quad (3)$$

式中　$C_{o,ad}$——空气干燥煤样中有机碳含量,单位为百分数(%)；

$(CO_2)_{ad}$——空气干燥煤样中碳酸盐二氧化碳的质量分数(按 GB/T 218 测定),单位为百分数(%)。

9　方法的精密度

碳、氢测定的重复性限和再现性临界差如表 1 规定：

表 1　碳、氢测定的精密度

重复性限/%		再现性临界差/%	
C_{ad}	H_{ad}	C_d	H_d
0.50	0.15	1.00	0.25

10　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。

煤和焦炭试验可替代方法确认准则

GB/T 18510—2001

1　范　　围

本标准规定了煤和焦炭试验的可替代方法确认程序，包括直接与相关的国家标准方法比较，也包括与具有参比标准值的标准物质的间接比较。

所用的统计分析方法是参数估计法，只能用于特性值以近似线性的简单数字来表达的情况，对于某些方法的试验结果，如格金焦型不是以这种数字形式表达的，这些统计法则不能使用，除非数据被转化为参数型。

本标准也适用于与国际标准或其他外国标准方法的比较。

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（eqvISO 334）

GB/T 476　煤的元素分析方法（eqvISO 625；eqvISO 333）

GB/T 3358.1—1993　统计学术语　第一部分　一般统计术语

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本标准（有关术语参见 GB/T 3358.1—1993）。

3.1　准确度　accuracy

一个测试结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。

注：当准确度被用于一组结果时，描述了随机误差和共同系统误差或偏倚的影响。

3.2　偏倚　bias

测试结果的期望（均值）与真值之差。

注：偏倚是由一种或几种系统误差引起的，较大的偏倚反映了较大的系统误差。

3.3　精密度　precision

在规定条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。

注 1：精密度仅依赖于随机误差，而与被测量的真值或其他约定值无关。

注 2：测量精密度通常用“不精密度”表示，并作为试验结果的标准差被计算。较大的标准差反映了较高的不精密度。

注 3：“独立的试验结果”是指结果不受任何以前在同一或类似材料上所得结果的影响。

3.4　正确度　trueness

大量测试结果的平均值与被测量真值或约定真值的一致程度。

注：正确度表示测试结果中系统误差的大小，通常以偏倚来度量。

4　建立可替代方法的基础工作

在确认可替代方法的准确度，即在与国家标准方法或标准物质进行详细的比较之前，必须研究可替代方法的性能特征。在购买特定的商业仪器设备时，有关的信息应从制造商中获得，以下给出的许多性能特征只适用于样品形成溶液后的测定。对于直接在固体样品上的测定，如灰分，只有很少的基础工作要做。这些性能特征是：

a）选择性和专一性（Selectivity and specificity）

一个方法的选择性是指在一个复杂的混合物中，不受其他组分干扰而测定某一组分的能力。对某一组分或某一组分基团有很好选择性的方法被称为专一性方法。方法的适用性应通过对各种样品，从纯标准物质到具有复杂构成的混合物的试验研究而确定。可使用在煤和焦炭分析溶液中加入纯分析物的标准加入法。应给出在各种情况下纯分析物的回收率、可疑干扰物的影响、及任何技术适用性的说明和描述。

b）范围和线性度（Range and Linearity）

一个方法的工作范围是指在达到可接受的准确度和精密度的基础上，方法所能测定的样品被测物含量范围。真正的范围和线性度只有在对各种样品进行分析，并与国家标准方法进行详细比较后才能得到。

c）灵敏度（Sensitivity）

相应于能检测到的、方法能响应出最小差别的被测物浓度差。它以标准曲线的斜率来表示，并由最小二乘法来确定，或通过分析不同含量被测物的样品在试验中确定。

d）检测限（Limit of detection）

检测限是指方法响应值相当于平均空白值加上 3 倍标准差时被测物的浓度。检测限通过对空白进行重复分析而测定，它的值对于不同类型的样品多半不同。

e）检量限（Limit of quantitation）

能够以可接受的准确度和精密度检测到的被测物最小浓度。它可利用一个合适的

标准物质或样品来确定,它通常是标准曲线的最低点(不包括空白值),不能用外推法确定。

f)抗干扰性(Ruggedness)

一个方法每次被使用时,都有很小的,不可预见的变化被导入程序中,这些变化对方法的性能可能有影响,也可能没有影响。可通过引入小的变化如样品质量、燃烧温度等到方法中,然后检查其后果来检验方法的抗干扰性。

g)准确度(Accuracy)

方法的准确度是指测定值与真值的接近程度,总的准确度只能通过分析合适的标准物质,或与标准方法进行比较才能建立(见第 6 章)。对于溶液形成后的中间阶段的准确度估计,可通过向溶液中添加化学标准物的方式得到。

h)精密度(Precision)

方法的精密度是相互独立的试验结果之间的一致性程度的说明,通常用标准差表示。它常与被测物的浓度有关,这个关系应被测定和表明。根据不同的计算方法,精密度的表达方式不同,重复性是指在重复性测定条件下,即在同一实验室内,用同一方法,对同一样品,由同一操作者,于不同但很短的时间间隔内进行重复测量的精密度的一种表达方式。可替代方法的精密度估计,可在例如抗干扰性试验期间,通过比较两次重复测定结果而进行。

5　可替代方法的建立

一旦可替代方法的基础工作(见第 4 章)表明它能适合干预期的目的,就应按照类似于制定国家标准方法的方式明确地建立可替代方法,即:

5.1　对该方法的试验条件做出明确的规定

影响试验结果的重要参数随试验类型的不同而不同,本标准中不能一一列出。通常在煤和焦炭分析中所需考虑的某些参数举例如下:

a)样品质量,固体试剂质量及它们的临界范围;

b)样品状况 水分含量,粒度大小和粒度范围;

c)测量仪器设备的准确度;

d)试剂纯度,溶液浓度;

e)炉温及加热带恒温区;

f)燃烧或加热的时间;

g)炉内或烘箱内的气氛;

h)分光光度测定中波长和比色皿的厚度；

i)标定程序。

5.2　对仪器的使用条件做出明确的规定

当自动化的仪器在预先设定的条件下操作时，关于这些条件的设置应尽可能严格地确定。尤其对那些将随计算机程序的修改而变，但又不能显示给操作者的设置应给予特别的注意。另外，还应给出检查仪器已发生了偏离标准条件的方法。

5.3　对试验步骤做出明确规定

试验步骤应以类似于国家标准的格式写出，以便所有的操作者都能按照相同的步骤进行试验。

6　可替代方法确认程序

6.1　精密度和准确度的测量

6.1.1　精密度

精密度根据在重复性条件下进行一组分析的标准差来测量。可替代方法的精密度通过对一些样品进行重复分析直接测量。

国家标准方法的标准差，在使用标准物质确认可替代方法的程序(6.2)中，由在国家标准中规定的重复性限(同一化验室允许差)来计算 在使用与国家标准方法直接比较来确认可替代方法的程序(6.3，6.4)中，通过对样品进行重复测定直接测量。这种方法比由国家标准中重复性限计算精密度的方法更准确，因为两个方法是以同样的燃料样品为基础进行比较，而不是与在制定国家标准时期的精密度进行比较，那时的样品与目前所用的样品不一定一致。

6.1.2　准确度

准确度的测量可采用两种比较方法：

a)与标准物质比较

用可替代方法对标准物质进行分析，将分析结果与参比标准值进行比较；

b)与国家标准方法比较

用可替代方法和国家标准方法对同一批样品进行分析，对它们的分析结果进行比较。

准确度的测量仅是一种估计，这种估计的误差通过比对结果间差值的可变性来度量。可变性越大，估计误差越大 ;比对的结果越多，估计误差越小。

本标准给出了两个准确度估计方法。

方法 A 在进行任何分析前，确定最大允许偏倚（MTB）的大小（用户能够接受的最大偏倚值），连续进行试验，直到分析的次数足以使统计检验能得出明确的结论：

a）偏倚显著比零大且不显著比 MTB 小 或

b）偏倚显著比 MTB 小且不显著比零大。

方法 B 进行固定次数的分析，结论从分析结果中得出。

由于在方法 B 中，比较固定数目的结果，除非平均差值的零假设检验失败，将得出两方法间没有偏倚的结论，但如果估计误差太大，此时仍有可能存在不可接受的偏倚；也即统计检验证明两方法结果间没有显著性差异，但它们的差值的 95% 置信限很大，置信限两端或其中一端超过了可以接受的水平。为避免发生这种矛盾，应使用方法 A。

使用方法 A 的困难，在于确定最大允许偏倚的大小。然而，在使用方法 B 时，在检验结果得出后，也有必要作出多大偏倚是被允许的推断。因此，无论使用方法 A 还是方法 B，都需要考虑可能存在的偏倚的实际意义，并合理推断最大允许偏倚。本标准推荐方法 A。

6.2　与标准物质比较

6.2.1　标准物质的来源

煤和焦炭的标准物质在商业上可广泛得到。在使用之前，详细研究它们的溯源性、权威性和分析方法，获得均匀性检验、稳定性试验、定值所用方法、标准值的不确定度及可变性等详细情况，并利用它们判断可变性的来源。为了比较可替代方法和国家标准方法，只能使用已由国家标准方法进行过分析的标准物质。

标准物质应很清楚地贴上标签，并在规定的条件下贮存。应有安全措施以防止测定时的污染和损失。

应选择可替代方法在常规分析中可能遇到的相同类型的燃料样品和相似被测物含量范围的标准物质。需要考虑的因素有煤的变质程度，焦炭的类型等。

当被试验的燃料范围广泛或合适类型的标准物质不能得到时，使用与国家标准进行比较的方法（见 6.3）。

6.2.2　准确度估计

6.2.2.1　方法 A

确定最大允许偏倚值为 B。

使用式（1）计算国家标准方法的标准差

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} \tag{1}$$

式中　S_{GB}——国家标准方法在重复性条件下的标准差；

r——国家标准方法中规定的重复性限。

按式(2)计算确定所需重复测定次数的计算因子 g 值

$$g = \frac{B}{S_{GB}} \tag{2}$$

根据 g 值，从表 1 中查得为检测最大允许偏倚所需的重复测定次数 n。

用可替代方法分析标准物质 n 次。

按式(3)计算可替代方法的标准差：

$$S_{ALT} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n}(\Sigma X_i)^2}{n-1}} \tag{3}$$

式中　S_{ALT}——可替代方法的重复性测定标准差；

ΣX_i——所有分析结果的总和；

ΣX_i^2——所有分析结果的平方和；

n——分析结果的数目。

用 S_{ALT} 代替 S_{GB}，用式(2)重新计算 g 值，并由此查得 n 值。若新的 n 值比已进行的分析次数大，则补充试验，使总的分析次数达到 n。再计算新的 S_{ALT}，g 和 n 值，继续这一过程，直到已进行的分析次数达到或超过新的 n 值。

表 1　计算所需分析次数的 g 值表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0				4.170	2.728	2.195	1.872	1.659	1.506	1.389
10	1.295	1.218	1.154	1.099	1.051	1.009	0.971	0.938	0.907	0.880
20	0.855	0.832	0.810	0.790	0.772	0.755	0.739	0.724	0.710	0.696
30	0.684	0.672	0.660	0.649	0.639	0.629	0.620	0.611	0.602	0.594
40	0.586	0.579	0.571	0.564	0.558	0.551	0.545	0.539	0.533	0.527
50	0.521	0.516	0.511	0.506	0.501	0.496	0.491	0.487	0.483	0.478
60	0.474	0.470	0.466	0.463	0.459	0.455	0.451	0.448	0.445	0.441
70	0.438	0.435	0.432	0.429	0.426	0.423	0.420	0.417	0.414	0.411
80	0.409	0.406	0.404	0.401	0.399	0.396	0.394	0.392	0.389	0.387
90	0.385	0.383	0.380	0.378	0.376	0.374	0.372	0.370	0.368	0.366

注：所需分析次数为与 g 相应的第 1 列与第一行数字之和

按式(4)计算分析结果与参比标准值的平均差值：

$$\overline{d} = \frac{\Sigma X_i}{n} - R \tag{4}$$

式中　$\overline{d}$——分析结果与标准值的平均差值；

n——实际进行的分析次数；

X_i——第 i 次的分析结果；

R——标准物质的参比标准值。

按式(5)计算统计量 t_c：

$$t_c = \frac{|\overline{d}| \times \sqrt{n}}{S_{ALT}} \tag{5}$$

将 t_c 与表 2 中查得的($n-1$)自由度下的临界值 t_t 进行比较：

表 2　95%概率下双侧分布的 t 值

自由度	t 值	自由度	t 值
4	2.776	14	2.145
5	2.570	15	2.131
6	2.447	16	2.120
7	2.365	17	2.110
8	2.306	18	2.101
9	2.262	19	2.093
10	2.228	20	2.086
11	2.201	21	2.080
12	2.179	22	2.074
13	2.160	23	2.069
24	2.064	32	2.037
25	2.060	33	2.035
26	2.056	34	2.032
27	2.052	35	2.030
28	2.048	36	2.028
29	2.045	37	2.026
30	2.042	38	2.024
31	2.040	39	2.023

自由度	t 值	自由度	t 值
40	2.021	49	2.010
41	2.020	50	2.009
42	2.018	55	2.004
43	2.017	60	2.000
44	2.015	70	1.994
45	2.014	80	1.990
46	2.013	90	1.987
47	2.012	100	1.984
48	2.011		

若 $t_c > t_t$，得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论；否则，得出任何偏倚都显著小于最大允许偏倚的结论。对与常规试验中可遇到的相近含量和相近种类的标准物质重复这一过程。

6.2.2.2　方法 B

用可替代方法在重复性条件下分析标准物质 n 次(至少 5 次)。

按式(6)计算结果的平均值 $\overline{X}$：

$$\overline{X} = \frac{\Sigma X_i}{n} \tag{6}$$

由此得出分析值与参比标准值的平均差值 $\overline{d}$。用式(3)计算结果的标准差 S_{ALT}，按式(5)计算统计量 t_c。

与表 2 中查得的($n-1$)自由度下的 t_t 值进行比较；

若 $t_c > t_t$，得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。

式(5)意味着，检出任何偏倚的统计检验灵敏度取决于分析试验的次数和结果的标准差。如果估计的偏倚是 $\overline{d}$，则真实偏倚的 95% 概率的置信限由式(7)给出：

$$\overline{d} \pm \frac{t_t \cdot S_{ALT}}{\sqrt{n}} \tag{7}$$

若 $t_c \leqslant t_t$，此置信限包括零，表明在 95% 置信概率下统计检验没有发现显著的偏倚。但如果其中任何一端的值处在不可接受的偏倚水平上，则此结论是矛盾的。应使用方法 A。

6.2.3　精密度估计

用式(1)求得国家标准方法的标准差 S_{GB}。

比较 S_{GB} 和 S_{ALT}：

a)若 $S_{ALT} \leqslant S_{GB}$，得出可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度同样好或更好的结论。

b)若 $S_{ALT} > S_{GB}$，按式(8)计算统计量 F_c：

$$F_c = S_{ALT}^2 / S_{GB}^2 \tag{8}$$

将 F_c 值与表 3 中查得的 $n-1$ 自由度下的 F_t 值进行比较，若 $F_c > F_t$，得出可替代方法的精密度比国家标准方法的精密度差的结论。若 $F_c \leqslant F_t$，得出可替代方法的精密度不比国家标准方法的精密度差的结论。

注 较差的精密度不一定使可替代方法无效。精密度可通过对一个样品增加测定次数取平均值而得以改善。因为如果一个结果的精密度是 P，则 n 次测定的平均值的精密度将是 $P/\sqrt{n}$。

对于那些自动化的或快速的分析方法，通过增加测定次数改善精密度是可能的。

表 3　95%概率下的方差比(F 分布)

自由度	F_t
4	6.39
5	5.05
6	4.28
7	3.79
8	3.44
9	3.18
10	2.98
11	2.82
12	2.69
13	2.58
14	2.48
15	2.40
16	2.33
17	2.27
18	2.22

自由度	F_t
19	2.17
20	2.12
21	2.08
22	2.05
23	2.01
24	1.98
25	1.96
26	1.93
27	1.91
28	1.88
29	1.86
30	1.84
35	1.76
40	1.69
45	1.64
50	1.60
55	1.56
60	1.53

6.3　实验室内可替代方法与国家标准方法比较

6.3.1　概述

方法的原理是用两种试验方法分别对一系列样品各进行 2 次重复测定，对它们的结果进行比较，做出准确度和精密度估计。

若两种方法所用的试验样品规格相同，从同一试验样品中分取 4 份进行分析。

若两种方法所用的试验样品规格不同，例如试样粒度不同，则先制备出需要较大粒度的试验样品，然后将其缩分为 2 份。其中一份进一步制成所需规格的第二个试验样品。从每个样品中各取 2 份进行重复测定。

6.3.2　准确度估计

6.3.2.1　方法 A

确定最大允许偏倚值为 B

用式(1)计算出国家标准方法的标准差 S_{GB},根据 S_{GB},用式(2)计算出 g 值。从表 1 求得为检验出偏倚值 B 所需要重复测定的次数 n。

用可替代方法和国家标准方法分别对一个系列的 n 个常规样品进行试验,每个方法对每个样品进行 2 次重复测定。

用式(F)计算两方法结果间差值的标准差:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_1^n d_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_1^n d_i\right)^2}{n-1}} \tag{9}$$

式中　S_d——两试验方法结果之差的标准差;

d_i——两试验方法在第 i 个样品上的分析结果(平均值)之差。

用 S_d 代替 S_{GB},按照式(2)重新计算 g 值,由此从表 1 求得新的 n 值。如果已进行的试验次数比新的 n 值少,补充试验,使总的试验次数达到新的 n。再重新计算 S_d,g 和 n 值,继续这一过程,直到已进行的分析次数达到或超过新的 n 值。

由每个样品的两方法结果之差 d_i 计算两方法结果间的平均差值 $\overline{d}$,考虑差值的正负号,用式(9)计算差值的标准差 S_d。

由式(10)计算统计量 t_c

$$t_c = |\overline{d}| \times \sqrt{n}/S_d \tag{10}$$

将 t_c 值与由表 2 中查得的($n-1$)自由度下的临界值 t_t 进行比较。

若 $t_c > t_t$,得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。否则可得出任何偏倚都小于最大允许偏倚的结论。

6.3.2.2　方法 B

用可替代方法和国家标准方法对一个系列的 n 个(至少 10 个)常规分析样品分别进行试验,每个方法对每个样品各进行 2 次重复测定,由每个样品的两方法结果之差 d_i 计算两方法间的平均差值 $\overline{d}$,考虑差值的正、负号,用式(9)计算差值的标准差 S_d。

用式(10)计算统计量 t_c。

将 t_c 值与表 2 中查得的($n-1$)自由度下的临界值 t_t 进行比较:

若 $t_c > t_t$,得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。

式(10)意味检验任何偏倚的统计检验的灵敏度,取决于分析次数 n 和标准差 S_d。

若估计偏倚是 $\overline{d}$,则真实偏倚的 95% 置信概率下的置信限由式(11)给出:

$$\overline{d} \pm \frac{t_t \times S_d}{\sqrt{n}} \tag{11}$$

若 $t_c \leqslant t_t$，此置信限包括零，表明在 95% 置信概率下没有发现显著的偏倚。然而，若其中任何一端的值处于不可接受的偏倚水平上，此结论是矛盾的。应使用方法 A。

6.3.3　精密度估计

用式(12)分别计算国家标准方法和可替代方法的重复测定方差 S^2_{GB} 和 S^2_{ALT}

$$S^2 = \frac{\sum_1^n W_i^2}{2n} \tag{12}$$

式中　W_i——每个方法对第 i 个样品重复测定结果对之间的差值，$W_i = X_{i,1} - X_{i,2}$；

n——重复测定结果对的个数。

比较国家标准方法的方差 S^2_{GB} 和可替代方法的方差 S^2_{ALT}：

a)若 $S^2_{ALT} \leqslant S^2_{GB}$，得出可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度一样好或更好的结论。

b)若 $S^2_{ALT} > S^2_{GB}$，则用式(8)计算 F_c 值。

将 F_c 值与从表 3 中查得的 $(n-1)$ 自由度下的 F_t 值进行比较。

若 $F_c > F_t$，得出可替代方法精密度比国家标准方法精密度差的结论，若 $F_c \leqslant F_t$，则得出可替代方法精密度不比国家标准方法差的结论。

6.3.4　比较范围

如果样品范围很广，不应该假定试验方法在整个样品范围内都具有相同的精密度或相同的准确度。当可替代方法使用的原理与国家标准方法的不同时，可能会出现对不同类型样品的准确度有不同程度的影响，甚至在整个范围内产生相反偏倚的情况。分析物浓度与精密度及准确度之间的关系也可能是变化的。因此，在整个范围内只做一个系列的比对试验是不恰当的。因为在整个范围内，检验结果可能表明可替代方法与国家标准方法没有不同，而事实上，对此范围内的某些样品并非如此，例如对某些样品的正偏倚和对另一些样品的负偏倚可能会互相抵消。

应该按照 6.3.2 和 6.3.3 的程序对整个范围内有代表性的不同类型的样品分别进行不同系列的比对试验，可替代方法可能对某些样品是令入满意的，而对另一些样品是不能令入满意的。

另外，当国家标准方法中不同的浓度范围有不同的精密度时，应考虑按国家标准方法中划分的浓度范围进行不同系列的比较。

6.4　实验室间可替代方法与国家标准方法比较

如果没有合适的标准物质，也没有国家标准方法所需要的设备，而实验室希望确认可替代方法，可采用将可替代方法的结果与另一个实验室用国家标准方法对相同一系列样品进行试验的结果进行比较的方式。

试验样品应按 6.3.1 的规定在一个实验室内制备。为避免样品的变化，同一样品的试验应安排在 24h 内同时完成。并都应遵循 6.3 中规定的程序。

7　确认报告

在可替代方法作为与国家标准方法等效的方法使用之前，应提供一个确认报告，这个报告应包含如下的信息；

a)可替代方法的说明(见第 5 章)；

b)确认方法(见 6.2，6.3 和 6.4)；

c)所用的标准物质(6.2)或国家标准方法(6.3，6.4)的细节；

d)原始试验数据和统计分析；

e)可替代方法与标准物质之间，或与国家标准方法之间结果的平均差值和差值的置信限；

f)可替代方法的精密度；

g)明确的结论及说明，包括已确认的可替代方法对分析物浓度范围或不同类型样品的适用性或局限性等。

附 录 A
(资料性附录)
举　　例

A.1　与标准物质比较

检验一个测硫的可替代方法(如高温燃烧库仑滴定法)。所用标准物质的硫的标准值为 0.49%(用艾氏法确定)。

A.1.1　方法 A

A.1.1.1　分析次数

最大允许偏倚 B 假定为 0.02(%)

根据国家标准 GB/T 214 中规定的重复性限 0.05(%)，由式(1)计算标准偏差 S_{GB}：

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} = \frac{0.05}{2\sqrt{2}} = 0.0177$$

由式(2)计算 g 值：

$$g = \frac{B}{S_{GB}} = \frac{0.02}{0.0177} = 1.130$$

从表 1 中查得相应于 g 值(1.130)的 n 为 13。

使用可替代方法分析标准物质 13 次,结果及标准差 S_{ALT} [由式(3)计算]都给在表 A.1 中,根据 S_{ALT} 值,用式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_{ALT}} = \frac{0.02}{0.0195} = 1.026$$

从表 1 中查得新的 n 值为 15。

补做 2 次分析,结果及新的标准差 S'_{ALT} 都给在表 A.1 中。

根据新的 S'_{ALT} 值,由式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S'_{ALT}} = \frac{0.02}{0.0187} = 1.070$$

从表 1 中查得新的 n 值为 14,比已经进行的分析次数少。因此不需进行更多的分析。

表 A.1　与标准物质比较——方法 A 举例数据

分析次数	分析结果 $S_{t,d}$/%	补充试验之后的全部结果 $S_{t,d}$/%	
1	0.47	1	0.47
2	0.48	2	0.48
3	0.49	3	0.49
4	0.51	4	0.51
5	0.49	5	0.49
6	0.46	6	0.46
7	0.46	7	0.46
8	0.49	8	0.49
9	0.51	9	0.51
10	0.52	10	0.52
11	0.48	11	0.48
12	0.51	12	0.51
13	0.48	13	0.48
	$\overline{X} = 0.488$	14	0.49

分析次数	分析结果 $S_{t,d}$/%	补充试验之后的全部结果 $S_{t,d}$/%	
	$S_{ALT}=0.0195$	15	0.47
			$\overline{X}'=0.487$
			$S'_{ALT}=0.0187$

A.1.1.2　准确度

由式(6)计算可替代方法测硫结果的平均值：

$$\overline{X}=\frac{1}{n}\Sigma X_i=0.487$$

由式(4)计算平均值与标准物质的参比标准值之差：

$$\overline{d}=0.487-0.49=-0.003$$

由式(5)计算统计量 t_c：

$$t_c=\frac{|\overline{d}|\cdot\sqrt{n}}{S_{ALT}}=\frac{0.003\times\sqrt{15}}{0.0187}=0.621$$

由表 2 查得 $t_t(t_{0.05,14})$值为 2.145。$t_c<t_t$，得出可替代方法没有 0.02%水平的偏倚存在的结论。

A.1.1.3　精密度

由式(8)计算 F_c：

$$F_c=\frac{S^2_{ALT}}{S^2_{GB}}=\frac{0.0187^2}{0.0177^2}=1.116$$

从表 3 中查得 $F_t(F_{0.05,14})$值为 2.48，因为 $F_c<F_t$，得出可替代方法的精密度不比国家标准方法的精密度差的结论。

A.1.2　方法 B

用已确立的可替代方法分析标准物质 5 次，结果给在表 A.2 中，其平均值 $\overline{X}$ 和标准差 S_{ALT} 也都给在表 A.2 中。

表 A.2　与标准物质比较——方法 B 举例

分析次数	分析结果 $S_{t,d}$/%
1	0.47
2	0.51
3	0.49

分析次数	分析结果 $S_{t,d}$/%
4	0.46
5	0.48
	$\overline{X}=0.482$
	$S_{ALT}=0.0192$

A.1.2.1　准确度

由式(4)计算平均值与参比标准值之差：

$$\overline{d}=0.482-0.49=-0.008$$

由式(5)计算统计量 t_c：

$$t_c=\frac{|\overline{d}|\times\sqrt{n}}{S_{ALT}}=\frac{0.008\times\sqrt{5}}{0.0192}=0.932$$

从表 2 中查得 $t_t(t_{0.05,4})$值为 2.776，因为 $t_c<t_t$，得出可替代方法没有偏倚的结论。

由式(7)计算平均值与标准值之差(误差)的 95%概率置信限：

$$\overline{d}\pm t_{0.05,n-1}\times S_{ALT}/\sqrt{n}$$

$$=-0.008\pm2.776\times0.0192/\sqrt{5}$$

$$=-0.008\pm0.024$$

真实偏倚存在于 −0.032(%)和 +0.016(%)之间。①

A.1.2.2　精密度

根据国家标准 GB/T 214 中规定的重复性限 0.05(%)，由式(1)计算标准差 S_{GB}：

$$S_{GB}=\frac{r}{2\sqrt{2}S}=\frac{0.05}{2\sqrt{2}}=0.0177$$

由式(8)计算 F_c

$$F_c=\frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2}=\frac{0.0192^2}{0.0177^2}=1.177$$

将 F_c 与由表 3 中查得的 $F_t(F_{0.05,4})=6.39$ 值比较，$F_c<F_t$，可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度没有显著性差异。

A.2　与国家标准方法比较

用国家标准方法(重量法)检验一个测定氢的可替代方法(如电量法)。

① 对于最大允许偏倚为 0.02(%)，该结论是矛盾的，因为统计检验无偏倚，而误差的 95%置信限有一端为 0.032(%)，显然超过了最大允许偏倚值。

A.2.1　方法 A

A.2.1.1　分析次数

最大允许偏倚假定为 0.06(%)

根据国家标准 GB/T 476 中给出的重复性限 0.15(%),由式(1)计算标准差 S_{GB}:

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} = \frac{0.15}{2\sqrt{2}} = 0.053$$

由式(2)计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_{GB}} = \frac{0.06}{0.053} = 1.132$$

从表 1 中查得与 g 值对应的 n 为 13。

分别用可替代方法(电量法)和国家标准法(重量法)连续对 13 个常规分析样品各进行 2 次重复测定,结果给在表 A.3 中。计算每一方法的两次重复测定平均值,两平均值间的差值 d_i(考虑正、负号)计算平均差值 $\overline{d}$ 和差值的标准差 S_d,结果均给在表 A.3 中。根据 S_d 值,用式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_d} = \frac{0.06}{0.054} = 1.111$$

由表 2 查得新的 n 值为 13,与已进行的分析次数相同,不需再补做试验。

表 A.3　与国家标准方法比较——方法 A 举例数据

电量法(可替代方法) H_d/%					重量法(国家标准方法) H_d/%				两方法结果之差 d
分析次数	X_1	X_2	$\overline{X}_{ALT}$	重复测定值之差 W_i	1	2	$\overline{X}_{GB}$	重复测定之差 W_i	$\overline{X}_{ALT} - X_{GB}$
1	4.36	4.40	4.38	0.04	4.50	4.38	4.44	0.12	-0.06
2	3.22	3.14	3.18	0.08	3.30	3.21	3.26	0.09	-0.08
3	2.24	2.26	2.25	0.02	2.35	2.31	2.33	0.04	-0.08
4	3.28	3.42	3.35	0.14	3.29	3.33	3.31	0.04	0.04
5	5.21	5.29	5.25	0.08	5.33	5.27	5.30	0.06	-0.05
6	2.25	2.31	2.28	0.06	2.30	2.18	2.24	0.12	0.04
7	4.88	4.78	4.83	0.10	4.79	4.82	4.80	0.03	0.03
8	4.21	4.28	4.24	0.07	4.17	4.21	4.19	0.04	0.05
9	3.87	3.98	3.92	0.11	3.97	3.99	3.98	0.02	-0.06

电量法(可替代方法) H_d/%					重量法(国家标准方法) H_d/%				两方法结果之差 d
分析次数	X_1	X_2	$\overline{X}_{ALT}$	重复测定值之差 W_i	1	2	$\overline{X}_{GB}$	重复测定之差 W_i	$\overline{X}_{ALT} - X_{GB}$
10	2.93	2.83	2.88	0.10	2.78	2.86	2.82	0.08	0.06
11	4.10	4.02	4.06	0.08	4.10	4.06	4.08	0.04	-0.02
12	3.46	3.58	3.52	0.12	3.60	3.56	3.58	0.04	-0.06
13	4.65	4.61	4.63	0.04	4.70	4.65	4.68	0.05	-0.05
				$\Sigma W_i^2 = 0.0974$				$\Sigma W_i^2 = 0.0587$	$\overline{d} = -0.018$
									$S_d = 0.054$

A.2.1.2　准确度

根据平均差值 $\overline{d}$,差值的标准差 S_d,用式(10)计算统计量 t_c:

$$t_c = \frac{|\overline{d}| \times \sqrt{n}}{S_d} = \frac{0.018 \times \sqrt{13}}{0.054} = 1.202$$

由表 2 中查得 t_t($t_{0.05,12}$)值为 2.179,$t_c < t_t$,得出可替代方法没有 0.06(%)水平的偏倚存在的结论。

A.2.1.3　精密度

计算两次重复测定结果的差值 W_i(见表 A.3),并由式(12)分别计算两方法的重复测定方差:

$$S_{GB}^2 = \frac{\Sigma W_i^2}{2n} = \frac{0.0587}{2 \times 13} = 0.0023$$

$$S_{ALT}^2 = \frac{\Sigma W_i^2}{2n} = \frac{0.0974}{2 \times 13} = 0.0037$$

由式(8)计算 F_c:

$$F_c = \frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2} = \frac{0.0037}{0.0023} = 1.609$$

从表 3 中查得 F_t($F_{0.05,12}$)值为 2.69。因 $F_c < F_t$,得出可替代方法的精密度不比国家标准方法精密度差的结论。

A.2.2　方法 B

分别用可替代方法和国家标准方法,连续对 10 个常规分析样品各进行 2 次重复测定,结果列在表 A.4 中。

A.2.2.1　准确度

分别计算两方法重复测定平均值和两平均值之差(考虑正负号),计算差值的平均值 $\overline{d}$ 和标准差 S_d,结果列于表 A.4 中。

A.4　与国家标准方法比较——方法 B 举例

可替代方法(电量法) H_d/%					国家标准方法(重量法) H_d/%				两方法结果之差 d $\overline{X}_{ALT} - X_{GB}$
分析次数	X_1	X_2	$\overline{X}_{ALT}$	重复测定值之差 W_i	X_1	X_2	$\overline{X}_{GB}$	重复测定之差 W_i	
1	4.36	4.40	4.38	0.04	4.50	4.38	4.44	0.12	-0.06
2	3.22	3.14	3.18	0.08	3.30	3.21	3.26	0.09	-0.08
3	2.24	2.26	2.25	0.02	2.35	2.31	2.33	0.04	-0.08
4	3.28	3.42	3.35	0.14	3.29	3.33	3.31	0.04	0.04
5	5.21	5.29	5.25	0.08	5.33	5.27	5.30	0.06	-0.05
6	2.25	2.31	2.28	0.06	2.30	2.18	2.24	0.12	0.04
7	4.88	4.78	4.83	0.10	4.79	4.82	4.80	0.03	0.03
8	4.21	4.28	4.24	0.07	4.17	4.21	4.19	0.04	0.05
9	3.87	3.98	3.92	0.11	3.97	3.99	3.98	0.02	-0.06
10	2.93	2.83	2.88	0.10	2.78	2.86	2.82	0.08	0.06
				$\Sigma W_i^2 = 0.075$				$\Sigma W_i^2 = 0.053$	$d = -0.011$
									$S_d = 0.059$

由式(10)计算统计量 t_c:

$$t_c = \frac{|\overline{d}| \times \sqrt{n}}{S_d} = \frac{0.011 \times \sqrt{10}}{0.059} = 0.590$$

从表 2 中查得 $t_t(t_{0.05,9})$值为 2.262,$t_c < t_t$ 值,得出可替代方法没有偏倚的结论。

由式(11)计算 $\overline{d}$ 的置信限:

$$-0.011 \pm 2.262 \times 0.059/\sqrt{10} = -0.011 \pm 0.042$$

真实偏倚存在于 -0.053(%)和 0.031(%)之间。

A.2.2.2　精密度

分别计算两方法两次重复测定结果的差值 W_i(见表 A.4),并分别用式(12)计算两方法的方差:

$$S^2_{ALT} = \frac{0.075}{20} = 0.00375$$

$$S^2_{GB} = \frac{0.053}{20} = 0.00265$$

由式(8)计算 F_c：

$$F_c = \frac{S^2_{ALT}}{S^2_{GB}} = \frac{0.00375}{0.00265} = 1.415$$

从表 3 中查得 F_t($F_{0.05,9}$)值为 3.18。$F_c < F_t$，可替代方法的精密度不比国家标准方法精密度差。

煤的着火温度测定方法

GB/T 18511—2001

1　范　　围

本标准规定了煤的着火温度测定的方法提要、仪器设备、试验步骤和结果表述。

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构成为本标准的条文。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 474　煤样的制备方法(eqvISO 1988)

GB/T 633　化学试剂　亚硝酸钠

GB/T 6684　化学试剂　30%过氧化氢

3　术语和定义

下述术语和定义适用于本标准。

着火温度　ignition temperature

煤释放出足够的挥发分与周围大气形成可燃混合物的最低燃烧温度。

4　方法提要

将煤样与氧化剂(亚硝酸钠)按一定比例混合，放入着火温度测定装置或自动测定仪中，以一定的速度加热，到一定温度时，煤样突然燃烧。记录测量系统内空气体积突然膨胀或升温速度突然增加时的温度，作为煤的着火温度。

5　试　　剂

5.1　亚硝酸钠(GB/T 633)：分析纯。

5.2　过氧化氢(GB/T 6684)**:**质量分数为 30%。

6　仪器设备

6.1　**着火温度人工测定装置(见图** 1)。

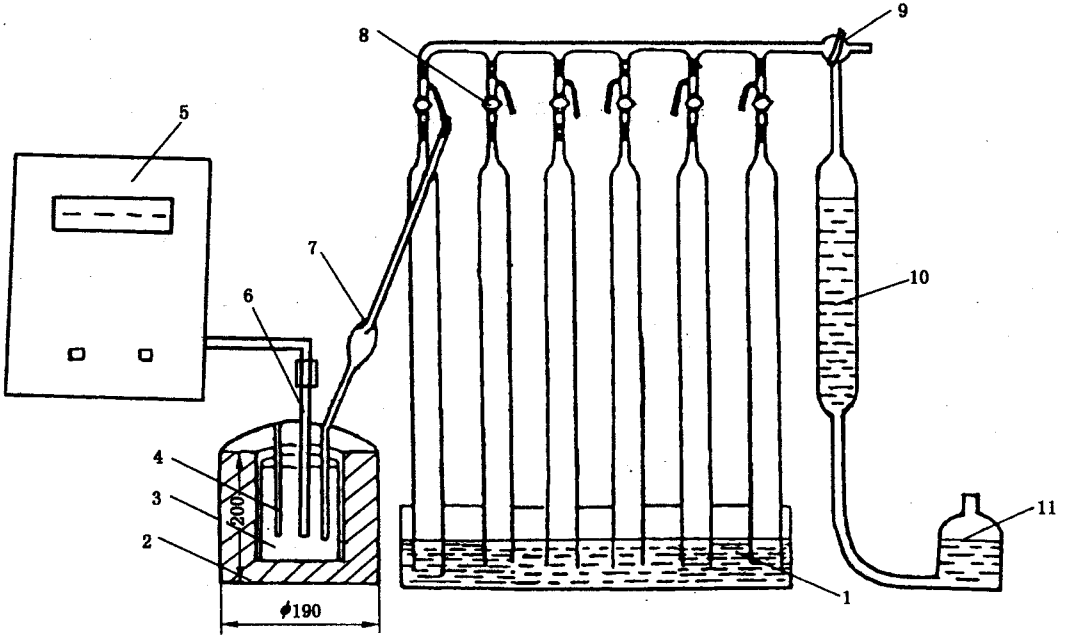


图 1　**着火温度人工测定装置**

1—**水槽**;2—**加热炉**;3—**铜加热体**;4—**试样管**;5—**温度测控仪**;6—**测温电偶**;
7—**缓冲球**;8—**三通**;9—**三通**;10—**量水管**;11—**水准瓶**

6.1.1　加热炉:圆形,能加热到 600℃。

6.1.2　铜加热体(见图 2)**:**7 孔。

6.1.3　温度测控仪:能在 100 ~ 500℃范围内控制升温速度为 4.5 ~ 5.0℃/min,测温精度 1℃。

6.1.4　试样管(见图 3)**:**耐热玻璃制。

6.1.5　缓冲球(见图 4)。

6.2　着火温度自动测定仪(见图 5)**:**主要由加热装置(包括加热炉和铜加热体)和控制测量系统组成。

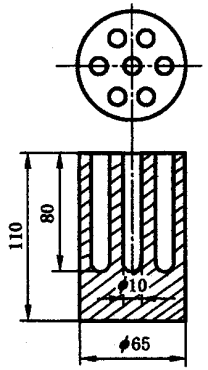


图 2　铜加热体

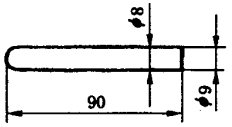


图 3　试样管

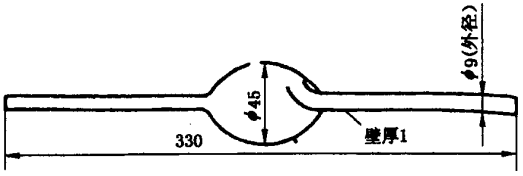


图 4　缓冲球

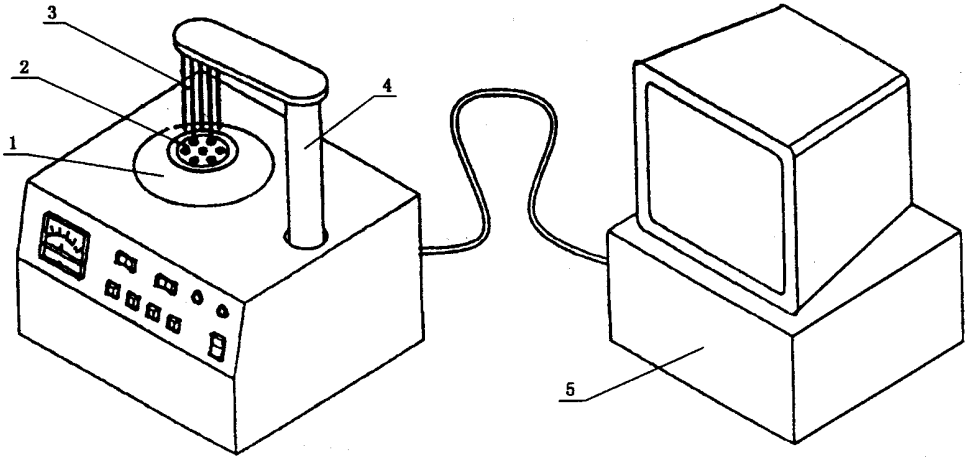


图 5　着火温度自动测定仪

1—加热炉；2—铜加热体；3—测温电偶；4—升降杆；5—控制测量系统

6.2.1　加热炉与铜加热体：同 6.1.1 和 6.1.2。

6.2.2　控制测量系统：能在 100～500℃范围内控制升温速度为 4.5～5.0℃/min，测温精度 1℃，能自动判断和记录煤的着火温度。

6.3　分析天平：感量 1mg。

6.4　玻璃称量瓶：直径约 40mm，高约 25mm，并带有严密的磨口盖。

6.5　玛瑙研钵。

6.6　真空干燥箱：能自动控制温度在 50～60℃，压力在 53kPa 以下。

6.7　鼓风干燥箱：能自动控温在 105～110℃。

6.8　干燥器：内装硅胶。

7　煤样和试剂处理

7.1　按 GB 474 将煤样制成粒度小于 0.2mm 的一般分析煤样。

7.2　煤样处理

7.2.1　原样

将煤样置于温度为 55～60℃、压力为 53kPa 的真空干燥箱中干燥 2h，取出放入干燥器中。

7.2.2　氧化样

煤样用过氧化氢处理：在称量瓶中放 0.5～1.0g 煤样，用滴管滴入过氧化氢溶液（每克煤约加 0.5mL），用玻璃棒搅匀，盖上盖，在暗处放置 24h；打开盖在日光或白炽灯下照射 2h，然后按 7.2.1 干燥样品。

7.3　试剂处理

将亚硝酸钠放在称量瓶中，在 105～110℃的干燥箱中干燥 1h，取出冷却并保存在干燥器中。

8　试验步骤

8.1　人工测定法

8.1.1　称取已干燥的原样或氧化样（0.1±0.01）g 放入玛瑙研钵中，加入经干燥过的亚硝酸钠（0.075±0.001）g，轻轻研磨 1～2min，使煤样与亚硝酸钠混合均匀。

8.1.2　按图 1 所示连接装置各部分。

8.1.3　把铜加热体放入低于 100℃的加热炉内。

8.1.4　将混匀后的试样小心倒入试样管中，试样管与缓冲球连接，然后放入铜加热体

中。插入测温电偶。

8.1.5　测定装置气密性检查：旋转测定装置储水管上的三通，使储水管与大气接通，向上移动水准瓶使水充满储水管。然后向下移动水准瓶使水槽内的水进入量水管到一定水平，随即扭转量水管上的三通使量水管与缓冲球相通。如果量水管水位下降一定距离后即停止，即证明气密良好，否则表明漏气，须检查原因予以纠正。

8.1.6　移动水准瓶，使量水管充满水，并使水准瓶水面与储水管水面保持水平位置。关闭量水管上的三通。

8.1.7　接通加热炉电源，开始升温，并控制升温速度为 4.5 ~ 5.0℃/min，待升温至 100℃时，每 5min 记录一次温度，到 250℃时旋转量水管上的三通，使量水管与缓冲球接通，随时观测量水管水位，当其突然下降时，记录相应的温度。

8.1.8　测出每个试样的着火温度后，切断电源，取出测温电偶、试样管和铜加热体。

8.2　自动测定法

8.2.1　按 8.1.1 所述称取和混匀试样。

8.2.2　将混匀后的试样小心倒入试样管中，将试样管放入铜加热体四周的圆孔中，并将铜加热体放入测定仪的加热炉中。

8.2.3　启动电源，按照仪器说明书的操作步骤进行试验。

8.2.4　试验结束后，取出铜加热体和试样管。

8.2.5　记录试验结果。

9　结果表述

煤的着火温度以摄氏度(℃)表示。

每个煤样分别用原样和氧化样各进行两次重复测定，取重复测定的算术平均值修约到整数报出。

10　精 密 度

重复性限：

原样和氧化样的两次重复测定值的差值不得超过 6℃。

商品煤质量抽查和验收方法

GB/T 18666—2002

1　范　　围

本标准规定了商品煤质量抽查方法和验收方法。

本标准适用于商品煤质量监督检查和验收检验。

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构成为本标准的条款。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 211　煤中全水分的测定方法

GB/T 212　煤的工业分析方法（eqvISO 1171）

GB/T 213　煤的发热量测定方法（eqvISO 1928）

GB/T 214　煤中全硫的测定方法（eqvISO 334、ISO 351）

GB 474—1996　煤样的制备方法（eqvISO 1988：1975）

GB 475—1996　商品煤样采取方法（eqvISO 1988：1975）

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本标准：

3.1　检验值　inspected value

检验单位按国家标准方法对被检验批煤进行采样、制样和化验所得的煤炭质量指标值。

3.2　报告值　reported values

被检验单位出具的被检验批煤的质量指标值，包括被检验单位的测定值或贸易合同约定值、产品标准（或规格）规定值。

3.3　质量指标允许差　tolerance of quality parameter

被检验单位对一批煤的某一质量指标的报告值和检验单位对同一批煤的同一质量指标的检验值的差值在规定概率下的极限值。

3.4　采样基数　base for sampling

抽查或验收时，实施采样的批煤量。

4　商品煤质量抽查方法

4.1　方法提要

煤炭质量抽查单位从被抽查批煤中采取一个或数个总样，然后进行制样和有关项目测定，以被抽查单位的报告值(3.2)与抽查单位的检验值(3.1)进行比较，对被抽查批煤的质量进行评定。

4.2　检验项目

4.2.1　原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤)：

检验发热量(或灰分)和全硫。

4.2.2　冶炼用精煤：

检验全水分、灰分和全硫。

4.3　煤样的采取、制备和化验

4.3.1　采样、制样和化验人员

采样、制样和化验人员应经过专门的煤炭采样、制样和化验技术培训，并持有有效的操作证书或岗位合格证书。

4.3.2　煤样的采取

4.3.2.1　采样机械

应符合以下要求：

a)采样器开口尺寸应不小于被采样煤最大粒度的 2.5 倍；

b)移动煤流采样器应能截取一煤流全断面作为一子样 静止煤采样器采取的子样质量应符合 GB 475—1996 的要求；

c)经有资格的部门鉴定采样无系统误差、精密度达到 GB 475—1996 要求。

4.3.2.2　采样地点

煤样应从被抽查单位销售或待销煤炭中，在移动煤流或火车、汽车载煤中采取，一般不直接在煤堆和轮船载煤中采取，而应在堆(装)煤和卸煤过程中、从转运煤流或小型转运工具如汽车载煤中采取。在特殊情况下，可从煤堆上分层采取，也可从高度小于 2m 的煤堆上直接采取。

4.3.2.3　采样基数

抽查煤样的采样基数一般为 1000t 或一个发运批量。在采样基数小于 1000t 时，至少应为一个作业班的生产、堆存或运输量。在用被抽查单位的测定值进行质量评定时，抽查单位和被抽查单位的采样单元应相同。

4.3.2.4　采样方法

4.3.2.4.1　煤样按 GB 475—1996 规定采取。当采样基数小于和等于 1000t 时，采取 1 个总样；大于 1000t 时，可采取 1 个或多个总样。

4.3.2.4.2　总样的子样分布除遵守 GB 475—1996 的有关规定外还应遵守以下原则：

a)在火车顶部采取原煤和筛选煤煤样时，抽查煤样和非抽查煤样的子样应分布在不同的对角线、不同的垂直平分线上或错开的小方块中，并将可能重合的采样点在最近的距离内错开；采取洗煤(包括洗精煤和其他洗煤)煤样时，子样的起始位置应随机错开。

b)在汽车顶部采样时，根据每车子样数目，按 a)条所述方法将抽查煤样和非抽查煤样的子样错开。

4.3.2.4.3　采样应由抽查单位两名以上人员进行，并参照附录 A(资料性附录)作好记录。

4.3.3　煤样的制备

4.3.3.1　煤样按 GB 474—1996 和有关测定方法规定的粒度进行制备。

4.3.3.2　煤样缩分一般应使用二分器，煤样粒度过大或煤样过湿时，可用堆锥四分法进行缩分。

4.3.3.3　全水分煤样在一般分析煤样的制备过程中抽取。制样过程中应避免水分损失。

4.3.3.4　煤样可在采样后就地制成实验室煤样、带回抽查单位进一步制成分析用煤样。

4.3.4　煤样的化验

4.3.4.1　全水分按 GB/T 211 测定。

4.3.4.2　一般分析煤样的水分和灰分按 GB/T 212 测定。

4.3.4.3　发热量按 GB/T 213 测定。

4.3.4.4　全硫按 GB/T 214 测定。

4.4　煤炭质量的评定

4.4.1　质量评定指标

4.4.1.1　原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤)，以干基高位发热量(或干基灰分)和干基全硫作为质量评定指标。

4.4.1.2　冶炼用精煤，以全水分、干基灰分和干基全硫作为质量评定指标。

4.4.2　质量评定指标允许差

商品煤质量抽查的各项质量评定指标允许差如表 1、表 2 和表 3 所示。

4.4.3　质量评定

4.4.3.1　单项质量指标评定

4.4.3.1.1　按被抽查单位报告的测定值计价的商品煤的单项质量指标评定：被抽查单位的报告值和抽查单位的检验值的差值，满足下述条件时，该项质量指标评为合格；否则评为不合格。

a）灰分（A_d）

（报告值 - 检验值）≥表 1 规定值

b）发热量（$Q_{gr,d}$）

（报告值 - 检验值）≤表 1 规定值

c）全水分（M_t）

（报告值 - 检验值）≥表 2 规定值

d）全硫（$S_{t,d}$）

（报告值 - 检验值）≥表 3 规定值

表 1　灰分和发热量允许差

煤的品种	灰分（以检验值计）A_d/%	允许差（报告值 - 检验值）	
		ΔA_d/%	$\Delta Q_{gr.d}$/(MJ/kg)
原煤和筛选煤	> 20.00 ~ 40.00	- 2.82	+ 1.12
	10.00 ~ 20.00	- 0.141 A_d	+ 0.056 A_d
	< 10.00	- 1.41	+ 0.56
非冶炼用精煤	—	- 1.13	按原煤、筛选煤计
其他洗煤	—	- 2.12	
冶炼用精煤	—	- 1.11	—

注 1：ΔA_d 为灰分（干基）允许差。

注 2：$\Delta Q_{gr.d}$ 为发热量（干基高位）允许差

表 2　全水分允许差

煤的品种	允许差（报告值 - 检验值）/%
冶炼用精煤	- 1.1

表 3　全硫允许差

煤的品种	全硫(以检验值计) $S_{t,d}$/%	允许差(报告值 - 检验值)/%
冶炼用精煤	<1.00 ≥1.00	-0.16 $-0.16S_{t,d}$
其他煤	<1.00 1.00~2.00 >2.00~3.00	-0.17 $-0.17S_{t,d}$ -0.34

4.4.3.1.2　按贸易合同约定值或产品标准(或规格)规定值计价的商品煤的单项质量指标评定：以被抽查单位报告的合同约定值或产品标准(或规格)规定值和抽查单位的检验值、按 4.4.3.1.1 规定进行评定，但各项指标的实际允许差按式(1)修正：

$$T = T_0/\sqrt{2} \tag{1}$$

式中　T——实际允许差，%或 MJ/kg；

T_0——表 1、表 2 和表 3 规定的允许差，%或 MJ/kg。

注 1：当合同约定值或产品标准(或规格)规定值为一数值范围时，全水分、灰分和全硫取约定值或规定值的上限值为被抽查单位报告值，发热量取下值为报告值。

4.4.3.2　批煤质量评定

4.4.3.2.1　原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤)：以灰分计价者，干基灰分和干基全硫都合格，该批煤质量评为合格；否则该批煤质量评为不合格。以发热量计价者，干基高位发热量和干基全硫都合格，该批煤质量评为合格，否则该批煤质量评为不合格。

4.4.3.2.2　冶炼用精煤：全水分、灰分和全硫三项都合格，该批煤质量评为合格，否则该批煤质量评为不合格。

4.5　抽查报告

抽查报告至少应包括以下主要内容：

a)抽查单位名称、地址；

b)被抽查单位名称、地址；

c)采样时间、地点、气候状况和人员；

d)抽查产品品种、规格和数量；

e)样品数量，包括总样数量和质量、子样数量和质量；

f)测定项目和依据标准；

g)试验数据；

h)质量评定结论；

i)主要检验人员、审查人员、批准人员。

5　商品煤质量验收方法

5.1　方法提要

由买受方从收到的、出卖方发给的一批煤中采取一个或数个总样，然后进行制样和有关项目测定，以出卖方的报告值和买受方的检验值进行比较，对该批煤质量进行评定。

5.2　检验项目

5.2.1　原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤)：

检验发热量(或灰分)和全硫。

5.2.2　冶炼用精煤：

检验灰分和全硫。

5.3　煤样的采取、制备和化验

5.3.1　采样、制样和化验人员

同 4.3.1。

5.3.2　煤样的采取

5.3.2.1　采样机械

同 4.3.2.1。

5.3.2.2　采样地点

煤样应从买受方收到的批煤中，在落地之前，在运输工具如皮带、火车、汽车以及轮船卸煤用的皮带、汽车或其他小型运输工具载煤中采取。在特殊情况下，也可从驳船载煤中采取。在发生质量纠纷的情况下，应从单独堆放的煤堆中，用迁移煤堆并在迁移过程中采样的方式采取。

5.3.2.3　采样基数

验收煤样的采样基数应为买受方收到的、出卖方发给的整批煤量(包括分数次或数日抵达买受方的同一批煤炭)。

5.3.2.4　采样方法

5.3.2.4.1　煤样按 GB 475—1996 规定采取。当采样基数小于和等于 1000t 时，采取 1 个总样；大于 1000t 时，可采取 1 个或数个总样。

5.3.2.4.2　总样的子样分布除遵守 GB 475—1996 的有关规定外，还应尽量遵守以下原则：

a)在火车顶部采取原煤和筛选煤煤样时,买受方采样和出卖方采样的子样应分布在不同的对角线、不同的垂直平分线上或错开的小方块中,并将可能重合的采样点在最近的距离内错开 采取洗煤(包括洗精煤和其他洗煤)煤样时,子样的起始位置应随机错开。

b)在汽车顶部采样时,根据每车子样数目、按 a)条所述方法将买受方采样和出卖方采样的子样错开。

5.3.2.4.3　采样应由验收单位两名以上人员进行,并参照附录 A(资料性附录)作好记录。

5.3.3　煤样的制备

5.3.3.1　煤样按 GB 474—1996 和有关测定方法规定的粒度进行制备。

5.3.3.2　煤样缩分一般应使用二分器,煤样粒度过大或煤样过湿时,可用堆锥四分法进行缩分。

5.3.3.3　煤样可在采样后就地制成实验室煤样,带回验收单位进一步制成分析用煤样。

5.3.4　煤样的化验

5.3.4.1　一般分析煤样的水分和灰分按 GB/T 212 测定。

5.3.4.2　发热量按 GB/T 213 测定。

5.3.4.3　全硫按 GB/T 214 测定。

5.4　煤炭质量的评定

5.4.1　质量评定指标

5.4.1.1　原煤、筛选煤和其他洗煤(包括非冶炼用精煤),以干基高位发热量(或干基灰分)和干基全硫作为质量评定指标。

5.4.1.2　冶炼用精煤,以干基灰分和干基全硫作为质量评定指标。

5.4.2　质量评定指标允许差

商品煤质量验收的各项质量评定指标允许差如表 1 和表 3 所示。

5.4.3　质量评定

5.4.3.1　单项质量指标评定

5.4.3.1.1　出卖方提供测定值的商品煤的单项质量指标评定 :当买受方和出卖方分别对同一批煤采样、制样和化验时,如出卖方的报告值(测定值)和买受方的检验值的差值满足下述条件,则该项质量指标评为合格 ;否则评为不合格。

a)灰分(A_d)

(报告值 - 检验值)≥表 1 规定值

b)发热量($Q_{gr,d}$)

（报告值 – 检验值）≤表 1 规定值

c）全硫（$S_{t,d}$）

（报告值 – 检验值）≥表 3 规定值

5.4.3.1.2　有贸易合同约定值或产品标准（或规格）规定值的商品煤质量指标评定：以合同约定值或产品标准（或规格）规定值和买受方检验值、按 5.4.3.1.1 规定进行评定，但各项指标的实际允许差按式（1）修正。

5.4.3.1.3　既有出卖方的测定值、又有贸易合同约定值或产品标准（或规格）规定值的商品煤的单项质量指标，应分别按 5.4.3.1.1 和 5.4.3.1.2 进行评定。

注：当合同约定值或产品标准（或规格）规定值为一数值范围时，灰分和全硫取合同约定值或规定值的上限值为出卖方报告值，发热量取下限值为报告值。

5.4.3.2　批煤质量评定

5.4.3.2.1　原煤、筛选煤和其他洗煤（包括非冶炼用精煤）：以灰分计价者，干基灰分和干基全硫都合格，该批煤质量评为合格；否则该批煤质量评为不合格。以发热量计价者，干基高位发热量和干基全硫都合格，该批煤质量评为合格；否则该批煤质量评为不合格。

5.4.3.2.2　冶炼用精煤：干基灰分和干基全硫都合格，该批煤质量评为合格；否则该批煤质量评为不合格。

5.4.3.3　批煤质量争议解决方法

当买受方的检验值和出卖方的报告值不一致（二者的差值超过 5.4.3.1.1 或 5.4.3.1.2 规定的允许差）并发生争议时，先协商解决，如协商不一致，应改用下述两种方法之一进行验收检验，在此情况下，买受方应将收到的该批煤单独存放。

a）双方共同对买受方收到的批煤进行采样、制样和化验，并以共同检验结果进行验收。

b）双方请共同认可的第三公正方对买受方收到的批煤进行采样、制样和化验并以此检验结果进行验收。

5.4.4　其他

除 5.2 规定的检验项目外，贸易双方也可根据有关工业用煤技术条件约定其他检验项目，并按合同规定进行质量评定。

5.5　验收报告

验收报告至少应包括以下主要内容：

a）买受方名称、地址；

b）出卖方名称、地址；

c）检验实验室名称、地址；

d)采样时间、地点、气候状况和人员；

e)产品名称、规格和数量；

f)样品数量,包括总样数量和质量,子样数量和质量；

g)测定项目和依据标准；

h)试验数据；

i)质量评定结论；

j)主要检验人员、审查人员、批准人员。

附 录 A
(资料性附录)
采样记录

编号：　　执行标准：GB 475；GB 474；GB/T ×××

被采样单位：　　采样时间：　　气候状况：

采样地点：　　(煤流、火车、汽车、煤堆、船舶)

煤(品)种：　　批号：　　批量/t：　　粒度/mm：

采样单元数/个：　　采样单元号：　　采样单元/t：

子样质量/kg：　　子样数目/个：　　总样质量/kg：

子样采取部位：表面；0.2m 以下；0.4m 以下；煤流上；煤流落头

子样分布方式：

制样设备：　　缩分方式：

煤样粒度/mm：　　煤样质量/kg：

其他：如车皮号、煤堆草图及子样布置等

采样人员(签字)：　　被抽样方代表(签字)：

编号：　　煤检　　(　　)号

被采样单位：

煤(品)种：　　**煤样质量/kg：**

采样地点：　　**采样时间：**

煤样粒度/mm：

采样人员(签字)：

烟煤相对氧化度测定方法

GB/T 19224—2003

1　范　　围

本标准规定了根据烟煤碱抽提溶液的色度来测定烟煤相对氧化度的方法提要、试剂和材料、仪器设备、测定步骤、结果计算及方法的精密度等。

本标准适用于炼焦用烟煤。

本标准仅适用于测定自然条件下氧化的炼焦用烟煤的氧化度。

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 474　煤样的制备方法（GB/T 474—1996，eqvIS01988：1975）

3　方法提要

一定量的烟煤用氢氧化钠溶液抽提氧化后产生的腐植酸。对碱抽提液进行比色测定，根据溶液的透光率确定煤的相对氧化度。

4　试剂和材料

4.1　氢氧化钠溶液：$c(NaOH) = 1mol/L$，称取氢氧化钠（GB/T 629）40g，溶于水并稀释至1000mL。

4.2　滤纸：中速定性滤纸。

5　仪器设备

5.1　分光光度计：波长范围340nm～900nm。

5.2　比色皿：10mm。

5.3　电热板：温度可调。

5.4　分析天平：感量 0.001g。

5.5　温度计：温度范围 0℃～100℃，分度值 0.5℃。

5.6　计时器：秒表。

5.7　量筒：100mL。

5.8　烧杯：400mL。

6　试验准备

按 GB 474 规定将煤样制成粒度小于 3mm 的空气干燥煤样，置于干燥的试样瓶中备用。

7　测定步骤

7.1　称取粒度小于 3mm 的空气干燥煤样(1 ± 0.01)g，称准至 0.002g，将其转移到烧杯中。量取 100mL 氢氧化钠溶液，先用少许润湿煤样，然后将剩余的溶液沿烧杯壁倒入烧杯中。

7.2　将烧杯放在预先升温的电热板上，烧杯内放置一支温度计，在 3min～4min 内将溶液加热至 98℃，关闭电热板，用余热保持溶液沸腾 3min。每隔 1min 搅动溶液一次，每次至少 5s。

7.3　将烧杯从电热板上取下，在空气中冷却 30min。

7.4　用双层中速定性滤纸(4.2)干过滤溶液，滤液收集在 100mL 量筒中。过滤后用蒸馏水将溶液体积稀释至 80mL，并用玻璃棒搅拌均匀。若烧杯内残留煤样不必冲洗。

7.5　量取氢氧化钠溶液 100mL，倒入烧杯中，不加煤样，按 7.2～7.4 步骤制备空白溶液。

7.6　预先打开分光光度计，将波长调到 520nm，稳定 30min。使用 10mm 比色皿，以空白溶液为参比，测定滤液的吸光度。

8　结果表达和计算

烟煤相对氧化度用 17mm 光路下的透光率 T_{17}(%)表示。

$$T_{17} = 10^{-A_{17}} \times 100 \tag{1}$$

$$A_{17} = 1.7 \times A_{10} \tag{2}$$

式中　T_{17}——17mm 光路时的透光率；

A_{17}——17mm 光路时溶液的吸光度；

A_{10}——10mm 光路时溶液的吸光度；

1.7——10mm 和 17mm 光路下的吸光度转换系数。

9　方法的精密度

烟煤相对氧化度测定方法的精密度如表 1 规定。

表 1

重复性限(T_{17})/%	再现性临界差(T_{17})/%
3.0	7.6

附 录 A
（资料性附录）
试验结果说明

本试验方法所得结果对冶金用煤的选择有一定的指导意义，表 A.1 给出了各种试验结果的应用含义。

表 A1

透光率 T_{17}/%	结果说明
> 90	煤未氧化，适用于炼焦。
80 ~ 90	煤可能已氧化，如用于炼焦，应对煤的进一步氧化程度进行严密监测。
< 80	煤已经氧化，这种煤可能引起焦炭质量变差和炼焦操作问题。

煤中铜、钴、镍、锌的测定方法

GB/T 19225—2003

1　范　　围

本标准规定了测定煤中铜、钴、镍、锌的方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算及方法精密度。

本标准适用于煤和焦炭。

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。凡是注明日期的引用文件，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。凡是不注明日期的引用文件，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　方法提要

煤样灰化后，用氢氟酸－高氯酸分解，用原子吸收法测定其中的铜、钴、镍、锌的含量。

4　试剂和材料

4.1　氢氟酸(GB 620)：40%以上。

4.2　高氯酸(GB 623)：70.0%～72.0%以上。

4.3　硝酸(GB 626)溶液：体积比为 1＋1。

4.4　硝酸(GB 626)溶液：体积分数为 2%。

4.5　硝酸(GB 626)溶液：体积分数为 1%。

4.6　盐酸(GB 622)溶液：体积比为 1＋1。

4.7　盐酸(GB 622)溶液：体积分数为 1%。

4.8　铜标准储备溶液：1mg/mL。

溶解 1.0000g(称准至 0.0002g)高纯金属铜(质量分数 99.99%)于少量硝酸溶液(4.3)中。用硝酸溶液(4.5)稀释至 1000mL。

4.9　钴标准储备溶液:1mg/mL。

溶解 1.0000g(称准至 0.0002g)高纯金属钴(质量分数 99.99%)于少量盐酸溶液(4.6)中,用盐酸溶液(4.7)稀释至 1000mL。

4.10　镍标准储备溶液:1mg/mL。

溶解 1.0000g(称准至 0.0002g)高纯金属镍(质量分数 99.99%)于少量硝酸溶液(4.3)中,用硝酸溶液(4.5)稀释至 1000mL。

4.11　锌标准储备溶液:1mg/mL。

溶解 1.0000g(称准至 0.0002g)高纯金属锌(质量分数 99.99%)于少量盐酸溶液(4.6)中,用盐酸溶液(4.7)稀释至 1000mL。

4.12　铜、钴、镍、锌混合标准工作溶液:各 20μg/mL。

准确吸取铜标准储备溶液(4.8)、钴标准储备溶液(4.9)、镍标准储备溶液(4.10)和锌标准储备溶液(4.11)各 10mL 于 500mL 容量瓶中,用硝酸溶液(4.4)稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中储存备用。

注:钢、钴、镍、锌标准储备液也可使用市售有证标准物质。

4.13　聚四氟乙烯坩埚:30mL。

5　仪器设备

5.1　原子吸收分光光度计:带背景扣除装置。

5.2　光源:铜、钴、镍、锌元素空心阴极灯。

5.3　分析天平:感量 0.1mg。

5.4　电热板:温度可调。

5.5　马弗炉:带有调温装置和烟囱,能保持温度 500℃ ± 10℃。

6　试验步骤

6.1　待测样品溶液的制备

6.1.1　准确称取空气干燥煤样 2g ± 0.1g(称准至 0.0002g)于灰皿中,铺平,放入马弗炉中,由室温逐步加热到约 500℃,在此温度下灼烧至没有含碳物为止(至少 4h)。

注:煤样灰分不小于 30%时称取 1g。

6.1.2　将灰样(6.1.1)全部转入聚四氟乙烯坩埚(4.13)中,用水润湿,加高氯酸(4.2) 4mL、氢氟酸(4.1)10mL,置于电热板(5.4)上缓缓加热,蒸至近干。取下坩埚,稍冷后用

少量水将坩埚内壁的水珠冲下，再加氢氟酸 10mL，继续在电热板上加热至白烟冒尽。取下坩埚，稍冷，加硝酸溶液(4.3)10mL、水 10mL，放在电热板上加热至近沸并保持 20min。取下坩埚，用热水将坩埚中溶液转入 100mL 容量瓶中，冷至室温，用水稀至刻度，摇匀。即为样品溶液。

6.2　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，样品空白溶液的制备除不加样品外，其余操作同 6.1.2。

6.3　铜、钴、镍、锌标准系列溶液的制备

取 6 个 100mL 容量瓶分别加入铜、钴、镍、锌混合标准工作溶液(4.12)0mL，1.0mL，2.0mL，3.0mL，4.0mL，5.0mL，及硝酸溶液(4.3)4mL，用水稀释至刻度，摇匀。

6.4　测定

6.4.1　仪器工作条件的确定 除表 1 所规定的各元素的分析线和所使用的火焰气体外，仪器的其他参数——灯电流、通带宽度、燃烧器高度及燃气与助燃气流量等，应通过试验调至最佳值。

表 1　各元素的分析线和所使用的火焰气体

元　素	分析线	火焰气体
Cu	324.8nm	乙炔 - 空气
Co	Z40.7nm	乙炔 - 空气
Ni	232.0nm	乙炔 - 空气
Zn	213.9nm	乙炔 - 空气

6.4.2　工作曲线的绘制 在 6.4.1 确定的仪器工作条件下，以标准空白溶液调零，测定标准系列溶液中各待测元素的吸光度，以各待测元素的浓度(μg/mL)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制各待测元素的工作曲线。

6.4.3　样品测定 在 6.4.1 确定的仪器工作条件下，以样品空白溶液调零，测定待测样品溶液(6.1.2)中各元素的吸光度，然后从工作曲线上查出各元素的浓度。

7　结果计算

空气干燥煤样中铜、钴、镍、锌的质量分数 X_{ad}(μg/g)为：

$$X_{ad} = 100c/m \tag{1}$$

式中　c——从工作曲线上查得的各测定元素的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

m——样品质量，单位为克(g)；

100——样品溶液总体积，单位为毫升(mL)。

计算结果按 GB/T 483 修约规则，铜、镍、锌修约至个位，钴修约至小数后一位，取两次重复测定的平均值报出。

8　方法精密度

煤中铜、钴、镍、锌测定结果的精密度如表 2 规定。

表 2　煤中铜、钴、镍、锌测定结果的精密度

元　素	含量/(μg/g)	重复性限/(μ8/g)	再现性临界差/(μg/g)
Cu	< 50	2	3
Co	< 50	0.5	—
Ni	< 5	1	3
	5 ~ 30	3	9
Zn	< 50	3	4
	50 ~ 100	8	17

9　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。

煤中钒的测定方法

GB/T 19226—2003

1　范　　围

本标准规定了煤中钒测定的方法提要、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算和方法的精密度。

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 483　煤炭分析试验方法一般规定

3　方法提要

煤样灰化，然后用碱熔融、沸水浸取。浸取液中加掩蔽剂以消除干扰元素的影响。在磷酸介质中，五价钒与 2－（5－溴－2－吡啶偶氮）－5－二乙胺基苯酚（Br－PADAP）和过氧化氢形成有色的三元络合物，然后进行光度测量，求得钒含量。

4　试剂和材料

4.1　过氧化钠 粒状。

4.2　氢氧化钠（GB 629） 粒状。

4.3　氢氧化钠溶液：$c(NaOH) = 1mol/L$。

称取 40g 氢氧化钠，溶于 1L 水中。

4.4　硫酸溶液：$c(1/2H_2SO_4) = 1mol/L$。

吸取 27.8mL 浓硫酸（GB 625）慢慢加入一定量的水中并不停搅拌，冷却至室温后，稀释至 1L。

4.5　硫酸溶液：体积比为 1 + 6。

将 10mL 浓硫酸慢慢加入 60mL 的水中并不停搅拌，冷却至室温后，装瓶备用。

4.6　混合掩蔽剂：

称取 2.5g 1.2 – 环己二胺四乙酸（CYDTA），用少量氢氧化钠溶液（4.3）溶解，加 5g 氟化钠（GB 1264）、25g 焦磷酸钠（GB 3107），用水溶解并稀释至 500mL，储于塑料瓶中。

4.7　缓冲溶液：pH = 1.7。

称取 110g 磷酸氢二钠（GB 1263）溶于水中，加 100mL 磷酸（GB 282），用水稀释至 1L。

磷酸应进行如下预处理：取一定量的磷酸，加热至冒泡，滴加 3.2g/L 的高锰酸钾（GB 643）溶液至溶液呈稳定微红色，装瓶备用。

4.8　Br – PADAP 乙醇溶液：0.5g/L。

称取 0.25g 2 –（5 – 溴 – 2 – 吡啶偶氮）– 5 – 二乙胺基苯酚（Br – PADAP）溶于 500mL 无水乙醇（GB 678）中。

4.9　过氧化氢溶液：体积分数 3%。

取 3mL 过氧化氢（GB 6684），加 97mL 水，现配现用。

4.10　五氧化二钒标准溶液储备液：100μg/mL。

称取经 400℃ ~ 500℃煅烧 2h 的五氧化二钒（HG 3485）0.1000g（称准至 0.0002g），加入 10mL 氢氧化钠溶液（4.3）溶解，然后用 10mL 硫酸溶液（4.4）中和并过量 5mL，将溶液移入 1L 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀放置备用。

4.11　五氧化二钒标准工作溶液：10μg/mL。

吸取上述溶液 50.0mL 于 500mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，摇匀。

4.12　对硝基苯酚指示剂：1g/L 乙醇溶液。

4.13　定性滤纸：中速。

5　仪器和设备

5.1　马弗炉：能控温在（600 ± 10）℃和（650 ± 10）℃，通风良好。

5.2　分光光度计。

5.3　刚玉坩埚：容量 25mL ~ 30mL。

5.4　分析天平：感量 0.1mg。

5.5　容量瓶：50mL 和 100mL。

5.6　烧杯：250mL。

5.7　移液管：单刻度，1mL、2mL、3mL、5mL、10mL。

5.8　电炉：1000W，温度可调。

6　测定步骤

6.1　工作曲线的绘制

6.1.1　分别用移液管(5.7)吸取 0mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL 和 5.0mL 五氧化二钒标准工作溶液(4.11)，于 50mL 容量瓶中，加 5mL 混合掩蔽剂(4.6)、2 滴对硝基苯酚指示剂(4.12)，用硫酸溶液(4.5)调到溶液由黄色变为无色。

6.1.2　加 10mL 缓冲溶液(4.7)、2mLBr－PADAP 乙醇溶液(4.8)，摇匀，再加 1mL 过氧化氢溶液(4.9)，加水稀释到刻度，摇匀，放置 60min。

6.1.3　在分光光度计上，用 10mm 比色皿于 600nm 波长下，以标准空白溶液为参比，测量各标准溶液的吸光度。

6.1.4　以五氧化二钒含量(μg)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

6.2　煤样测定

6.2.1　煤样的灰化

准确称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥煤样 1g(称准至 0.0002g)于坩埚(5.3)中，放入马弗炉(5.1)，由室温逐渐加热至(600 ± 10)℃，并在此温度下灼烧至少 1h，直至无黑色炭粒，取出坩埚并冷却至室温。

注：可根据钒的含量适当增减称样量。

6.2.2　灰样的处理

在盛有灰样的刚玉坩埚中加入 4g 氢氧化钠(4.2)和 1g 过氧化钠(4.1)，放入马弗炉中，在保证熔样不飞溅和不溢出的情况下，由室温逐渐加热到(650 ± 10)℃，在此温度下熔融 10min～15min，取出坩埚并冷却至室温。

将坩埚放入烧杯(5.6)中，加 50mL～60mL 沸水，于电炉(5.8)上煮沸 1min～2min。取下烧杯，用热水洗涤坩埚。将溶液移入 100mL 容量瓶(5.5)中，冷却至室温，用水稀释到刻度，摇匀，静置过夜或用定性滤纸(4.13)干过滤。

注：干过滤是指所用的仪器和材料(如漏斗、烧杯和滤纸等)均为干燥和洁净时的过滤。

6.2.3　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 6.2.2，只是不加灰样。

6.2.4　测定

准确吸取样品上部清液或滤液 10mL 及样品空白溶液(6.2.3)10mL，分别放入 50mL 容量瓶中，加 5mL 混合掩蔽剂，2 滴对硝基苯酚指示剂，用硫酸溶液(4.5)小心调到

黄色变为无色。按 6.1.2 和 6.1.3 但以样品空白溶液为参比，测定样品溶液的吸光度。从工作曲线上查得样品溶液中五氧化二钒的含量（μg）。

注：可根据试样总溶液中钒含量适当增减吸液量。

7　结果计算

空气干燥煤样中钒的质量分数 V_{ad}（μg/g）按公式（1）计算：

$$V_{ad} = \frac{m_1}{m} \times \frac{100}{V} \times 0.56 \quad (1)$$

式中　m_1——从工作曲线上查得的样品溶液中五氧化二钒的含量，单位为微克（μg）；

m——空气干燥煤样的质量，单位为克（g），

V——从 100mL 试样溶液中分取的溶液体积，单位为毫升（mL）；

0.56——由五氧化二钒换算成钒的因子。

计算结果按 GB/T 483 中的规则修约至小数点后 1 位，取重复测定结果的平均值修约到个位报出。

8　方法精密度

煤中钒测定结果的精密度如表 1 规定：

表 1　煤中钒测定结果的精密度

钒含量/（μg/g）	重复性限（V_{ad}）	再现性临界差（V_d）
≤200	6μg/g	20μg/g
>200	5%（相对）	15%（相对）

9　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。

煤和焦炭中氮的测定方法
半微量蒸汽法

GB/T 19227—2003

1　范　　围

本标准规定了半微量蒸汽法测定煤和焦炭中氮含量的方法原理、试剂和材料、仪器设备、试验准备、测定步骤、结果计算及精密度等。

本标准适用于无烟煤、烟煤和焦炭。

2　方法原理

一定量的煤或焦炭试样，在有氧化铝作为催化剂和疏松剂的条件下，于1050℃下通入水蒸气，试样中的氮及其化合物全部还原成氨。生成的氨经过氢氧化钠溶液蒸馏，用饱和硼酸溶液吸收后，由标准硫酸溶液滴定，根据标准硫酸溶液的消耗量来计算氮含量。

3　试剂和材料

3.1　硼酸饱和溶液：将60g硼酸(GB 628)溶于1L热水中，冷却静置24h后倾滤出清液。

3.2　氢氧化钠溶液：将250g氢氧化钠(GB 629)溶于1L水中，冷却后备用。

3.3　碳酸钠纯度标准物质：GBW06101a，使用方法见标准物质证书。

3.4　氧化铝(Q/H 01－0051－92)。

3.5　甲基红和亚甲基蓝混合指示剂：

a)称取0.175g甲基红(HGB 3040－59)，研细，溶于50mL95%乙醇(GB 679)中，存于棕色瓶。

b)称取0.083g亚甲基蓝(HG 3364)，溶于50mL95%乙醇中，存于棕色瓶。

c)使用时将a)和b)按体积比1＋1混合。混合指示剂的使用期不应超过1周。

3.6　硫酸标准溶液：$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.02mol/L$。

配制：用移液管吸取0.6mL硫酸(GB 625)加入100mL预先加入10mL水的烧杯中，用玻璃棒搅拌均匀，冷却后，将溶液转入1000mL容量瓶，反复冲洗烧杯壁3次，洗液也转入容量瓶中，加水稀释至瓶刻度，充分混合均匀后，备用。

标定　称取 0.02g(称准至 0.0002g)预先在 130℃下干燥到质量恒定的碳酸钠纯度标准物质(3.3)放入锥形瓶中,加入 50mL～60mL 蒸馏水使之溶解,然后加入 2 滴～3 滴甲基橙,用标准硫酸溶液滴定到由黄色变为橙色。煮沸,赶出二氧化碳,冷却后,继续滴定到橙色。

硫酸标准溶液的浓度 c(mol/L)按公式(1)计算:

$$c = \frac{m}{0.053\,V} \tag{1}$$

式中　m——碳酸钠的质量,单位为克(g);

V——硫酸溶液用量,单位为毫升(mL);

0.053——碳酸钠$\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)$的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol)。

3.7　氦气(GB/T 4844.1—1995):纯度高于 99.8%。

3.8　石墨(Q/H 82－0121－94):化学纯。

3.9　变色硅胶(HG12－001－82):化学纯。

3.10　硅酸铝棉:工业品。

4　仪器设备

4.1　分析天平:感量 0.1mg。

4.2　蒸汽法定氮装置:结构如图 1 所示。

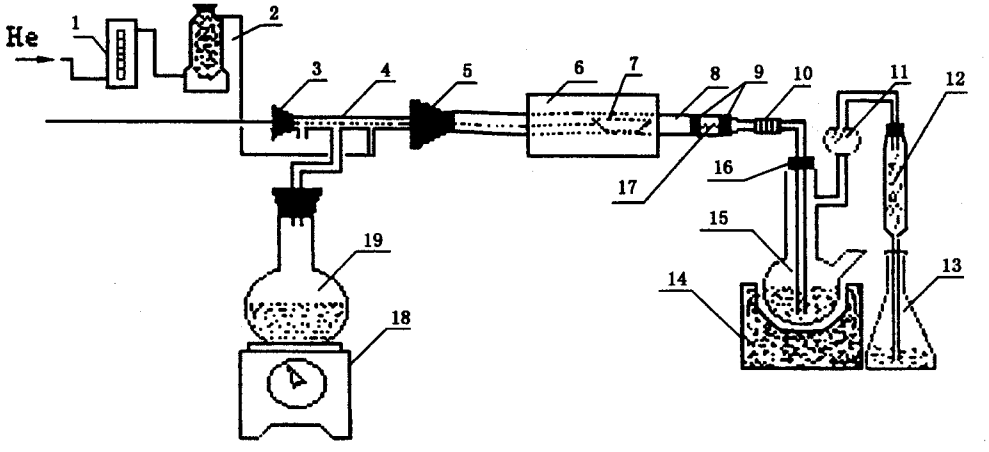


图 1　半微量蒸汽定氮试验装置

1—氦气流量计;2—气体干燥塔;3—翻胶帽;4—T 形玻璃管;5—橡皮塞;6—高温炉;7—石英托盘;8—水解管;9—硅酸铝棉;10—硅橡胶管;11—缓冲球;12—蛇形冷凝器;13—吸收瓶;14—套式加热器;15—蒸馏瓶;16—硅橡胶塞;17—镍铬丝支架;18—调温电炉;19—平底烧瓶

4.2.1　高温炉：能加热到 1200℃以上，有 80mm～100mm 的恒温区，配有自动控温装置。

4.2.2　水解管：刚玉制，异径，能耐温 1200℃以上。全长 670mm，细径部分长 40mm，粗径 22mm，细径 7mm。

4.2.3　冷凝管：蛇形。长 300mm，粗端直径 20mm，细端直径 7mm。

4.2.4　蒸馏瓶：500ml。

4.2.5　水蒸汽发生装置：由 1000mL 平底烧瓶和可调压电炉（1kW，0V～220V 连续可调）构成。

4.2.6　吸收瓶：容量约 250mL 锥形瓶。

4.2.7　氦气流量计：测量范围为（0～100）mL/min。

4.2.8　气体干燥塔：容量约 250mL。

4.2.9　套式加热器：功率 1000W，功率可调。

4.3　石英或刚玉托盘：长 90mm，宽 15mm，高 15mm，耐温 1200℃以上。

4.4　瓷舟：长 77mm，宽 10mm，高 10mm，耐温 1200℃以上。

4.5　微量滴定管：10mL，分度值 0.05mL。

5　试验准备

5.1　水解管的填充：先将 1mm～3mm 厚的硅酸铝棉填充在水解管的细径端（出口端），放入做好的镍铬丝支架，在支架的另一端填充 1mm～3mm 厚的硅酸铝棉。

5.2　水解炉恒温区测定：将高温水解炉及其控温装置按规定安装，并将水解管水平安放在水解炉内，通电升温。待温度达到 1050℃并保温 10min 后，按常规恒温区测定方法，测定在（1050℃±5℃）的温度区域，记下恒温区位置。

5.3　450℃～500℃和 750℃～800℃区域测定：按 5.2 方法测定 450℃～500℃和 750℃～800℃区域的位置。

5.4　套式加热器工作温度确定：将一支测量范围为 0℃～200℃的水银温度计放入套式加热器底部，周围充填硅酸铝棉。通电缓慢升温，待温度达到 125℃时，调节控温旋钮，使温度保持在 125℃±5℃约 30min，记下控温旋钮的位置，即为工作温度的控制位置。

5.5　水蒸气发生量确定：将蒸汽发生装置的圆底烧瓶内加入蒸馏水并与冷凝器连接，接通冷凝水。通电升温至圆底烧瓶内的蒸馏水沸腾，调节控温旋钮，使蒸汽发生量控制在每 30min 馏出（100～120）mL 冷凝水，记下控温旋钮的位置，即为工作温度的控制位置。

6　测定步骤

6.1　水解炉通电升温，塞紧水解管入口端带进样杆的橡皮塞，调节氦气流量为 50mL/

min。

6.2　从蒸馏瓶侧管管口加入氢氧化钠溶液(3.2)约 150mL,并用橡皮塞塞紧侧管管口,接通冷凝水,套式加热器通电升温,并使温度稳定在 125℃ ± 5℃。

注:氢氧化钠溶液每天更换一次。

6.3　当温度升到 500℃左右时,通入水蒸气,水解炉炉温达到 1050℃后,空蒸 30min。

6.4　称取空气干燥煤样 0.1g(称准到 0.0002g),与 0.5g 氧化铝(3.4)与分析试样充分混合后,转移至瓷舟内。对于挥发分较高的烟煤,在混合后的试样上,应覆盖一层氧化铝(0.3g ~ 0.5g)。

6.5　在吸收瓶中加入 20mL 饱和硼酸溶液和 3 滴 ~ 4 滴混合指示剂,将之接在冷凝管出口端,使冷凝管出口端没入硼酸溶液。

6.6　将瓷舟放入燃烧管内的石英或刚玉托盘上,塞紧带进样杆的橡皮塞,按 5.5 要求通入水蒸气。先将试样推到 450℃ ~ 500℃区域,停留 5min,然后推到 750℃ ~ 800℃区域,停留 5min,最后推到 1050℃恒温区,停留 25min。

6.7　取下吸收瓶并用水冲洗硼酸溶液中的玻璃管内、外,洗液收入吸收瓶中。

6.8　试验结束后,停止通入氦气和水蒸气,将托盘拉回到低温区。

6.9　以硫酸标准溶液滴定吸收溶液到由绿色变为钢灰色。由硫酸标准溶液的用量来计算煤中氮的含量。

注:每天在煤样分析之前,须对蒸馏装置用蒸汽进行清洗(空蒸)30min 或待锥形瓶内馏出物体积达到 100mL ~ 150mL 后,再进行正式试验。

6.10　试验结束后,关冷凝水、氦气,关闭所有电器开关,将蒸馏瓶内的碱液倒出,并把蒸馏瓶洗净。

7　空白试验

7.1　更换试剂或仪器设备后,应进行空白试验。

7.2　用石墨(3.8)代替煤或焦炭试样,按第 6 章规定的测定步骤进行空白试验。

8　结果计算

试样的氮的质量分数 N_{ad}(%)按公式(2)计算:

$$N_{ad} = \frac{0.014c(V - V_0)}{m} \times 100 \tag{2}$$

式中　V——试样测定消耗的硫酸标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0——空白试验消耗的硫酸标准溶液体积,单位为毫升(mL),

c——硫酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L），

m——试样质量，单位为克（g）；

0.014——氮的毫摩尔质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）。

9　方法精密度

氮测定的重复性限和再现性临界差如表 1 规定：

表 1　氮测定的精密度

重复性限（N_{ad}）/%	再现性临界差（N_d）/%
0.08	0.15

10　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。