



中华人民共和国国家标准

GB/T 30733—2014

煤中碳氢氮的测定 仪器法

**Determination of total carbon, hydrogen and nitrogen content in coal—
Instrumental method**

(ISO 29541:2010, Solid mineral fuels—Determination of total carbon,
hydrogen and nitrogen content—Instrumental method, MOD)

2014-06-09 发布

2014-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法提要	1
4 试剂和材料	1
5 仪器设备	2
6 测定	2
7 标定	2
8 结果表述	3
9 方法精密度	4
10 试验报告	4
附录 A (资料性附录) 本标准与 ISO 29541:2010 章条编号对照表	5
附录 B (资料性附录) 本标准与 ISO 29541:2010 的技术性差异及其原因	6
附录 C (资料性附录) 仪器标定方法示例	7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 29541:2010《固体矿物燃料 总碳、氢和氮的测定 仪器法》。

本标准与 ISO 29541:2010 相比在结构上有所调整,附录 A 中列出了本标准与 ISO 29541:2010 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 29541:2010 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录 B 中给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院检测分院、神华销售集团有限公司、长沙开元仪器股份有限公司。

本标准主要起草人:皮中原、李婷、张全军、文胜、周永旺。

煤中碳氢氮的测定 仪器法

1 范围

本标准规定了仪器法测定煤中碳、氢和氮的方法提要、试剂和材料、仪器设备、测定、标定、结果表述和精密度等。

本标准适用于褐煤、烟煤和无烟煤中碳、氢和氮的快速测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 212 煤的工业分析方法

GB/T 218 煤中碳酸盐二氧化碳含量的测定方法

GB/T 483 煤炭分析试验方法一般规定

3 方法提要

已知质量的煤样在高温和氧气流中充分燃烧,煤中的碳、氢和氮完全燃烧生成二氧化碳、水和氮气/氮氧化物混合物。由特定的处理系统滤除对测定有干扰的影响因素(如硫、氯等的燃烧产物),并将氮氧化物全部还原为氮气。煤中的碳、氢和氮的含量分别以二氧化碳、水蒸气和氮气的形式由特定的检测系统定量测定。

4 试剂和材料

4.1 载气:选用仪器说明书指定的氮气或其他适合的气体。

4.2 氧气:选用仪器说明书指定的氧气。

4.3 试剂:选用仪器说明书指定的试剂。

4.4 校准物质:基准试剂。使用前干燥至质量恒定。推荐使用表 1 中给出的校准物质。

注 1:有证煤标准物质可用于煤中氢和氮的校准。

注 2:苯甲酸不宜作为校准物质。

表 1 常用校准物质及其碳、氢和氮含量(质量分数)

%

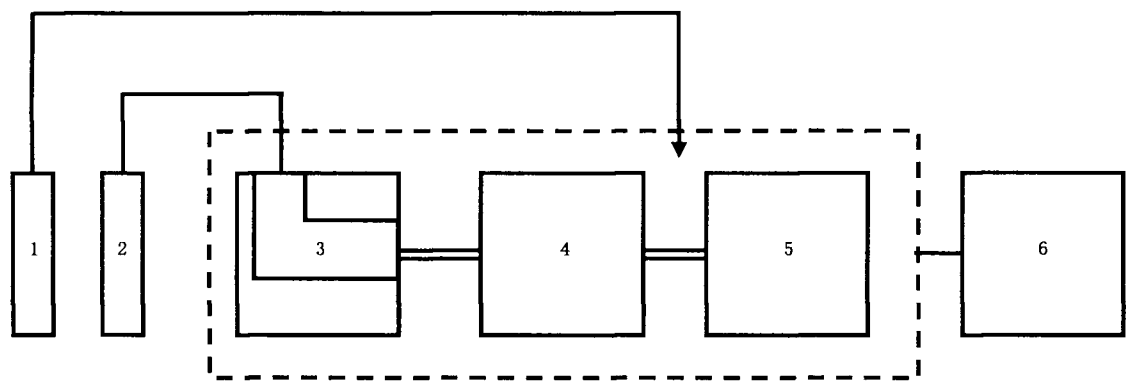
名 称	分子式	碳	氢	氮
EDTA(乙二胺四乙酸)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	41.098	5.518	9.586
苯丙氨酸	$C_9H_{11}NO_2$	65.438	6.712	8.479
乙酰苯胺	C_8H_9NO	71.089	6.712	10.363
BBOT2,5-双(5-叔-丁基-2-苯唑基)噻吩	$C_{25}H_{26}N_2O_2S$	72.528	6.087	6.506

4.5 煤标准物质:带有碳、氢、氮含量的有证煤标准物质。

5 仪器设备

5.1 分析仪器:组成如图 1 所示,主要组成及其附件应满足的条件如下:

- a) 燃烧系统:燃烧温度及燃烧时间可调,以保证煤样能充分燃烧;
- b) 处理系统:应能滤除各种对测定有影响因素,并可将氮氧化物还原为氮气。必要时,应有特定的程序将各元素的燃烧产物分离以便分别检测或过滤;
- c) 检测系统:用于检测二氧化碳、水及氮气的量,如非色散红外检测器、热导池检测器等;
- d) 控制系统:主要包括分析条件选择设置、分析过程的监控和报警中断、分析数据的采集、计算、校准处理等程序。



说明:
1——载气;
2——氧气;
3——燃烧系统;
4——处理系统;
5——检测系统;
6——控制系统。

图 1 仪器组成示意图

5.2 分析天平:最小分度值 0.1 mg。

6 测定

开启和调试仪器(包括气密性检查),并进行空白试验(如果试验过程中更换了试剂或材料,应重新进行空白试验)。称取不少于 70 mg 的一般分析试验煤样,置于仪器中,依照仪器预先设置的程序进行测定。

7 标定

7.1 标定方法

7.1.1 标准曲线标定方法

标准曲线标定应按照以下要求进行:

- a) 单点标定:选用与被测样品中碳、氢和氮含量相近的校准物质进行标定;

- b) 多点标定:选用一个或多个校准物质进行标定。其中若使用一个校准物质,则通过改变校准物质的称样量来进行标定。所标定的校准曲线的测量范围应能覆盖全部被测煤样中碳、氢和氮的含量范围。

7.1.2 曲线拟合方法

可使用以下拟合方法之一拟合校准曲线:

- a) 线性拟合;
- b) 二次曲线拟合;
- c) 乘方曲线拟合;
- d) 三次曲线拟合。

7.2 标定程序

7.2.1 确定标定方法。对于单点标定,则标定点数为1;对于多点标定,标定点数不得少于表2中的规定,且在实验室内可实现。

表2 多点标定最少标定点数

曲线拟合方法	校准点数
线性	6
二次	7
乘方	8
三次	9

7.2.2 按照测定步骤,使用仪器测定上述校准物质。每一校准点应重复测定4次,如果4次重复测定结果极差在重复性限范围内,那么以4次测定结果的平均值作为校准物质的测定值。

7.2.3 将校准物质的碳、氢和氮测定值以及标准值输入仪器(或仪器自动读取),生成校准曲线或校准系数。

注:对于需要人工计算校准系数的仪器,计算后需将该系数输入仪器。

7.3 标定有效性核验

另外选取1~2个校准物质或其他控制样品,用已完成标定的仪器测定其碳、氢和氮含量,若测定值与标准值(或控制值)之差在标准值(或控制值)的不确定度范围内,说明标定有效,否则应查明原因,重新标定。

7.4 标定检查

标定检查是在样品测定期间使用已知碳、氢和氮含量的煤样、校准物质或有证煤标准物质进行测定,当测定值不在已知煤样测定值的重复性限内或标准值的不确定度范围内时,应查找原因,解决问题,必要时按7.2重新标定仪器,并且对检查前完成的试验结果重新测定。标定检查推荐在每批样品试验的开始和结束时进行;在测定期间每进行10次样品测定后应进行标定检查。

8 结果表述

8.1 煤中氢含量的计算

煤中氢含量按式(1)进行计算。

$$H_{ad} = H_{t,ad} - 0.111\ 9M_{ad}$$

.....(1)

式中：
 H_{ad} ——煤中氢的含量，以质量分数(%)计；
 $H_{t,ad}$ ——仪器测定的总氢含量，以质量分数(%)计；
 M_{ad} ——煤样的空气干燥基水分含量(按 GB/T 212 测定)，以质量分数(%)计。

8.2 煤中有机碳含量的计算

当需要测定有机碳时，按式(2)计算有机碳($C_{o,ad}$)的质量分数。

$$C_{o,ad} = C_{ad} - 0.272\ 9(CO_2)_{ad}$$

.....(2)

式中：
 $C_{o,ad}$ ——煤中有机碳的含量，以质量分数(%)计；
 C_{ad} ——仪器测定的总碳含量，以质量分数(%)计；
 $(CO_2)_{ad}$ ——煤中碳酸盐二氧化碳的含量(按 GB/T 218 测定)，以质量分数(%)计。

8.3 结果表述

样品的碳、氢和氮含量(以质量分数计，%)以两次重复测定结果的平均值，按 GB/T 483 修约到 0.01% 报出。

9 方法精密度

煤中碳、氢和氮测定的重复性限和再现性临界差按表 3 规定。

表 3 方法精密度

元 素	重复性限(以 X_{ad} 表示)/%	再现性临界差(以 X_d 表示)/%
碳	0.50	1.30
氢	0.15	0.40
氮	0.08	0.15

10 试验报告

- 试验报告至少应包括以下信息：
- 样品编号；
 - 依据标准；
 - 试验结果；
 - 与标准的任何偏离；
 - 试验中出现的异常现象；
 - 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 29541:2010 章条编号对照表

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 29541:2010 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 29541:2010 章条编号对照

本标准章条编号	ISO 29541:2010 章条编号
1	1
2	2
—	3
3	4
4	5
4.1	5.1
4.2	5.2
4.3	5.3
4.4	5.4
—	5.5
5	6
5.1	6.1
5.2	6.2
—	7
6	8
6	8.1
6	8.2
7	8.4
7.1	8.4
7.1.1	8.4
7.1.1 a)	—
7.1.1 b)	8.4
7.1.2	A.1
7.2	—
7.3	8.5
7.4	8.3, 8.6
8	9
9	10
10	11
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 29541:2010 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 29541:2010 的技术性差异及其原因对照一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 29541:2010 的技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原 因
1	适用范围不包括焦炭,并修改为快速测定	适合中国国情
2	引用标准为中国标准	适合中国国情
4.4	校准物质中增加了煤标准物质	中国有证煤标准物质每年重新定值,氮和氢标准值有很好的稳定性,试验表明可用于仪器标定
4.4	表 1 中校准物质计量值精确到 0.001%	加强标准的可操作性
5.1	增加了仪器组成示意图	使标准表述更加清晰,利于说明
5.1	对分析仪器作出具体要求	加强标准的可操作性
—	删除 ISO 29541 条款 7 样品相关内容	与 GB 474 及 GB/T 483 内容重复
6	删除了对于气体氮含量要求	与 4.1、4.2 重复
6	删除了关于水分测定、重复测定、重复性限及干基结果换算的要求	与 GB/T 483 及本标准第 9 章重复
7.1.1 a)	增加单点标定	适合中国国情
7.2	增加具体标定程序	加强标准可操作性
8	删除了结果表述中干基计算部分	与 GB/T 483 内容重复
8	增加了有机碳的计算方法	适合中国国情
9	删除了重复性限和再现性临界差的定义	与 GB/T 483 内容重复
9	对精密度进行了调整	根据中国试验室协同试验给出
10	增加了异常现象记录、日期等具体信息	根据相应中国国家标准要求给出
附录 C	删除标定推荐称样量表格,增加了标定方法具体示例	使表述更加清晰,利于说明

附 录 C
(资料性附录)
仪器标定方法示例

C.1 确定日常测量的煤样的碳、氢和氮含量范围,根据仪器说明书规定的煤样称样量,依照式(C.1)计算出校准物质的称样量范围。如选用纯物质作为校准物质,使用其计量值作为标准值;如选用有证煤标准物质,则应将标准值换算成空气干燥基数值。

$$m_{\text{标}} = \frac{m \cdot x}{x_{\text{标}}} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:
 $m_{\text{标}}$ ——校准物质称样量,单位为克(g);
 m ——仪器说明书规定的煤样质量,单位为克(g);
 x ——各元素含量测量范围(%);
 $x_{\text{标}}$ ——校准物质的标准值(%)。
如果选用单点校准,则

$$m_{\text{标}} = m \dots\dots\dots (C.2)$$

C.2 示例:
实验室日常所测煤样的碳含量范围为 40.00%~70.00%,氢含量范围为 3.00%~4.00%,氮含量范围为 0.60%~1.00%,仪器说明书规定的称样量为 80 mg。选用 EDTA 作为校准物质拟合碳和氢的校准曲线,选用有证煤标准物质作为校准物质拟合氮的校准曲线。EDTA 的计量值分别为碳:41.098%,氢:5.518%,有证煤标准物质的标准值为氮:0.82%。

依照式(C.1)进行计算:
拟合碳校准曲线时,EDTA 称样量范围计算:
$$m_{\text{C40}\%} = \frac{80 \times 40}{41.098} \approx 78 \text{ mg}, m_{\text{C70}\%} = \frac{80 \times 70}{41.098} \approx 136 \text{ mg};$$

拟合氢校准曲线时,EDTA 称样量范围计算:
$$m_{\text{H3}\%} = \frac{80 \times 3}{5.518} \approx 43 \text{ mg}, m_{\text{H4}\%} = \frac{80 \times 4}{5.518} \approx 58 \text{ mg};$$

拟合氮校准曲线时,有证煤标准物质称样量范围计算:
$$m_{\text{N0.6}\%} = \frac{80 \times 0.6}{0.82} \approx 59 \text{ mg}, m_{\text{N1}\%} = \frac{80 \times 1}{0.82} \approx 98 \text{ mg}$$

因此,EDTA 的称样量范围是 40 mg~140 mg,有证煤标准物质的称样量范围是 60 mg~100 mg。
如果采用二次曲线拟合方法拟合碳和氢的校准曲线,根据 7.2.1 规定,校准点数则不得小于 7,如果确定校准点数为 11,则:

$$\text{称样量间隔} = \frac{140 - 40}{10} = 10$$

所以,称样量间隔为 10 mg。即 11 个校准点的 EDTA 的称样量分别为 40 mg,50 mg,60 mg,70 mg,80 mg,90 mg,100 mg,110 mg,120 mg,130 mg,140 mg。
如果采用线性拟合方法拟合氮的校准曲线,根据 7.2.1 规定,校准点数不得小于 6,如果确定校准点数为 9,则:

$$\text{称样量间隔} = \frac{100 - 60}{8} = 5$$

所以,称样量间隔为 5 mg。即 9 个校准点的有证煤标准物质的称样量分别为 60 mg,65 mg,

70 mg,75 mg,80 mg,85 mg,90 mg,95 mg,100 mg。

校准物质称样量对应的测定范围见表 C.1、表 C.2。

表 C.1 EDTA 称样量对应的 C、H 测定范围 %

EDTA	40 mg	50 mg	60 mg	70 mg	80 mg	90 mg	100 mg	110 mg	120 mg	130 mg	140 mg
C	—	—	—	—	41.10	46.24	51.37	56.51	61.65	66.78	71.92
H	2.76	3.45	4.14	—	—	—	—	—	—	—	—

表 C.2 有证煤标准物质称样量对应的 N 测定范围 %

煤标准物质	60 mg	65 mg	70 mg	75 mg	80 mg	85 mg	90 mg	95 mg	100 mg
N	0.62	0.67	0.72	0.77	0.82	0.87	0.92	0.97	1.02

碳二次校准曲线参见图 C.1。

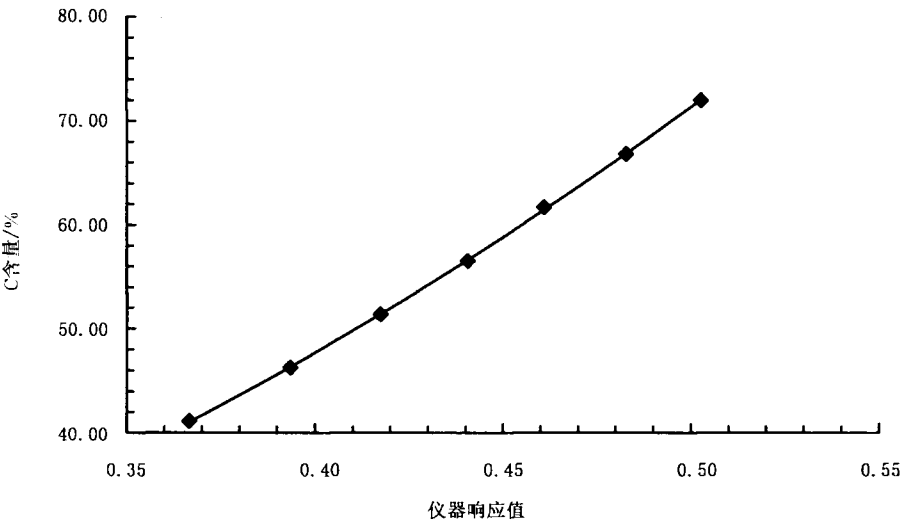


图 C.1 碳标准曲线示例图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
煤中碳氢氮的测定 仪器法
GB/T 30733—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 16 千字
2014年8月第一版 2014年8月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-49749 定价 18.00 元



GB/T 30733—2014

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107