ICS 73.040
D 21

中华人民共和国国家标准

GB/T 15460—2003
代替 GB/T 15460—1995

煤中碳和氢的测定方法 电量-重量法

Determination of carbon and hydrogen in coal —Coulometric and gravimetric method

2003-07-01 发布　　2003-11-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

前　言

本标准代替 GB/T 15460—1995《煤中碳和氢的测定方法　电量-重量法》。

本标准与 GB/T 15460—1995 相比，主要变化为：

——对碳氢测定用催化剂及试验温度作了技术改变(1995 版 4.8，5.2.1，7.3，7.6.2；本版 4.6，5.2.1，7.3，7.6.2)。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准起草人：贾　延。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

GB/T 15460—1995

煤中碳和氢的测定方法　电量-重量法

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，eqv ISO 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 1 mm～2 mm；或碱石灰(HG 3-213)：化学纯，粒度 0.5 mm～2 mm。

4.2　无水氯化钙(HG 3-208)：粒度 2 mm～5 mm。

4.3　无水高氯酸镁：粒度 1 mm～3 mm。

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 25 g 硫酸锰，溶于 500 mL 水中，另称取 16.4 g 高锰酸钾，溶于 300 mL 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 10 mL(1＋1)硫酸(GB 625)，将溶液加热到 70℃～80℃并继续搅拌 5 min，停止加热，静置 2 h～3 h。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 2 h～3 h，得到褐色、疏松状的二氧化锰，小心破碎和过筛，取粒度 0.5 mm～2 mm 的备用。

4.8　高锰酸银热解产物：制法如下：

称取 100 g 化学纯高锰酸钾(GB 643)，溶于 2 L 水中，煮沸。另取 107.5 g 化学纯硝酸银(GB 670)溶于约 50 mL 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 4 h。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)

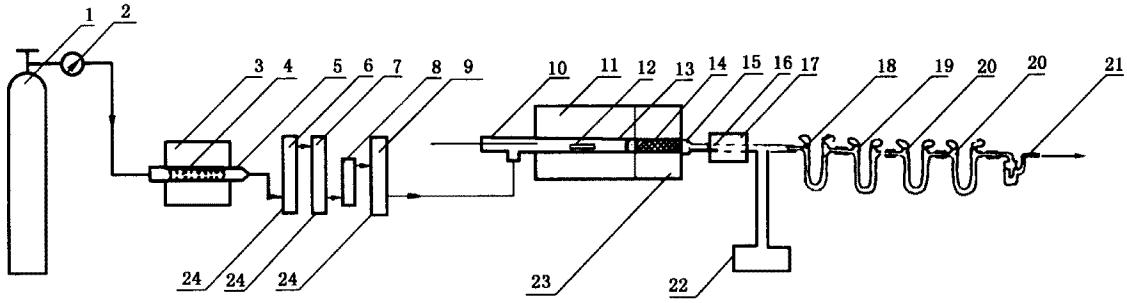
4.13 变色硅胶：化学纯。

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。



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——$Pt\text{-}P_2O_5$ 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。

图1 电量-重量法碳氢测定仪示意图

5.1 **氧气净化系统**

5.1.1 净化炉：长约 300 mm，炉外径约 100 mm，炉膛直径约 25 mm 的管式电炉，可控温在(800±10)℃。

5.1.2 净化管：长约 500 mm 外径约 22 mm 的石英管或素瓷管。

5.1.3 气体干燥管：3 个，容量约 150 mL 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 450 mm，炉外径约 100 mm，炉膛直径约 25 mm 连成一体的二节管式炉，其中催化段长约 150 mm，可控温在(300±10)℃；燃烧段长约 300 mm，可控温在(850±10)℃。

5.2.2 燃烧管：总长约 650 mm，一端外径约 22 mm，内径约 19 mm、长约 610 mm，距管口约 100 mm 处接有外径约 8 mm、内径约 6 mm，长约 50 mm 的支管；另一端外径约 7 mm、内径约 3 mm、长约40 mm 的异径石英管(见图 2)。

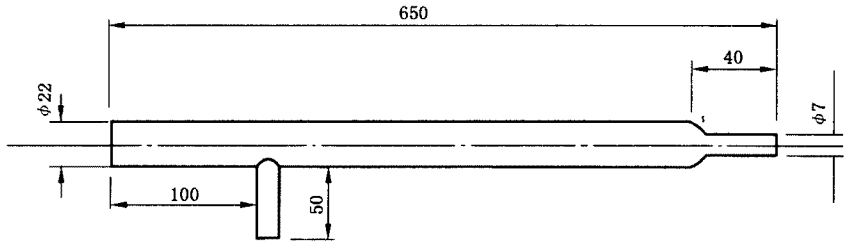


图 2 燃烧管示意图

5.2.3 燃烧舟：长 70 mm～77 mm 瓷舟。新舟使用前应在约 850℃下灼烧 2 h。

5.2.4 带推棒的橡皮塞(见图 3)。

a) 镍铬丝推棒：直径约 2 mm，长约 700 mm，一端卷成直径约 10 mm 的圆环。

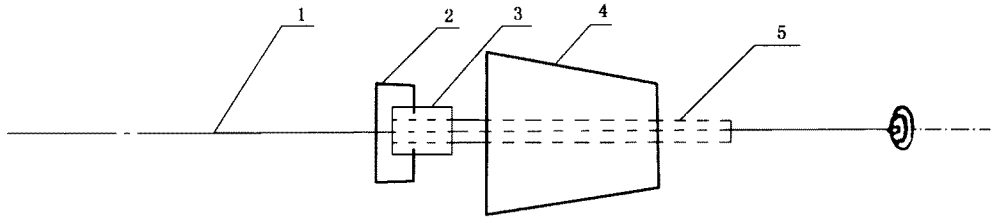
b) 翻胶帽。

c) 硅橡胶管：内径约 6 mm，外径约 11 mm。

d) 玻璃管：外径约 7 mm，长约 60 mm。

e) 橡皮塞：4 号。

在橡皮塞上打一直径约 6 mm 的孔，将玻璃管的一端穿过该孔并伸出约 2 mm；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。



1——镍铬丝推棒；

2——翻胶帽；

3——硅橡胶管；

4——橡皮塞；

5——玻璃管。

图 3 带推棒的橡皮塞示意图

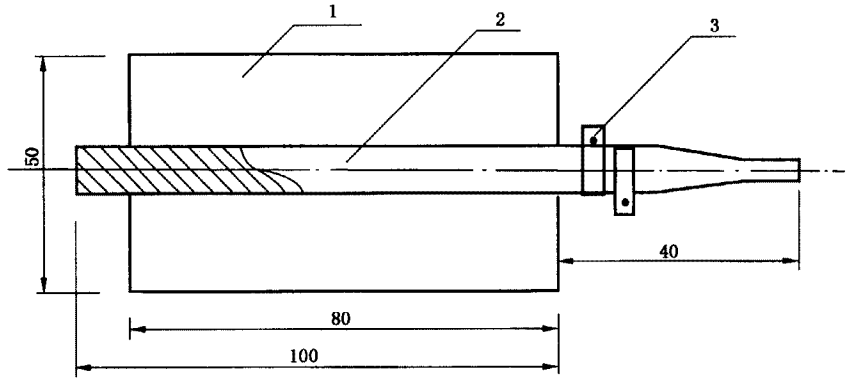
5.2.5 镍铬丝钩：直径约 2 mm，长约 700 mm，一端弯成小钩。

5.2.6 硅橡胶管：内径约 5 mm，外径约 9 mm。

5.2.7 聚氯乙烯软管或聚四氟乙烯管：内径约 6 mm，外径约 8 mm。

5.3 电解池

长约 100 mm，外径约 8 mm，内径约 5 mm 的专用电解池(见图 4)，铂丝间距约 0.3 mm，池内表面涂有五氧化二磷。电解池外有外径约 50 mm，内径 9 mm～10 mm，长约 80 mm 的冷却水套。



1——冷却水套；

2——池体；

3——电极抽头。

图 4 $Pt\text{-}P_2O_5$ 电解池示意图

5.4 电量积分器

电解电流 50 mA～700 mA 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 0.001 mg 氢。

5.5 吸收系统

5.5.1 除氮 U 形管：如图 5 所示。直径约 15 mm 的 U 形管，内装粒状二氧化锰，装药部分高 100 mm～120 mm，两端堵以硅酸铝棉。

5.5.2 吸水 U 形管：如图 5 所示。直径约 15 mm 的 U 形管，内装无水高氯酸镁或无水氯化钙，装药部分高 100 mm～120 mm。

5.5.3 吸收二氧化碳 U 形管：2 个，如图 5 所示，直径约 15 mm 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 100 mm～120 mm。

5.5.4 气泡计：容量约 10 mL，内盛硫酸少许。

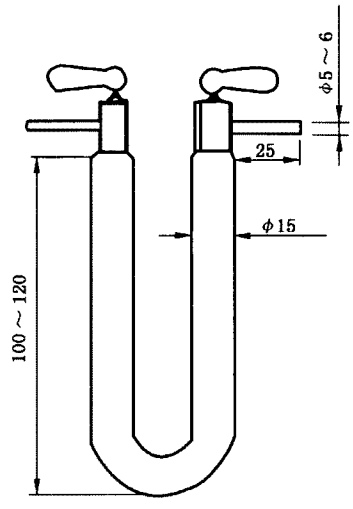


图 5 U 形管示意图

5.6 分析天平：感量 0.1 mg。

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 280 mm，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 10 mm 硅酸铝棉，然后填入约 100 mm 高锰酸银热解产物，最后再充填约 10 mm 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。

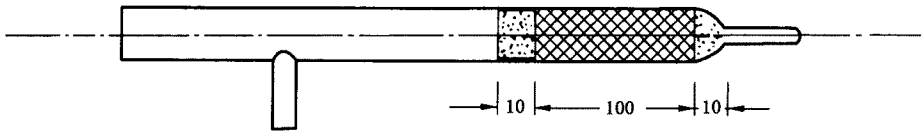


图 6 燃烧管充填示意图

6.3 电解池涂液及五氧化二磷膜的生成

先用外径约 5 mm 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 10 mm 处时，倒出多余的涂液。

接通氧气，调节氧气流量约为 80 mL/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 10 V 电压，启动电解，每隔 3 min 改变电解电源极性 1 次，直至电解终点。选择 24 V 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 50 mg 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 80 mL/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 20 mL/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 0.070 g～0.075 g 标准煤样，称准至 0.000 2 g，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80 mL/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80 mL/min，按下电解键(或预处理键)至终点。然后，每隔2 min～3 min按一次电解键(或预处理键)。10 min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10 min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0.000 5 g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0.2 mm的空气干燥煤样(0.070 g～0.075 g)，称准至0.000 2 g，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80 mL/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30 s)，按电解键(或测定键)，当煤样燃烧平稳，将全舟推入炉口，停留2 min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10 min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10 min后称量。第2个吸收二氧化碳U形管质量变化小于0.000 5 g，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80 mL/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9 min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0.050 mg，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。

$$C_{ad} = \frac{0.272\,9\,m_1}{m} \times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

$$H_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m \times 1\,000} \times 100 - 0.111\,9\,M_{ad} \qquad \cdots\cdots(2)$$

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)；

0.272 9——将二氧化碳折算成碳的因数；

0.111 9——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。

$$C_{o,ad} = \frac{0.272\,9m_1}{m} \times 100 - 0.272\,9(CO_2)_{ad} \quad \cdots\cdots(3)$$

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。