

ICS 75.160

D 21

备案号: 21244-2007

DL

中华人民共和国电力行业标准

DL/T 1037 — 2007

代替 SD 323 — 1989

煤灰成分分析方法

Stand test method for major and minor elements in coal ash

2007-07-20 发布

2007-12-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言 · II

1 范围 · 1

2 规范性引用文件 · 1

3 煤灰样品的准备、熔融和溶解 · 1

 3.1 仪器设备 · 1

 3.2 试剂 · 2

 3.3 煤灰样品准备方法 · 2

 3.4 熔融和溶解方法 · 2

4 试验方法 · 3

 4.1 常量分析方法测定硅、铁、铝、钛、钙、镁 · 3

 4.2 半微量分析方法（分光光度法）测定硅、钛、磷 · 10

 4.3 煤灰中三氧化硫的测定 · 11

 4.4 煤灰中氧化钾、氧化钠的测定（火焰光度法） · 11

 4.5 原子吸收分光光度法（酸熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰 · 11

 4.6 原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅 · 12

 4.7 原子发射光谱法测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫 · 15

附录 A（资料性附录） 标准储备溶液的配制方法 · 20

附录 B（资料性附录） 原子发射光谱法测定各元素的分析波长 · 22

前 言

本标准是根据《国家发展改革委关于下达 2003 年修制定电力行业标准计划项目的通知》（发改办工业〔2003〕873 号文）安排对 SD 323—1989 进行的修订。

煤灰成分是动力用煤的重要特性指标。它是锅炉设计和预测锅炉结渣及电厂粉煤灰综合利用的不可缺少的数据。

本标准与 GB/T 1574—1995《煤灰成分分析方法》、GB/T 4634—1996《煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法（原子吸收分光光度法）》相比，主要区别如下：

- 采用氟硅酸钾容量法测定煤灰中的硅；
 - 采用氧化铝与二氧化钛的联合测定法（EDTA-苦杏仁酸法）测定煤灰中的铝、钛；
 - 采用原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测定煤灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅；
 - 采用原子发射光谱法（四硼酸锂碱熔法）测定钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅、硫、磷；
- 本标准与 SD 323—1989 相比，主要变化如下：
- 扩大了标准的适用范围：煤（焦炭）灰包括由试验室烧制而成及电站锅炉的燃烧产物（包括飞灰、渣）；
 - 增加试样熔（溶）样方法（酸溶法）；
 - 取消原标准中常量分析法测定铁、钙、镁、铝、钛、硫、磷〔使用测定二氧化硅（动物胶凝聚法）滤液〕；
 - 取消原标准中半微量分析法测定铁、镁、钙、铝；
 - 增加半微量分析法测定钛含量（过氧化氢分光光度法）（引用 GB/T 1574—1995）；
 - 修改常量分析法测定磷（磷钼蓝分光光度法）为半微量分析法（引用 GB/T 1574—1995）；
 - 增加常量分析法测定铝含量（氟盐取代 EDTA 容量法）（引用 GB/T 1574—1995）；
 - 增加试样中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅、硫、磷的快速测定方法（原子发射光谱法）；
 - 增加原子吸收分光光度法（酸熔法）测定煤灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰（引用 GB/T 4634—1996）；
 - 增加原子吸收分光光度法（碱熔法）测定锰元素含量；
 - 调整原子吸收分光光度法（碱熔法）部分元素的测定范围；
 - 删除三氧化硫的测定内容。

本标准自实施之日起，代替 SD 323—1989。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中国电力企业联合会提出。

本标准由电力行业电厂化学标准化技术委员会归口并解释。

本标准起草单位：西安热工研究院有限公司、华北电力科学研究院有限责任公司。

本标准主要起草人：杜晓光、龚丽华、吴颖庆、张国金、韩林伯。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至中国电力企业联合会标准化中心（北京市白广路二条一号，100761）。

煤灰成分分析方法

1 范围

本标准规定了煤（焦炭）灰中二氧化硅、三氧化二铝、三氧化二铁、氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾、二氧化钛、三氧化硫、二氧化锰、五氧化二磷含量的测定方法。

本标准适用于煤（焦炭）灰，包括由试验室烧制的煤灰及电站锅炉的燃烧产物（包括飞灰、渣）。

本标准包括了煤（焦炭）灰的同一种化学成分的不同分析方法，按照试样称量的多少分类包括常量法和半微量法，常量法按照分析方法的分类包括重量分析法、容量（滴定）分析法（酸碱滴定分析、络合滴定分析、沉淀滴定分析），半微量法按照分析方法的分类包括分光光度法、原子吸收分光光度法及原子发射光谱法。

本标准中规定的原子吸收分光光度法适用于煤（焦炭）灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅的快速测定。

本标准中规定的原子发射光谱法适用于煤（焦炭）灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅、硫、磷的快速测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 212 煤的工业分析方法
- GB/T 474 煤样的制备方法
- GB/T 475 商品煤样采取方法
- GB/T 1574 煤灰成分分析方法
- GB/T 4634 煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰的测定方法
- GB/T 6003.1 金属丝编制网试验筛
- DL/T 567.1 火电厂燃料试验方法 一般规定
- DL/T 567.3 飞灰和炉渣样品的采集
- DL/T 567.4 入炉煤、入炉煤粉、飞灰和炉渣样品的制备
- DL/T 567.6 飞灰和炉渣可燃物测定方法
- DL/T 567.7 灰及渣中硫的测定和燃煤可燃硫的计算

3 煤灰样品的准备、熔融和溶解

3.1 仪器设备

3.1.1 高温炉（马弗炉或箱型电炉）

带有控温装置，能升温至 1200℃，并在 815℃ ± 10℃ 保持恒定，炉膛应具有相应的恒温区。

3.1.2 电子天平

量程为（0~50）g，分辨率 0.0001g。

3.1.3 试验筛

直径为 200mm 的金属网孔试验筛（GB/T 6003.1），孔径为 0.071mm。

3.1.4 玛瑙研钵

3.1.5 银坩埚（带盖）

容量：30mL。

3.1.6 铂金坩埚（带盖）

容量：30mL。

3.1.7 聚四氟乙烯坩埚

容量：30mL。

3.1.8 电热板

带有控温装置，能升温至 300℃，并在某温度保持恒定。

3.1.8.1 电热搅拌器

工作温度至 200℃，并配有聚四氟乙烯磁搅拌子。

3.1.9 容量瓶

容量：100mL 及 200mL。

3.2 试剂

3.2.1 氢氧化钠（GB 629）。

3.2.2 盐酸（GB 622）。

3.2.3 硝酸（GB/T 626）。

3.2.4 硫酸（GB 625）。

3.2.5 高氯酸（GB 623）。

3.2.6 氢氟酸（GB 620）。

3.2.7 95%乙醇或无水乙醇。

3.2.8 （1+1）盐酸溶液。

3.2.9 （5+95）硝酸溶液。

3.2.10 2%盐酸溶液。

3.2.11 硫酸溶液： $c(1/2H_2SO_4) = 0.2mol/L$ 。

3.2.12 四硼酸锂（ $Li_2B_4O_7$ ）。

3.3 煤灰样品准备方法

取出 5g~30g 分析煤样（飞灰、炉渣）（按灰分多少选定）按 GB/T 212 中灰分的测定方法进行灰化，其灰量应不少于 1.5g~2g。将上述灰样置于玛瑙研钵中研细，使之全部通过孔径 71μm 试验筛，然后放入灰皿内，于（815±10）℃的高温炉灼烧 1h，取出在空气中冷却 5min，放入干燥器中冷却至室温后称量，直至恒重（灰样质量的变化不超过千分之一）后装入磨口瓶中，并存放于干燥器中以备熔（溶）样。

对于存放的灰样，在熔（溶）样前，应在（815±10）℃的高温炉中重新灼烧 1h 直至恒重。称样前应充分混合。

3.4 熔融和溶解方法

3.4.1 酸溶法

3.4.1.1 氢氟酸-高氯酸酸溶法

此方法适用于原子吸收分光光度法（空气-乙炔火焰法）测定煤灰中的钾、钠、铁、钙、镁、锰，分光光度法测定煤灰中的磷。

称取灰样 $0.1g \pm 0.01g$ ，精确至 0.0002g，放入聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿，加 2mL 高氯酸和 10mL 氢氟酸，置于电热板上缓缓加热（温度不高于 250℃），蒸至白烟基本冒尽，取下坩埚，稍冷，加入（1+1）盐酸 10mL、水 10mL，再放在电热板上加热至近沸并保持 2min，取下坩埚、用热水将坩埚中的灰样溶液移入 100mL 容量瓶中，冷置室温，加水稀释至刻度，摇匀，供分析用。

3.4.1.2 氢氟酸-硫酸酸溶法

此方法适用于分光光度法测定煤灰中的磷，火焰光度法测定煤灰中的钾、钠。

称取灰样 $0.2\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，放入聚四氟乙烯坩埚中，加 10mL 氢氟酸和 0.5mL 硫酸，放入通风橱内，在电热板上低温缓缓加热，蒸至近干，再升高温度继续加热至白烟基本冒尽，溶液蒸至干涸但不焦黑为止。取下坩埚，稍冷，用热水将坩埚中的熔融物洗入 100mL 烧杯中，加硫酸溶液 20mL 和适量水，加热至盐类溶解，冷至室温，移入 200mL 容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀，澄清后备用。

3.4.2 碱熔法

3.4.2.1 四硼酸锂碱熔法

此方法适用于原子吸收分光光度法（空气-乙炔火焰法及一氧化二氮-乙炔火焰法）及原子发射光谱法。

称取灰样 $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，放入铂金坩埚中，将 0.5g 四硼酸锂的一部分加入并用铂丝混合均匀，再把剩余的另一部分盖到混合物上。然后将铂金坩埚放在硅质或其他难熔物质制作的托盘上，放入预先升温至 1000°C 的马弗炉中，并保持 20min ，直至熔融物清澈、透明。期间使用镶有铂金的坩埚钳轻摇坩埚内熔融物使之完全熔化。取出后，冷却至室温。仔细擦拭铂金坩埚底部及外侧以防止污染；然后将其放入 250mL 烧杯中，将外包聚四氟乙烯的磁转子放入铂金坩埚，加入 50mL (5+95) 硝酸溶液于坩埚中，放在加热搅拌器上，保持近沸约 30min 并持续搅拌。从加热搅拌器上取下后冷却至室温。将溶液移入 100mL 容量瓶中，用少量水清洗铂金坩埚和烧杯并移入容量瓶中，用水定容，供分析用。

3.4.2.2 氢氧化钠碱熔法

此方法适用于常量分析法。

称取灰样 $0.5\text{g} \pm 0.02\text{g}$ ，精确至 0.0002g ，放入银坩埚中，用几滴乙醇润湿，加入氢氧化钠 4g ，盖上盖，放入高温炉，在 $1\text{h} \sim 1.5\text{h}$ 内将炉温从室温缓慢升至 $650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ ，熔融 $15\text{min} \sim 20\text{min}$ 。取出坩埚，用水激冷后，擦净坩埚外壁，平放于 250mL 烧杯中，加入约 150mL 沸水，立即盖上表面皿，待剧烈反应停止后，用少量 (1+1) 盐酸溶液和热水交替清洗坩埚和坩埚盖，此时溶液体积约为 180mL 。在不断搅拌下，迅速加入盐酸 20mL ，于电炉上微沸约 1min ，取下，迅速冷至室温，移入 250mL 容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，然后储存于塑料瓶中，供分析用。

3.4.3 空白溶液

除不加入样品外，其他步骤同样品溶解方法，得到相对应的空白溶液。

4 试验方法

4.1 常量分析方法测定硅、铁、铝、钛、钙、镁

4.1.1 二氧化硅的测定

4.1.1.1 动物胶凝聚重量法

参见 GB/T 1574 中的规定。

4.1.1.2 氟硅酸钾容量法

4.1.1.2.1 方法提要

硅酸盐在强酸溶液中有过量的氟离子和钾离子存在时，能与氟离子作用形成氟硅酸离子 (SiF_6^{2-})，再与钾离子作用生成氟硅酸钾 (K_2SiF_6) 沉淀，该沉淀在热水中水解并产生氢氟酸，用氢氧化钠标准溶液滴定，求得样品中二氧化硅的含量。

4.1.1.2.2 试剂

4.1.1.2.2.1 硝酸 (GB/T 626)。

4.1.1.2.2.2 固体氯化钾 (GB 646)。

4.1.1.2.2.3 氟化钾溶液 (150.0g/L)：称取 15g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 80mL 水中，加浓硝酸 20mL 。加固体氯化钾至饱和，搅拌并放置 0.5h 后，用快速滤纸过滤于塑料瓶中备用（滤纸不必洗涤），此溶液

现配现用。

4.1.1.2.2.4 氯化钾溶液 (50.0g/L): 称取 5g 氯化钾溶解于 100mL 水中。

4.1.1.2.2.5 95%乙醇或无水乙醇。

4.1.1.2.2.6 氯化钾溶液-乙醇溶液 (50.0g/L): 称取 5g 氯化钾溶解于 50mL 水中, 加入 50mL 95%乙醇溶液, 混匀。

4.1.1.2.2.7 酚酞溶液 (10.0g/L): 称取 1g 酚酞溶于 100mL 无水乙醇中。

4.1.1.2.2.8 0.15mol/L 氢氧化钠标准溶液: 将 6g 氢氧化钠溶于 1000mL 水中, 充分摇匀, 贮存于带胶塞 (装有钠石灰干燥管) 的硬质玻璃瓶或塑料瓶中。

氢氧化钠标准溶液的标定方法: 称取 0.8g 苯二甲酸氢钾置于 400mL 烧杯中, 加入 150mL 新煮沸过的冷水 (该冷水用氢氧化钠溶液中和至呈微红色) 使其溶解, 然后加入 5~6 滴酚酞指示剂溶液 (10.0g/L), 以氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准溶液对二氧化硅的滴定度按式 (1) 计算:

$$T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} = \frac{m \times 60.08 \times 1000}{V \times 204.2 \times 4} \quad (1)$$

式中:

$T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}}$ ——每毫升氢氧化钠标准溶液相当于二氧化硅的质量, mg/mL;

m ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

60.08 ——二氧化硅的摩尔质量, g;

204.2 ——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g;

4 ——氢氟酸与氟硅酸钾的转换系数。

4.1.1.2.3 仪器设备

4.1.1.2.3.1 烧杯。

玻璃烧杯 400mL、塑料烧杯 300mL, 数量若干。

4.1.1.2.3.2 玻璃棒、塑料棒若干。

4.1.1.2.4 分析步骤

吸取按第 3.4.2.2 条溶解的试液 20mL, 置于 300mL 塑料杯中, 加入 5mL 浓硝酸, 冷却。加 5mL 氯化钾溶液 (150.0g/L), 搅拌。然后加入固体氯化钾, 并不断搅拌至氯化钾饱和析出, 冷却并放置 15min。用快速滤纸过滤, 塑料杯与沉淀用氯化钾溶液 (50.0g/L) 洗涤 3 次~5 次。将滤纸取出置于原塑料杯中, 沿杯壁加入 10mL 氯化钾-无水乙醇溶液 (50.0g/L) 和 1mL 酚酞指示剂 (10.0g/L), 仔细搅碎滤纸, 用滴管缓慢滴加 0.15mol/L 氢氧化钠溶液中和未洗净的酸直至滤纸和沉淀出现微红色, 加 200mL 沸水 (沸水应预先用氢氧化钠溶液中和至酚酞变微红), 立即用 0.15mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液刚出现微红色即为终点, 记下消耗 0.15mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积 V 。

4.1.1.2.5 结果计算

二氧化硅含量 (%) 按式 (2) 计算:

$$\text{SiO}_2 = \frac{T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} \times V \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

m ——灰样的质量, g;

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

12.5 ——全部试液与所分取试液的体积比。

4.1.1.2.6 精密度

测定结果的精密度表示见表 1。

表 1 二氧化硅测定的精密度

含 量	重复性限	再现性临界差
≤60.00%	1.00	2.00
>60.00%	1.20	2.50

4.1.2 氧化铁的测定 (EDTA 容量法)

4.1.2.1 方法提要

溶液在 pH=1.8~2.0 的条件下, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定。

4.1.2.2 试剂

4.1.2.2.1 磺基水杨酸钠溶液 (100.0g/L)

称取 10g 磺基水杨酸钠溶于 100mL 水中。

4.1.2.2.2 氨水 (1:1)

将氨水与等体积的水混合。

4.1.2.2.3 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂

称取钙黄绿素 0.20g 和百里酚酞 0.16g, 与预先在 110℃ 烘干的分析纯氯化钾 (GB 646) 10g 研磨均匀, 装入磨口瓶中, 存放于干燥器中备用。

4.1.2.2.4 氢氧化钾溶液 (200.0g/L): 称取 200g 氢氧化钾溶解于 1000mL 水中。

4.1.2.2.5 钙标准溶液

准确称取 (0.6 ± 0.0001) g 优级纯或基准碳酸钙 (预先在 105℃~110℃ 烘过 2h), 置于 200mL 烧杯中, 加入 100mL 水, 盖上表面皿, 沿杯口滴加 (1:1) 盐酸至碳酸钙完全溶解, 加热煮沸数分钟, 待溶液冷却至室温, 移入 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.1.2.2.6 0.015mol/L EDTA 标准溶液

称取 5.6g EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) (GB 1401) 置于 400mL 烧杯中, 加约 200mL 水, 加热溶解, 过滤。用水稀释至 1L。

标定方法:

吸取 25mL 钙标准溶液, 放入 400mL 烧杯中, 加水至 200mL, 加入少许钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂, 在搅拌下加入氢氧化钾溶液 (200.0g/L) 至出现绿色荧光后, 再过量 5mL, 于黑色底板上, 以 0.015mol/L EDTA 标准溶液滴定至荧光消失, 呈现浅红色。

EDTA 标准溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、二氧化钛、氧化钙、氧化镁的滴定度按下列各式计算:

$$T_{Fe_2O_3} = \frac{CV_1}{V_2} \times \frac{M_{Fe_2O_3}}{2M_{CaCO_3}} = 0.7977 \times \frac{CV_1}{V_2} \quad (3)$$

$$T_{Al_2O_3} = \frac{CV_1}{V_2} \times \frac{M_{Al_2O_3}}{2M_{CaCO_3}} = 0.5094 \times \frac{CV_1}{V_2} \quad (4)$$

$$T_{TiO_2} = \frac{CV_1}{V_2} \times \frac{M_{TiO_2}}{2M_{CaCO_3}} = 0.7981 \times \frac{CV_1}{V_2} \quad (5)$$

$$T_{CaO} = \frac{CV_1}{V_2} \times \frac{M_{CaO}}{2M_{CaCO_3}} = 0.5603 \times \frac{CV_1}{V_2} \quad (6)$$

$$T_{MgO} = \frac{CV_1}{V_2} \times \frac{M_{MgO}}{2M_{CaCO_3}} = 0.4028 \times \frac{CV_1}{V_2} \quad (7)$$

式中:

$T_{Fe_2O_3}$ ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量, mg;

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, mg;

T_{TiO_2} ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于二氧化钛的质量, mg;

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于氧化钙的质量, mg;

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于氧化镁的质量, mg;

C ——每毫升钙标准液含有碳酸钙的质量, mg;

V_1 ——吸取钙标准液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铁的分子量;

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——三氧化二铝的分子量;

M_{TiO_2} ——二氧化钛的分子量;

M_{CaO} ——氧化钙的分子量;

M_{MgO} ——氧化镁的分子量;

M_{CaCO_3} ——碳酸钙的分子量。

4.1.2.3 分析步骤

4.1.2.3.1 三氧化二铁测定

吸取按第 3.4.2.2 条溶解的试液 20mL, 置于 400mL 烧杯中, 用水稀释至 100mL 左右, 用氨水 (1+1) 调节溶液 pH 值至 2.0 (用精密 pH 值试纸测试), 将溶液加热至 70℃, 加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂 (100.0g/L), 在不断搅拌下, 趁热用 0.15mol/L EDTA 标准溶液滴至呈亮黄色 (铁低时为无色, 终点时溶液温度应在 60℃左右)。

4.1.2.3.2 结果计算

三氧化二铁百分含量 (%) 按式 (8) 计算:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量, mg;

m ——灰样的质量, g;

V ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

12.5 ——全部试液与所分取试液的体积比。

4.1.2.3.3 精密度

测定结果的精密度表示见表 2。

表 2 三氧化二铁测定的精密度

%

含 量	重复性限	再现性临界差
≤5	0.3	0.6
>5~10	0.4	0.8
>10	0.5	1.0

4.1.3 氧化铝的测定

4.1.3.1 氟盐取代 EDTA 容量法

此方法适用于二氧化钛含量已知的情况。

参见 GB/T 1574 中的规定。

4.1.3.2 氧化铝与二氧化钛的联合测定法 (EDTA-苦杏仁酸法)

4.1.3.2.1 方法提要

在 pH=1.8~2.0 的条件下, 以磺基水杨酸为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定铁离子。在滴定后的溶液中加入对铝、钛离子过量的 EDTA 标准溶液, 加热至 70℃~80℃, 调 pH 值至 3.5, 将溶液煮沸。以 PAN 为指示剂, 用硫酸铜标准溶液返滴过量的 EDTA。然后加入苦杏仁酸隐蔽钛离子, 置换出的 EDTA 用硫酸铜标准溶液滴定。

4.1.3.2.2 试剂

4.1.3.2.2.1 苦杏仁酸溶液 (100.0g/L)

称取 10g 苦杏仁酸溶解于 100mL 水中。用氨水 (1+1) 调 pH 值至 4 左右。

4.1.3.2.2.2 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH=4)

称取 64g 无水醋酸钠溶于水, 加 160mL 冰醋酸, 用水稀释至 1L, 摇匀 (用精密试纸检验)。

4.1.3.2.2.3 0.3% PAN 溶液

称取 0.3g PAN [1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚] 溶于 100mL 乙醇中。

4.1.3.2.2.4 0.015mol/L EDTA 标准溶液

配制方法、标定方法及滴定度的计算方法见第 4.1.2.2.6 条中规定。

4.1.3.2.2.5 0.015mol/L 硫酸铜标准溶液

将 3.7g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于水, 加 5 滴硫酸 (1+1), 用水稀释至 1L, 摇匀。

0.015mol/L EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的测定:

从滴定管中慢慢放出 10mL 0.015mol/L EDTA 标准溶液于 400mL 烧杯中, 用水稀释至约 200mL, 加 15mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH=4.2)。然后加热至沸腾, 取下稍冷, 加几滴 0.3% PAN 溶液, 用硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

EDTA 标准溶液与硫酸铜标准溶液的体积比按式 (9) 计算:

$$K = \frac{V_1}{V_2} \quad (9)$$

式中:

K ——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的体积, mL/mL;

V_1 ——EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL。

4.1.3.2.3 分析步骤

在滴定铁后的溶液中准确加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 10mL~25mL (对铝、钛含量而言)。三氧化二铁含量为 4%~8% 时, 加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 20mL~25mL; 三氧化二铁含量为 8%~11% 时, 加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 17mL~20mL; 三氧化二铁含量大于 11% 时, 则加入 0.015mol/L EDTA 标准溶液 10mL~15mL。加热至 70℃~80℃, 用氨水 (1:1) 调节溶液 pH 值为 3.5 (用 pH 计测定)。加入 10mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 (pH=4.2), 煮沸 1min~2min, 取下。冷却至 90℃, 加入 3 滴~4 滴 0.3% PAN 溶液, 用硫酸铜标准溶液滴定至溶液呈亮紫色 (记下消耗硫酸铜标准溶液的体积 V_1)。然后加入 10mL 10% 苦杏仁酸, 继续加热煮沸约 1min, 取下。冷却至 50℃ 左右, 加入 1mL~2mL 95% 乙醇, 补加 1 滴 0.3% PAN 溶液, 用硫酸铜标准溶液滴定至溶液呈亮紫色 (记下消耗硫酸铜标准溶液的体积 V_2)。

注: 滴定终点判断时, 如果加入的 0.015mol/L EDTA 标准过量较多或 PAN 溶液较少, 则终点溶液颜色为蓝色或蓝紫色; 如果加入的 0.015mol/L EDTA 标准过量较少或 PAN 溶液较多, 则终点溶液颜色为红色。

4.1.3.2.4 结果计算

4.1.3.2.4.1 三氧化二铝百分含量 (%) 按式 (10) 计算:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times [V - (V_1 + V_2) \times K] \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (10)$$

式中:

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 标准溶液相当于三氧化二铝的质量, mg;

m ——灰样的质量, g;

V ——加入过量 EDTA 标准溶液的体积, mL;

$V_1 + V_2$ ——两次滴定共消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

K ——每毫升硫酸铜标准溶液相当于 EDTA 标准溶液的体积, mL;

12.5 ——全部试液与所分取试液的体积比。

4.1.3.2.4.2 二氧化钛百分含量 (%) 按式 (11) 计算:

$$\text{TiO}_2 = \frac{T_{\text{TiO}_2} \times V_2 \times K \times 12.5}{m \times 1000} \times 100\% \quad (11)$$

式中:

m ——灰样的质量, g;

V_2 ——以苦杏仁酸置换后, 消耗硫酸铜标准溶液的体积, mL;

12.5 ——全部试液与所分取试液的体积比。

4.1.3.2.5 精密度

测定结果的精密度表示见表 3 和表 4。

表 3 三氧化二铝测定的精密度 %

含 量	重复性限	再现性临界差
≤20	0.40	0.80
>20	0.50	1.00

表 4 二氧化钛测定的精密度 %

含 量	重复性限	再现性临界差
≤1.00	0.10	0.20
>1.00	0.20	0.40

4.1.4 氯化钙的测定 (EDTA 容量法)

4.1.4.1 方法提要

以氟化钾、三乙醇胺掩蔽铁、铝、钛、锰等离子, 在 $\text{pH} \geq 12.5$ 的条件下, 以钙黄绿素-百里酚酞为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定。

4.1.4.2 试剂

4.1.4.2.1 氢氧化钾溶液 (200.0g/L)

称取 20g 氢氧化钾溶解于 100mL 水中, 储存于塑料瓶中。

4.1.4.2.2 氟化钾溶液 (20.0g/L)

称取 2g 氟化钾 ($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100mL 水中, 保存于塑料瓶中 (现配现用)。

4.1.4.2.3 三乙醇胺溶液 (1:2)

将 1 体积的三乙醇胺与 2 体积的水混合。

4.1.4.2.4 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂

称取钙黄绿素 0.20g 和百里酚酞 0.16g, 与预先在 110℃ 烘干的分析纯氯化钾 (GB 646) 10g 研磨均

匀，装入磨口瓶中，存放于干燥器中备用。

4.1.4.2.5 0.015mol/L EDTA 标准溶液

配制方法、标定方法及滴定度的计算方法见第 4.1.2.2.6 条中规定。

4.1.4.3 分析步骤

用移液管吸取按第 3.4.2.2 条溶解的试液 10mL 注入 300mL 烧杯中，加入 5mL 氟化钾溶液(20.0g/L)，摇匀并放置 2min 以上，加水稀释至约 100mL。然后加入 5mL 三乙醇胺溶液(1+2)，摇匀后，加少许钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂，在搅拌下加入氢氧化钾溶液(200.0g/L)至出现绿色荧光后，继续加氢氧化钾溶液(200.0g/L)使溶液 pH 值达到 13 以上(用 pH 计检验)，置于黑色底板上，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液绿色荧光完全消失呈红色即为终点，同时作空白试验。

4.1.4.4 结果计算

氧化钙含量(%)按式(12)计算：

$$\text{CaO} = \frac{T_{\text{CaO}} \times (V_1 - V_0) \times 25}{m \times 1000} \times 100\% \quad (12)$$

式中：

V_1 —— 滴定钙消耗的 EDTA 标准溶液体积，mL；

V_0 —— 空白试验时消耗的 EDTA 标准溶液体积，mL；

25 —— 全部试液与所分取试液的体积比；

m —— 灰样的质量，g。

4.1.4.5 精密度

测定结果的精密度表示见表 5。

表 5 氧化钙测定的精密度

%

含 量	重复性限	再现性临界差
≤5	0.20	0.50
>5~10	0.30	0.60
>10	0.40	0.80

4.1.5 氧化镁的测定(EDTA 容量法)

4.1.5.1 方法提要

以氟化钾、三乙醇胺、铜试剂掩蔽铁、铝、钛及微量的铅、锰等，在 $\text{pH} \geq 10$ 的氨性溶液中以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定镁含量。

4.1.5.2 试剂

4.1.5.2.1 氟化钾溶液(20.0g/L)

称取 2g 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 100mL 水中，保存于塑料瓶中(现配现用)。

4.1.5.2.2 三乙醇胺溶液(1:2)

将 1 体积的三乙醇胺与 2 体积的水混合。

4.1.5.2.3 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂

称取 0.5g 酸性铬蓝 K 和 1.25g 萘酚绿 B，与预先在约 110℃ 干燥过的氯化钾 25g 混合研细，装入磨口瓶中，存放于干燥器中。

4.1.5.2.4 铜试剂

称取二乙基二硫代氨基甲酸钠(HG3-962) 1.25g 溶于水中，加氨水(1+1) 5 滴，用水稀释至 25mL，以快速滤纸过滤后，存于棕色瓶中。

4.1.5.2.5 0.015mol/L EDTA 标准溶液

配制方法、标定方法及滴定度的计算方法见第 4.1.2.2.5 条中规定。

4.1.5.2.6 氨水 (1:1)

将氨水与等体积的水混合。

4.1.5.3 分析步骤

用移液管吸取按第 3.4.2.2 条溶解的试液 10mL 注入 300mL 烧杯中，加入氟化钾溶液 (20.0g/L) 5mL，摇匀并放置 2min 以上，加水稀释至约 100mL。然后加三乙醇胺溶液 (1+2) 5mL，摇匀后，用氨水 (1+1) 将 pH 值调至 10 (用 pH 计检验)，再加 3 滴铜试剂，摇匀，加酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂少许，用 0.015mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液呈纯蓝色。

4.1.5.4 结果计算

氧化镁含量 (%) 按式 (13) 计算：

$$\text{MgO} = \frac{T_{\text{MgO}} \times (V_2 - V_1) \times 25}{m \times 1000} \times 100\% \quad (13)$$

式中：

T_{MgO} —— EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度，mg/mL；

V_2 —— 试液所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_1 —— 滴定氧化钙时所耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

25 —— 全部试液与所分取试液的体积比；

m —— 灰样的质量，g。

4.1.5.5 精密度

测定结果的精密度表示见表 6。

表 6 氧化镁测定的精密度

%

含 量	重复性限	再现性临界差
≤2	0.30	0.60
>2	0.40	0.80

4.2 半微量分析方法 (分光光度法) 测定硅、钛、磷

4.2.1 二氧化硅的测定 (硅钼蓝分光光度法)

参见 GB/T 1574。

4.2.2 二氧化钛的测定

4.2.2.1 二安替比林甲烷分光光度法

4.2.2.1.1 方法提要

在 0.5mol/L~1mol/L 酸度下，以抗坏血酸消除铁的干扰，四价钛离子与二安替比林甲烷生成黄色络合物，用分光光度计测量吸光度后查取标准曲线而测得二氧化钛的含量。

4.2.2.1.2 仪器设备

4.2.2.1.2.1 分光光度计：波长范围为 200nm~1000nm，精度为 ±2nm。

4.2.2.1.2.2 马弗炉：带有控温装置，能升温至 1200℃，并在 815℃±10℃保持恒定，炉膛应具有相应的恒温区。

4.2.2.1.3 试剂和材料

4.2.2.1.3.1 二安替比林甲烷 (20.0g/L)：称取 2g 二安替比林甲烷溶于 100mL (1+5) 盐酸溶液中。

4.2.2.1.3.2 1% 抗坏血酸溶液：称取 1g 抗坏血酸溶于 100mL 水中，现用现配。

4.2.2.1.3.3 5%硫酸溶液：量取硫酸 5mL，缓慢加入水中，并用水稀释至 100mL。

4.2.2.1.3.4 二氧化钛标准工作液：准确称取已在 1000℃下灼烧 30min 的优级纯二氧化钛 0.5000g，放入 30mL 瓷坩埚中，加入焦硫酸钾 6g，置于马弗炉中，逐渐升温至 800℃，并在此温度下保温 30min，使熔融物呈透明状。取出坩埚冷却后，放入 250mL 烧杯中，加入 5%硫酸溶液 150mL 浸取，待熔融物脱落后，以 5%硫酸溶液洗净坩埚，在低温下加热至溶液清澈、透明，冷却至室温，移至 1L 容量瓶中，并用 5%硫酸溶液稀释至刻度，摇匀，此溶液中二氧化钛浓度为 0.5mg/mL。

准确吸取上述溶液 50mL 置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液中二氧化钛浓度为 0.05mg/mL。

4.2.2.1.4 工作曲线的绘制

4.2.2.1.4.1 用 10mL 滴定管，取二氧化钛标准工作溶液（0.05mg/mL）0，2，4，6，8mL，分别注入 50mL 容量瓶中，用水稀释至约 10mL，加入（1+1）盐酸溶液 2mL、1%抗坏血酸 1mL，放置 2min 后，加入二安替比林甲烷（20.0g/L）10mL，用水稀释至刻度，摇匀。

4.2.2.1.4.2 放置 40min 后，在分光光度计上，用 2cm 的比色皿，以空白溶液作参比，于波长 450nm 处测定其吸光度。

4.2.2.1.4.3 以二氧化钛的质量（mg）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.2.2.1.5 分析步骤

用移液管吸取按第 3.4.2.1 条溶解的试液 10mL 和空白溶液 10mL 分别注入 50mL 容量瓶中。再按第 4.2.2.1.4.1 条和第 4.2.2.1.4.2 条进行操作。所测得的试液的吸光度扣除空白溶液的吸光度后，在工作曲线上查得相应的二氧化钛的质量。

4.2.2.1.6 结果计算

二氧化钛含量（%）按式（14）计算：

$$TiO_2 = \frac{2.5 \times m_{TiO_2}}{m} \tag{14}$$

式中：

m_{TiO_2} ——由工作曲线上查得二氧化钛的质量，mg；

m ——灰样的质量，g。

4.2.2.1.7 精密度

测定结果的精密度表示见表 7。

表 7 二氧化钛测定的精密度 %

二氧化钛含量	重复性限	再现性临界差
≤1	0.10	0.20
>1	0.20	0.30

4.2.2.2 过氧化氢分光光度法

参见 GB/T 1574 中的规定。

4.2.3 五氧化二磷的测定（磷钼蓝分光光度法）

参见 GB/T 1574 中的规定。

4.3 煤灰中三氧化硫的测定

参见 DL/T 567.7 中的规定。

4.4 煤灰中氧化钾、氧化钠的测定（火焰光度法）

参见 GB/T 1574 中的规定。

4.5 原子吸收分光光度法（酸熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰

参见 GB/T 4634 中的规定。

4.6 原子吸收分光光度法（四硼酸锂碱熔法）测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、硅

4.6.1 方法提要

灰样经用四硼酸锂在高温下熔融后，用稀硝酸提取，在盐酸介质中，使用空气-乙炔火焰原子化法测定钾、钠、钙、镁、铁、锰；使用一氧化二氮-乙炔火焰原子化法测定硅、铝、钛。

4.6.2 仪器设备

4.6.2.1 电热搅拌器

工作温度至 200℃，并配有聚四氟乙烯磁搅拌子。

4.6.2.2 原子吸收分光光度计

包括主机、空心阴极灯（钾、钠、钙、镁、铁、铝、钛、硅、锰元素）、气源（乙炔、一氧化二氮、空气）、燃烧器（一般燃烧器、高温燃烧器）。

4.6.3 试剂和材料

4.6.3.1 盐酸

4.6.3.2 (1+1) 盐酸

4.6.3.3 (1+9) 盐酸

4.6.3.4 硫酸

4.6.3.5 四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

4.6.3.6 标准储备溶液

包括元素钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、硅的储备溶液，溶液浓度为 1000mg/L，用于配制标准工作溶液。

标准储备溶液的配制应使用纯度为 99.999% 以上的纯金属或盐，亦可用市售的有证标准溶液代替或配制。配置方法可参见附录 B。

4.6.3.7 四硼酸锂溶液

称取 4g(精确至 0.0001g)四硼酸锂放入 400mL 烧杯中，放入磁力搅拌棒。后加入 250mL 的(1+9)盐酸，再放在加热搅拌器上加热近沸，不停搅拌并保持此温度直到熔剂溶解（约需 30min），冷至室温，然后移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。此溶液中四硼酸锂浓度为 4g/L。

4.6.3.8 镧溶液 ($c = 50\text{mg/mL}$)

称取高纯三氧化二镧 29.4g 于 400mL 烧杯中，加 50mL 水，缓缓加入 (1+1) 盐酸 100mL，加热溶解，冷却后移入 500mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

4.6.3.9 标准工作溶液

4.6.3.9.1 铁、钙、镁混合标准工作溶液(铁离子浓度 250mg/L、钙离子浓度 250mg/L、镁离子浓度 50mg/L)

准确吸取铁标准储备溶液 25mL、钙标准储备溶液 25mL 及镁标准储备溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

4.6.3.9.2 钾、钠、钛、锰混合标准工作溶液(钾离子浓度 50mg/L、钠离子浓度 50mg/L、钛离子浓度 20mg/L、锰离子浓度 50mg/L)

准确吸取钾标准储备溶液 5mL、钠标准储备溶液 5mL、钛标准储备溶液 2mL 及锰标准储备溶液 5mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

4.6.3.10 混合标准系列溶液

使用混合标准（储备）工作溶液按表 8～表 10 配制三组仪器标定用标准系列溶液，包括钙、镁、铁混合标准系列溶液，钾、钠、钛、锰混合标准系列溶液和硅、铝混合标准系列溶液。其中钙、镁、铁混合标准系列溶液在配制时需加入 2mL 镧溶液，最后统一用四硼酸锂溶液定容于 50mL，并储存于塑料瓶中。

表 8 钙、镁、铁混合标准系列溶液配置方法及浓度

序 号		1	2	3	4	5	6
元素名称	符号	加入钙、镁、铁混合标准工作溶液体积					
		mL					
		0	2	4	6	8	10
		标准系列溶液浓度					
		mg/L					
铁	Fe	0	10	20	30	40	50
钙	Ca	0	10	20	30	40	50
镁	Mg	0	2	4	6	8	10

表 9 钾、钠、钛、锰混合标准系列溶液配置方法及浓度

序 号		1	2	3	4	5	6
元素名称	符号	加入钾、钠、钛、锰混合标准工作溶液体积					
		mL					
		0	1	2	3	4	5
		标准系列溶液浓度					
		mg/L					
钠	Na	0	1	2	3	4	5
钾	K	0	1	2	3	4	5
锰	Mn	0	1	2	3	4	5
钛	Ti	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2

表 10 硅、铝混合标准系列溶液配置方法及浓度

序 号		1	2	3	4	5
元素名称	符号	加入铝标准储备溶液体积				
		mL				
		0	1	2	3	4
		加入硅标准储备溶液体积				
		mL				
		0	2	4	6	8
		标准系列溶液浓度				
		mg/L				
铝	Al	0	20	40	60	80
硅	Si	0	40	80	120	160

4.6.4 实验步骤

4.6.4.1 准备工作条件

本测定过程应在遵照原子吸收分光光度计使用说明书的基础上进行。测试前应调整相关参数（包括灯电流、灯位置、狭缝宽度、燃烧器高度及转角、燃气及助燃气的流量）以确定仪器的最佳工作状态。

根据需要测定元素，按表 11 选择其工作条件（波长、火焰气体及燃烧器类型）。

表 11 不同元素在原子吸收分光光度计上测定时的工作条件

元 素	特征谱线波长 nm	燃 气	助 燃 气	燃烧器类型
铁	248.3	乙炔	空气	一般燃烧器
钙	422.7	乙炔	空气	一般燃烧器
镁	285.2	乙炔	空气	一般燃烧器
钠	589.0	乙炔	空气	一般燃烧器
钾	766.5	乙炔	空气	一般燃烧器
锰	279.5	乙炔	空气	一般燃烧器
钛	364.3	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器
铝	309.2	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器
硅	251.6	乙炔	一氧化二氮	高温燃烧器

4.6.4.2 标准工作曲线的绘制

按照浓度从小到大的顺序依次将标准工作溶液通过雾化器吸管引入原子吸收分光光度计火焰，经仪器分析后，根据吸光度测定值与溶液中元素离子浓度绘制标准工作曲线，并确定曲线是否可靠，否则应查找原因，更正后重新标定。

4.6.4.3 待测样品溶液的配制

按第 3.4.2.1 条四硼酸锂碱熔法进行待测样品的熔样，获得待测样品原液及空白原液。

根据样品中元素含量的大小可适当调整待测样品溶液稀释倍数以保证待测样品中元素离子的浓度在标准工作曲线范围内。

4.6.4.3.1 钾、钠、锰、硅、铝、钛待测样品溶液

准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 容量瓶中，用四硼酸锂溶液稀释至刻度，摇匀，此待测样品溶液的稀释倍数为 10。

当钛含量低时，可直接使用样品溶液进行钛的测定。

当硅含量高时，可适当调整待测样品溶液稀释倍数。

4.6.4.3.2 铁、钙、镁待测样品溶液

准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 容量瓶中，加 2mL 镧溶液，用四硼酸锂溶液稀释至刻度，摇匀，此待测样品溶液的稀释倍数为 10。

4.6.4.4 待测空白溶液的配制

待测空白溶液配制方法应与待测样品溶液的制备方法保持一致。

4.6.4.5 测定

依次将待测空白溶液、待测试样溶液通过雾化器吸管引入原子吸收分光光度计火焰，经仪器分析后根据吸光度测定值，查取标准工作曲线，得到空白溶液、试样溶液中待测元素的浓度。

4.6.5 计算

按式 (15) 计算煤灰中各组分（以氧化物计）的含量：

$$\omega(R_xO_y) = \frac{(c_1 - c_0) \times D \times V \times G \times 10^{-4}}{m} \quad (15)$$

式中：

$\omega(R_xO_y)$ ——被测组分的含量，%；

c_1 ——试样溶液中被测元素的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

c_0 ——空白溶液中被测元素的浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 V ——被测试样溶液的体积, mL ;
 D ——稀释倍数, 等于样品原液体积除以移取原液体积;
 G ——被测元素换算成氧化物的系数, 参见表 12;
 m ——灰样质量, g 。

表 12 被测元素换算成氧化物的系数

氧化物	换算系数
SiO_2	2.139
Al_2O_3	1.890
Fe_2O_3	1.430
CaO	1.399
MgO	1.658
Na_2O	1.348
K_2O	1.205
TiO_2	1.668
MnO_2	1.579

4.6.6 精密度

测量精密度见表 13。

表 13 不同组分测量精密度 %

氧化物	含量范围	重复性限 r	再现性临界差 R
SiO_2	10~60	2.00	4.00
Al_2O_3	5~30	1.00	3.00
Fe_2O_3	5~50	1.00	2.00
CaO	<2	0.25	0.50
	≥ 2	1.00	1.00
MgO	0.03~10	0.20	0.20 ($\text{MgO} < 2.00$)
			0.60 ($\text{MgO} \geq 2.00$)
Na_2O	<5	0.10	0.20
	≥ 5	0.50	0.70
K_2O	0.3~3	0.10	0.20
TiO_2	0.5~2	0.20	0.40
MnO_2	<0.2	0.02	0.07

4.7 原子发射光谱法测定煤灰中钾、钠、铁、钙、镁、锰、铝、钛、磷、硅、硫

4.7.1 方法提要

灰样经用四硼酸锂在高温下熔融后, 用稀硝酸提取, 提取液采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定其中的钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、磷、硅、硫。

4.7.2 仪器设备

4.7.2.1 熔解炉

带有控温装置, 能升温至 1200°C , 并在温度 $(1000 \pm 20)^\circ\text{C}$ 保持恒定, 炉膛应具有相应的恒温区。

4.7.2.2 铂金坩埚

容量: 30mL。

4.7.2.3 电热搅拌器

工作温度至 200℃，并配有聚四氟乙烯磁搅拌子。

4.7.2.4 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP)

4.7.3 试剂和材料

4.7.3.1 四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

4.7.3.2 标准储备溶液

包括元素钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、磷、硅、硫的储备液，其中钾、钠、锰、铁、钙、镁、铝、钛、硅溶液浓度为 1000mg/L，硫、磷溶液浓度为 100mg/L，用于配制标准工作溶液。

标准储备溶液的配制应使用纯度为 99.999% 以上的纯金属或盐，亦可用市售的有证标准溶液代替或配制。配置方法可参见附录 A。

4.7.3.3 内标溶液

钪元素（或其他元素，如铈、铟）的标准储备液，溶液浓度为 500mg/L。

4.7.3.4 (5+95) 硝酸 (GB/T 626) 溶液

移取 50mL 浓硝酸稀释至 1000mL。

4.7.3.5 四硼酸锂溶液

称取 4g(精确至 0.0001g) 无水四硼酸锂放入 1000mL 烧杯中，放入磁力搅拌棒。加入 500mL 的 (5+95) 硝酸放在加热搅拌器上，加热近沸，不停搅拌并保持此温度直到熔剂溶解（约需 30min）。然后立即将此热溶液移入 1000mL 容量瓶中，冷却至室温后用水定容。此溶液中无水四硼酸锂的浓度为 4g/L。

4.7.3.6 混合标准工作溶液

4.7.3.6.1 铝、铁、钛、钠混合标准工作溶液（铝离子浓度 500mg/L、铁离子浓度 250mg/L、钛离子浓度 30mg/L、钠离子浓度 30mg/L）

准确吸取铝标准储备溶液 50mL、铁标准储备溶液 25mL、钛标准储备溶液 3mL、钠标准储备溶液 3mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

4.7.3.6.2 钙、镁、钾、锰混合标准工作溶液（钙离子浓度 250mg/L、镁离子浓度 50mg/L、钾离子浓度 30mg/L、锰离子浓度 30mg/L）

准确吸取钙标准储备溶液 25mL、镁标准储备溶液 5mL、钾标准储备溶液 3mL 及锰标准储备溶液 3mL 于 100mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。转入塑料瓶中。

4.7.3.7 混合标准系列溶液

使用混合标准（储备）工作溶液按表 14~表 16 配制三组仪器标定用混合标准系列溶液，包括铝、铁、钛、钠混合标准系列溶液，钙、镁、钾、锰混合标准系列溶液和硫、硅、磷混合标准系列溶液。在配制时加入 1mL 内标溶液，最后统一用四硼酸锂溶液定容至 50mL，并储存于塑料瓶中。

表 14 第 1 组混合标准系列溶液（铝、铁、钛、钠）

序 号		1	2	3	4	5	6
元素名称	符号	加入铝、铁、钛、钠混合标准工作溶液体积					
		mL					
		0	2	4	6	8	10
		标准系列溶液浓度					
		mg/L					
铝	Al	0	20	40	60	80	100
铁	Fe	0	10	20	30	40	50
钛	Ti	0	1.2	2.4	3.6	4.8	6
钠	Na	0	1.2	2.4	3.6	4.8	6

表 15 第 2 组混合标准系列溶液（钙、镁、钾、锰）

序 号		1	2	3	4	5	6
元素名称	符号	加入钙、镁、钾、锰混合标准工作溶液体积 mL					
		0	2	4	6	8	10
		标准系列溶液浓度 mg/L					
钙	Ca	0	10	20	30	40	50
镁	Mg	0	2	4	6	8	10
钾	K	0	1.2	2.4	3.6	4.8	6
锰	Mn	0	1.2	2.4	3.6	4.8	6

表 16 第 3 组混合标准系列溶液（硫、硅、磷）

序 号		1	2	3	4	5
元素名称	符号	加入硅标准储备溶液体积 mL				
		0	2	4	6	8
		加入硫标准储备溶液体积 mL				
		0	2	4	6	8
		加入磷标准储备溶液体积 mL				
		0	1	2	3	4
		标准系列溶液浓度 mg/L				
硅	Si	0	40	80	120	160
硫	S	0	4	8	12	16
磷	P	0	2	4	6	8

4.7.4 试验步骤

4.7.4.1 准备工作条件

本测定过程应在遵照原子发射光谱仪使用说明书的基础上进行。事先应确定仪器的最佳工作状态参数（包括高频功率、雾化压力、载气流量、进样速率、积分时间）。

4.7.4.1.1 在进行试样溶液测定前，应建立固定的测试方法，包括设定预测定元素，相应的可靠谱线及标定用标准系列溶液浓度。谱线选择可参照附录 B。

4.7.4.1.2 标准工作曲线的绘制

选择测定方法，按照溶液浓度从小到大的顺序依次将标准系列溶液通过雾化器吸管引入等离子体，仪器自动分析并根据试验结果用内标法绘制标准工作曲线，确定得到的曲线可靠后保存，否则应查找原因，更正后重新标定。

4.7.4.1.3 待测样品溶液的配制

按 3.4.2.1 四硼酸锂碱熔法进行待测样品的熔样，获得待测样品原液及空白样品原液。
准确移取待测样品原液 5mL 于 50mL 容量瓶中，加入 1mL 内标溶液，用稀释溶液稀释至刻度，摇匀。此待测样品溶液的稀释倍数为 10。

根据样品中元素含量的大小,可适当调整待测样品溶液的稀释倍数,以保证待测样品中元素离子的浓度在标准工作曲线范围内。

4.7.4.1.4 待测空白溶液的配制

待测空白溶液配制时,除了移取空白样品原液外,其他步骤与待测样品溶液的制备方法保持一致。

4.7.4.1.5 待测样品的测定

选择标定好的测定方法,依次将待测空白溶液、待测样品溶液通过雾化器吸管引入等离子体,仪器自动分析,并根据测定结果查取内标曲线,得到待测样品溶液中待测元素的浓度。

4.7.5 计算

按式(16)计算煤灰中各组分(以氧化物计)的含量:

$$\omega(R_xO_y) = \frac{(c_1 - c_0) \times D \times V \times G \times 10^{-4}}{m} \quad (16)$$

式中:

- $\omega(R_xO_y)$ —— 被测组分的含量, %;
 c_1 —— 待测样品溶液中被测元素的浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 c_0 —— 待测空白溶液中被测元素的浓度, $\mu\text{g/mL}$;
 D —— 待测样品溶液的稀释倍数;
 V —— 样品溶液的体积, mL ;
 G —— 被测元素换算成氧化物的系数, 参见表 17;
 m —— 试样质量, g 。

表 17 被测元素换算成氧化物的系数 G

氧化物	换算系数
SiO_2	2.139
Al_2O_3	1.890
Fe_2O_3	1.430
CaO	1.399
MgO	1.658
P_2O_5	2.291
Na_2O	1.348
K_2O	1.205
TiO_2	1.668
SO_3	2.497
MnO_2	1.579

4.7.6 精密度

测量精密度见表 18。

表 18 不同组分测量精密度 %

氧化物	含量范围	重复性限 r	再现性临界差 R
SiO_2	2.04~73.73	$-0.13+0.09 \bar{x}$	$2.00+0.10 \bar{x}$
Al_2O_3	1.04~29.54	$0.17+0.06 \bar{x}$	$0.86+0.07 \bar{x}$
Fe_2O_3	0.39~47.94	$0.13 \bar{x}$	$0.23 \bar{x}$
CaO	1.04~44.03	$0.11 \bar{x}$	$0.25 \bar{x}$

表 18 (续)

氧化物	含量范围	重复性限 r	再现性临界差 R
MgO	0.4~7.29	$0.02+0.08\bar{x}$	$0.11+0.11\bar{x}$
Na ₂ O	0.17~7.44	$0.06+0.09\bar{x}$	$0.10+0.17\bar{x}$
K ₂ O	0.09~2.53	$0.06+0.11\bar{x}$	$0.14+0.30\bar{x}$
TiO ₂	0.06~1.47	$0.02+0.07\bar{x}$	$0.05+0.12\bar{x}$
SO ₃	0.03~12	$0.12+0.09\bar{x}$	$0.12+0.15\bar{x}$
MnO ₂	0.0198~0.0834	$0.16\bar{x}$	$0.42\bar{x}$
P ₂ O ₅	0.10~1.34	$0.01+0.18\bar{x}$	$0.11+0.31\bar{x}$
注: $\bar{x}$ 为两次测定结果的平均值			

附录 A
(资料性附录)
标准储备溶液的配制方法

A.1 钾标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 400℃~450℃灼烧至恒重的氯化钾(光谱纯) 0.1907g 于 100mL 烧杯中,加水溶解,移入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.2 钠标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 500℃~600℃灼烧至恒重的氯化钠(光谱纯) 0.2543g 于 100mL 烧杯中,加水溶解,移入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.3 钙标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 105℃~110℃干燥 2h 的碳酸钙(光谱纯)0.2497g 于 100mL 烧杯中,加入 2mL 水,滴加(1+1)盐酸至完全溶解,再加 10mL,盖上表面皿加热煮沸除去二氧化碳,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,移入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.4 镁标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 800℃灼烧至恒重的金属镁(0.1000g)或氧化镁(光谱纯) 0.1658g 于 100mL 烧杯中,加入 5mL 盐酸,盖上表面皿缓缓加热溶解,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,移入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.5 铁标准储备溶液 (1000mg/L)

称取金属铁(光谱纯) 0.1g 或在 105℃~110℃干燥 2h 的三氧化二铁(光谱纯)于 100mL 烧杯中,加入 5mL (1+1) 盐酸,盖上表面皿缓缓加热溶解,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,移入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.6 铝标准储备溶液 (1000mg/L)

称取金属铝片(光谱纯) 0.1000g 于 100mL 烧杯中,加入 10mL (1+1) 盐酸,盖上表面皿缓缓加热溶解,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,转入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.7 钛标准储备溶液 (1000mg/L)

称取二氧化钛(光谱纯) 0.1668g 与 2g~5g 硫酸铵,混匀后放入 150mL 烧杯中,加入 50mL~70mL 硫酸,盖上表面皿加热,并用玻璃棒不断搅拌,冒白烟直至溶解完全,溶液变清亮为止,用水冲洗表面皿及杯壁,冷至室温,转入 100mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,转入塑料瓶中。

A.8 硅标准储备溶液 (1000mg/L)

称取在 900℃灼烧 30min 的二氧化硅(光谱纯) 0.2140g 于铂金坩埚中,与 2g 无水碳酸钠(优级纯、粉状,在 270℃~300℃灼烧过)的一部分混匀,其另一部分覆盖于表面,置于高温炉中,在 1000℃熔融 40min,取出冷却后,用水清洗坩埚外壁,将坩埚置于 100mL 塑料烧杯中,用热水在不断搅拌下溶解

熔融物，待溶解后取出坩埚同时用水仔细清洗，冷至室温，移入 100mL 容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

A.9 锰标准储备溶液 (1000mg/L)

称取二氧化锰（光谱纯）0.1582g 于 100mL 烧杯中，加入 10mL 盐酸，盖上表面皿，加热至全溶后，冷至室温，转入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，转入塑料瓶中。

A.10 硫标准储备溶液 (100mg/L)

称取 0.0443g 无水优级纯硫酸钠于烧杯中，加水溶解，并移入 100mL 塑料容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。

A.11 磷标准储备溶液 (100mg/L)

称取 0.0426g 优级纯磷酸二氢铵于烧杯中，加水溶解，用 5% HNO_3 移入 100mL 塑料容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀。

附 录 B
(资料性附录)

原子发射光谱法测定各元素的分析波长

推荐使用的被测元素波长见表 B.1。

表 B.1 推荐使用的被测元素波长

元 素	波长 (谱线) nm
Si	212.412, 288.16, 251.611
Al	308.215
Fe	238.204
Ca	317.93
Mg	279.553
Ti	337.280
P	178.287
Mn	257.610
Na	588.995
K	766.491
S	182.03