

有机碳硫的测定 管式电阻炉红外法

Determination of organic carbon and sulfur by tube furnace
and infrared spectrometry method

2021 - 12 - 29 发布

2022 - 03 - 29 实施

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 设备及材料 2

6 试剂和材料 2

7 实验步骤 3

8 结果计算 3

9 精密度 5

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由湖南省工业和信息化厅提出并归口。

本文件起草单位：长沙开元仪器有限公司，湖南省计量检测研究院。

本文件主要起草人：徐开群、胡彪、袁康、周磊、文胜、李葵、康希平。

本文件为首次制定。

有机碳硫的测定 管式电阻炉红外法

1 范围

本文件规定了有机物样品中全碳和全硫含量的管式电阻炉红外测定方法的术语和定义、原理、设备、试剂与材料、实验步骤、结果计算、方法精密度内容。

本文件适用于煤、焦炭、固态生物质燃料、土壤等有机物样品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 25214—2010 煤中全硫测定 红外光谱法

GB/T 30733—2014 煤中碳氢氮的测定 仪器法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机碳硫 Organic Carbon and Sulfur

有机物在 1350 °C 可完全分解的全部碳、硫元素。

3.2

环形燃烧室 Annular Combustor

环形燃烧室具有内、外两层燃烧管结构，气密封，恒温区温度控制在（1340~1360）°C、长度不小于 6 cm。

3.3

管式炉 Tubular Furnace

有环形燃烧室结构的管状加热炉。

3.4

质量流量控制器 (MFC) Mass Flow Controller

指用于控制气体流量恒定的机械或电子可调式气体阀。

4 原理

分析样品随燃烧舟送到管式炉环形燃烧室的恒温区，过量氧气通过氧枪送到样品表面，样品完全燃烧，生成二氧化碳和二氧化硫，经过烧碱石棉和无水高氯酸镁过滤后，依次通过碳红外检测器和硫红外检测器，测定样品中的碳、硫含量。

5 设备及材料

5.1 有机碳硫分析仪

5.1.1 管式炉

管式炉中环形燃烧室最高温度 ≥ 1350 °C。

5.1.2 碳红外检测器

5.1.3 硫红外检测器

5.2 分析天平：分度值 0.1 mg。

5.3 烘箱：最高温度 ≥ 200 °C。

6 试剂和材料

6.1 氧气

体积分数 $\geq 99.995\%$ 或仪器安装要求纯度。

6.2 标准物质

有证标准物质或优级纯化学试剂，保存条件和有效期符合购买标准物质的说明书。

注 1：标准物质在使用前应干燥至质量恒定。

注 2：有证煤或其它物质（如生物质、石化、土壤等）的标准物质可用于碳、硫的校准。

注 3：当测定表 1 基质类似样品时，推荐使用表 1 中给出的纯物质做仪器校准曲线标定的标准物质。

表 1 常用标准物质的碳、硫含量（质量分数%）

名称	分子式	碳	硫
碳酸钙	碳标样	12.00	—
乙二胺四乙酸（EDTA）	碳标样	41.10	—
磺胺	碳、硫标样	41.81	18.62
双叔丁基苯甲噻吩（BBOT）	碳、硫标样	72.53	7.47

6.3 其他试剂及材料

无水高氯酸镁：粒状或片状。

燃烧舟：耐温在 1350 °C 以上。

6.4 样品

样品是干燥、均匀、粒度 ≤ 0.2 mm 的粉末状固体。

煤和焦炭样品，实验前应达到空气干燥平衡，并按 GB/T 212 方法测定样品中的水分含量。

按仪器操作规程称取适当样量的样品。

7 实验步骤

7.1 仪器准备

7.1.1 气路检测符合气密性要求。

7.1.2 氧气压力 0.25 MPa，氧气流量 4 L/min，MFC 抽气流量 3 L/min。

7.1.3 管式炉环形燃烧室恒温区温度（1340~1360）℃。

7.1.4 红外检测器在氧气吹扫气路时，输出信号在 200 s 内波动不超过 5 mV。

7.2 仪器校准

7.2.1 系统空白

系统空白值的大小及其稳定性反映着系统的气密性和载气（或助燃气）等工作条件是否正常，在开机后连续做 3 次以上，需使各元素的空白值降到仪器操作规程要求。

7.2.2 空白分析

开机后样品分析前或含量差别较大的不同批次样品之间，需进行空白分析 3 次以上，检验值较低且稳定，数据差值达到仪器操作规程要求后方可进行样品检测。

7.2.3 校准曲线的绘制

校准曲线的绘制应满足被测元素含量的范围。一是采用单一标准物质，多次称取不同量的标准物质，以该标准物质的元素含量和对应产物的信号值绘制仪器的校准曲线；二是采用多种标准物质，分别称取不同量的标准物质，以标准物质的元素含量和对应的信号值绘制仪器的校准曲线。

校准曲线采用线性拟合方程时，应选择校准点 ≥ 6 ；校准曲线采用二次拟合方程时，应选择校准点 ≥ 7 ；校准曲线采用三次拟合方程时，应选择校准点 ≥ 8 。每一校准点重复测定 4 次为一组，以该组信号值的平均值作为这个校准点的信号值。根据标准物质元素含量和对应信号值，拟合校准曲线。

7.2.4 校准曲线有效性核验

标准曲线绘制完成后，取（1~2）个标准物质测定碳和硫的含量，测定值在标准物质的标准值不确定度范围内，校准曲线有效，否则应找出原因，或重新绘制校准曲线。

注 4：测试信号值指扣除空白信号值后的信号值。

7.3 样品测定

煤、焦炭、生物质样品，称取（270~350）mg 样品，称准到 0.2 mg。

土壤样品，称取（450~550）mg 样品，称准到 0.2 mg。

按样品测定程序连续进行两次以上测定，测定结果的极差不超过重复性限，取其算术平均值作为测定结果。样品测定后，应再次测定标准物质，若结果偏离标准物质的重复性限或标准值的不确定度范围时，样品应重新测定。

8 结果计算

8.1 计算公式

根据实际需要采用多次拟合方程，得到式（1）：

$$y_i = a + a_1 A_i + a_2 A_i^2 + a_3 A_i^3 \cdots \cdots (1)$$

式中：

i ——碳或硫元素；

y_i —— i 元素的绝对质量，单位为毫克（mg）；

A_i —— i 元素对应产物的信号值； a 、 b 、 a_1 、 a_2 、 a_3 为拟合系数。

碳、硫元素含量按式（2）计算：

$$W_{i, ad} = \frac{y_i}{m} \times 100\% \cdots \cdots (2)$$

式中：

m ——样品称取的质量，单位为毫克（mg）；

$W_{i, ad}$ ——被测样品中 i 元素的空干基含量测得值。

当日漂移因子 K 按式（3）计算：

$$K_i = \frac{X_{i, ad}}{W_{i, ad}} \cdots \cdots (3)$$

式中：

$X_{i, ad}$ ——标准物质中 i 元素的空干基含量测得值；

K_i —— i 元素的当日漂移因子。

注 5：当日漂移因子因满足 $0.9 \leq K \leq 1.1$ ，当日漂移因子 $K < 0.9$ 或 $K > 1.1$ 时，应重新进行标准曲线的绘制。

8.2 分析结果

采用校准曲线法或校准曲线法结合当日漂移因子对所测未知试样进行定量结果计算。

样品中的元素含量按式（4）计算：

$$N_{i, ad} = W_{i, ad} \times K_i \times 100\% \cdots \cdots (4)$$

式中：

$N_{i, ad}$ ——被测样品中 i 元素做漂移计算后的空干基含量测定值；

注 6：校准曲线与样品同时测定时，校准曲线为一次线性回归方程，且线性相关系数 $R^2 \geq 0.999$ ，取当日漂移因子为 1。校准曲线存储到仪器中作为仪器校准曲线时，则需要进行当日漂移因子的计算，并采用式（4）对测定结果进行校准。

元素含量的空干基换算成干基，按式（5）计算：

$$N_{i, d} = N_{i, ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \cdots \cdots (5)$$

式中：

M_{ad} ——被测样品中水分含量；

$N_{i, d}$ —— i 元素的干基含量测定值。

测定结果以各元素的干基含量测定值报出。

注 7：测试煤和焦炭中元素时，应用实验前测得的 M_{ad} 带入式（5）中参与计算；测试一般干燥粉末样品时，可取 $M_{ad} = 0$ ，带入式（5）中参与计算。

注 8：如样品中含有矿物质成分，计算时应对矿物质中碳、硫含量做扣除。

9 精密度

有机物中碳元素测定的重复性限和再现性临界差符合 GB/T 30733—2014 方法精密度规定，具体按表 2 所示。

表 2 碳测定方法精密度

元素	重复性限（以 X_{ad} 表示）/%	再现性临界差（以 X_{td} 表示）/%
碳	0.50	1.30

有机物中硫元素测定的重复性限和再现性临界差符合 GB/T 25214—2010 方法精密度规定，具体按表 3 规定所示。

表 3 硫测定方法精密度

全硫含量范围 S_t /%	重复性限（以 $S_{t,ad}$ 表示）/%	再现性临界差（以 $S_{t,d}$ 表示）/%
<1.5	0.05	0.15
1.5~4.0	0.10	0.25
>4.0	0.20	0.35
