

# 艾氏卡法测定煤中全硫的操作规范研究

王秋湘<sup>1,2</sup>, 王忠民<sup>3,4</sup>

- (1. 国家煤炭质量监督检验中心, 北京 100013;  
2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;  
3. 北京节能环保中心, 北京 100029;  
4. 北京市煤炭产品质量监督检验站, 北京 100029)

**摘要:** 依据 GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》, 结合实际工作经验, 运用定量分析化学实验方法, 从煤样的伴熔、水抽提、BaSO<sub>4</sub> 的沉淀、过滤、洗涤、灼烧等方面详细阐述了艾氏卡法测定煤中全硫应注意的操作细节及规范操作方法、步骤。煤样伴熔时, 应准确控制熔样温度与时间; 水抽提时应保证清洗坩埚用水量约为 50 mL; BaSO<sub>4</sub> 沉淀时应做到稀、热、慢、搅、陈; 沉淀(或残渣)的过滤和洗涤必须不间断一次完成; 过滤应按照倾泻法、转移沉淀(或残渣)至漏斗上、清洗烧杯和漏斗上的沉淀(或残渣)3 步进行; BaSO<sub>4</sub> 沉淀灼烧时, 应将滤纸卷成三角锥形, 包好沉淀后放入坩埚; 将坩埚放入冷马弗炉中, 在 200 ~ 250 °C 灰化滤纸, 800 ~ 850 °C 下灼烧 20 ~ 40 min。细化和规范艾氏卡法测定煤中全硫的实验步骤, 不仅增强了项目的可操作性, 也确保了测试结果的准确、可靠、稳定。

**关键词:** 艾氏卡法; 全硫; 伴熔; 水抽提; BaSO<sub>4</sub>; 过滤; 洗涤

中图分类号: TD849; TQ533.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)05-0041-05

## Operation standard of Eschka method for determination of total sulfur in coal

WANG Qiuxiang<sup>1,2</sup>, WANG Zhongmin<sup>3,4</sup>

- (1. China National Center for Quality Supervision and Test of Coal Beijing 100013 China;  
2. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources (China Coal Research Institute) Beijing 100013 China;  
3. Beijing Energy Conservation and Environmental Protection Center Beijing 100029 China;  
4. Beijing Center for Quality Supervision and Test of Coal Beijing 100029 China)

**Abstract:** According to GB/T 214 - 2007 *Determination of the total sulfur in coal* and practical experiences, using quantitative analysis chemistry experiment knowledge, expound the details, standard operation method steps in the process of Eschka method for determination of total sulfur in coal from the aspects of coal sample ignition, water extraction, precipitation of barium sulfate (BaSO<sub>4</sub>), filtration, washing, ignition and the like. The ignition temperature and time should be controlled accurately when the mixture mixed with coal and Eschka is ignited. Wash the crucible thoroughly with about 50 mL hot water while transfer the ignited mixture from crucible to beaker. Precipitation of barium sulfate should be performed under the conditions of "dilute solution, hot solution, slow drop, stir and aging". Filtration and washing are continuous processes. Filtration includes three steps which is decantation, filtration, transferring the insoluble matter to filter and washing the residue or precipitate. When burning BaSO<sub>4</sub> sediment, roll the filter paper into pyramidal shape, which is used to hold sediment, put the filter paper bag into crucible, then put the crucible into the cold-vented muffle furnace. Ash the paper gradually at 200 °C to 250 °C, then heat it for 20 minutes to 40 minutes at 800 °C to 850 °C. These studies provide the standard operation method and elaborate test procedure which enhance the maneuverability of the test project and ensures the accuracy, reliability and stability of the test results.

**Key words:** Eschka method; total sulfur; coal sample ignition; water extraction; BaSO<sub>4</sub>; filtration; washing

收稿日期: 2013-04-22 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 王秋湘(1969—), 女, 河南南召人, 硕士研究生, 副研究员, 现在国家煤检中心从事煤炭检测方法研究及标准制(修)订工作。

引用格式: 王秋湘, 王忠民. 艾氏卡法测定煤中全硫的操作规范研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(5): 41-45.

## 0 引言

煤中全硫的测定方法有艾氏卡法<sup>[1-3]</sup>、库仑法<sup>[2]</sup>、高温燃烧中和法<sup>[2]</sup>、红外光谱法<sup>[4]</sup>及弹筒法<sup>[5-6]</sup>等。其中艾氏卡法为仲裁分析方法,具有结果准确、重现性好等优点<sup>[7]</sup>。但常因操作不规范无法确保测定结果的准确性和稳定性。本文按照 GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》,利用定量分析化学方法,从煤样的伴熔、水抽提、BaSO<sub>4</sub>的沉淀、过滤、洗涤、灼烧等方面<sup>[8]</sup>详细阐述了艾氏卡法测定煤中全硫的规范操作方法和步骤。

### 1 煤样的伴熔

1) 称取 2 g(精确至 0.1 g)艾氏卡试剂于 30 mL 瓷坩埚内,用玻璃棒在其上部拨开一凹坑,将称好的煤样置于其中,以不超过 45°的角度倾斜坩埚,逆时针转动坩埚,同时用玻璃棒顺时针搅拌<sup>[9-10]</sup>,直到搅匀为止(艾氏剂与煤样混合不均,会导致试样燃烧不完全)。搅拌过程中玻璃棒底端要沿坩埚底部旋转,防止混合物向上沾坩埚壁,搅拌结束后用玻璃棒抚平表面,用毛刷将玻璃棒所沾样品扫入坩埚,然后在坩埚上轻振毛刷,将其所沾样品振入坩埚。最后用 1 g(精确至 0.1 g)艾氏剂覆盖所有混合物表面,包括附着在坩埚壁上的混合物,以确保煤样分解产生的硫氧化物完全被艾氏剂固定。

在此操作步骤中应注意以下两点:①新配制或新购艾氏剂需用有证煤标准物质验收合格后方可使用。②艾氏剂中的无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>可能吸潮结成小块,降低艾氏剂作用,同时也无法与试样混匀,使全硫含量测值偏低;应在使用前将受潮的无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或艾氏剂在 105 °C 干燥,并将颗粒充分研细,如受潮较重,则不宜再用<sup>[11]</sup>。

2) 灼烧煤样与艾氏剂混合物时,为避免煤中挥发性硫化物及煤中硫燃烧、分解生成的硫氧化物来不及与艾氏剂作用即很快逸出,造成全硫测值偏低,应从室温开始缓慢升温,按规定在 1~2 h 内加热至 800~850 °C,并在此温度下继续灼烧 1~2 h<sup>[12]</sup>。灼烧时应将马弗炉烟囱打开,同时将马弗炉的炉门留一缝,保持通风良好。最后还要注意将所有坩埚放在恒温区。熔样温度与时间控制很重要,温度太低,时间太短都可能导致试样燃烧不完全。

## 2 水抽提

将坩埚从马弗炉中取出,冷却至室温。用玻璃棒将坩埚中灼烧物搅松、捣碎(若有未燃尽的煤粒,应继续灼烧 30 min,直至试样燃烧完全为止)。将灼烧物转移到 250 mL 烧杯中,用热水彻底清洗坩埚内壁至少 3 次,用水量约 50 mL。GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》未明确规定清洗坩埚用水量,只规定清洗坩埚后向烧杯中加入刚煮沸的蒸馏水 100~150 mL,但实验发现清洗坩埚用水量过少,会使测值偏低,应保证清洗坩埚用水量为 50 mL(与国际标准规定“用大约 50 mL 热水彻底洗净坩埚”一致)。最后加入 50~100 mL 刚煮沸的蒸馏水充分搅拌,若此时尚有黑色煤粒漂浮在液面上,则本次测定终止并作废,需重新进行实验。

抽提过程中分步用水量见表 1。

表 1 抽提过程中分步用水量

抽提步骤	用水量/mL
清洗坩埚	约 50
加入刚煮沸蒸馏水	50~100
热水冲洗残渣 3 次	约 30
转移残渣及清洗烧杯	30~50
清洗漏斗上残渣至少 10 次	约 100
合计(最后的洗液体积)	250~300

## 3 BaSO<sub>4</sub> 的沉淀

BaSO<sub>4</sub> 沉淀过程中应做到“五字原则”,即稀、热、慢、搅、陈。第一,按抽提过程中用水量控制要求将滤液体积控制在 250~300 mL,既满足了“稀”的要求又不至于造成沉淀的溶解质量损失;第二,沉淀时热溶液不能剧烈沸腾,以免溶液溅出,应在微沸状态下沉淀;第三,沉淀时,应一手拿滴管,缓慢滴加 BaCl<sub>2</sub> 沉淀剂(加 BaCl<sub>2</sub> 沉淀剂时,速度不宜太快,适中速度可使沉淀纯净,且沉淀颗粒较大,同时也可避免溶液溅出),加 BaCl<sub>2</sub> 的滴管不得接触沉淀溶液,另一手持玻璃棒,不断搅动烧杯中溶液,搅动时,玻璃棒不得碰烧杯壁或烧杯底;第四,温热陈化或过夜陈化,纯净沉淀,陈化时烧杯必须用表面皿盖好<sup>[13]</sup>。

实验过程中,每个烧杯对应 1 个玻璃棒,不能调换或共用玻璃棒,更不能将玻璃棒从烧杯中取出。

## 4 沉淀或残渣的过滤、转移和洗涤

沉淀(或残渣)的过滤和洗涤必须不间断一次

完成,若时间过久,沉淀会干涸,黏成团,无法洗涤干净。

#### 4.1 滤纸的折叠和放置

滤纸的折叠和放置如图1所示。

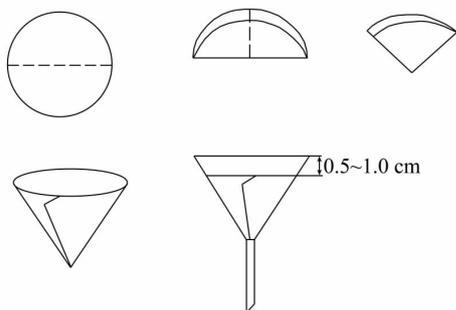


图1 滤纸的折叠和放置

艾氏剂残渣用中速定性滤纸过滤,  $\text{BaSO}_4$  沉淀用致密无灰(慢速)定量滤纸过滤。折叠滤纸前,应将双手洗净擦干,以免弄脏滤纸。折叠时按照滤纸直径折半后再对折(暂不压紧),而后展开成圆锥体,放入预先洗净的漏斗中。若滤纸圆锥体与漏斗不密合,可改变滤纸折叠角度,直到与漏斗密合为止(这时可将滤纸压紧,但不能用手抹滤纸,以免滤纸破裂造成沉淀穿滤)。滤纸应低于漏斗边缘约  $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}$ <sup>[14]</sup>。

为实现滤纸3层边缘紧贴漏斗,常将3层的外面2层撕去一角(所撕滤纸角应妥善保存,以备需要时擦拭烧杯口外或漏斗壁上少量残留的沉淀)。用手指按住滤纸中3层的一边,以少量蒸馏水润湿滤纸,使其紧贴漏斗壁。轻压滤纸,赶走气泡(切勿上下搓揉,湿滤纸极易破损)。加水至滤纸边缘,使之形成水柱(即漏斗颈中充满水)。若不能形成完整水柱,可用手指堵住漏斗下口,同时稍掀起3层滤纸,用洗瓶在滤纸和漏斗之间加水,使漏斗颈和锥体大部分充满水,然后按下掀起滤纸,放开出口处的手指,即可形成水柱。

#### 4.2 艾氏剂残渣及 $\text{BaSO}_4$ 沉淀的过滤

##### 4.2.1 滤前准备

将准备好的漏斗安放在漏斗架上,下接一个洁净烧杯,漏斗下端斜口长的一侧应紧贴烧杯壁,防止滤液滴落时飞溅。漏斗架的高低以过滤过程中漏斗下端不接触滤液为准,漏斗应放端正<sup>[15]</sup>。

##### 4.2.2 过滤步骤

过滤分3步进行:第一步采用倾泻法,尽可能地过滤上层清液;第二步转移沉淀(或残渣)至漏斗上;第三步清洗烧杯和漏斗上的沉淀(或残渣)。

3个步骤应无间断一次完成。

##### 1) 倾泻法过滤

用倾泻法过滤沉淀(或残渣)前,将盛有沉淀(或残渣)的烧杯倾斜放置,但玻璃棒不能紧靠烧杯嘴,待沉淀(或残渣)下降后,拿起烧杯,勿搅动沉淀(或残渣)进行过滤。采用倾泻法是为了避免沉淀(或残渣)过早堵塞滤纸孔隙,影响过滤速度。即将上层清液沿玻璃棒小心倾入漏斗中,尽可能使沉淀(或残渣)留在杯内。过滤时,一手拿起烧杯至漏斗正上方,一手从烧杯中取出玻璃棒,用其下端微碰烧杯壁,使悬在玻璃棒下端的液滴流回烧杯,然后将烧杯嘴紧贴玻璃棒,并使玻璃棒垂直向下,玻璃棒的下端正对滤纸3层边,尽可能靠近滤纸但不接触(不能对准滤纸锥体的中心或1层处)。慢慢沿玻璃棒将溶液分几次倾注于漏斗中,每次倾入的溶液量一般只充满滤纸的2/3,离滤纸上边缘至少5 mm,否则少量沉淀(或残渣)会因毛细管作用越过滤纸,造成损失。过滤过程中,玻璃棒应逐渐提高,不要触及液面。

每次暂停倾泻溶液时,需将玻璃棒沿杯嘴上提,放入盛沉淀(或残渣)的烧杯内;或者将烧杯嘴沿玻璃棒上提,并逐渐直立,待最后一滴溶液沿玻璃棒落入滤纸后将玻璃棒放回烧杯内,可防止清液沿烧杯外壁流失,也可保证玻璃棒不被沾污或玻璃棒上的沉淀(或残渣)微粒不散失。玻璃棒放回原烧杯时,勿搅混清液,也不能碰触烧杯嘴,以免烧杯嘴处的少量沉淀(或残渣)沾在玻璃棒上。盛沉淀(或残渣)的烧杯下可放一木头垫块或倒扣的表面皿,使烧杯倾斜,便于沉淀(或残渣)和清液分开,待沉淀澄清后,继续倾注烧杯,重复上述操作,直至上层清液倾完为止。开始过滤后,需检查滤液是否透明,如浑浊,需重新过滤。

##### 2) 转移沉淀或残渣

清液完全过滤后,用蒸馏水对沉淀(或残渣)做初步洗涤。洗涤时,沿烧杯壁旋转着加入约10 mL热蒸馏水吹洗烧杯内壁,使黏附着的沉淀(或残渣)集中在烧杯底部。待沉淀(或残渣)下沉后,按前述方法,倾出过滤清液,如此重复3次,而后在烧杯中加入少量蒸馏水,搅动沉淀(或残渣)使之均匀。立即将沉淀(或残渣)和洗涤液一起通过玻璃棒转移至漏斗,再加入少量蒸馏水,搅拌均匀,转移至漏斗上,重复操作,使大部分沉淀(或残渣)均转移至滤纸上。然后将玻璃棒横架在烧杯口,玻璃棒下端应

在烧杯嘴上,且超出杯嘴2~3 cm,用左手食指压住玻璃棒上端,其余手指握紧烧杯,将烧杯倾斜放在漏斗上方,杯嘴向着漏斗,玻璃棒下端指向滤纸3层边,用洗瓶或滴管吹洗烧杯内壁,沉淀(或残渣)连同溶液流入漏斗中。转移沉淀方法如图2所示。如仍有少许沉淀(或残渣)黏附在烧杯壁上,可将折叠滤纸时撕下的纸角用水湿润后,先擦拭玻璃棒上的沉淀,再用玻璃棒按住滤纸角将烧杯壁的沉淀(或残渣)擦下,将滤纸角放入漏斗中,用洗瓶吹洗烧杯1次。仔细检查烧杯内壁、玻璃棒是否干净,若仍有沉淀(或残渣),再进行擦拭、转移,直到完全干净为止。也可用沉淀帚在烧杯内壁自上而下、自左向右擦洗烧杯上沉淀(或残渣),然后洗净沉淀帚。



图2 转移沉淀操作

### 3) 清洗漏斗上的沉淀或残渣

沉淀(或残渣)全部转移至滤纸上后要洗涤。洗涤前,应先将洗瓶玻璃管及乳胶管内的气体压出,使洗瓶出口管充满液体,以免冲洗时气体和液体同时压出,冲在沉淀(或残渣)上,造成损失。具体做法是将洗瓶在水槽上洗吹出蒸馏水,使蒸馏水充满洗瓶导出管后,将洗瓶放至漏斗上方,吹出洗瓶的水流从滤纸的多重边缘开始,螺旋形地往下移动,最后到多重部分停止,称为“从缝到缝”,这样,可使沉淀(或残渣)干净且可将沉淀(或残渣)集中到滤纸底部,便于取出沉淀和折卷滤纸。洗涤方法如图3所示。

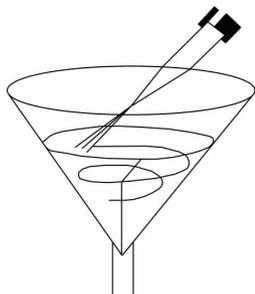


图3 在滤纸上洗涤沉淀示意

艾氏剂残渣应用热蒸馏水清洗至少10次,每次用水量约10 mL,每次洗涤沥干后,再进行下次洗涤。洗涤的目的是将其中所有 $\text{SO}_4^{2-}$ 洗入滤液,以进行沉淀反应。

洗涤 $\text{BaSO}_4$ 沉淀时既要使沉淀洗净,又不能使用过多蒸馏水,否则将增加沉淀的溶解损失。洗涤沉淀时要遵循“少量多次”原则<sup>[14]</sup>,每次螺旋形向下洗涤时,所用蒸馏水要少,以便尽快沥干,沥干后再洗涤。如此反复多次,直至沉淀洗净为止。

洗涤 $\text{BaSO}_4$ 沉淀时,应洗涤至滤液中不含 $\text{Cl}^-$ 为止。方法是:用试管或表面皿接取约1 mL滤液(接滤液前先用蒸馏水吹洗漏斗下端外壁,以防之前滤液污染),加2滴稀 $\text{AgNO}_3$ 溶液;若不显乳白色沉淀,表明洗液中已不含 $\text{Cl}^-$ ,沉淀已洗净;若显示乳白色沉淀,则表明沉淀未洗净,需继续洗涤,直至洗液中无 $\text{Cl}^-$ 为止。

盛有沉淀或滤液的烧杯应及时用表面皿盖好。每次过滤完毕后应将漏斗盖好,以防落入尘埃。

## 5 $\text{BaSO}_4$ 沉淀的灼烧

### 5.1 滤纸的折叠

过滤后,用细而圆的玻璃棒从滤纸3层处小心将滤纸与漏斗壁拨开,将滤纸四边向中心卷成三角锥形,放入已恒重的坩埚内。滤纸的叠卷方法如图4所示。过滤后滤纸的折叠如图5所示。

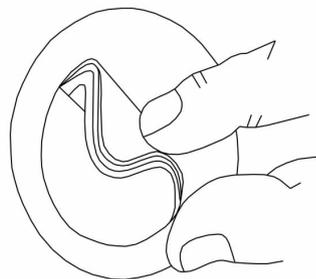


图4 滤纸的叠卷方法

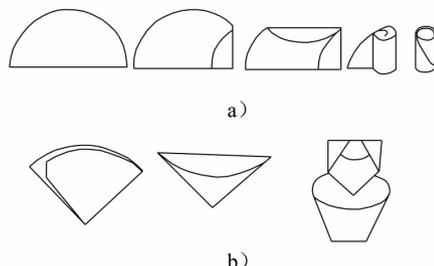


图5 过滤后滤纸的折叠

将滤纸卷成小包包好沉淀后放入已恒重的坩埚内,如漏斗上沾有沉淀,可用碎滤纸片擦下,与沉淀卷在一起,切勿使沉淀有任何损失。将滤纸包的3层部分向上放入已恒重的坩埚中,这样滤纸较易灰化<sup>[14-15]</sup>。

## 5.2 滤纸的灰化和沉淀的灼烧

将盛有沉淀和滤纸的坩埚放入冷马弗炉中,打开炉门,将炉子缓慢加热至200~250℃,灰化滤纸。灰化完毕后,将炉温升至800~850℃,并在通风良好的条件下继续灼烧20~40min。取出坩埚,稍稍冷却后放入干燥器中冷却至室温后称量,不做检查性灼烧。也可将带BaSO<sub>4</sub>沉淀的坩埚先放在一般电炉上灰化,再放入800~850℃、通风良好的马弗炉中灼烧20~40min<sup>[12]</sup>。

## 6 结 语

本文运用定量分析化学实验方法,结合实际工作经验,从煤样的伴熔、水抽提、BaSO<sub>4</sub>的沉淀、过滤、洗涤、灼烧等方面详细阐述了艾氏卡法测定煤中全硫应注意的操作细节及规范操作方法、步骤。细化和规范艾氏卡法测定煤中全硫的实际测定步骤,不仅增强了实验项目的可操作性,也确保了测试结果的准确、可靠和稳定,有助于实验人员对GB/T 214—2007《煤中全硫的测定方法》的正确理解与贯彻执行。

(上接第40页)

## 4 结 论

顾桥选煤厂生产系统产品灰分与要求灰分误差较大,最大误差为0.67%,最小误差为0.09%;根据顾桥选煤厂工艺结构,设计了动力煤选煤厂商品煤质量动态控制系统,并在充分考虑厂房空间的基础上,设计了新型分流装置。工业应用试验表明:运用动力煤选煤厂商品煤质量动态控制系统后,顾桥选煤厂产品灰分和要求灰分最大误差为0.37%,最小误差为0,完全符合±0.5%的误差调整要求。

参考文献:

- [1] 王光泽,朱子琪,张宁.风力干法分离细粒煤粉的研究[J].洁净煤技术,2013,19(1):21-23.
- [2] 赵树彦,袁红军,赵先华,等.无压给料两段两产品重介

王秋湘等:艾氏卡法测定煤中全硫的操作规范研究

参考文献:

- [1] 周强.中国煤中硫氮的赋存状态研究[J].洁净煤技术,2008,14(1):73-77.
- [2] GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法[S].
- [3] ISO 334—1992 Solid mineral fuels-determination of total sulfur-eschka method[S].
- [4] GB/T 25214—2010 煤中全硫测定 红外光谱法[S].
- [5] GB/T 213—2008 煤的发热量测定方法[S].
- [6] ASTM D3177—02(2007) Standard test methods for total sulfur in the analysis sample of coal and coke[S].
- [7] 段云龙.煤炭试验方法标准及其说明[M].3版.北京:中国标准出版社,2004:33.
- [8] 白俊仁,刘凤歧,姚星一,等.煤质分析(修订版)[M].北京:煤炭工业出版社,1990:390.
- [9] GB/T 5447—1997 烟煤粘结指数测定方法[S].
- [10] 邱波.烟煤粘结指数准确测定的影响因素分析[J].洁净煤技术,2010,16(3):94-95.
- [11] 汪红梅,张敬生.电厂燃料[M].北京:中国电力出版社,2012:221.
- [12] 李英华.煤质分析应用技术指南[M].2版.北京:中国标准出版社,2009:106-107.
- [13] 武汉大学.分析化学[M].2版.北京:高等教育出版社,1982:427-429.
- [14] 袁筠.煤矿采、制、化工人技术操作规程[M].北京:煤炭工业出版社,1995:124-131.
- [15] 柴华丽,马林,徐华华,等.定量分析化学实验教程[M].上海:复旦大学出版社,1993.

质旋流器分选动力煤的研究[J].煤炭加工与综合利用,2012(6):1-5.

- [3] 祝庆松.优化配煤 提高经济效益[J].煤质技术,2012(5):28-29.
- [4] 吴杰,邹进,朱彤.新型全柱状采样器研究与推广应用[J].洁净煤技术,2013,19(1):121-124.
- [5] 刘铖.煤炭企业煤炭质量与煤质管理探究[J].科技与企业,2013(1):24.
- [6] 张红娟.动力用煤质量纠纷影响因素与对策[J].煤质技术,2012(1):22-24.
- [7] 王世昌.电站锅炉气体不完全燃烧损失对供电煤耗的影响[J].洁净煤技术,2012,18(2):90-94.
- [8] 郭有.同煤集团煤质增收分析[J].洁净煤技术,2011,17(1):73-75.
- [9] 齐正义.动力煤深度洗选加工的研究[J].选煤技术,2012(5):37-39.
- [10] 连永强.宁东洗煤厂红柳分厂动力煤全级入选工艺分析[J].选煤技术,2012(5):73-75.