



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 11957—2001  
eqv ISO 5073:1999

## 煤中腐植酸产率测定方法

Determination of yield of humic acids in coal

2001-11-12 发布

2002-08-01 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

本标准根据 GB/T 11957—1989《煤中腐植酸产率测定方法》和 GB/T 483—1998《煤炭分析试验方法一般规定》进行修订。

本标准基本保留了原标准的技术内容,对原标准中残渣法结果计算公式进行了更正,并对原标准的书写格式,某些符号和单位表达方式进行了修改,使之符合当前国家标准的要求。

本标准中容量法已被国际标准 ISO 5073:1999《褐煤腐植酸产率测定方法》所采用,该方法与国际标准等效。

本标准从生效之日起,同时代替 GB/T 11957—1989。

本标准由原国家煤炭工业局提出。

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、中国科学院山西煤化学研究所。

本标准主要起草人:鲍世齐、孙淑和、林玉英、王仙凤、李英华。

本标准于 1989 年 12 月首次发布。

本标准委托煤炭科学研究总院煤炭分析实验室负责解释。

# 中华人民共和国国家标准

## 煤中腐植酸产率测定方法

Determination of yield of humic acids in coal

GB/T 11957—2001  
eqv ISO 5073:1999

代替 GB/T 11957—1989

### 1 范围

本标准包括两种测定煤中腐植酸产率的方法,即容量法和残渣法(前者为仲裁方法),并规定了测定用的试剂、仪器设备、测定步骤、结果计算和精密度。

本标准适用于褐煤、低变质程度烟煤和风化煤。

### 2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 212—2001 煤的工业分析方法 (eqv ISO 11722:1999; eqv ISO 1171:1997; eqv ISO 562:1998)

### 3 定义

本标准使用如下的定义。

#### 3.1 腐植酸 humic acids

作为游离酸和金属盐(腐植酸盐)而存在于煤中的一组高分子量的复杂有机、无定形化合物基团。

#### 3.2 总腐植酸 total humic acids

用焦磷酸钠碱液抽提出的腐植酸。

#### 3.3 游离腐植酸 free humic acids

用氢氧化钠溶液抽提出的腐植酸。

即酸性基团保持游离状态的腐植酸。实际测定中还包括与钾、钠结合的腐植酸。

### 4 容量法

#### 4.1 原理

用焦磷酸钠碱液或氢氧化钠溶液从煤样中抽提腐植酸;再在强酸性溶液中,用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳,根据重铬酸钾消耗量和腐植酸含碳比,计算腐植酸的产率。

#### 4.2 试剂

4.2.1 焦磷酸钠碱抽提液:称取 15 g 化学纯焦磷酸钠( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (HG3-1288)和 7 g 化学纯氢氧化钠(GB/T 629),溶解到 1 L 蒸馏水中,密闭保存。

4.2.2 氢氧化钠抽提液 1%:称取 10 g 化学纯氢氧化钠,溶解到 1 L 蒸馏水中,密闭保存。

4.2.3 重铬酸钾标准溶液  $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1 \text{ mol/L}$ :将优级纯重铬酸钾(GB/T 642)在  $130^\circ\text{C}$  下干燥 3 h,置于干燥器中冷却,然后准确称取 4.903 6 g 放入烧杯中,加入蒸馏水溶解,再转入 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度,摇匀。

4.2.4 重铬酸钾溶液  $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.4 \text{ mol/L}$ :称取 20 g 重铬酸钾溶于少量水中,将溶液转入

1 000 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度,摇匀。

4.2.5 硫酸亚铁铵标准溶液  $c[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ :称取 40 g 化学纯硫酸亚铁铵  $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (GB/T 661),溶于蒸馏水中,加入 20 mL 浓硫酸,用蒸馏水稀释到 1 000 mL,摇匀,装入棕色瓶中贮存。使用前须用 0.1 mol/L 重铬酸钾溶液按下述方法标定:

准确吸取 25 mL 0.1 mol/L 重铬酸钾标准溶液(4.2.3),放入 250 mL 三角瓶中,加入 70~80 mL 蒸馏水和 10 mL 浓硫酸(4.2.8),冷却后,加邻菲罗啉指示剂(4.2.6)3 滴,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由橙色变成砖红色[也可用 2 mL 化学纯磷酸(GB/T 1282)和 5 滴二苯胺指示剂(GB/T 681)代替硫酸和邻菲罗啉,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定到溶液由橙色变为绿色]。

硫酸亚铁铵标准溶液的浓度  $c(\text{mol/L})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{25}{V} \times 0.1 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $V$ ——滴定 25 mL 重铬酸钾标准溶液所用硫酸亚铁铵标准溶液体积, mL。

4.2.6 邻菲罗啉指示剂:称取 1.5 g 邻菲罗啉(GB/T 1293)及 1 g 硫酸亚铁铵或 0.7 g 硫酸亚铁(GB/T 664)溶于 100 mL 蒸馏水中,用棕色瓶保存。

4.2.7 二苯胺指示剂(GB/T 681):称取 0.5 g 二苯胺溶于 20 mL 蒸馏水中,加入 100 mL 浓硫酸。

4.2.8 硫酸(GB/T 625):化学纯,95%。

### 4.3 仪器设备

4.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。

4.3.2 恒温水浴:4 孔或 4 孔以上,控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

### 4.4 测定步骤

#### 4.4.1 煤中总腐植酸的测定

4.4.1.1 称取粒度小于 0.2 mm 的一般分析煤样 0.2 g(称准到 0.000 2 g)于 250 mL 三角瓶中,加入焦磷酸钠碱抽提液(4.2.1)100 mL,摇动使煤润湿,在三角瓶口盖一小漏斗,置于  $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$  的水浴中(温度达不到时,加适量甘油调节),加热抽提 2 h,每隔 30 min 摇动一次,使煤样全部沉下。

4.4.1.2 取出三角瓶,冷却到室温,将抽提液及残渣全部转入 200 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度,摇匀。用中速定性滤纸干过滤,弃去最初的约 10 mL 溶液,随后滤出 50~100 mL 滤液,供测定用。

4.4.1.3 准确吸取滤液 5 mL 于 250 mL 三角瓶中,用移液管准确加入 5 mL 0.4 mol/L 重铬酸钾溶液(4.2.4)和 15 mL 浓硫酸(4.2.8),于  $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$  水浴中加热氧化 30 min,取下冷到室温,用蒸馏水稀释到 100 mL 左右,冷却后加 3 滴邻菲罗啉指示剂(4.2.6),用硫酸亚铁铵标准溶液(4.2.5)滴至砖红色。另外准确吸取 2 份 0.4 mol/L 重铬酸钾,每份 5 mL,各加 5 mL 焦磷酸钠碱抽提液和 15 mL 浓硫酸,按本条的规定氧化和滴定,测定空白值。

#### 4.4.2 煤中游离腐植酸的测定

除用 1% 氢氧化钠溶液(4.2.2)代替焦磷酸钠碱液进行抽提外,其他操作均同 4.4.1.1~4.4.1.3。

### 4.5 结果计算

测定结果按式(2)计算:

$$HA_{\text{ad}} = \frac{3(V_0 - V_1)c}{R_c \times m \times 1000} \times \frac{a}{b} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $HA_{\text{ad}}$ ——一般分析煤样中的总腐植酸或游离腐植酸产率, %;

$V_1$ ——滴定试液所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白所消耗的标准硫酸亚铁铵溶液的体积, mL;

$c$ ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L;

3——碳的摩尔质量, g/mol;

$R_c$ ——腐植酸的含碳比:褐煤和低变质程度烟煤为 0.59,风化煤为 0.62;

- $a$ ——碱抽提液的总体积, mL;  
 $b$ ——测定时所取试液的体积, mL;  
 $m$ ——煤样质量, g。

结果按数字修约规则修约到小数后一位报出。

#### 4.6 精密度

腐植酸产率两次重复测定的差值不得超过表 1 规定的数值:

表 1

$HA_{ad}/\%$	重复性限(绝对值)/%
$<20$	1.0
$\geq 20$	2.0

### 5 残渣法

#### 5.1 方法提要

用焦磷酸钠碱液或氢氧化钠溶液从煤样中抽提腐植酸,从煤样中的有机质减去抽提后不溶物(残渣)中的有机质,求得总腐植酸或游离腐植酸产率。

#### 5.2 试剂

同 4.2.1 和 4.2.2 的规定。

#### 5.3 仪器设备

- 5.3.1 分析天平:感量 0.000 1 g。  
 5.3.2 离心机:转速 0~4 000 r/min 可调,离心杯容积 200 mL。  
 5.3.3 恒温水浴:4 孔或 4 孔以上,控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。  
 5.3.4 恒温干燥箱:控温范围 0~120 $^\circ\text{C}$ ,控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ ,可鼓风。  
 5.3.5 马弗炉:带有热电偶高温计,能升温到 900 $^\circ\text{C}$ ,并可调节温度,通风良好。

#### 5.4 测定步骤

##### 5.4.1 煤中总腐植酸的测定

5.4.1.1 总腐植酸的抽提同 4.4.1.1。

5.4.1.2 将冷却到室温的抽提液连同残渣全部转入 200 mL 离心杯中,离心 20 min。上层溶液用倾泻法过滤,然后将残渣完全转移到已干燥至质量恒定的慢速定量滤纸上,用蒸馏水洗涤至滤液呈中性。

5.4.1.3 将残渣连同滤纸转入已干燥至质量恒定的称量瓶中,放入鼓风干燥箱内,在 105~110 $^\circ\text{C}$  下干燥 2 h。取出后加盖,在空气中冷却 3 min,再放入干燥器内冷却至室温(约 20 min)后称量。进行检查性干燥,每次 30 min,直到连续两次质量变化不超过 0.001 g 为止。

5.4.1.4 将干燥至质量恒定的残渣和滤纸移入预先灼烧至质量恒定的坩埚中,置于马弗炉内,炉门留有 15~20 mm 的缝隙。将马弗炉从室温升到高温,使坩埚内容物缓慢灰化,最后在(815 $\pm$ 20) $^\circ\text{C}$  下灼烧 1 h。取出后在空气中冷却 5 min,再放入干燥器中冷却至室温(约 20 min)后称量,不做检查性灼烧。

5.4.1.5 按 GB/T 212 测定一般分析煤样的水分和灰分。

##### 5.4.2 煤中游离腐植酸的测定

除用 1% 氢氧化钠溶液代替焦磷酸钠碱液进行抽提外,其他操作均同 5.4.1.1~5.4.1.5。

#### 5.5 结果计算

测定结果按式(3)计算:

$$HA_{ad} = \frac{m - m_1 + m_2}{m} \times 100 - (M_{ad} + A_{ad}) \dots \dots \dots (3)$$

式中:  $HA_{ad}$ ——一般分析煤样中总腐植酸或游离腐植酸产率, %;

$m$ ——煤样质量, g;

$m_1$ ——残渣质量, g;

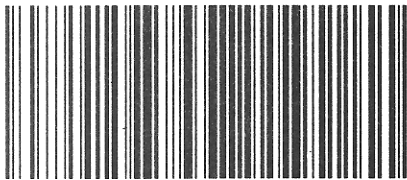
$m_2$ ——残渣灰分质量, g;

$M_{ad}$ ——一般分析煤样的水分, %;

$A_{ad}$ ——一般分析煤样的灰分, %。

### 5.6 精密度

同 4.6 的规定。



GB/T 11957-2001

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-18515

定价: 8.00 元

\*

科目 607—680