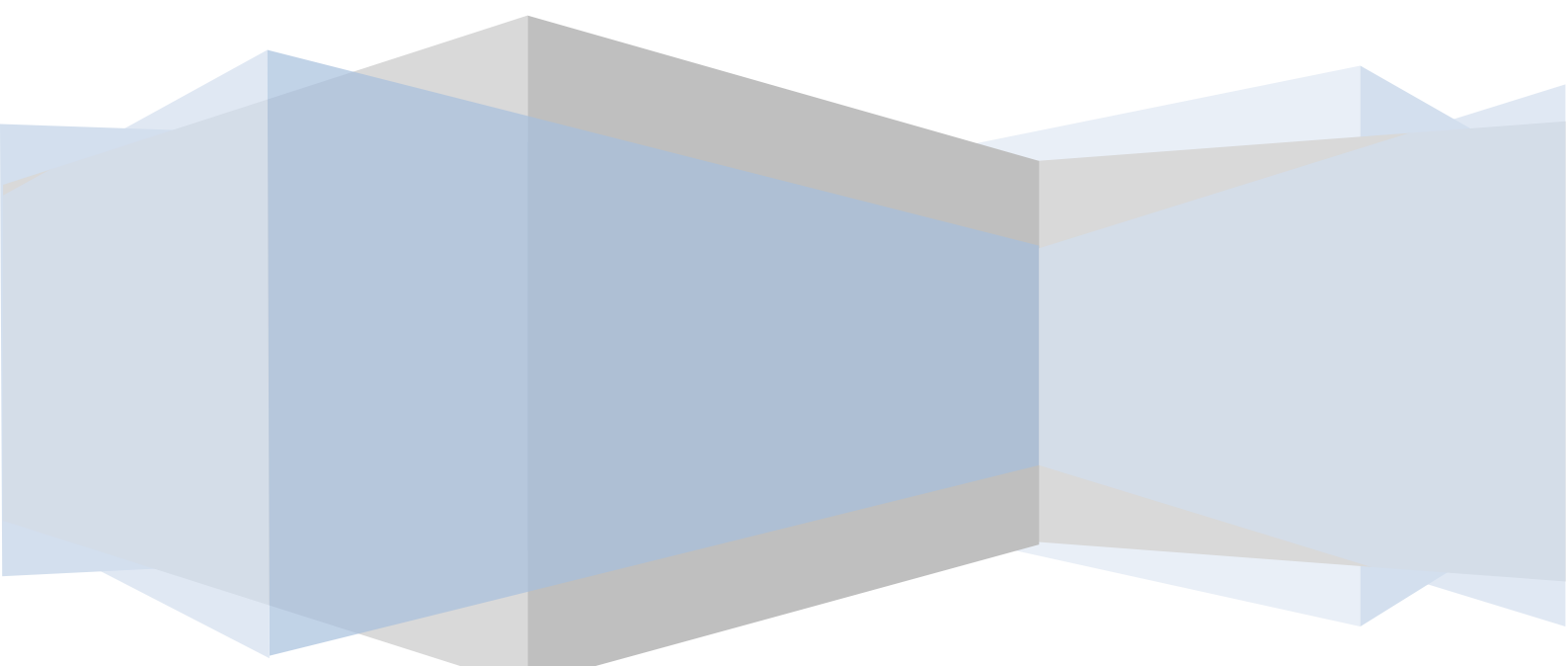


说明书

高温水解炉

DC-FCN-6 型



请认真阅读使用说明书后再进行操作

（进口加热丝）

DC-FCN-6 型高温水解炉，依据国际标准《ISO11724 固体矿物燃料煤、焦炭和煤粉灰中总氟的测定》中对仪器设备的相关规定研制的，试验时需要利用高温水解炉测定氟的样品。

一、 高温水解炉：

采用进口炉丝加热方式，具有炉膛大，恒温区宽的优势。

（一）高温燃烧水解炉采用进口炉丝加热方式

- 1、最高加热温度 1200℃；
- 2、控温精度(1100℃-1200℃) ±1℃；
- 3、恒温区：约 16cm；
- 4、燃烧管：透明石英管，能耐温 1200℃，
- 5、使用温度 1100℃-1200℃；
- 6、S 型热电偶

（二）、水蒸气发生器

由可调电热套和 2000ml 磨口烧瓶组成，试验过程依据国际标准要求，控制水蒸气的蒸发量。

（三）、冷凝液接收部分

吸收系统：使用 125mL 的磨口吸收瓶

接收部分：1、使用 125ml 吸收瓶吸收冷凝液（氟）

2、吸收瓶使用循环水冷水槽进行冷凝

二、高温水解炉操作步骤：

（一）、打开高温水解炉电源开关；

(二)、长按控温表 run 键, 各表显示灯亮, 水解炉加热指示灯黄灯点亮时, 水解炉开始加热, 控温仪表按设置的控温程序 控温, 约 50 分钟炉温升到 $1200^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, 并恒温在 $1200^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$;

(三)、炉温开始升温时

1、往 125mL 吸收瓶中加入 50mL 去离子水, 盖好瓶塞, 再将吸收瓶放入冷水槽中;

2、吸收瓶的进气口与石英管出口用加厚硅胶管连接,

3、打开冷水机, 水槽水位刚好没过出水口, 将循环水设置为 $6-8^{\circ}\text{C}$ 即可;

4、上下 T 型管与石英管入口通过硅胶塞进行连接, 上支管连接氧气瓶, 下支管连接蒸汽发生器出口;

5、烧瓶中加入 1600mL 去离子水 (低于 700mL 时需添加去离子水), 将电热套热电偶插入烧瓶侧下方, 电热套温度设置为 230°C 左右, 开始加热;

6、将超高温石英推样杆插入小硅胶塞与白硅胶翻胶帽中 (推样杆瓷舟挂钩向下, 翻胶帽在外侧), 再插入上下 T 型管末端;

(四)、待炉温升至 1200°C 并有蒸汽发生时, 打开氧气瓶, 调节减压阀与流量计 (流量: $750\text{mL}/\text{min}$), 再将瓷舟推至炉口处。

(五)、样品试验: 按照国际标准要求操作即可

ISO11724 固体矿物燃料煤、焦炭和粉煤灰中总氟的测定

1

本文件规定了煤、焦炭和飞灰中总氟的测定方法。

仅从总氟的测量来看，不可能估算利用煤炭和随后处置灰渣释放到环境中的氟的量。

2 规范性引用文件

以下文件在正文中的引用方式使其部分或全部内容构成本文件的要求。凡是注日期的引用文件，仅引用的版本适用。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括任何修改件）适用。

ISO 589，硬煤总水分的测定

ISO 687 固体矿物燃料焦炭一般分析试样中水分的测定

ISO 5068-2，褐煤和褐煤-水分含量的测定-第2部分：分析样品中水分的间接重量分析法

ISO 11722，固体矿物燃料硬煤-用氮气干燥法测定一般分析试样中的水分

ISO 13909-4，硬煤和焦炭机械取样第4部分：试样的制备

ISO 13909-6，硬煤和焦炭机械取样第6部分：试样的焦炭制备

3 术语和定义

本文件中未定义任何术语和定义。

ISO 和 IEC 在以下地址维护用于标准化的术语数据库：

-ISO 在线浏览平台：网址 <http://www.iso.org/obp>

-ICE 电子儿科：可在 <http://www.electropedia.org>

4 原则

将煤、焦炭或飞灰样品与二氧化硅混合，并在管式炉中在氧气和水蒸气气氛中于约 1200°C 进行热水解。在合适的溶液中吸收挥发性氟化合物，并通过离子选择电极（ICE）或离子色谱（IC）技术进行脱终端处理。

5 试剂

小心操作试剂时应小心，有些试剂有毒且具有腐蚀性。

在分析过程中，只能使用公认分析等级的试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 顶部尺寸为 75μm 的硅，在 1000°C 下点燃 1h。

小心细二氧化硅如果吸入会危害健康。

5.2 ISE 测量解决方案。

5.2.1 氟标准溶液（1g 含氟 200μg）。

a) 直接比较法：

将 0.2210g ± 0.0002g 干燥的氟化钠（110°C 保持 1h）溶解在去皮塑料瓶中的约 400ml 水中，用水稀释至 500g ± 0.5g 净，并混合。

b) 对于分析物添加方法：

在装有 150 ml 水和 100 g 缓冲液（5.3.2）的去皮塑料瓶中溶解 0.2210 g ± 0.0002g 干燥的氟化钠（110°C 1 小时）。用水稀释至 500g ± 0.5g，混匀。

5.2.2 吸收液（0.025 mol/kg NaOH）。

将 2.0 g 氢氧化钠溶解在约 500 ml 水中。转移至皮重为 2.5 升的塑料瓶中，用水稀释至 2000 克，并混合。

5.2.3 缓冲液（pH 6.5）

在 350 ml 水中溶解 10.0 g 硝酸钾、5 g 1,2-环己基二硫代三乙酸（CDTA）和 115 g 乙酸铵。用冰醋酸调节 pH 至 6.5。用水稀释至 500 克净重，并混合。

5.2.4 调节氟离子的溶液。

称取 20 g 水、20 g 吸收液（5.2.2）和 10 g 缓冲液（5.2.3）于聚苯乙烯小瓶（6.2）中。添加约 200 mg 标准氟溶液[5.2.1 a) 或 5.2.1 b)] 并混合。

5.3 IC 测量解决方案

5.3.1 IC 测量的吸收

将 0.300 g 碳酸氢钠和 1.120 g 碳酸钠溶解在约 500 ml 水中，并稀释至 2 l。

5.4 压缩氧气。

6 仪器

6.1 玻璃或聚苯乙烯制成的小瓶，容量为 10 毫升至 30 毫升，带紧套式塑料盖。

6.2 聚丙烯瓶或聚苯乙烯小瓶，去皮，容量 125 毫升，宽颈，无衬里防漏螺帽。

6.3 称重装置：分析天平，分辨率至少为试样质量的 0.1%。

6.4 聚乙烯分配瓶，用于标准氟溶液（5.2.1）、吸收溶液（5.2.2）和缓冲液（5.2.3）。

6.5 微型移液管，容量可变，范围至少为 1 毫升。

这是 250 毫升聚乙烯分配瓶（6.4）的一个令人满意的替代品，用于输送小重量的标准氟溶液（5.2.1）。

6.6 管式炉热水解装置（见图 1）。

6.6.1 蒸汽发生器，包括：

6.6.1.1 圆形瓶，容量为 2L。

6.6.1.2 加热罩 2L 容量

6.6.1.3 Y 形件，玻璃，直径 10 mm。

6.6.1.4 氧气分配管，孔隙率 0。

6.6.1.5 旋塞，一个三通和一个双向。

6.6.2 硅管炉及附件。

仪器包括

6.6.2.1 硅管，由纯二氧化硅（外径 25 毫米，内径 20 毫米）制成，长度（通常为 700 毫米）适合所用的特定熔炉（通常长度约为 400 毫米）。最好将气体出口端缩窄至直径约为 7mm 的小管。

注：替代耐火材料组成的燃烧管没有足够的热应力特性，无法使用该方法进行操作。

6.6.2.2 硅胶塞，直径 20 mm，位于硅管（6.6.2.1）的入口端（和出口，如适用）。

6.6.2.3 燃烧船，由高铝无釉瓷（约 97mm×16mm×12mm）制成，在 1000°C 下预燃 1h。

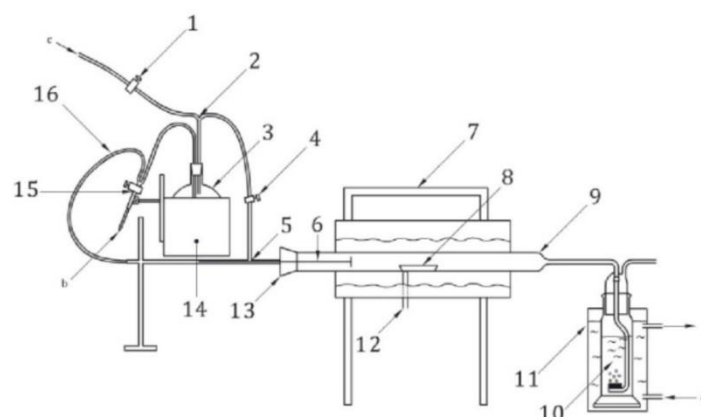
6.6.2.4 硅推杆和 T 形管，包括一端熔接的硅推杆（直径 5 mm，长 500 mm），以提供直径 10 mm 至 12 mm 的扁平圆盘表面，另一端用环氧树脂固定一块磁钢。T 形管（500 mm 长）由硼硅酸盐玻璃组成，通过塞子（6.6.2.2）伸入硅管（6.6.2.1）10 mm。T 形管的阀杆通过三通旋塞（6.6.1.5）与蒸汽发生器相连。磁铁用于移动 T 形管内的推进器。

6.6.2.5 燃烧炉，能达到至少 1200°C 的温度。

6.6.3 吸收容器，Dreschel 气体洗涤瓶或同等品，容量为 125 ml，配气管配有孔径为 15 μm 至 40 μm 的烧结玻璃盘（6.6.1.4），从顶部弯曲 90°，约 60 mm。

6.6.4 水套，适用于容纳吸收容器。

钥匙



- | | | |
|--------|--------|----------|
| 1 活塞 | 8 燃烧船 | 15 三通活塞 |
| 2 Y 形件 | 9 硅管 | 16 蒸汽分配管 |
| 3 圆底烧瓶 | 10 吸收罐 | a 冷却水。 |
| 4 活塞 | 11 水套 | b 氧气进入。 |
| 5 T 形管 | 12 热电偶 | c 至水槽， |
| 6 硅推进器 | 13 硅塞 | |
| 7 炉 | 14 加热罩 | |

图 1-热水解装置示意图

6.7 ISE 测量装置

6.7.1 磁力搅拌器，配有聚四氟乙烯涂层搅拌棒。

6.7.2 电极、固态氟离子选择电极和参比电极。

氟化物电极的传感元件应在每天使用时抛光，以延长最佳性能。例如，可通过使用喷涂在布上的 0.25 mm 金刚石粉尘或氧化铝，并将电极抛光 30 s 至 60 s 来实现。已干燥储存的电极在使用前通过插入调节溶液（5.2.4）至少调节 30 min。

6.7.3 毫伏表，分辨率为 0.1 毫伏。

6.8 IC 测量仪器，配备色谱泵、阴离子分离柱、电导检测器和积分器。

7 样品

7.1 煤和焦炭

试样是根据 ISO 13909-4 或 ISO 13909-6（视情况而定）制备的一般分析样品。

7.2 粉煤灰

粉煤灰的顶部粒径通常小于 75 μm ，因此在分析之前可能不需要进行任何还原。但是，在收集和制备代表性样品以及避免污染时应特别小心。

8 程序

8.1 测定次数

分析应在煤、焦炭或飞灰的单独试验部分进行，一式两份。

8.2 试样制备

用于分析的试样质量取决于氟的质量分数。以下程序假设氟的质量分数最高为 2000 $\mu\text{m/g}$ 。如果预计或发现存在较高的氟质量分数，则应按比例取较低的样品质量，以确保样品基质中氟的最大回收率。

准确称取 250 mg（精确至 0.1 mg）煤、焦炭或飞灰（这是样品质量，m），并在小瓶（6.1）中与 250 mg $\pm$ 5 mg 二氧化硅（5.1）充分混合。如果需要计算非收到基，则同时称量另一个样品，以通过 ISO 589、ISO 11722、ISO 5068-2 或 ISO 687（视情况而定）中规定的方法之一测定煤、滤饼或飞灰中的水分。

8.3 空白试验

空白试验应与每批试验样品一起进行，一式两份。

8.4 热水解程序

向圆底烧瓶（6.6.1.1）中加入少量煮沸的碎片和 1600 ml 水。让蒸汽发生器实现温和沸腾。连接一个含有大约 50 毫升水的吸收容器（6.6.3）。当炉子的工作温度设定为 1200°C 时，将氧气以大约 750 毫升/分钟的速度通过蒸汽发生器进入炉子，持续 15 分钟。

为尽量减少蒸汽冷凝，硅管应放置在炉内，以便在出口端突出小于 100 mm。应调整氧气流速和蒸汽生成温度，以便在 18 分钟的热水解过程中收集约 40 g 冷凝液。

为避免硅管过度翘曲，温度不应超过 1225°C。

8.4.2 热水解

向吸收容器（6.6.3）中添加 50 ml ± 1 ml 适当的吸收溶液（5.2.2 或 5.3.1）。固定到燃烧管组件的出口[如果使用管状出口燃烧管（6.6.2.1），则硅橡胶管和玻璃二氧化硅接触]。将水套放置在吸收容器周围，并确保冷却水流量充足。

将样品/二氧化硅混合物从小瓶（6.1）转移至燃烧舟。

通过蒸汽发生器，使氧气以 750 ml/min 的速度缓慢进入熔炉。将试样舟放入燃烧管的入口端，使其距离最热区域的中心约 200 mm。重新连接二氧化硅推进器和 T 形管，1 分钟后，重新引导氧气流通过蒸汽发生器进入燃烧管。以大约 30 s 的五个后续间隔，将试样舟向前推约 40 mm，每次抽出二氧化硅推进器以防止其变形。最后一推时，舟应该在最热区域的中心。对于某些以高速度释放挥发性物质的煤来说，加热的早期阶段可能会产生碳颗粒的残留。对于此类煤，应降低推进速度。

继续热水解 15 分钟。

烧瓶（6.6.1.1）中的水位应保持在 700 ml 至 1600 ml 的范围内。

8.4.3 热水解产物加工

在热水解时间结束时，重新引导蒸汽发生器周围的氧气流，让多余的蒸汽逸出到水槽中。

从燃烧管上断开吸收容器并冲洗气体分配管。

用少量水将热水解产物冲洗到去皮聚丙烯瓶中（6.2），并冷却至室温。

当氧气流量为 750 ml/min 且蒸汽发生器上的加热速率正确时，该阶段热水解产物的总质量应约为 90 g。

将热水解产物放在天平上，仅用于 ISE 测量，通过分配瓶（6.4）或可调微量移液管（6.5）添加约 0.75 g (m1) 标准氟溶液[5.2.1 a)]；质量增加 (m1) 允许计算添加的氟量。

用水稀释至 100 g ± 0.1 g (m2) 并混合。否则，记录热水解液的质量并混合。

对于 Ise 法，将约 40 g 热水解产物转移至去皮聚苯乙烯小瓶（6.2）中，称取精确至 0.02 g (ma)。计算达到 20% 缓冲液质量分数所需的缓冲液（5.2.3）质量（约 10 g），并借助顶装天平（6.3）和分配瓶（6.4）在该量 (mb) 的 0.05 g 范围内添加缓冲液。密封小瓶并放在一边进行 ISE 测量。

8.5 溶液测量

8.5.1 概述

在本条中，描述了热水解的程序，然后是直接比较 ISE、分析物添加 ISE 或 IC 测量。

为了减小漂移，ISE 测量应在恒定的光照和恒定的温度下进行。

8.5.2 直接比较法

向四个去皮的 125 ml 瓶子（6.2）中的每一个添加 50.0 ml ± 1 ml 吸收溶液（5.2.2），标记瓶子 S1、S2、S3 和 S4，并分别添加 500 mg ± 5 mg、1000 mg ± 10 mg、1500 mg ± 15 mg 和 2000 mg ± 20 mg 标准氟溶液[5.2.1 a)]，称重至最接近的毫克。用水稀释至 100.0 g ± 0.05

g 净重并混合。这些溶液中氟的质量分数为 $1 \mu\text{g/g}$ 、 $2 \mu\text{g/g}$ 、 $3 \mu\text{g/g}$ 和 $4 \mu\text{g/g}$ 。按照与样品 (8.4.3) 相同的方法, 向每种溶液中约 40 g 添加精确测量的缓冲液 (5.2.3)。

测量前让溶液达到环境温度。在溶液中放置搅拌棒, 并在小瓶和磁力搅拌器之间放置隔热垫。从搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中取出电极 (6.7.2), 并用滤纸干燥。搅拌测量溶液 5 s 至 10 s, 然后将电极插入 20 mm 的深度, 并从电极的传感元件中去除所有气泡。记录 2 分钟到 3 分钟后的电位 (精确到 0.1 mV)。

如果传感元件已抛光 (见 6.7.2), 且参比电极功能正常且含有新鲜填充溶液, 则在接下来的 2 分钟内, 该读数的变化不应超过 0.1 mV。

如上所述, 从测量溶液中取出电极, 用水在烧杯中短暂冲洗, 并插入搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中至少 30 s, 然后取出并插入嵌套测量溶液。

在整个测量过程中, 电极都会发生微小的漂移, 通过监测这种漂移, 可以显著提高精度和精密密度。在读取任何其他溶液之前, 先读取 S2 以继续读取读数。再次阅读 S1、S3、S4 和 S2。随后, 每四次处理热水解液后读取 S2, 最后在完成批处理时再次读取。(然后可以对括号内的样品/标准/空白溶液测量值进行线性调整, 以达到最佳数据质量。)

8.5.2 直接比较法

向四个去皮的 125 ml 瓶子 (6.2) 中的每一个添加 $50.0 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ 吸收溶液 (5.2.2), 标记瓶子 S1、S2、S3 和 S4, 并分别添加 $500 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ 、 $1000 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ 、 $1500 \text{ mg} \pm 15 \text{ mg}$ 和 $2000 \text{ mg} \pm 20 \text{ mg}$ 标准氟溶液 [5.2.1 a)], 称重至最接近的毫克。用水稀释至 $100.0 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$ 净重并混合。这些溶液中氟的质量分数为 $1 \mu\text{g/g}$ 、 $2 \mu\text{g/g}$ 、 $3 \mu\text{g/g}$ 和 $4 \mu\text{g/g}$ 。按照与样品 (8.4.3) 相同的方法, 向每种溶液中约 40 g 添加精确测量的缓冲液 (5.2.3)。

测量前让溶液达到环境温度。在溶液中放置搅拌棒, 并在小瓶和磁力搅拌器之间放置隔热垫。从搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中取出电极 (6.7.2), 并用滤纸干燥。搅拌测量溶液 5 s 至 10 s, 然后将电极插入 20 mm 的深度, 并从电极的传感元件中去除所有气泡。记录 2 分钟到 3 分钟后的电位 (精确到 0.1 mV)。

如果传感元件已抛光 (见 6.7.2), 且参比电极功能正常且含有新鲜填充溶液, 则在接下来的 2 分钟内, 该读数的变化不应超过 0.1 mV。

如上所述, 从测量溶液中取出电极, 用水在烧杯中短暂冲洗, 并插入搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中至少 30 s, 然后取出并插入嵌套测量溶液。

在整个测量过程中, 电极都会发生微小的漂移, 通过监测这种漂移, 可以显著提高精度和精密密度。在读取任何其他溶液之前, 先读取 S2 以继续读取读数。再次阅读 S1、S3、S4 和 S2。随后, 每四次处理热水解液后读取 S2, 最后在完成批处理时再次读取。(然后可以对括号内的样品/标准/空白溶液测量值进行线性调整, 以达到最佳数据质量。)

8.5.3 分析物添加 ISE 法

在搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中准备好电极。

根据制造商提供的信息确定电极的斜率。

按照 8.5.2 第 2 段所述进行。记录 2 分钟到 3 分钟后的电位, 精确到 0.1 mV (E1)。借助顶部负载天平 (6.3) 和聚乙烯分配瓶 (6.4) 或其他合适的装置, 添加 0.5 g 至 3 g (md, 精确到毫克) 的标准氟溶液 [5.2.1 b)], 使仪表读数下降 20 mV 至 30 mV。2 分钟或 3 分钟后, 记录电位, 精确到 0.1 mV (E2)。

从测量溶液中取出电极, 用水在烧杯中短暂冲洗, 并插入搅拌的调节溶液 (5.2.4) 中至少 30 s, 然后按照上述第 3 段的规定取出并插入下一个测量溶液中。

8.5.4 IC 法

将 $100 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ 、 $200 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ 、 $400 \text{ mg} \pm 4 \text{ mg}$ 和 $800 \text{ mg} \pm 8 \text{ mg}$ 标准氟溶液 [5.2.1 a)] 精确至毫克, 装入四个去皮 125 ml 瓶或小瓶 (6.2)。添加 50 ml 吸收溶液 (5.3.1) 并精确

稀释至 100 g (±0.1 g) 净质量。溶液中氟的质量分数分别为 0.2ug/g、0.4ug/g、0.8ug/g 和 1.6ug/g。

根据仪器制造商的建议进行测量。

注：氟的质量分数超过校准范围的样品需要稀释和基质匹配。

9 计算

9.1 概述

根据用于测量热水解液中氟含量的特殊程序，需要下列条款中列出的方程式之一。在每种情况下，计算每个样品和空白试液的氟质量，并使用公式（1）计算样品中氟的质量分数：

$$w_{F,ad} = \frac{m_{F(sample)} - m_{F(blank)}}{m_{S(sample)}}$$

说明

$w_{F,ad}$ 是样品中氟的质量分数，单位为微克每克；

$m_{F(blank)}$ 是空白试验热水解产物中氟的质量，单位为微克；

$m_{F(sample)}$ 是空白试验热水解物中氟的质量，单位为微克；

$m_{S(sample)}$ 是热水解产物所取样品的质量。

9.2 直接比较法

使用为校准溶液获得的数据，绘制氟质量分数对电势的对数，单位为毫伏。

注：由于 4+1 稀释度相当于校准溶液和样品溶液，因此在随后的计算中忽略该稀释度。

从图表中，使用公式（2）获得氟的质量分数 w_F ，2：

那么

$$m_F = w_{F,2} m_2 - w_{F,1} m_1$$

说明

w_F 是空白试验热水解物样品中氟的质量，单位为微克；

$w_{F,2}$ 是样品溶液中氟的质量分数，单位为微克每克，为图表所示；

m_2 是热水解物样品的质量（单位：g）（100.0 g）；

$w_{F,1}$ 是标准氟溶液[5.2.1 a]=200 ug/g（根据该方法）的质量分数，单位为微克/克；

m_1 是添加到热水解产物中的标准氟添加剂[5.2.1 a]的质量，单位为克。



地 址：北京市朝阳区北三环东路 18
号 中国计量科学研究院节
能中心
邮 编：100013
电 话：010-64200626,84253053
传 真：010-84261918
网 址：www.DOTRUSTchina.com

高温水解炉
使用说明书
DC-FCN-6

2021 年 4 月修订 第一版