中国出入境检验检疫协会团体标准

《煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

标准起草组

二〇二三年十一月

《煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法》团体标准编制说明

一、背景简况及任务来源

煤作为化工原料之母，主要通过燃烧进行加工、利用，因此很多伴生元素也会在燃烧过程会转化成有毒、有害物质进入大气，再通过雨、雪等形式进入土壤和水体系统，从而对生态环境、动植物生长和人类身体健康造成严重危害，特别是氟、氯、磷、硫等元素带来的危害非常常见。煤燃烧产生大量的污染物，煤中硫元素含量高，其产物二氧化硫排放量占总排放量的 90%，除了二氧化硫之外，煤炭燃烧还产生大量氟、氯和磷等污染物。而煤中氟、氯、磷等微量元素在迁移中会严重影响人类的身体健康，并且造成严重的大气、水、和环境污染，例如煤中硫元素经燃烧后生成二氧化硫，造成环境污染和设备腐蚀。煤中氟元素燃烧产物以氟化物形式存在于大气中，并通过降水进入土壤中，在造成环境污染的同时，还会危害人类健康，主要表现为使人牙齿变黄、骨骼变形等。煤燃烧产生的氯在大气中易形成酸雨，从而腐蚀各种金属设备。煤中磷元素大部分以无机态形式存在，燃烧产生的磷进入土壤后会使土壤板结和碱化，进入水体则会造成水体富营养化，导致藻类迅速繁殖而使水中缺氧造成鱼类死亡，另外，在工业生产中，煤中磷的存在会影响炼钢质量和影响锅炉效率等。

减少煤燃烧产生的污染物排放，必须从源头上监测煤中有害元素含量，因此急需建立煤中有害元素测量方法体系。针对氟、氯、硫、磷 4 种元素，现有标准检测方法存在不同元素不同方法、操作繁琐、检验周期长、仪器成本高昂、人员水平依赖性强等问题，需要寻求一种准确、快速、同时检测多种元素的方法，中检辽宁公司根据文献调研和实际经验，拟建立一套氧弹燃烧结合离子色谱法定量检测煤炭中氯、氟、硫和磷的方法，该标准方法的建立对提高煤炭行业监管能力，降低污染元素排放，控制有毒物质对环境污染造成影响方面都具有深远意义，同时为中检在煤炭领域检测标准化中做出贡献。

2022 年 10 月向中国出入境检验检疫协会提出制定煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法团体标准要求，由中国检验认证集团辽宁有限公司负责起草本标准，立项编号为 P/CIQA-119-2022。

本标准研制过程历经样品、标准溶液的购买、离子色谱检测方法的建立、性能参数的确定和优化、室内验证和室间验证等，关键性实验技术参数是通过实验反复验证确定。首先，落实工作的进度安排和分工；其次，收集相关资料、认真研究国内外相关标准及资料的基础

上进行实验；再次，通过参数优化、添加回收、实验室内和实验室间精密度等一系列技术研究工作，建立检测方法。

2022 年 11 月，标准起草组召开了团标的启动会仪，形成了团标制定方案，正式启动了团标的制定和编写工作。

2023 年 1～10 月，标准起草组按照标准启动会制定的方案进行信息收集和调研、标准方法参数的实验优化及技术论证等团标制定工作，在此基础上编写了团标文本和编制说明的讨论稿。

2023 年 11 月，开始实验室间比对验证工作，结果均满足方法验证的相关要求。验证结果表明本团标建立的检测方法达到了预期的检测技术要求，检出限与定量限满足日常检测的要求。

二、标准编制原则和标准核心技术内容

1 标准编制原则

本标准的征求意见稿的编写要求、构成、格式、用语等，均按照标准化导则 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规则要求进行编写。

本标准方法以参照采用国内外有关文献为基础，经研究、改进和验证后制定的，规范化、标准化水平较高。

2 标准核心技术内容

本标准规定了煤中氟、氯、硫、磷含量测定的氢弹燃烧-离子色谱法。

本标准适用于褐煤、烟煤、无烟煤中氟、氯、硫、磷的测定。

该方法利用氧弹量热仪提供高压和富氧环境，将煤中氟转化为挥发性氟化物；氯转化为氯化物；磷主要由无机磷和微量有机磷组成，无机磷熔点高，在氧气中燃烧不易损失，直接转移至燃烧残留物，有机磷生成挥发性磷氧化物；硫主要由无机硫、有机硫和微量游离状态元素硫组成，三者均生成硫氧化物。由于生成物均能定量溶于水中，因此利用氧弹高压、富氧、封闭性环境，可促进氟、氯、磷、硫充分转化，再通过吸收液收集燃烧气体和残液。收集液注入离子色谱仪，在淋洗液的携带下流经阴离子分离柱，由于水样中各种阴离子对分离柱中阴离子交换树脂的亲和力不同，移动速度亦不同，从而使彼此得以分离。从而快速、准确同时测定出煤中的氟、氯、磷、硫。通过与标准曲线比较，以保留时间定性，外标法定量。

三、如果是修订标准，应增列新旧标准水平的对比

不是修订标准

四、**主要试验 （或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果**

1 方法简介

按设定的仪器参数测定煤样品，记录待测阴离子的出峰时间和出峰面积，根据保留时间和色谱图定性，外标法定量。

当煤样中待测阴离子的浓度超出线性范围时，用超纯水稀释使得浓度落在曲线范围内，按式(1)或(2)计算：

$$w_{ad} = \frac{c \times V \times n \times N}{1000 \times m} \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

式中：

w_{ad} ——煤中待测元素重量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——由标准曲线得到的煤样中离子的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——定容体积，单位为升（L）；

m ——煤样品称量，单位为克（g）；

n ——定容液中离子浓度超出标线最大浓度后的稀释倍数；

N ——离子对应元素质量的转换系数（F 与 CL 为 1、S 为 0.3333、P 为 0.3263）。

$$w'_{ad} = w_{ad} \times 10^{-4} \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

式中：

w'_{ad} ——煤中待测元素含量的百分比，单位为百分比（%）。

结果保留两位有效数字。

2 样品处理

煤炭样品按照 GB/T 474-2008 制备后，称 0.5 g（精确至 0.0001 g）样品置于燃烧皿中，将其置放于已准确加入吸收液（10 mL 的 28mmol/L KOH 溶液加 1 mL 的 30% H_2O_2）的氧弹内。发热量试验结束后，弹筒在冷却水中冷却 15 min 吸收可溶蒸汽，将氧弹从水中取出，小心开启放气阀，用硅胶管导入装有同样吸收液的烧杯中，排气孔应浸入液面 2/3 处，在不少于 30 min 内缓慢、均匀地减压至常压，打开氧弹盖，观察燃烧皿及氧弹底部若有试样燃烧不充分的迹象，表明此次燃烧失败则需重新实验。用热超纯水清洗燃烧皿、残渣、燃烧皿

支架、氧弹内壁、硅胶管，将氧弹内和氧弹外吸收液转移至 100 mL 容量瓶中，再用超纯水定容，放置备用。

3 实验影响条件

3.1 色谱柱的选择

IonPac®AS19 是一款高容量、氢氧根体系阴离子交换色谱柱，其固定相由新型超多接枝阴离子交换缩聚物组成，通过静电作用吸附在大孔聚合物基质的表面，具有亲水性强、背景低和可大体积进样等特点，广泛用来检测矿泉水、饮用水、地表水和废水等多种基质样品中的卤氧化物和无机阴离子，如氟离子、亚氯酸盐、溴酸盐、氯化物、亚硝酸盐、氯酸盐、硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐等。基于此，本文选取 IonPac®AS19 色谱柱作为实验用。

3.2 淋洗液的选择

实验采用 KOH 作为淋洗液，将水样中的阴离子从分离柱上洗脱下来。由于 OH^-淋洗离子对固定相的亲和力比 Na_2CO_3/$NaHCO_3$ 对固定相的亲和力小，这样既保证峰形和分离度，以使基线稳定、噪声小，有较好的重现性；同时 F^- 是弱保留的阴离子，对强碱性阴离子交换固定相的亲和力弱，容易受水负峰的干扰，低含量的 F^- 不能被准确测定，OH^- 型淋洗液经过抑制器转变成水，使背景电导低，水负峰小，灵敏度高。

3.3 样品的选择

为了保证测试结果的准确性，选用 2 种不同含量的有证标准物质 GBW11159（F 标准值 0.0145±0.0009 %、Cl 标准值 0.012±0.002 %、P 标准值 0.027±0.002 %）、GBW11103m（全硫标准值 0.33 %)，以研究氧弹燃烧法处理煤样各关键环节对检测结果的影响。

3.4 氧弹内吸收液的选择

煤炭样品经氧弹燃烧后，直接将有机 Cl 全部转化为 Cl-，用去离子水吸收即可；样品中硫燃烧生成 SO2 并可被进一步氧化为 SO_3，硫酸盐硫酸根分解。因为碱性吸收液对酸性气体吸收转化效果更好，同时考虑到实验室淋洗液为 1.8 mmol/L Na_2CO_3 与 1.7 mmol/L$NaHCO_3$ 混合液，分别采用 10 mL 水、5 mL $(NH_4)_2CO_3$ 溶液加 10 mL 去离子水、10 mL 的 28mmol/L KOH 溶液加 1 mL 质量分数为 30% H_2O_2，3 种吸收液做对比，试验表明不同吸收液硫酸根离子和氯离子的回收率不同，以水为吸收液时的回收率比碱性溶液为吸收液时要低。其它条件不变、改用不同吸收液时氟、氯、硫、磷回收率的变化结果见表 1。

表 1　不同吸收液时氟离子、氯离子、硫酸根、磷酸根的回收率

吸收液	标样	氟	氯	硫	磷

10 mLH_2O	检测值/%	0.0114	0.00966	0.242	0.0214
	回收率/%	78.7	80.5	73.2	79.2
5 mL $(NH_4)_2CO_3$	检测值/%	0.0127	0.0110	0.285	0.0245
+10 mLH_2O	回收率/%	87.6	91.3	86.4	90.6
10 mL 28mmol/L	检测值/%	0.0135	0.0114	0.305	0.0251
KOH+1 mL30% H_2O_2	回收率/%	93.4	95.4	92.3	93.0

由表 2 可知，水为吸收液时四种离子的回收率在 73.2～80.5 %，即改变吸收液能使回收率大幅提高。其中，KOH 和 H_2O_2 组成的混合碱性溶液对四种离子吸收效果最佳，回收率可达 92.3～95.4 %，两个标准物质色谱图见附录图 1-2。

3.5 洗涤方式的影响

由于氧弹燃烧后氧弹壁、坩埚、氧弹支架会附着一些待测离子，因此实验分别选择 3 种不同的洗涤方式，即采用室温的超纯水反复冲洗定容、75 ℃左右的超纯水冲洗定容、超纯水冲洗定容后转移至烧杯并在电磁炉上微沸，判断其对检测结果的影响。 选用标样 GBW11159 、GBW11103m 重复测定 6 次取平均值，回收率检测结果见表 2。由表 2 可看出，3 种冲洗液中热水的洗涤效果最佳，约能提高 2 % 左右的回收率。

表2 不同洗涤方式清洗氧弹后四种离子回收率

标样	结果	超纯水冲洗	75 ℃左右的超纯水冲洗	超纯水冲洗后煮沸
GBW11159（F）	检测值/%	0.0131	0.0135	0.0131
	回收率/%	90.2	93.1	90.5
GBW11159（Cl）	检测值/%	0.0111	0.0114	0.0111
	回收率/%	92.3	95.0	92.8
GBW11159（P）	检测值/%	0.296	0.303	0.297
	回收率/%	89.7	91.9	90.1
GBW11103m（S）	检测值/%	0.0244	0.0251	0.0244
	回收率/%	90.2	92.8	90.4

4 工作曲线和方法检出限、定量限

配制混合标准工作溶液，其中：氟离子、氯离子、磷酸根的浓度分别为 0.050、0.10、

0.20、0.50、1.0 mg/L，硫酸根浓度分别为 2.5、5.0、10、25、50 mg/L，在优化的色谱条件下测定，以峰面积（y）对质量浓度（x）作线性回归，结果见表 3。

表 3　工作曲线

阴离子	线性范围/ mg/L	回归方程	相关系数/R^2	检出限/ mg/L
F^-	0.05~1.0	y = 6.5484x + 0.0831	0.9985	0.04
Cl^-	0.05~1.0	y = 6.6745x - 0.0015	0.9999	0.02
SO_4^{2-}	2.5~50	y = 3.0979x + 0.1404	0.9990	0.04
PO_4^{3-}	0.05~1.0	y = 1.4207x - 0.0201	0.9991	0.04

本方法采用对空白试剂添加待测离子的标准物质来确定检出限和定量限。利用已知低浓度的分析物样品与空白样品的测量信号进行比较，确定能够可靠检出的最小浓度，以信噪比 S/N ≥ 3 为准，氯离子的检出限为 0.02 mg/L，氟离子、硫酸根、磷酸根的检出限为 0.04 mg/L，按 4.1.2 中公式（1）计算求得氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg；以信噪比 S/N ≥ 10 为准，确定氯离子的定量限为 0.05 mg/L，氟离子、硫酸根、磷酸根的定量限为 0.10 mg/L，按 4.1.2 中公式（1）计算求得氟、氯、硫、磷的定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.5 mg/kg。检出限与定量限色谱图见附录图 3-4。

5 正确度（回收率）和重复性试验

在煤样中添加氟离子、氯离子、硫酸根、磷酸根三个浓度水平（0.05、0.1、0.2 mg/L 对应质量浓度 50、100、200 mg/kg）的标准溶液，每个浓度水平平行测定 6 次，其结果均满足 GB/T 27417-2017 对目标物回收率范围（80 % ~ 110 %）以及精密度（RSD 小于 7.5 %）的要求，数据见表 4，煤样加标回收的色谱图见附录图 5-7。

表4 添加实验平行测定结果

阴离子	添加值 mg/kg	本底值 mg/kg	测定值 1 mg/kg	测定值 2 mg/kg	测定值 3 mg/kg	测定值 4 mg/kg	测定值 5 mg/kg	测定值 6 mg/kg	平均值 mg/kg	RSD %	回收率范围 %
F^-	50	70	110	111	110	111	110	111	110	0.50	80.3~82.7
	100		154	154	159	156	157	156	156	1.22	83.7~88.9
	200		250	243	247	253	249	245	248	1.45	86.4~91.3
Cl^-	50	80	120	121	120	121	120	120	120	0.43	80.2~82.6
	100		165	164	166	163	161	163	164	1.07	80.8~85.6
	200		259	256	263	250	254	252	256	1.86	84.8~91.6
SO_4^{2-}	50	9506	9546	9546	9547	9546	9546	9546	9546	0.04	80.0~81.7
	100		9587	9590	9592	9589	9595	9592	9591	0.03	80.7~89.2

	200		9687	9683	9689	9691	9680	9675	9684	0.06	84.3~92.6
	50		73	74	74	73	73	73	73	0.70	80.2~81.7
PO_4^{3-}	100	33	119	115	120	114	116	114	116	2.22	80.8~86.7
	200		218	209	205	214	206	207	210	2.44	85.9~92.5

6 实际样品检测

烟煤、无烟煤、褐煤等 7 种煤炭样品，两次结果平均值见表 5，色谱图见附录图 8-14。

表5　实际样品结果

样品	结果			
	氟 /%	氯 / %	硫 / %	磷 / %
A	0.0035	0.0033	0.18	0.0084
B	0.0070	0.0081	0.32	0.0011
C	0.0152	0.0161	0.34	未检出
D	0.0022	0.0087	1.10	0.00085
E	0.0016	0.0143	0.58	0.0065
F	0.0014	0.0133	0.16	0.0073
G	0.0069	0.0265	0.34	0.00079

7 相关技术影响论证

本标准方法的验证实验选择在煤炭样品中添加四种阴离子的 3 个浓度水平（0.05、0.1、0.2 mg/L 对应质量浓度 50、100、200 mg/kg），同时寄往 5 家实验室，按照本方法所规定的实验条件进行验证实验。每个参加验证的实验室得到 3 个浓度水平的验证样品，每个浓度水平测试两次，满足 GB/T 27417-2017 对实验室间的回收率（80 %~110 %）与精密度（RSD 小于 11 %）的要求，数据结果见表 6～10，实验室间的精密度见表 11，5 家实验室的验证报告见附录 B。

表 6　青岛海关技术中心验证结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	69	109.3	80.6	158.2	89.2	253.4	92.2
		109.7	81.5	159.6	90.6	251.8	91.4
氯	80	121.2	82.4	168.9	88.9	261.6	90.8
		120.5	81.1	171.0	91.0	262.8	91.4
硫	3130	3143.91	83.5	3159.63	88.9	3191.06	91.6
		3143.45	81.7	3159.26	87.8	3190.26	90.4
磷	9.9	23.8	85.1	39.3	90.2	70.8	93.3

		23.5	83.4	39.8	91.6	69.9	92.0

表 7　庄河市食品检验监测中心验证结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	72	112.6	81.2	163.5	91.5	258.4	93.2
		112.1	80.1	161.4	89.4	253.2	90.6
氯	79	119.8	81.6	166.2	87.2	262.0	91.5
		119.2	80.4	168.6	89.6	260.8	90.9
硫	3119	3132.70	82.2	3147.96	86.9	3180.46	92.2
		3132.45	80.7	3148.43	88.3	3179.73	91.1
磷	9.1	22.5	82.1	38.9	91.3	70.6	94.2
		22.6	82.8	39.4	92.8	69.6	92.7

表 8　中国检验认证集团吉林有限公司白山分公司验证结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	71	112.2	82.5	159.4	88.4	256.4	92.7
		111.4	80.9	158.6	87.6	253.2	91.1
氯	77	117.2	80.3	167.3	90.3	261.4	92.2
		117.6	81.1	164.9	87.9	259.8	91.4
硫	3028	3041.43	80.6	3057.16	87.5	3088.53	90.8
		3041.70	82.2	3056.73	86.2	3089.13	91.7
磷	11	24.1	80.1	39.7	87.9	70.3	90.8
		24.3	81.8	40.2	89.4	71.2	92.3

表 9　中国检验认证集团吉林有限公司延边分公司验证结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	66	106.7	81.4	155.3	89.3	247.0	90.5
		106.4	80.7	154.4	88.4	249.2	91.6

氯	75	116.3	82.6	165.6	90.6	260.0	92.5
		115.6	81.2	163.3	88.3	257.8	91.4
硫	3249	3262.72	82.3	3278.76	89.3	3311.13	93.2
		3262.43	80.6	3279.50	91.5	3309.26	90.4
磷	9.4	23.0	83.3	39.0	90.7	68.7	90.8
		23.2	84.6	38.4	88.9	70.4	93.4

表 10　大连市建筑工程质量检测中心有限公司验证结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	64	104.8	81.5	152.7	88.7	245.0	90.5
		105.7	83.4	154.3	90.3	246.8	91.4
氯	83	124.3	82.6	169.4	86.4	262.4	89.7
		123.2	80.4	170.5	87.5	266.0	91.5
硫	2965	2978.40	80.4	2993.30	84.9	3025.86	91.3
		2978.63	81.8	2994.40	88.2	3025.33	90.5
磷	9.6	22.9	81.4	38.1	87.3	69.9	92.4
		23.1	82.5	38.8	89.5	70.2	92.8

表 11　实验室间的精密度

项目	添加浓度 mg/kg	测定值 mg/kg					平 均 值 mg/kg	RSD %
		实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5		
氟	/	69	72	71	66	64	68.4	4.91
	50	109.3、109.7	112.6、112.1	112.2、111.4	106.7、106.4	104.8、105.7	109.1	2.73
	100	158.2、159.6	163.5、161.4	159.4、158.6	155.3、154.4	152.7、154.3	157.7	2.20
	200	253.4、251.8	258.4、253.2	256.4、253.2	247.0、249.2	245.0、246.8	251.1	1.62
氯	/	80	79	77	75	83	78.8	3.85
	50	121.2、120.5	119.8、119.2	117.2、117.6	116.3、115.6	124.3、123.2	119.5	2.42
	100	168.9、171.0	166.2、168.6	167.3、164.9	165.6、163.3	169.4、170.5	167.6	1.51
	200	261.6、262.8	262.0、260.8	261.4、259.8	260.0、257.8	262.4、266.0	261.5	0.83
硫	/	3130	3119	3028	3249	2965	3098	3.49

	50	3143.91、3143.45	3132.70、3132.45	3041.43、3041.70	3262.72、3262.43	2978.40、2978.63	3112	3.28
	100	3159.63、3159.26	3147.96、3148.43	3057.16、3056.73	3278.76、3279.50	2993.30、2994.40	3128	3.28
	200	3191.06、3190.26	3180.46、3179.73	3088.53、3089.13	3311.13、3309.26	3025.86、3025.33	3159	3.24
磷	/	9.9	9.1	11	9.4	9.6	9.8	7.4
	50	23.8、23.5	22.5、22.6	24.1、24.3	23.0、23.2	22.9、23.1	23.3	2.62
	100	39.3、39.8	38.9、39.4	39.7、40.2	39.0、38.4	38.1、38.8	39.2	1.66
	200	70.8、69.9	70.6、69.6	70.3、71.2	68.7、70.4	69.9、70.2	70.2	0.99

上述结果表明，运用离子色谱方法进行煤中氟、氯、硫、磷含量的测定时，能够满足日常检测需要，本检验方法灵敏度高、定量结果准确、重现性好，适于煤中氟、氯、硫、磷含量的检测。

8 预期的社会经济效益

本方法操作简便、试剂用量少、有利于节约检测成本，进一步完善煤的检测标准，能够很好地促进煤质量监测和行业的发展，并且弥补了国家标准中没有离子色谱法检测煤中氟、氯、硫、磷含量的方法。

五、是否填补标准空白

是。

六、采用国际标准的程度

至本标准编制之日，尚未发与其相关的国际标准。

七、与有关的现行法律、法规的关系

本标准与现行的标准没有重复，也符合现行的法律、法规的要求及规定。

八、技术要求不低于强制性国家标准相关要求的说明

至本标准编制之日，尚未发与其相关的强制性国家标准。

九、技术要求高于推荐性标准相关要求的情况

至本标准编制之日，尚未发与其相关的推荐性国家标准、行业标准。

十、其他应又予说明的事项

无。

附录A

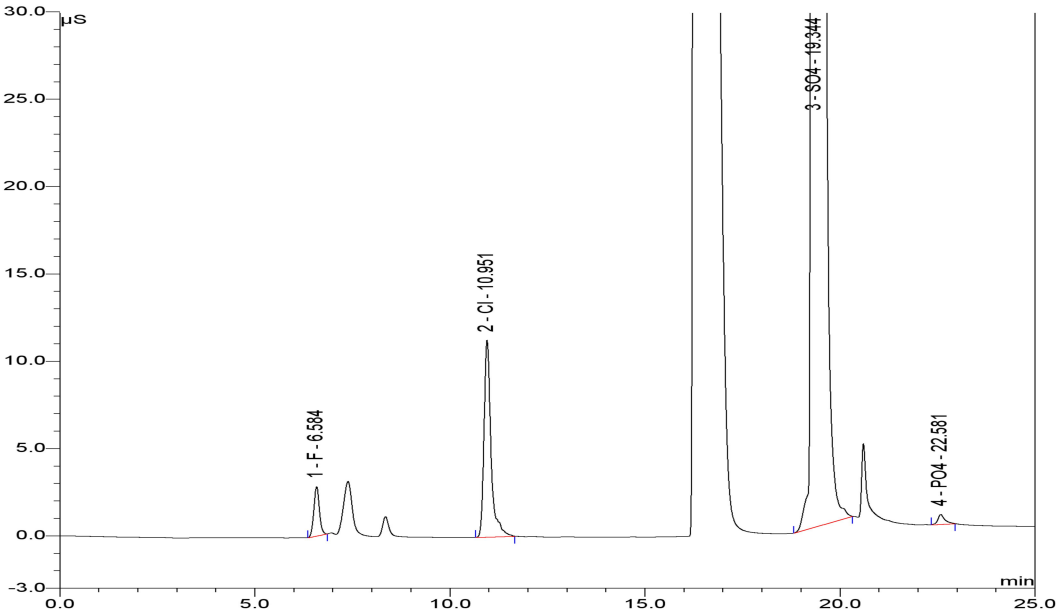

图1. GBW11159的离子色谱图

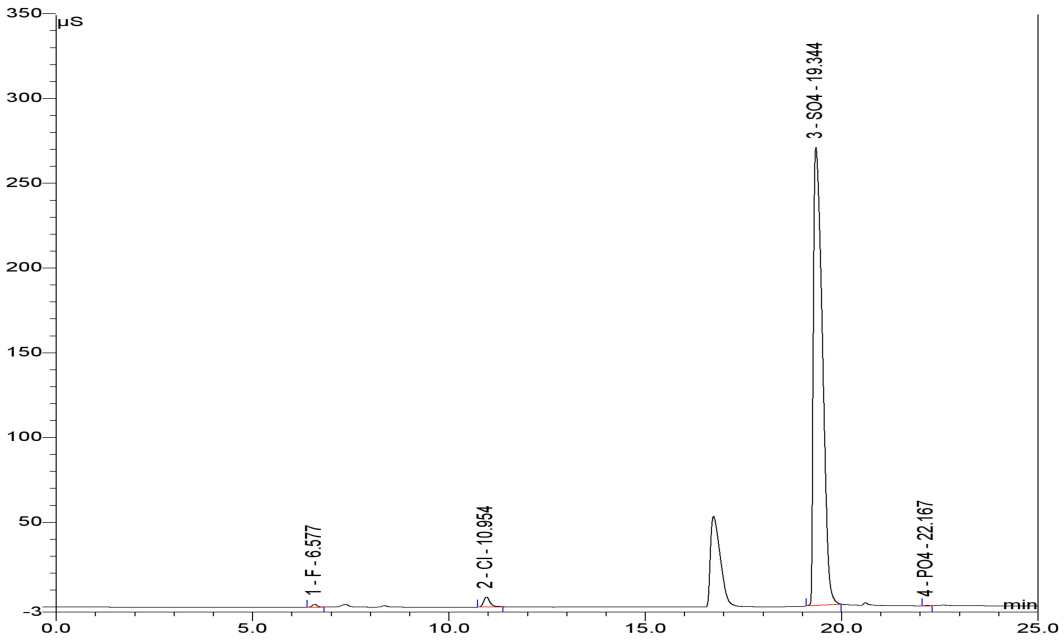

图 2. GBW11103m 的离子色谱图

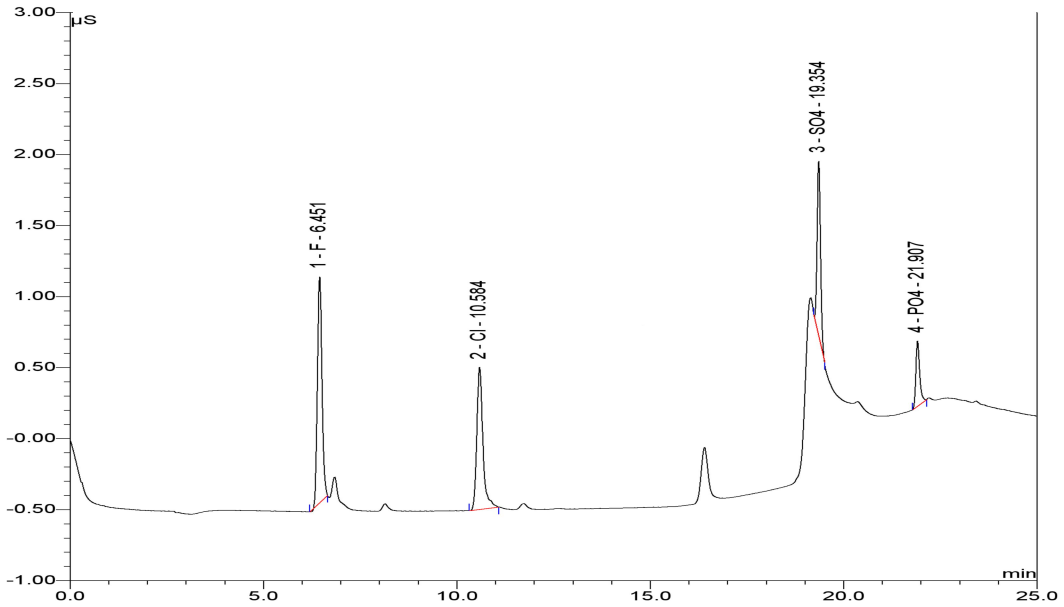

图 3. 四种待测离子检出限的离子色谱图

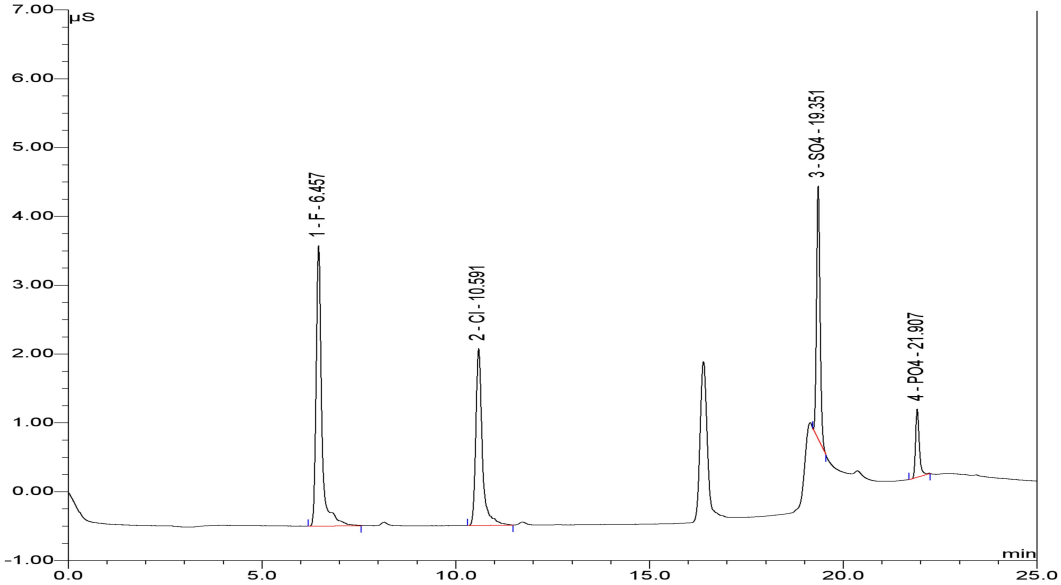

图 4. 四种待测离子定量限的离子色谱图

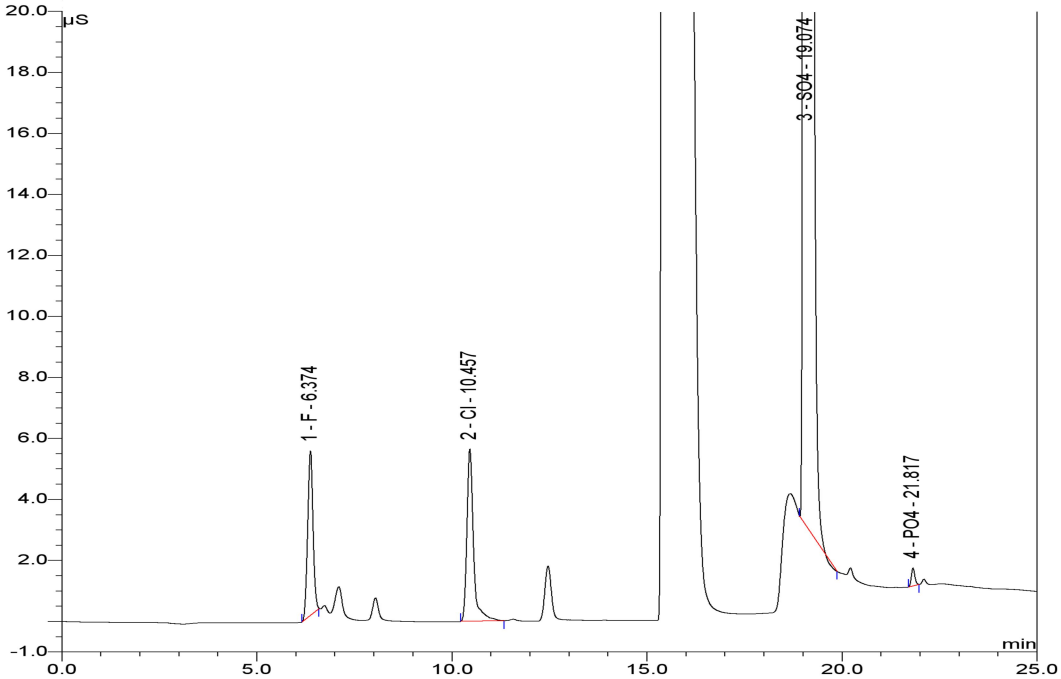

图 5. 煤炭样品中添加混合离子 0.05 mg/L 的离子色谱图

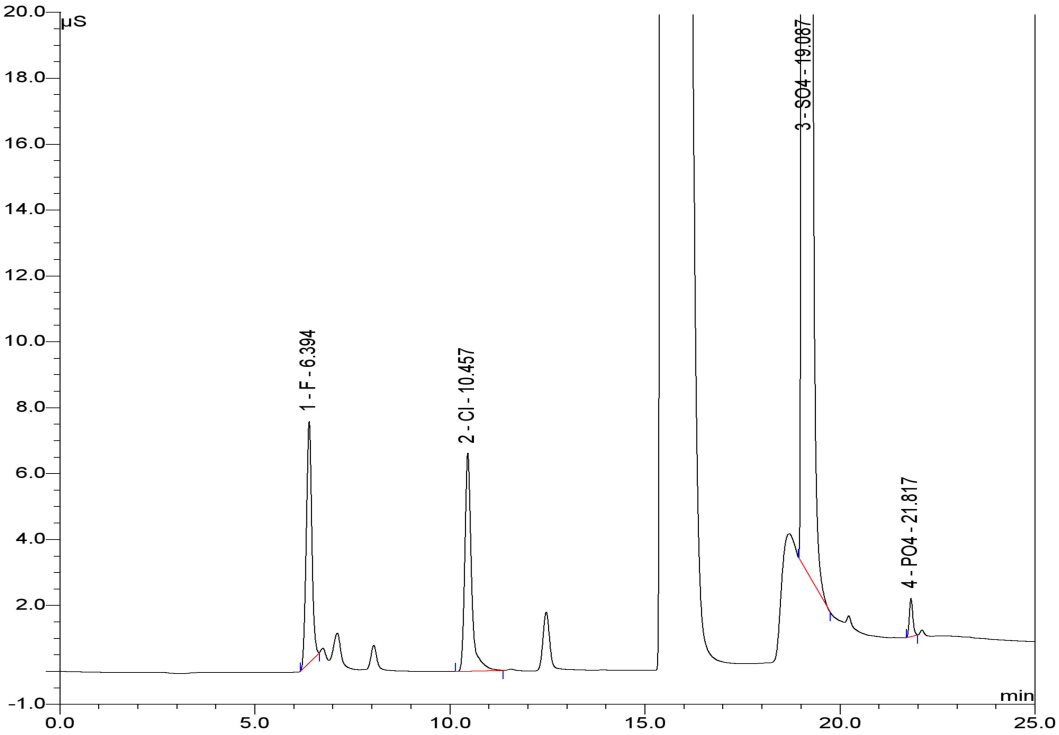

图 6. 煤炭样品中添加混合离子 0.1 mg/L 的离子色谱图

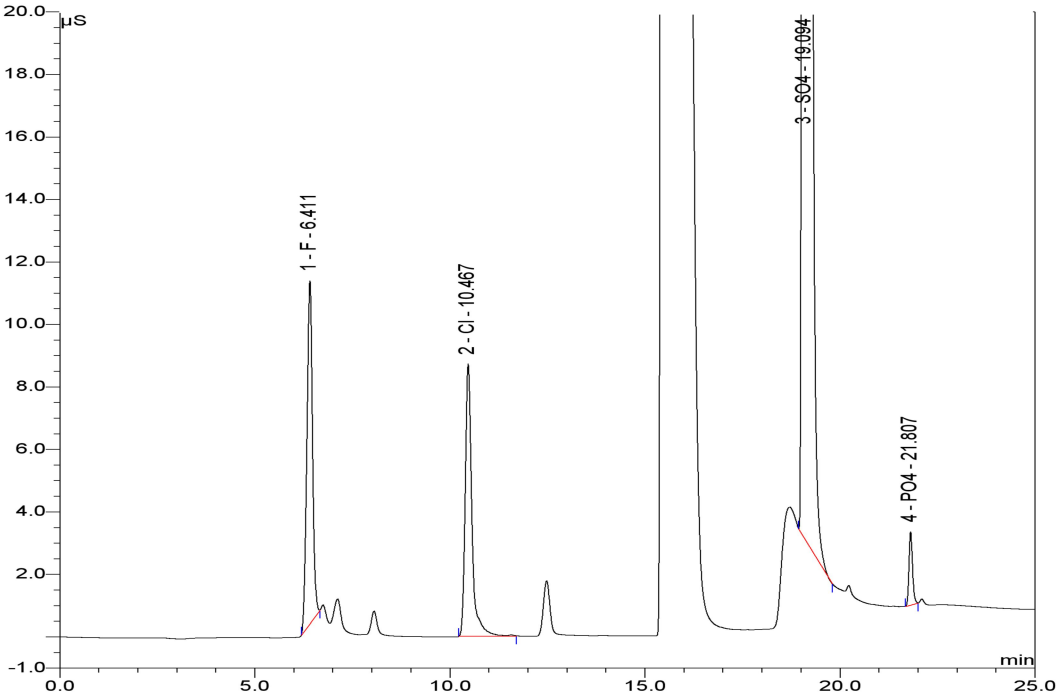

图 7. 煤炭样品中添加混合离子 0.2 mg/L 的离子色谱图

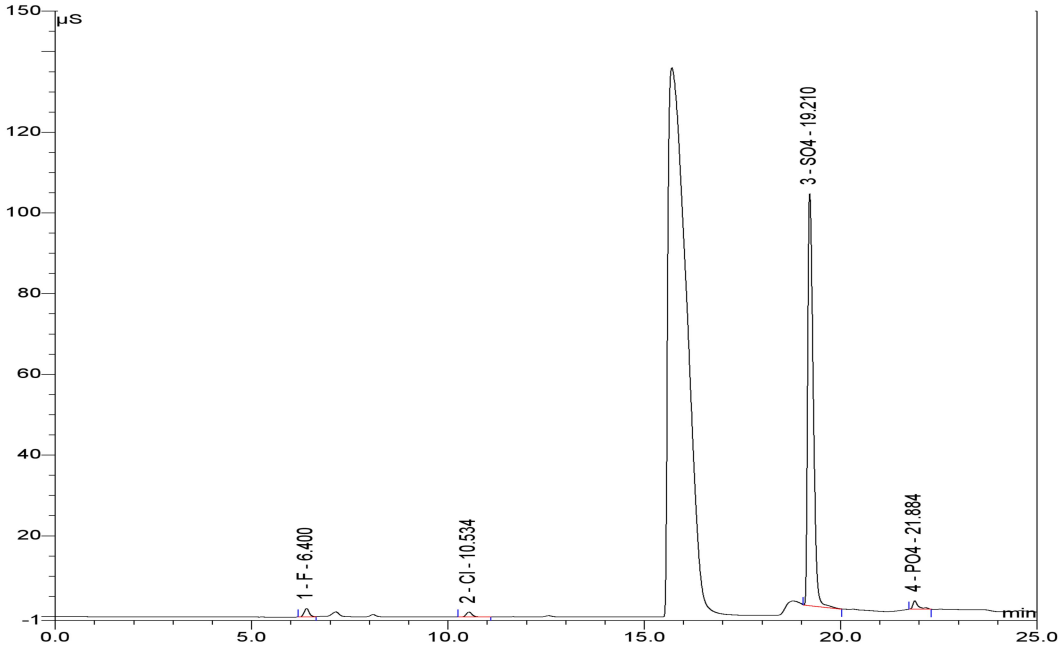

图 8. A 样品的离子色谱图

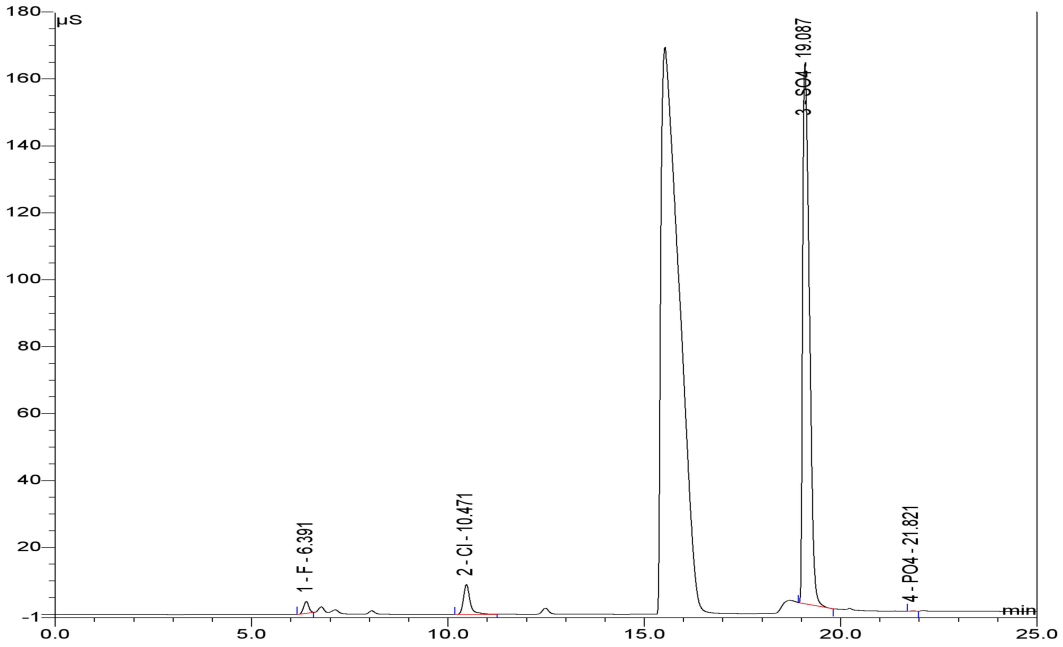

图 9. B 样品的离子色谱图

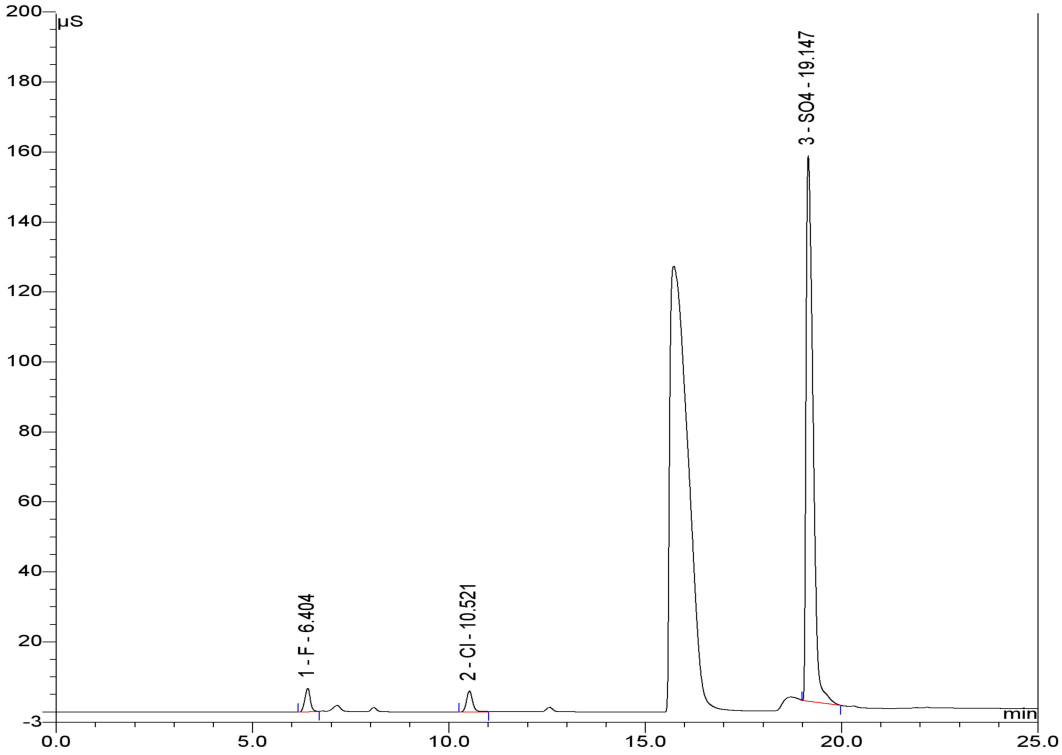

图 10. C 样品的离子色谱图

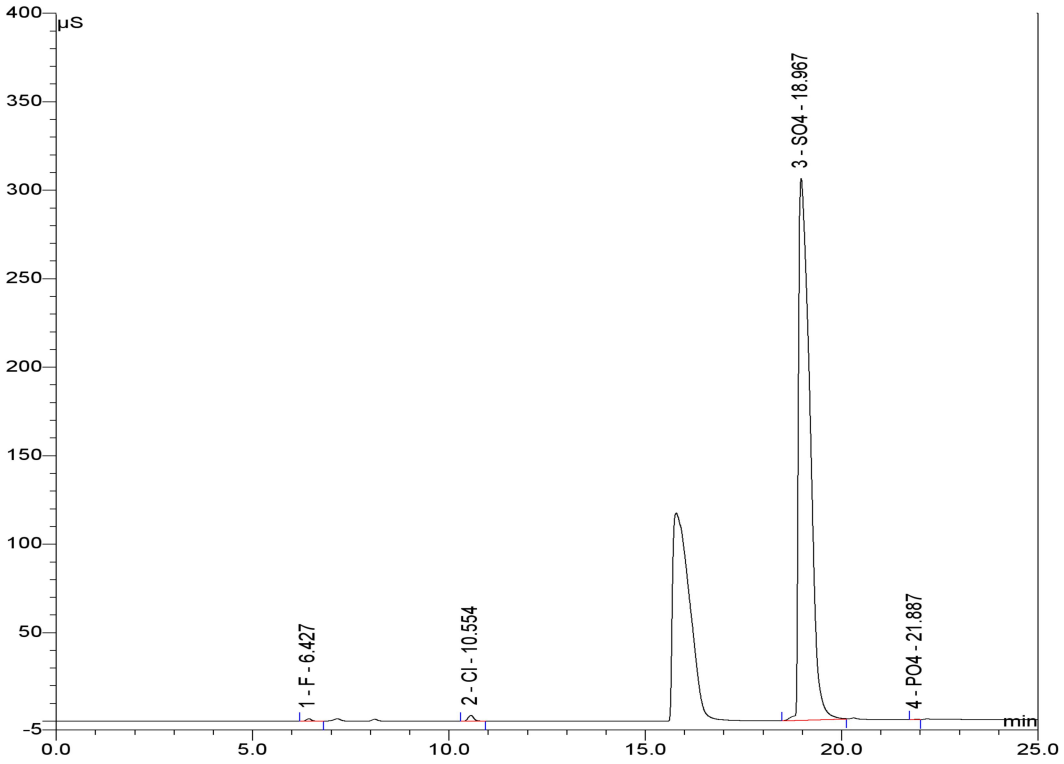

图 11. D 样品的离子色谱图

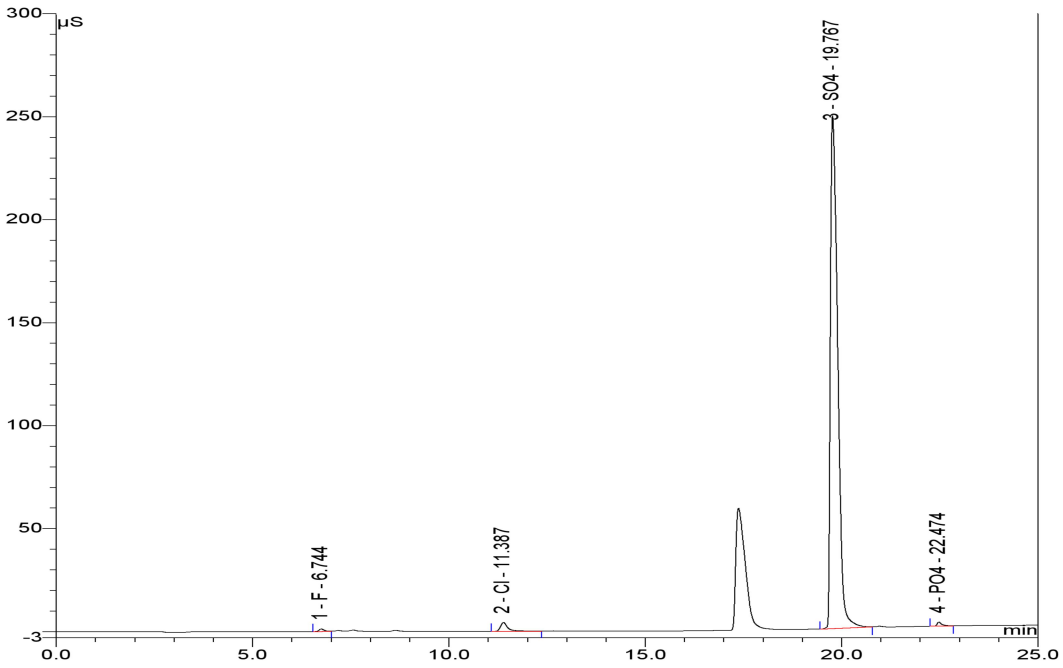

图 12. E 样品的离子色谱图

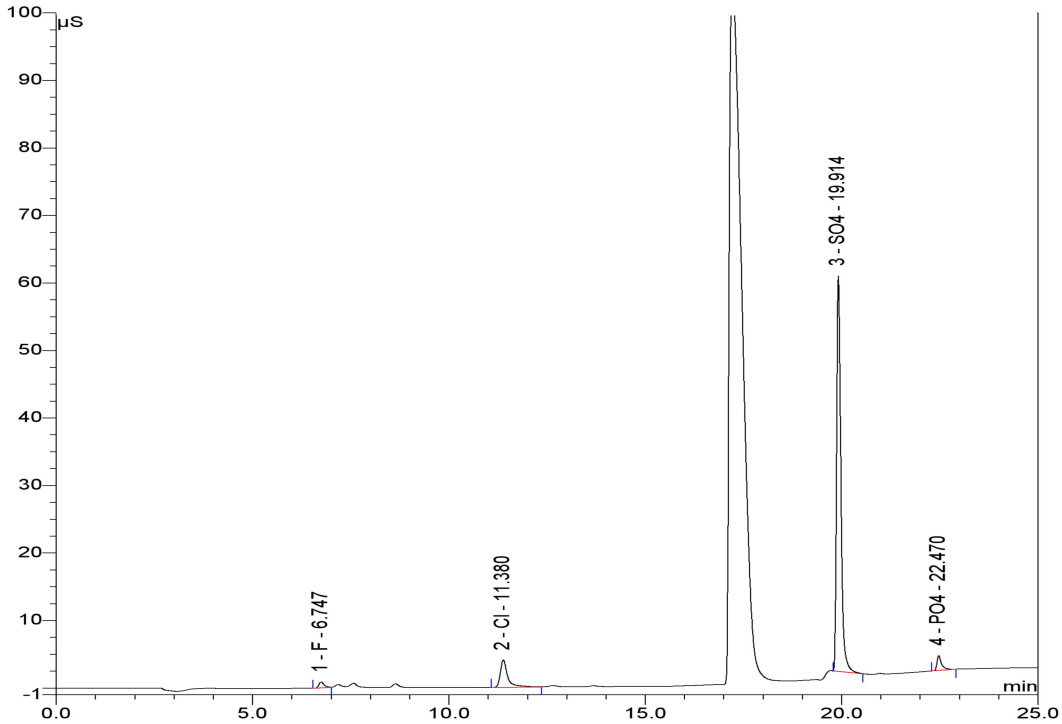

图 13. F 样品的离子色谱图

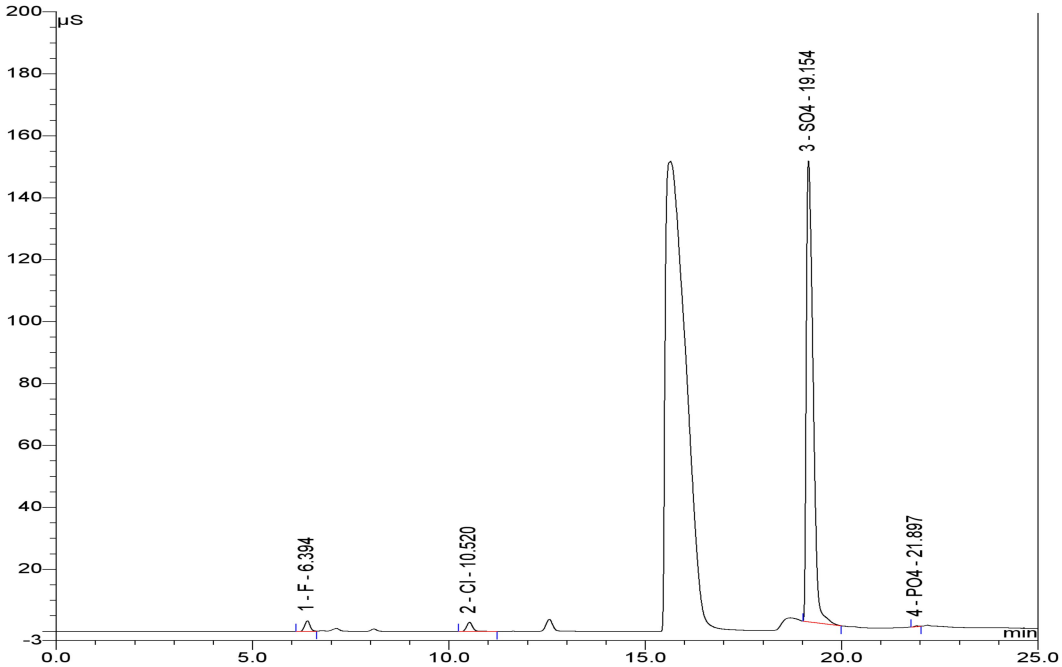

图14. G样品的离子色谱图

附录 B

中国出入境检验检疫协会团体标准方法验证报告单

团标立项号	P/CIQA-119-2022		
团 标 名 称	煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法		
主 持 单 位	中国检验认证集团辽宁有限公司		
测 试 日 期	2023.11.2	仪器型号	ICS-5000
仪 器 名 称	离子色谱仪		
仪 器 条 件	色谱柱：IonPac®AS19 型阴离子分离柱和 IonPac®AG19 型保护柱； 柱温：30℃； 池温：35℃； 抑制器：抑制型电导检测器； 流动相：KOH 淋洗液，流速 1 mL/min； 进样量：500 μL； KOH 淋洗液洗脱程序：0~10 min，15 mmol/L；10.5~15 min，15~40 mmol/L；15~20 min，40 mmol/L；20~20.5 min，40~15 mmol/L；20.5~25 min，15		

测试结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	71	112.2	82.5	159.4	88.4	256.4	92.7
		111.4	80.9	158.6	87.6	253.2	91.1
氯	77	117.2	80.3	167.3	90.3	261.4	92.2
		117.6	81.1	164.9	87.9	259.8	91.4
硫	3028	3041.43	80.6	3057.16	87.5	3088.53	90.8
		3041.70	82.2	3056.73	86.2	3089.13	91.7
磷	11	24.1	80.1	39.7	87.9	70.3	90.8
		24.3	81.8	40.2	89.4	71.2	92.3

分别在煤炭样品中添加三个水平的混合待测离子标准溶液，每个水平平行测定 2 次，数据见上表。实验结果表明，方法的回收率范围为 80.1～92.7%，得到煤中氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg，定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.5 mg/kg。

验证人签字：	验证单位（盖章） 年 月 日

中国出入境检验检疫协会团体标准方法验证报告单

团标立项号	P/CIQA-119-2022		
团 标 名 称	煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法		
主 持 单 位	中国检验认证集团辽宁有限公司		
测 试 日 期	2023.11.3	仪器型号	ICS-2000
仪 器 名 称	离子色谱仪		
仪 器 条 件	色谱柱：IonPac®AS19 型阴离子分离柱和 IonPac®AG19 型保护柱； 柱温：30℃； 池温：35℃； 抑制器：抑制型电导检测器； 流动相：KOH 淋洗液，流速 1 mL/min； 进样量：500 μL； KOH 淋洗液洗脱程序：0~10 min，15 mmol/L；10.5~15 min，15~40 mmol/L；15~20 min，40 mmol/L；20~20.5 min，40~15 mmol/L；20.5~25 min，15 mmol/L。		

测试结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	66	106.7	81.4	155.3	89.3	247.0	90.5
		106.4	80.7	154.4	88.4	249.2	91.6
氯	75	116.3	82.6	165.6	90.6	260.0	92.5
		115.6	81.2	163.3	88.3	257.8	91.4
硫	3249	3262.72	82.3	3278.76	89.3	3311.13	93.2
		3262.43	80.6	3279.50	91.5	3309.26	90.4
磷	9.4	23.0	83.3	39.0	90.7	68.7	90.8
		23.2	84.6	38.4	88.9	70.4	93.4

分别在煤炭样品中添加三个水平的混合待测离子标准溶液，每个水平平行测定 2 次，数据见上表。实验结果表明，方法的回收率范围为 80.6～93.4%，得到煤中氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg，定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.5 mg/kg。

验证人签字：	验证单位（盖章）
	年 月 日

中国出入境检验检疫协会团体标准方法验证报告单

团标立项号	P/CIQA-119-2022		
团 标 名 称	煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法		
主 持 单 位	中国检验认证集团辽宁有限公司		
测 试 日 期	2023.11.1	仪器型号	ICS-2000
仪 器 名 称	离子色谱仪		
仪 器 条 件	色谱柱：IonPac®AS19 型阴离子分离柱和 IonPac®AG19 型保护柱； 柱温：30℃； 池温：35℃； 抑制器：抑制型电导检测器； 流动相：KOH 淋洗液，流速 1 mL/min； 进样量：500 μL； KOH 淋洗液洗脱程序：0~10 min，15 mmol/L；10.5~15 min，15~40 mmol/L；15~20 min，40 mmol/L；20~20.5 min，40~15 mmol/L；20.5~25 min，15 mmol/L。		

测试结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	69	109.3	80.6	158.2	89.2	253.4	92.2
		109.7	81.5	159.6	90.6	251.8	91.4
氯	80	121.2	82.4	168.9	88.9	261.6	90.8
		120.5	81.1	171.0	91.0	262.8	91.4
硫	3130	3143.91	83.5	3159.63	88.9	3191.06	91.6
		3143.45	81.7	3159.26	87.8	3190.26	90.4
磷	9.9	23.8	85.1	39.3	90.2	70.8	93.3
		23.5	83.4	39.8	91.6	69.9	92.0

分别在煤炭样品中添加三个水平的混合待测离子标准溶液，每个水平平行测定 2 次，数据见上表。实验结果表明，方法的回收率范围为 80.6～93.3%，得到煤中氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg，定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.5 mg/kg。

验证人签字：	验证单位（盖章） 年 月 日

中国出入境检验检疫协会团体标准方法验证报告单

团标立项号	P/CIQA-119-2022		
团 标 名 称	煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法		
主 持 单 位	中国检验认证集团辽宁有限公司		
测 试 日 期	2023.11.6	仪器型号	ICS-5000
仪 器 名 称	离子色谱仪		
仪 器 条 件	色谱柱：IonPac®AS19 型阴离子分离柱和 IonPac®AG19 型保护柱； 柱温：30℃； 池温：35℃； 抑制器：抑制型电导检测器； 流动相：KOH 淋洗液，流速 1 mL/min； 进样量：500 μL； KOH 淋洗液洗脱程序：0~10 min，15 mmol/L；10.5~15 min，15~40 mmol/L；15~20 min，40 mmol/L；20~20.5 min，40~15 mmol/L；20.5~25 min，15 mmol/L。		

测试结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	72	112.6	81.2	163.5	91.5	258.4	93.2
		112.1	80.1	161.4	89.4	253.2	90.6
氯	79	119.8	81.6	166.2	87.2	262.0	91.5
		119.2	80.4	168.6	89.6	260.8	90.9
硫	3119	3132.70	82.2	3147.96	86.9	3180.46	92.2
		3132.45	80.7	3148.43	88.3	3179.73	91.1
磷	9.1	22.5	82.1	38.9	91.3	70.6	94.2
		22.6	82.8	39.4	92.8	69.6	92.7

分别在煤炭样品中添加三个水平的混合待测离子标准溶液，每个水平平行测定 2 次，数据见上表。实验结果表明，方法的回收率范围为 80.1 ~ 94.2%，得到煤中氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg，定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.3 mg/kg。

验证人签字：周恩田	验证单位盖章： 年 月 日

中国出入境检验检疫协会团体标准方法验证报告单

团标立项号	P/CIQA-119-2022		
团 标 名 称	煤中氟、氯、硫、磷的测定 氧弹燃烧-离子色谱法		
主 持 单 位	中国检验认证集团辽宁有限公司		
测 试 日 期	2023.11.7	仪器型号	ICS-1500
仪 器 名 称	离子色谱仪		
仪 器 条 件	色谱柱：IonPac®AS19 型阴离子分离柱和 IonPac®AG19 型保护柱； 柱温：30℃； 池温：35℃； 抑制器：抑制型电导检测器； 流动相：KOH 淋洗液，流速 1 mL/min； 进样量：500 μL； KOH 淋洗液洗脱程序：0~10 min，15 mmol/L；10.5~15 min，15~40 mmol/L；15~20 min，40 mmol/L；20~20.5 min，40~15 mmol/L；20.5~25 min，15 mmol/L。		

测试结果

项目	样品值 mg/kg	添加浓度水平					
		50 mg/kg		100 mg/kg		200 mg/kg	
		测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %	测定值 mg/kg	回收率 %
氟	64	104.8	81.5	152.7	88.7	245.0	90.5
		105.7	83.4	154.3	90.3	246.8	91.4
氯	83	124.3	82.6	169.4	86.4	262.4	89.7
		123.2	80.4	170.5	87.5	266.0	91.5
硫	2965	2978.40	80.4	2993.30	84.9	3025.86	91.3
		2978.63	81.8	2994.40	88.2	3025.33	90.5
磷	9.6	22.9	81.4	38.1	87.3	69.9	92.4
		23.1	82.5	38.8	89.5	70.2	92.8

分别在煤炭样品中添加三个水平的混合待测离子标准溶液，每个水平平行测定 2 次，数据见上表。实验结果表明，方法的回收率范围为 80.4～92.8%，得到煤中氟、氯、硫、磷的检出限分别为 8.0 mg/kg、4.0 mg/kg、2.7 mg/kg、2.6 mg/kg，定量限分别为 20 mg/kg、10 mg/kg、6.7 mg/kg、6.5 mg/kg。

验证人签字：	验证单位（盖章） 年 月 日