



中华人民共和国国家标准

GB/T 3521—95

石墨化学分析方法

Method for chemical analysis of graphite

1995-02-07 发布

1995-10-01 实施

国家技术监督局 发布

中华人民共和国国家标准

GB/T 3521—95

石墨化学分析方法

代替 GB 3521—83

Method for chemical analysis of graphite

1 主题内容与适用范围

本标准规定了石墨化学分析用试剂、仪器、分析步骤、结果计算和允许差。

本标准适用于天然石墨产品水分、挥发分、灰分、固定碳、硫和酸溶铁的分析。

2 引用标准

GB/T 3518 磷片石墨

GB/T 3519 微晶石墨

3 一般规定

3.1 按 GB/T 3518 和 GB/T 3519 规定的取样方法取得的送化学分析用样品应装在塑料袋或磨口瓶中,试样量不少于 50 g。

3.2 除水分测定试样外,其余分析项目皆应将试样在 105~110℃下烘至恒重后进行分析。

3.3 高、中、低碳试样的称量应精确至 0.1mg,要求恒重时,为两次称量之差不大于 0.3 mg。高纯石墨试样的称量应精确至 0.02 mg,恒重为两次称量之差不大于 0.05 mg。

3.4 各分析项目都必须进行平行测定。硫的分析应进行空白试验,铁的滴定分析应进行对照试验,并对所测结果进行校正。

3.5 高纯石墨的计算结果表示至三位小数,其余各项的计算结果表示至两位小数。

4 水分测定方法

4.1 方法提要

将试样在 105~110℃下烘干,使附着水挥发,根据挥发量计算水分百分含量。

4.2 仪器

4.2.1 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105~110℃;

4.2.2 天平:感量 0.1 mg。

4.3 分析步骤

称取 1~2 g 未经干燥的试样,放入已烘干至恒重的磨口称量瓶中,置于 105~110℃的烘箱中。打开盖子,烘 1~2 h,取出称量瓶,加盖,置于干燥器中冷至室温,称量。再放入烘箱中烘 30 min,取出,冷却,称量。如此反复,直至恒重。以最后一次数据为准。

4.4 结果计算

水分百分含量按式(1)计算:

$$x_1 = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

国家技术监督局 1995-02-07 批准

1995-10-01 实施

式中: x_1 ——水分百分含量, %;

m_0 ——干燥前试样的质量, g;

m ——干燥后试样的质量, g。

5 挥发分测定方法

5.1 氮气保护法(仲裁法)

5.1.1 方法提要

试样处于氮气流中, 经高温灼烧, 使其中的挥发性物质分解逸出, 该灼烧失量即为挥发分。

5.1.2 仪器设备及材料

5.1.2.1 天平: 感量 0.1 mg。

5.1.2.2 热解炉: 带气路系统的方管炉(见图 1), 工作温度 $950 \pm 20^\circ\text{C}$ 。

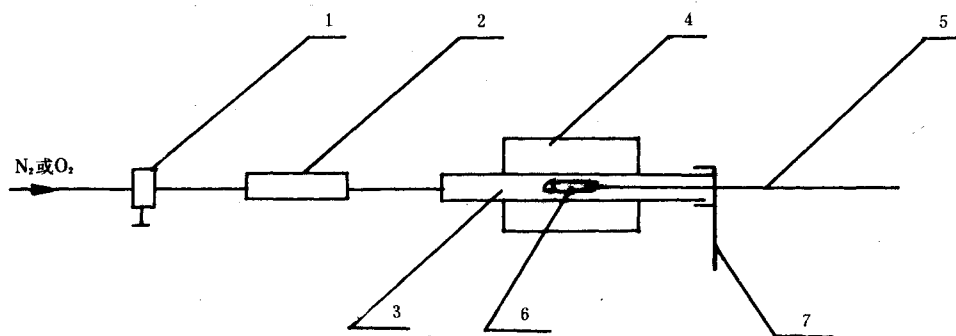


图 1 热解炉系统流程图

1—气体流量微调阀; 2—流量计; 3—方型石英管; 4—热解炉;

5—导样器; 6—石英舟和托盘; 7—炉口挡板

5.1.2.3 石英舟: 装样量为 0.5~1 g。

5.1.2.4 氮气: 高纯氮(99.995%)可直接使用; 纯氮(99.9%)需经净化后使用。

5.1.3 分析步骤

称取 0.5~1 g 试样于已恒重的石英舟中, 将石英舟置于托盘中, 放入已升温至 950°C 并已通入稳定氮气流(约 200 mL/min)的热解炉炉口处, 关上炉门, 预热 1~2 min, 将托盘推入高温带, 开始计时。灼热 7 min 后将托盘移至炉口, 冷却约 2 min 后取出, 置于干燥器中冷至室温, 称量。

5.2 箱式高温炉法

5.2.1 方法提要

试样经高温灼热, 使其中的挥发性物质分解逸出, 该灼烧失量即为挥发分。

5.2.2 仪器设备及材料

5.2.2.1 天平: 感量 0.1 mg。

5.2.2.2 箱式高温炉: 最高温度不低于 $1\,000^\circ\text{C}$ 。

5.2.2.3 双盖瓷坩埚。

5.2.2.4 坩埚架: 材质为不锈钢板或不锈钢丝网。

5.2.3 分析步骤

准确称取 1 g 试样, 均匀地平铺在已恒重的双盖瓷坩埚底部, 将坩埚放在坩埚架上, 盖上双盖, 置于箱式高温炉中, 关严炉门。对于固定碳含量不小于 98% 的试样, 于 $400 \pm 20^\circ\text{C}$ 下灼烧 1 h, 对于固定碳含量小于 98% 的试样于 $950 \pm 20^\circ\text{C}$ 下灼烧 7 min。从坩埚送入炉中开始计时, 试样放入炉中后在 3 min 内炉温应升至 $950 \pm 20^\circ\text{C}$, 否则此结果作废。

灼烧后, 迅速取出坩埚冷却 1~2 min, 再移入干燥器中冷却至室温, 称量。

5.3 结果计算

挥发分百分含量按式(2)计算:

$$x_2 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: x_2 ——挥发分百分含量, %;

m ——灼烧前干燥试样的质量, g;

m_1 ——灼烧后试样的质量, g。

6 灰分测定方法

6.1 方法提要

试样经高温灼烧, 使石墨和挥发物完全逸出后所得到的残余物, 即为灰分。

6.2 仪器设备及材料

6.2.1 天平: 感量为 0.1 mg 和 0.01 mg;

6.2.2 热解炉: 带有气路系统的方管炉(见图 1)或箱式高温炉。

6.2.3 样舟: 石英舟用于方管炉; 方瓷舟用于箱式高温炉; 装样量为 0.5~3 g。

6.3 分析步骤

称取 0.3~1 g(高纯石墨称取 1~2 g)试样置于已恒重的样舟中, 将样舟放入已升温至 900~1 000℃的热解炉中, 预热 1 min 后推入高温带, 引入氧气流或空气流, 灼烧至无黑色斑点, 取出稍冷后置于干燥器中, 冷却至室温, 称量。再放入炉中灼烧 30 min(引入氧气流时则灼烧 10 min)取出, 冷却, 称量。如此反复, 直至恒重。

6.4 结果计算

灰分百分含量按式(3)计算:

$$x_3 = \frac{m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: x_3 ——灰分百分含量, %;

m ——灼烧前干燥试样的质量, g;

m_2 ——灼烧后残余物的质量, g。

7 固定碳测定方法——间接定碳法

7.1 方法提要

间接定碳法亦称燃烧法, 即测得试样的挥发分、灰分后, 由总量中将它们减去, 其差值为固定碳含量。本法适用于含碳量大于 50% 的石墨产品。

7.2 结果计算

7.2.1 高、中、低碳石墨固定碳百分含量按式(4)计算:

$$x_4 = 100\% - x_2 - x_3 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: x_4 ——固定碳百分含量, %;

x_2 ——挥发分百分含量, %;

x_3 ——灰分百分含量, %。

7.2.2 高纯石墨固定碳百分含量按式(5)计算:

$$x_5 = 100\% - x_3 \quad \dots\dots\dots (5)$$

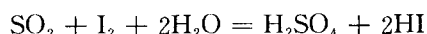
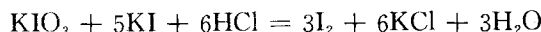
式中: x_5 ——固定碳百分含量, %;

x_3 ——灰分百分含量, %。

8 硫的测定方法

8.1 方法提要

试样在 1 200~1 250℃ 的氧化气氛中灼烧,使硫、硫化物及硫酸盐中的硫均成二氧化硫形态逸出,并导入碘化钾淀粉吸收液中,用碘酸钾滴定。反应式为:



8.2 试剂

8.2.1 盐酸溶液[1.5%(V/V)]:将 15 mL 盐酸(HCl,密度 1.19)用水稀释至 1 L。

8.2.2 碘酸钾标准溶液:0.088 8 g/L。

准确称取 0.088 8g 碘酸钾(KIO_3)基准试剂溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。贮存于棕色瓶中,此为 1 mL 溶液相当于 0.04 mg 硫。

8.2.3 淀粉-碘化钾溶液:称取 2 g 可溶性淀粉于 50 mL 水中使其成糊状,在搅拌下将糊状物加到 150 mL 沸水中,煮沸 1~2 min,冷却后加入 6 g 碘化钾(KI)。

8.2.4 硫标样:用艾士卡法测定过硫含量的焦炭。

8.3 仪器:定硫装置见图 2。

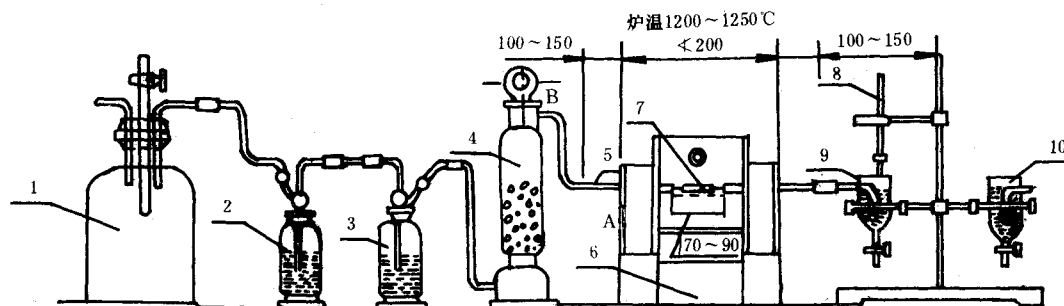


图 2 定硫装置

1—安全瓶;2—铬酸洗瓶;3—碱性高锰酸钾洗瓶;4—无水氯化钙干燥塔;5—高温瓷管(1 300℃);

6—管式电炉(1 300℃);7—瓷舟;8—滴定管;9、10—定硫杯

8.4 分析步骤

8.4.1 装置严密性检查:迅速升高炉温至 1 200~1 250℃,通入氧气或空气,调节流速 0.7~0.8 L/min,检查装置无漏气现象,方可进行试验。

8.4.2 试样测定:在定硫杯中加入 2/3 体积的盐酸溶液,加淀粉-碘化钾溶液 10 mL,滴加碘酸钾标准溶液,使定硫杯中溶液呈浅蓝色,用同样方法配制一份参比溶液,做判别终点用。通气 4~5 min,若定硫杯中溶液蓝色消失,则滴加碘酸钾标准溶液至蓝色不消失为止。

称取 0.2~1g 试样(视硫含量多少而定),放入已灼烧过的瓷舟中,用无硫金属钩将该瓷舟迅速推入燃烧管中,立即堵塞管口,在 1 200~1 250℃ 下进行通气燃烧,通气速度以每分钟 80~100 个气泡为宜。当气体进入定硫杯下部使蓝色消失时,立即滴加碘酸钾标准溶液,滴加速度应使吸收器中溶液保持原雪白的浅蓝色为限度,直至溶液的浅蓝色保持 1~2 min 不变为终点。

8.4.3 校正系数的测定:准确称取 1g 硫标样于已灼烧过的瓷舟中,以下按 8.4.2 条进行。

8.5 结果计算

8.5.1 校正系数按式(6)计算:

$$F = \frac{m_5 \times A}{V_0} \dots\dots\dots (6)$$

式中：F——校正系数，即 1.00 mL 碘酸钾溶液相当于硫的质量， $\mu\text{g/mL}$ ；

m_5 ——硫标样质量，g；

A——硫标样的含硫量， $\mu\text{g/g}$ ；

V_0 ——消耗碘酸钾标准溶液的体积，mL。

8.5.2 硫的百分含量按式(7)计算：

$$x_s = \frac{VF \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中： x_s ——试样中硫的百分含量，%；

V——试样消耗碘酸钾标准溶液的体积，mL；

F——校正系数， $\mu\text{g/mL}$ ；

m——干燥试样的质量，g。

9 酸溶铁的测定方法(以 Fe% 计)

9.1 磺基水杨酸比色法(仲裁法)

9.1.1 方法提要

在 pH8~10.5 的氨性溶液中，三价铁与磺基水杨酸生成稳定的黄色络合物，在 420 nm 处有最大吸收，以此进行铁的比色。

9.1.2 试剂

9.1.2.1 盐酸：密度 1.19，1+1。

9.1.2.2 氨水：1+1。将 1 体积氨水与同体积的水混匀。

9.1.2.3 铁标准溶液

a. 配制：准确称取高纯(或光谱纯)三氧化二铁 1.4297 g，加盐酸(1+1)50 mL，溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含铁 1 mg(1 mgFe/mL)，此为溶液 A。

准确吸取溶液 A 10.0 mL，放于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含铁 0.04 mg(0.04 mgFe/mL)，此为溶液 B。

b. 工作曲线的绘制，准确量取 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 15.0, 20.0 mL 铁标准溶液 B(相当于 0.00, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.40, 0.60, 0.80 mg 的铁)，分别放入 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 磺基水杨酸溶液，摇匀。滴加氨水，使溶液颜色由紫色变黄色并过量 4 mL，用水稀释至刻度，摇匀。放置 10 min。用 1 cm 比色皿在波长为 420 nm 处测定溶液的吸光度。

以铁含量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

9.1.2.4 磺基水杨酸溶液：200 g/L。

9.1.2.5 硫氰酸铵溶液：100 g/L。

9.1.3 仪器：分光光度计或其他同等性能的仪器。

9.1.4 分析步骤

称取 0.5 g(含铁量低于 0.5% 时，可取 1~3 g)试样，置于 150 mL 烧杯中，用少量水润湿试样，加入 25 mL 盐酸(密度 1.19)，搅拌，使试样完全浸入酸中，盖上表皿，放在电热板上，保持微沸 20 min，取下，用水洗涤表皿和杯壁，稍冷，用中速定性滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤至无铁离子(以硫氰酸铵溶液检查，无红色)，冷却后，稀释至刻度，摇匀。此为试样溶液。

用移液管吸取 10 mL 试样溶液于 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 磺基水杨酸溶液，摇匀。以下操作步骤同 9.1.2.3. b。

9.1.5 结果计算

酸溶铁的百分含量按式(8)计算:

$$x_7 = \frac{c \cdot n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: x_7 ——试样中酸溶铁的百分含量, %;

c ——在工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中铁的含量, mg;

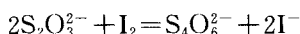
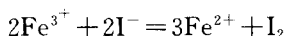
n ——试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;

m ——试样的质量, g。

9.2 硫代硫酸钠容量法

9.2.1 方法提要

在微酸性溶液中(pH=1.5~2.0)加入碘化钾,使三价铁还原为二价铁,生成的游离碘以淀粉溶液为指示剂,用硫代硫酸钠溶液滴至蓝色消失为终点,反应式如下:



9.2.2 试剂

9.2.2.1 碘化钾;

9.2.2.2 盐酸:密度 1.19。1+1。

9.2.2.3 碳酸钠饱和液。

9.2.2.4 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{ mol/L}$ 。

a. 配制:称取 13 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶于 1 L 水中,缓缓煮沸 10 min,冷却,放置两周后过滤备用。

b. 标定:称取 0.075 g 于 120℃烘至恒重的基准重铬酸钾,称准至 0.000 1 g,置于碘量瓶中,溶于 25 mL 水中,加 2 g 碘化钾及 20 mL 硫酸溶液(20%),摇匀,加塞,于暗处放置 10 min,加 150 mL 水,用配制好的硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 2 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色,同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液浓度按式(9)计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m_4}{(V_1 - V_2) \times 0.049\,03} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

m_4 ——重铬酸钾的质量, g;

V_1 ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

0.049 03——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的,以克表示的重铬酸钾的质量。

9.2.2.5 硫酸溶液:20%。

将 20 mL 浓硫酸缓缓注入 100 mL 水中,冷却,摇匀。

9.2.2.6 淀粉指示液:10 g/L。

称取 1.0 g 可溶性淀粉于 5 mL 水中,使其成糊状,在搅拌下将糊状物加到 90 mL 沸水中,微沸 1~2 min,冷却,稀释至 100 mL,使用期为两周。

9.2.3 分析步骤

称取 1~3 g(视铁含量多少而定)试样,置于 200 mL 高型烧杯中,用少许水润湿,加入 25 mL 盐酸(密度 1.19)搅拌,使试样完全浸入酸中,盖上表皿,于电热板上微沸 20 min,取下,用水洗涤表皿和杯壁,用中速定性滤纸过滤于 250 mL 碘量瓶中,用热水洗涤至无铁离子(以硫氰酸铵溶液检查,无红色)。弃去残渣与滤纸。若体积超过 100 mL,应蒸发浓缩。

用碳酸钠饱和溶液和(1+1)盐酸溶液将试液调至微酸性($\text{pH}=1.5\sim 2$),加2 g 碘化钾,摇匀,加塞,于暗处放置10 min,加2 mL 淀粉指示液,用硫代硫酸钠溶液滴定至蓝色完全消失,同时做空白试验。

9.2.4 结果计算

酸溶铁的百分含量按式(10)计算:

$$x_8 = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times (V_1 - V_2) \times 55.85}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: x_8 ——试样中酸溶铁的百分含量,%;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液之物质的量浓度,mol/L;

V_1 ——消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

V_2 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

55.85——与1.00 mol 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的,以克表示的铁的质量;

m ——试样的质量,g。

10 允许差

两平行测定结果之间的允许差应符合下表的规定,以不超差的两平行测定结果的算术平均值做为最终结果,否则,应重新测定。

%

分析项目		允许差	
		同实验室	不同实验室
水分	≤ 1.50	0.10	0.15
挥发分	> 1.50	0.20	0.25
	< 0.20	0.03	0.05
	0.20~0.50	0.05	0.10
	0.50~1.00	0.10	0.15
	1.00~2.00	0.15	0.20
	> 2.00	0.20	0.25
灰分	< 2.00	0.10	0.20
	2.00~10.00	0.20	0.30
	10.00~30.00	0.40	0.50
	> 30.00	0.60	0.70
硫	> 0.50	0.10	0.15
	≤ 0.50	0.05	0.07
酸溶铁 (以Fe%计)	< 1.00	0.05	0.10
	1.00~2.50	0.10	0.15
	> 2.50	0.15	0.20

附加说明：

本标准由国家建筑材料工业局提出。

本标准由山东南墅石墨矿归口。

本标准由国家建筑材料工业局咸阳非金属矿研究所、山东南墅石墨矿负责起草。

本标准主要起草人刘幼红、蒋克平。

(京)新登字 023 号

GB/T 3521—95

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石 墨 化 学 分 析 方 法
GB/T 3521—95

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码:100045
电 话:8522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 16 千字
1995 年 9 月第一版 1995 年 9 月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·1-11814 定价 10.00 元

*

标 目 272—28



GB/T 3521-1995