

中华人民共和国国家标准

GB/T 3521—2023

代替 GB/T 3521—2008

石墨化学分析方法

Methods for chemical analysis of graphite

2023-12-28 发布

2024-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 一般规定 1

5 水分的测定 2

6 挥发分的测定 2

7 灰分的测定 5

8 固定碳含量的测定 6

9 硫含量的测定 7

10 酸溶铁的测定 12

11 铁含量的测定 15

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 3521—2008《石墨化学分析方法》，与 GB/T 3521—2008 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了“范围”(见第1章,2008年版的第1章)；
- b) 增加了规范性引用文件 GB/T 6679(见4.1)、GB/T 8170(见4.5)、GB/T 6682(见4.6)；删除了规范性引用文件 GB/T 3518、GB/T 3519(见2008年版的3.1)；
- c) 更改了“一般规定”(见第4章,2008年版的第3章)；
- d) 更改了“水分的测定”(见第5章,2008年版的4.1)；
- e) 更改了“挥发分的测定”(见第6章,2008年版的4.2)；
- f) 更改了“灰分的测定”(见第7章,2008年版的4.3)；
- g) 更改了“固定碳含量的测定”(见第8章,2008年版的4.4)；
- h) 更改了“硫含量的测定”(见第9章,2008年版的4.5)；
- i) 更改了“酸溶铁的测定”(见第10章,2008年版的4.6)；
- j) 增加了“铁含量的测定”(见第11章)；
- k) 更改了“允许差”(见5.4、6.1.5、6.2.5、7.5、8.2.7、9.1.6、9.2.6、9.3.4、10.1.6、10.2.6、11.1.6、11.2.7、11.3.7,2008年版的第5章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会(SAC/TC 406)归口。

本文件起草单位：苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司、中国建筑材料工业地质勘查中心云南总队、咸阳非金属矿研究设计院有限公司、中建材黑龙江石墨新材料有限公司、广东邦普循环科技有限公司、上海杉杉新材料有限公司、江西宁新新材料股份有限公司、广东思泉新材料股份有限公司、矿冶科技集团有限公司、核工业二〇三研究所、中国建筑材料工业地质勘查中心新疆总队、深圳市石金科技股份有限公司、青岛洛唯新材料有限公司、青岛华腾石墨科技有限公司、河北坤天新能源股份有限公司、河北正大摩擦制动材料有限公司、郴州市产品质量监督检验所、江西紫宸科技有限公司。

本文件主要起草人：潘卫、侯彩红、杨文杰、周智勇、夏晓敏、余海军、李凤凤、田家利、任泽明、申士富、薛志伟、孙万斌、李文红、栾小贺、刘晓威、宋志涛、王彦钧、刘东任、张韬、吕国良、邓思俊、胡锐、李建新、谢英豪、乔永民、邓聪秀、王号、李静、麻娟侠、申让林、曹俊才、韦凯、涂莉娟、张红林、陈玉婷。

本文件于1983年首次发布,1995年第一次修订,2008年第二次修订,本次为第三次修订。

石墨化学分析方法

警示:使用本文件的人员需有实验室工作的实践经验。本文件并未指出与其使用有关的所有安全、健康及环保问题,使用者有责任采取适当的安全、健康及环保措施,并保证符合国家有关法律、法规规定。

1 范围

本文件描述了石墨产品水分、挥发分、灰分、固定碳含量、硫含量、酸溶铁含量和铁含量的分析方法。本文件适用于天然石墨产品的化学分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 一般规定

- 4.1 按照 GB/T 6679 规定的采样方法取得的化学分析用样品应装于塑料袋或磨口瓶中,试样量不少于 50 g。
- 4.2 除水分测定外,其余分析项目都应将试样在 105 °C~110 °C 下烘至恒重后进行分析。
- 4.3 高、中、低碳试样的称量应精确至 0.1 mg,要求恒重时,2 次称量值之差不大于 0.3 mg;高纯石墨试样的称量应精确至 0.02 mg,要求恒重时,2 次称量之差不大于 0.05 mg。
- 4.4 各分析项目都应至少进行 2 次平行测定。分析结果取 2 次平行测定结果的算术平均值。
- 4.5 高纯石墨计算结果按 GB/T 8170 修约至小数点后四位,其余各项的计算结果按 GB/T 8170 修约至小数点后两位。
- 4.6 除非另有说明,本方法中所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水。
- 4.7 溶液的浓度表示为摩尔浓度或质量浓度,其他如(1+1)、(1+2)、(m+n)等系指溶质体积与水体积之比。所用溶液除特殊指明外,均系水溶液。
- 4.8 除非另有说明,本方法中所用试剂,仅使用确认为分析纯或者优级纯的试剂;用于标定的试剂,仅使用确认为基准试剂或者光谱纯、高纯的试剂;所用酸和氨水,仅使用确认的浓酸或者浓氨水。

5 水分的测定

5.1 仪器设备及材料

5.1.1 电热干燥箱:室温至 200 ℃,控温精度±2 ℃。

5.1.2 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

5.1.3 磨口称量瓶:20 mL。

5.2 分析步骤

准确称取 2 g~5 g 未经干燥的试样,精确至 0.1 mg,记作 m_0 。放入已烘干至恒重的磨口称量瓶中,微开盖子,置于 105 ℃~110 ℃的烘箱中,烘 2 h 后,取出磨口称量瓶,盖好称量瓶盖,置于干燥器中冷却 30 min,称量,记作 m 。如此反复,直至恒重。

5.3 结果计算

水分的质量分数(w_1)按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_0 - (m - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

w_1 ——水分的质量分数;

m_0 ——干燥前试样的质量,单位为克(g);

m ——干燥后试样与磨口称量瓶的质量,单位为克(g);

m_1 ——恒重后磨口称量瓶的质量,单位为克(g)。

5.4 允许差

2 次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.05%。

6 挥发分的测定

6.1 箱式高温炉法

6.1.1 方法提要

试样经高温灼烧,其中的挥发性物质分解逸出的量,即为挥发分。

6.1.2 仪器设备及材料

6.1.2.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

6.1.2.2 箱式高温炉:最高温度不低于 1 000 ℃,控温精度±10 ℃。

6.1.2.3 双盖瓷坩埚。

6.1.2.4 坩埚架。

6.1.3 分析步骤

准确称取 1 g 试样,精确至 0.1 mg,记作 m_2 ,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(恒温区)中,且送取样品时间不超过 3 s,关严炉门。对于固定碳含量(质量分数)不小于 98%的试样,于 400 ℃下灼烧 1 h,对于固定碳含量(质量分数)小于 98%的试样于 950 ℃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 ℃,否则此结果作废。灼烧后,迅速取出坩埚冷却 1 min,置于干燥器中冷却 30 min,称量,记作 m_3 。

6.1.4 结果计算

挥发分的质量分数(w_2)按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_2 - (m_3 - m_4)}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_2 ——挥发分的质量分数;

m_2 ——灼烧前干燥试样的质量,单位为克(g);

m_3 ——灼烧后试样与瓷坩埚的质量,单位为克(g);

m_4 ——恒重后瓷坩埚的质量,单位为克(g)。

6.1.5 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 1。

表 1 允许差

挥发分的质量分数	允许差
<0.50%	≤0.05%
0.50%~2.00%	≤0.10%
>2.00%	≤0.20%

6.2 氮气保护法

6.2.1 方法提要

试样处于氮气流中,经高温灼烧,其中的挥发性物质分解逸出的量,即为挥发分。

6.2.2 仪器设备及材料

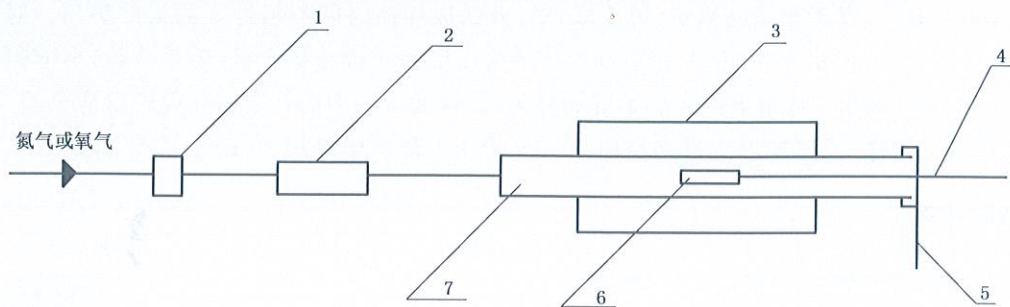
6.2.2.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

6.2.2.2 电热干燥箱:室温至 200 ℃,控温精度±2 ℃。

6.2.2.3 氮气保护一体炉:温度可以控制在 900 ℃~1 000 ℃,系统流程图见图 1。

6.2.2.4 石英舟:装样量不小于 1 g。

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



标引序号说明:

- 1——气体流量微调阀;
- 2——流量计;
- 3——热解炉;
- 4——导样器;
- 5——炉口挡板;
- 6——石英舟和托盘;
- 7——方形石英管。

图1 氮气保护一体炉系统流程图

6.2.3 分析步骤

准确称取 0.5 g~1.0 g 经干燥的试样,精确至 0.1 mg,记作 m_5 。置于已恒重的石英舟中,将石英舟置于托盘中,将其放到已升温至 950 ℃并已通入稳定氮气流(约 200 mL/min)的氮气保护一体炉炉口处,关上炉门,预热 1 min~2 min,将托盘推入高温带,开始计时。灼烧 7 min 后将托盘移至炉口,稍冷,取出置于干燥器中冷却 30 min,称量,记作 m_6 。

6.2.4 结果计算

挥发分的质量分数(w_3)按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_5 - (m_6 - m_7)}{m_5} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

- w_3 ——挥发分的质量分数;
- m_5 ——灼烧前干燥试样的质量,单位为克(g);
- m_6 ——灼烧后试样与石英舟的质量,单位为克(g);
- m_7 ——恒重后石英舟的质量,单位为克(g)。

6.2.5 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 2。

表 2 允许差

挥发分的质量分数	允许差
<0.50 %	≤0.05 %
0.50 %~2.00 %	≤0.10 %
>2.00 %	≤0.20 %

7 灰分的测定

7.1 方法提要

试样经高温灼烧,使石墨氧化产物和挥发物完全逸出后所得到的残余物,即为灰分。

7.2 仪器设备及材料

- 7.2.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。
- 7.2.2 箱式高温炉:最高温度不低于 1 000 ℃,控温精度±10 ℃。
- 7.2.3 瓷方舟:30 mm×60 mm,使用前在 950 ℃的高温炉中灼烧至恒重。
- 7.2.4 干燥器:内装变色硅胶。

7.3 分析步骤

根据固定碳含量,准确称取 1 g~100 g 干燥试样(精确至 0.1 mg),记作 m_8 ,置于已恒重的瓷方舟中,将瓷方舟放入箱式高温炉中,升温至 950 ℃灼烧至无黑色斑点,取出瓷方舟,置于干燥器中冷却 30 min,称量,记作 m_9 。如此反复,直至恒重。

7.4 结果计算

灰分(w_4)的质量分数按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_9 - m_{10}}{m_8} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

- 式中:
- w_4 灰分的质量分数;
 - m_8 ——灼烧前干燥试样的质量,单位为克(g);
 - m_9 灼烧后残余物与瓷方舟的质量,单位为克(g);
 - m_{10} 恒重后瓷方舟的质量,单位为克(g)。

7.5 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 3。

表 3 允许差

灰分的质量分数	允许差
<0.10%	≤0.005%
0.10%~<1.00%	≤0.05%
1.00%~10.00%	≤0.20%
>10.00%	≤0.40%

8 固定碳含量的测定

8.1 间接定碳法

8.1.1 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。本法适用于碳含量(质量分数)大于50%的石墨产品。

8.1.2 结果计算

8.1.2.1 高、中、低碳石墨固定碳含量(w_5)按公式(5)计算:

$$w_5 = 100\% - w - w_4 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

w_5 ——高、中、低碳石墨固定碳含量(质量分数);

w ——挥发分的质量分数,以百分数(%)表示,见 w_2 或 w_3 ;

w_4 ——灰分的质量分数。

8.1.2.2 高纯石墨固定碳含量(w_6)按公式(6)计算:

$$w_6 = 100\% - w_4 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

w_6 ——高纯石墨固定碳含量(质量分数);

w_4 ——灰分的质量分数。

8.2 直接定碳法

8.2.1 方法提要

试样经盐酸充分酸化处理后,低温焙烧氧化除去碳酸盐和有机碳。样品在燃烧炉内高温氧化,通过检测气体对红外辐射的吸收强度,经过预定的积分时间,信号被放大并转换成碳的质量分数。本法适用于碳含量(质量分数)小于50%的石墨产品。

8.2.2 试剂

8.2.2.1 盐酸溶液(1+1)。

8.2.2.2 铁屑助熔剂:碳含量(质量分数)小于0.000 5%,硫含量(质量分数)小于0.000 5%。

8.2.2.3 钨粒助熔剂:碳含量(质量分数)小于0.000 8%,硫含量(质量分数)小于0.000 5%,粒径为0.35 mm~0.83 mm。

8.2.2.4 石墨标准样:石墨矿成分分析标准物质,GBW 03118、GBW 03119、GBW 03120。

8.2.2.5 氧气:纯度不小于99.5%。

8.2.3 仪器设备及材料

8.2.3.1 高频红外碳硫分析仪:碳测定精度不低于0.000 1%。

8.2.3.2 分析天平:精度不低于0.1 mg。

8.2.3.3 箱式电阻炉:最高温度不低于1 200 ℃,控温精度±10 ℃。

8.2.3.4 可控温电热板:室温至300 ℃,控温精度±2 ℃。

8.2.3.5 电热干燥箱:室温至300 ℃,控温精度±2 ℃。

8.2.3.6 干燥器：内装变色硅胶。

8.2.3.7 瓷坩埚。

8.2.4 瓷坩埚处理

将瓷坩埚于 1 000 ℃灼烧 2 h，置于干燥器中冷却备用。

8.2.5 样品处理

称取经干燥的试样 10.00 g(精确至 0.1 mg)，置于已灼烧处理的瓷坩埚中，缓慢滴加过量盐酸溶液 (1+1)，使样品充分酸化。然后在温度低于 150 ℃的可控温电热板上缓慢烘干、冷却。分次滴加水，将试样洗涤至中性，然后移入箱式电阻炉中，从室温升至 350 ℃，炉门应留有缝隙，充分灼烧 2 h，取出冷却备用。

8.2.6 分析步骤

8.2.6.1 校正试验

开机预热 30 min，将仪器调整为测定固定碳状态。接通氧气，根据待测样品选择标准物质，进行系统校正，直到测定结果重复性达到石墨标准样所要求的不确定度范围，完成系统校正试验。

8.2.6.2 样品试验

在装有处理过的试样坩埚中加入铁屑助熔剂 0.5 g，钨粒助熔剂 1.5 g，将坩埚放置在石英座上，编号，点击分析键，开始样品测定。分析时间根据高频红外碳硫分析仪系统给出的 CO₂ 释放曲线进行调整。试验完成后，根据仪器给出的数据记录测定结果。

8.2.7 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 4。

表 4 允许差

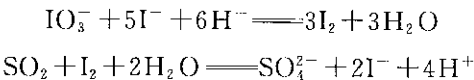
固定碳含量(质量分数)	允许差
<10.00 %	≤0.20 %
10.00 %~30.00 %	≤0.40 %
>30.00 %	≤0.60 %

9 硫含量的测定

9.1 碘酸钾滴定法

9.1.1 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以二氧化硫形态逸出，并导入碘化钾淀粉吸收液中，用碘酸钾滴定。反应式为：



9.1.2 试剂

9.1.2.1 盐酸溶液(3+197)。

9.1.2.2 碘酸钾(KIO_3):基准试剂。9.1.2.3 碘化钾(KI):分析纯。

9.1.2.4 可溶性淀粉:分析纯。

9.1.2.5 碘酸钾标准溶液(0.088 8 g/L):准确称取 0.088 8 g 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。此溶液 1 mL 相当于含 0.04 mg 硫。根据样品浓度可配制 0.022 2 g/L 碘酸钾标准溶液。

9.1.2.6 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 2 min,冷却后加入 6 g 碘化钾(KI),搅拌溶解。

9.1.2.7 硫标样:焦炭国家标准物质或用艾士卡法测定过硫含量的焦炭。

9.1.3 仪器设备及材料

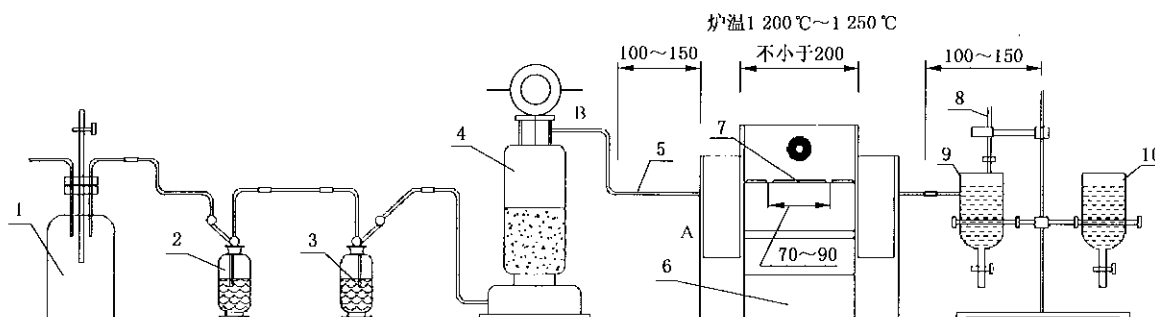
9.1.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

9.1.3.2 电热干燥箱:室温至 200 °C,控温精度 ± 2 °C。

9.1.3.3 定硫装置:见图 2。

9.1.3.4 瓷舟:装样量不少于 1 g。

单位为毫米



标引序号说明:

- 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 °C);
- 6 —— 管式电炉(1 300 °C);
- 7 —— 瓷舟;
- 8 —— 滴定管;
- 9、10 —— 定硫杯。

图 2 定硫装置

9.1.4 分析步骤

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

9.1.4.2 试样测定:在定硫杯中加入 2/3 体积的盐酸溶液(3+197),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 min~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。准确称取 0.2 g~1.0 g 经干燥过的试样(视硫含量多少而定),精确至 0.1 mg,记作 m_{12} 。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 °C~1 250 °C 下进行通气燃烧,通气速度以每分钟 80 个~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空白的浅蓝色为限度,直至溶液的浅蓝色保持 1 min~2 min 不变为终点。

9.1.4.3 校正系数的测定:根据样品含量,选择适当硫含量焦炭标样,准确称取 0.1 g~1.0 g 标样,精确至 0.1 mg,记作 m_{11} 。于已灼烧过的瓷舟中,后续操作步骤按 9.1.4.2。

9.1.5 结果计算

9.1.5.1 校正系数(F)按公式(7)计算:

$$F = \frac{m_{11} \times A}{V_0} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

F —— 校正系数,即 1.00 mL 碘酸钾溶液相当于含硫的质量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m_{11} —— 硫标样质量,单位为克(g);

A —— 硫标样的硫含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

V_0 —— 消耗碘酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

9.1.5.2 硫含量(w_7)按公式(8)计算:

$$w_7 = \frac{V \times F \times 10^{-6}}{m_{12}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

w_7 —— 试样中硫含量(质量分数);

V —— 试样消耗碘酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

F —— 校正系数,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m_{12} —— 干燥试样的质量,单位为克(g)。

9.1.6 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 5。

表 5 允许差

硫含量(质量分数)	允许差
<0.50%	≤0.05%
≥0.50%	≤0.10%

9.2 燃烧滴定库伦法

9.2.1 方法提要

试样在催化剂作用下,于空气流中燃烧分解,试样中的硫生成硫的氧化物并被碘化钾溶液吸收,以电解碘化钾溶液所生成的碘来氧化滴定,根据电解生成碘所消耗的电量计算试样中的全硫的含量。

9.2.2 试剂

9.2.2.1 石墨标准样:石墨矿成分分析标准物质,GBW 03118、GBW 03119、GBW 03120。

9.2.2.2 三氧化钨:分析纯。

9.2.2.3 氢氧化钠:分析纯。

9.2.2.4 碘化钾:分析纯。

9.2.2.5 溴化钾:分析纯。

9.2.2.6 冰乙酸:分析纯。

9.2.2.7 电解液:称取碘化钾、溴化钾各 5.0 g,溶于 250 mL~300 mL 蒸馏水中并在溶液中加入冰乙酸 10 mL。

9.2.3 仪器设备及材料

9.2.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

9.2.3.2 煤样:粒径小于 0.3 mm,不少于 100 mg。

9.2.3.3 变色硅胶。

9.2.3.4 瓷舟:素瓷或刚玉制品,装样部分长约 60 mm,耐温大于 1 200 °C。

9.2.3.5 库伦测硫仪:主要由下列各部分构成。

- a) 管式高温炉:能加热到 1 200 °C 以上,并有至少 70 mm 长 1 150 °C 的高温恒温带,带有铂铑-铂热电偶测温及控温装置,炉内装有耐热大于 1 300 °C 的异径燃烧管。
- b) 电解池和电磁搅拌器:电解池高 120 mm~180 mm,容量不小于 400 mL,内有面积 150 mm² 的铂电解电极对和面积约 15 mm² 的铂指示电极对。指示电极响应时间应小于 1 s,电磁搅拌器转速约 500 r/min 且连续可调。
- c) 库伦积分器:电解电流 0 mA~350 mA 范围内积分线性误差应小于 0.1%,配有 4 位~6 位数显显示器或打印机。
- d) 送样程序控制器:可按规定的程序前进、后退。
- e) 空气供应及净化装置:由电磁泵和净化管组成。供气量约 1 500 mL/min,抽气量约 1 000 mL/min,净化管内装氢氧化钠及变色硅胶。

9.2.4 分析步骤

9.2.4.1 接通库伦测硫仪电源,调节温控装置,使炉温控制在 1 150 °C 左右。

9.2.4.2 在电解池中加入电解液 300 mL,开启磁力搅拌器。

9.2.4.3 开启电磁泵调节空气流量至 1 000 mL/min,检查气密性。

9.2.4.4 煤样试验:取煤样约 50 mg,放入预先在 800 °C 灼烧过的瓷舟内,表面盖一薄层三氧化钨后放入管式电炉高温部位,5 min 后瓷舟自动返回。如自动测硫仪硫的质量显示为零,应再次测定直至不为零。

9.2.4.5 石墨标样试验:称取石墨标样 50 mg,精确至 0.1 mg,放入瓷舟,并在石墨标样表面盖一薄层三氧化钨后放入管式电炉进口处的瓷舟上,按“开始”键,石墨标样被镍铬丝钩自动送至管式电炉高温部分,5 min 后瓷舟自动返回,记录显示硫的质量(mg),如与石墨标样不符,可校准系数。

9.2.4.6 称取试样 50 mg,精确至 0.1 mg,记作 m_{14} ,放入预先在 800 °C 灼烧过的瓷舟内,表面盖一薄层三氧化钨后,再把瓷舟放入管式电炉进口处,按“开始”键,记录显示硫的质量,记作 m_{13} 。

9.2.4.7 试验结束,依次关闭直通阀、磁力搅拌器、电磁泵,放出电解液(可重复使用),清洗电解池,关闭电源。

9.2.5 结果计算

试样中硫含量(w_8)按公式(9)计算:

$$w_8 = \frac{m_{13}}{m_{14}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

w_8 —— 硫含量(质量分数);

m_{13} —— 显示硫的质量,单位为毫克(mg);

m_{14} —— 试样质量,单位为毫克(mg)。

9.2.6 允许差

2次平行测定结果的允许差见表6。

表6 允许差

硫含量(质量分数)	允许差
$<0.50\%$	$\leq 0.03\%$
$\geq 0.50\%$	$\leq 0.06\%$

9.3 红外吸收光谱法

9.3.1 方法提要

将试样置于电阻炉中,在氧气流下高温燃烧,硫被氧化成二氧化硫气体,利用红外分析仪和积分程序测定二氧化硫总的生成量,仪器自动计算出石墨中硫的含量。

9.3.2 仪器设备与材料

9.3.2.1 红外吸收分析仪工作参数:燃烧炉温度 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$,氧气流量 $15.0\ \text{L/min}$,氧气供给压力: $2.13 \times 10^5\ \text{Pa}(\pm 10\%)$,分析气流压力 $35.5\ \text{kPa} \sim 85.2\ \text{kPa}$,分析时间 $60\ \text{s} \sim 180\ \text{s}$,积分比较水平 1.0% ,红外池温度 $44\ ^\circ\text{C} \sim 46\ ^\circ\text{C}$,红外池电压 $7.5\ \text{V} \sim 9.5\ \text{V}$ 。

9.3.2.2 石墨标准样:石墨矿成分分析标准物质,GBW 03118、GBW 03119、GBW 03120。

9.3.2.3 氧气:纯度 99.5% 。

9.3.2.4 瓷舟:装样量不少于 $1\ \text{g}$ 。

9.3.3 分析步骤

9.3.3.1 接通红外吸收分析仪电源,调节温控装置,使炉温控制在 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 左右,预热 $1\ \text{h}$ 。将红外吸收分析仪的参数调至工作状态。

9.3.3.2 空白试验:将空瓷舟放在燃烧炉中央进行试验。试验空白值不应超过 0.005% 。

9.3.3.3 样品预试验:取石墨样品约 $0.30\ \text{g}$,放入预先在 $800\ ^\circ\text{C}$ 灼烧过的瓷舟内,均匀铺开,输入试样质量,按“分析”键,重复测定 5 次。

9.3.3.4 校正试验:称取石墨标样 $0.1\ \text{g} \sim 0.2\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$,放入预先在 $800\ ^\circ\text{C}$ 灼烧过的瓷舟内,输入标样值,选取测定值,按标样校正键,重复测试 4 次,结果稳定时,取其平均值对仪器进行参数校正。校正后取另一标样进行测试,测定结果在允许差范围内,可进行样品测试,否则重新校正。

9.3.3.5 样品试验:称取样品 $0.1\ \text{g} \sim 0.2\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$,放入预先在 $800\ ^\circ\text{C}$ 灼烧过的瓷舟

内,均匀铺开,输入试样质量,按“分析”键,记录结果。

9.3.3.6 试验结束,关闭氧气流量计及电源。

9.3.4 允许差

2次平行测定结果的允许差见表7。

表7 允许差

硫含量(质量分数)	允许差
$<0.50\%$	$\leq 0.03\%$
$\geq 0.50\%$	$\leq 0.06\%$

10 酸溶铁的测定

10.1 磺基水杨酸比色法

10.1.1 方法提要

在 pH 值为 8~10.5 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。

10.1.2 试剂

10.1.2.1 盐酸:密度为 $1.18\text{ g/cm}^3 \sim 1.19\text{ g/cm}^3$ 。

10.1.2.2 盐酸溶液(1+1)。

10.1.2.3 氨水溶液(1+1)。

10.1.2.4 磺基水杨酸溶液(200 g/L)。

10.1.2.5 硫氰酸铵溶液(100 g/L)。

10.1.2.6 铁标准贮存溶液[$\rho(\text{Fe})=1.00\text{ mg/mL}$]:准确称取已在 $105\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 并冷却至室温的高纯(或光谱纯)三氧化二铁 1.429 7 g,加盐酸溶液(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。

10.1.2.7 铁标准溶液[$\rho(\text{Fe})=0.04\text{ mg/mL}$]:准确吸取铁标准贮存溶液(10.1.2.6)10.0 mL,置于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

10.1.3 仪器设备

10.1.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

10.1.3.2 电热干燥箱:室温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,控温精度 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

10.1.3.3 分光光度计:带有 1 cm 比色皿,波长范围 300 nm~800 nm。

10.1.4 分析步骤

10.1.4.1 标准曲线的绘制

取 0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 铁标准溶液(10.1.2.7),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加入 2 mL 磺基水杨酸溶液(200 g/L),摇匀。滴加氨水溶液(1+1),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。选用 1 cm 比色皿,以水为参比,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。

10.1.4.2 测定

10.1.4.2.1 准确称取 0.5 g [铁含量(质量分数)低于 0.5% 时,可称取 1 g~3 g] 经干燥过的试样,精确至 0.1 mg,记作试样的质量。置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿试样,加入 25 mL 浓盐酸,搅拌,使试样完全浸入酸中,盖上表面皿,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。

10.1.4.2.2 用移液管吸取 10 mL 试样溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至约 50 mL,加 2 mL 磺基水杨酸溶液(200 g/L),摇匀。后续操作步骤按 10.1.4.1。同时做空白试验。

10.1.5 结果计算

酸溶铁含量(w_9)按公式(10)计算:

$$w_9 = \frac{(m_{17} - m_{16}) \times n_1}{m_{15} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

w_9 —— 酸溶铁含量(质量分数);

m_{17} —— 从标准系列曲线上所得待测溶液中铁的质量,单位为毫克(mg);

m_{16} —— 从标准系列曲线上所得空白溶液中铁的质量,单位为毫克(mg);

n_1 —— 试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;

m_{15} —— 试样的质量,单位为克(g)。

10.1.6 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 8。

表 8 允许差

酸溶铁含量(质量分数)	允许差
<0.10%	≤0.02%
0.10%~0.50%	≤0.04%
>0.50%	≤0.06%

10.2 EDTA 络合滴定法

10.2.1 方法提要

在微酸性溶液(pH 值为 1.8~2.0)及 60 ℃~70 ℃的溶液中,以磺基水杨酸钠为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液滴定,根据消耗 EDTA 的体积(mL)计算酸溶铁的含量。

10.2.2 试剂

10.2.2.1 硝酸:密度为 1.39 g/cm³~1.41 g/cm³。

10.2.2.2 盐酸溶液(1+1)。

10.2.2.3 氢氧化铵溶液(1+1)。

10.2.2.4 磺基水杨酸钠指示剂(100 g/L)。

10.2.2.5 精密试纸:pH 值为 0.5~5.0。

10.2.2.6 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞混合指示剂(简称 CMP):称取 1.000 0 g 钙黄绿素,1.000 0 g 甲基百里香酚蓝,0.200 0 g 酚酞与 50 g 在 105 °C~110 °C 干燥 1 h 的硝酸钾研细混匀,保存于磨口瓶中。

10.2.2.7 氢氧化钾溶液(200 g/L):将 20 g 氢氧化钾用水溶解后稀释至 100 mL,贮存于塑料瓶中。

10.2.2.8 碳酸钙标准溶液:称取 0.6 g(精确至 0.000 1 g)已在 105 °C~110 °C 干燥 2 h 并已冷却至室温的碳酸钙(基准试剂),置于 300 mL 烧杯中,加入少许水。盖上表面皿,沿杯口滴加盐酸溶液(1+1)至碳酸钙全部溶解后,加热煮沸 3 min~5 min。取下冷至室温,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释到标线,混匀。

10.2.2.9 EDTA 标准滴定溶液(0.015 mol/L):称取 5.6 g EDTA 于 1 000 mL 烧杯中,加 600 mL 水,加热溶解,冷却,过滤,用水稀释至 1 000 mL。

10.2.2.10 EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁滴定度的测定:准确分取 25.00 mL 碳酸钙标准溶液于 400 mL 烧杯中,用水稀释到约 200 mL,加入适量 CMP 混合指示剂,在搅拌下滴加氢氧化钾溶液(200 g/L)到出现绿色荧光后再过量 1 mL~2 mL,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失呈现红色。

1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量(T)按公式(11)计算:

$$T = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \times \frac{M_1}{2M_2} = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \times 0.7977 \dots\dots\dots (11)$$

式中:

T — 1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量,单位为毫克每毫升(mg/mL);

ρ_1 — 1.00 mL 碳酸钙标准溶液含有碳酸钙的质量,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 — 分取碳酸钙标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 — 标定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

M_1 — 三氧化二铁的相对分子质量;

M_2 — 碳酸钙的相对分子质量。

10.2.3 仪器设备

10.2.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

10.2.3.2 电热干燥箱:室温至 200 °C,控温精度 ± 2 °C。

10.2.4 分析步骤

准确分取 50 mL 按 10.1.4.2.1 制备的试样溶液于 300 mL 烧杯中,加浓硝酸 2 mL,加热煮沸,微沸 5 min。加水稀释至 100 mL,用氢氧化铵溶液(1+1)调节溶液的 pH 值至 1.8~2.0(用精密 pH 试纸检验)。将溶液加热到 70 °C,加 10 滴磺基水杨酸钠指示剂(100 g/L),用 EDTA 标准溶液缓慢滴定至亮黄色(铁含量少时为无色),终点时的温度应不低于 60 °C。

10.2.5 结果计算

酸溶铁含量(w_{10})按公式(12)计算:

$$w_{10} = \frac{T \times V_3 \times n_2 \times 0.6994}{m_{18} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中:

w_{10} — 酸溶铁的含(质量分数);

- T —— 1.00 mL EDTA 标准溶液相当于三氧化二铁的质量,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 V_3 —— 滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
 n_2 —— 试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;
 m_{18} —— 试样的质量,单位为克(g);
 0.699 4 —— 换算系数。

10.2.6 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 9。

表 9 允许差

酸溶铁(质量分数)	允许差
$\leq 0.10\%$	$\leq 0.02\%$
$0.10\% \sim 0.50\%$	$\leq 0.04\%$
$> 0.50\%$	$\leq 0.06\%$

11 铁含量的测定

11.1 磺基水杨酸比色法

11.1.1 方法提要

在 pH 值为 8~10.5 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。

11.1.2 试剂

- 11.1.2.1 无水碳酸钠(固体)。
 11.1.2.2 盐酸($\rho = 1.19$ g/mL)。
 11.1.2.3 盐酸溶液(1+1)。
 11.1.2.4 氨水溶液(1+1)。
 11.1.2.5 磺基水杨酸溶液(100 g/L)。
 11.1.2.6 铁标准溶液[$\rho(\text{Fe}) = 100.0$ $\mu\text{g/mL}$]:移取 100 mL 铁标准贮存溶液(10.1.2.6)于 1 000 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至标线,摇匀。

11.1.3 仪器设备及材料

- 11.1.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。
 11.1.3.2 分光光度计:带有 1 cm 比色皿,波长范围 300 nm~800 nm。
 11.1.3.3 箱式电阻炉:最高温度不低于 1 200 $^{\circ}\text{C}$,控温精度 ± 10 $^{\circ}\text{C}$ 。
 11.1.3.4 铂坩埚:容积不小于 30 mL。

11.1.4 分析步骤

11.1.4.1 标准曲线的绘制

取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铁标准溶

液(11.1.2.6)分别置于一组 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 50 mL,加入 10 mL 磺基水杨酸溶液(100 g/L),用氨水溶液(1+1)中和至试液刚呈黄色并过量 2 mL,用水稀释至标线,摇匀。在波长 420 nm 处进行吸光度测定。选用 1 cm 比色皿,以水为参比,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。

11.1.4.2 测定

11.1.4.2.1 称取 1 g~3 g(精确至 0.1 mg)试样置于铂坩埚中,记作试样的质量,经 950 °C~1 000 °C 灼烧除尽碳,加入 3 g~4 g 无水碳酸钠,混匀,再覆盖 1 g 无水碳酸钠,放入高温炉中,在 950 °C~1 000 °C 熔融 20 min,取出冷却。用滤纸擦净坩埚外壁,放入盛有 100 mL 沸水的 250 mL 烧杯中,盖上表面皿,冷却 5 min,小心滴加盐酸溶液(1+1)溶解熔融物。溶解完全后,放置于电炉上沸腾 5 min,冷却备用。将以上溶液转移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。此为试样溶液。

11.1.4.2.2 分取 5 mL~25 mL 试样溶液置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至约 50 mL,加入 10 mL 磺基水杨酸溶液(100 g/L),摇匀。后续操作步骤按 11.1.4.1。同时做空白试验。

11.1.5 结果计算

铁含量(w_{11})按公式(13)计算:

$$w_{11} = \frac{(\rho_3 - \rho_2) \times V_4 \times 10^{-6}}{m_{19} \times V_5} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

w_{11} — 铁含量(质量分数);

ρ_3 — 从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中铁的质量浓度,单位为微克(μg);

ρ_2 — 从标准系列曲线上(或浓度直读)所得空白溶液中铁的质量浓度,单位为微克(μg);

V_4 — 试液总体积,单位为毫升(mL);

m_{19} — 试样质量,单位为克(g);

V_5 — 分取试液的体积,单位为毫升(mL)。

11.1.6 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 10。

表 10 允许差

铁含量(质量分数)	允许差
<0.10%	$\leq 0.02\%$
0.10%~0.50%	$\leq 0.04\%$
>0.50%	$\leq 0.06\%$

11.2 原子吸收光谱法

11.2.1 方法提要

试样经碱-酸处理后,导入原子吸收分光光度计中,在空气-乙炔火焰中原子化,在 248.3 nm 处测定铁的吸光度,计算其含量。

11.2.2 试剂

盐酸溶液(1+1)。

11.2.3 仪器设备及材料

11.2.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

11.2.3.2 原子吸收分光光度计。

11.2.4 分析步骤

11.2.4.1 工作曲线系列溶液的配制

准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 铁标准溶液(11.1.2.6) 分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。

11.2.4.2 试液制备

分取 11.1.4.2.1 试样溶液 5 mL~10 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。同时做空白试验。

11.2.5 测定

在原子吸收分光光度计上,于 248.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰测定空白溶液、系列溶液并建立标准曲线,再测定待测试液中铁含量。

11.2.6 结果计算

铁含量(w_{12})按公式(14)计算:

$$w_{12} = \frac{(\rho_5 - \rho_4) \times V_6 \times n_3 \times 10^{-6}}{m_{20}} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$

式中:

w_{12} ——铁含量(质量分数);

ρ_5 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_4 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得空白溶液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_6 ——待测溶液的体积,单位为毫升(mL);

n_3 ——试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;

m_{20} ——试样质量,单位为克(g)。

11.2.7 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 11。

表 11 允许差

铁含量(质量分数)	允许差
<0.10%	≤0.02%
0.10%~0.50%	≤0.04%
>0.50%	≤0.06%

11.3 电感耦合等离子体发射光谱法

11.3.1 方法提要

将完全溶解的试样引入电感耦合等离子体炬时,溶液中的铁元素受到高温激发而发射出特征谱线,特征谱线的强度与元素的含量有对应的函数关系,通过测定特征谱线的强度而确定元素含量。

11.3.2 试剂

盐酸溶液(1+1)。

11.3.3 仪器设备及材料

11.3.3.1 分析天平:精度不低于 0.1 mg。

11.3.3.2 电感耦合等离子体发射光谱仪。

11.3.4 分析步骤

11.3.4.1 工作曲线系列溶液的配制

准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 铁标准溶液(11.1.2.6)分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。

11.3.4.2 试液制备

分取 11.1.4.2.1 试样溶液 5 mL~10 mL 置于 100 mL 容量瓶中,加入 4 mL 盐酸溶液(1+1),用水稀释至刻度,摇匀。同时做空白试验。

11.3.5 测定

在电感耦合等离子体发射光谱仪上,根据仪器型号,设定所需的工作参数(使用高盐雾化器),依次分别测定空白溶液、工作曲线系列溶液、试液制备中的发射光谱强度,并绘制工作曲线,由工作曲线上查得铁元素的质量浓度或采用直接读取铁元素的质量浓度。

11.3.6 结果计算

铁含量(w_{13})按公式(15)计算:

$$w_{13} = \frac{(\rho_6 - \rho_7) \times V_7 \times n_4 \times 10^{-6}}{m_{21}} \times 100\% \dots\dots\dots (15)$$

式中:

w_{13} ——铁含量(质量分数);

ρ_6 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得待测溶液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_7 ——从标准系列曲线上(或浓度直读)所得空白溶液中铁的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_7 ——待测溶液的体积,单位为毫升(mL);

n_4 ——试样溶液的总体积与分取试样溶液的体积之比;

m_{21} ——试样质量,单位为克(g)。

11.3.7 允许差

2 次平行测定结果的允许差见表 12。

表 12 允许差

铁含量(质量分数)	允许差
$<0.10\%$	$\leq 0.02\%$
$0.10\% \sim 0.50\%$	$\leq 0.04\%$
$>0.50\%$	$\leq 0.06\%$

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石墨化学分析方法
GB/T 3521—2023

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 45 千字
2023年12月第一版 2023年12月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-74515 定价 43.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 3521-2023

