

中华人民共和国国家标准

GB/T 24526—2009

炭素材料全硫含量测定方法

Carbon materials—Determination of the total sulphur content

2009-10-30 发布

2010-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：武汉科技大学、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人：李其祥、徐珍、孙伟、许斌、孙昱、王海蓉、向东栋。

炭素材料全硫含量测定方法

1 范围

本标准规定了炭素材料全硫含量的艾士卡法和库仑法的方法原理、试剂和材料、仪器设备、试验步骤、结果计算和精密度等,在仲裁分析时,应采用艾氏卡法。

本标准适用于炭素材料石墨电极、石墨碎、炭块、石墨阳极、炭电极、糊类、电炭类、煅后无烟煤、煅后石油焦全硫含量的测定。

2 规范性引用文件

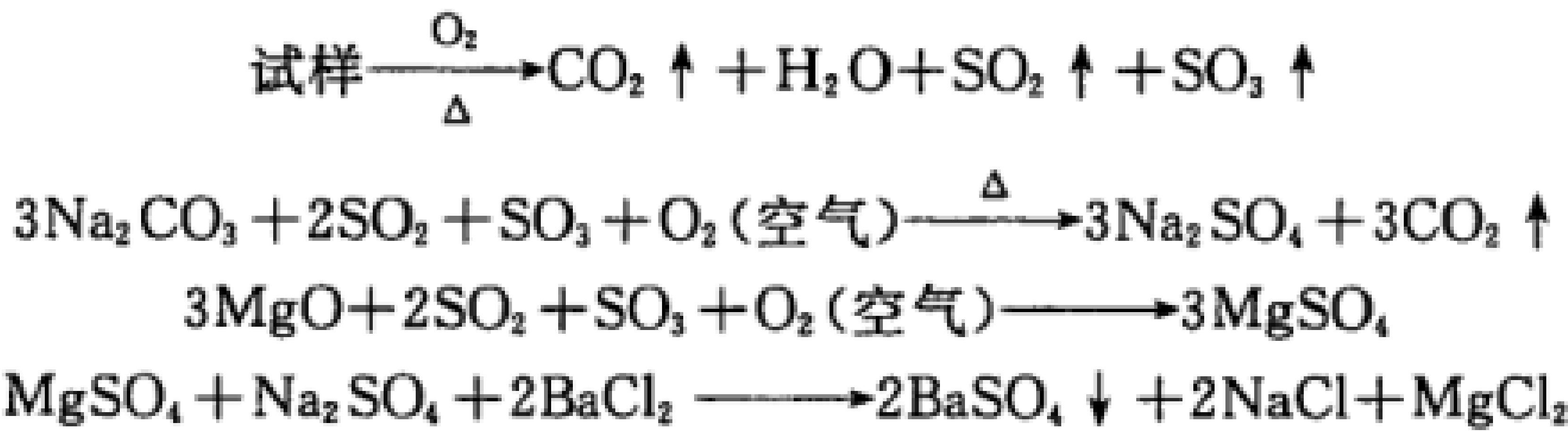
下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB /T 214 煤中全硫的测定方法
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 639 化学试剂 无水碳酸钠
- GB/T 649 化学试剂 溴化钾
- GB/T 676 化学试剂 乙酸(冰醋酸)
- GB/T 1272 化学试剂 碘化钾
- GB/T 1427 炭素材料取样方法
- GB/T 1914 化学分析滤纸
- GB/T 1997 焦炭试样的采取和制备
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 24527 炭素材料内在水分的测定

3 艾士卡法

3.1 原理

将炭素材料试样与艾氏剂混合,在一定的温度下灼烧,使试样中硫被氧化成二氧化硫和三氧化硫,硫的氧化物再与碳酸钠及氧化镁作用生成硫酸盐,然后加入氯化钡溶液与其作用生成硫酸钡沉淀,根据硫酸钡的质量计算炭素材料中的全硫含量。其主要反应式如下:



3.2 试剂和材料

3.2.1 艾士卡试剂

艾士卡试剂(以下简称艾氏剂),称取 2 份质量的化学纯轻质氧化镁,与 1 份质量的化学纯无水碳酸钠(GB/T 639)混合并研细至粒度小于 0.2 mm 后,保存在带磨口的试样瓶中。

3.2.2 盐酸溶液:(1+1),1 体积水中加入 1 体积盐酸(分析纯)混匀。

3.2.3 氯化钡溶液:100 g/L,10 g 氯化钡(分析纯)溶于 100 mL 水中。

3.2.4 硝酸银溶液:10 g/L,1 g 硝酸银(分析纯)溶于 100 mL 水中,再加入几滴硝酸(分析纯),并贮于深色瓶中。

3.2.5 甲基橙溶液:2 g/L,0.2 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

3.2.6 滤纸:中速定性滤纸和致密无灰滤纸(GB/T 1914),直径(90~110)mm。

3.3 仪器和设备

3.3.1 分析天平:感量 0.1 mg。

3.3.2 马弗炉:带温度控温装置,能保持温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度可调并可通风。

3.3.3 干燥器:内装变色硅胶。

3.3.4 烧杯:400 mL。

3.3.5 玻璃漏斗:直径 120 mm。

3.3.6 瓷坩埚:20 mL,30 mL。

3.4 试样的采取与制备

3.4.1 试样采取按 GB/T 1427 的规定进行。

3.4.2 试样制备

将破碎到 3 mm 以下的试样,均匀缩分出 1 kg。将 1 kg 试样全部粉碎到 1 mm 以下(如果试样潮湿,影响加工,可将试样置于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱内干燥 20 min 后再加工破碎)。将破碎到 1 mm 的试样均匀缩分出 40 g,破碎到 0.2 mm 以下,装入磨口瓶中贴上标签备用。

3.5 试验步骤

3.5.1 称取粒度小于 0.2 mm 的试样约 1 g(称准至 0.000 2 g),置于盛有 2 g 艾氏剂的 30 mL 瓷坩埚中,用直径 1 mm 镍铬丝混合均匀,再用 1 g(称准至 0.1 g)艾氏剂均匀覆盖在试样上面。

3.5.2 将盛有试样的坩埚放入冷的马弗炉内,在(1~2)h 内将炉温逐渐升至(800~850) $^{\circ}\text{C}$,并在该温度下保持(1~2)h。

3.5.3 将坩埚从马弗炉中取出,冷却至室温后,用玻璃棒搅松灼烧物(如发现有未烧尽的黑色颗粒,应在(800~850) $^{\circ}\text{C}$ 下继续灼烧 0.5 h,并将其移入 400 mL 烧杯中,用热蒸馏水仔细冲洗坩埚内壁,将冲洗液收入烧杯中,再加入(100~150)mL 刚煮沸的蒸馏水,充分搅拌,如果此时发现尚有未烧尽的试样颗粒漂浮在液面上,则本次测定作废。

3.5.4 用倾泻法以定性滤纸过滤,并用热蒸馏水将灼烧物冲洗至滤纸上,继续以热蒸馏水冲洗滤纸上的灼烧物,其次数不得少于 10 次,滤液总量(250~300)mL。

3.5.5 向滤液中加 2~3 滴甲基橙指示剂溶液,然后,滴加盐酸溶液直至颜色变红,再多加 1 mL,将溶液加热到沸腾,在不断搅拌下缓慢滴加氯化钡溶液 10 mL,并在微沸状态下保持约 2 h,溶液最终体积约为 200 mL。

3.5.6 溶液冷却或静置过夜后用致密无灰滤纸过滤,并用热蒸馏水洗至无氯离子为止(用硝酸银溶液检验无浑浊)。

3.5.7 将沉淀物连同滤纸移入已知质量的 20 mL 瓷坩埚中,先在电炉上用低温灰化滤纸,不许燃烧着火,然后移入温度为(825 \pm 10) $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内灼烧(20~40)min,取出坩埚,稍冷后放入干燥器中,冷却至室温称量并恒重至 0.000 4 g。

3.5.8 每配制一批艾氏剂或更换其他任何一种试剂时,应进行 2 个以上空白试验(除不加试样外,全部操作按 3.5 进行),硫酸钡沉淀的质量极差不得大于 0.001 0 g,取算术平均值作为空白值。

3.6 结果计算

3.6.1 测定结果按式(1)计算:

$$S_{t,ad} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$S_{t,ad}$ ——空气干燥炭素材料试样中全硫质量分数, %;

m_1 ——硫酸钡的质量, 单位为克(g);

m_2 ——空白试验硫酸钡的质量, 单位为克(g);

m ——试样的质量, 单位为克(g);

0.1374——每克硫酸钡换算为硫质量的系数。

试验结果取两次测定结果的算术平均值, 数字修约按 GB/T 8170 的规定进行。

3.6.2 每次试验应同时测定水分含量, 水分含量测定按 GB/T 24527 规定进行。

4 库仑滴定法

4.1 原理

炭素材料试样在催化剂作用下, 于空气流中燃烧分解, 炭素材料中硫生成硫氧化物, 其中二氧化硫被碘化钾溶液吸收, 以电解碘化钾溶液所产生的碘进行测定, 根据电解所消耗的电量计算炭素材料中全硫的含量。

4.2 试剂和材料

4.2.1 三氧化钨: 化学试剂纯。

4.2.2 变色硅胶: 工业品。

4.2.3 氢氧化钠: 化学纯。

4.2.4 电解液

称取碘化钾(GB/T 1272)、溴化钾(GB/T 649)各 5.0 g, 溶于(250~300)mL 水中并在溶液中加入冰乙酸(GB/T 676)10 mL。

4.2.5 燃烧舟: 瓷或刚玉制品, 装样部分长约 60 mm, 耐温 1 200 ℃ 以上。

4.3 仪器设备

库仑测硫仪: 主要由下列各部分构成。

4.3.1 管式高温炉

能加热到 1 200 ℃ 以上, 并有至少 70 mm 长的(1 150±10)℃ 高温恒温带, 带有铂铑-铂热电偶测温及控温装置, 炉内装有耐温 1 300 ℃ 以上的异径燃烧管。

4.3.2 分析天平: 感量 0.1 mg。

4.3.3 电解池和电磁搅拌器

电解池高(120~180)mm, 容量不少于 400 mL, 内有面积约 150 mm² 的铂电解电极对和面积约 15 mm² 的铂指示电极对。指示电极对响应时间应小于 1 s, 电磁搅拌器转速约 500 r/min 且连续可调。

4.3.4 库仑积分器

电解电流(0~350)mA 范围内积分线性误差应小于 0.1%, 配有(4~6)位数字显示器或打印机。

4.3.5 送样程序控制器

可按规定的程序灵活前进、后退。

4.3.6 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。

4.4 试验步骤

4.4.1 试验准备

4.4.1.1 将管式高温炉升温至 1 150 ℃, 用另一组铂铑-铂热电偶高温计测定燃烧管中高温带的位置、

长度及 500 ℃的位置。

4.4.1.2 调节送样程序控制器,使炭素材料试样预分解及高温分解的位置分别处于 500 ℃和 1 150 ℃处。

4.4.1.3 在燃烧管出口处填充洗净、干燥的玻璃纤维棉;在距出口端约(80~100)mm处填充厚度约 3 mm 的硅酸铝棉。

4.4.1.4 将程序控制器、管式高温炉、库仑积分器、电解池、电磁搅拌器和空气供应及净化装置组装在一起。燃烧管、活塞及电解池之间连接时应口对口紧接,并用硅橡胶管密封。

4.4.1.5 开动抽气和供气泵,将抽气量调节到 1 000 mL/min,然后关闭电解池与燃烧管间的活塞,若抽气量能降到 300 mL/min 以下,则证明仪器各部件及各接口气密性良好,可进行测定;否则检查仪器各部件及其接口情况。

4.4.2 仪器标定

4.4.2.1 标定方法:使用有证炭素材料标准物质,按以下方法之一进行测硫仪标定。

4.4.2.1.1 多点标定方法:用硫含量能覆盖被测样品硫含量范围的至少 3 个有证炭素材料标准物质进行标定。

4.4.2.1.2 单点标定方法:用与被测样品硫含量相近的标准物质进行标定。

4.4.2.2 标定程序

4.4.2.2.1 按 GB/T 24527 测定炭素材料标准物质的空气干燥基水分,计算其空气干燥基全硫 $S_{t,ad}$ 标准值。

4.4.2.2.2 按 4.4.3 步骤,用被标定仪器测定炭素材料试样标准物质的硫含量。每一标准物质至少重复测定 3 次,以 3 次测定值的平均值为炭素材料试样标准物质的硫测定值。

4.4.2.2.3 将炭素材料试样标准物质的硫测定值和空气干燥基标准值输入测硫仪(或仪器自动读取),生成校正系数。

注:有些仪器可能需要人工计算校正系数,然后再输入仪器。

4.4.2.3 标定有效性核算

另外选取(1~2)个炭素材料试样标准物质或者其他控制样品,用被标定的测硫仪按照 4.4.3 步骤测定其全硫含量。若测定值与标准值(控制值)之差在标准值(控制值)的不确定范围(控制限)内,说明标定有效,否则应查明原因,重新标定。

4.4.3 测定步骤

4.4.3.1 将管式高温炉升温并控制在(1 150±10)℃。

4.4.3.2 开动供气泵和抽气泵并将抽气量调节到 1 000 mL/min。在抽气下,将电解液加入电解池内,开动电磁搅拌器。

4.4.3.3 在瓷舟中放入少量非测定用的炭素材料试样,按 4.4.3.4 所述进行终点电位调整试验。如试验结束后库仑积分器的显示值为 0,应再次测定,直至显示值不为 0。

4.4.3.4 在瓷舟中称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥炭素材料试样(0.05±0.005)g(称准至 0.000 2 g),并在试样上盖一薄层三氧化钨。将瓷舟放在送样的石英盘上,开启送样程序控制器,试样即自动送进炉内,库仑滴定随即开始。实验结束后,库仑积分器显示出硫的毫克数或质量分数,或由打印机打印。

4.4.4 标定检测

仪器测定期间应使用炭素材料标准物质或者其他控制样品定期(建议每 10~15 次测定后)对测硫仪的稳定性和标定的有效性进行核查,如果炭素材料标准物质或者其他控制样品的测定值超出标准值的不确定范围(控制限),应按上述步骤重新标定仪器,并重新测定自上次检查以来的样品。

4.5 结果计算

4.5.1 当库仑积分器最终显示数为硫的毫克数时,全硫质量分数按式(2)计算:

$$S_{t,ad} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$S_{t,ad}$ ——空气干燥炭素材料试样中全硫质量分数, %;

m_1 ——库仑积分器显示值, 单位为毫克(mg);

m ——炭素材料试样的质量, 单位为毫克(mg)。

试验结果取两次测定结果的算术平均值, 数字修约按 GB/T 8170 的规定进行。

4.5.2 每次试验应同时测定水分含量, 水分含量测定按 GB/T 24527 规定进行。

5 精密度

艾士卡法和库仑滴定法炭素材料全硫测定的精密度如表 1 规定。

表 1 艾士卡法和库仑滴定法测定炭素材料中全硫精密度

全硫质量分数 $S_{t,ad}$ / %	重复性 / %
<1.00	0.05
1.00~4.00	0.10
>4.00	0.20

6 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 委托单位;
- b) 试样名称及编号;
- c) 依据的标准及使用方法;
- d) 试验结果;
- e) 与标准的任何偏差;
- f) 试验中出现的异常现象;
- g) 试验单位;
- h) 试验人员;
- i) 试验日期。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
炭素材料全硫含量测定方法
GB/T 24526—2009

*

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

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

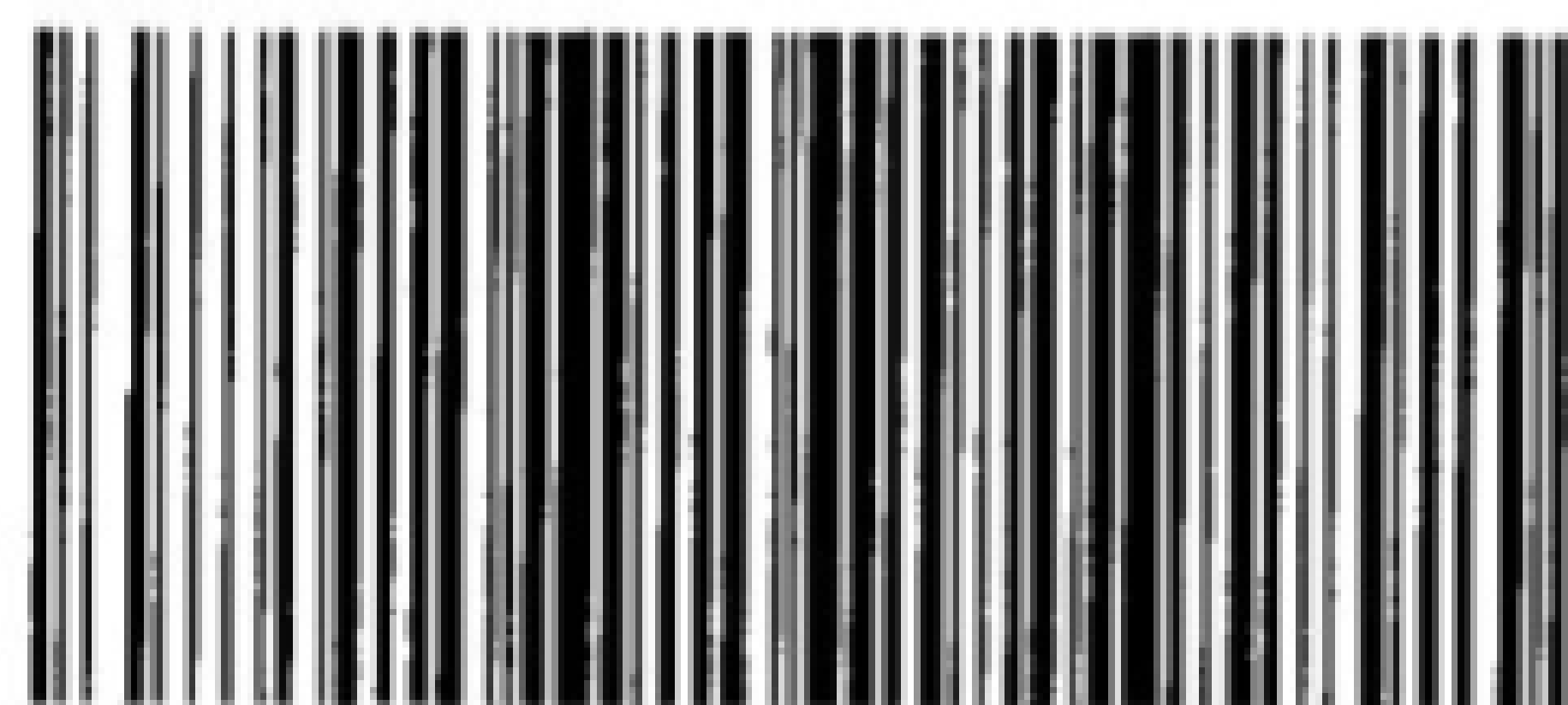
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 11 千字
2009 年 12 月第一版 2009 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-39392 定价 16.00 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)68533533



GB/T 24526-2009