

ICS 73.080
Q 51



中华人民共和国国家标准

GB/T 3521—2008
代替 GB/T 3521—1995

石墨化学分析方法

Method for chemical analysis of graphite

2008-08-20 发布

2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 3521—1995《石墨化学分析方法》。

与 GB/T 3521—1995 相比,本标准做了如下修改:

——删除第 1 章中“石墨化学分析用试剂、仪器、分析步骤、结果计算和允许差”;

——在第 3 章节中,增加了“3.6”,对试验用水作了规定;增加了“3.7”,对溶液的浓度做了具体的说明;增加了“3.8”,对所用试剂做了说明;

——删除 3.4 中“铁的滴定分析应进行对照试验”;

——挥发分的测定修改为:固定碳含量大于等于 98% 的石墨,将其放入已升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热解炉中,在此温度下恒温 1 h;固定碳含量小于 98% 的石墨,将其放入已升温至 $950\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 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,取出,稍冷 1 min~2 min 后,置于干燥器中冷至室温,称量;

——删除 5.2 箱式高温炉法测定挥发分;

——将硫的测定方法中的反应式修改为离子反应式;

——酸溶铁的测定方法中将硫代硫酸钠容量法修改为乙二胺四乙酸二钠络合滴定法。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准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。

本标准负责起草单位:咸阳非金属矿研究设计院。

本标准参加起草单位:青岛黑龙石墨集团、青岛恒胜石墨有限公司、青岛同鑫石墨制品有限公司、黑龙江奥宇石墨集团、内蒙古兴和县信义石墨有限公司、内蒙古兴和县晶鑫石墨有限公司。

本标准主要起草人:司玉华、车坚亭、莫培斋、王连臣、韩玉凤、朱汉臣、张淑林。

本标准首次发布于 1983 年,1995 年进行了第一次修订,本次是第二次修订。

石墨化学分析方法

1 范围

本标准规定了石墨产品水分、挥发分、灰分、固定碳含量、硫含量和酸溶铁含量的分析方法。
本标准适用于天然石墨产品。

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 3518 鳞片石墨

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 0.1 mg,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。

3.5 高纯石墨的计算结果表示至小数点后三位,其余各项的计算结果表示至小数点后两位。

3.6 本方法中所用水,除非另有说明,在分析中仅使用确认为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.7 溶液的浓度为摩尔浓度或 1 L 溶液中含溶质的质量(g/L)。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。

3.8 除非另有说明,在分析中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。除非另有说明,分析中所用酸和氨水仅使用确认为浓酸或者浓碱。

4 试验方法

4.1 水分测定方法

4.1.1 方法提要

将试样在 105 ℃~110 ℃下烘干,使附着水挥发,根据挥发量计算附着水百分含量。

4.1.2 仪器

4.1.2.1 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 ℃~110 ℃。

4.1.2.2 天平:感量 0.1 mg。

4.1.3 分析步骤

准确称取 1 g~2 g 未经干燥的试样,精确到 0.1 mg。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 h~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。

4.1.4 结果计算

水分含量以质量分数 w_1 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(1)计算:

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

式中:

m_0 ——干燥前试样的质量,单位为克(g);

m ——干燥后试样的质量,单位为克(g)。

4.2 挥发分测定方法(氮气保护法)

4.2.1 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。

4.2.2 仪器设备及材料

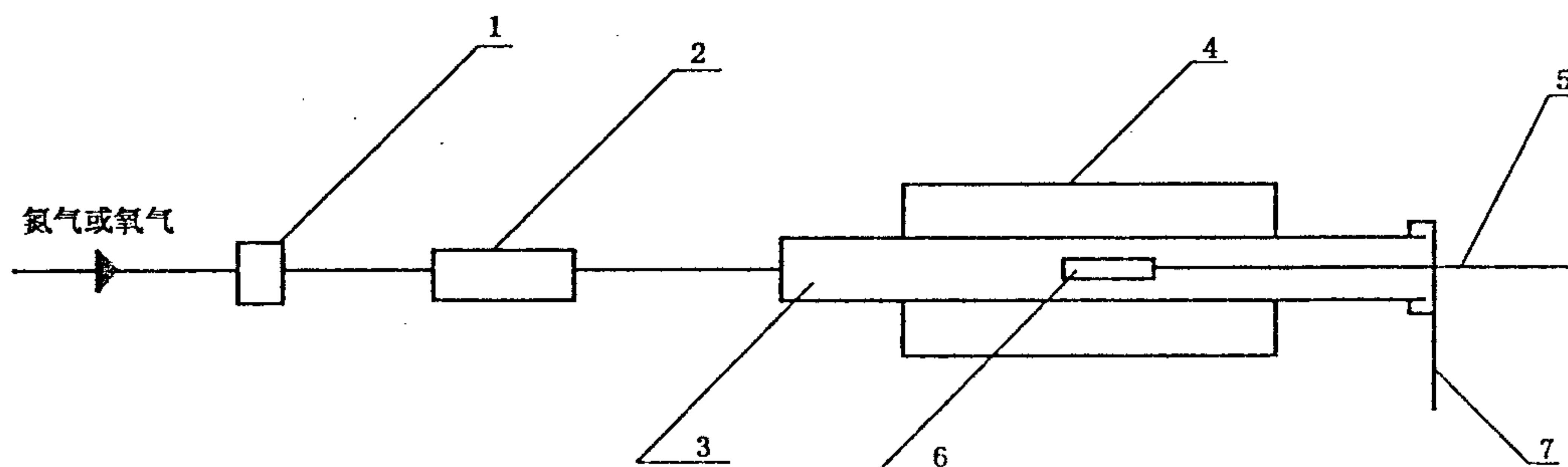
4.2.2.1 天平:感量 0.1 mg。

4.2.2.2 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 °C~110 °C。

4.2.2.3 热解炉:带气路系统的方管炉(见图 1)。

4.2.2.4 石英舟:装样量不小于 1 g。

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



- 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。

图 1 热解炉系统流程图

4.2.3 分析步骤

准确称取 0.5 g~1.0 g 经干燥的试样,精确到 0.1 mg。置于已恒重的石英舟中,将石英舟置于托盘中。固定碳含量大于等于 98% 的石墨,将其放入已升温至 400 °C±10 °C 的热解炉中,在此温度下恒温 1 h;固定碳含量小于 98% 的石墨,将其放入已升温至 950 °C±10 °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 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,取出,稍冷 1 min~2 min 后,置于干燥器中冷至室温,称量。

4.2.4 结果计算

挥发分含量以质量分数 w_2 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——灼烧前干燥试样的质量,单位为克(g);

m_1 ——灼烧后试样的质量,单位为克(g)。

4.3 灰分测定方法

4.3.1 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。

4.3.2 仪器设备及材料

4.3.2.1 天平:感量为 0.1 mg 和 0.01 mg。

4.3.2.2 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 °C~110 °C。

4.3.2.3 热解炉:带有气路系统的方管炉(见图 1)或箱式高温炉。

4.3.2.4 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 g~3 g。

4.3.3 分析步骤

准确称取 0.3 g~1 g(高纯石墨称取 1 g~2 g)经干燥过的试样,精确到 0.1 mg(高纯石墨精确到 0.01 mg)置于已恒重的样舟中,将样舟放入已升温至 900 °C~1 000 °C 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。再放入热解炉中灼烧 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。

4.3.4 结果计算

灰分以质量分数 w_3 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m ——灼烧前干燥试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后残余物的质量,单位为克(g)。

4.4 固定碳含量测定方法——间接定碳法

4.4.1 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。

4.4.2 结果计算

4.4.2.1 高、中、低碳石墨固定碳含量以质量分数 w_4 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(4)计算:

$$w_4 = 100 - w_2 - w_3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

w_2 ——挥发分质量分数, %;

w_3 ——灰分质量分数, %。

4.4.2.2 高纯石墨固定碳含量以质量分数 w_5 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(5)计算:

$$w_5 = 100 - w_3 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

w_3 ——灰分质量分数, %。

4.4.2.3 无挥发分要求的石墨,固定碳含量以质量分数 w_6 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(6)计算:

$$w_6 = 100 - w_3 \quad \dots\dots\dots(6)$$

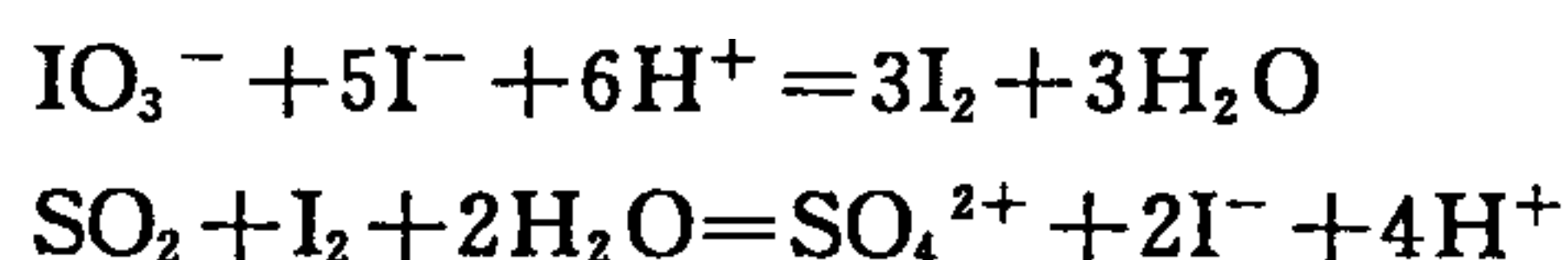
式中:

w_3 ——灰分质量分数, %。

4.5 硫的测定

4.5.1 方法提要

试样在 1 200 °C~1 250 °C 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:



4.5.2 试剂

4.5.2.1 盐酸溶液(3+197)。

4.5.2.2 碘酸钾标准溶液(0.088 8 g/L)。

准确称取 0.088 8 g 碘酸钾(KIO₃)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。

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

4.5.2.4 硫标样:用艾士卡法测定过硫含量的焦炭。

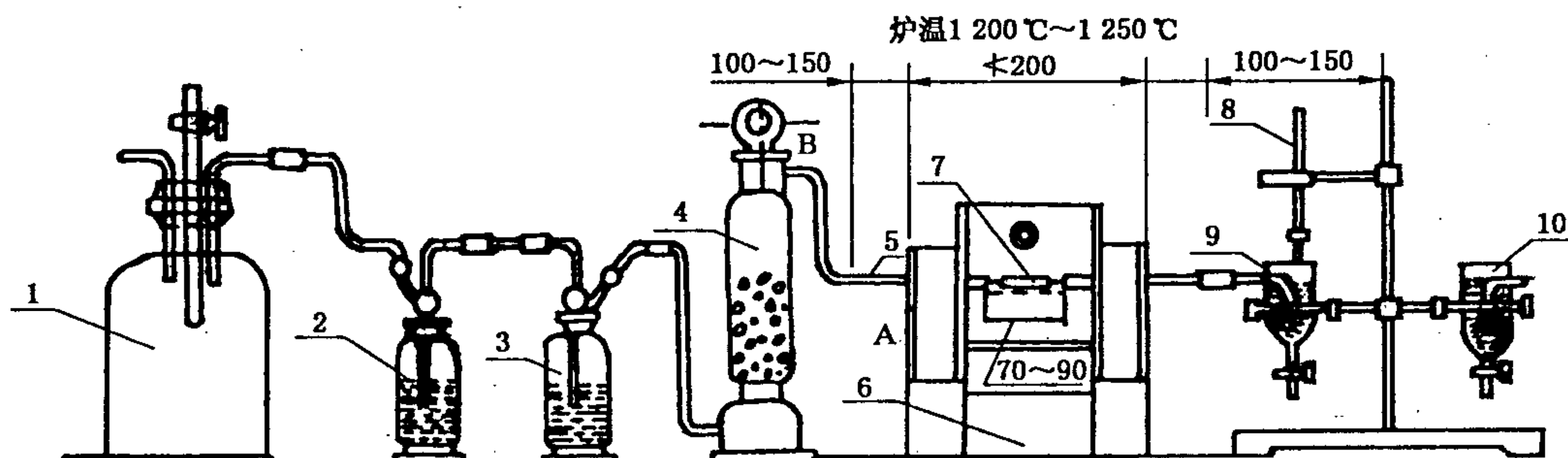
4.5.3 仪器

4.5.3.1 天平:感量为 0.1 mg。

4.5.3.2 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 °C~110 °C。

4.5.3.3 定硫装置见图 2。

单位为毫米



- 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

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 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。

4.5.4.2 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 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),精确到 0.1 mg。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。

4.5.4.3 校正系数的测定:准确称取 1 g 硫标样,精确到 0.1 mg。于已灼烧过的瓷舟中,以下按 4.5.4.2 进行。

4.5.5 结果计算

4.5.5.1 校正系数 F,按式(7)计算:

$$F = \frac{m_s \times A}{V_0} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

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

m_5 ——硫标样质量,单位为克(g);

A ——硫标样的含硫量,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)。

4.5.5.2 硫含量以质量分数 w_7 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(8)计算:

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

式中:

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 ——干燥试样的质量,单位为克(g)。

4.6 酸溶铁的测定方法(以 Fe% 计)

4.6.1 磺基水杨酸比色法(仲裁法)

4.6.1.1 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。

4.6.1.2 试剂

4.6.1.2.1 盐酸:密度 1.19 g/cm³。

4.6.1.2.2 盐酸溶液(1+1)。

4.6.1.2.3 氨水溶液(1+1)。

4.6.1.2.4 铁标准溶液

4.6.1.2.4.1 配制

准确称取已在 105 °C~110 °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。此溶液每毫升含铁 1 mg,此为溶液 A。

4.6.1.2.4.2 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,此为溶液 B。

4.6.1.2.4.3 工作曲线的绘制

准确量取 0.0 mL,1.0 mL,3.0 mL,5.0 mL,7.0 mL,10.0 mL,15.0 mL,20.0 mL 铁标准溶液 B (相当于 0.00 mg,0.04 mg,0.12 mg,0.20 mg,0.28 mg,0.40 mg,0.60 mg,0.80 mg 的铁),分别放入 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,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。

4.6.1.2.5 磺基水杨酸溶液(200 g/L)。

4.6.1.2.6 硫氰酸铵溶液(100 g/L)。

4.6.1.3 仪器

4.6.1.3.1 天平:感量为 0.1 mg。

4.6.1.3.2 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 °C~110 °C。

4.6.1.3.3 分光光度计或其他同等性能的仪器。

4.6.1.4 分析步骤

4.6.1.4.1 准确称取 0.5 g(含铁量低于 0.5% 时,可取 1 g~3 g)经干燥过的试样,精确到 0.1 mg。置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿试样,加入 25 mL(密度 1.19)盐酸,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。

4.6.1.4.2 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。以下操作步骤同 4.6.1.2.4.3。

4.6.1.5 结果计算

酸溶铁的含量以质量分数 w_8 计,数值以 10^{-2} 或 % 表示,按式(9)计算:

$$w_8 = \frac{c \times n}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

c ——在工作曲线上查得的 100 mL 比色溶液中铁的含量,单位为毫克(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,单位为克(g)。

4.6.2 EDTA 络合滴定法

4.6.2.1 方法提要

在微酸性溶液(pH=1.8~2.0)及 60 °C~70 °C 的溶液中,以磺基水杨酸钠为指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定。

4.6.2.2 试剂

4.6.2.2.1 硝酸:密度 1.42 g/cm³。

4.6.2.2.2 盐酸(1+1)。

4.6.2.2.3 氢氧化铵溶液(1+1)。

4.6.2.2.4 磺基水杨酸钠指示剂(100 g/L)。

4.6.2.2.5 精密试纸:pH=0.5~5.0。

4.6.2.2.6 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。

4.6.2.2.7 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。

4.6.2.2.8 碳酸钙标准溶液:准确称取 0.600 0 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(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。

4.6.2.2.9 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA)标准溶液 [$c(\text{EDTA})=0.015 \text{ mol/L}$]

4.6.2.2.9.1 配制

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。

4.6.2.2.9.2 标定

准确量取 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 标准溶液滴定至绿色荧光消失呈现红色。

EDTA 标准溶液对三氧化二铁的滴定度 T ,按下式计算:

$$T = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} \times \frac{M_1}{2M_2} = \frac{C_1 \times V_1}{V_2} \times 0.797 7$$

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(mg);

C_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 ——三氧化二铁的分子量;

M_2 ——碳酸钙的分子量。

4.6.2.3 仪器

4.6.2.3.1 天平:感量为 0.1 mg 和 0.1 g。

4.6.2.3.2 烘箱或其他同等性能的仪器:工作温度为 105 ℃~110 ℃。

4.6.2.4 分析步骤

准确分取 50 mL 按本标准 4.6.1.4.1 制备的试样溶液于 300 mL 烧杯中,加硝酸(密度 1.42 g/cm³) 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 ℃,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 ℃。

4.6.2.5 结果计算

铁的含量以质量分数 w_9 计,数值以 10⁻² 或者 % 表示,按式(10)计算:

$$w_9 = \frac{T \times V_3 \times n \times 0.6994}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(10)$$

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(mg);

V_3 ——滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

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,单位为克(g);

0.6994——换算系数。

5 允许差

两平行测定结果之间的绝对误差允许值应符合表 1 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。

表 1 绝对误差允许值

分析项目	含量/ %	同实验室允许差/ %	不同实验室允许差/ %
水分	≤1.50	0.10	0.15
	>1.50	0.20	0.25
挥发分	<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	0.05	0.07
	>0.50	0.10	0.15
酸溶铁 (以铁的质量分数计)	<1.00	0.05	0.10
	1.00~2.50	0.10	0.15
	>2.50	0.15	0.20

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石 墨 化 学 分 析 方 法
GB/T 3521—2008

*

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 16 千字
2008年11月第一版 2008年11月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-34626

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 3521—2008