

石墨中固定碳测试的两种方法比较

赵倩*

(中国建材工业地质勘查中心内蒙古总队,内蒙古呼和浩特 010000)

摘要:在实验室中石墨的固定碳测试通常需要满足快速、准确、操作方便、成本低廉的要求。就实验室常用的传统管式炉非水滴定法和高频红外碳硫测定法进行了比较,从前处理、操作过程、称样量、助熔剂等方面进行对比,得到了两种方法的最适宜工作条件。

关键词:固定碳测试;非水滴定法;高频红外碳硫测定法

中图分类号:P57 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-5716(2024)05-0161-04

1 概述

石墨是一种结晶形碳,六方晶系,为铁墨色至深灰色。工业上将石墨矿石分为晶质石墨矿石和隐晶质石墨矿石两类,晶质石墨矿石又可分为鳞片状和致密块状两种。品位较低的晶质石墨矿便具有较高的利用价值,风化矿的边界品位为2%~3%,工业品位为2.5%~3.5%;原生矿石的边界品位为2.5%~3.5%,工业品位为3%~8%。随着中国冶金、化工、机械、医疗器械、核能、汽车、航空航天等行业的快速发展,这些行业对石墨及碳素制品的需求将会不断增长,各行业对石墨中固定碳含量检测方法的精密性、准确度的要求也越加严格。在实验室中,固定碳的测试方法一般有以下几种:烧碱石棉吸收重量法、非水滴定法、差减法、高频红外碳硫测定法^[1-4]。烧碱石棉法适用于固定碳含量 $\leq 30\%$ 的样品,速度较慢。差减法是从总量中减去挥发分、灰分得到固定碳含量,适用于固定碳含量 $> 30\%$ 的样品。差减法需分别测试石墨的挥发分及灰分,测试项目多,对高温炉温度控制要求严格且操作复杂,对于固定碳含量 $< 10\%$ 的石墨样品测试误差较大。在本实验室中,石墨中较低含量固定碳的测试通常采用非水滴定法以及高频红外碳硫测定法。以下将对两种方法进行比较并得到两种方法的最适宜工作条件。

2 非水滴定法

2.1 实验原理

在酸性介质中,先释放出石墨样品中的有机碳及无机碳,在管式炉高温下使样品释放二氧化碳,二氧化碳用非水滴定液吸收,氢氧化钾中和来测定碳含量^[5]。

2.2 实验试剂及仪器

(1)使用氢氧化钾(GR)、二乙烯三胺(AR)、百里酚酞来配置滴定液。滴定液需要使用基准碳酸钙进行标定,来确定滴定度。

(2)瓷舟需(950~1000) $^{\circ}\text{C}$ 灼烧2h备用。

(3)测定装置:配置氢氧化钾溶液、双氧水、浓硫酸、干燥塔(内部填充无水氯化钙颗粒)进行反应过程中杂质的去除及吸收。瓷管(预先1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧4h,管内填充铜网)、碱式滴定管等。

2.3 实验过程

管式炉需升温至1000 $^{\circ}\text{C}$ 。称样0.1000g均匀散开于瓷舟中,滴加1+1的硝酸使碳酸盐完全分解。350 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上蒸干后取下冷却。在二氧化碳吸收器中加入非水滴定液,液面超过挡板1cm左右,通入氧气,氧气流速每秒5~6个气泡为宜。检查装置气密性后,将石墨样品放入管式炉中高温区,迅速拧紧橡胶塞,通入氧气,待吸收器中非水滴定液蓝色消退后,立即用非水滴定液滴定至之前的蓝色并保持1~2min不变色即为终点^[6]。需要注意的是装置的气密性非常重要,需要使用标准物质不断监控,防止二氧化碳流失造成结果偏低。

2.4 实验结果

在样品前处理的过程中,使用国家标准样品GBW03118尝试了不同的称样量和处理温度。从表1中可以看出,样品的称样量决定了样品的吸收效率,处理温度决定了样品中无机碳及有机碳处理是否完全。

对于0.2000g称样量而言,样品蒸干时容易发生飞溅,导致样品损耗;0.0500g样品称样量与0.1000g比较,

* 收稿日期:2023-02-27

作者简介:赵倩(1991-),女(汉族),内蒙古清水河人,工程师,现从事矿物化学分析工作。

表1 石墨样品称样量与处理温度测试

序号	样品称样量 M(g)	处理温度 T(°C)	多次测试 平均测定值(%)
GBW03118-1	0.0500	100	3.22
GBW03118-2	0.0500	250	3.01
GBW03118-3	0.0500	350	2.93
GBW03118-4	0.1000	100	3.01
GBW03118-5	0.1000	250	2.95
GBW03118-6	0.1000	350	2.92
GBW03118-7	0.2000	100	3.33
GBW03118-8	0.2000	250	3.10
GBW03118-9	0.2000	350	2.87

认为后者更具有代表性,所以选择称样量为0.1000g。处理温度太低时,样品无机碳及有机碳处理不完全,碳酸盐杂质较多,在滴定过程中发现极易引起滴定液浑浊、结果偏高。蒸干温度选择350°C较为适宜。

非水滴定法操作过程中需严格把握吸收液颜色,对操作人员经验要求极高。装置需要极高的气密性,且发生漏气时不宜发现。尤其是石墨矿中杂质含量较高时,极易发生吸收液浑浊、堵塞、漏气、装置中的干燥塔及洗气装置需要经常更换,终点不易观察,导致测定结果不稳定的现象。但非水滴定法装置简单易实现,对于杂质较少的石墨矿复现性良好,成本低廉,在实验室中经常使用。

3 高频红外碳硫测定法

3.1 实验原理

高频红外碳硫分析仪是一款高新技术产品,与高

频燃烧炉配套使用,能快速准确地测定钢、铁、合金、有色金属、水泥、矿石、催化剂、玻璃和其他材料中的碳硫质量分数。高频红外碳硫分析仪测量范围宽,分析结果准确可靠,仪器的智能化、图文数据采集能力都在先进水平,是各行业测试碳硫含量的理想分析设备。石墨样品在高频炉及纯氧介质中燃烧时,碳、硫元素转化为CO₂和SO₂气体。生成的CO₂与SO₂以氧气为载体,导入红外检测池,根据CO₂和SO₂气体对红外光线的特定吸收波长送计算机进行数据处理,由显示器显示出碳硫的质量分数。

3.2 实验试剂及仪器

实验试剂及仪器主要为高频红外碳硫分析仪(赛恩斯HCS-808)、瓷坩埚、钨粒及铁粒(碳硫含量<0.0005%)。

3.3 实验过程

(1)陶瓷坩埚放入马弗炉,升温至1000°C处理4h进行预处理。

(2)称取一定量的样品于坩埚内,轻轻转动坩埚使样品均匀铺在底部。滴加1+1硝酸前处理,蒸干后冷却备用。

(3)加入助熔剂钨粒一勺、铁粉一勺,进行试样分析。

3.4 实验结果

在实验过程中,需做标准样品日常校准才可进行试样分析。也可以用与试样同类的标准样品做标准曲线,如图1所示。为了最大限度减少分析误差,一般使用国家标准样品GBW03118或GBW03119做出校正

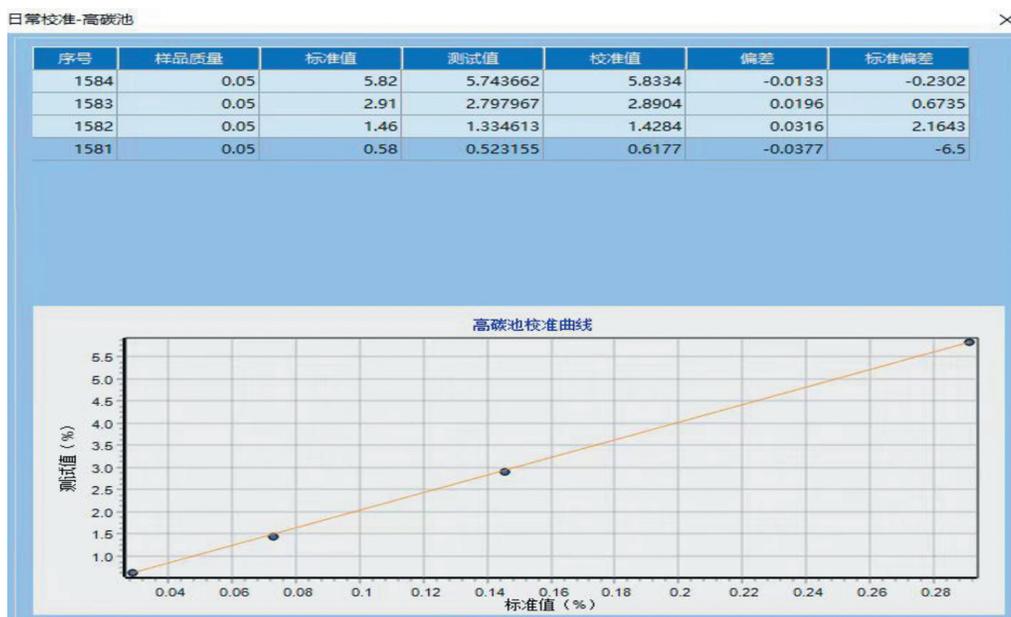


图1 标准样品校正曲线

曲线。

样品的前处理与非水滴定法一致,蒸干温度选择350℃较为适宜,称样量经过测试选择0.05g为宜。称样量较大时,燃烧需要更高功率,测试时耗氧量加大,如果燃烧不充分容易造成试样熔融不佳,二氧化碳生成和释放变慢,吸收曲线产生拖尾现象。称样量太小

样品无代表性,实验误差加大^[7]。经过测试石墨样品称样量0.0500~0.1000g均有较好的复现性,样品在坩埚中蒸干无飞溅,峰型好且不拖尾。高频红外碳硫测定法操作简单,对实验人员要求较低。测试速度快,仪器的保养及校准也较为简单方便。测试过程中样品的吸收曲线较好,示值稳定,如图2所示。

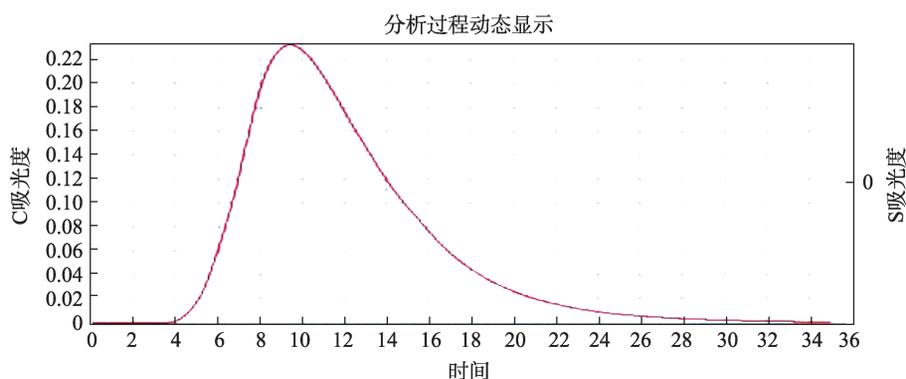


图2 石墨样品吸收曲线

4 方法比较

对于实验室中的石墨样品,使用非水滴定法与高

频红外碳硫测定法同时进行实验,得到的数据如表2所示。

表2 非水滴定法与高频红外碳硫测定法结果比较

样品参数		碳硫分析仪测试值		非水滴定法测试值		标准值
序号	试验编号	样品质量	碳(%)	样品质量	碳(%)	碳(%)
1	220001	0.0500	0.34782	0.1000	0.30	--
2	220002	0.0500	0.21984	0.1000	0.23	--
3	220003	0.0500	0.35142	0.1000	0.33	--
4	220004	0.0500	1.28283	0.1000	1.29	--
5	220005	0.0500	0.30264	0.1000	0.35	--
6	220006	0.0500	1.60420	0.1000	1.62	--
7	220007	0.0500	0.20656	0.1000	0.23	--
8	220008	0.0500	0.00582	0.1000	0.0053	--
9	GBW03119	0.0500	9.91000	0.1000	9.87	9.91
10	GBW03118	0.0500	2.91000	0.1000	2.82	2.91

由此可见,两种方法得到的固定碳结果误差较小,主要区别在于仪器设备及操作方法。非水滴定法使用管式炉进行固定碳的测定,称样量小,前处理过程简单,无需使用助熔剂,成本低廉。但滴定过程难度较高,操作人员很难把握前后滴定液的蓝色保持不变,常常出现较大的人员误差。此外装置需要极高的气密性,且发生漏气时不宜发现。石墨矿中杂质含量较高时,吸收液往往会浑浊、堵塞,洗气装置需要经常更换,终点不易观察,测定结果极不稳定。高频红外碳硫测

定中使用高频红外碳硫分析仪进行固定碳的测定,该方法称样量及前处理过程与非水滴定法类似,但高频红外碳硫测定仪排除了其他气体如硫化物、有机物、化合水的干扰,整台设备的干燥剂更换、氧气消耗量均较小,除需使用钨铁助融剂成本较高外,使用高频红外碳硫测定法仪器精确度高,人为误差较小,测试速度快,适用于大批量分析和测定。

非水滴定法在操作过程中,测试过程需要充分燃
(下转第167页)