

含碳酸盐型石墨矿中固定碳化学分析方法 硝酸处理高频红外碳硫仪法

Chemical analysis method of fixed carbon in carbonate type graphite ore using
frequency infrared carbon sulfur instrument with nitric acid treatment

2017 - 12 - 18 发布

2018 - 3 - 1 实施

目 次

前言 2

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 原理 3

4 试剂和仪器 3

 4.1 试剂和材料 3

 4.2 仪器及条件 4

 4.3 标准工作曲线试样的制备 4

5 试验制备 4

6 实验步骤 4

 6.1 样品前处理 4

 6.2 工作曲线绘制 5

 6.3 试样测定 5

 6.4 平行实验和空白实验 5

 6.5 结果计算 5

7 精密度 5

附录 A（规范性附录） 高频红外碳硫仪测试条件 6

前 言

本标准依据GB/T 1.1-2009的规则编写。

本标准由青海省地质矿产测试应用中心提出。

本标准由青海省国土资源厅归口。

本标准起草单位：青海省地质矿产测试应用中心、青海省地质勘查开发局。

本标准起草人：刘氐、石华、谢海东、魏振宏、赵呈祥、赵玉卿、陶丽萍、薛福林、霍成玉、张明。

含碳酸盐型石墨矿中固定碳化学分析方法

硝酸处理高频红外碳硫仪法

警告：本方法使用的硝酸为强氧化性强酸, 本方法使用的马弗炉、电热板、高频红外碳硫仪为高温设备, 使用时应按要求佩戴防护用品!

1 范围

本标准规定了含有碳酸盐型的石墨矿中的固定碳化学分析方法的原理、试剂和材料、试样制备、实验过程等技术内容。

本标准适用于含有碳酸盐型的石墨矿中固定碳(%) 0.15至19.12含量的测定, 若结果经过验证本方法也适用于其他类型矿石中固定碳含量在(%) 0.15至19.12含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件, 仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696: 1987, MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

试料经过去除无机碳和有机碳后导入高频炉, 在燃烧炉高温下通过氧气氧化燃烧; 在助溶剂存在下, 将碳转化为二氧化碳气体; 以氧气为载体, 导入红外检测器, 测量二氧化碳的红外吸收光谱, 碳的含量与吸收光谱的强度成正比; 用标准物质绘制校准曲线, 计算试样中的固定碳量。

4 试剂和仪器

4.1 试剂和材料

本标准所用试剂和水均指优级纯试剂和GB/T6682规定的一级水, 实验中所用试剂及制品, 在没有注明其它要求时, 均按GB/T 602规定制备, 主要试剂如下:

- 氧气: 氧气含量 $\geq 99.5\%$ (工业用氧);
- 二氧化硅(光谱纯);
- 混合熔剂(高频红外专用, 钨粒和锡按质量比 2:1 混合);
- 碳酸钙(优级纯);

- e) 铁助熔剂（高频红外专用）；
- f) 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯；
- g) (1+1) 硝酸；
- h) 石墨矿成分分析标准物质 GBW03118，固定碳值为 $2.91\% \pm 0.12\%$ ；
- i) 石墨矿成分分析标准物质 GBW03119，固定碳值为 $9.91\% \pm 0.08\%$ ；
- j) 石墨矿成分分析标准物质 GBW03120，固定碳值为 $76.5\% \pm 0.08\%$ 。

4.2 仪器及条件

本方法使用的主要仪器以及条件如下：

- a) 温控电热板；
- b) 马弗炉（控制精度 $\pm 20^\circ\text{C}$ ）；
- c) 分析天平（感量 0.1mg ）；
- d) 高频红外碳硫仪；（条件参见附录 A）；
- e) 高频红外碳硫仪专用坩埚。（使用前应在 900°C 灼烧 3h）。

4.3 标准工作曲线试样的制备

将石墨矿标准物质 GBW03118、GBW03119、GBW03120 与二氧化硅按照一定比例混合配成如下固定碳含量的试样，具体如下：

- a) 标准试样第一点，以光谱纯二氧化硅（固定碳含量为 0.00% 为空白）；
- b) 标准试样第二点，将标准样品 GBW03118 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:7 混合均匀，固定碳含量为 0.364% ；
- c) 标准试样第三点，将标准样品 GBW03118 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:3 混合均匀，固定碳含量为 0.728% ；
- d) 标准试样第四点，将标准物质 GBW03118 与高纯度石英砂按照质量比 1:1 混合均匀，固定碳含量为 1.46% ；
- e) 标准试样第五点，选用标准物质 GBW03118，固定碳含量为 2.91% ；
- f) 标准试样第六点，将标准物质 GBW03119 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:1 混合得到，固定碳含量为 4.96% ；
- g) 标准试样第七点，选用标准物质 GBW03119，固定碳含量为 9.91% ；
- h) 标准试样第八点，将标准样品 GBW03120 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:5 混合得到，固定碳含量为 12.75% ；
- i) 标准试样第九点，将标准物质 GBW03120 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:3 混合得到，固定碳含量为 15.3% ；
- j) 标准试样第十点，将标准物质 GBW03120 与光谱纯二氧化硅按照质量比 1:4 混合得到，固定碳含量为 19.12% 。

5 试验制备

试样放入洁净的玛瑙球磨中研细，通过 0.074mm （200目）的筛。

6 实验步骤

6.1 样品前处理

试样在105℃时干燥2h。准确称取0.1000g±0.0001g试样于碳硫仪专用坩埚中，缓慢加入（1+1）硝酸1mL，将坩埚置于90℃±10℃电热板上，待干后取下在加入（1+1）硝酸1mL，反复三次。将处理过的样品坩埚放置在已经升温至150℃马弗炉中，开始升温，待温度稳定至400℃后持续3h后取出来放在干燥器中冷却至室温，取下冷却后待测。

6.2 工作曲线绘制

每个标准样品称取0.1000g，加入2.0g铁助溶剂，2.0g混合熔剂。打开仪器待稳定后测试，把样品放入高频烧炉富氧环境下燃烧，设置仪器积分时间为50s。测定各种标准样品的辐射强度（峰面积），以各标准样品的含量（%）为横坐标，相应的辐射强度为纵坐标，采用曲线分段拟合，绘制工作曲线。

6.3 试样测定

按照仪器说明书调试好设备后，将处理好的试样按照本标准6.2进行测量，得到相应的辐射强度（峰面积），在工作曲线上查出相应样品的含量 ω_1 。

6.4 平行实验和空白实验

每个样品同批次进行平行样品分析，每批次进行两个空白样品分析，其含量为 ω_0 。

6.5 结果计算

样品中固定碳的含量按照公式（1）计算，结果数字修约按照GB/T 8170执行。

$$\omega = \omega_1 - \omega_0 \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 ω ——样品中固定碳的含量，%；
 ω_1 ——仪器测试得到的固定碳含量，%；
 ω_0 ——空白样品的含量，%。

7 精密度

两次测定结果的绝对差值不大于表1和表2中的数值，重复性和再现性数值由重复性r和再现性R线性带入计算得到。

表1 重复性限 r

标准物质名称	GBW03118	GBW03119	标准试样第十点
固定碳含量（%）	2.91	9.91	19.12
重复性限（r）	0.19	0.31	0.44

表2 再现性限 R

标准物质名称	GBW03118	GBW03119	标准试样第十点
固定碳含量（%）	2.91	9.91	19.12
再现性（R）	0.23	0.41	0.65

附 录 A
(规范性附录)
高频红外碳硫仪测试条件

表A. 1给出了高频红外碳硫仪的参考条件。

表A. 1 高频红外碳硫仪参考测试条件

指标	参数
燃烧压力	0. 15Mpa
炉头压力	0. 2Mpa
板极电流	0. 4A
栅极电流	100mA
吹氧流量	2L/min
分析流量	2L/min
积分时间	50s
预吹氧时间	20s