

# 中华人民共和国国家标准

GB /T 26930.10—201X/ISO 10238 : 1999

---

## 原铝生产用炭素材料 煤沥青 第 10 部分：仪器法测定硫含量

Carbonaceous materials used in the production of aluminium —

Coal pitch —Part 10: Determination of sulphur content

by an instrumental method

(ISO 10238 : 1999, IDT)

(征求意见稿)

201×-××-××发布

201×-××-××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

GB/T26930《原铝生产用炭素材料 煤沥青》共有 13 部分：

- 第 1 部分：水分含量的测定 共沸蒸馏法；
- 第 2 部分：软化点的测定 环球法；
- 第 3 部分：密度的测定 比重瓶法；
- 第 4 部分：喹啉不溶物含量的测定；
- 第 5 部分：甲苯不溶物含量的测定；
- 第 6 部分：灰分的测定；
- 第 7 部分：软化点的测定 Mettler 法；
- 第 8 部分：结焦值的测定；
- 第 9 部分：氧弹法测定硫含量；
- 第 10 部分：仪器法测定硫含量；
- 第 11 部分：动态粘度的测定；
- 第 12 部分：挥发物的测定；
- 第 13 部分：喹啉不溶物中 C/H 原子比的测定。

本部分为第 10 部分。

本部分按照 GB/T1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 10238：1999《铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 仪器法测定硫含量》。本部分等同采用 ISO 10238：1999 时，删除了其前言。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T26297.5 铝用炭素材料取样方法 第 5 部分：煤沥青（ISO 6257：2002, MOD）。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本部分负责起草单位：中国铝业股份有限公司郑州研究院。

本部分参加起草单位：XXX XXX XXX。

本部分主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX。

# 原铝生产用炭素材料 煤沥青

## 第 10 部分：仪器法测定硫含量

### 1 范围

本部分规定了原铝生产用炭素材料煤沥青中硫含量的测定方法。

本部分适用于煤沥青中硫含量的测定，测定范围：0.1%~4.0%

### 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。

ISO 565 试验筛 — 金属丝编织，穿孔圆板或电成型薄板 — 孔径标称尺寸。

ISO 3696 分析实验室用水 — 分级和检测方法。

ISO 4793 实验室用烧结过滤器 — 孔型等级、分类和设计。

ISO 6257 原铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 取样。

### 3 原理

已知质量的试样在 1350℃ 的氧气气氛下燃烧，硫的氧化物和氯化物一起被中性的过氧化氢溶液吸收，用容量法测定。需要考虑试样中的氯含量引起的校正。加入氧化铝以防止硫在灰分中的残留。

### 4 试剂

除非另有说明，否则均使用分析纯试剂符合 ISO 3696 规定的 3 级水。

4.1 硼酸钠溶液： $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0.025\text{mol/L}$ 。

4.2 硫酸溶液： $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.025\text{mol/L}$ 。

4.3 过氧化氢溶液：3%的过氧化氢和 97%的水（体积计量），以绿光做指示剂，用硼酸钠溶液调至中性。

4.4 绿光指示剂：由等体积的 a) 和 b) 2 种溶液组成，使用前再将两种溶液混合，a)、b) 溶液按如下方案配制。

a) 0.125g 甲基红溶于 100mL 95%（体积）的乙醇溶液中。

b) 0.083g 甲基蓝溶于 100mL 95%（体积）的乙醇溶液中。

贮存在深色的玻璃瓶中。

4.5 氧氧化汞（II）溶液：约 100mL 饱和氧氧化汞（II）( $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ ) 水溶液。

搅拌均匀，过滤，然后以绿光做指示剂，用硫酸溶液（4.2）将滤液调至中性。溶液贮存在深色玻璃瓶中，保留时间不超过 4 天。

警告：这种化合物和其溶液都及其有毒，使用时应格外需小心。

4.6 氧化铝：仔细筛分使颗粒尺寸约为 0.1mm。

4.7 氧气。

4.8 氢氧化钠：置于惰性的容器内，最好是粗略分级到 1.7mm~1.2mm 的自指示型。

### 5 仪器设备

一般实验室设备及以下。

5.1 燃烧炉和吸收装置：如图 1 所示，包含如下部分：

5.1.1 炉子：电加热，设计能装上外径 28.5mm 的管子，加热长度超过为 125mm，中心区域加热温度可达 1350℃，炉膛中的温度分布曲线类似图 2 所示。

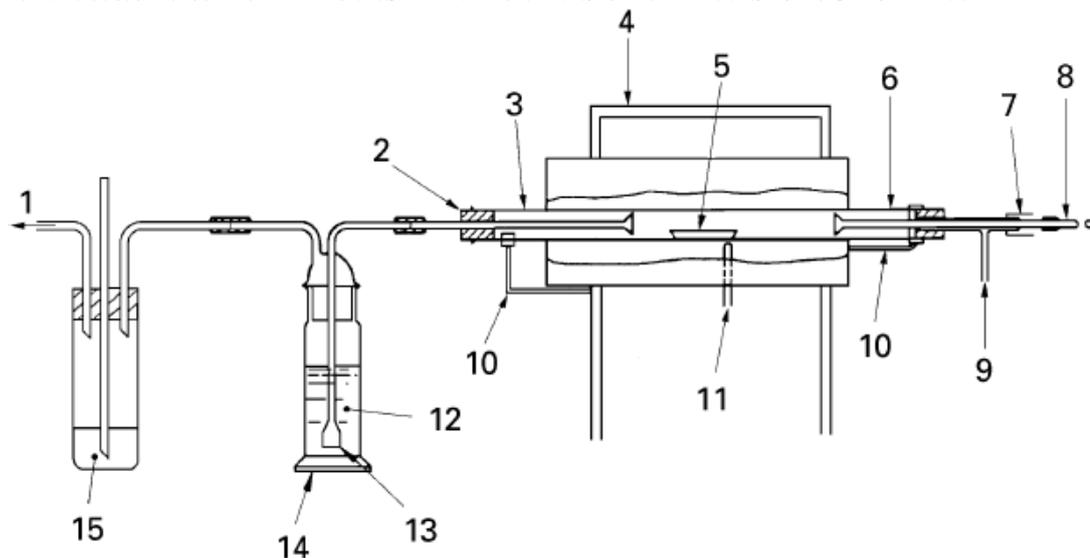
5.1.2 燃烧管：内径 22mm、外径 28.5mm、长 0.65m，耐火铝陶瓷材质制作，在 1400℃ 下不汽化。

5.1.3 燃烧舟：不含铁的无釉陶瓷，70mm 长，12.5mm 宽，10mm 深，不易脆，1350℃ 氧气气氛下加热 3h 不发生色变或质量改变。

5.1.4 二氧化硅推杆：一个密封的管子或二氧化硅杆，直径 6mm，长约 450mm，一端是直径 12mm 的圆面，用于将燃烧舟推入炉子。

推杆能轻松地穿过一个 T 型玻璃或金属件，外壁配橡胶塞用以封住燃烧管的进口端。另一端用橡胶套管封住，推杆可在套管中滑动，见图 1。氧气通过 T 型件通入炉膛。

从圆面开始在推杆上标上毫米刻度，用以确定燃烧舟推入到燃烧管中多深的地方。



- 1、连真空泵；2、耐热塞；3、二氧化硅适配管；4、炉子；5、燃烧舟；6、燃烧管；7、橡胶管；  
8、二氧化硅推杆；9、氧气进口；10、管支撑；11、热电偶；12、过氧化氢溶液；  
13、 $15\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$  孔径的 P40 烧结瓷片；14、气体洗涤瓶；15、汞的化合物。

图 1、燃烧炉和吸收装置

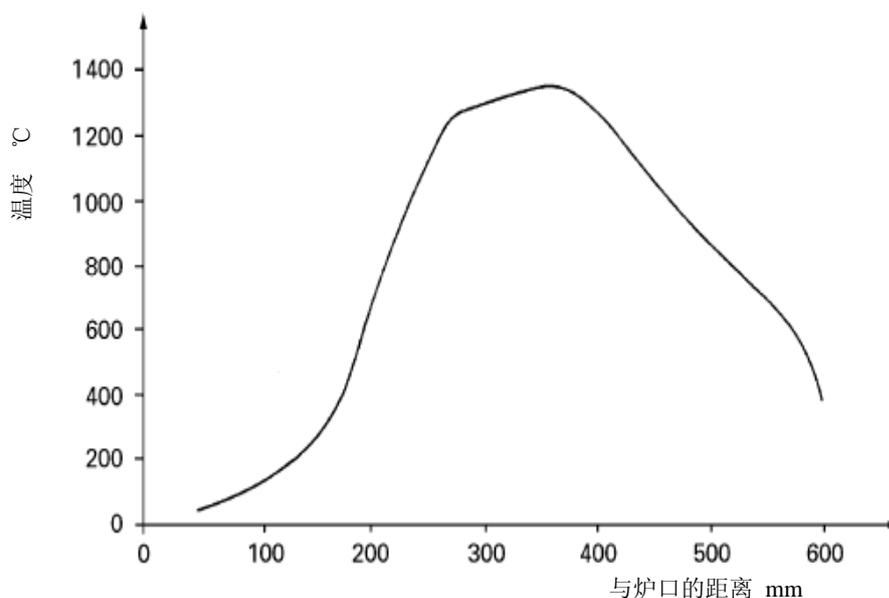


图 2、温度分布曲线

- 5.1.5 钩子：一端为钩状的一定长度的镍铬丝，用于将燃烧舟从炉子移到耐火垫上。  
5.1.6 流量计：能测量氧气流速到  $300\text{mL}/\text{min}$ 。  
5.1.7 压力表：测量系统的背压，一般在  $0.5\text{kPa}\sim 0.7\text{kPa}$ 。  
5.1.8 隔热塞：材质为丙烯晴或氯丁橡胶，用于连接吸收装置和燃烧炉。  
5.1.9 二氧化硅适配管：半透明的二氧化硅管，外径  $10\text{mm}$ ，长约  $250\text{mm}$ ，伸入炉膛一端的外径为  $20\text{mm}$ 。  
5.1.10 净化装置：进气通过一个氢氧化钠净化塔除去氧气流中任何的硫的氧化物，氢氧化钠放在惰性容器中。  
5.1.11 吸收容器：由洗气管或带有达到 ISO 4793 P40 级要求的多孔烧结片的瓶组成，管或瓶的尺寸需满足含  $100\text{ml}$  液体下，容器有  $90\text{mm}$  液封。

5.1.12 稳压装置：装有汞化合物的瓶，配有进管和出管，另外还有一根可升降的管，用于调节系统的抽吸力。

5.1.13 真空泵：或其它合适的泵。

## 6 仪器连接

将燃烧管插入炉子，炉外的出口端处长度约 100mm。在此端插入带有二氧化硅适配管的隔热塞，调节适配管使得燃烧管深入炉子离其开口端约 150mm。将带二氧化硅推杆的橡胶塞插入燃烧管的进口端，连接通过净化装置供应的氧气到 T 型件上。

## 7 取样和样品准备

### 7.1 取样

按照 ISO 6257 的规定取沥青样。

### 7.2 制样

在测定前制样。

若沥青偏硬，磨碎试样通过 212 μm 的筛网，筛网的规格符合 ISO 565 要求。

若沥青很软不适合磨碎，在带盖的容器中融化并混匀样品，确保融化的温度不超过 150℃，融化得时间不超过 10 分钟。

从融化好的试样中取试料。

## 8 测定步骤

将炉子 (5.1.1) 升温至 1350℃，往燃烧管 (5.1.2) 中通氧气 (4.7)。称量约 0.5g 试样 (7.2)，精确至 0.1mg，将试样均匀地铺在燃烧舟 (5.1.3) 中，在上覆盖 0.5g 氧化铝 (4.6)。量取 100mL 过氧化氢溶液 (4.3)，精确至 1mL，放入吸收容器 (5.1.11) 中，装配好仪器。通过真空泵 (5.1.13) 和稳压装置 (5.1.12) 中的液封深度来调节气流速度，获得对燃烧管中氧气的轻微抽吸力，至流量计 (5.1.6) 显示氧气入口的流量为 300mL/min。

移走带推杆的橡胶塞，将装载样品的燃烧舟推到燃烧管中离温度最高的区域 240mm 的位置。完全退出推杆，装上橡胶塞，继续通流量为 300mL/min 的氧气。在接下来的 12 分钟的每个 1 分钟末，将燃烧舟向前推进 20mm，若需要为防止推杆变形每次推完结束就退出推杆。最后让燃烧舟在最高温度区域再停留 4 分钟。另一种方法是，按照设定的计划，用机械连续地将燃烧舟推进。断开吸收容器，移走二氧化硅适配管，用钩子 (5.1.5) 将燃烧舟转移到耐热垫上。

注 1：如果样品燃烧过快，洗瓶中气体吸收不完全，则燃烧舟应在 24 分钟的每个 1 分钟后向前推进 10mm。

洗涤二氧化硅适配管，收集洗液到 250mL 烧瓶中。将吸收装置的溶液倒入烧瓶中，水洗该装置，收集洗液也放入该烧瓶中。

注 2：液体的总量应不超过 150mL。

滴入 2 到 3 滴绿光指示剂 (4.4)，用硼酸钠溶液 (4.1) 滴定至溶液成灰色。加入 10mL 氧氯化汞 (II) 溶液 (4.5) (对沥青中氯含量高至 0.5% 都是足量的)。然后用硫酸溶液 (4.2) 滴定至溶液呈灰色。

注 3：强烈推荐用白色作为滴定背景。

## 9 空白试验

不加样品，在相同的条件下进行空白测定。

## 10 测定结果的计算

硫含量以质量百分数表示，按照下式计算：

$$w_s = \frac{0.0401}{m} [V_1 - V_2 - (V_3 - V_4)]$$

式 (1) 中：

$m$  — 样品质量，单位为克 (g)；

$V_1$  — 测试消耗的硼酸钠溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$V_2$  — 空白测试时消耗的硼酸钠溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

$V_3$  — 测试中消耗的硫酸溶液体积，单位为毫升 (mL)；

---

$V_4$  — 空白测试时消耗的硫酸溶液的体积，单位为毫升（mL）。

结果以质量百分数表示，保留 2 位有效数字。

## 11 精密度

### 11.1 重复性

在同一个实验室、由同一检测人员、用同一套设备在不同的时间对同样有代表性的试样进行的平行测定，2 次测定的结果差别应小于 0.066%。

### 11.2 再现性

不同实验室对同样有代表性的试样进行的平行测定，其结果的平均值差别应小于 0.09%。

## 12 检测报告

检测报告应包含下列内容：

- a) 样品的完整标识；
  - b) 所采用的标准，如 ISO 10238:1999；
  - c) 试样的硫含量，按条款 10 计算和表示；
  - d) 测定过程中发生的所有异常现象；
  - e) 本标准没有涉及的操作或被认为可以选择的操作。
-