

中华人民共和国国家标准

GB /T 26930.13—201X/ISO 12979 : 1999

原铝生产用炭素材料 煤沥青 第 13 部分：喹啉不溶物中 碳氢原子比的测定

Carbonaceous materials used in the production of aluminium —
Coal pitch —Part 13: Determination of C/H ratio
in the quinoline-insoluble fraction

(ISO 12979 : 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 13 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 12979：1999《铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 喹啉不溶物中碳氢原子比的测定》。本部分等同采用 ISO 12979：1999 时，删除了其目录和前言。

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 13 部分：喹啉不溶物中碳氢原子比的测定

1 范围

本部分规定了从煤焦油沥青中分离出来的喹啉不溶物中的碳氢原子比，分离的步骤在合适的分析方法中有描述。

注：本部分中的分离步骤不能与 ISO 6971 中的步骤互换，ISO 6971 中的步骤适用于沥青中喹啉不溶物含量测定的所有情况。

ISO 6971：原铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 喹啉不溶物的测定。

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。

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 4788 实验室用玻璃器皿 — 带刻度的量筒。

ISO 6257 原铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 取样。

3 原理

细分的煤焦油沥青用热的喹啉溶出，然后经薄膜压力过滤获得喹啉不溶物。喹啉不溶物在过滤薄膜上先用热喹啉冲洗，再用热甲苯冲洗，最后干燥。

在氧气流中燃烧完全试样，分离并称量燃烧产生的二氧化碳和水来确定喹啉不溶物中的碳和氢含量，通过碳和氢的以及它们的相对原子量来计算喹啉不溶物中 C/H 的原子比。

4 用于分析的喹啉不溶物的分离

4.1 试剂

警告：参考试剂供应商提供的安全和健康数据，来获得喹啉和甲苯的安全使用注意事项。

4.1.1 喹啉：纯度不低于 97%，新蒸馏，在 0.1013MPa 下沸点为 235℃~237℃。

蒸馏后的喹啉在 5℃至室温下用具塞的深色玻璃瓶保存，在两个星期内使用完，若超过期限则不能使用或重新蒸馏。

4.1.2 甲苯：普通目的用试剂。

4.1.3 氮气或其他惰性气体：通过两级减压阀供给，最大出口压力不超过 0.45MPa。

4.2 试验装置

警告：在使用压滤装置之前必须确保配备有合适的安全设备，而且压滤装置应该是已经过测试达到相关的安全和健康法规要求。

一般实验室设备及以下：

4.2.1 调温电热板：能保持烧杯中液体在 70℃~80℃。

4.2.2 压滤装置：配备直径 47mm 的过滤圆盘，设计的安全操作温度在 120℃以上，操作气压 1MPa 以上。图 1 所示为典型的压滤装置。

4.2.3 薄膜过滤圆盘：材质为聚四氟乙烯（PTFE），直径 47mm，上有标称尺寸 0.2 微米的孔。

4.2.4 手持式电热吹风机：实验室通用型，额定功率 500W，出气温度约 300℃。

4.2.5 试验筛：标称尺寸 212 微米，符合 ISO 565 要求，带有盖子和接收盘。

4.2.6 表面皿：直径约 70mm，105℃~110℃温度下干燥 1h，在干燥器中冷却。

4.2.7 量筒：为硼硅酸玻璃制成，容量 50mL，带浇嘴，符合 ISO 4788 标准。

4.3 取样和制样

根据 ISO 6257 的方法取约 10g 有代表性的沥青试样，用研钵将试样研碎至全部通过试验筛（4.2.5）。

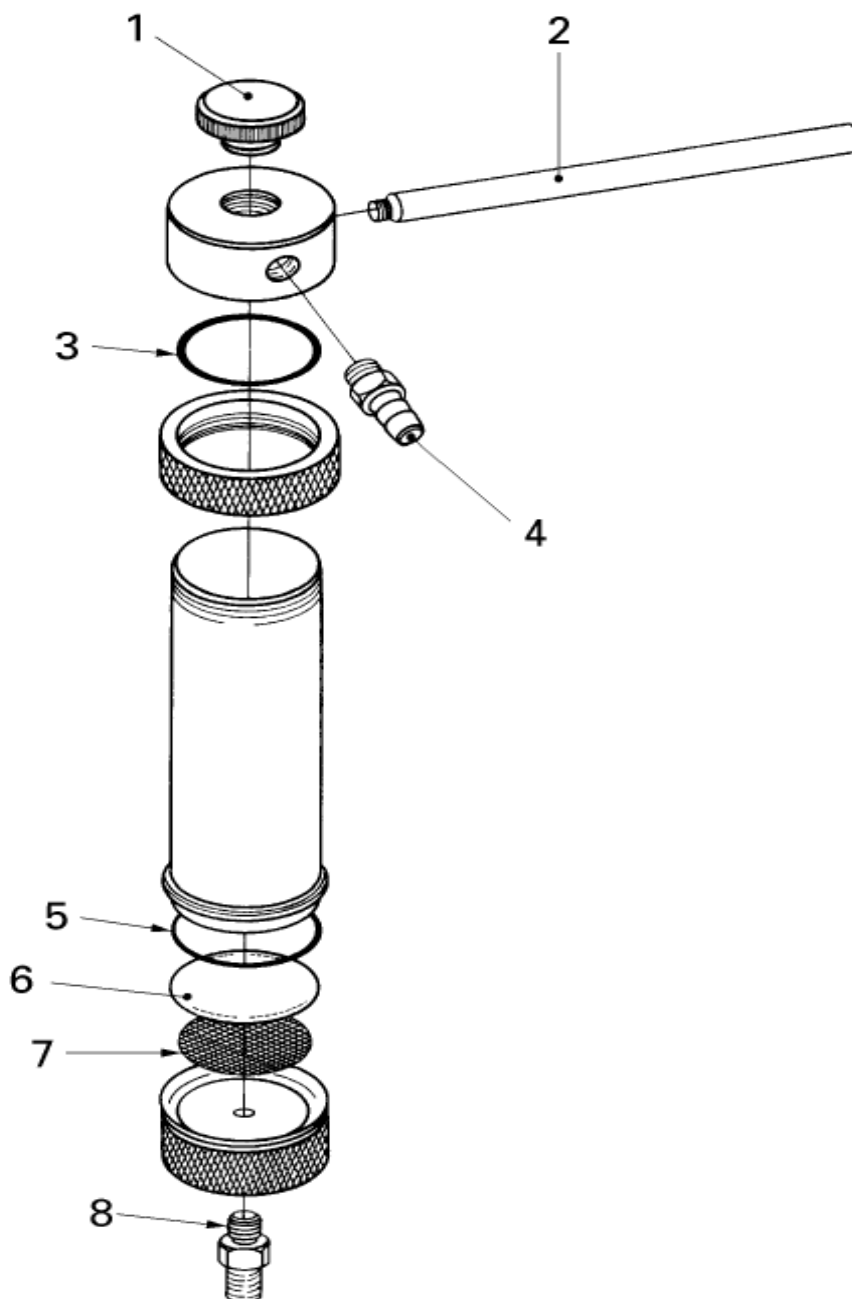
4.4 测定步骤

4.4.1 称量 100mL 硼硅酸玻璃烧杯，精确至 0.1mg。将大约 1g 试样（4.3）放入烧杯中，再次称重，精确至 0.1mg。用量筒（4.2.7）量取 25mL 喹啉（4.1.1）至烧杯中，用玻璃棒捣碎大颗粒并搅拌溶液，用表面皿盖上烧杯，将其放到调温电热板（4.2.1）上，让混合物在 70℃~80℃溶出 20min，

在溶出过程中，约每隔 5 分钟搅拌一下烧杯。在溶出的同时，在烘箱中或用电热吹风机（4.2.4）将压滤装置（4.2.2，见图 1）中的过滤支持架和盛过滤液的容器加热温度到近 100℃。

当溶出快完成时，称量薄膜过滤圆盘（4.2.3）精确至 0.1mg，并将其放到已加热过的过滤支持架上，装配过滤装置，确保满足气密要求。

注：薄膜过滤圆盘放到加热过的支持架时会发生卷曲，有效方法是每次在薄膜过滤圆片放 O 型垫片，然后再放到支持架上，这可以让薄膜过滤圆片在后续的过程中仍保持平面。



1、顶盖；2、嵌位杆；3、硅 O 型圈；4、压力软管连接；
5、硅 O 型圈；6、穿孔支撑盘；7、丝网支撑；8、出口连接器

图 1、典型的压滤装置

4.4.2 将量筒放到压滤装置出口的下面，为防止液体溅到气流中，用一个小玻璃漏斗把烧杯中溶出后的沥青和喹啉混合物转移到压滤装置的液体容器中。关闭压滤装置，往其中通入惰性气体，逐步增大气压直至液体通过过滤筛流入带刻度的接收器中。

注 1：一般当压力达到 0.12MP~0.14MPa 时，开始有物质过滤出来。

只要能有满意的稳定流速，就尽可能施加小的压力。根据接受容器中滤液的体积度来衡量过滤速度。如果过滤速度慢，用电吹风将未过滤部分的液体加热保持在 70℃~80℃。

注 2：过滤速度与测试沥青的性质有着密切的关系。轻度热聚合或无热聚合的电极粘结剂沥青，其在 0.13MPa 压力下过滤完成只需 1min。然而，经过深度热处理过的沥青则过滤速度很慢，通常过滤时间要 1 小时。在这种情况下，过滤过程中保持过滤装置的温度是必须的关键，不时的泄压再加压证明对过滤也是有帮助的。施加超过 0.2MPa 气压，对过滤的速度没有明显的改善。

4.4.3 当喹啉溶液过滤完毕，泄压，用约 5mL 温度 70℃~80℃的喹啉清洗烧杯，并将清洗液通过玻璃漏斗转移到过滤装置中。关闭过滤然后慢慢升压直到开始过滤。这往往需要约 0.1MPa 的压力，调节压力以获得满意的过滤速度。再重复 9 次洗涤烧杯和过滤器上未溶解的物质，每次操作都用约 5mL 温度 70℃~80℃，直到出来的洗涤液颜色与蒸馏喹啉（4.1.1）的颜色几乎一样深。若洗出液仍然颜色很深，继续用等容量的热喹啉洗涤直至洗涤出来的喹啉颜色不再变浅。用 10 份 5mL 的温度为 70℃~80℃的甲苯（4.1.2）连续洗涤过滤器上的不溶物质，并降低气压至约 0.01MPa~0.02MPa 来控制过滤速度，使最后一次洗涤液的过滤时间为 1min~2min。

4.4.4 称量表面皿（4.2.6），精确至 0.1mg。将薄膜过滤圆盘放到表面皿上，如果有较多的喹啉不溶物粘到 O 型垫圈上，则将垫圈也放到表面皿上。将表面皿及其上的物品放到 105℃~110℃烘箱中烘 2h，然后取出放在干燥器中冷却。

如果 O 型垫圈上粘有喹啉不溶物，轻轻将其刷到表面皿上。称量表面皿、薄膜过滤圆盘及喹啉不溶物的质量，精确到 0.1mg。用镊子将薄膜过滤圆盘放入一管中，使其将滚进试管，将表面皿放在下面，镊子用力弹击尽可能使不溶物都弹下来。将薄膜过滤圆盘平放在一张干净平滑的纸上，小心的将其上所有的残留物都刷下来。

将得到的喹啉不溶物转移到一个尺寸适中的干净小瓶中，以备接下步分析用。

注：发现用 5#的艺术毛刷来刷喹啉不溶物是比较合适的。

4.4.5 如果收集到的喹啉不溶物量不够接下来的分析用，则需再次从沥青中提取，并把单次分离沥青和喹啉用量等比例的分别增加到 5g 和 125mL。若增加用量后喹啉不溶物依然不够用，再用 5g 试样重复整个提取过程，直至满足要求。

4.5 测定结果的计算和表述

喹啉不溶物的含量 w_{qi} 以质量百分数表示，按公式（1）计算：

$$w_{qi} = \frac{100(m_1 - m_2 - m_3)}{m_4 - m_5} \dots\dots\dots (1)$$

式（1）中：

m_1 — 表面皿、薄膜过滤圆盘以及提取的喹啉不溶物的总质量，单位为克；

m_2 — 表面皿质量，单位为克；

m_3 — 薄膜过滤圆盘的质量，单位为克；

m_4 — 装有沥青试样的烧杯质量，单位为克；

m_5 — 空烧杯的质量，单位为克。

计算结果保留两位有效数字。

注：由于本喹啉不溶物的经验特性，测定的结果不能作为沥青中喹啉不溶物含量测定的结果，沥青中喹啉不溶物含量的测定应按 ISO 6791 进行。

5 喹啉不溶物中碳和氢含量的分析

5.1 试剂

警告：参考试剂供应商提供的安全和健康数据，来获得高氯酸镁和合成硅酸盐支架上的氢氧化钠两种试剂的安全使用注意事项。

5.1.1 高氯酸镁：无水，分析纯，颗粒大小在 0.7mm ~1.2mm。

5.1.2 合成硅酸盐支架上的氢氧化钠：分析纯，颗粒大小在 1.5mm ~3.0mm。

5.1.3 银线编织网：丝直径约 0.3mm，筛孔约 0.8mm。

5.1.4 金属银线：微量分析用，典型的线直径约 0.05mm。

5.1.5 石英纤维。

5.1.6 氧气：纯度大于 99.5%，经二级减压阀和针型阀后供气，能控制流速在 0mL/min~500mL/min。

5.2 试验装置

一般实验室设备及以下：

5.2.1 碳/氢分析仪：包括 5.2.2 到 5.2.8。

5.2.2 燃烧舟：瓷质，长约 60mm，宽约 10mm，高约 8mm，一端带小孔使其能连接到传输机械(5.2.6)。

5.2.3 燃烧管：致密氧化铝制成，900mm 长，外径 23mm，内径 18mm，能在高达 1400℃ 下使用

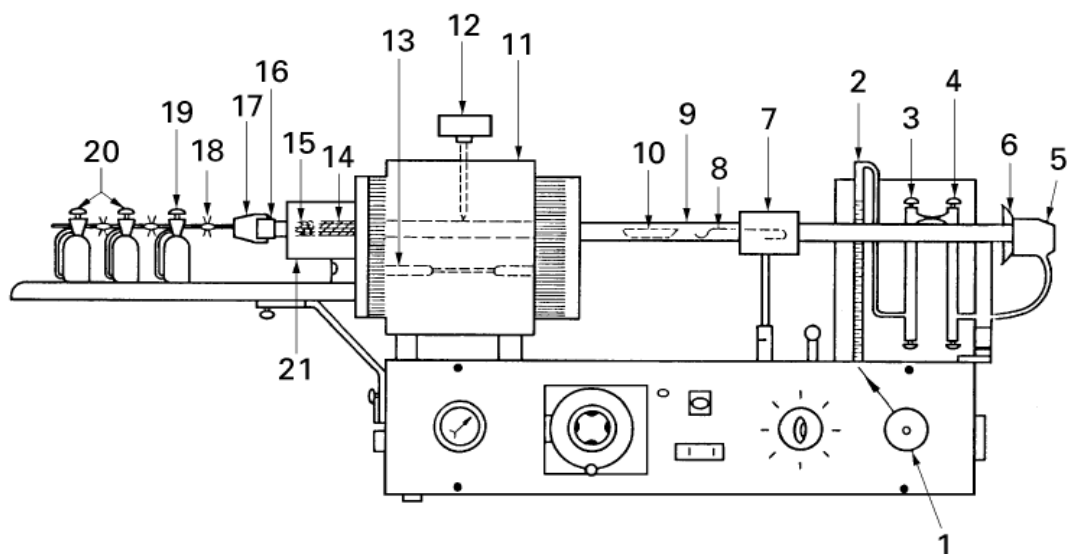
5.2.4 燃烧炉：电加热，能使燃烧管(5.2.3)加热区域至少 100mm 长，最大温度能达到 1400℃，并且与带温度控制装置相连。

5.2.5 辅助炉：电加热，能保持燃烧管温度为 (730 ± 5) ℃ 的区域至少 80mm 长。

辅助炉置于与燃烧炉同轴的后方。

5.2.6 传输机械(见图 2)：能在燃烧管内以 20mm/min 的速度内有喑啉不溶物的燃烧舟，不用外接其它机械装置，最终让燃烧舟处于燃烧炉加热区域的中心。

典型的传输机械包含一个圆柱形软铁转子，置于燃烧管内，然后通过绝热金属钩连接到燃烧舟的小孔上，可调速的电机驱动使圆柱形螺旋线管沿燃烧管外壁螺旋前进并将动作传递给软铁转子。



1、氧气阀；2、流量计；3、H₂O吸收；4、CO₂吸收；5、半圆球连接；6、静电止阀；7、电动螺线；8、弯曲有钩铁抓；9、燃烧管；10、燃烧舟；11、燃烧炉；12、热电偶控制装置；13、碳化硅加热原件；14、银线编织网；15、金属银线；16、硅O型圈；17、半球连接器；18、钳型(半球)连接器；19、H₂O吸收塔；20、CO₂吸收塔；21、辅助炉

图 2、典型的 C/H 分析装置

5.2.7 氧气净化：包括安装在气流方向上的减压装置，50mL/min~500mL/min 范围的流量计，一个装有无水高氯酸镁(5.1.1)的吸收管以及一个由合成硅酸盐支架的含有氢氧化钠(5.1.2)的吸收管。

净化后的出口用软管连接到装于燃烧管进口端的气密封连接器上。典型的氧气净化如图 3 所示。

5.2.8 气体吸收：包含 3 个连在一起的吸收塔，第一个位于在气流方向上，装有无水高氯酸镁(5.1.1)，剩余两个装有合成硅酸盐支架上的氢氧化钠(5.1.2)。

内装无水高氯酸镁吸收塔的进口通过半球形磨砂玻璃连接器连接到一根玻璃管上，玻璃管的另一端通过硅橡胶密封连接到燃烧管的出口端(5.2.3)。典型的气体吸收示意图见图 4。

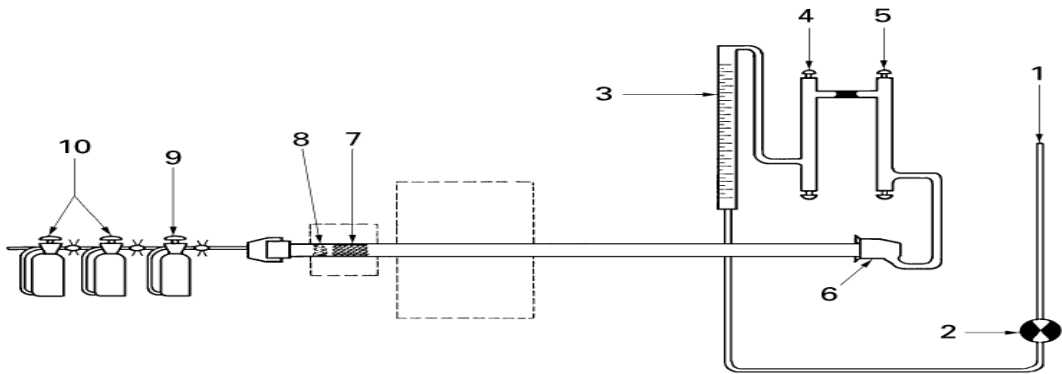
5.3 试验装置准备

按图 2 所示连接布置试验装置。

取一个 100mm×100mm 的银线编织网(5.1.3)，对折，卷成长 50mm 直径约 18mm 的圆柱形，将其放入燃烧管(5.2.3)中与管壁稍微接触，并让其端部与管端部之间留出 60mm 的距离。将金属银线(5.1.4)放入燃烧管中，推入过程中反复推进以免银线编织网变形，银线编织网仅让燃烧气体通过。70 次测定后需更换银线编织网和金属银线。

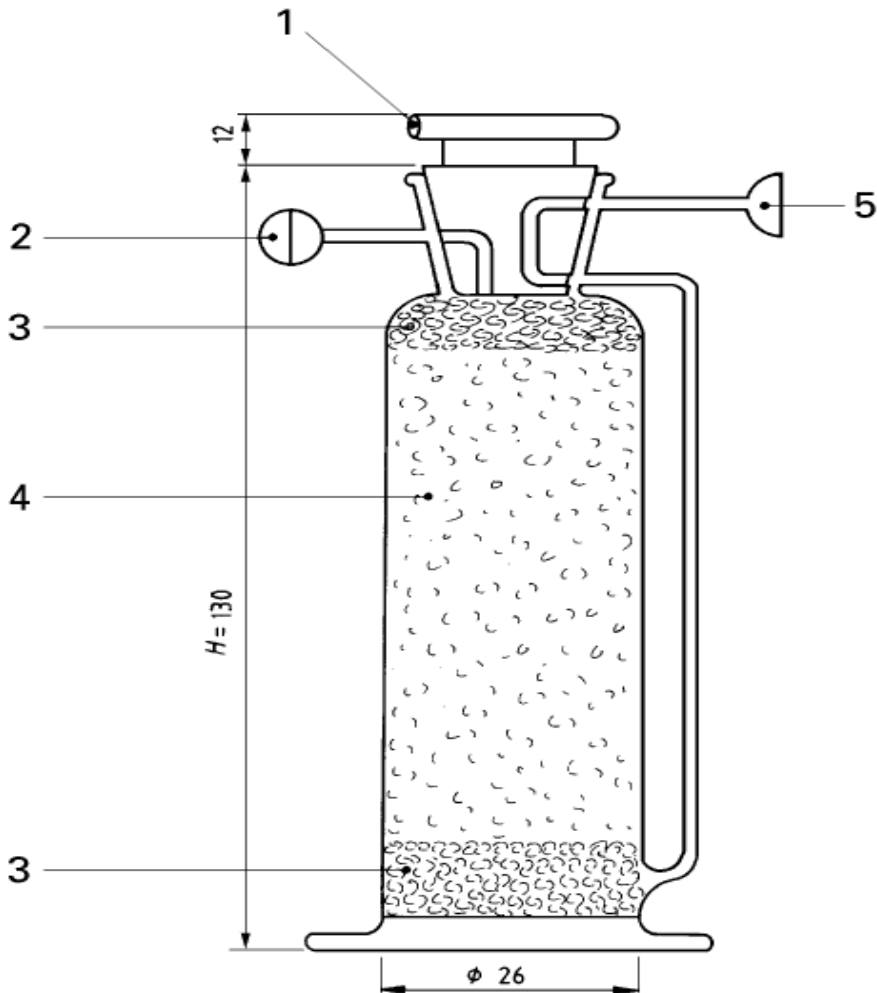
将燃烧管(5.2.3)放入两个炉子(5.2.4 和 5.2.5)中，恰好使银线编织网(5.1.3)和金属银线(5.1.4)处于辅助炉(5.2.5)的中心。将燃烧管(5.2.3)入口连接到氧气净化出口(5.2.7)上，从辅助炉的出口连接到气体吸收(5.2.8)上。

将燃烧炉 (5.2.4) 温度设定为 1200℃, 辅助炉 (5.2.5) 温度设定为 (730±5)℃, 通氧气, 让设备运行约 2 小时直到两个炉子的温度稳定在设定值。



- 1、减压装置出来的氧气；2、氧气流量控制；3、流量计；4、H₂O吸收；5、CO₂吸收体；
6、连接燃烧管的半球连接器；7、银线编制网；8、金属银线；9、H₂O吸收塔；10、CO₂吸收塔

图 3、典型 C/H 分析仪的氧气流动示意图



- 1、能 90° 旋转的开闭塞子；2、半球连接器；3、石英纤维 (5.1.5)
4、高氯酸镁 (5.1.1) 或合成硅酸盐支撑架上的氢氧化钠 (5.1.2)；5、半球连接器

图 4、典型的气体吸收塔

5.4 测定步骤

5.4.1 条件化

将燃烧舟 (5.2.2) 放入燃烧管 (5.2.3) 中, 并将其连接到传输机械的转子上, 然后连接氧

气。将燃烧舟推入燃烧炉（5.2.4）内，让其条件化约 20min。断开氧气，推出燃烧舟，然后移到干燥器中冷却 15min。关闭并断开气体吸收（5.2.8）的 3 个吸收塔。分别称量 3 个吸收塔的质量，精确到 0.1mg，记录读数，然后按原来的顺序重新连接到燃烧管上。称量燃烧舟，精确到 0.1mg，然后将（190±10）mg 的喹啉不溶物（4.4.4）均匀铺到燃烧舟内，称量燃烧舟和喹啉不溶物的质量，精确到 0.1mg，记录读数。

5.4.2 测定

用镊子将装有试样的燃烧舟（5.2.2）放入燃烧管（5.2.3）内。将传输机械（5.2.6）转子上的钩连接到燃烧舟的小孔上。轻轻的将其沿燃烧管移动，直到其正好位于传输机械驱动装置的螺线管内。立即接通氧气，打开吸收塔的塞子并将氧气流速平缓的升到 300mL/min。打开传输机械（5.2.6）上的螺线管和驱动马达，设定以 20mm/min 的速度将燃烧舟推入燃烧炉（5.2.4）。

传输机械开启 30 分钟后，将氧气流速降到 50mL/min，然后快速关闭并断开气体吸收塔。让气体吸收塔冷却 15min，然后分别称量其质量，精确到 0.1mg，并记录。

5.4.3 残留灰分

手动传输机械（5.2.6）将试样退回开始的位置，然后关闭螺线管。用镊子将燃烧舟（5.2.2）取出放到干燥器中冷却，称量冷却后的燃烧舟并记录读数，下次使用前先清理掉燃烧舟内残留的灰分。

5.4.4 空白测量

通过空白试验获得氢的修正值。用一个不含试样的空燃烧舟重复 5.4.1 和 5.4.2，仅在测定开始和结束时称量无水高氯酸镁吸收塔（5.2.8）的质量并记录。

注：如果不准备立即再做别的试验，建议在燃烧管内保持连续的低速氧气流。

5.5 测定结果的计算和表述

喹啉不溶物中的氢含量 w_H 以质量百分数表示，按公式（2）计算：

$$w_H = 11.9 \frac{(m_6 - m_7) - (m_8 - m_9)}{(m_{10} - m_{11})} \dots\dots\dots (2)$$

式（2）中：

m_6 — 测定后无水高氯酸镁吸收塔（5.4.2）的质量，单位为克；

m_7 — 测定前无水高氯酸镁吸收塔（5.4.1）质量，单位为克；

m_8 — 空白测定后无水高氯酸镁吸收塔（5.4.4）的质量，单位为克；

m_9 — 空白测定前无水高氯酸镁吸收塔（5.4.4）的质量，单位为克；

m_{10} — 带试样的燃烧舟质量（5.4.1），单位为克；

m_{11} — 空燃烧舟的质量（5.4.1），单位为克。

喹啉不溶物中的碳含量 w_C 以质量百分数表示，按公式（3）计算：

$$w_C = 27.29 \frac{(m_{12} - m_{13}) - (m_{14} - m_{15})}{(m_{10} - m_{11})} \dots\dots\dots (3)$$

式（3）中：

m_{10} ， m_{11} 在公式（2）中已经定义；

m_{12} — 测定后第一个氢氧化钠吸收塔的质量，单位为克；

m_{13} — 测定前第一个氢氧化钠吸收塔的质量，单位为克；

m_{14} — 测定后第二个氢氧化钠吸收塔的质量，单位为克；

m_{15} — 测定前第二个氢氧化钠吸收塔的质量，单位为克。

根据 w_C 、 w_H ，按公式（4）计算喹啉不溶物中 C/H 原子比（R）：

$$R = \frac{1.008 \times w_C}{12.011 \times w_H} \dots\dots\dots (4)$$

w_C 、 w_H 、R 的结果以 2 次测定的平均值表示，保留两位小数。

5.6 灰分含量

喹啉不溶物中的灰分含量 w_{ash} 以质量百分数表示, 按公式 (5) 计算:

$$w_{ash} = 100 \frac{(m_{16} - m_{11})}{(m_{10} - m_{11})} \dots\dots\dots (5)$$

式 (5) 中,

m_{10} , m_{11} 在公式 (2) 中已经定义

m_{16} — 测定后燃烧舟和残余灰分的质量 (5.4.3);

结果以 2 次测定的平均值表示, 保留两位有效数字。

6 精密度

6.1 重复性

在同一实验室、用同一台设备、在同样的实验条件下由同一人员在不同的时间对从同一试样中所取的代表性试料进行 2 次测定, 2 次测定结果的差值不能大于 0.31。

6.2 再现性

两个实验室间对从已制备的最终试样中所取的代表性试料进行测定, 测定结果的平均值之差不能大于 0.35。

7 检测报告

检测报告应包含下列信息:

- a) 沥青试样的完整标识;
 - b) 所采用的标准, 如 ISO 12977:1999;
 - c) 按照 4.5 计算和表述的喹啉不溶物含量结果;
 - d) 按照 5.5 计算和表述的喹啉不溶物中的碳和氢含量以及 C/H 原子比;
 - e) 按照 5.6 计算和表述的在 C/H 原子比测定完后依然残留在喹啉不溶物中的灰分量;
 - f) 分离和测定过程中的任何异常情况;
 - e) 本标准未包含的一些操作或本标准备选的操作项。
-