



中华人民共和国国家标准

GB /T 26930.12—201X/ISO 12977 : 1999

原铝生产用炭素材料 煤沥青

第 12 部分：挥发物的测定

Carbonaceous materials used in the production of aluminium —
Coal pitch —Part 12: Determination of volatile matter content

(ISO 12977 : 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 12 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 12977：1999《铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 挥发物的测定》。本部分等同采用 ISO 12977：1999 时，删除了其前言和目录。

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 12 部分：挥发物的测定

1 范围

本部分规定了采用气相色谱法进行甲苯可溶物中挥发性物质的经验测定方法，基于方法的经验特性，严格地遵守操作步骤是必须的。

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 1042 实验室用玻璃器皿 — 单标容量瓶。

ISO 6257 原铝生产用炭素材料 — 电极用沥青 — 取样。

3 术语、定义和符号

3.1 术语和定义

下列术语和定义，适用于本标准。

3.1.1 挥发分含量

在测定条件下，气相色谱从大气压下的沸点到 360℃ 的保留时间中测试到的所有物质的质量百分数。

3.2 符号，上标和下标

3.2.1 符号

A 色层析法峰的面积

a 回归线斜率

B 大气压力下的等效沸点

b 回归线截据

F 通过峰值面积计算原始沥青试样百分含量的转换因子

K_A 硫芴和菲的面积比

K_T 保留时间比

m 混合标准物的质量

R 再现性

R_f 混合标准物 (5.2) 的定量因子

r 重复性

T 色谱峰的保留时间

W_d 试样中硫芴的质量百分数

3.2.2 上标和下标

A、B、C 溶液对应色谱图 A、B、C

d 硫芴

i 第 i 峰

p 菲

pitch 沥青

T 保留时间

tot 谱图中混合标准物的峰面积

0 表示原始沥青试样

' 添加硫芴内标物得到的结果

4 原理

通过气相色谱仪，在确定的条件于具有非极性稳定相的色谱柱上进行混合物中多组分的校准分析，该混合物由煤焦油主要成分的纯物质并带内标组成。

分析结果显示各组分的保留时间和其大气压下的沸点具有良好的线性关系，此外分析还提供了平均相对特征系数，该平均相对特征系数为所选择的标准物质的总质量与色谱总面积的比值和内标物的等效比值之比。

因为选择的内标物硫茛也是正常煤焦油中一种成分，因此在 2 个溶液中进行色谱测定是必要的，一种溶液加内标物，一种不加，这样就可以确保通过与内标物面积比较来计算质量。

可以得到其后的图并计算出校准试验混合物和试样色谱峰所代表的物质的量的相对特征系数。这些数据，连同先前建立各组分的保留时间和其大气压下的沸点之间的线性关系，得到试样的蒸馏曲线或数值表。

大气压下的沸点一直到 360°C 之间各组分百分含量的和可以经过修正计算。

5 试剂

警告：参考试剂供应商提供的安全和健康数据，来获得 5.1、5.2、5.3 所列试剂的安全使用注意事项。

5.1 硫茛：纯度至少 98%。

5.2 混合标准物：由萘、2-甲基萘、蒽、氧茛、茛、菲、荧蒹、芘组成，所有试剂纯度都要在 98% 以上，并且在色谱分析条件下不能含有和硫茛（5.1）发生共析出的任何杂质。

注：混合标准物中各组分的沸点如附录 A 所示。

5.3 甲苯：分析纯。

6 仪器设备

一般实验室设备及以下：

6.1 气相色谱：具有能在 300°C 下操作的热注射器，带放大器的火焰离子化探测器，一套装配好的在 50°C~300°C 范围内加热速度在 1°C/min~10°C/min 之间的毛细管柱。

也可以使用分节的注射器，但如果使用了其它的一些设备，在检测报告中应该注明（见 15）。

6.2 数据工作站：可以处理气相色谱仪给出的保留时间和色谱峰面积等信号。

数据工作站可以配在气相色谱仪上，也可以是一个单独的设备。

6.3 毛细管柱：在气相色谱分析条件下，具有低流失性质的非极性稳定相。

在测定的条件下，当没有向柱体在没有注入样品操作时，基线将保持线性关系并且和包括萘以及芘在内的保持时间不会有明显的偏离。

注 1：典型的毛细管柱 12 到 25 米长，由最小内径 0.53mm 的烧结硅毛细管组成，最小内径的大小应考虑分节注射的量和选择的注射体积。

毛细管柱体里应化学粘结的稳定相，如聚二甲基矽氧烷类。

注 2：其他的稳定相要求具有低流失特性，并且能给出均与的峰，在保留时间和 5.2 所列混合标准物的沸点间其显示出相似的良好线性关系。混合标准物用作校准物质。

6.4 色谱注射器：型号和容量与气相色谱仪的注射系统相似。

注：典型的容量在 1 μL~25 μL 之间。

6.5 容量瓶：符合 ISO 1042 标准要求，容量在 10mL~100mL 之间。

6.6 超声波仪：一般实验室使用的。

注：一般要求功率在 100W~200W 之间，操作频率 40KHZ。

6.7 研钵：由硬材料构成，耐磨损不污染样品。

注：合适的硬材料是玛瑙、碳化钨、碳化硅。

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

7 取样和制样

按 ISO 6257 要求取 5g~10g 有代表性的沥青样品，用研钵将试样磨碎至所有沥青通过试验筛网（6.8）。

8 准备试验溶液

8.1 试验溶液 A - 没加内标

称量约 1g 磨过的试样（7）到 10mL 容量瓶（6.5）中，精确到 0.1mg。

记录称量的样的质量，将甲苯加入到容量瓶中，但不要到刻度线，打开瓶塞。

如果超声波仪（6.6）具有加热功能并能将温度保持在 60℃~70℃，将容量瓶放在超声波仪中在上述温度下超声 20min。

如果超声波仪不能加热保持温度在 60℃~70℃，将容量瓶在 60℃~70℃的水浴中加热 5min，然后放在超声波仪中超声 5min，然后在重复超声过程 3 次以上，使总的超声处理时间达到 20min。

取出容量瓶，冷却至室温，然后往容量瓶中加入甲苯到刻度线，插入瓶塞用手剧烈晃动容量瓶 20s，容量瓶最少平静放置 1h，有可能的话最好放置过夜使不溶的固体物质在分析前沉淀。

避免日光或强光直接照射溶液，在使用前溶液须一直放置在 15℃~30℃ 的环境中，制备好的溶液必须在溶液在 48h 内完成测定。

注：静置有利于减少溶液中不溶物含量，如果不溶物进入注射器注入气相色谱将会沉积堵塞毛细管从而影响设备的性能，在静置过程中要注意防止溶液的挥发损失，可以通过离心或使用不和溶液作用的过滤膜过滤来减少静置的时间。

8.2 试验溶液 B - 加内标

称取约 0.01g 的硫芴到 10mL 容量瓶中，精确到 0.1mg，然后按 8.1 的描述制备溶液，记录下硫芴和所取沥青试样的质量。

9 校准溶液制备 - 溶液 C

称量 0.1g±0.001g 硫芴和混合标准物中各组分约 0.001g 直接到 100mL 的容量瓶（6.5）中，精确到 0.1mg，记录称取得质量，加入足够量的甲苯到容量瓶中，但不要到刻度线。

将容量瓶放入超声波仪中处理直到所有固体颗粒溶解，然后将容量瓶冷却到室温，再用甲苯稀释到刻度线，摇晃容量瓶混匀溶液。

避免日光或强光直接照射溶液，在使用前溶液须一直放置在 15℃~30℃ 的环境中，超过一个月的溶液不能继续使用，需要重新配制。

10 选择色谱分析条件

按照设备说明书选择合适的气相色谱仪、毛细管柱、数据站工作参数已完成后续的分析操作，注意当数据工作站有“最小面积”识别要求时，可能会忽略小的色谱峰，此时要确保设立一个最小的值来稳定得到满意的操作。

设定数据工作站忽略对甲苯峰的识别，只收集那些对后面分析有用的峰。

设定可以使溶液 C（9）中各组分的保留时间和大气压下的沸点保持良好线性关系的色谱初始温度、升温速度和最终温度，如果不知道合适的毛细管柱工作温度条件，就设定初始温度为 60℃、升温速度 5K/min、加热最终温度 300℃。

选择的温度曲线下溶液 C（9）的注入量的确定是要能得到尖锐的对称峰，不会出现明显的前峰和拖尾，或超出色谱检测器或数据站线性检测范围的现象。

如果由于溶液 C 的浓度过高而使得到的峰形变差，这种情况下，不要使注入的体积低于 1 μL，要通过降低溶液 C 的浓度，如稀释来保证注入的体积至少 1 μL。通过增加溶液的体积而不是减少物质的量来降低浓度。

11 校准

11.1 计算平均特征系数

根据 10 确定的程序升温 and 注入量将溶液 C（9）注入产生色谱图 C，用数据工作站上打印出的溶液 C 中各组分峰的面积来计算平均特征系数 R_f ，按公式（1）计算：

$$R_f = \frac{A_{d,c} \times m_{tot,C}}{m_{d,c} \times A_{tot,c}} \dots\dots\dots (1)$$

式（1）中：

$A_{d,c}$ — 硫芴（5.1）的峰面积，单位由数据工作站给出；

$A_{tot,c}$ — 混合标准物（5.2）各峰的总面积，单位由数据工作站给出；

$m_{tot,c}$ — 溶液 C（9）中混合标准物（5.2）的总质量，单位为克；

$m_{d,c}$ — 溶液 C（9）中硫芴（5.1）的质量，单位为克。

11.2 保留时间和沸点关系式的计算

通过线性回归计算谱图 C 中色谱保留时间和混合标准物 (5.2) 在大气压下的沸点 (附录 A) 的关系式。

当没有标准的统计手册作合适的方法参考时, 推荐采用计算机或编程的计算器来进行回归计算。

12 测定

根据 10 确定的程序升温 and 注入量将试验溶液 A (8.1) 和试验溶液 B (8.2) 注入产生色谱图 A 和 B。

13 测定结果的计算和表述

13.1 内标峰面积的校正

通过保留时间来识别色谱图 A 中硫茛和菲的峰, 并利公式 (2) 来计算面积比:

$$K_A = \frac{A_{d,A}}{A_{p,A}} \dots\dots\dots (2)$$

式 (2) 中:

$A_{d,A}$ — 色谱图 A 中硫茛的峰面积, 单位由数据工作站给出;

$A_{p,A}$ — 色谱图 A 中菲的峰面积, 单位由数据工作站给出。

通过保留时间来识别色谱图 B (12) 中硫茛和菲的峰, 通过公式 (3) 计算存在于沥青试样中硫茛的峰面积对总的硫茛峰面积的贡献 $A_{d,0}$:

$$A_{d,0} = K_A A_{p,B} \dots\dots\dots (3)$$

式 (3) 中:

$A_{p,B}$ — 色谱图 B 中菲的峰面积, 单位由数据工作站给出;

通过公式 (4) 计算存在于加内标试样中硫茛的峰面积对总的硫茛峰面积的贡献 $A'_{d,B}$:

$$A'_{d,B} = A_{d,B} - A_{d,0} \dots\dots\dots (4)$$

式 (4) 中:

$A_{d,B}$ — 色谱图 B 中硫茛的峰面积, 单位由数据工作站给出。

13.2 计算各组分质量和累积质量

通过色谱图 B 中每个峰的面积, 包括茛、但不包括硫茛, 和它们在原始沥青试样中的百分含量, 按照公式 (5) 计算系数 F:

$$F = \frac{100 \times m_{d,B} \times R_f}{A'_{d,B} \times m_{pitch}} \dots\dots\dots (5)$$

式 (5) 中:

$m_{d,B}$ — 试验溶液 B (8.2) 中添加硫茛的质量, 单位为克;

R_f — 11.1 中计算出的混合标准物的平均特征系数;

$A'_{d,B}$ — 13.1 计算出的内标试样中硫茛的峰面积对总的硫茛峰面积的贡献;

m_{pitch} — 试验溶液 B (8.2) 中的沥青质量, 单位为克。

通过公式 (6) 计算原始沥青试样中硫茛的百分含量 $w_{d,pitch}$:

$$w_{d,pitch} = \frac{100 \times A_{d,0} \times m_{d,B}}{A'_{d,B} \times m_{p,B}} \dots\dots\dots (6)$$

将结果包含在百分含量表中合适的点上。

通过将每个组分的含量加到一起将上述百分含量表转换成累积百分含量表。

13.3 保留时间校正计算和等效沸点的计算

根据公式 (7) 计算色谱图 C 和色谱图 B 中硫茛峰的保留时间比 K_T :

$$K_T = \frac{T_{d,C}}{T_{d,B}} \dots\dots\dots (7)$$

式 (7) 中:

$T_{d,C}$ — 色谱图 C 中硫芬峰的保留时间, 单位为分钟;

$T_{d,B}$ — 色谱图 B 中硫芬峰的保留时间, 单位为分钟。

将色谱图 B 中每个峰的保留时间乘以 K_i 得到保留时间校正表。用公式 (8) 将这些保留时间换算为大气压下的等效沸点:

$$B_i = aT_i + b \dots\dots\dots (8)$$

式 (8) 中:

B_i — 产生 i 峰组分在大气压下的等效沸点, 单位为摄氏度;

T_i — 色谱图 B 中 i 峰的保留时间, 单位为分钟;

a — 11.2 中线性回归计算出的斜率;

b — 11.2 中线性回归计算出的截据。

13.4 挥发分的计算

将各组分的累积百分含量 (见 13.2) 与对应的等效大气压下的绘成蒸馏表格。

从表上查找 360°C 左右下的温度, 从这些温度和对应的累积百分含量通过线性关系计算得到 360°C 下的馏分的百分含量, 记录该结果为挥发物含量, 保留 2 位有效数值。

14 精密度

14.1 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按照下式计算出的 r :

$$r = 0.168 + 0.054x$$

式中:

x — 同一实验室 2 次测定的挥发物结果平均值, 用质量百分数表示。

14.2 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, 2 次结果的平均值之差不能大于按照下式计算出的 R :

$$R = 0.125 + 0.071X$$

X — 2 个实验室间 4 次测定的挥发物结果平均值, 用质量百分数表示。

15 检测报告

检测报告应包含以下内容:

- a) 试样的完整标识;
- b) 所采用的标准: 如 ISO 12977:1999;
- c) 使用的气相色谱仪 (6.1) 型号和生产商;
- d) 使用的毛细管柱 (6.3) 信息, 包括柱长、稳定相、内径和涂层厚度;
- e) 如果使用了单独的数据工作站 (6.2), 指明数据工作站的型号和生产商;
- f) 峰值的处理参数: 包括峰宽、检测限、漂移和数据工作站设定的最小识别面积, 该面积如果不低于气相色谱仪 (6.1) 数据收集的自动控制限或处理模式;
- g) 按 13.4 计算和表述的挥发物结果;
- h) 测定过程中的任何异常情况;
- i) 本标准没有涉及的操作或被认为可以选择的操作。

附录 A
(资料性附录)
混合标准物的沸点

混合标准物 (5.2) 在大气压下的沸点由表 A.1 给出。

表 A.1、混合标准物在大气压下的沸点

物质	沸点 (°C)
萘	217.96
2-甲基萘	241.05
芴	277.2
芴氧	287.0
芴	297.9
菲	338.4
荧蒽	382.0
芘	393.0

摘自:《煤焦油数据手册》,煤焦油研究协会,英格兰,第二次印刷,1965年
