中华人民共和国国家标准

UDC 669.27:543
.273:546.26

GB 4324.27—84

钨化学分析方法 燃烧-库仑滴定法测定碳量

**Methods for chemical analysis of tungsten
The combustion-coulometric titration method for
the determination of carbon content**

本标准适用于钨中碳量的测定。测定范围：0.0005～0.50%。

本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

试样中碳在高温氧气流中燃烧生成二氧化碳，导入pH9.5左右的高氯酸钡溶液中，所产生的高氯酸使溶液的pH值降低，通以电量一定的脉冲电流进行电解，使溶液的pH值恢复到原来数值。根据电解时消耗的脉冲电流的计数，计算试样中碳的含量。

在燃烧过程中，试样中可能含有少量硫亦氧化生成二氧化硫，经钒酸银除去。

2 试剂与材料

2.1 碳酸钡：粉末，填入阳极池底部。

2.2 氧气净化用材料和试剂：分子筛（变色）；氢氧化钾。

2.3 钒酸银：填充除硫管。

2.4 阴极池溶液：称取100 g结晶高氯酸钡和60ml异丙醇，溶于2000ml水中，贮于磨口瓶内备用。

2.5 阳极池溶液：称取100g结晶高氯酸钡，溶于500ml水中，贮于磨口瓶内备用。

2.6 参考电极池溶液：称取5 g结晶高氯酸钡和3 g氯化钠，溶于100ml水中并滴加5%硝酸银溶液数滴，贮于磨口瓶内备用。

2.7 高氯酸洗液（5%）：用于清洗阴极池。

2.8 瓷管：22mm×17mm×600mm。

2.9 瓷舟：88mm，在1200℃通氧处理10min，取出置于干燥器内冷却备用。

2.10 玻璃毛：填充在除尘器内。

2.11 已知含碳量的钨试样。

2.12 氧气：纯度大于99%。

3 仪器与设备

3.1 管式燃烧炉：碳硅棒加热，双瓷管式，功率不低于3 kW，最高温度可达1300℃。

3.2 气路流程如图1所示。氧气经第一支瓷管燃烧除去碳质，再经氢氧化钾管吸收二氧化碳，变色分子筛吸水，然后进入第二支瓷管燃烧试样，碳经燃烧生成二氧化碳，由氧气带走，经除尘管和除硫管，进入库仑分析仪的吸收杯后放空。

第二支瓷管的进气端连接如图2所示的加样口，以防止在打开瓷管口的密封橡皮塞时，空气进入引起系统空白值的增高和波动。

国家标准局1984-04-12发布　　1985-03-01实施

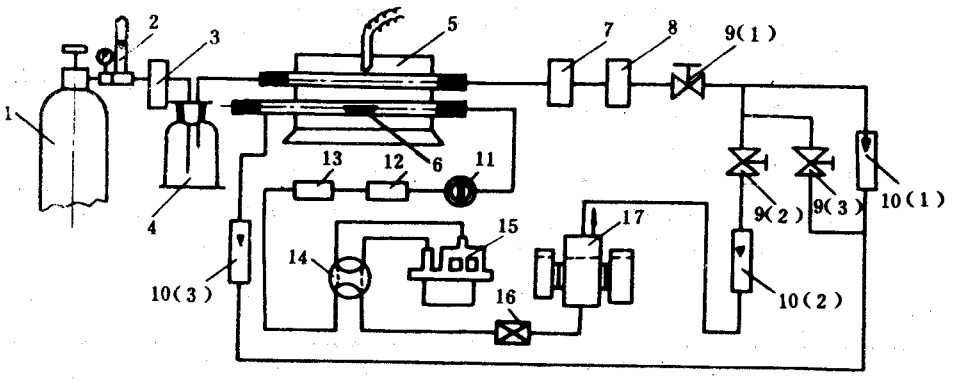

图 1　气路流程示意图

1—氧气瓶；2—调压阀；3—氢氧化钾管；4—贮气瓶（5 L）；5—管式燃烧炉；6—瓷舟；7—氢氧化钾管；8—变色分子筛管；9（1）、9（2）、9（3）—针形阀；10（1）、10（2）、10（3）—流量计；11—二通玻璃活塞；12—除尘器；13—除硫管；14—分流阀；15—分流泵；16—电磁阀；17—吸收电解杯

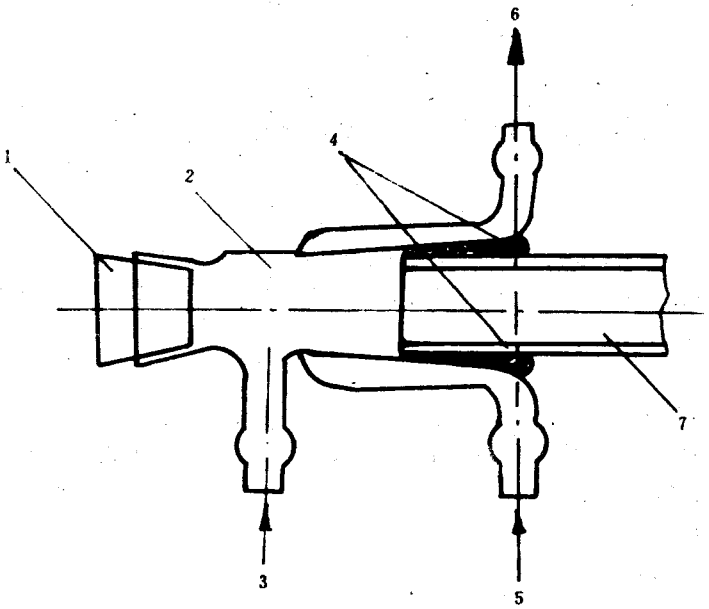

图 2　加样口

1—橡皮塞；2—玻璃加样口；3—氧气进口；4—真空黑蜡；5—冷却水进口；6—冷却水出口；7—瓷管

3.3　自耦调压器：单相0～250 V，3 kW，用以调节炉温。

3.4　电子稳压器：1 kW，用于稳定库仑分析仪的电源电压。

3.5　库仑分析仪：库仑滴定电路示意图如图3。

通入吸收电解杯的脉冲电流是由充放电电路产生的。电路中的充放电电容器充电到一定电压时，与电解电极接通，电容器上的电量以一个电解脉冲电流的形式通过吸收液，其电量相当于0.5×10^{-6}g的碳量。

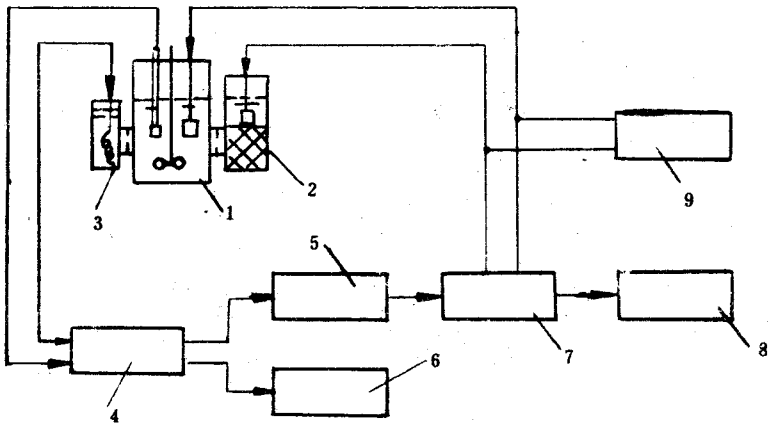

图 3　库仑滴定电路示意图

1—阴极池〔包括搅拌器、玻璃电极、铂电极（阴极）〕；2—阳极池〔铂电极（阳极）〕；3—参考电极池（银-氯化银电极）；4—pH电极；5—控制电路；6—脉冲频率控制电路；7—充放电电路；8—记数显示电路；9—恒流源

4　试样

4.1　块状试样于干净的硬质合金研钵中，粉碎至40～80目。

4.2　粉状试样不需处理，但需保存在带磨口塞的玻璃瓶内，密封或保存于干燥器内。保存时间不超过3个月。

5　分析步骤

5.1　测定数量

分析时应称取三份试样进行测定，测定值应在室内允许差之内，取其平均值。

5.2　试样量

按表1称取试样量，平铺于瓷舟底部。

表 1

碳，%	试样量，g
<0.01	2.000
0.01～<0.05	1.000
0.05～<0.10	0.5000
0.10～0.80	0.2500

5.3　仪器的准备

5.3.1　逐段检查气路各部分的严密性。

5.3.2　置四通分流阀于1：1位置，二通玻璃活塞11为通的位置，打开氧气瓶总阀，调节调压阀（医用）和针形阀9（1）、9（2）、9（3），使氧气总流量为0.8 L/min左右，吸收液上方的保护氧流量为200ml/min，供管式燃烧炉的氧气流量为150ml/min。

5.3.3　接通电源，逐渐调高自耦调压器的电压，使管式燃烧炉炉温逐渐升至1250～1300℃。与此同

时接通库仑分析仪的电源，让仪器稳定工作。

5.4 仪器的校正

5.4.1 仪器运转约1 h后收集1 min内通过吸收液的电解脉冲电流的计数，就是气路系统的本底空白，一般应小于1 个计数而且是稳定的。

5.4.2 调节通入吸收液的脉冲电流的计数频率，使之每次出现的是1 个或2 个脉冲电流。重复多次对pH电路的滴定终点进行校正，使吸收液为pH9.5左右。

5.4.3 用恒电流装置对库仑滴定的电解脉冲电流进行电量校正，使从恒流仪通入吸收杯1 库仑的电量，电解时显示出的脉冲电流的计数在124～128之间，则每个脉冲电流的电量相当于0.5×10^{-6}g碳。

5.4.4 与试样分析相同的步骤测定已知含碳量的钨试样，分析结果应在允许差以内。

5.5 空白试验

随同试样，连续分别测定三个瓷舟的空白值，取其平均值作为分析的空白值，该值应小于10个计数，波动不超过2 个计数。

5.6 测定

5.6.1 关闭二通玻璃活塞11，打开加样口的橡皮塞，将装有试样的瓷舟置于瓷管的口部，用专用的镍铬合金细棒迅速将瓷舟推至瓷管的高温区，立即塞紧橡皮塞。

5.6.2 待流量计10（3）的浮子恢复到原来位置（约1～2 min），试样在氧气流中氧化燃烧完全，碳生成二氧化碳，打开二通玻璃活塞11，按秒表计算吸收时间并开始脉冲电流的计数。

5.6.3 燃烧反应产生的气体由氧气流带走，经除尘、除硫后进入吸收电解杯，进行库仑滴定，3 min后系统恢复到原来的本底空白值，吸收电解完毕，读取数码管显示的脉冲电流的计数。

6 分析结果的计算

按下式计算碳的百分含量：

$$C(\%)=\frac{(A-B)\times0.5\times10^{-6}}{m}\times100$$

式中：A——分析试样时所得电解脉冲电流的计数。

B——分析瓷舟空白值时所得电解脉冲电流的平均计数；

m——试样量，g；

0.5×10^{-6}——每个脉冲电流相当于碳的质量，g。

7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2 所列允许差。

表 2

%

碳　　量	允 许 差	碳　　量	允 许 差
0.0005～<0.0010	0.0003	0.009～<0.015	0.001
0.0010～<0.0030	0.0005	0.015～<0.040	0.002
0.0030～<0.0090	0.0007	0.040～<0.100	0.005
		0.100～0.500	0.010

附加说明：

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由株洲硬质合金厂负责起草。

本标准由株洲硬质合金厂起草。

本标准主要起草人王水法、何克宏。

自本标准实施之日起，原冶金工业部部标准YB 895—77《钨化学分析方法》作废。