

中华人民共和国国家标准

锰铁及高炉锰铁化学分析方法
燃烧中和滴定法测定硫量

UDC 669.15'74
:543.062

GB 7730.9—88

Methods for chemical analysis of ferromanganese
and blast furnace ferromanganese
The combustion-neutralization titration method
for the determination of sulfur content

本标准适用于锰铁及高炉锰铁中硫量的测定。测定范围:0.015%~0.045%。

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

试样在高温下通氧燃烧,使硫全部氧化为二氧化硫,吸收于过氧化氢溶液中,使其成为硫酸,用氢氧化钠标准溶液滴定。

2 试剂及材料

本标准中所用水均为煮沸驱尽二氧化碳并已冷却的蒸馏水。

- 2.1 氧气:纯度大于 99.5%。
- 2.2 高温燃烧管: $\phi \times L$, mm; 20~24×600。
- 2.3 瓷舟:预先在 1 400 °C 的高温燃烧管中通氧灼烧 5 min, 冷却备用。
- 2.4 纯铁:粉状,硫量小于 0.001%。
- 2.5 锡粒:硫量小于 0.001%。
- 2.6 硅胶、活性氧化铝或高氯酸镁。
- 2.7 碱石灰或氢氧化钠(粒状)。
- 2.8 铬酸饱和硫酸:于硫酸(ρ 1.84 g/mL)中加入重铬酸钾或无水铬酸使其饱和,使用其上部澄清溶液。
- 2.9 吸收液:移取 3.5 mL 过氧化氢(30%)用水稀释至 1 000 mL, 混匀。
- 2.10 混合指示剂:称取 0.125 g 甲基红和 0.083 g 次甲基蓝,用无水乙醇溶解并稀释至 100 mL。
- 2.11 氨基磺酸标准溶液:称取约 0.100 0 g(精确至 0.1 mg)预先在真空硫酸干燥器中干燥约 48 h、纯度大于 99.90%的氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)于 300 mL 烧杯中,用 30 mL 水使之完全溶解,移入 500 mL 棕色容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。
- 2.12 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=0.005$ mol/L
 - 2.12.1 配制
称取 0.200 0 g 氢氧化钠溶解于 1 000 mL 水中,加入 1 mL 新配制的氢氧化钡饱和溶液,混匀,隔绝二氧化碳放置 2~3 日,使用时取上部澄清溶液。
 - 2.12.2 标定
移取 20.00 mL 氨基磺酸标准溶液(2.11)于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 水,加入 10 滴溴百里

香酚蓝指示剂(0.1%),立即用氢氧化钠标准溶液(2.12)滴定至溶液由黄色变为蓝色并保持30s不褪色为终点。

2.12.3 计算

用120 mL水按2.12.2中自加入10滴溴百里香酚蓝指示剂(0.1%)起做空白试验。

按公式(1)计算氢氧化钠标准溶液的浓度:

$$c = \frac{1000 \times m \cdot f \times \frac{20}{500}}{97.093 \times (V_1 - V_0)} = \frac{m \cdot f \times 40}{97.093 \times (V_1 - V_0)} \dots\dots\dots (1)$$

式中: *c* —— 氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

m —— 氨基磺酸的称取量, g;

f —— 氨基磺酸的纯度, % (m/m);

*V*₁ —— 标定时所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

*V*₀ —— 标定时空白试验所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

97.093 —— 氨基磺酸的摩尔质量, g/mol。

3 仪器及装置

3.1 定硫装置见图1:

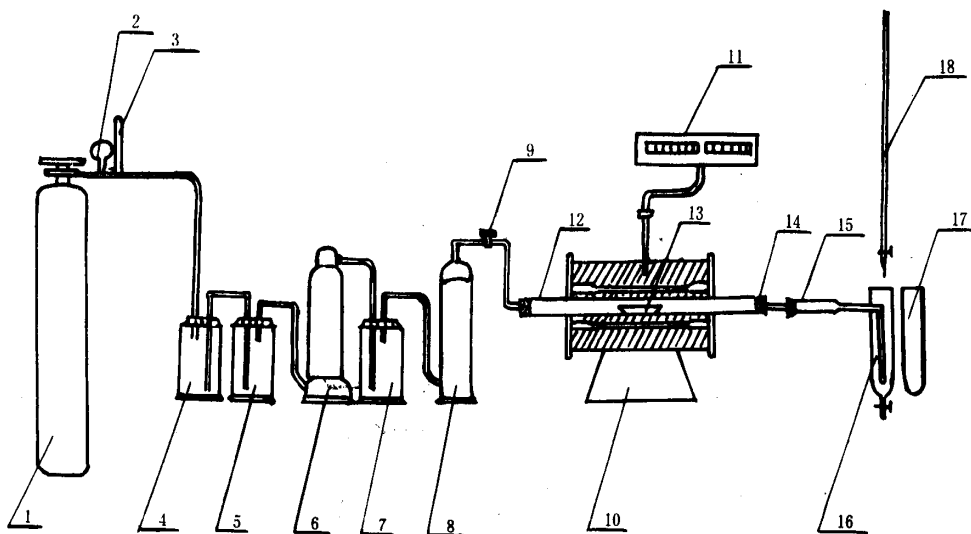


图 1

1—氧气瓶; 2—氧气压力表; 3—流量计; 4—缓冲瓶; 5—洗气瓶,内盛铬酸饱和和硫酸; 6—干燥塔,内盛碱石灰或氢氧化钠(粒状); 7—洗气瓶,内盛硫酸(ρ 1.84 g/mL); 8—干燥塔,内盛硅胶、活性氧化铝; 9—两通活塞; 10—高温燃烧炉(长约300 mm); 11—自动温度控制器(附热电偶),控制炉温在1400~1450℃; 12—高温燃烧管; 13—瓷舟; 14—硅胶塞; 15—干燥管; 16—吸收瓶(不带浮珠); 17—参比液; 18—微量滴定管

3.2 吸收瓶见图2:

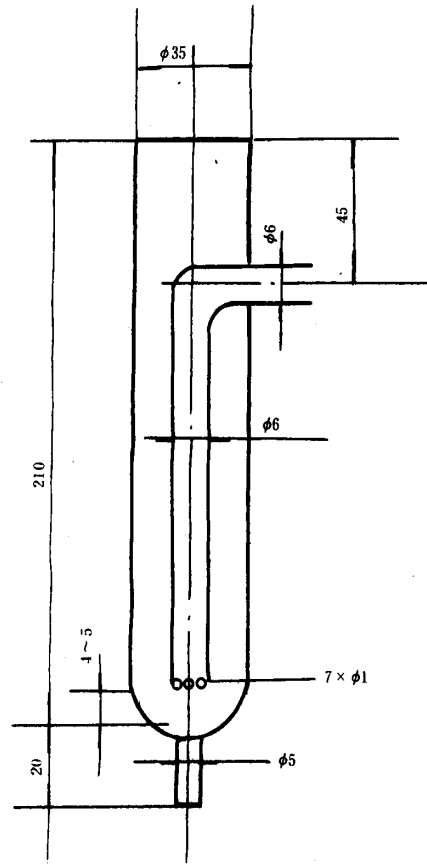


图 2

4 试样

- 4.1 低碳锰铁、中碳锰铁试样应全部通过 0.149 mm 筛孔。
- 4.2 高炉锰铁、高碳锰铁试样应全部通过 0.125 mm 筛孔。

5 分析步骤

5.1 试样量

按表 1 称取试样及加入助熔剂。

表 1

类别	试样量, g	助熔剂加入量, g
低碳锰铁	0.5	不加
中碳锰铁	0.5	不加
高碳锰铁	0.5	1 g 锡粒(2.5)+0.25 g 纯铁(2.4)
高炉锰铁	0.5	1 g 锡粒(2.5)+0.25 g 纯铁(2.4)

5.2 空白试验

将预先盛有 1 g 锡粒(2.5)、0.25 g 纯铁(2.4)的瓷舟(2.3)按 5.3 进行空白试验。

5.3 测定

5.3.1 连接定硫装置各部分并检查气密性,加热高温燃烧管(12)使管内温度升至 1 400~1 450 ℃。

5.3.2 移取 40 mL 吸收液(2.9)于吸收瓶(16)中,加入 5 滴混合指示剂(2.10),以 700~900 mL/min 的流量通氧约 5 min,以赶走溶液中二氧化碳,此时溶液如呈红紫色,则滴加氢氧化钠标准溶液(2.12)至溶液为亮绿色。

5.3.3 将试样(5.1)置于瓷舟(2.3)中,然后推入高温燃烧管(12)的中心高温部位,塞紧硅胶塞(14)(特别注意密封),稍稍通入氧气使吸收液不回流。

5.3.4 以 200 mL/min 的流量通入氧气使试样燃烧 5 min,再以 700~900 mL/min 的氧气流量(入口流量)导入吸收瓶(16),使二氧化硫被吸收,燃烧 10 min 后用氢氧化钠标准溶液(2.12)滴定至溶液由红紫色变为亮绿色,然后以 1 000~1 200 mL/min 的氧气流量由两通活塞(9)控制间歇通氧 5 min,如溶液呈红紫色,继续以氢氧化钠标准溶液(2.12)滴定至亮绿色,停止通氧,用上述吸收液洗涤干燥管(15)及连接部位的管道,导入吸收瓶中,如溶液呈红紫色,则继续以氢氧化钠标准溶液(2.12)滴定至亮绿色为终点。

6 分析结果的计算

按公式(2)计算硫的百分含量:

$$S(\%) = \frac{(V_2 - V_3) \cdot c \times 0.01603}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_2 —— 滴定试样溶液时所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_3 —— 滴定空白试验溶液所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c —— 氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

m_0 —— 试样量, g;

0.01603 —— 1.00 mL 1.000 mol/L 氢氧化钠标准溶液相当于硫的摩尔质量, g/mol。

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 %

硫 量	允许差
0.015~0.025	0.003
>0.025~0.045	0.004

附加说明:

本标准由南京铁合金厂起草。

本标准主要起草人王儒德、贺军。

自本标准实施之日起,原冶金工业部标准 YB 80—65《锰铁及高炉锰铁化学分析方法》作废。

本标准水平等级标记 GB 7730.9—88 I