

中华人民共和国国家标准

钨铁化学分析方法
燃烧中和滴定法测定硫量UDC 669.15'27
:543.062

GB 7731.13—88

Methods for chemical analysis of ferrotungsten
The combustion-neutralization titration method for the
determination of sulfur content

本标准适用于钨铁中硫量的测定。测定范围： $\leq 0.250\%$ 。

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

试样在氧气流中燃烧，将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 ℃ 的高温燃烧管中通氧灼烧 5 min, 冷却备用。
- 2.4 硅胶、活性氧化铝或高氯酸镁。
- 2.5 碱石灰或氢氧化钠：粒状。
- 2.6 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，使用上部澄清液。
- 2.7 吸收液：移取 3.5 mL 过氧化氢(30%)用水稀释至 1 000 mL, 混匀。
- 2.8 混合指示剂：称取 0.125 0 g 甲基红和 0.083 0 g 次甲基蓝，用无水乙醇溶解并稀释至 100 mL。
- 2.9 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。

- 2.10 氢氧化钠标准溶液： $c(\text{NaOH})=0.005 \text{ mol/L}$

2.10.1 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，使用时取上部澄清液。

2.10.2 标定

移取 20.00 mL 氨基磺酸标准溶液(2.9)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(2.10.1)滴定至溶液由黄色变为纯蓝色并保持 30 s 不褪为终点。

- 2.10.3 用 120 mL 水按 2.10.2 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：

$$c = \frac{1000 \times m \cdot f \times \frac{20}{250}}{97.093 \times (V_1 - V_0)} = \frac{m \cdot f \times 80}{97.093 \times (V_1 - V_0)} \dots\dots\dots(1)$$

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：

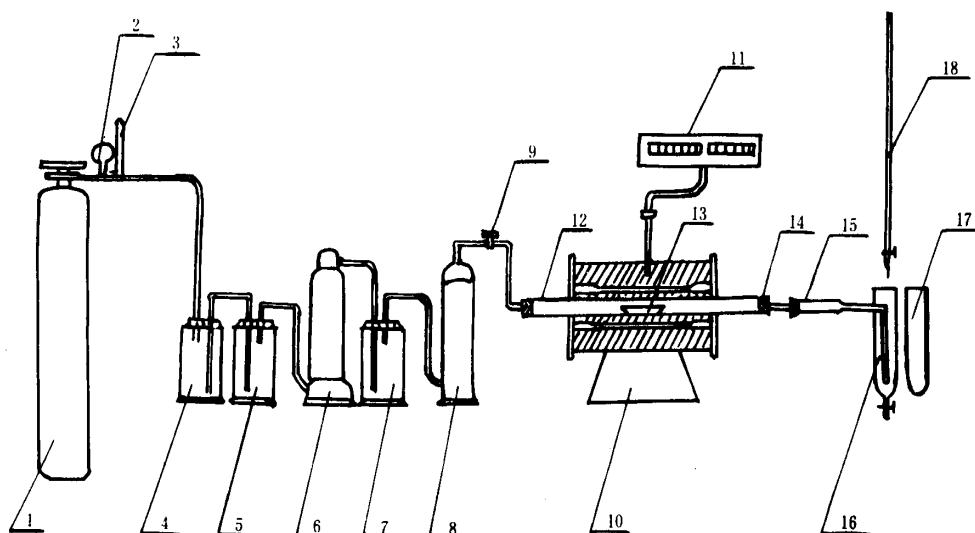


图 1

1—氧气瓶；2—氧压力表；3—流量计；4—缓冲瓶；5—洗气瓶，内盛锡酸饱和硫酸；6—干燥塔，内盛碱石灰或氢氧化钠(粒状)；7—洗气瓶，内盛硫酸($\rho 1.84 \text{ g/mL}$)；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：

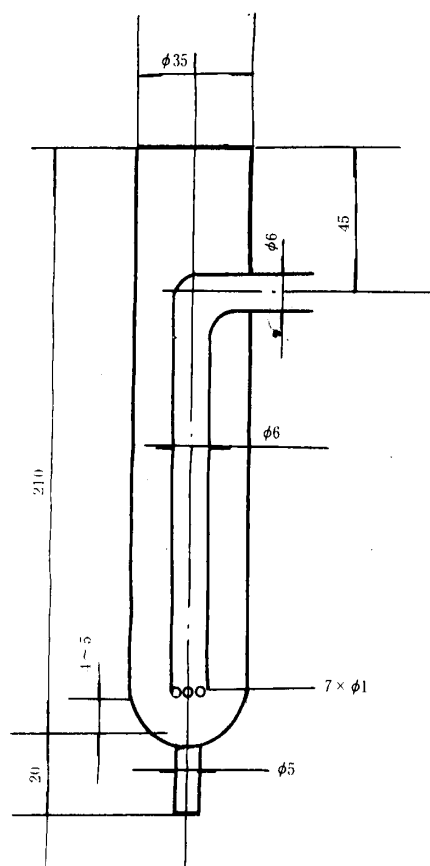


图 2

4 试样

试样应全部通过 0.088 mm 筛孔。

5 分析步骤

5.1 试样量

称取 0.500 0 g 试样。

5.2 测定

5.2.1 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 ℃。

5.2.2 移取 40 mL 吸收液(2.7)于吸收瓶(16)中，加入 5 滴混合指示剂(2.8)，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(2.10)至溶液为亮绿色。

5.2.3 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。

5.2.4 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(2.10)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(2.10)滴定至亮绿色。停止通氧。再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(2.10)滴定至亮

GB 7731.13—88

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:

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

式中: V ——滴定试样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下表所列允许差。

硫 量	允许差
≤ 0.005	0.001
$> 0.005 \sim 0.015$	0.002
$> 0.015 \sim 0.025$	0.003
$> 0.025 \sim 0.045$	0.004
$> 0.045 \sim 0.070$	0.006
$> 0.070 \sim 0.120$	0.008
$> 0.120 \sim 0.250$	0.012

附加说明:

本标准由湖南铁合金厂起草。

本标准主要起草人张玉兰、尹大建。

自本标准实施之日起,原冶金工业部部标准 YB 583—65《钨铁化学分析方法》作废。

本标准水平等级标记 GB 7731.13—88 I