

GB/T 8704.3—1997

前 言

本标准等效采用日本 JISG 1318—1982《钒铁化学分析方法》中 7.2 中和滴定法测定硫量,测定范围: $>0.005\%$ 和 7.5 红外线吸收法测定硫量,测定范围: $>0.001\%$ 。其称样量为 0.5 g~1 g。本标准方法 1 红外线吸收法测定硫量,测定范围: $0.005\% \sim 0.120\%$,方法 2 燃烧中和滴定法测定硫量,测定范围: $\leq 0.120\%$,其称样量为 0.5 g。

本标准的修订将原 GB 8704.3—88 和 GB 8704.4—88《钒铁化学分析方法》红外线吸收法和燃烧中和滴定法合并为 GB/T 8704.3。

本标准 GB/T 8704 第 3 部分,GB/T 8704《钒铁化学分析方法》包括 7 部分:

- GB/T 8704.1 红外线吸收法和气体容量法测定碳量
- GB/T 8704.3 红外线吸收法和燃烧中和滴法测定硫量
- GB/T 8704.5 电位滴定法测定钒量
- GB/T 8704.6 硫酸脱水重量法测定硅量
- GB/T 8704.7 钼蓝光度法测定磷量
- GB/T 8704.8 铬天青 S 光度法和 EDTA 容量法测定铝量
- GB/T 8704.9 高碘酸钾光度法和火焰原子吸收光谱法测定锰量

自本标准实施之日起代替 GB 8704.3—88《钒铁化学分析方法》红外线吸收法测定硫量、GB 8704.4—88《钒铁化学分析方法》燃烧中和滴定法测定硫量。

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由冶金工业部信息标准研究院归口。

本标准由新余钢铁有限责任公司、冶金工业部信息标准研究院、湖南铁合金厂负责起草。

本标准方法 I 主要起草人:尤其伸、刘金华、张水菊、詹昭香。

本标准方法 II 主要起草人:张玉兰、尹大健、张水菊、詹昭香。

本标准 1988 年 2 月 21 日首次发布。

中华人民共和国国家标准

钒铁化学分析方法

红外线吸收法及燃烧中和滴定法

测定硫量

GB/T 8704.3—1997

代替 GB 8704.3~8704.4—88

Methods for chemical analysis of ferrovanadium
The infrared absorption method and the combustion-
neutralization titration method for the determination
of sulfur content

1 范围

本标准适用于钒铁中硫量的测定。

本标准规定了以下两个方法测定钒铁中硫量。

方法 I: 红外线吸收法, 测定范围: 0.005%~0.120%。

方法 II: 燃烧中和滴定法, 测定范围: ≤0.120%。

2 方法 I 红外线吸收法测定硫量

2.1 方法提要

试样于高频感应炉的氧气流中加热燃烧, 生成的二氧化硫由氧气载至红外线分析器的测量室, 二氧化硫吸收某特定波长的红外能, 其吸收能与硫的浓度成正比, 根据检测器接受能量的变化可测得硫量。

2.2 试剂及材料

2.2.1 高氯酸镁: 无水, 粒状。

2.2.2 烧碱石棉: 粒状。

2.2.3 玻璃棉。

2.2.4 钨粒: 硫量小于 0.000 2%, 粒度 0.8 mm~1.4 mm。

2.2.5 锡粒: 硫量小于 0.000 3%, 粒度 0.4 mm~0.8 mm。

2.2.6 纯铁: 纯度大于 99.8%, 硫量小于 0.002%, 粒度 0.8 mm~1.68 mm。

2.2.7 氧气: 纯度大于 99.95%, 其他级别氧气若能获得低而一致的空白时, 也可使用。

2.2.8 动力气源: 氮气、氩气或压缩空气, 其杂质(水和油)含量小于 0.5%。

2.2.9 素质瓷坩埚: 直径×高度, 23 mm×23 mm 或 25 mm×25 mm, 并在高于 1 200℃的高温加热炉中灼烧 4 h 或通氧灼烧至空白值为最低。

2.2.10 坩埚钳。

2.3 仪器及设备

2.3.1 红外线吸收定硫仪(灵敏度为 1×10^{-6}), 其装置如图 1。

国家技术监督局 1997-03-17 批准

1997-09-01 实施

GB/T 8704.3—1997

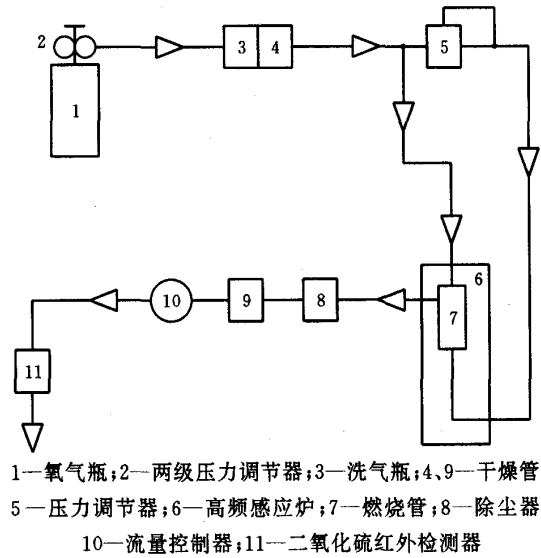


图1 红外线吸收定硫仪装置图

2.3.1.1 洗气瓶(3):内装烧碱石棉(2.2.2)。

2.3.1.2 干燥管(4、9):内装高氯酸镁(2.2.1)。

2.3.2 气源

2.3.2.1 载气系统包括氧气容器、两级压力调节器及保证提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

2.3.2.2 动力气源系统包括动力气(2.2.8)、两级压力调节器及保证提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

2.3.3 高频感应炉

应满足试样熔融温度的要求。

2.3.4 控制系统

2.3.4.1 微处理机系统包括中央处理机、存储器、键盘输入设备、信息中心显示屏、分析结果显示屏及分析结果打印机等。

2.3.4.2 控制功能包括自动装卸坩埚和炉台升降、自动清扫、分析条件选择设置、分析过程的监控和报警中断、分析数据的采集、计算、校正及处理等。

2.3.5 测量系统

主要由微处理机控制的电子天平(感量不大于1.0 mg)、红外线分析器及电子测量元件组成。

2.4 试样

试样应全部通过0.177 mm筛孔。

2.5 分析步骤

2.5.1 试样量

按表1称取试样三份。

表1 试样称取量

硫量, %	试样量, g
≤0.100	0.500
>0.100~0.120	0.200

2.5.2 空白试验

随同试样做空白试验,重复足够次数,记录最小的、比较稳定一致的三次读数,计算平均值并输入到

GB/T 8704.3—1997

仪器中,在测定试样时仪器会自动扣除空白值。

2.5.3 分析准备

调试检查仪器,使仪器处于正常稳定状态,并选用最佳分析条件。

2.5.4 校正试验

2.5.4.1 根据待测试样的含硫量,选择相应的量程或通道,并选择三个同种类型标样(待测试样含硫量应落在所选三个标样含硫量的范围内),依次进行校正,测得结果的波动应在允许差范围内,以确认系统的线性,否则应调节系统的线性。

2.5.4.2 不同量程或通道,应分别测其空白值并校正。当分析条件变化时,应重新测定空白并校正。

2.5.5 测定

2.5.5.1 按待测试样的硫量范围,分别选择仪器的最佳分析条件。

2.5.5.2 将称取的试样(2.5.1)均匀置于三只预先盛有 0.300 g 锡粒(2.2.5)的坩埚(2.2.9)内,再依次均匀覆盖 0.500 g 纯铁(2.2.6)和 1.500 g 钨粒(2.2.4),开始分析并读取分析结果。

三份试样的分析结果应在允许差范围内,否则应补充分析,取三份相接近的结果,求其算术平均值报出。

2.6 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 允许差

%

硫 量	允许差
0.005	0.001
>0.005~0.015	0.002
>0.015~0.025	0.003
>0.025~0.045	0.004
>0.045~0.070	0.006
>0.070~0.120	0.008

3 方法 I 燃烧中和滴定法

3.1 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。

3.2 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。

3.2.1 氧气:纯度大于 99.5%。

3.2.2 高温燃烧管:直径×长度,20 mm×600 mm 或 24 mm×600 mm。

3.2.3 瓷舟:预先在 1 400℃的高温燃烧管中通氧灼烧 5 min,冷却备用。

3.2.4 硅胶、活性氧化铝或高氯酸镁。

3.2.5 碱石灰或氢氧化钠:粒状。

3.2.6 铬酸饱和的硫酸溶液:于硫酸($\rho=1.84$ 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。

3.2.7 吸收液:移取 3.5 mL 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)用水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.2.8 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。

GB/T 8704.3—1997

3.2.9 氨基磺酸标准溶液:称取 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(NH₂SO₃H)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。

3.2.10 氢氧化钠标准溶液:c(NaOH)=0.005 mol/L。

3.2.10.1 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 d~3 d,使用时取上部澄清液。

3.2.10.2 标定

移取 20.00 mL 氨基磺酸标准溶液(3.2.9)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(1 g/L),立即用氢氧化钠标准溶液(3.2.10.1)滴定至溶液由黄色变为纯蓝色并保持 30 s 不褪为终点。

3.2.10.3 用 120 mL 水按 3.2.10.2 中自加入 10 滴溴百里香酚蓝指示剂(1 g/L)起做空白试验。

按公式(1)计算氢氧化钠标准溶液的浓度:

$$c = \frac{1\,000 \times m \cdot f \times \frac{20}{500}}{97.093 \times (V_1 - V_0)} = \frac{m \cdot f \times 40}{97.093 \times (V_1 - V_0)} \dots\dots\dots(1)$$

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);

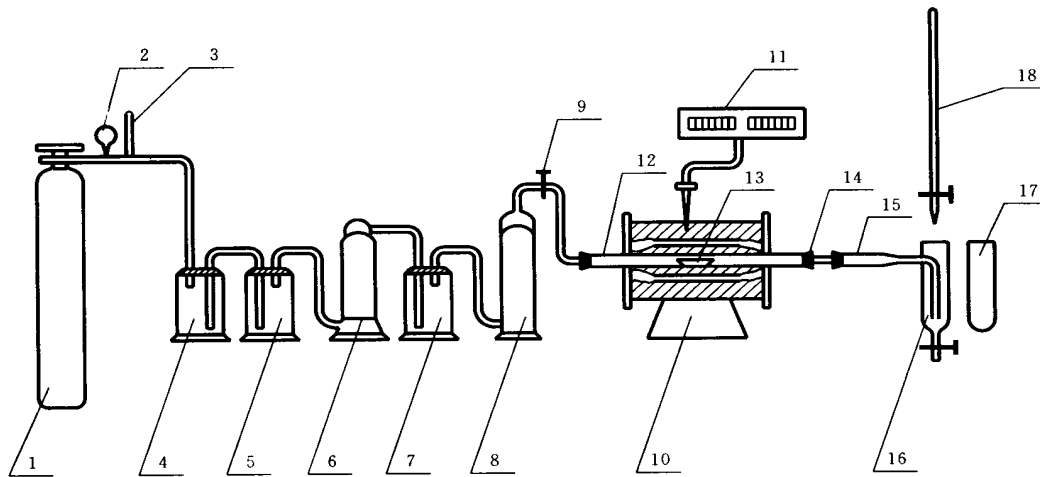
V₁——标定时所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,mL;

V₀——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。

3.3 仪器及装置

3.3.1 定硫装置见图 2:



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(ρ1.84 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 1 400~1 450℃;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

图 2 定硫装置示意图

GB/T 8704.3—1997

3.3.2 吸收瓶见图3。

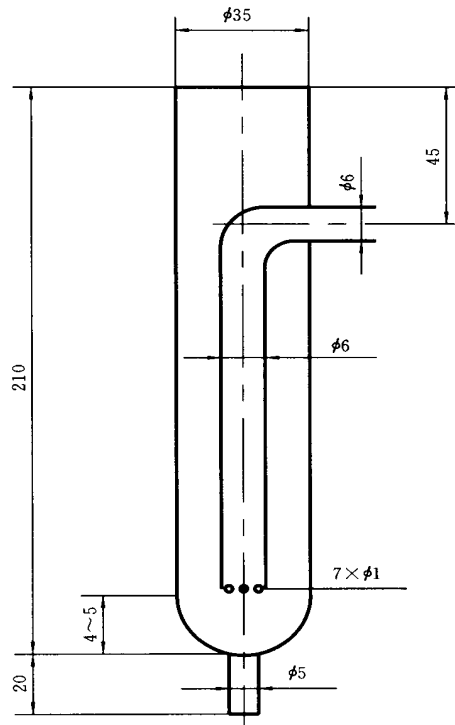


图3 吸收瓶

3.4 试样

试样应全部通过 0.177 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试样量

称取 0.500 0 g 试样。

3.5.2 测定

3.5.2.1 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℃~1 500℃。

3.5.2.2 移取 40 mL 吸收液(3.2.7)于吸收瓶(16)中,加入 5 滴混合指示剂(3.2.8),以 700 mL/min~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,则滴加氢氧化钠溶液(3.2.10)至溶液为亮绿色。

3.5.2.3 将试样(3.5.1)置于瓷舟(3.2.3)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),稍通入氧气使吸收液不回流。

3.5.2.4 以 200 mL/min 的流量通入氧气使试样燃烧 5 min,再以 700 mL/min~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(3.2.10)滴定至溶液由红紫色变为亮绿色,然后以 1 000 mL/min~1 200 mL/min 的氧气流量由两通活塞(9)控制间歇通氧 5 min,如溶液呈紫色,则继续以氢氧化钠标准溶液(3.2.10)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(3.2.10)滴定至亮绿色为终点。

3.6 分析结果的计算

按公式(2)计算硫的百分含量:

GB/T 8704.3—1997

$$S(\%) = \frac{V \cdot c \times 0.016\ 03}{m} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

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——试样量，g；

0.016 03——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。

3.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3 允许差

%

硫 量	允许差
≤0.005	0.001
>0.005~0.015	0.002
>0.015~0.025	0.003
>0.025~0.045	0.004
>0.045~0.070	0.006
>0.070~0.120	0.008