

中华人民共和国国家标准

硼铁化学分析方法 色层分离硫酸钡重量法测定硫量

UDC 669.15781
:543.21
:546.22
GB 3653.5—83

Methods for chemical analysis of ferroboron
The chromatographic separation-barium sulfate
gravimetric method for the determination of sulfur content

本标准适用于硼铁中硫量的测定。测定范围:0.005~0.12%。

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

试样在饱和溴水中用硝酸盐酸混合酸溶解,滴加氢氟酸除硅,加高氯酸冒烟,过滤并保存滤液。残渣经除硅后碱熔,浸出液合并于滤液中,加热蒸发至冒高氯酸烟,加水溶解后过滤,滤液通过活性氧化铝色层柱,除去大部分干扰元素,以稀氢氧化铵洗脱色层柱上的硫酸根,洗脱液以硫酸钡重量法测定硫。

2 试剂与材料

- 2.1 碳酸钠-硼酸混合熔剂:(2+1),优级纯。
- 2.2 硝酸-盐酸混合酸:硝酸(比重 1.42)优级纯与盐酸(比重 1.19)优级纯按等体积混合。
- 2.3 盐酸(1+1)。
- 2.4 盐酸(5+95)。
- 2.5 盐酸(1+20)。
- 2.6 高氯酸(比重 1.67)优级纯。
- 2.7 高氯酸(1+1)。
- 2.8 高氯酸(1+100)。
- 2.9 氢氟酸(比重 1.15)优级纯。
- 2.10 氢氧化铵(比重 0.90)。
- 2.11 氢氧化铵(1M)。
- 2.12 氢氧化铵(0.1M)。
- 2.13 冰乙酸(比重 1.05)优级纯。
- 2.14 溴(99%以上)优级纯。
- 2.15 饱和溴水(用优级纯试剂配制)。
- 2.16 过氧化氢(比重 1.10)优级纯。
- 2.17 乙醇(95%)。
- 2.18 硝酸银溶液(1%)。
- 2.19 硝酸铵溶液(0.5%)。
- 2.20 甲基红乙醇溶液(0.1%)。
- 2.21 氯化钡溶液(10%),经慢速滤纸过滤后备用。

2.22 硫标准溶液:

2.22.1 称取 1.1200 g(预先经 105 °C 烘至恒量的)硫酸钾(优级纯),置于烧杯中,加水溶解后,移入 500 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 ml 相当于 3.00 mg 硫酸钡。

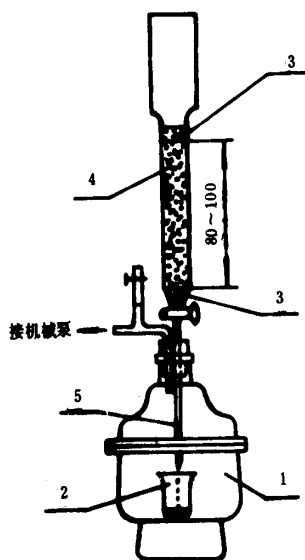
2.22.2 移取 50.00 ml 硫标准溶液(2.22.1),置于 150 ml 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 ml 相当于 1.00 mg 硫酸钡。

2.23 脱脂棉。

2.24 活性氧化铝:粒度小于 80 目的活性氧化铝,先用 1 M 盐酸浸泡数小时,再用清水漂洗数次,每次将经摇动后 10 s 内未沉下来的细粒倾出,沉下来的备用。

3 仪器

3.1 氧化铝色层分离装置(见图)。



1—干燥器;2—烧杯;3—玻璃棉;4—充装氧化铝;5—软塑料管

3.2 色层柱装置:先在柱底放入少量脱脂棉(2.23),再将活性氧化铝(2.24),用少量水转入柱内至 80~100 mm 高度,再于活性氧化铝上端放入少量脱脂棉(2.23),用 50 ml 盐酸(2.5)分二次洗涤通过色层柱,用 30 ml 水分二次洗涤色层柱,弃去洗液,以下按分析步骤第 4.3.7 至 4.3.8 款进行,至烧杯底不出现硫酸钡沉淀即可(否则继续洗涤)。用 20 ml 水和 10~15 ml 盐酸(2.5)通过色层柱(再生)后,即可倒入试液进行色层分离。色层柱经再生后能多次使用。

4 分析步骤

4.1 试样量

按表 1 称取试样量。

表 1

含量范围, %	0.005~0.03	0.03~0.05	0.05~0.10	0.10~0.15
称取试样量, g	5	5	3	2
溴水(2.15), ml	40	40	30	20
溴(2.14), ml	1	1	1	1
硝酸-盐酸 混合酸(2.2), ml	40	40	30	20
高氯酸(2.6), ml	40	40	30	30

4.2 空白试验

随同试样做二份空白试验。取其平均值。

4.3 测定

4.3.1 将试样量置于 500 ml 烧杯中, [含硫 0.005~0.03% 试样加入 5.00 ml 或 10.00 ml 硫标准溶液(2.22.2)] 按表 1 加饱和溴水(2.15)及溴(2.14)静置 10 min, 按表 1 加硝酸-盐酸混合酸(2.2)使其缓慢溶解, 如溶解时反应剧烈, 应立即用冷水或冰水冷却, 待试样溶完后滴加数滴(约 0.5~1 ml, 加入量要一致)氢氟酸(2.9), 再按表 1 加高氯酸(2.6), 加热冒高氯酸烟至杯口后, 移至较低温处, 使高氯酸回流 20~30 min 后, 取下稍冷, 加入 100 ml 温水, 加热溶解盐类, 保温 20 min。

4.3.2 用中速定量滤纸过滤, 并用热盐酸(2.4)洗涤 7~8 次, 再用热水洗 7~8 次, 将滤液保存。

4.3.3 将滤纸和不溶物移入铂坩埚中, 干燥、灰化, 加 2~3 滴高氯酸(2.7)润湿残渣, 加 5 ml 氢氟酸(2.9)蒸发至干, 并继续加热至高氯酸烟全部驱尽为止。

4.3.4 取下冷却加 2 g 混合熔剂(2.1), 置于高温炉中, 由低温 500 °C 开始放入, 再升温至 950 °C 熔融 5 min, 取出稍冷, 用少量盐酸(2.3)浸取, 洗出坩埚后与滤液合并。

4.3.5 加热蒸发至冒高氯酸烟, 回流 10min, 取下稍冷, 加 100ml 温水, 保温 10min, 用慢速定量滤纸过滤, 以高氯酸(2.8)洗涤 7~8 次。

4.3.6 将滤液通过色层柱, 流速控制在 10~15ml/min, 待试液全部通过后, 用 50ml 盐酸(2.5)分二次洗涤烧杯并通过色层柱, 用 30ml 水分二次洗涤色层柱, 弃去滤液。

4.3.7 用 10ml 氢氧化铵(2.11)和 35ml 氢氧化铵(2.12)洗脱色层柱上的硫酸根(流速同上), 将洗脱液收集于 100ml 烧杯中, 加 1 滴甲基红(2.20), 以盐酸(2.3)中和至出现红色不褪并过量 0.5ml(如有氧化铝沉淀需过滤, 用水洗烧杯及滤纸 5~6 次, 滤液蒸发浓缩至约 45ml)。

4.3.8 加入 1ml 冰乙酸(2.13)和 5 滴过氧化氢(2.16)待蓝色完全褪去, 加 10ml 乙醇(2.17), 加热至近沸, 滴加 5ml 氯化钡溶液(2.21)同时搅拌至出现沉淀, 在热处保温 2h 或静置过夜。

4.3.9 用 9cm 慢速滤纸过滤, 用热水将沉淀全部转移至滤纸上(一般需要冲洗 6~7 次, 每次约 2ml), 用硝酸铵溶液(2.19)洗涤滤纸及沉淀至无氯离子(一般需洗 12~13 次, 每次约 2ml), 用硝酸银溶液(2.18)检查。

4.3.10 将沉淀及滤纸移入已恒量的铂坩埚中, 低温灰化后, 在 800 °C 高温炉中灼烧 30min 以上, 取出置于干燥器中, 冷却至室温, 称量, 反复灼烧至恒量。

4.4 校正曲线的绘制

取数份硫标准溶液(相当于 5、10、15、25、35mg 硫酸钡, 或每点取二份相当于 3~40mg 硫酸钡), 置于 100ml 烧杯中, 加入 13.5ml 氢氧化铵(2.11), 用盐酸(2.3)中和并过量 0.5ml, 加水稀释至 45ml, 以下按分析步骤第 4.3.8 至 4.3.10 款进行。以加入的硫量(相当于硫酸钡的理论值, 以毫克计)为横坐标, 以测得的硫酸钡量(毫克)减去理论值所得差值的平均值(即校正值毫克)为纵坐标绘制校正曲线。

注: 在一般情况下, 如果硫酸钡沉淀量控制在 5~30mg, 其测得硫酸钡量的相对误差不超过 1%, 可考虑不必进行校正, 但必须根据每个操作者具体情况而定。

5 分析结果的计算

按下式计算硫的百分含量：

$$S(\%) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100$$

式中： m_1 ——经校正后试样中硫酸钡质量，g；

m_2 ——经校正后随同试样空白的硫酸钡质量，g；

m ——试样量，g；

0.1374——硫酸钡换算为硫的换算因数。

6 允许差

表 2

%

硫 量	允 许 差
0.005~0.020	0.002
>0.020~0.050	0.005
>0.050~0.080	0.008
>0.080~0.120	0.012

附加说明：

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由辽阳铁合金厂负责起草。

本标准由北京钢厂起草。

本标准主要起草人张淑明。