

中华人民共和国国家标准

钢铁及合金化学分析方法 还原蒸馏-次甲基蓝光度法测定硫量

GB 223.67-89

Methods for chemical analysis of iron, steel and alloy
The reducing distillation-methylene blue photometric
method for the determination of sulfur content

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用还原蒸馏-次甲基蓝光度法测定硫量。

本标准适用于生铁、铁粉、碳钢、合金钢、高温合金及精密合金中硫量的测定。测定范围：0.001%~0.030%。

2 方法提要

试样溶于硝酸-盐酸混合酸中，同时加溴使硫氧化成硫酸。试液蒸发驱尽硝酸，以氢碘酸-次磷酸钠为还原剂，在氮气流下加热蒸馏，硫酸被还原成硫化氢，用乙酸锌溶液吸收。然后用N,N-二甲基对苯二胺溶液和三氯化铁溶液使之生成次甲基蓝，于波长667 nm处测量其吸光度。

3 试剂

3.1 溴(99%以上)。

3.2 饱和溴水。

3.3 甲酸。

3.4 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

3.5 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

3.6 氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)。

3.7 氢溴酸(ρ 1.49 g/mL)。

3.8 氮气(99.9%以上)。

3.9 盐酸-硝酸混合酸：盐酸(3.4)、硝酸(3.5)按1+1比例混合。

3.10 氢氧化钾溶液(20%)。

3.11 高锰酸钾-氯化汞溶液：称取5 g氯化汞和2 g高锰酸钾，分别用水溶解并稀释至50 mL，将此二溶液合并混匀后使用。在使用中如发现褪色或出现沉淀，应及时更换。

3.12 还原剂：取500 mL氢碘酸(ρ 1.50 g/mL)，加125 mL冰乙酸与62 g次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)装入提纯蒸馏器中，通氮气并加热至沸，保持微沸状态2 h以上，冷却后使用。加塞避光保存。

3.13 吸收液：称取20 g乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，再加12 g乙酸钠(无水)，溶解后用水稀释至1 L，混匀。

3.14 N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐(PADA)溶液(0.2%)：称取1g PADA，用硫酸(2+5)溶解并稀释至500 mL，混匀。如颜色较深，可加入少量活性炭脱色，过滤后备用。

3.15 三氯化铁溶液(5%):称取2.5 g 三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),加1 mL 盐酸(3.4),用水溶解并稀释至50 mL,混匀。

3.16 硫标准溶液:

3.16.1 称取0.5435 g 预先经105℃烘至恒量的优级纯硫酸钾,用水溶解后,移入1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含100 μg 硫。

3.16.2 移取25.00 mL 硫标准溶液(3.16.1),置于250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含10 μg 硫。

3.16.3 移取25.00 mL 硫标准溶液(3.16.1),置于500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含5 μg 硫。

3.16.4 移取15.00 mL 硫标准溶液(3.16.1),置于500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液1 mL 含3 μg 硫。

4 仪器

4.1 还原蒸馏器装置(见图1)。

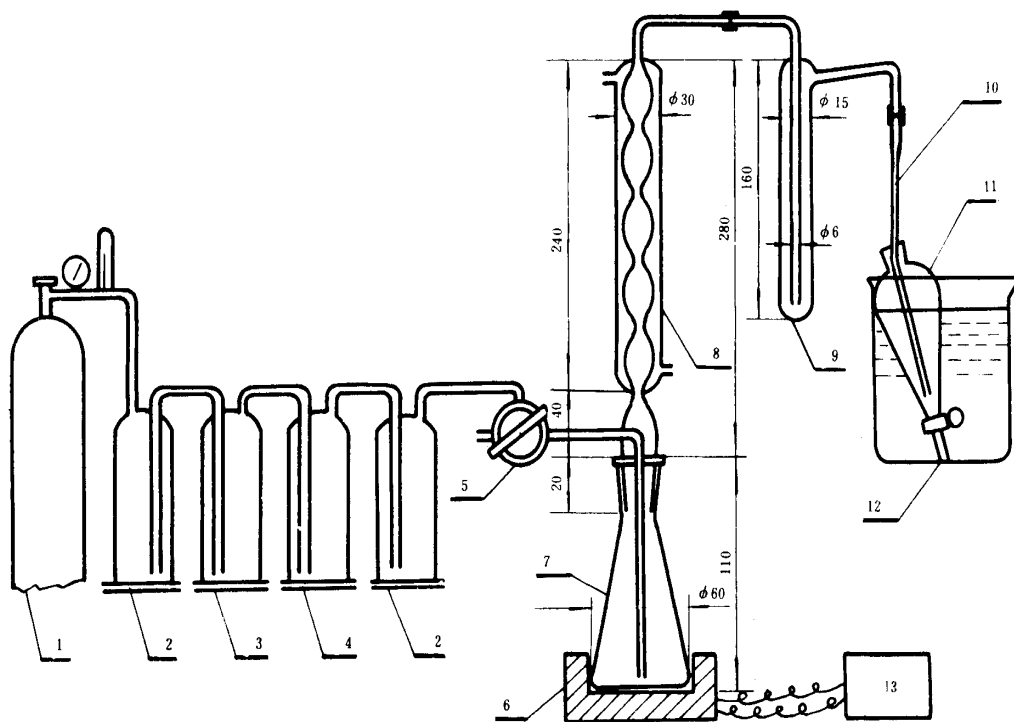


图1 还原蒸馏器装置

1—氯气瓶;2—空瓶;3—高锰酸钾-氯化汞洗瓶;4—氢氧化钾洗瓶;5—三通活塞;6—加热电炉;
7—磨口锥形瓶;8—冷凝器;9—洗气管;10—塑料毛细管(下口内径约1 mm);11—吸收器;
12—冷却水杯;13—调压器

4.2 提纯蒸馏器(见图2)。

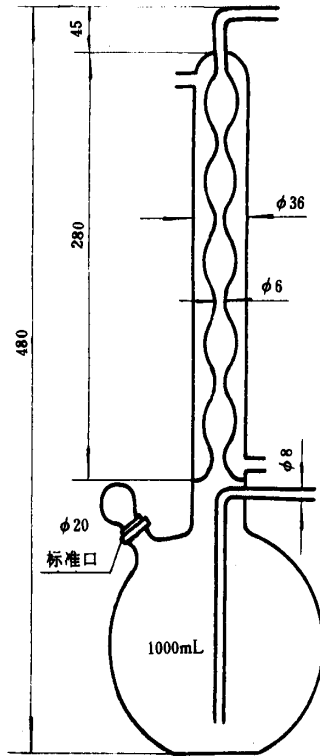


图2 提纯蒸馏器

5 分析步骤

5.1 试样量

称取1.000 0 g 试样。

5.2 空白试验

随同试样做二份空白试验,其吸光度差值不应超过0.020。

5.3 测定

5.3.1 试样溶解

5.3.1.1 一般试样:将试样(5.1)置于150 mL 高型烧杯中,加10 mL 饱和溴水(3.2)及0.5 mL 溴(3.1),加10 mL 盐酸-硝酸混合酸(3.9),盖上表皿,缓慢溶解。如溶样反应剧烈,混合酸应分次加入,或立即用冷水或冰水冷却;溶样时若溴消耗过快(如生铁等高碳样品)应随时补加溴,空白试验也应同样补加。易溶试样也可用硝酸(3.5)代替混合酸(3.9)。

5.3.1.2 难溶试样:可适当改变盐酸、硝酸的比例。含钛、铌或高硅的试样,溶样时可加几滴氢氟酸(3.6)外,其余按5.3.1.1进行。

注:分解难溶试样时也可用氯酸钾(每份0.2 g)代替溴及溴水作氧化剂。用氯酸钾作氧化剂时,试样中若含有硒或超过0.5 mg 的碲,需加入1 mL 氢溴酸(3.7)于低温蒸发至干涸(瓶内不再冒烟为止),冷却后重复处理一次,以消除其干扰。然后加5 mL 盐酸(3.4)。

5.3.1.3 当试样完全溶解(5.3.1.1或5.3.1.2)反应停止后,微热并适当浓缩和充分赶走溴,冷却,移入50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.3.1.4 按表1移取试液,放入100 mL 磨口锥形瓶中,加5 mL 盐酸(3.4),低温蒸发至干,冷却后再加5 mL 盐酸(3.4)、2 mL 甲酸(3.3),低温蒸发至干,冷却。

表 1

含硫量, %	0.001~0.003	>0.003~0.010	>0.010~0.030
分取试液量, mL	15	5	5
标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$	3	5	10
标准溶液加入量, mL	0	0	0
	1.00	0.50	0.50
	2.00	1.00	1.00
	3.00	2.00	2.00
	3.50	3.00	3.00
吸收皿, cm	2	2	1

5.3.2 还原蒸馏

5.3.2.1 仪器在使用前,用20 mL还原剂(3.12)至少蒸馏30 min以洗净仪器,然后测定试剂空白,当空白值稳定以后方可使用(按5.3.2.2进行)。洗气管中的水需要当日更换。每次试验做完以后,用水清洗冷凝器下端。

5.3.2.2 用带塑料管的注射器从提纯蒸馏器中抽取20 mL还原剂(3.12),注入磨口锥形瓶中,将磨口锥形瓶接至还原器的冷凝器下端;冷凝器中通入冷却水;洗气管内装入8 mL水;洗气管支管端接以塑料毛细管,插入一盛有44.00 mL吸收液(3.13)的吸收器(50 mL分液漏斗或容量瓶)中,管嘴浸至近底部;通入氮气(50~60 mL/min),在通氮1~2 min排除空气后,将可调加热电炉移至磨口锥形瓶下,使试液于2 min内达到沸腾,并保持微沸状态由加热起计时30 min,移去电炉,取下塑料毛细管和吸收器。

5.3.3 显色

5.3.3.1 沿塑料毛细管内外壁加入5.00 mL PADA溶液(3.14),将可能粘附在管壁上的硫化锌洗入吸收器中,立即加塞倒置一次,使之混匀,迅速加入1.00 mL三氯化铁溶液(3.15),加塞剧烈振荡30 s,放置5~10 min,移入吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长667 nm处,测量其吸光度。

注:室温在13~27°C之间工作曲线变化不明显。温度过低显色慢,需放置15 min;温度升高吸光度逐渐下降,室温超过27°C应随同试样校正工作曲线。最好将吸收器置于20~25°C水浴中操作。

5.3.3.2 从测得的吸光度(5.3.3.1)中减去随同试样空白溶液吸光度的平均值,从工作曲线上查出显色液中相应的硫量。

5.4 工作曲线的绘制

按表1移取硫标准溶液,分别置于5个100 mL磨口锥形瓶中,于低温电炉上蒸发至干,冷却,以下按5.3.2~5.3.3.1进行。以硫量为横坐标,以减去试剂空白吸光度的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6 分析结果的计算

按下式计算硫的百分含量:

$$S(\%) = \frac{m_1 \cdot V}{m \cdot V_1} \times 100$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的硫量,g;

V ——试液总体积,mL;

V_1 ——分取试液体积,mL;

m ——试样量,g。

7 精密度

本标准的精密度是在1988年,选择7个水平由10个实验室共同试验结果确定的。精密度见表2。

表 2

水平范围, % (m/m)	重复性 r	再现性 R
0.001~0.030	$0.000\ 143\ 1+0.081\ 98m$	$0.000\ 181\ 0+0.127\ 6m$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表中所列精密度函数式计算出的重复性和再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。

附加说明:

本标准由冶金工业部钢铁研究总院技术归口。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准由首钢特殊钢公司和冶金工业部钢铁研究总院起草。

本标准主要起草人福佩禹、柯瑞华。

本标准水平等级标记 GB 223.67—89 I。