



中华人民共和国国家标准

GB/T 5686.7—2008

代替GB/T 5686.7~5686.8—1988、GB/T 7730.8—2000、
GB/T 7730.9—1988、GB/T 8654.10~8654.11—1988

锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硫含量的测定 红外线吸收法 和燃烧中和滴定法

Ferromanganese, ferromanganese-silicon, nitrogen-bearing
ferromanganese and manganese metal—Determination of sulfur
content—Infrared absorption method and combustion-neutralization method

2008-05-13 发布

2008-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰
硫含量的测定 红外线吸收法
和燃烧中和滴定法
GB/T 5686.7—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2008 年 7 月第一版 2008 年 7 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-32261 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本部分是对 GB/T 5686.7—1988《锰硅合金化学分析方法 红外线吸收法测定硫量》、GB/T 5686.8—1988《锰硅合金化学分析方法 燃烧中和滴定法测定硫量》、GB/T 7730.8—2000《锰铁及高炉锰铁化学分析方法 红外线吸收法测定硫量》、GB/T 7730.9—1988《锰铁及高炉锰铁化学分析方法 燃烧中和滴定法测定硫量》、GB/T 8654.10—1988《金属锰化学分析方法 红外线吸收法测定硫量》和 GB/T 8654.11—1988《金属锰化学分析方法 燃烧中和滴定法测定硫量》的整合修订。

本部分代替 GB/T 5686.7—1988、GB/T 5686.8—1988、GB/T 7730.8—2000、GB/T 7730.9—1988、GB/T 8654.10—1988 和 GB/T 8654.11—1988。

本部分与 GB/T 5686.7—1988、GB/T 7730.8—2000 和 GB/T 8654.10—1988 比较,其主要变化如下:

——方法适用范围规定为锰硅合金、锰铁、氮化锰铁和金属锰;

——助熔剂统一采用锡+钨。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:四川川投峨眉铁合金(集团)有限责任公司。

本部分主要起草人:唐华应、方艳、张梅玉。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5686.7—1988;

——GB/T 5686.8—1988;

——GB/T 7730.8—2000;

——GB/T 7730.9—1988;

——GB/T 8654.10—1988;

——GB/T 8654.11—1988。

锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硫含量的测定 红外线吸收法 和燃烧中和滴定法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了红外线吸收法和燃烧中和滴定法测定锰硅合金、锰铁、高炉锰铁、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰中硫含量。

本部分适用于锰硅合金、锰铁、高炉锰铁、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰中硫量的测定。其中红外线吸收法适用于锰硅合金、锰铁、高炉锰铁、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰中 0.005%~0.120% 的硫含量(质量分数)的测定;燃烧中和滴定法适用于锰硅合金、锰铁(含高炉锰铁)和金属锰和电解金属锰中 0.015%~0.120% 的硫含量(质量分数)的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 4010 铁合金化学分析用取样、制样方法

3 方法一:红外线吸收法

3.1 原理

试料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,其吸收能与其浓度成正比,根据检测器接受能量的变化可测得硫量。

3.2 试剂和材料

3.2.1 丙酮,蒸发后的残余物硫量小于 0.000 5%。

3.2.2 高氯酸镁,无水,粒状。

3.2.3 烧碱石棉,粒状。

3.2.4 玻璃棉。

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

3.2.6 锡粒,硫量小于 0.000 3%,粒度 0.4 mm~0.8 mm。必要时应用丙酮(3.2.1)清洗表面。

3.2.7 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,也可以使用。

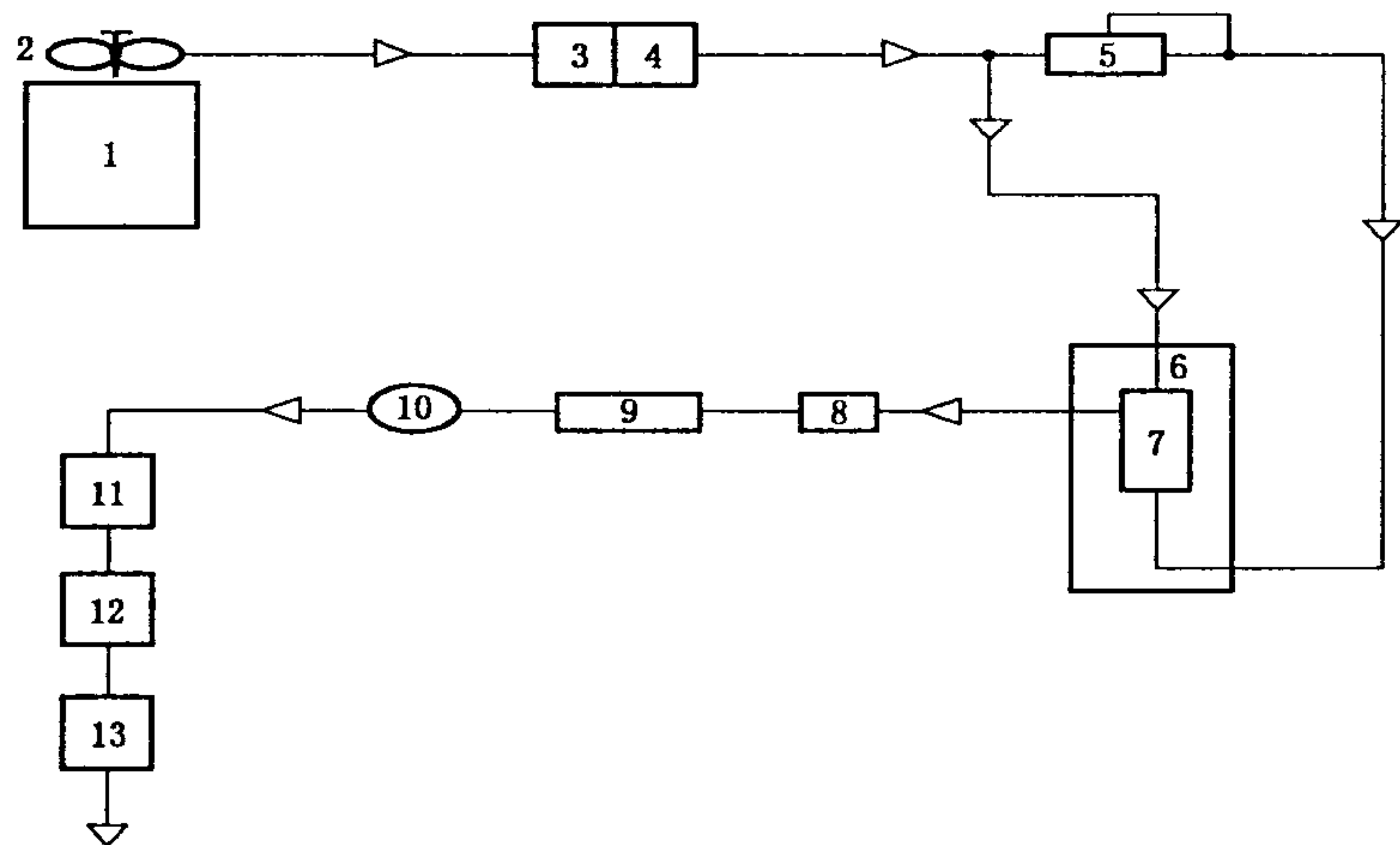
3.2.8 动力气源,氮气或压缩空气,其杂质(水和油)含量小于 0.5%。

3.2.9 坩埚,直径×高 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。

3.2.10 坩埚钳。

3.3 仪器

3.3.1 红外线吸收定硫仪(灵敏度为 0.1×10^{-6}),其装置如图 1。



- 1——氧气瓶；
- 2——二级压力调节器；
- 3——洗气瓶；
- 4,9——干燥管；
- 5——压力调节器；
- 6——高频感应炉；
- 7——燃烧管；
- 8——除尘器；
- 10——流量控制器；
- 11、12、13——二氧化硫红外检测器。

图 1

3.3.1.1 洗气瓶,内装碱石棉(3.2.3)。

3.3.1.2 干燥管,内装高氯酸镁(3.2.2)。

3.3.2 气源

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

3.3.2.2 动力气源系统包括动力气(3.2.8)、两级压力调节器及保证供给合适压力和额定流量的时序控制部分。

3.3.3 高频感应炉

应满足试样熔融温度的要求。

3.3.4 控制系统

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

3.3.4.2 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。

3.3.5 测量系统

主要由微处理机控制的电子天平(感量不大于 0.001 g)、红外线分析器及电子测量元件组成。

3.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。锰硅合金试样应通过 0.125 mm 筛孔,锰铁、高炉锰铁、电解金属锰试样应通过 0.149 mm 筛孔,金属锰试样应通过 0.177 mm 筛孔。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料量

按表 1 称取试料,准确至 0.001 g。

表 1

红外线吸收法硫含量/%	试料量/g
锰硅合金	0.200
锰铁、氮化锰铁	0.200
金属锰	0.500

3.5.2 空白试验

称取 1.800 g 钨粒(3.2.5),置于预先盛有 0.300 g 锡粒(3.2.6)的坩埚(3.2.9)内,按 3.5.5 进行测定。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仪器中,在测定试样时仪器会自动扣除空白值。

3.5.3 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。

3.5.4 校正试验

根据待测试样的含硫量,选相应的量程及通道,并选三个同类型有证标准物质(待测试样含硫量应落在所选三个有证标准物质含硫量的范围内)依次进行校正,确认系统的线性。校正后测定的有证标准物质的结果波动均应在允许差范围内。

3.5.5 测定

称取适量(表 1)试料置于预先盛有 0.300 g 锡粒(3.2.6)的坩埚(3.2.9)内,依次均匀覆盖 1.800 g 钨粒(3.2.5),进行分析测定,分析并读取结果。

3.6 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 %

硫含量(质量分数)	允 许 差
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

4 方法二:燃烧中和滴定法

4.1 原理

试料于高温下通氧燃烧,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。计算出硫的含量。

4.2 试剂和材料

本部分中所用水均为煮沸驱尽二氧化碳并已冷却的蒸馏水。

- 4.2.1 氧气,纯度大于 99.5%。
- 4.2.2 高温燃烧管, (20 mm~24 mm)×600 mm。
- 4.2.3 瓷舟,应预先于 1 400℃管式燃烧管中通氧灼烧 5 min,冷却备用。
- 4.2.4 助熔剂,锡粒、纯铁、五氧化二钒等。助熔剂中含硫量应小于 0.001%。
- 4.2.5 硅胶、活性氧化铝或高氯酸镁。
- 4.2.6 碱石灰或氢氧化钠,粒状。
- 4.2.7 铬酸饱和的硫酸溶液,于硫酸(ρ 1.84 g/mL)中加重铬酸钾或铬酸酐至饱和,使用其上部澄清溶液。
- 4.2.8 吸收液,移取 3.5 mL 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL)用水稀至 1 000 mL,混匀。
- 4.2.9 混合指示剂,称取 0.125 0 g 甲基红和 0.086 0 g 次甲基蓝,用无水乙醇溶解并稀释至 100 mL,混匀。
- 4.2.10 氨基磺酸标准溶液

称取 0.100 0 g 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,加 30 mL 水使之完全溶解,移入 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀至刻度,混匀。

- 4.2.11 氢氧化钠标准滴定溶液, $c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.11.1 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,使用时取其上部澄清溶液。
- 4.2.11.2 标定:移取 20.00 mL 氨基磺酸标准溶液(4.2.10),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 水、10 滴溴百里香酚蓝指示剂(1 g/L),立即用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11.1)滴定至溶液由黄色变为纯蓝色并保持 30 s 不褪色为终点。

用 120 mL 水按 4.2.11.2 中自加入 10 滴溴百里香酚蓝指示剂(1 g/L)起做空白试验。

- 4.2.11.3 计算:按下式(1)计算氢氧化钠标准滴定溶液的浓度

$$c = \frac{40 \times m \times f}{97.093 \times (V - V_0)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

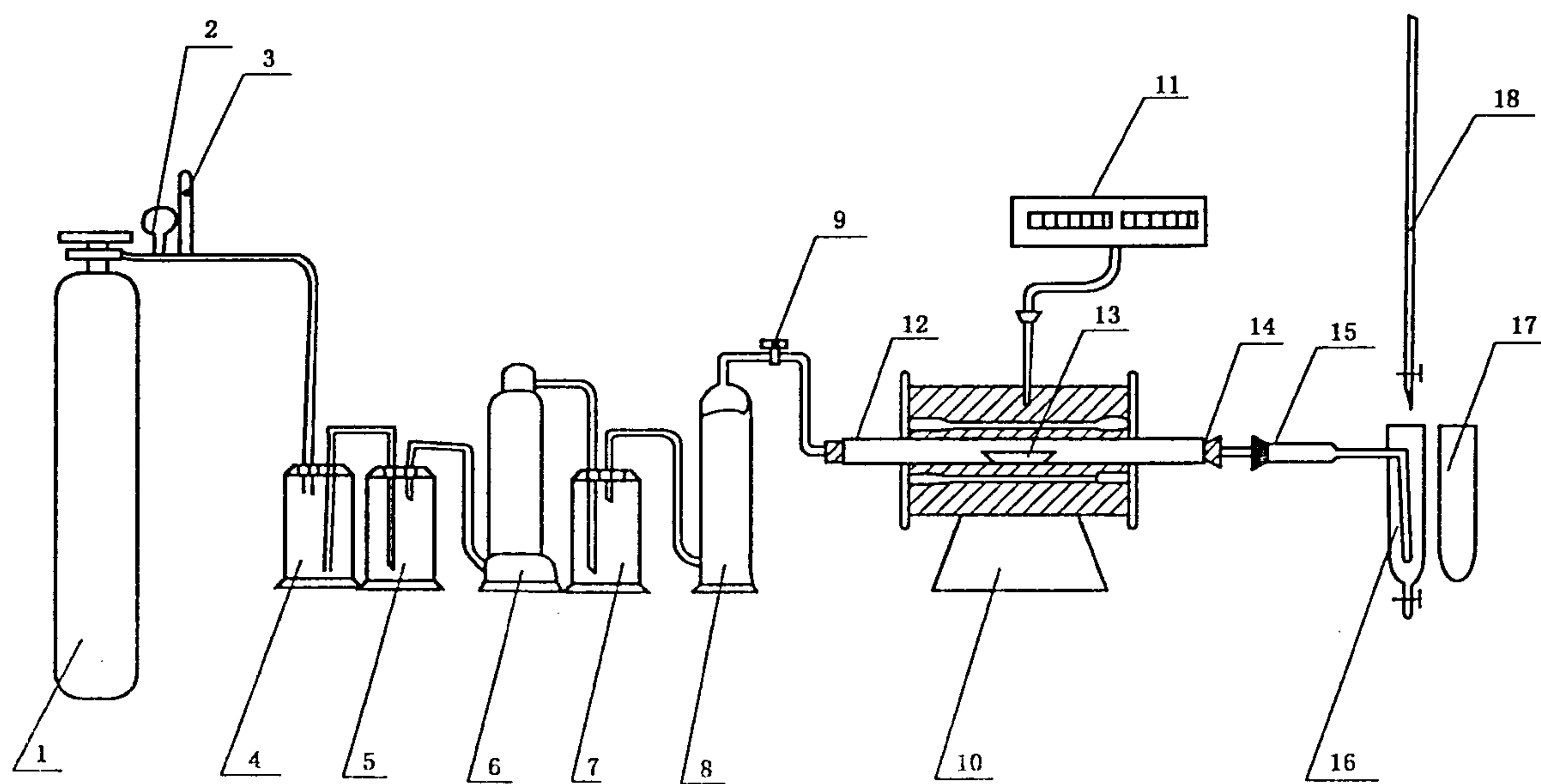
式中:

- c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——氨基磺酸的称取量,单位为克(g);
- f ——氨基磺酸的质量分数;
- V ——标定时所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,当三份的极差不大于 0.10 mL 时取平均值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——标定时试剂空白试验所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

97.093——氨基磺酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 定硫装置见图 2。
- 4.3.2 吸收瓶见图 3。



- 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($\rho 1.84\text{ g/mL}$)；
- 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 $1\,400^{\circ}\text{C}\sim 1\,450^{\circ}\text{C}$ ；
- 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

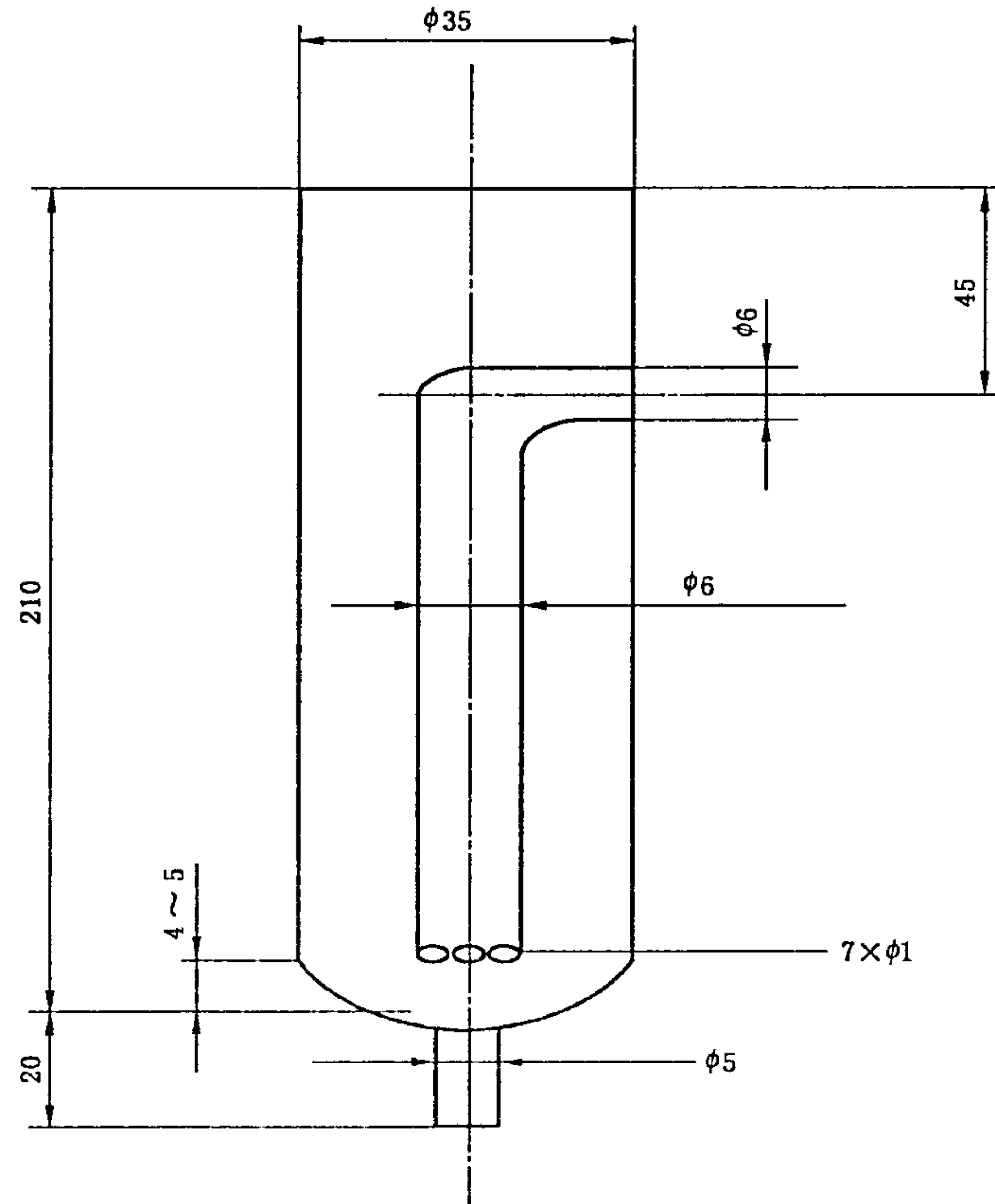


图 3

4.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行取制样。锰硅合金、高炉锰铁试样应通过 0.125 mm 筛孔,中低碳锰铁、电解锰试样应通过 0.149 mm 筛孔,金属锰试样应通过 0.177 mm 筛孔。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料量

称取 0.50 g 试料,准确至 0.001 g,并按表 3 加助熔剂。

表 3

类 别	助熔剂加入量/g
锰硅合金	0.50 g 锡粒或 0.25 g 五氧化二钒
中、低碳锰铁	—
高碳、高炉锰铁	1.00 g 锡粒+0.25 g 纯铁
金属锰	—

4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.3 分析准备

4.5.3.1 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℃。

4.5.3.2 移取 40 mL 吸收液(4.2.8)于吸收瓶(16)中,加入 5 滴混合指示剂(4.2.9),以 700 mL/min~900 mL/min 流量通氧约 5 min,以赶尽溶液中二氧化碳。此时溶液若呈红紫色,则滴加氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)至溶液为亮绿色。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于瓷舟(4.2.3)中,推入高温燃烧管(12)的中心高温部分,立即塞紧硅胶塞(14),特别注意密封,稍稍通入氧气使吸收液不回流。

4.5.4.2 锰硅合金适用:以 200 mL/min 的流量通入氧气使试料燃烧 3 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 后用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定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,如溶液呈红紫色,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)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,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定至亮绿色为终点。

 锰铁适用:以 200 mL/min 的流量通入氧气使试料燃烧 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 后用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定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,如溶液呈红紫色,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)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,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定至亮绿色为终点。

 金属锰适用:立即以 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 后用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定溶液由红色变为亮绿色,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,如溶液呈红紫色,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)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,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.11)滴定至亮绿色为终点。

4.5.5 结果计算

按式(2)计算试样中硫的含量(质量分数):

$$w(S)(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.016\ 03}{m} \times 100 \quad \cdots \cdots (2)$$

式中:

- c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V₁——滴定试料溶液时所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V₂——滴定空白溶液时所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m——试料量,单位为克(g);

0.016 03——1.00 mL 1.000 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液相当于硫的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.6 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

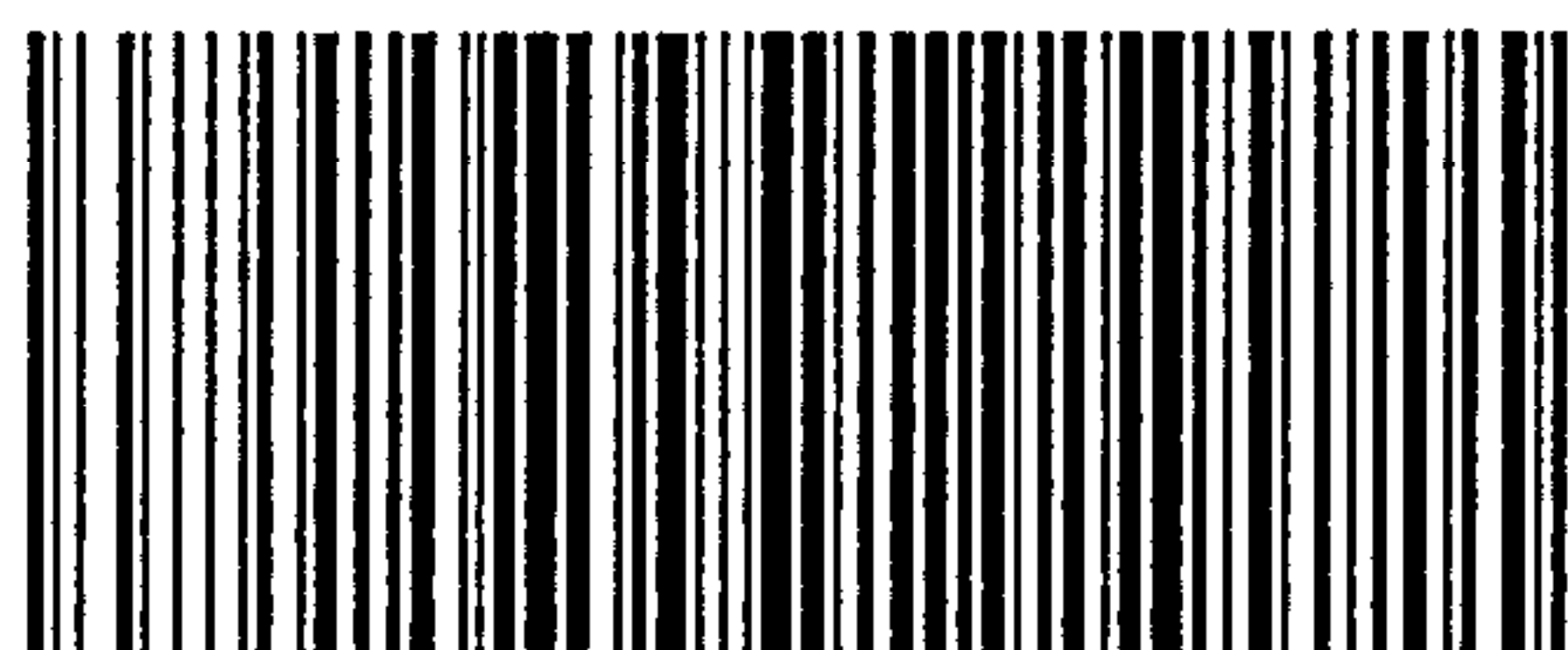
表 4 允许差 %

硫含量(质量分数)	允 许 差
0.015~0.025	0.003
>0.025~0.045	0.004
>0.045~0.070	0.006
>0.070~0.120	0.008

5 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料；
 - b) 遵守本部分规定的程度；
 - c) 分析结果及其表示；
 - d) 测定中观察到的异常现象；
 - e) 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作，或者任选的操作。
-



GB/T 5686.7—2008

版权专有 侵权必究

*

书号：155066 · 1-32261