



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.67—2008/ISO 10701:1994
代替 GB/T 223.67—1989

钢铁及合金 硫含量的测定 次甲基蓝分光光度法

Iron, steel and alloy—Determination of sulfur content—
Methylene blue spectrophotometric method

(ISO 10701:1994, IDT)

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

前 言

GB/T 223 的本部分等同采用 ISO 10701:1994《钢铁及合金 硫含量测定 次甲基蓝分光光度法》。

本部分等同翻译 ISO 10701:1994。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改:

- a) 本“国际标准”一词改为“本部分”;
- b) 用小数点“.”代替为用小数点“,”;
- c) 删除国际标准的前言。

本部分代替 GB/T 223.67—1989《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》,与其相比较,主要做了以下修改:

- 测定范围由 0.001%~0.030%调整为 0.000 3%~0.01%;
- “用溴使硫氧化,并蒸发驱尽硝酸”改为“用高氯酸冒烟氧化,并驱赶硝酸”;
- 试料量由 1.000 0 g 调整为根据含量不同分别为 0.50 g 和 1.0 g;
- 蒸馏和提纯装置有所改动。

本部分的附录 A、附录 B 都是资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢铁标准化技术委员会归口。

本部分主要起草单位:中国钢研科技集团公司。

本部分主要起草人:杨桂香、滕璇。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

GB 223.2(三)—1981、GB 223.67—1989。

钢铁及合金 硫含量的测定

次甲基蓝分光光度法

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

GB/T 223 的本部分规定了次甲基蓝光度法测定钢铁及合金中的硫含量。

本部分适用于钢铁及合金中质量分数为 0.000 3%~0.01% 硫含量的测定。铌、硅、钽和钛对硫的测定有干扰。根据干扰元素的含量,适用范围和试料量由表 1 给出。

表 1

干扰元素的最大允许含量(质量分数)/%				试料量 g	适用范围(质量分数)/%
Nb	Si	Ta	Ti		
0.5	1.0	0.3	1.0	1.0	0.000 3~0.001 0
1.0	2.0	0.6	2.0	0.50	0.001 0~0.010

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 223 的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。

ISO 377-2:1989 样品和锻造钢材试样的选择与制备 第 2 部分:化学成分测定用样品

ISO 385-1:1984 实验室玻璃仪器 滴定管 第 1 部分:基本要求

ISO 648:1977 实验室玻璃仪器 单标线移液管

ISO 1042:1983 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

ISO 3696:1987 分析实验室用水规格及检验方法

ISO 5725:1986 测量方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测量方法的重复性和再现性

3 原理

试料溶解于盐酸-硝酸混合酸中,用高氯酸蒸发至冒白烟,驱赶盐酸和硝酸。用盐酸溶解盐类,以氢碘酸和次磷酸的混合物为还原剂,在氮气流下生成的硫化氢,蒸馏,用乙酸锌溶液吸收。通过与 N,N-二甲基对苯二胺溶液和三价铁溶液作用,生成次甲基蓝。于波长 665 nm 处测量其吸光度。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用硫含量很低的、认可的分析纯试剂和新制备的、ISO 3696 中规定的 2 级水。

4.1 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.2 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL,稀释为 1+15。

4.3 高氯酸, ρ 约 1.54 g/mL。

4.4 氢溴酸, ρ 约 1.48 g/mL。

4.5 盐酸-硝酸混合酸。将 1 体积的盐酸(4.1)和 1 体积的硝酸(ρ 约为 1.40/mL)混合,用前配制。

4.6 还原剂溶液。将 200 mL 氢碘酸[约 57%(质量分数)] 和 50 mL 次磷酸[约 50%(质量分数)]转入提纯装置中(见图 1)。用流速为 100 mL/min 的氮气冲洗 10 min,使酸混匀并排出系统中的空气。打开电热罩,加热至沸腾,然后在氮气流中约为 115°C 的温度下,保持微沸约 120 min。完成提纯后(见 10.3),关掉电热罩。然后将溶液冷却,并保存于棕色瓶中。

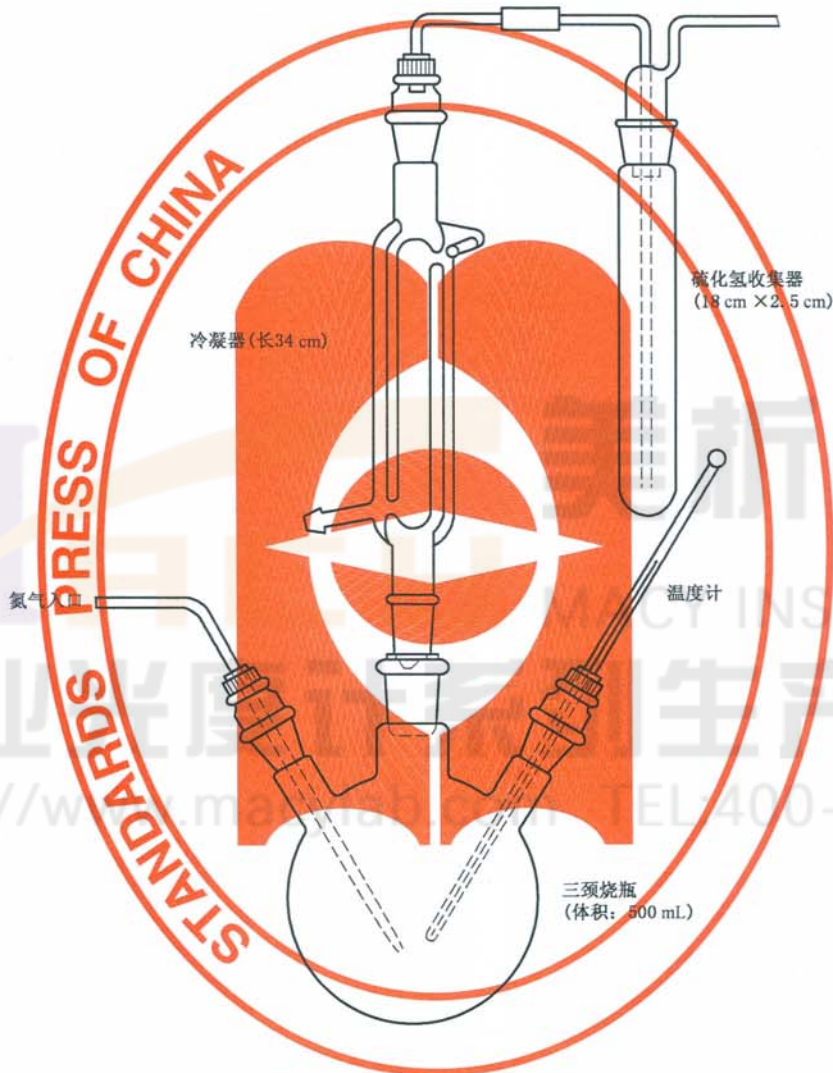


图 1 还原溶液纯化装置图

4.7 吸收溶液。将 5 g 二水合乙酸锌 $[(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O]$ 溶于 400 mL 水中,加入 200 mL 氢氧化钠溶液(30 g/L)和 70 g 氯化铵,然后用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.8 铁溶液, 10 g/L。称取 1.00 g 不含硫的纯铁,转入 300 mL 的烧杯中,加入 20 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL,稀释至 1+1),盖上表面皿,加热溶解,并微沸约 10 min。然后,滴加 2 mL 硝酸(ρ 约 1.40 g/mL),使铁被氧化。煮沸驱赶氮氧化物,冷却至室温。转入 100 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

4.9 三氯化铁溶液。将 1 g 六水合三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)溶于约 40 mL 水中,加入 10 mL 盐酸(4.1),用水稀释至 100 mL,混匀。

4.10 N,N-二甲基对苯二胺溶液,盐酸介质。将 0.5 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 溶于约 100 mL 水中,加入 230 mL 盐酸(4.1),用水稀释至 500 mL,混匀。

4.11 硫标准溶液

4.11.1 硫储备液,每升相当于 1 g 硫。称取预先经 110°C 烘干 2 h、并在干燥器中冷却到室温的硫酸钾 5.435 2 g [纯度 $\geq 99.5\%$ (质量分数)],溶于水中,定量转入 1 000 mL 单标线容量瓶,稀释至刻度,混匀。此储备液 1 mL 含 1 mg 硫。

4.11.2 硫标准溶液 A,每升相当于 10 mg 硫。移取 10.00 mL 硫储备液(4.11.1)置于 1 000 mL 单标线容量瓶中,用水稀释到刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 10 μg 硫。

4.11.3 硫标准溶液 B,每升相当于 1 mg 硫。移取 10 mL 标准溶液(4.11.2)置于 100 mL 单标线容量瓶中,用水稀释到刻度,混匀。用前配制。此溶液 1 mL 含 1 μg 硫。

4.12 氮气。

5 装置

所有玻璃量器均应符合 ISO 385-1,ISO 648 或 ISO 1042 规定的 A 级。

通常使用普通实验室设备及下列仪器:

5.1 还原蒸馏装置

单位为毫米

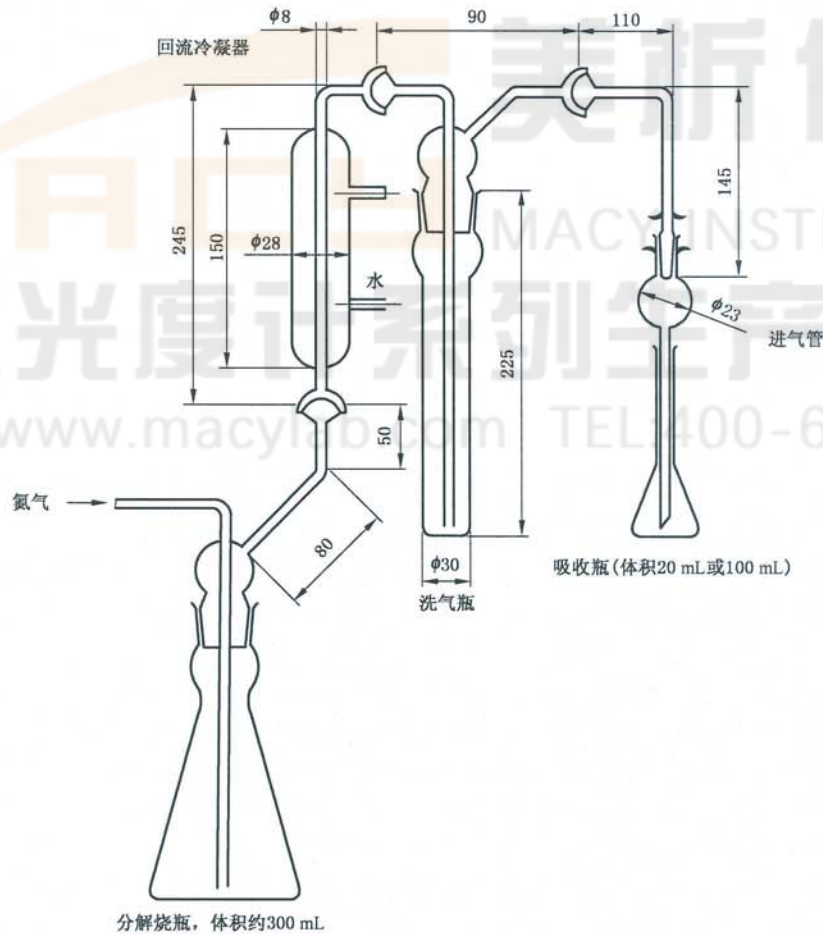


图 2 还原蒸馏装置图

如图 2 所示组装还原蒸馏装置,均使用紧密的磨口玻璃接口。如果该装置第一次使用,或长时间不用,应重复进行空白测试,直到获得稳定的低空白值。

- 5.1.1 分解烧瓶,体积约 300 mL。
- 5.1.2 回流冷凝器,长约 150 mm。
- 5.1.3 洗气瓶,体积约 150 mL。
- 5.1.4 吸收瓶,20 mL 或 100 mL 的单标线容量瓶。
- 5.2 分光光度计,可在 665 nm 波长处测量吸光度。

6 取制样

按 ISO 377-2 或适当的钢铁国家标准取制样。

7 操作步骤

警告:高氯酸蒸气一般在氨、亚硝酸烟雾或有机物存在时,可能引起爆炸。

7.1 试料

按估计的硫含量,称取试样,精确至 1 mg。

- a) 硫含量(质量分数)在 0.000 3%~0.001 0%,试料量约为 1.00 g。
- b) 硫含量(质量分数)在 0.001 0%~0.010%,试料量约为 0.50 g。

7.2 空白试验

按照相同的步骤,使用同样量的所有试剂,随同试料平行做空白试验。推荐:对于硫含量(质量分数)小于 0.001%时,空白值不应超过 0.7 μg 的硫;对于硫含量(质量分数)在 0.001%~0.010%时,空白值不应超过 1.5 μg 的硫。

7.3 测定

7.3.1 试液的制备

7.3.1.1 将试料(7.1)置于分解烧瓶(5.1.1)中,加 15 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.5)。在室温下放置 30 min 后,缓慢加热直到溶解反应停止。

7.3.1.2 用移液管加入 5.0 mL 高氯酸(4.3)和 1.0 mL 铁溶液(4.8),加热蒸发至出现白烟。冷却后,加入 5 mL 盐酸(4.1)。(该步骤可能的修改见 9。)在电热板上约 300℃ 下,再次加热蒸发至冒烟。然后,继续蒸发使高氯酸白烟冒至尽干。

7.3.1.3 取下冷却,加入 10 mL 盐酸(4.1),加热溶解盐类,冷却至室温。

7.3.2 还原蒸馏

加 20 mL 还原剂溶液(4.6)于分解烧瓶(5.1.1)中,并放置 10 min。于洗气瓶中加入 30 mL 水,根据待测的硫含量,按以下规定在吸收容器(5.1.4)中放入适当体积的吸收溶液(4.7):

- a) 硫含量(质量分数)小于 0.001 0%,加入 10 mL 吸收溶液(4.7)于 20 mL 的吸收瓶中。
- b) 硫含量(质量分数)在 0.001 0%~0.010%,加入 50 mL 吸收溶液(4.7)于 100 mL 的吸收瓶中。

冷凝器中通入水,连接装有试液的分解烧瓶(5.1.1),使氮气以 100 mL/min 的流速通入装置,如图 2 所示。将试液加热至 114℃~118℃ 保持 30 min。这通常可以通过设置电热板温度为 250℃ (见 10.2) 来完成。生成的气体由氮载气通过洗气瓶带入吸收瓶中。

7.3.3 显色

7.3.3.1 硫含量(质量分数)小于或等于 0.001 0%

从装置上取下 20 mL 的吸收瓶(5.1.4)和气体导入管。将管内的液滴放入吸收溶液中,用微量移液器从管的上端加入 1.0 mL 盐酸(4.2)冲洗管的内表面,然后用 1 mL 水冲洗。

移去气体导入管,轻轻旋动 20 mL 吸收瓶,在恒温器中 25℃ 下放置 20 min。然后于吸收瓶中(5.1.4)加入 2.0 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液(4.10),轻微振荡。立即加入 0.4 mL 三氯化铁溶液(4.9),激烈振荡 1 min。用水稀释至刻度,混匀。放置 15 min。

7.3.3.2 硫含量(质量分数)在 0.001 0%~0.010%

从装置上取下 100 mL 的吸收瓶(5.1.4)和气体导入管。将管内的液滴放入吸收溶液中,用微量移液器从管的上端加入 1.0 mL 盐酸(4.2)冲洗管的内表面,然后用 1 mL 或 2 mL 水冲洗。

移去气体导入管,轻轻旋动 100 mL 吸收瓶,在恒温器中 25℃下放置 20 min。然后于吸收瓶中(5.1.4)加入 10.0 mL N,N-二甲基对苯二胺溶液(4.10),轻微振荡。立即加入 2.0 mL 三氯化铁溶液(4.9),激烈振荡 1 min。用水稀释到刻度,混匀。放置 15 min。

7.3.4 分光光度测量

以水作参比将分光光度计(5.2)调零后,用 1 cm 的吸收皿,在波长 665 nm 处进行分光光度测定。

7.4 校准曲线的建立

7.4.1 校准溶液的制备

分别将 1.0 mL 铁溶液(4.8)置于 6 个分解烧瓶(5.1.1)中,按表 2 分别加入相应体积的硫标准溶液。然后加入 15 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.5),5.0 mL 高氯酸(4.3),加热蒸发至冒烟。以下按 7.3.1.2 到 7.3.3 进行。

表 2

硫含量(质量分数)/%	硫标准溶液 A(4.11.2)的体积/mL	硫标准溶液 B(4.11.3)的体积/mL	相应硫的质量/μg
小于等于 0.001 0	—	0 ^a	0
	—	1.0	1.0
	—	3.0	3.0
	—	5.0	5.0
	—	7.5	7.5
	—	10.0	10.0
0.001 0~0.010	0 ^a	—	0
	0.5	—	5
	1.0	—	10
	2.0	—	20
	3.0	—	30
	5.0	—	50

^a 零校准溶液。

7.4.2 分光光度测量

以零校准溶液(见表 2)为参比将分光光度计(5.2)调零后,用 1 cm 的吸收皿,在波长 665 nm 处进行分光光度测定。

7.4.3 校准曲线的绘制

以吸光度对硫浓度绘制校准曲线,硫浓度以每 20 mL(见 7.3.3.1)或每 100 mL(见 7.3.3.2)显色液中含硫的质量(μg)表示。

8 结果计算

8.1 计算方法

根据校准曲线(见 7.4.3),将 7.3.4 中测定的显色液(见 7.3.3.1 或 7.3.3.2)的吸光度转化为相应的质量,以硫的质量(μg)表示。

硫含量 w_s ,以质量分数(%)表示,由式(1)给出:

$$w_s = (m_{s,1} - m_{s,0}) \times \frac{1}{10^5} \times \frac{100}{m} = (m_{s,1} - m_{s,0}) \times \frac{1}{10^4 m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$m_{s,0}$ ——空白试液中硫的质量，以微克(μg)表示；

$m_{s,1}$ ——试液中硫的质量，以微克(μg)表示；

m ——试料量，以克(g)表示。

8.2 精密度

本部分精密度试验，以 16 个硫水平，在 11 或 13 个实验室进行，每个实验室对每个水平硫含量测定 3 次(见注 1 和注 2)。

所用试样列于附录 A 中表 A.1。

根据 ISO 5725，对得到的结果进行统计处理。

结果表明，硫含量与实验结果(见注 3)的重复性限(r)和再现性限(R 和 R_w)间呈对数关系，汇总于表 3，数据图示由附录 B 给出。

表 3

硫含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限	
		R	R_w
0.000 3	0.000 08	0.000 17	0.000 11
0.000 5	0.000 11	0.000 23	0.000 14
0.001 0	0.000 17	0.000 37	0.000 21
0.002 0	0.000 27	0.000 60	0.000 31
0.005 0	0.000 47	0.001 11	0.000 51
0.010 0	0.000 72	0.001 71	0.000 74

注 1：3 次测定中的两次测定是在 ISO 5725 规定的重复性条件下进行的，即由同一实验员、用同一仪器、相同的实验条件、同一校准，在最短的时间内进行测定。

注 2：第三次测定由注 1 中的实验员，用同一台仪器，在不同的时间(不同天)，用新的校准进行。

注 3：由第一天所得结果，按 ISO 5725 计算重复性限(r)和再现性限(R)。由第一天所得的第一个结果和第二天所得的结果，计算实验室内的再现性限(R_w)。

9 特殊情况

对于含硒试料，7.3.1 第二段中“冷却后，加入 5 mL 盐酸(4.1)”应改为“冷却后，加入 5 mL 盐酸(4.1)及 5 mL 氢溴酸(4.4)。”

10 操作步骤注释

10.1 由于本方法灵敏度很高，消除硫的污染源非常重要。实际上，提供专门的房间用于这类分析可能更有效。如果测试人员测定出两个试剂空白，则较低的一个通常是正确的。当使用新的经王水仔细清洗的烧瓶时，会观察到虚假的硫污染。

重要的是所有的样品处理过程应该在严格净化的实验室环境(没有硫酸烟及任何含硫或硫化化合物的蒸汽或粉尘)中进行。

为使硫空白值低而且恒定(例如 $x=0.5 \mu\text{g}$, $\sigma=0.15 \mu\text{g}$ 的硫)，选择酸时应该格外小心，但不需要通过蒸馏来进行净化。

10.2 从化学反应角度，硫酸盐还原为硫化氢是一个难于进行的反应。为了确保硫的回收率，应严格控制反应条件。最佳还原温度是 $114^\circ\text{C} \sim 118^\circ\text{C}$ 。如果还原溶液被样品溶液过度稀释，则其沸点降低，还原反应速率略有变缓。在 120°C 以上，酸性混合物有次磷酸分解及磷化氢生成的现象。

电炉所需的温度应通过对加热溶液中插入温度计的预先空白试验来设定。

10.3 为了检验提纯效果,连接含有 10 mL 吸收液(4.7)的硫化氢收集器(见图 1),继续加热 30 min。拆除收集器。按照 7.3.3.1 显色,根据需要选用磨口玻璃塞。加入 8 mL 水混匀,稀释至约 20 mL。放置 15 min。

以水作参比将分光光度计(5.2)调零后,用 1 cm 的吸收皿,在波长 665 nm 处进行分光光度测定。当测定的吸光度值小于 0.055(对应于 1 μg 的硫)时,提纯完成。

11 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意的操作。



附录 A
(资料性附录)
国际合作试验的附加资料

表 3 是 1989 年和 1991 年由 9 个国家的 11 或 13 个实验室对 12 个钢样和 4 个铁样进行国际分析试验的结果得到的。

试验结果在 1990 年 3 月 ISO/TC 17/SC 1 N 839 文件和 1992 年 2 月 ISO/TC 17/SC 1 N 915 文件报出。图示精密度数据见附录 B。

所用试样列于表 A.1。

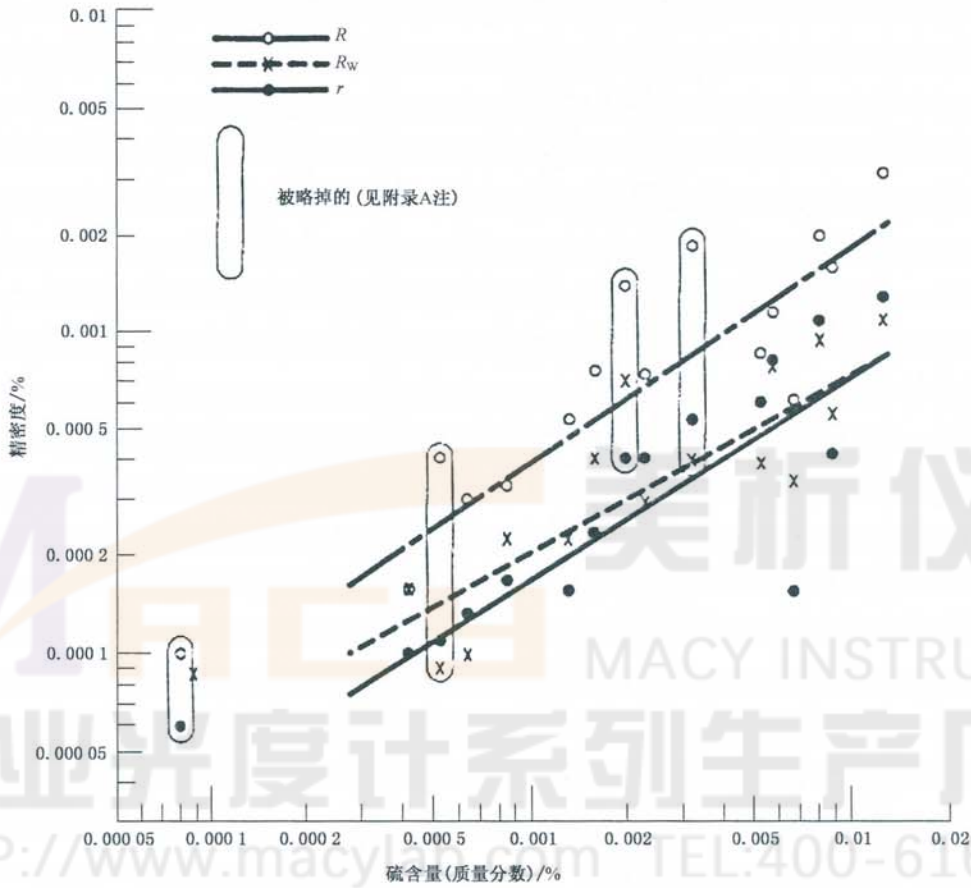
表 A.1

试 样	硫含量(质量分数)/%			精密度数据		
	认可值	测定值		重复性限 r	再现性限	
		$\bar{w}_{s,1}$	$\bar{w}_{s,2}$		R	R_w
1) JSS 002-2(纯铁)	0.000 08	0.000 08	0.000 09	0.000 06	0.000 10	0.000 09
2) JSS 003-2(纯铁)	0.000 4	0.000 42	0.000 42	0.000 10	0.000 16	0.000 16
3) ECRM 096-1(非合金钢)	0.000 9	0.000 84	0.000 84	0.000 17	0.000 32	0.000 23
4) JSS 244-4(非合金钢)	0.001 5	0.001 54	0.001 55	0.000 24	0.000 77	0.000 40
5) JSS 240-8(非合金钢)	0.006 0	0.005 73	0.005 69	0.000 82	0.001 12	0.000 78
6) ECRM 480-1(铸铁)	0.008 6	0.008 17	0.008 19	0.001 07	0.002 03	0.000 95
7) NBS 348a(不锈钢)	0.000 7	0.000 53	0.000 52	0.000 11	0.000 39	0.000 09
8) JSS 654-10(不锈钢)	0.000 7	0.000 64	0.000 62	0.000 13	0.000 29	0.000 10
9) JSS 611-8(高速钢)	0.001 3	0.001 33	0.001 34	0.000 16	0.000 53	0.000 23
10) ECRM 191-1(高硅钢)	0.001 7	0.001 93	0.001 89	0.000 41	0.001 44	0.000 72
11) ECRM 285-1(高合金钢)	0.002 4	0.002 14	0.002 11	0.000 41	0.000 76	0.000 28
12) ECRM 481-1(球墨铸铁)	0.004	0.003 24	0.003 20	0.000 53	0.001 69	0.000 41
13) JSS 650-9(不锈钢)	0.005 3	0.005 38	0.005 40	0.000 62	0.000 87	0.000 39
14) ECRM 235-1(高合金钢)	0.007 2	0.006 81	0.006 80	0.000 16	0.000 63	0.000 33
15) JSS 654-7(不锈钢)	0.009 3	0.009 12	0.009 06	0.000 42	0.001 58	0.000 57
16) NBS 339(含硒不锈钢)	0.013 ^a	0.012 5	0.012 4	0.001 25	0.003 13	0.001 08
$\bar{w}_{s,1}$: 同一天测定数据的平均值。						
$\bar{w}_{s,2}$: 不同天测定数据的平均值。						
^a 试料量 = 0.25 g。						

注：以下四个样品由于以下原因在回归计算中被略掉了：

- 样品 1)(纯铁): 硫含量低于本方法测定下限；
- 样品 7)(不锈钢): 钛含量 2.1%(质量分数)；
- 样品 10)(高硅钢): 硅含量 3.7%(质量分数)；
- 样品 12)(球墨铸铁): 硅含量 2.3%(质量分数)。

附录 B
(资料性附录)
精密度数据图示



$$\lg r = 0.6224 \lg \bar{w}_{s,1} - 1.8955$$

$$\lg R = 0.6756 \lg \bar{w}_{s,1} - 1.4005$$

$$\lg R_w = 0.5467 \lg \bar{w}_{s,2} - 2.0368$$

其中:

$\bar{w}_{s,1}$: 同一天获得的硫含量的平均值,以质量分数表示;

$\bar{w}_{s,2}$: 不同天获得的硫含量的平均值,以质量分数表示。

图 B.1 硫含量(\bar{w}_s)与重复性限(r)及再现性限(R 和 R_w)间的对数关系