



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.83—2009/ISO 13902:1997

钢铁及合金 高硫含量的测定 感应炉燃烧后红外吸收法

Steel and iron—Determination of high sulfur content—
Infrared absorption method after combustion in an induction furnace

(ISO 13902:1997, IDT)

2009-10-30 发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2010-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钢 铁 及 合 金 高 硫 含 量 的 测 定
感 应 炉 燃 烧 后 红 外 吸 收 法
GB/T 223.83—2009/ISO 13902:1997

*

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 16 千 字
2010 年 1 月 第 一 版 2010 年 1 月 第 一 次 印 刷

*

书 号 : 155066 · 1-39498 定 价 16.00 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

本部分等同采用 ISO 13902:1997《钢铁 高硫含量的测定 感应炉燃烧后红外吸收法》。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改:

- “本国际标准”改为“本部分”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除国际标准的前言。

本部分的附录 A、附录 B 和附录 C 都为资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分起草单位:马鞍山钢铁股份有限公司技术中心、钢铁研究总院。

本部分主要起草人:徐汾兰、程坚平、华静、崔秋红、侯江。

钢铁及合金 高硫含量的测定

感应炉燃烧后红外吸收法

1 范围

GB/T 223 的本部分规定了用感应炉燃烧红外吸收法测定钢铁中硫含量的方法。

本方法适用于质量分数为 0.10%~0.35% 硫含量的测定。

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。凡是注日期的引用标准,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修改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 6005 试验筛 金属丝编织网、穿孔板和电成型薄板 筛孔的基本尺寸(GB/T 6005—2008,ISO 565:1990,MOD)

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性和再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(GB/T 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

ISO 5725-3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 3 部分:标准测量方法精度的中间度量

3 原理

试料在纯氧气流中通过高频感应炉,在高温有助熔剂存在的条件下燃烧,将硫转化为二氧化硫。测量氧气流中的二氧化硫的红外吸收光谱。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 氧气,质量分数不小于 99.5%。

当怀疑氧气中存在有机污染物时,应将一个加热到 450 °C 以上的氧化催化剂(氧化铜或铂金)管置于净化系统(参见附录 A)前。

4.2 纯铁,已知(或按 7.4 规定的步骤测定)硫的质量分数小于 0.000 5%。

4.3 合适的溶剂,用于清洗试样表面的油渍或污垢,例如:丙酮。

4.4 无水高氯酸镁[Mg(ClO₄)₂],粒度为 0.7 mm~1.2 mm。

4.5 钨助熔剂,不含硫或已知硫的质量分数小于 0.000 5%。

注 1: 助熔剂粒度大小由所用仪器的类型而定。

4.6 无水硫酸钡,质量分数不小于 99.5%。

使用前于 105 °C~110 °C 干燥 3 h,置于干燥器中冷却。

4.7 惰性瓷珠(碱石棉),用氢氧化钠浸渍,粒度为 0.7 mm~1.2 mm。

5 仪器设备

除非另有说明,分析中仅使用常规的实验室仪器。

满足在高频感应炉内燃烧和后续二氧化硫红外吸收光谱测量的仪器可以从许多生产厂家购买。按照厂家说明书操作仪器。

市售仪器的性能参见附录 A。

5.1 微量天平,精确至 0.001 mg。

5.2 瓷坩埚,能够耐感应炉中的燃烧。

使用前,将坩埚置于通空气或氧气流的电炉中,于 1 100 °C 灼烧 2 h 以上,贮存于干燥器中。

5.3 玻璃纤维过滤器,剪成坩埚直径大小,于 450 °C 灼烧 12 h。

6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。称取试料前应将分析用试样混匀。粉末试样可通过搅拌混匀(见第 9 章)。

7 分析步骤

警告:与燃烧分析有关的危险主要是预烧瓷坩埚和熔融过程中的燃烧。任何时候都要使用坩埚钳,并将用过的坩埚存放在合适的容器中。操作氧气钢瓶应小心。燃烧过程中的氧气应有效地从仪器中清除,因为高浓度的氧气在有限空间内易造成火灾。

7.1 仪器调试

采用装有用氢氧化钠浸渍的惰性瓷珠(烧碱石棉)(4.7)和高氯酸镁(4.4)的管子净化供给的氧气。待机时维持平稳的流速。安装一个玻璃棉过滤器或不锈钢网作为灰尘捕集器。必要时予以清洗和更换。燃烧室、基座柱、过滤器应经常清洁,以除去积存的氧化物。

停机一段时间后开机,应按仪器厂商的推荐,使仪器各部件稳定一段时间。

清洁炉腔和/或更换过滤器,或仪器停用一段时间后,在开始分析前应先燃烧几个与被测样品类型相似的样品,以稳定仪器。

给仪器通氧并调节零点。

如果所用仪器直接给出硫的百分含量,按以下步骤调整每一个校准范围的仪器读数:

选择一个硫含量接近校准系列中最高点的有证参考物质,按 7.4 规定的方法测量有证参考物质的硫含量;

将仪器读数调至标准值。

这种调节应在 7.6 规定的建立校准曲线之前进行,不能代替或修正校准曲线。

7.2 试料

用合适的溶剂(4.3)清洗试样表面油污,用热风吹干。

称取约 0.5 g 试样(见第 9 章),精确至 1 mg,加入 0.5 g±0.001 g 纯铁(4.2)(见注 2)。

注 2: 试料和助熔剂的量取决于所用仪器的类型。

7.3 空白试验

测量前,做两份下述空白试验:

准备一个瓷坩埚(5.2),用镊子将玻璃纤维过滤器(5.3)置于瓷坩埚底部。加入 1.000 g 纯铁(4.2)和 1.5 g±0.1 g 助熔剂(4.5);

按 7.4.2 和 7.4.3 所述方法处理坩埚和所盛材料;

读取空白试验读数,并通过校准曲线(7.6)转换成硫的毫克数;

以两次空白值计算出平均空白值(m_1)(见注3)。

注3: 平均空白值含硫量不得超过0.005 mg, 两次空白值含硫量之差不得超过0.003 mg。如果这些数值异常高, 应调查并消除污染源。

7.4 纯铁(4.2)中的硫含量

7.4.1 按以下步骤测定纯铁(4.2)中的硫含量。

7.4.2 准备两个瓷坩埚(5.2), 用镊子将玻璃纤维过滤器(5.3)置于每个瓷坩埚底部。

7.4.3 于两个瓷坩埚中分别加入0.500 g和1.000 g纯铁(4.2), 各加盖1.5 g±0.1 g助熔剂(4.5)。

7.4.4 按7.5.2和7.5.3所述方法处理坩埚和所盛材料。

7.4.5 由校准曲线(7.6)将测定值转化为硫的毫克数。

7.4.6 加入的0.500 g纯铁的硫量(m_2)可通过从1.000 g纯铁硫测量值(m_4)中减去0.500 g纯铁硫测量值(m_3)得到, 加入的1.000 g纯铁的硫量(m_5)为加入的0.500 g纯铁硫量(m_2)的两倍[见式(1)]。

$$m_5 = 2 \times m_2 = 2 \times (m_4 - m_3) \quad \dots\dots\dots (1)$$

7.5 测量

7.5.1 准备一个瓷坩埚(5.2), 用镊子将玻璃纤维过滤器(5.3)置于瓷坩埚底部。加入试料(7.2)和纯铁(4.2)(见7.2), 覆盖1.5 g±0.1 g助熔剂(4.5)。

7.5.2 将盛有材料的瓷坩埚置于样品基座上, 升至燃烧位置, 锁定系统。按仪器厂商说明书操作感应燃烧炉。

7.5.3 在燃烧和测量程序结束后, 移去并丢弃坩埚, 记录分析读数。

7.6 校准曲线的建立

7.6.1 校准系列的准备

准备8个瓷坩埚(5.2), 用镊子将玻璃纤维过滤器(5.3)置于每个瓷坩埚的底部。

尽可能按表1所示质量用微量天平(5.1)称取硫酸钡(4.6), 精确至0.001 mg。

加入1.000 g纯铁(4.2), 覆盖1.5 g±0.1 g助熔剂(4.5)。

表1 校准系列

硫酸钡(4.6)质量/mg	瓷坩埚中加入的硫质量/mg	试料中硫的质量分数/%
0 ^a	0	0
3.64	0.50	0.10
5.46	0.75	0.15
7.28	1.00	0.20
9.10	1.25	0.25
10.92	1.50	0.30
12.74	1.75	0.35
14.56	2.00	0.40

^a 零点。

7.6.2 测量

按7.5.2和7.5.3所述方法处理坩埚和所盛材料。

7.6.3 校准曲线的绘制

将校准系列每个点的读数减去零点的读数得到净读数。

以校准系列每个点的净读数对相应的硫毫克数作图, 绘制校准曲线。

8 结果计算

8.1 计算方法

用校准曲线将试料的测量读数(见 7.5)转换成硫的毫克数(m_0)。

硫含量以质量分数 w_s 表示,按式(2)计算:

$$w_s = \frac{(m_0 - m_1 + m_2)}{m \times 10^3} \times 100 = \frac{(m_0 - m_1 + m_2)}{10m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_0 ——试料中硫的质量,单位为毫克(mg);

m_1 ——空白试验(7.3)中硫的质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——0.5 g 纯铁(4.2)中硫的质量(见 7.4),单位为毫克(mg);

m ——试料(7.2)的质量,单位为克(g)。

8.2 精密度

本方法的精密度试验由 7 个国家的 18 个实验室,对 8 个水平的硫含量进行测定,每个实验室对每个水平的硫含量进行 3 次测量(见注 4 和注 5)。

注 4: 三次测定中的两次是在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下进行的,即由同一操作员、用相同的仪器、相同的操作条件、同一校准和最短的时间间隔。

注 5: 第三次测定由注 4 中的操作员,在不同时间(不同天),用经重新校准的同一台仪器进行。

所用试样及其所得平均值和精密度结果参见附录 B 中表 B.1。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2 和 ISO 5725-3,对试验结果进行统计处理。

所得数据表明硫含量与试验结果的重复性限(r)和再现性限(R 和 R_w)(见注 6)之间呈对数关系,汇总于表 2 中。数据的图示如图 C.1。

注 6: 由第一天所得两个结果,按 GB/T 6379.2 规定的方法计算重复性限(r)和再现性界限(R)。由第一天所得的第一个结果和第二天所得的结果,按 ISO 5725-3 规定的方法计算实验室内的再现性限(R_w)。

表 2 重复性限和再现性限结果

硫的质量分数/%	重复性限, r	再现性限	
		R	R_w
0.10	0.004 0	0.017 7	0.009 6
0.15	0.005 9	0.018 8	0.011 3
0.20	0.007 8	0.020 0	0.012 6
0.25	0.009 7	0.020 7	0.013 8
0.30	0.011 6	0.021 3	0.015 0
0.35	0.013 4	0.021 9	0.015 9

9 含粉末试样的分析步骤

当分析样品中含有粒径小于 500 μm 的细粉时,应用 GB/T 6005 规定的试验筛(规格为 500 μm)将粗粒和细粉筛分开。称量一定比例的每一组分以得到具有代表性的分析样品,分别测量每一组分的硫含量。

硫含量以质量分数 w_s 表示,按式(3)计算:

$$w_s = \frac{(w_{s,1} \times m_{cf}) + (w_{s,2} \times m_{ff})}{m_{cf} + m_{ff}} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$w_{s,1}$ ——粗组分中硫的质量分数,%;

- $w_{S,2}$ ——细组分中硫的质量分数, %;
- m_{cf} ——试样中粗组分的质量, 单位为克(g);
- m_{ff} ——试样中细组分的质量, 单位为克(g)。

10 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。

附录 A

(资料性附录)

市售高频感应炉和红外碳分析仪的性能特点

A.1 氧气源

氧气源配置有微调阀门和压力表,按照制造厂家的要求,要用压力调节器来控制炉子的氧气压力,通常为 28 kN/m^2 。

A.2 净化单元

包括二氧化碳吸收管中浸渍过氢氧化钠的惰性瓷珠和脱水管中的高氯酸镁。

A.3 流量计

可测量氧气流量为 $0 \text{ L/min} \sim 4 \text{ L/min}$ 。

A.4 高频感应炉

A.4.1 燃烧炉包括感应线圈和高频发生器。炉腔由一石英管(如外径 $30 \text{ mm} \sim 40 \text{ mm}$,内径 $26 \text{ mm} \sim 36 \text{ mm}$,长 $200 \text{ mm} \sim 220 \text{ mm}$)构成,可内置于感应线圈中,石英管顶部和底部的金属板,通过 O 型圈将管子密封。

气体流入和流出经过金属板。

A.4.2 高频发生器的表观功率通常为 $1.5 \text{ kVA} \sim 2.5 \text{ kVA}$,但不同厂家使用的频率可能不同,频率为 $2 \text{ MHz} \sim 6 \text{ MHz}$ 、 15 MHz 和 20 MHz 均使用过,高频发生器向环绕石英管周围的感应线圈供电,发生器通常用空气冷却。

A.4.3 将盛有试料、溶剂和助熔剂的坩埚置于基座杆上,基座杆被精确定位,以使其升起后,坩埚内的金属恰好位于感应线圈内,以便供电时有效耦合。

A.4.4 耦合程度取决于感应线圈直径、圈数、炉腔几何尺寸和高频发生器功率。这些参数由仪器厂家确定。

A.4.5 燃烧过程所达到的温度部分取决于 A.4.4 中的参数,但也取决于坩埚内金属的特性、试料的形状和质量,这些参数可由操作者在一定范围内选择。

A.5 灰尘收集器

用于收集来自炉子氧气流中的金属氧化物粉尘。

A.6 红外气体分析仪

A.6.1 对于大多数仪器,燃烧气体产物被流量恒定的氧气流载至分析系统。气体流经红外池,如 Luft 型,测量二氧化硫对红外辐射的吸收,并对预定时间段进行积分。信号被放大并转换成硫浓度百分浓度的数值。

A.6.2 有些分析仪用控制压力方式将燃烧产物收集在一定体积的氧气中,分析混合物中的二氧化硫。

A.6.3 电子控制装置通常用来调节仪器零点,补偿空白,调整校准曲线的斜率和校正非线性响应。分析仪通常能够输入标样或试料质量从而对读数进行自动校正。仪器还可以配备一体化的自动天平,用于称量坩埚、试料,并将质量数值传送到计算机。

附录 B
(资料性附录)
国际合作试验的附加信息

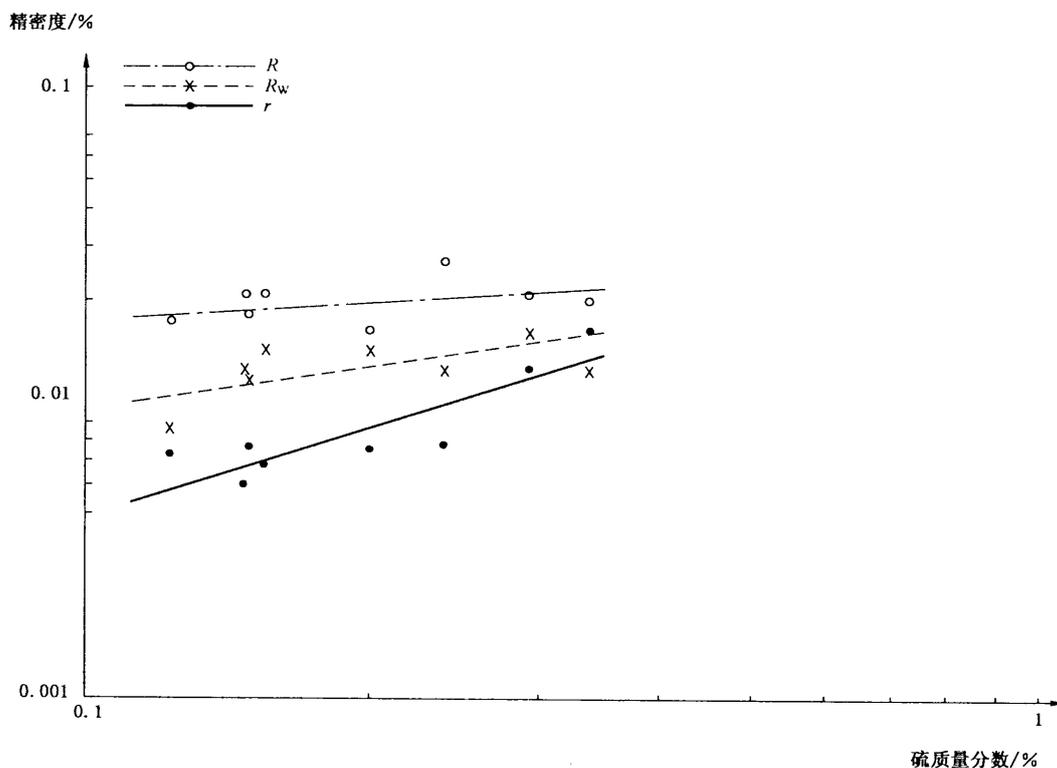
表 2 是 1993 年国际分析试验的结果,7 个国家的 18 家实验室对 3 个钢样和 5 个铁样进行了分析试验。

1994 年 3 月 ISO/TC 17/SC 1 N 1035 文件报告了试验结果。精密度数据的图示由附录 C 给出。所用试样和得到的平均结果列于表 B.1。

表 B.1 实验室试验结果

样 品	硫质量分数/%			精密度数据		
	标准值	测定值		重复性限 r	再现性限	
		$\bar{w}_{s,1}$	$\bar{w}_{s,2}$		R	R_w
ACS 2(铸铁)	0.125	0.122	0.120	0.006 3	0.017	0.007 7
ECRM 489-1(铸铁)	0.155	0.153	0.153	0.005 7	0.021	0.014
ECRM 485-2(铸铁)	0.165	0.147	0.146	0.006 6	0.018	0.011
ECRM 486-1(铸铁)	0.168 ^a	0.146	0.146	0.005 0	0.021	0.012
SWEDEN STEEL(不锈钢)	0.19 ^a	0.199	0.200	0.006 6	0.016	0.014
ECRM 484-1(铸铁)	0.230	0.238	0.239	0.006 8	0.027	0.012
JSS S26(非合金钢)	0.304	0.291	0.290	0.012	0.021	0.016
ECRM 085-1(非合金钢)	0.336	0.336	0.338	0.016	0.020	0.012
$\bar{w}_{s,1}$: 一天内的平均值。 $\bar{w}_{s,2}$: 不同天的平均值。						
^a 非认可值。						

附录 C
(资料性附录)
精密度数据的图示



$$\lg r = 0.9514 \lg \bar{w}_{s,1} - 1.441 \quad \text{..... (C.1)}$$

$$\lg R_w = 0.3928 \lg \bar{w}_{s,2} - 1.624 \quad \text{..... (C.2)}$$

$$\lg R = 0.1777 \lg \bar{w}_{s,1} - 1.574 \quad \text{..... (C.3)}$$

式中:

$\bar{w}_{s,1}$ ——一天内所得硫含量的平均值,以质量分数表示,%;

$\bar{w}_{s,2}$ ——不同天所得硫含量的平均值,以质量分数表示,%。

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



GB/T 223.83-2009

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-39498

定价: 16.00 元