中华人民共和国国家标准

# 钨化学分析方法 燃烧-电导法测定硫量

UDC 669.27:543
.273:546.22

GB 4324.23—84

**Methods for chemical analysis of tungsten
The combustion-conductometric titration method
for the determination of suphur content**

本标准适用于钨粉、钨条、三氧化钨、钨酸、仲钨酸铵中硫量的测定。测定范围：0.0005～0.012%。

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

试样在氧气流中高温燃烧，硫生成二氧化硫，用碘液吸收，电导法测定。

## 2 试剂与材料

**2.1** 氧化铜：空白值高时按下述方法处理。将电缆铜丝剪碎，经稀硝酸洗净外层脏物，用蒸馏水洗净硝酸，烘干，置于瓷舟内，在1250℃下通氧煅烧10min，取出，倒在合金研钵中，锤碎，过100目筛，备用。

**2.2** 氧化锌：将分析纯氧化锌装入瓷蒸发皿内于800～900℃高温炉内煅烧2 h，取出冷却，研碎，通过100目筛网。如果空白还不符合要求，可再装入瓷舟内，经1250℃通氧燃烧15min，取出，冷却，研碎，通过100目筛网，备用。

**2.3** 饱和碘液：称取5 g碘，置于预先盛有2000ml二次蒸馏水的棕色瓶中，定期摇动，放置数天后，电导值不少于20μS就可使用。

**2.4** 碱性高锰酸钾溶液（3%）：称取3 g高锰酸钾溶解于100ml氢氧化钾溶液（10%）中。

**2.5** 硫标准溶液

**2.5.1** 配制：称取0.4430g基准无水硫酸钠（预先经105～110℃烘1 h后，置于干燥器中，冷却至室温），溶于二次蒸馏水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 ml约含0.1 mg硫。

**2.5.2** 标定：移取25.00ml硫标准溶液(2.5.1)，置于400ml烧杯中，加入2滴甲基橙指示剂(0.1%)，用盐酸（1 + 1）中和至甲基橙变红，再过量2 ml，然后用水稀释至约200ml，煮沸数分后，取下，在不断搅拌下缓慢加入10～15ml氯化钡溶液（10%），置于温热处保温约1 h，静置2～3 h（最好过夜），用致密定量滤纸过滤，以热水洗净烧杯，并洗涤沉淀10～15次（洗至无氯离子），将沉淀连同滤纸移入已知质量的瓷坩埚中，置于高温炉中，先低温小心灰化，然后升温至800～850℃燃烧40min，取出稍冷，置于干燥器中，冷却至室温后称量，同时作空白试验，以校正标定结果。

标定结果按式（1）计算：

$$C = \frac{[(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)] \times 0.1374}{V} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：$C$——硫标准溶液标定后的浓度，g/ml；

$m_1$——坩埚质量，g；

$m_2$——坩埚和硫酸钡质量，g；

国家标准局1984-04-12发布　　1985-03-01实施

$m_3$——盛空白坩埚质量，g；

$m_4$——坩埚和空白试验硫酸钡质量，g；

$V$——移取硫标准溶液的体积，ml；

0.1374——硫酸钡换算为硫的换算因数。

**2.6** 氧气。

**2.7** 瓷舟：长88mm（预先经1250℃煅烧5 min，取出稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，备用）。

**2.8** 瓷管：$\phi$17mm×600mm。

## 3 仪器

**3.1** 电导仪：电导为50mS～0.05μS六个量程。

**3.2** 超级恒温器。

**3.3** 燃烧－电导测定装置见图1和图2。

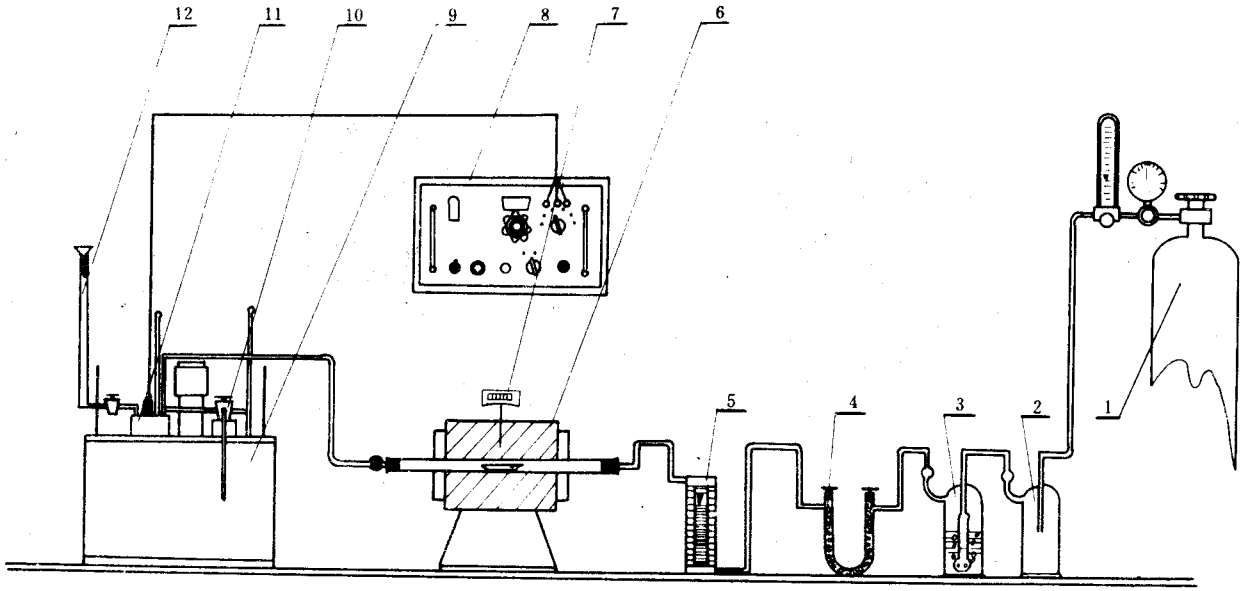


图1 燃烧－电导测定装置图

1—氧气瓶；2－缓冲瓶；3—气体洗涤瓶（内装高锰酸钾碱性溶液）；4—U形管（内装无水$CaCl_2$）；5—微型转子流量计（0～1000ml/min）；6—燃烧管式炉；7—毫伏温度计（0～1600℃）；8—27型电导仪；9—超级恒温器；10—三通活塞；11—电导吸收池；12—滴定管

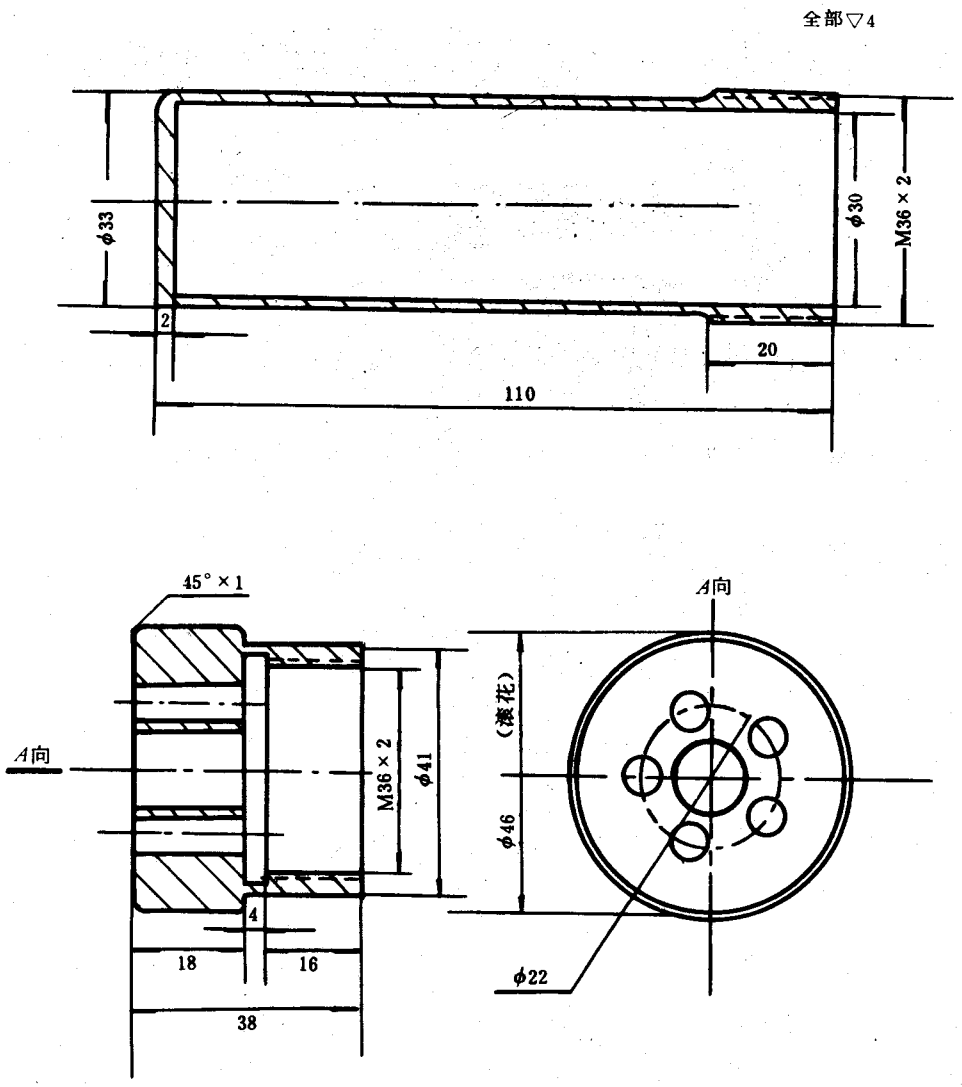


图 2　电导吸收池

## 4　试样

**4.1**　钨条应粉碎并通过120目筛网。

**4.2**　称取试样先放入瓷舟内，置于高温炉煅烧成三氧化钨，然后进行测定，煅烧条件如表 1：

表 1

| 试样名称 | 煅烧条件 | |
|---|---|---|
| | 温度，℃ | 时间，min |
| 仲钨酸铵 | 500 | 90 |
| 钨酸 | 500 | 240 |

## 5 分析步骤

### 5.1 测定数量

分析时应称取三份试样进行测定，测定值应在室内允许差之内，取其平均值。

### 5.2 试样量

按表2称取试样量。

表 2

| 试样名称 | 硫，% | 试样量，g |
|---|---|---|
| 钨粉 | 0.001～0.01 | 0.5000～1.000 |
| 钨条 | 0.001～0.01 | 0.5000～1.000 |
| 三氧化钨 | 0.0007～0.0080 | 0.5000～1.000 |
| 仲钨酸铵 | ≤0.0007 | 1.000 |
| 钨酸 | ≤0.0080 | 0.5000 |

### 5.3 空白试验

随同试样做空白试验。

### 5.4 测定

**5.4.1** 在测定试样之前或更换新瓷管时，要用约50μg硫通过燃烧使系统饱和。

**5.4.2** 将试样（5.2）置于瓷舟（2.7）内，再称取0.5g氧化铜（2.1）和2g氧化锌（2.2）覆盖于上面，待炉温达到1250℃，恒温器35℃时，瓷管口塞上硅胶塞，通氧5 min（氧气流速为400ml/min）后，读取电导值起点数，将瓷舟推入瓷管高温区，塞上硅胶塞，通氧燃烧10min（氧气流速为400ml/min），通过恒温吸收池吸收，10min后从电导仪上读取电导值终点数。

**5.4.3** 把恒温器上的三通活塞扭向排液孔，把已经测定过的吸收用碘液通氧排出，弃去后，再把三通活塞扭向通气孔，从滴定管内放入20ml饱和碘液（2.3）洗一次装置，弃去，放入20ml饱和碘液（2.3），通氧5 min后，记下初读数作为下次测定用。

**5.4.4** 以测得的电导值，从工作曲线上查出相应的硫量。

### 5.5 工作曲线的绘制

**5.5.1** 移取0.00，0.02，0.05，0.10，0.20，0.30，0.40，0.50，0.60，0.70ml硫标准溶液（2.5），分别置于一组瓷舟中，在红外灯下烘2 h，以下按5.4.1～5.4.3款进行。以硫量为横坐标，电导值为纵坐标，绘制工作曲线。

## 6 分析结果的计算

按式（2）求出电导值：

$$电导值=(b-a)-c \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：$a$——起点电导值，μS；

$b$——终点电导值，μS；

$c$——测得空白电导值，μS。

按式（3）计算硫的百分含量：

$$S(\%)=\frac{m_1}{m}\times 100 \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：$m_1$——所得电导值在工作曲线上查得的硫量，g；

$m$——试样量，g。

## 7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表3所列允许差。

表3 %

| 硫　　量 | 允 许 差 |
|---|---|
| 0.0005～0.0015 | 0.0003 |
| >0.0015～0.0025 | 0.0004 |
| >0.0025～0.0050 | 0.0006 |
| >0.005～0.012 | 0.001 |

**附加说明：**

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由株洲硬质合金厂负责起草。

本标准由株洲硬质合金厂起草。

本标准主要起草人黄成生。