УДК 669.14:669.13:006.354.546.22.06 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения серы

Carbon steel and unalloyed cast iron.
Methods for determination of sulphur

ГОСТ 22536.2—87

(СТ СЭВ 5283—85)

●КСТУ 0809

с 01.01.88
Срок действия до 01.01.98

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический, кулонометрический методы и метод инфракрасной спектроскопии определения серы в углеродистой стали и нелегированном чугуне при массовой доле от 0,002 до 0,30 %.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

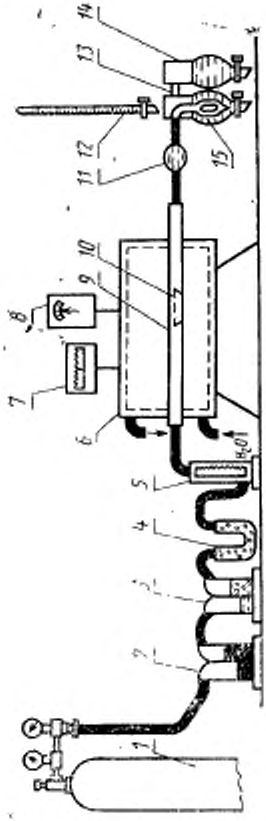
2.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода при температуре 1250—1350 °С, поглощении двуокиси серы водой и титровании образующейся сернистой кислоты раствором смеси йодноватокислого и йодистого калия или раствором йода в присутствии индикатора крахмала.

2.2. Аппаратура и реактивы

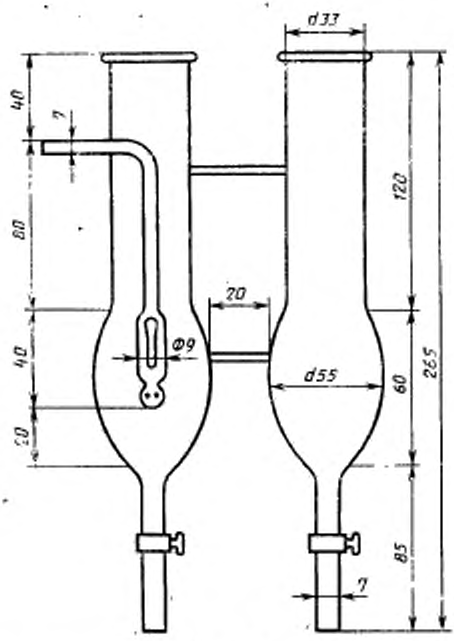
Установка для титриметрического определения серы (черт. 1), состоящая из баллона с кислородом или кислородопровода *1*, снабженного редукционным вентилем и манометром для пуска и регулирования тока кислорода; промывной склянки *2*, содержащей раствор марганцовокислого калия с массовой концентрацией 40 г/дм³ в растворе гидрооксида калия с массовой концентрацией

gost.e-ecolog.ru



Черт. 1

400 г/дм^3; скляники Тищенко с концентрированной серной кислотой *3*, *V*-образной трубки *4*, заполненной безводным хлористым кальцием или ангидроном (допускается проводить сухую очистку кислорода; для этого вместо склянок *2, 3, 4* используют хлоркальциевую трубку, колонку с аскаритом и *V*-образную трубку, содержащую в первой половине (по ходу газа) асбест, пропитанный двуокисдом марганца, во второй — ангидрон); ротаметра для измерения расхода кислорода *5;* трубчатой горизонтальной печи с силитовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев 1250—1350 °С *6;* терморегулятора *7*, с помощью которого поддерживают постоянной температуру печи; регулятора напряжений *8* (допускается применять другие типы трубчатых печей, обеспечивающих необходимую температуру); огнеупорной муллитокремнеземистой трубки *9* по нормативно-технической документации, предназначенной для сжигания навески, длиной 600—800 мм, с внутренним диаметром 20—22 мм. Концы трубки должны выступать из печи не менее чем на 200 мм с каждой стороны (трубку закрывают металлическими затворами или хорошо подогнанными резиновыми пробками с отверстиями и с металлическими наконечниками, предотвращающими обгорание пробок. В отверстия пробок вставляют стеклянные или латунные соединительные трубки. Перед употреблением фарфоровую трубку прокаливают по всей длине в печи при рабочей температуре); лодочки фарфоровой по ГОСТ 9147—80 *10*, предназначенной для сжигания навески, выдерживающей температуру 1350 °С (перед применением лодочку прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре и хранят ее в эксикаторе, шлиф крышки которого не должен покрываться смазывающими веществами); фильтра *11* для поглощения твердых оксидов, образующихся при сжигании навески и уносимых током кислорода из печи (фильтр представляет собой стеклянный шарообразный или цилиндрический сосуд, заполненный стеклянной или хлопчатобумажной ватой); микробюретки *12* или бюретки вместимостью 25 см^3, содержащей раствор йодид-йодата калия или раствор йода; поглотительного сосуда *13* высотой 250—265 мм и диаметром 30—35 мм; сосуда для раствора сравнения *14* высотой 250—265 мм и диаметром 30—35 мм. Схема ячейки, состоящей из поглотительного сосуда и сосуда сравнения, приведена на черт. 2. В поглотительный сосуд впаяна Г-образная стеклянная трубка диаметром 7 мм, оканчивающаяся барботером с поплавком *15* (см. черт. 1), через которую в поглотительный сосуд поступают газообразные продукты сжигания. В поглотительном сосуде протекает процесс поглощения и титрования двуокисда серы, в сосуде сравнения находится раствор сравнения для контроля окраски раствора во время титрования. Допускается применять ячейку другой формы и без сосуда сравнения.



Черт. 2

Электропечь типа СНОЛ по нормативно-технической документации, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1000 °С. Крючок, с помощью которого лодочки вводят в трубку для сжигания и извлекают из нее, изготовляют из жароупорной низкоуглеродистой проволоки диаметром 3—5 мм и длиной 500—600 мм.

Кислород чистотой не менее 99 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78.

Калия гидрооксид по ГОСТ 9286—82 или натрия гидрооксид по ГОСТ 4328—77.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3 в растворе гидрооксида калия с массовой концентрацией 400 г/дм^3.

Кальций хлористый по ГОСТ 4460—77.

Известь натронная или натронный асбест (аскарит).

Магний хлорнокислый безводный (ангидрон) $Mg(ClO_4)_2$.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76.

Раствор с массовой концентрацией 0,5 г/дм³ (применяют при титровании раствором смеси йодноватокислого и йодистого калия): 0,5 г растворимого крахмала растирают в фарфоровой ступке с 50 см³ воды и вливают суспензию тонкой струей в 950 см³ кипящей воды. К полученному раствору приливают 15 см³ соляной кислоты, охлаждают и приливают небольшими порциями при перемешивании раствор йодид-йодата калия до получения слабо-голубой окраски раствора.

Раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³ (применяют при титровании раствором йода); 1 г растворимого крахмала растирают в фарфоровой ступке с 50 см³ воды и вливают суспензию тонкой струей в 950 см³ кипящей воды, прибавляют две капли соляной кислоты и кипятят раствор 5 мин, охлаждают и приливают небольшими порциями при перемешивании раствор йода до получения слабо-голубой окраски раствора.

Калий йодноватокислый по ГОСТ 4202—75;

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Стандартный раствор йодноватокислого калия; 0,0862 г йодноватокислого калия, 17,0 г йодистого калия и 0,4 г гидрооксида калия растворяют в воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Раствор хранят в склянке из темного стекла. При определении массовой доли серы менее 0,01 % необходимо исходный раствор йодноватокислого калия разбавить в соотношении 1:4 или 1:6.

Йод кристаллический по ГОСТ 4159—79 стандартный раствор; 1,9845 г йода растворяют с 15 г йодистого калия в 60 см³ воды в колбе с пришлифованной пробкой. После полного растворения йода раствор переливают в склянку из темного стекла, разбавляют водой до объема 5 дм³ и хорошо перемешивают.

Массовую концентрацию растворов йодноватокислого калия или йода устанавливают по стандартным образцам с известной массовой долей серы и химическим составом, близким к составу анализируемой пробы. Сжигание навесок стандартных образцов проводят в тех же условиях, что и анализ. Массовую концентрацию (T), выраженную в граммах серы на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{C_{co} \cdot m}{(V - V_1) \cdot 100},$$

где C_{co} — массовая доля серы в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, г;

V — объем раствора йодноватокислого калия или йода, израсходованный на титрование раствора стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора йодноватокислого калия или йода, израсходованный на титрование раствора контрольной пробы, см³.

Плавни: олово по ГОСТ 860—75 или медь по ГОСТ 546—79 в виде стружки, а также оксиды этих металлов, предварительно проверенные в условиях анализа на содержание серы. Допускается применять другие плавни. Все плавни должны быть проверены на содержание серы, которое не должно превышать величины допускаемых расхождений для соответствующего значения массовой доли серы, приведенных в табл. 1.

2.3. Подготовка к анализу

Перед началом работы нагревают печь до требуемой температуры и проверяют установку на герметичность.

Полноту выжигания серы из фарфоровой трубки и лодочки определяют следующим образом: при достижении в печи температуры 1250—1350 °С трубку закрывают с обеих сторон пробками, наливают в оба сосуда по 110—120 см³ крахмального раствора слабо-голубой окраски, открыв кран, пропускают ток кислорода со скоростью 2,5 дм³/мин.

Обесцвечивание раствора в поглотительном сосуде при пропускании кислорода в течение нескольких минут свидетельствует о выделении из трубки восстановительных газообразных веществ, реагирующих с йодом. Не прекращая подачи кислорода, приливают к поглотительному раствору стандартный раствор йода или смеси йодноватокислого и йодистого калия до тех пор, пока интенсивность окраски растворов в обоих сосудах не станет одинаковой. Для проверки правильности работы установки сжигают 2—3 навески стандартного образца стали или чугуна в присутствии плавня, как указано в п. 2.4. Затем сжигают навеску плавня для установления поправки контрольного опыта. Перед началом работы, а также после замены фарфоровых трубок, сжигают две-три произвольных навески металла.

2.4. Проведение анализа

Навеску стали (чугуна) массой 0,5—1,0 г помещают в лодочку, равномерно распределяя по дну и покрывая слоем плавня в количестве 0,5—1,0 г. При анализе углеродистых сталей допускается проводить сжигание без плавня. Лодочку с пробой и плавнем при помощи крючка помещают в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки и быстро закрывают трубку резиновой пробкой или затвором, в которые вставлена стеклянная или латунная трубка для подвода кислорода. Сжигают навеску пробы при температуре 1250—1350 °С. Скорость пропускания кислорода составляет 2,5 дм³/мин.

В процессе горения навески наблюдают за изменением окраски жидкости в поглотительном сосуде, где происходит поглощение оксидов серы. Во время сжигания окраска раствора в погло-

тительном сосуде должна быть все время близкой к окраске раствора сравнения. Для этого к раствору в поглотительном сосуде по мере уменьшения интенсивности окраски добавляют раствор йодид-йодата калия или йода до получения одинаковой интенсивности окраски в обоих сосудах. Титрование считают законченным, когда интенсивность окраски растворов в обоих сосудах станет одинаковой. Для проверки полноты сгорания навески кислород продолжают подавать еще в течение 1 мин. Если интенсивность окраски раствора не уменьшится, определение считают законченным, если уменьшится — титрование продолжают. После сжигания пробы лодочку вынимают крючком из печи. Расплавленные окислы должны иметь вид плотной, однородной массы, расположенной по всему дну лодочки. В противном случае следует взять новую навеску и повторить сжигание. Поглотительный раствор сливают из сосуда и промывают сосуд водой.

Примерно после 20 сжиганий трубку, по которой газы подводятся в поглотительный сосуд, а также трубки для сжигания следует очистить от оксидов железа ершом из мягкой проволоки.

Не допускается пользоваться зашлакованными трубками, так как это может привести к получению заниженных результатов. Завышенные результаты могут быть получены при недостаточном предварительном прокаливании трубки и лодочки, а также при обгорании пробок.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора йодноватокислого калия или йода, израсходованный на титрование раствора анализируемого образца, см^3;

V_1 — объем раствора йодноватокислого калия или йода, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

T — массовая концентрация раствора йодноватокислого калия или йода, г/см^3 серы;

m — масса навески анализируемого образца, г.

2.6. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля серы, %	Допускаемые расхождения, %			
	Для стали		Для чугуна	
	при трех параллельных определениях	при двух параллельных определениях	при трех параллельных определениях	при двух параллельных определениях
От 0,002 до 0,005	0,0015	0,0013	0,0015	0,0013
Св. 0,005 » 0,010	0,002	0,0017	0,002	0,0017
» 0,01 » 0,02	0,003	0,0025	0,005	0,004
» 0,02 » 0,05	0,005	0,004	0,008	0,007
» 0,05 » 0,10	0,008	0,007	0,010	0,008
» 0,10 » 0,20	0,012	0,010	0,02	0,017
» 0,20 » 0,30	0,020	0,017	0,03	0,025

3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода при температуре 1250—1350 °С, поглощении образовавшегося двуокиси серы поглотительным раствором с определенным начальным значением pH и последующем измерении на установке для кулонометрического титрования, необходимого для восстановления исходного значения pH количества электричества, которое пропорционально содержанию серы в навеске пробы.

3.2. Аппаратура и реактивы

Кулонометрическая установка любого типа со всеми принадлежностями (кулонометр, поглотительные сосуды, pH-метр, корректор массы), обеспечивающая точность проведения анализа, указанную в таблице.

Печь трубчатая горизонтальная с силитовыми нагревателями, обеспечивающими температуру нагрева 1250—1350 °С.

Баллон с кислородом или кислородопровод.

Трубки огнеупорные муллитокремнеземистые по нормативно-технической документации длиной 600—800 мм, с внутренним диаметром 20—22 мм.

Лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147—80.

Электропечь типа СНОЛ по нормативно-технической документации, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1000 °С.

Перед применением лодочку прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре и хранят ее в эксикаторе, шлиф крышки которого не должен покрываться смазывающими веществами.

Поглотительный и вспомогательный растворы готовят в соответствии с типом применяемой кулонометрической установки.

Плавни: пятиокись ванадия по нормативно-технической документации;

медь по ГОСТ 546—79, олово по ГОСТ 860—75, железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 или железо карбонильное ос.ч. Допускается применять другие плавни. Массовая доля серы в плавне не должна превышать величины абсолютных допускаемых расхождений для соответствующих диапазонов концентраций, приведенных в таблице.

3.3. Проведение анализа

Прибор подготавливают к работе в соответствии с инструкцией. Для удаления следов серы из установки перед началом анализа через установку пропускают ток кислорода и прокаливают трубку. Пропускание кислорода и прокаливание трубки проводят до получения минимального постоянного показания прибора.

Для контроля правильности работы установки перед началом работы и через каждые 2—3 ч во время работы сжигают две-три навески стандартного образца стали или чугуна с известной массовой долей серы, близкой к определяемой.

Навеску пробы массой, установленной в зависимости от типа кулонометрической установки, помещают в фарфоровую лодочку и покрывают равномерным слоем плавня. Соотношение масс навесок плавня и пробы составляет 1:1 или 2:1.

Лодочку с навеской и плавнем помещают в рабочую часть печи и сжигают пробу при температуре 1250—1350 °С.

Анализ считают законченным, если показания прибора или счетчика не изменяются в течение 1 мин или изменяются на величину холостого счета прибора.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю серы *(X)* в процентах вычисляют по формуле

$$X=A-A_1,$$

где A — показание цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания навески анализируемой пробы, %;

A_1 — среднее арифметическое значение показаний цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания плавня при проведении контрольных анализов, %.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

4. МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода при температуре 1350—1700 °С и определении количества образо-

вавшегося двуокиси серы путем измерения поглощенной им инфракрасной радиации.

4.2. Аппаратура и реактивы

Автоматический анализатор, основанный на абсорбции инфракрасной радиации любого типа со всеми принадлежностями.

Плавень и вспомогательные материалы в зависимости от типа применяемого анализатора.

4.3. Проведение анализа

Анализ проводят в зависимости от типа анализатора.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю серы в процентах определяют по цифровому указателю анализатора за вычетом результата контрольного опыта.

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР**

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. К. Нестеров, канд. техн. наук; **С. И. Рудюк**, канд. техн. наук; **Н. Н. Гриценко**, канд. хим. наук, (руководитель темы); **В. Ф. Коваленко**, канд. техн. наук; **С. В. Спирина** канд. хим. наук (руководитель темы); **О. М. Кирхнер**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.02.87 № 301**

3. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 5283—85 в части его распространения на углеродистую сталь и нелегированный чугун**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 22536.2—77**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 22536.0—87	1.1
ГОСТ 3118—77	2.2
ГОСТ 14261—77	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 9286—82	2.2
ГОСТ 4328—77	2.2
ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 4460—77	2.2
ГОСТ 10163—76	2.2
ГОСТ 4202—75	2.2
ГОСТ 4232—74	2.2
ГОСТ 4159—79	2.2
ГОСТ 860—75	2.2, 3.2
ГОСТ 546—79	2.2, 3.2
ГОСТ 9147—80	3.2
ГОСТ 13610—79	3.2

Изменение № 1 ГОСТ 22536.2—87 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения серы

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 28.03.90 № 659

Дата введения 01.10.90

Вводная часть. Заменить значение: 0,30 на 0,40.

Пункт 2.2. Третий абзац дополнить ссылкой: «по ГОСТ 5583—78»;

дополнить абзацами: «Марганец диоксид по ГОСТ 4470—79,

Эфир этиловый по ГОСТ 22300—76.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Ацетон по ГОСТ 2603—79»;

заменить ссылку: ГОСТ 4460—77 на ТУ 6—09—4711—81.

Пункт 2.4 после слов «Навеску стали (чугуна)» дополнить словами: «при необходимости, предварительно промытую эфиром, этиловым спиртом или ацетоном и высушенную».

Пункт 2.6 изложить в новой редакции: «2.6. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли серы для стали приведены в табл. 1, для чугуна — табл. 2.

Таблица 1

Массовая доля серы в стали, %	Погрешность результатов анализа Δ, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, вычисленных в различных условиях $d_к$	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 0,002 до 0,005 включ.	0,0012	0,0015	0,0013	0,0015	0,0008
Св. 0,005 » 0,010 »	0,0016	0,0020	0,0017	0,0020	0,0010
» 0,01 » 0,002 »	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0016
» 0,02 » 0,05 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
» 0,05 » 0,10 »	0,006	0,008	0,007	0,008	0,004
» 0,10 » 0,20 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,20 » 0,40 »	0,016	0,020	0,017	0,020	0,010

(Продолжение см. с. 57)

Таблица 2

Массовая доля серы в чугуне, %	Погрешность результатов анализа Δ, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях $d_к$	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 0,002 до 0,005 включ.	0,0012	0,0015	0,0013	0,0015	0,0008
Св. 0,005 » 0,010 »	0,0016	0,0020	0,0017	0,0020	0,0010
» 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,008	0,007	0,008	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
» 0,10 » 0,20 »	0,016	0,020	0,017	0,020	0,010
» 0,20 » 0,40 »	0,024	0,030	0,025	0,030	0,015

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22536.2—87)

Пункт 3.2 дополнить абзацами: «Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Эфир этиловый по ГОСТ 22300—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—79»

Пункты 3.4.2, 4.4.2 изложить в новой редакции: «Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли серы для стали приведены в табл. 1, для чугуна — в табл. 2».

(ИУС № 6 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru