ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

ГОСТ 12345—88

Издание официальное

Цена 5 коп. БЗ 8—88/590

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15—194.001.4:006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения серы

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of sulphur determination

ГОСТ 12345—88

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.07.90
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает титриметрические методы определения серы: йодид-йодатный и тетраборатный (при массовой доле серы от 0,002 до 0,4%) и методы, основанные на применении автоматических анализаторов: кулонометрический и инфракрасно-абсорбционный (при массовой доле серы от 0,001 до 0,4%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20560—81.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ ЙОДИД-ЙОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

2.1. Сущность метода

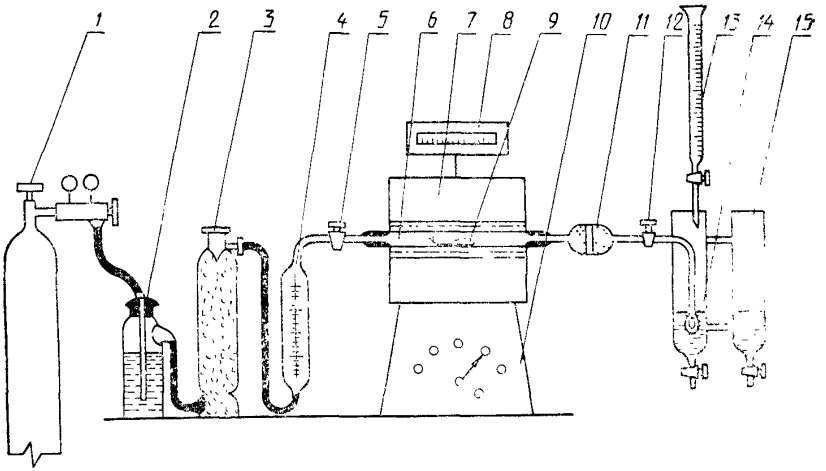
Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при температуре 1300—1400°С в присутствии плавней с последующим поглощением сернистого газа водой и титрованием образующейся сернистой кислоты титрованным раствором смеси йодноватокислого калия и йодистого калия в присутствии индикатора крахмала.

2.2. Аппаратура

Установка для титриметрического йодид-йодатного метода определения серы (черт. 1) состоит из баллона с кислородом или кислородопровода *1*, снабженного редукционным вентилем и ма-

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1988

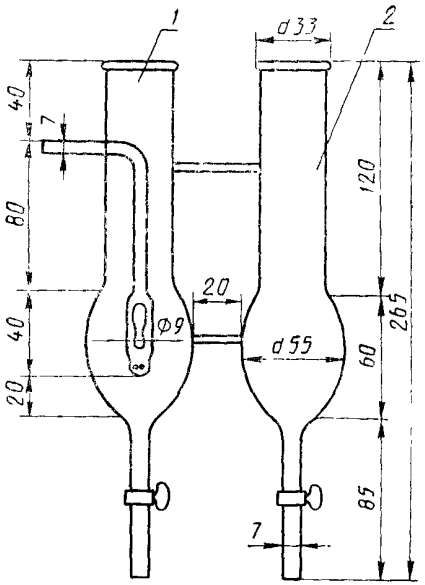


Черт. 1

нометром для пуска и регулирования тока кислорода; склянки Тищенко *2*, содержащей раствор марганцовокислого калия 40 г/дм³ в растворе гидроокиси калия или натрия 400 г/дм³; допускается очистка кислорода сухим способом; для этого используют сушильную колонку *3*, заполненную в нижней части натронной известью или натронным асбестом (аскаритом), а в верхней части — хлорно-кислым магнием; ротаметра или газового счетчика *4*; двухходового крана *5*; трубки огнеупорной муллитокремнеземистой *6* длиной 650—800 мм с внутренним диаметром 18—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. В отверстия пробок вставляют стеклянные трубки для подключения соединительных трубок. Для предотвращения обгорания резиновых пробок их внутреннюю поверхность закрывают асбестовыми прокладками, надетыми на концы стеклянных трубок. Чтобы удалить примесь серы из огнеупорной трубки, ее перед употреблением по всей длине прокаливают в печи при рабочей температуре; трубчатой печи *7*, обеспечивающей температуру нагрева до 1400°С; термопары с регулятором *8* для регулирования температуры печи; фарфоровой неглазурованной лодочки *9* по ГОСТ 9147—80, выдерживающей температуру 1400°С, предназначенной для сжигания навески. Перед применением лодочку прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре и хранят

ее в эксикаторе по ГОСТ 25336—82. Шлиф крышки эксикатора не должен покрываться смазывающими веществами; трансформатора *10* для регулирования рабочего напряжения печи; трубки стеклянной *11* с расширением или хлоркальциевой трубки, заполненной стеклянной ватой (или обычной ватой), для очистки смеси газов, выходящих из печи, от механических примесей, образующихся при сжигании навески и уносимых из печи током кислорода; крана *12*; микробюретки *13* или бюретки вместимостью 25 см^3, содержащей титрованный раствор йодид-йодата калия; поглотительного сосуда *14*; контрольного сосуда сравнения *15*.

Поглотительный сосуд состоит из двух стеклянных сосудов (черт. 2), соединенных двумя стеклянными палочками. В левом сосуде *1* протекает процесс поглощения и титрования двуокиси серы, в правом *2* находится раствор сравнения для контроля окраски раствора во время титрования.



Черт. 2

В левый сосуд впаяна Г-образная стеклянная трубка диаметром 7 мм, оканчивающаяся барботером с поплавком, через который в поглотительный сосуд поступают газообразные продукты сжигания. В нижней части сосуда имеется кран для слива раствора.

Допускается применение поглотительной ячейки другой формы без сосуда сравнения.

Крючок, с помощью которого лодочки вводят в трубку для сжигания и извлекают из нее, изготовляют из жароупорной низкоуглеродистой проволоки квадратного или круглого сечения стороной квадрата или диаметром 3—5 мм, длиной 500—600 мм.

2.3. Реактивы и растворы

Кислород по ГОСТ 5583—78 чистотой не менее 99%.

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

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80 или натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 40 г/дм³ в растворе гидроокиси калия 400 г/дм³: 40 г марганцовокислого калия растворяют при нагревании в 700—800 см³ воды. После охлаждения в раствор добавляют 400 г гидроокиси калия и разбавляют водой до 1000 см³. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Магний хлорнокислый безводный (ангидрон) по нормативно-технической документации.

Калий йодноватокислый по ГОСТ 4202—75.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий йодид-йодат, титрованный раствор: 0,111 г йодноватокислого калия, 15 г йодистого калия и 0,4 г гидрата окиси калия помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

1 см³ раствора соответствует 0,00005 г серы.

Для определения серы в материалах, содержащих менее 0,02% серы, титрованный раствор разбавляют в соотношениях (1 : 1); (1 : 4); (1 : 6).

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76.

Раствор с массовой концентрацией 0,5 г/дм³: 0,5 г растворимого крахмала растирают в фарфоровой ступке с 50 см³ воды и суспензию вливают 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 до получения бледно-голубой окраски раствора.

Плавни: медь металлическая по ГОСТ 546—79 или ГОСТ 859—78 или по другой нормативно-технической документации; окись меди по ГОСТ 16539—79, ос. ч. или по другой нормативно-технической документации; железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 или по другой нормативно-технической документации.

Допускается применение в качестве плавня пятиокиси ванадия.

Массовая доля серы в плавне или смеси плавней, применяемых при сжигании навески, не должна превышать величины допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

2.4. Подготовка к анализу

Для приведения установки (см. черт. 1) в рабочее состояние концы огнеупорной муллитокремнеземистой трубки закрывают металлическим затвором или резиновыми пробками со вставленными в них стеклянными или металлическими некорродирующими трубками. Затем, один конец трубки соединяют с помощью резинового шланга с баллоном, содержащим кислород, или кислородопроводом через поглотительные склянки для очистки кислорода, а второй — с поглотительным сосудом. Соединения должны быть, по возможности, короткими. После этого в оба сосуда приливают по 50—80 см³ раствора крахмала бледно-голубой окраски. Пропускают ток кислорода со скоростью 2 дм³/мин. Если крахмальный раствор в поглотительном сосуде через 3—4 мин обесцветится (что указывает на выделение из фарфоровой трубки газов, восстанавливающих раствор йодноватистого калия), то, не прекращая тока кислорода, к поглотительному раствору приливают из бюретки раствор йодноватокислого калия до тех пор, пока интенсивность окраски раствора в поглотительном и контрольном сосудах не будет одинаковой.

Участок системы между трубкой сжигания и поглотительным сосудом должен быть сухим.

Для проверки установки на герметичность закрывают кран *12* и подают в систему кислород. Установка герметична, если в склянке *2* через некоторое время прекратится появление пузырьков газа. В противном случае установку следует разобрать, стеклянные части и соединительные трубки проверить, краны протереть, смазать вазелином и вновь проверить установку на герметичность.

Перед началом работы, а также после замены трубок сжигают две-три произвольных навески стали.

2.5. Проведение анализа

2.5.1. В зависимости от массовой доли серы в анализируемой пробе берут навеску в количестве, приведенном в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серы, %	Масса навески, г
От 0,002 до 0,05 включ.	1,0
Св. 0,05 » 0,1 »	0,5
» 0,1 » 0,4 »	0,2

2.5.2. Навеску стали помещают в прокаленную фарфоровую лодочку и прибавляют равномерным слоем 1 г меди или окиси меди при анализе легированных сталей. При анализе высоколегирован-

ных сталей применяют 1,5 г смеси плавней, состоящих из железа и меди или окиси меди и железа, и в обоих случаях в соотношении 1 : 2.

Закрывают краны *5* и *12*. Лодочку с навеской пробы помещают в наиболее нагретую часть трубки, которую быстро закрывают металлическим затвором или резиновой пробкой, затем осторожно открывают кран *5* и подают кислород в печь со скоростью 2 дм³/мин. Навеску пробы выдерживают под давлением в течение 20 с, открывают осторожно кран *12* и подают газ в поглотительный сосуд.

В процессе горения навески наблюдают за изменением окраски раствора в поглотительном сосуде, в котором происходит поглощение окислов серы. Во время сжигания навески окраска раствора в поглотительном сосуде должна быть все время близкой к окраске раствора в контрольном сосуде. Для этого к раствору в поглотительном сосуде (по мере уменьшения интенсивности окраски) добавляют из бюретки по каплям раствор йодноватокислого калия.

Титрование считают законченным, когда интенсивность окраски растворов в обоих сосудах будет одинаковой. Продолжительность измерения (сжигания навески металла) — 3 мин.

2.5.3. Для проверки полноты сгорания навески кислород продолжают подавать в течение 30 с. Если интенсивность окраски раствора не уменьшается, определение считают законченным. После сжигания анализируемой пробы лодочку извлекают из печи крючком, поглотительный раствор сливают из сосуда и промывают сосуд водой.

2.6. Обработка результатов

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

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

где V — объем раствора йодноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора анализируемого образца, см³;

V_1 — объем раствора йодноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

T — массовая концентрация раствора йодноватокислого калия, выраженная в г/см³ серы;

m — масса навески анализируемого образца, г.

2.6.2. Массовую концентрацию раствора йодноватокислого калия устанавливают по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и массовой доле серы к анализируемой стали, в соответствии с п. 2.5.

2.6.3. Массовую концентрацию раствора йодноватокислого калия (T), выраженную в г/см³ серы, вычисляют по формуле

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

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

m — масса навески стандартного образца, г;

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

V_1 — объем раствора йодноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

2.6.4. Абсолютные допускаемые расхождения крайних результатов трех (d_3) или двух (d_2) параллельных определений (при доверительной вероятности P=0,95) не должны превышать величины допускаемых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	d_3	d_2
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0010	0,0008
Св. 0,002 до 0,005 »	0,0015	0,0012
» 0,005 » 0,01 »	0,0020	0,0017
» 0,01 » 0,02 »	0,0030	0,0025
» 0,02 » 0,05 »	0,005	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,008	0,007
» 0,1 » 0,2 »	0,012	0,010
» 0,2 » 0,4 »	0,020	0,017

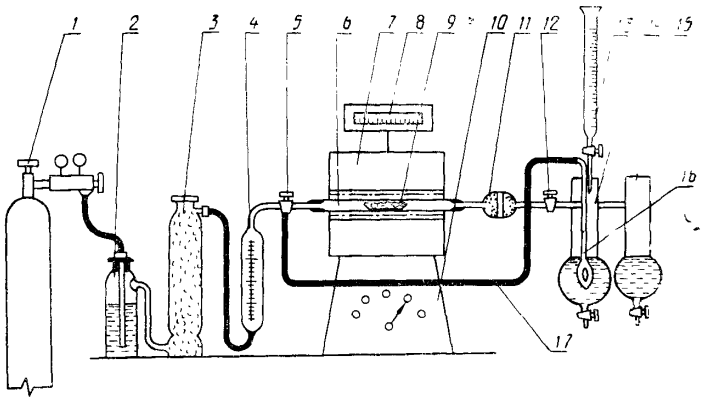
2.6.5. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух (трех) параллельных определений за вычетом среднего арифметического двух (трех) параллельных результатов контрольного опыта.

За окончательный результат принимают результат, удовлетворяющий требованиям п. 2.6.4.

3. ТЕТРАБОРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

3.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при 1300—1400°С в присутствии плавней с последующим поглощением сернистого газа окисляющим раствором, состоящим из сернокислого калия и перекиси водорода. Образующуюся серную кислоту оттитровывают раствором тетрабората натрия в присутствии смеси индикаторов метилового красного и метиленового синего.



Черт. 3

3.2. Аппаратура

Установка для определения серы тетраборатным методом (черт. 3) состоит из баллона с кислородом или кислородопривода *1*, снабженного редукционным вентилем и манометром для пуска и регулирования тока кислорода; склянки Тищенко *2*, содержащей раствор марганцовокислого калия 40 г/дм³ в растворе гидроокиси натрия 400 г/дм³ (допускается очистка кислорода сухим способом). Для этого используют сушильную колонку *3*, заполненную в нижней части натронным асбестом, а в верхней части хлорнокислым магнием; ротаметра для измерения расхода кислорода *4*, трехходового крана для пуска кислорода в поглотительный сосуд через печь или минуя печь *5*; огнеупорной муллитокремнеземистой трубки *6*, предназначенной для сжигания навески, длиной 650—800 мм, с внутренним диаметром 18—20 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. В отверстия пробок вставляют стеклянные трубки для подключения соединительных трубок. Для предотвращения обгорания резиновых пробок их внутреннюю поверхность закрывают асбестовыми прокладками, надетыми на концы стеклянных трубок. Чтобы удалить примесь серы из трубки, ее перед употреблением по всей длине прокаливают в трубчатой печи *7* при рабочей температуре; термопары с регулятором *8* для регулирования температуры печи; лодочки фарфоровой по ГОСТ 9147—80, предназначенной для сжигания навески *9* и выдерживающей температуру 1400°С; трансформатора *10* для регулирования напряжения печи.

Перед применением лодочки прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре и хранят их в эксикаторе по ГОСТ 25336—82. Шлиф крышки эксикатора не должен покрываться смазывающими веществами; стеклянной трубки, заполненной стекловатой для очистки смеси газов от окислов, образующихся при сжигании *11*, крана для изолирования печи от поглотительного сосуда *12*; микробюретки *13*; поглотительного сосуда *14*; барботажной трубки *16*; сосуда сравнения *15*; резиновой трубки для подачи кислорода через барботажную трубку, минуя печь, в поглотительный сосуд *17*.

Соединения между отдельными частями установки должны быть короткими.

Крючок, с помощью которого лодочки вводят в трубку для сжигания и извлекают из нее, изготовляется из жароупорной низкоуглеродистой проволоки квадратного или круглого сечения, стороной квадрата или диаметром 3—5 мм, длиной 500—600 мм.

3.3. Реактивы и растворы

Кислород чистотой не менее 99% по ГОСТ 5583—78.

Магний хлорнокислый безводный (ангидрон) по нормативно-технической документации.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 40 г/дм³ в растворе гидроокиси натрия 400 г/дм³; 40 г марганцовокислого калия растворяют при нагревании в 700—800 см³ воды. После охлаждения в раствор добавляют 400 г гидроокиси натрия и разбавляют водой до 1000 см³. Раствор должен быть свежеприготовленным.

Кальций хлористый безводный по ГОСТ 4234—77.

Калий сернокислый по ГОСТ 4145—74.

Водорода перекись по ГОСТ 177—88 (раствор, 300 г/дм³).

Поглотительный раствор: 5 г сернокислого калия растворяют в 300 см³ предварительно прокипяченной и охлажденной воды, добавляют 100 см³ раствора перекиси водорода и доводят до 2,5 дм³ водой, предварительно прокипяченной и охлажденной.

Метиловый красный ($C_{15}H_{14}O_2N_3Na$).

Метиленовый синий ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$), раствор 1 г/дм³.

Смесь индикаторов: 0,1 г метилового красного растворяют при перемешивании и нагревании в 300 см³ этилового спирта и смешивают с 50 см³ раствора метиленового синего.

Натрий 10 водный тетраборнокислый ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) по ГОСТ 4199—76, титрованный раствор; 1,1894 г тетрабората натрия растворяют в предварительно прокипяченной воде в мерной колбе вместимостью 2000 см³. Этой же водой доливают колбу до метки и раствор перемешивают.

1 см³ раствора соответствует 0,00005 г серы.

Для определения серы в материалах, содержащих менее 0,020% серы, титрованный раствор разбавляют в соотношении 1 : 1.

Плавни: железо карбонильное по ГОСТ 13610—79 или по другой нормативно-технической документации; медь по ГОСТ 546—79 или по другой нормативно-технической документации; окись меди по ГОСТ 16539—79 или по другой нормативно-технической документации.

Допускается применение в качестве плавня пятиокиси ванадия.

Массовая доля серы в плавне или смеси плавней, применяемых при сжигании навески, не должна превышать величины допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

3.4. Подготовка к анализу

Для приведения установки (см. черт. 3) в рабочее состояние концы огнеупорной муллитокремнеземистой трубки закрывают металлическим затвором или резиновыми пробками со вставленными в них стеклянными или металлическими некорродирующими трубками. Один конец трубки соединяют с помощью резинового шланга с баллоном, содержащим кислород, через поглотительные склянки для очистки кислорода, а второй — с поглотительным сосудом.

Печь нагревают до 1300—1400°С. Открывают баллон с кислородом и пропускают его через печь в поглотительный сосуд со скоростью 1,2 дм^3/мин по ротаметру.

Затем в поглотительный сосуд *14* наливают 50 см^3 поглотительного раствора и 5—6 капель смеси индикатора. Раствор нейтрализуют несколькими каплями титрованного раствора тетрабората натрия до получения устойчивой светло-зеленой окраски раствора.

Во время нейтрализации поглотительного раствора кислород пропускают через печь в поглотительный сосуд.

Для проверки установки на герметичность перед началом анализа сжигают две — три навески стандартного образца стали в присутствии плавня по методике, приведенной в п. 3.5.

Затем сжигают 2—3 навески плавня и устанавливают поправку контрольного опыта. Массовая доля серы в контрольном опыте не должна превышать соответствующей величины допускаемых расхождений результатов параллельных определений, приведенных в табл. 2.

3.5. Проведение анализа

В зависимости от массовой доли серы берут навеску в количестве, приведенном в табл. 1.

Навеску стали помещают в прокаленную фарфоровую лодочку и покрывают равномерным слоем 1 г меди или окиси меди при анализе легированных сталей. При анализе высоколегированных сталей применяют 1,5 г смесей плавней, состоящих из железа и меди или железа и окиси меди, в обоих случаях в соотношении 1 : 2.

Закрывают кран *12* (см. черт. 3), соединяющий печь с поглотительным сосудом *14*, и кран *5* поворачивают в положение, при ко-

тором кислород поступает в поглотительный сосуд через трубку *17*, минуя печь.

Открывают фарфоровую трубку и помещают лодочку с навеской металла и плавнем в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки, которую закрывают металлическим затвором или резиновой пробкой и нагревают навеску металла при 1300—1400°С в течение 1 мин без доступа кислорода. Во время нагревания образца газ должен барботировать в поглотительном сосуде, чтобы не допустить засасывания раствора в барботажную трубку. Поворачивают кран *5* в положение, при котором кислород поступает в печь, затем быстро открывают кран *12* и сжигают навеску металла в токе кислорода в течение 3 мин.

Образующаяся при этом двуокись серы поглощается поглотительным раствором с образованием серной кислоты в результате чего происходит изменение окраски раствора из светло-зеленой в малиновую. Из бюретки приливают по каплям раствор тетрабората натрия до получения устойчивой светло-зеленой окраски — титрование считают законченным, когда интенсивность окраски раствора не будет меняться в течение 1 мин.

Прекращают подачу кислорода в печь. Для этого перекрывают кран *12* и быстро поворачивают кран *5* в положение, при котором кислород поступает в поглотительный сосуд, минуя печь, и извлекают лодочку из трубки.

Участок системы между трубкой сжигания и поглотительным сосудом должен быть сухим; для надежности перед началом работы его промывают этиловым спиртом и эфиром.

Недопустимо засасывание поглотительного раствора в барботажную трубку *16*.

Если же в процессе сжигания навески металла или в момент переключения кранов все же наблюдается засасывание поглотительного раствора в барботажную трубку, то необходимо слить раствор из поглотительного сосуда и просушить его путем длительного пропускания горячего потока кислорода, проходящего через печь, или заменить поглотительный сосуд другим сосудом с сухой барботажной трубкой.

Для предотвращения засасывания поглотительного раствора в барботажную трубку вместо подачи кислорода в поглотительный сосуд через трехходовый кран *5* и резиновую трубку *17*, допускается трехходовый кран убрать и подачу кислорода осуществлять с различной скоростью двумя самостоятельными источниками. Через верхний отвод барботажной трубки непрерывно подают кислород со скоростью 0,3 дм^3/мин, при этом кран *12* должен быть закрыт, а в период сжигания навески металла кран *12* открывают и кислород пропускают через печь и нижний отвод барботажной трубки со скоростью 1,2 дм^3/мин, при этом необходимо исключить одноминутную выдержку в процессе сжигания навески ме-

талла. После сжигания навески металла в течение 3 мин и оттитровывания поглотительного раствора кран *12* перекрывают, открывают пробку и выгружают лодочку из трубки; кислород в поглотительную ячейку продолжают подавать через верхний отвод барботажной трубки со скоростью 0,3 дм³/мин.

3.6. Обработка результатов

Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где T — массовая концентрация раствора тетрабората натрия, выраженная в г/см³ серы;

V — объем раствора тетрабората натрия, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_1 — объем раствора тетрабората натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

m — масса навески, г.

Массовую концентрацию раствора тетрабората натрия устанавливают по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и массовой доле серы к анализируемой стали в соответствии с п. 3.5.

Массовую концентрацию раствора тетрабората натрия, выраженную в граммах на кубический сантиметр серы, вычисляют по формуле

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

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

m — масса стандартного образца, г;

V — объем раствора тетрабората натрия, израсходованный на титрование раствора стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора тетрабората натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³.

3.7. Абсолютные допускаемые расхождения крайних результатов трех (d_3) или двух (d_2) параллельных измерений (при доверительной вероятности P=0,95) не должны превышать величины допускаемых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в табл. 2.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух (трех) параллельных определений за вычетом среднего арифметического двух (трех) параллельных результатов контрольного опыта. За окончательный результат принимают результат, удовлетворяющий требованиям п. 2.6.4.

4. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

4.1. Кулонометрический метод

4.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода в присутствии плавня при температуре 1300—1400°С, поглощении образовавшейся двуокиси серы поглотительным раствором с определенным начальным значением pH ~ 3,3 и последующем измерении (на установке для кулонометрического титрования) количества электричества, необходимого для восстановления исходного значения pH, которое пропорционально содержанию серы в навеске анализируемой пробы.

4.2. Аппаратура

Кулонометрическая установка любого типа, в том числе в комплекте с корректором массы, обеспечивающая точность результатов анализа, предусмотренную настоящим стандартом.

Лодочки фарфоровые по ГОСТ 9147—80, предварительно прокаленные в токе кислорода при рабочей температуре.

При определении серы менее 0,005% лодочки прокаливают непосредственно перед проведением анализа.

Трубчатая печь сопротивления, обеспечивающая температуру до 1400°С. Допускается применение индукционных печей.

Весы лабораторные или автоматические весы (корректор массы). При использовании автоматических весов погрешность измерения массы навески не должна превышать ±0,001 г.

4.3. Реактивы и растворы

Поглотительный и вспомогательный растворы в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору и типом применяемой кулонометрической установки.

Плавень: пятиокись ванадия (0,2—0,4 г) по нормативно-технической документации. Допускается применение в качестве плавня железа карбонильного, а также вольфрама по нормативно-технической документации при использовании индукционных печей.

Массовая доля серы в плавне, или смеси плавней, применяемых при сжигании навески, не должна превышать величины допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

Эфир сернокислый (медицинский).

Допускается применение других летучих органических растворителей: ацетон по ГОСТ 2603—79, хлороформ и др.

4.4. Подготовка к анализу

Перед проведением анализа установку приводят в рабочее состояние согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Перед началом работы, а также после замены трубок для насыщения системы сжигают две-три произвольные навески стали с массовой долей серы 0,1—0,2 %.

Градуировку прибора проводят по стандартным образцам углеродистых сталей.

Контроль правильности результатов анализа устанавливают по стандартным образцам сталей, соответствующих по химическому составу и определяемым концентрациям анализируемым материалам.

С целью контроля правильности результатов анализа с каждой партией проб анализируют стандартные образцы сталей не реже двух раз в смену.

Среднее арифметическое значение результатов анализа стандартного образца не должно отличаться от его аттестационного значения более чем на $0{,}6\,d_2$ или на $0{,}5\,d_3$ абсолютного допускаемого расхождения, установленного для соответствующего интервала концентраций при выполнении анализа из двух (трех) параллельных навесок.

4.5. Проведение анализа

В лодочку помещают навеску стали массой 0,25—0,5 г, установленной в зависимости от содержания серы в пробе. Покрывают навеску стали равномерным слоем плавня.

В случае необходимости, навеску рекомендуется предварительно промыть эфиром или другим летучим органическим растворителем и высушить на воздухе.

Лодочку с навеской металла и плавнем помещают в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки, которую быстро закрывают металлическим затвором, нажимают на клавишу «сброс» и сжигают навеску металла при температуре 1300—1400°С.

В процессе сжигания навески металла на цифровом табло осуществляется непрерывный отсчет показаний. Анализ считается законченным, если цифровые показатели табло не изменяются в течение одной минуты или изменяются на величину холостого счета прибора, а стрелка индикатора pH установится в исходном положении.

Параллельно через все стадии анализа проводят анализ контрольного опыта. Для этого в прокаленную фарфоровую лодочку помещают плавень — пятиокись ванадия массой 0,2 или 0,4 г (в зависимости от химического состава анализируемой стали) и сжигают плавень при рабочей температуре в течение времени, затрачиваемого на сжигание навески анализируемого материала стали. Массовая доля серы в контрольном опыте не должна превышать соответствующей величины допускаемых расхождений между результатами параллельных определений, приведенных в табл. 2.

4.6. Обработка результатов

4.6.1. Массовую долю серы (S) в процентах вычисляют по формуле

$$S=\frac{m_1\,(a-a_1)}{m},$$

где m_1 — масса навески, по которой отградуирован прибор, г;

a — показание цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания навески анализируемого материала, %;

a_1 — среднее арифметическое значение показаний цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания плавня, при проведении контрольного опыта, %;

m — масса анализируемой навески металла, г.

При использовании корректора массы формула приобретает вид $S=a-a_1$.

4.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения крайних результатов трех (d_3) или двух (d_2) параллельных определений (при доверительной вероятности $P=0,95$) не должны превышать величины допускаемых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в табл. 2.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух (трех) параллельных определений за вычетом среднего арифметического двух (трех) параллельных результатов контрольного опыта.

За окончательный результат принимают результат, удовлетворяющий требованиям п. 2.6.4.

5. ИНФРАКРАСНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при температуре 1700°С и определении количества образовавшейся двуокиси серы путем измерения поглощенной ею инфракрасной радиации.

5.2. Аппаратура

Любой тип автоматического анализатора, основанный на принципе абсорбции инфракрасной радиации, обеспечивающий точность результатов анализа, предусмотренную настоящим стандартом.

5.3. Реактивы

Эфир сернокислый (медицинский).

Допускается применение других летучих органических растворителей: ацетон по ГОСТ 2603—79, хлороформ и др.

Плавень, используемый в зависимости от типа применяемого анализатора.

5.4. Подготовка к анализу

Перед проведением анализа установку приводят в рабочее состояние в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Градуировку прибора проводят по стандартным образцам сталей типа углеродистой.

Контроль правильности результатов анализа устанавливают по стандартным образцам сталей, соответствующих по химическому составу и определяемым концентрациям анализируемым материалам.

С целью контроля правильности результатов анализа с каждой партией проб анализируют стандартные образцы сталей не реже двух раз в смену.

Среднее арифметическое значение результатов анализа стандартного образца не должно отличаться от его аттестованного значения более чем на 0,6 d_2 или на 0,5 d_3 абсолютного допускаемого расхождения, установленного для соответствующего интервала концентраций при выполнении анализа из двух (трех) параллельных навесок.

5.5. Проведение анализа

Анализ проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

В случае необходимости, навеску рекомендуется предварительно промыть эфиром или другим летучим органическим растворителем и высушить на воздухе.

Параллельно через все стадии анализа проводят анализ контрольного опыта.

5.6. Обработка результатов

5.6.1. Массовую долю серы (S) в процентах вычисляют по формуле

$$S=a-a_1,$$

где a — показание цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания навески анализируемого материала, %;

a_1 — показание цифрового табло прибора, полученное в результате сжигания плавня, % (контрольного опыта).

5.6.2. Абсолютные расхождения крайних результатов трех (d_3) или двух (d_2) параллельных определений (при доверительной вероятности P=0,95) не должны превышать величины допускаемых расхождений для соответствующего интервала концентраций, приведенных в табл. 2.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух (трех) параллельных определений за вычетом среднего арифметического двух (трех) параллельных результатов контрольного опыта.

За окончательный результат принимают результат, удовлетворяющий требованиям п. 2.6.4.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

С. М. Новокщенова, В. П. Замараев, А. И. Оржеховская

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.09.88 № 3239

3. ВЗАМЕН ГОСТ 12345—80

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 177—88	3.3
ГОСТ 546—79	2.3, 3.3
ГОСТ 859—78	2.3
ГОСТ 2603—79	4.3, 5.3
ГОСТ 3118—77	2.3
ГОСТ 4145—74	3.3
ГОСТ 4199—76	3.3
ГОСТ 4202—75	2.3
ГОСТ 4232—74	2.3
ГОСТ 4234—77	3.3
ГОСТ 4328—77	2.3
ГОСТ 5583—78	2.3, 3.3
ГОСТ 9147—80	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 10163—76	2.3
ГОСТ 13610—79	2.3, 3.3
ГОСТ 14261—77	2.3
ГОСТ 16539—79	2.3, 3.3
ГОСТ 20490—75	2.3, 3.3
ГОСТ 20560—81	1.1
ГОСТ 24363—80	2.3
ГОСТ 25336—82	2.2, 3.2

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *В. Н. Малькова*
Корректор *В. И. Кануркина*

Сдано в наб. 24.10.88 Подп. к печ. 24.12.88 1,25 усл. п. л. 1,25 усл. кр.-отт. 1,16 уч.-изд. л.
Тираж 16 000 экз. Цена 5 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 3055

gost.e-ecolog.ru