异标校正红外吸收法测定铁合金中碳硫含量[*1]

卢艳蓉,董 珍

(内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 采用高频感应 - 红外吸收法对各类铁合金中碳、硫含量的测定进行了研究,重点讨论了补偿比较水平和最短分析时间、助熔剂用量、称样量等参数的选取对测定结果的影响,得到了最佳试验条件。结果表明,该方法用于铁合金中碳、硫的检测,方法的检出限为碳 0.000 3%、硫 0.000 2%,对锰铁、钼铁样品进行 11 次测定,碳、硫的相对标准偏差均小于 3%。这次试验方法测定的各类铁合金标准样品,测定值与认定值一致。

关键词: 红外吸收法; 碳; 硫; 铁合金

中图分类号: TG115 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009 - 5438(2019) 02 - 0092 - 04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.02.026

Determination for Content of Carbon and Sulfur in Ferroalloy with High - frequency Induction Combustion - infrared Method

Lu Yan - rong, Dong Zhen

(*Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the optimum test conditions are obtained through studying the determination for content of carbon and sulfur in all kinds of ferroalloy with high - frequency induction combustion - infrared method as well as emphatically discussing the effects of selecting such parameters as the compensation and comparison level, the shortest parsing time, amount of fluxing agent and weighing sample on the determination results. The results showed that the method was suitable for determining the content of carbon and sulfur in ferroalloy, the detection limits for carbon and sulfur were 0.000 3% and 0.000 2% respectively as well as their relative standard deviations were both less than 3% through determining the samples of ferromanganese and ferromolybdenum 11 times. The estimated values for all kinds of ferroalloy standard samples determined with this method were the same as their certified values.

Key words: combustion - infrared method; carbon; sulfur; ferroalloy

目前,国家标准 GB/T 4700.5—1998[1]、GB/T 5686.5—2008[2]、GB/T 5686.7—2008[3]、GB/T 4701.8—2008[4] 等等和企业标准 QJH/BG - 02 - 111—2000[5] 的红外吸收法测定铁合金中碳、硫含量的分析方法规定: 应选择三个同类型的标准样品,而且待测试样含量应落在所选三个标样含量范围内。用标准样品对仪器的工作曲线进行校正,确定仪器工作曲线的线性,然后再分析样品。由于试样的碳、硫含量波动很大,检测时很难满足国标和企标规定的条件,尤其是一些小品种的合金,如: 铌铁、钛铁、钨铁、磷铁、硅铝铁、硼铁等,标样较少,更难满足分析标准的要求。红外碳硫也称高频红外碳硫分析仪,该仪器

* 收稿日期: 2019 - 01 - 11

作者简介: 卢艳蓉(1972 -),女,内蒙古包头市人,高级工程师,主要从事钢铁及原辅料中元素分析。

中国知网 https://www.cnki.net

能快速、准确地测定钢、铁、合金、铸造型芯砂、有色金属、水泥、矿石、焦炭、催化剂及其它材料中碳、硫两元素的质量分数，具有测量范围宽、抗干扰能力强、功能齐全、操作简便、分析结果准确可靠等特点。

1　实验部分

1.1　仪器和工作条件

马弗炉：温度可控制在 1 200 ℃。

CS－444 红外碳硫分析仪（美国 LECO 公司）

红外碳硫分析仪的工作参数：功率电压 220 V；预清扫时间 10 s；预积分时间 10 s；最短分析时间 40 s；最长分析时间 60 s；补偿比较水平 1%。

1.2　主要试剂

纯铁助熔剂：C：＜0.000 5%，S：＜0.000 5%；纯锡助熔剂：C：＜0.000 5%，S：＜0.000 5%；钨助熔剂：C：＜0.000 5%，S：＜0.000 5%；五氧化二钒：分析纯，C：＜0.000 5%，S：＜0.000 5%；坩埚：红外碳硫专用坩埚，在 1 100 ℃灼烧 4 h 后置于干燥器中备用。

1.3　实验方法

（1）空白实验。在一空坩埚内加入于试样分析时所需相同量的助熔剂，试样重量设为 1 000 g，于同一通道进行测定，重复测定足够次数（5～6 次），得到低且比较一致的读数，记录最小的三次读数，计算平均值，输入仪器，仪器在测定试样时会进行空白值的电子补偿。

（2）标准化校正。根据试样类型及含量选择分析通道，使用异标校正用以选定的标样（与待测试样含量相近）进行分析；三次分析值不超过允许差，按仪器操作规程进行标准化校正。另选一个与被测试样同类型的标样进行分析，分析值在允许差范围内，可进行试样分析。否则，重新作标准化。

（3）试样分析。称取试样于预烧的坩埚中，加入助熔剂后，钳取坩埚置碳硫分析仪的支座上，按仪器操作规程分析并读取结果。

2　结果与讨论

2.1　实验条件的选择

（1）补偿比较水平和最短分析时间。样品每次分析时间的长短由最短分析时间和补偿比较水平（CL）共同决定[3]。本实验中，设定最短分析时间 40 s、50 s，CL 分别选 0.1%、0.5%、1%，对标样高碳锰铁 2010、硅铁 BH1911－1、钼铁 GBW01423、硅钙合金 GBW01431、磷铁 GBW01429 钛铁 GSBH42003—92、铌铁 YSBC25691—93、炭素铬铁 GBW01424、硅锰合金 GSBH42022—97、钨铁 GBW01428、钒铁 YSBC18607—08 硅铝铁 GLT－37－2、硼铁 8801 进行测试。由分析结果可以看出，当最短分析时间为 40 s 时，CL 到达设定值后，各类铁合金的实际分析时间为 38～40 s，35～38 s 时已完全出峰。当最短分析时间 50 s 时，CL 到达设定值后，各类铁合金的实际分析时间为 40～58 s，仍在 35～38 s 已完全出峰，40 s 以后的时间是多余的，所以实验选择 CL 为 0.5%，最短分析时间 40 s。

（2）称样量的选择。在以上选定的仪器条件下，分别选称样量 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 作为实验参数，对标样高碳锰铁 2010、硅铁 BH1911－1、钼铁 GBW01423、硅钙合金 GBW01431、磷铁 GBW01429 钛铁 GSBH42003—92、铌铁 YSBC25691—93、炭素铬铁 GBW01424、硅锰合金 GSBH42022—97、钨铁 GBW01428、钒铁 YSBC18607—08 硅铝铁 GLT－37－2、硼铁 8801 进行测试。硅铁、硅钙合金、高碳锰铁、高碳铬铁、硅铝铁称样量 0.3～0.5 g 试样熔解不完全，燃烧后融面凹凸不平，样品中碳、硫的回收率较低，碳、硫的释放曲线出现双峰或拖尾；其他铁合金称样量 0.5 g 以上时才会出现上述情况。通过以上实验，考虑到用异标校正时的称样量控制在 0.2 g 左右。

（3）助熔剂用量。红外碳硫吸收法分析碳、硫含量时常用的助熔剂有锡粒、纯铁助熔剂、钨粒等。锡在助熔过程中氧化生成 SnO_2 会造成硫的测定结果偏低，五氧化二钒的毒性较大，都不适宜大量使用。在以上选定的仪器条件下，称样量 0.2 g 分别选用较难熔解得硅铝钙钡 YSBC14612—2007 及较易熔解的钛铁 GSBH42003—92 做实验。助熔剂用量分别为：0.5 g纯铁 1.5 g 钨粒、0.2 g 纯铁＋0.2 g 锡＋1.5 g 钨粒、0.5 g 纯铁＋0.2 g 锡＋1.5 g 钨粒、0.2 g 纯铁＋0.1 g 五氧化二钒＋1.5 g 钨粒、0.2 g 纯铁＋0.15 g 五氧化二钒＋1.5 g 钨粒、0.5 g 纯铁＋0.1 g 五氧化二钒＋1.5 g 钨粒，试验结果显示助熔剂用量为 0.5 g 纯铁＋0.2 g 锡＋1.5 g 钨粒、0.2 g 纯铁＋0.15 g 五氧化二钒＋1.5 g 钨粒、0.5 g 纯铁＋0.1 g 五氧化二钒＋1.5 g 钨粒试样分解完全，样品中碳、硫的释放率高、释放曲线单峰，且样品在 40 s内分析结束。由于五氧化二钒加入量大，样品在燃烧时生成的粉尘多，容易堵塞仪器的金属过滤网，因此本方法助熔剂用量 0.5 g 纯铁＋0.2 g 锡＋1.5 g

中国知网　https://www.cnki.net

钨粒或0.5 g纯铁+0.1 g五氧化二钒+1.5 g钨粒。

2.2 方法检出限

在选定的最佳试验条件下，用铁合金标准物质硅铁 BH1911—1、钼铁 GBW01423、硅钙合金 GBW01431 校准工作曲线后，首先分别测定钨粒、纯铁助熔剂、锡助熔剂以及五氧化二钒中碳、硫的含量，结果见表1。

表1 助熔剂碳与硫含量 %

样品名称	碳测定值	硫测定值
钨粒	0.000 034	0.000 010
纯铁助熔剂	0.000 053	0.000 033
锡助熔剂	0.000 036	0.000 001
五氧化二钒	0.000 021	0.000 005

按照空白实验方法连续测定空白样11次，得到该方法检出限为碳0.000 3%、硫0.000 2%。以上数据看出各类助熔剂中碳、硫含量均远远小于检出限，说明助熔剂中碳、硫不影响本方法的测定下限。

3 样品分析

3.1 准确度试验

在选定的最佳试验条件和试验方法，由于碳含量1.4%以上与1.4%以下的释放率相差较大，所以高含量碳的铁合金与低含量碳的铁合金必需分开校正。本试验以碳量为8.78%的高碳铬铁 YSBC37649—11为校正碳工作曲线，测定其它品种铁合金标准样品的碳含量，结果如表2所示。

表2 高碳铁合金中碳的测定结果 %

被测标样	标样编号	标准值	测定值
高碳锰铁	YSBC11602—95	6.72	6.75
中碳铬铁	GSB03—2203—2008	2.55	2.53
锰铁	YSBC18602—08	5.84	5.83
中碳锰铁	BH0304—8	1.40	1.42
硅锰合金	YSBC37650—10	1.55	1.57

以含碳量为1.28%的硅铝铁 GLT－37－2 校正碳工作曲线，测定其它品种铁合金标准样品的碳含量，以含硫量为0.080%的钼铁 GBW01423 校正硫工作曲线，测定其它品种铁合金标准样品中的硫含量，结果如表3所示。

表3 各类铁合金中碳与硫的测定结果

碳的测定结果				硫的测定结果			
被测标样	标样编号	标准值/%	测定值/%	被测标样	标样编号	标准值/%	测定值/%
钼铁	GSBH42019－96	0.058	0.060	钼铁	Gsbh42019－96	0.075 0	0.075 0
钛铁	GSBH42003－92	0.051	0.053	钛铁	GSBH42003－92	0.012 0	0.011 3
磷铁	GBW01429	0.224	0.223	磷铁	GBW01429	0.068 1	0.069 6
钨铁	GBW01428	0.055	0.056	钨铁	GBW01428	0.048 0	0.047 0
铌铁	YSBC25691－93	0.068	0.069	铌铁	YSBC25691－93	0.008 0	0.007 6
钒铁	GSBH42004	0.390	0.383	钒铁	GSBH42004	0.005 4	0.004 9
硼铁	8 801	0.031	0.033	硅铝铁	GLT－37－2	0.006 0	0.006 6
硅铁	GSBH42023－98	0.064	0.063	硅钙合金	GBW01431	0.048 0	0.047 0
硅锰合金	GSBH42022－97	0.720	0.712	硅钙钡	90－143	0.052 0	0.053 0
低碳铬铁	YSBC25651－93	0.229	0.233	硅锰合金	YSBC28612	0.018 0	0.017 0
硅钙合金	GBW01431	0.940	0.924	低碳铬铁	BH0325－1	0.006 7	0.006 2
				高碳铬铁	GBW01424	0.043 0	0.044 0
				中碳锰铁	YSBC25614－96	0.002 3	0.002 5
				高碳锰铁	2010	0.005 0	0.004 7
				高碳锰铁	GBW01426	0.011 5	0.011 8
				硅铁	YSBC14602－2001	0.004 0	0.003 8
				硼铁	YSBC37656－11	0.007 0	0.007 5

中国知网 https://www.cnki.net

3.2　精密度试验

在选定的最佳试验条件和试验方法，选用碳含量较高、硫含量较低的锰铁，碳含量较低、硫含量较高的钼铁进行测定，每个样品平行测定 11 次结果见表 4。

表 4　锰铁、钼铁中碳、硫测定结果　　%

样品	测定值	平均值	相对标准偏差
锰铁中碳	6.48，6.49，6.48，6.50，6.47，6.50，6.48，6.47，6.50，6.49，6.48	6.490 0	0.2
锰铁中硫	0.007 2，0.007 8，0.007 5，0.007 6，0.007 6，0.007 7，0.007 7，0.007 8，0.007 3，0.007 4，0.007 5	0.007 6	2.5
钼铁中碳	0.062，0.062，0.063，0.064，0.063，0.064，0.064，0.062，0.063，0.063，0.064	0.063 0	1.3
钼铁中硫	0.082，0.082，0.083，0.083，0.082，0.084，0.083，0.084，0.082，0.083，0.085	0.083 0	1.0

4　结束语

异标校正工作曲线测定铁合金中碳、硫含量的研究中，通过实验，确定加入纯铁助熔剂、锡助熔剂及五氧化二钒可改善锰铁、高碳铬铁、硅铁等中被测元素的释放状况，在规定时间内被测元素释放完全；确定了红外吸收法测定铁合金中碳、硫可以互相校正品种。解决了没有合适标样时无法满足分析标准要求的问题，同时可根据实际情况选择其中一种或多种方法校正仪器的工作曲线，确保分析数据准确、及时。

参　考　文　献

[1] GB/T 4700.5—1998 硅钙合金化学分析方法 红外吸收法测定碳量 [S].

[2] GB/T 5686.5—2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰碳含量的测定 红外吸收法、气体容量法、重量法和库仑法 [S].

[3] GB/T 5686.7—2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰硫含量的测定 红外吸收法和燃烧中和滴定法 [S].

[4] GB/T 4701.8—2008 钛铁碳含量的测定 红外吸收法 [S].

[5] QJH/BG－02－111—2000 红外吸收法测定碳、硫 [S].

[6] 张芳，孟祥升，张东生. 管式炉燃烧－红外吸收法测定煤焦油中硫含量 [J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis)，2011，31 (6)：48－50.

中国知网　https://www.cnki.net