



中华人民共和国国家标准

GB/T 3286.7—2014
代替 GB/T 3286.7—1998

石灰石及白云石化学分析方法 第7部分： 硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、 高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法

Methods for chemical analysis of limestone and dolomite—
Part 7: The determination of sulphur content— The pipe furnace combustion
iodic acid potassium titration method, the high frequency combustion with
infrared absorption method and the barium sulfate gravimetric method

2014-09-30 发布

2015-05-01 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

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法 1

4 高频燃烧红外吸收法 7

5 硫酸钡重量法 9

6 试验报告 12

附录 A（规范性附录） 试样分析结果接受程序流程图 13

附录 B（资料性附录） 管式炉燃烧-碘滴定法测定石灰石、冶金石灰中硫含量 14

附录 C（资料性附录） 高频感应红外碳硫分析仪 17

附录 D（资料性附录） 精密度试验函数关系式及原始数据 18

前 言

GB/T 3286《石灰石及白云石化学分析方法》分为 9 个部分：

- 第 1 部分：氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法；
- 第 3 部分：氧化铝含量的测定 铬天青 S 分光光度法和络合滴定法；
- 第 4 部分：氧化铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和火焰原子吸收光谱法；
- 第 5 部分：氧化锰含量的测定 高碘酸盐氧化分光光度法；
- 第 6 部分：磷含量的测定 磷钼蓝分光光度法；
- 第 7 部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法；
- 第 8 部分：灼烧减量的测定 重量法；
- 第 9 部分：二氧化碳含量的测定 烧碱石棉吸收重量法。

本部分为 GB/T 3286 的第 7 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 3286.7—1998《石灰石、白云石化学分析方法 硫量的测定》，与 GB/T 3286.7—1998 相比，主要技术变化如下：

- 将标准名称改为《石灰石、白云石化学分析方法 第 7 部分：硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法》；
- 增加了高频燃烧红外吸收法；
- 将原硫酸钡重量法、管式炉燃烧-碘酸钾滴定法在标准中的顺序进行了互换；
- 硫酸钡重量法和管式炉燃烧-碘滴定法的测定范围分别改为大于或等于 0.10% 及 0.01%～0.5%；
- 规范性引用文件取消了引用标准年号，并增加了部分引用标准；
- 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法中增加了用同类标准物质/标准样品的滴定度计算方法；
- 进行了实验室间精密度共同试验，用统计得到的重复性限 r 和再现性限 R 代替了“允许差”。

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(SAC/TC 183)归口。

本部分起草单位：武汉钢铁(集团)公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人：闻向东、余卫华、谭谦、陈士华、张穗忠、邵梅、曹宏燕、仇金辉、文斌、高建平、王姜维。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3286.14—1984；
- GB/T 3286.15—1993；
- GB/T 3286.7—1998。

石灰石及白云石化学分析方法 第7部分： 硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、 高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法

警告：使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。本部分未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 3286 的本部分规定了用管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法测定硫含量。

本部分适用于石灰石、白云石中硫含量的测定，及冶金石灰中硫含量的测定。管式炉燃烧-碘酸钾滴定法和高频燃烧红外吸收法测定范围(质量分数)为 0.01%~0.5%；硫酸钡重量法测定范围(质量分数)为硫含量大于或等于 0.10%；附录 B 管式炉燃烧-碘滴定法测定范围(质量分数)为硫含量不小于 0.01%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 3286.8 石灰石及白云石化学分析方法 第8部分：灼烧减量的测定 重量法

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与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法

3.1 原理

试料与三氧化钨混合，在氮气流中于 $1\,275\,^{\circ}\text{C} \pm 25\,^{\circ}\text{C}$ 加热燃烧，将试料中硫全部转化为二氧化硫，以酸性碘化钾-淀粉溶液吸收，用碘酸钾标准滴定溶液滴定。

3.2 试剂和材料

3.2.1 说明

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或其纯度相当的水。

3.2.2 氮气

氮气，纯度大于 99.5%。

3.2.3 助熔剂

助熔剂,三氧化钨(含硫量小于 0.001%),粉状。

3.2.4 盐酸

盐酸,1.5+98.5。

3.2.5 碘化钾-淀粉溶液

称取 2.0 g 可溶性淀粉于 300 mL 烧杯中,加 5 mL 水,混合均匀。加入 50 mL 沸水,不断搅拌,加热煮沸约 1 min,冷却。另取 4.0 g 碘化钾溶解于 10 mL 水中,将此溶液加入淀粉溶液中,用水稀释至 100 mL,混匀。用时配制。

3.2.6 碘酸钾标准滴定溶液

3.2.6.1 碘酸钾标准滴定溶液 $[c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0.003\ 121 \text{ mol/L}]$

称取 0.111 3 g 预先在 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h 并冷却至室温的碘酸钾(不低于 99.9%)溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.2.6.2 碘酸钾标准滴定溶液 $[c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0.001\ 560 \text{ mol/L}]$

称取 0.111 3 g 预先在 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h 并冷却至室温的碘酸钾(不低于 99.9%)溶于水中,移入 2 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

3.2.6.3 碘酸钾标准滴定溶液对同类标准物质/标准样品滴定度的标定

根据待测试样的类型及硫的质量分数,选择一个同类型有证标准物质/标准样品(其硫的质量分数与待测试样硫的质量分数相当),取三份按照 3.5 分析步骤平行进行三次测定。三份标准物质/标准样品测定所消耗碘酸钾标准滴定溶液毫升数的极差不超过 0.20 mL,取其平均值。

按式(1)计算碘酸钾标准滴定溶液(见 3.2.6)的滴定度:

$$T_1 = \frac{w_1 \times m_1 \times 1\ 000}{(V_1 - V_{01}) \times 100} = \frac{w_1 \times m_1 \times 10}{V_1 - V_{01}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T_1 —— 碘酸钾标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

w_1 —— 标准物质/标准样品硫的质量分数,%;

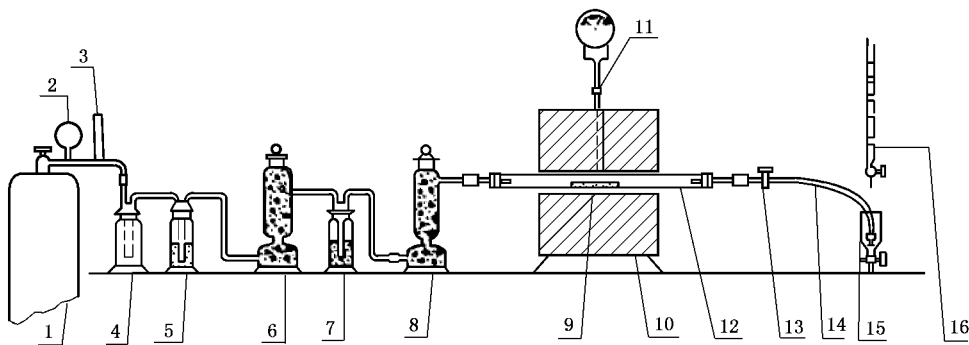
m_1 —— 标准物质/标准样品试料量,单位为克(g);

V_1 —— 滴定标准物质/标准样品消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{01} —— 空白试验消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

3.3 仪器及装置

3.3.1 测定硫量装置见图 1。



说明：

- | | |
|---|--------------------|
| 1——氮气瓶； | 9 ——瓷舟； |
| 2——氮气压力表； | 10 ——管式炉； |
| 3——流量计； | 11 ——自动温度控制器(热电偶)； |
| 4——缓冲瓶； | 12 ——瓷管； |
| 5——洗气瓶,内盛铬酸饱和和硫酸； | 13 ——两通活塞； |
| 6——干燥塔,内盛碱石灰； | 14 ——导气管； |
| 7——洗气瓶,内盛硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$)； | 15 ——吸收杯； |
| 8——干燥塔,内盛无水氯化钙； | 16 ——滴定管。 |

图 1 硫量测定装置示意图

3.3.2 管式高温炉(卧式):额定温度 1 400 ℃,附有热电偶高温计和温度自动控制器。

3.3.3 高铝质瓷管。

3.3.4 瓷舟:长 88 mm 或 97 mm,使用前在 1 000 ℃高温炉内灼烧 2 h 以上,稍冷后置于未涂油的干燥器中备用。用于低硫测定时,将瓷舟于 1 250 ℃灼烧 10 min,稍冷后置于未涂油的干燥器中备用。

3.3.5 吸收杯(见图 2),下端带有废液排放活塞。

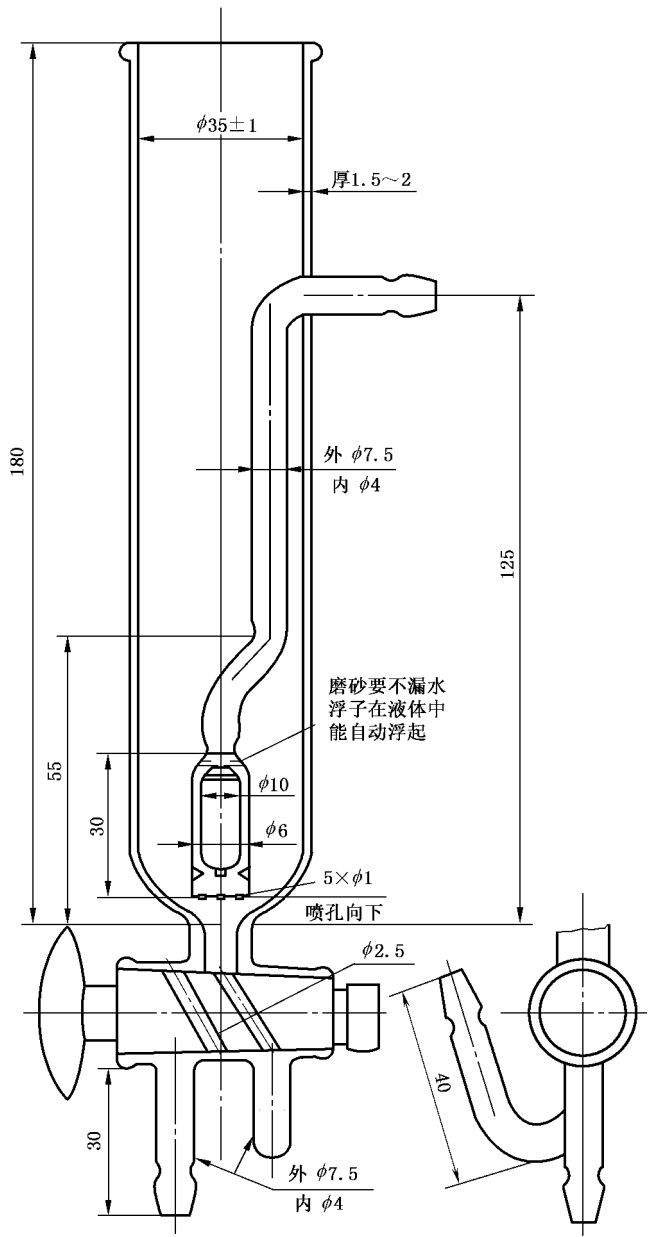


图 2 吸收杯

3.4 取样和制样

- 3.4.1 按 GB/T 2007.2 取样和制样。
- 3.4.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。
- 3.4.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h, 置于干燥器中冷却至室温。
- 3.4.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行, 制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封, 于干燥器中保存, 分析前试样不进行干燥。

3.5 分析步骤

3.5.1 测定次数

对同一试样(见 3.4.3 或见 3.4.4),至少独立测定 2 次。

3.5.2 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

表 1 试料量、助熔剂量和碘酸钾标准滴定溶液浓度

硫质量分数/%	试料量/g	助熔剂量/g	碘酸钾标准滴定溶液/(mol/L)
0.01~0.100	0.50	4.0	0.001 560
>0.100~0.200	0.50	4.0	0.003 121
>0.200~0.500	0.20	1.5	0.003 121

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 测定

3.5.4.1 按图 1 连接装置,将炉温逐渐升至 1 275 ℃±25 ℃。通氮气调节装置,使其严密不漏气。按 3.5.4.2~3.5.4.4 分析两个含硫量较高的试样,不计算分析结果。

3.5.4.2 取 80 mL 盐酸(见 3.2.4)于吸收杯中,加 4 mL 碘化钾-淀粉溶液(见 3.2.5),调节氮气气流量为 200 mL/min,用碘酸钾标准滴定溶液(见 3.2.6.1 或见 3.2.6.2)滴定至吸收液呈淡蓝色。

3.5.4.3 将试料置于预先盛有助熔剂(见 3.2.3,其用量见表 1)的瓷坩埚中,用玻璃棒搅匀,小心转移至平铺于瓷舟(见 3.3.4)中,打开瓷管(见 3.3.3)塞,用不锈钢长钩将瓷舟推入瓷管高温处,立即塞上管塞。调节氮气流速为 200 mL/min,加热燃烧后的混合气体导入吸收杯,立即用碘酸钾标准滴定溶液(见 3.2.6.1或见 3.2.6.2,见表 1)滴定,使吸收液在滴定过程中始终保持蓝色。当吸收液色泽褪色减慢时,相应降低滴定速度并适当加大氮气气流速度。间歇通氮滴定,每次滴定至淀粉吸收液的色泽与原调节的终点色泽相同,直到最后吸收液色泽不变为终点,关闭氮气。

3.5.4.4 打开瓷管塞,用不锈钢长钩将瓷舟拉出。

3.6 分析结果计算及其表示

3.6.1 分析结果的计算

3.6.1.1 用标准滴定溶液浓度计算

按式(2)计算硫的质量分数:

$$w(S) = \frac{c \times (V_2 - V_{01}) \times M_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- w(S)——硫的质量分数,%;
- c ——碘酸钾标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V₂ ——滴定试料所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_{01} ——空白试验消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
 M_1 ——与 1.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液[$c(1/6 \text{ KIO}_3)=1.00 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的硫的质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol), $M_1=0.016\ 03$ 。
 m ——试料量,单位为克(g)。

3.6.1.2 用滴定度计算

按式(3)计算硫的质量分数:

$$w(\text{S}) = \frac{T_1 \times (V_2 - V_{01})}{m \times 1\ 000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w(\text{S})$ ——硫的质量分数,%;
 T_1 ——碘酸钾标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
 V_2 ——滴定试料所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
 V_{01} ——空白试验消耗碘酸钾标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
 m ——试料量,单位为克(g)。

3.6.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于重复性限 r ,则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r ,则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。
分析结果按 GB/T 8170 修约,将数值修约到三位小数。

3.7 精密度

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明硫质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间分别存在对数函数关系,函数关系式计算结果见表 2。精密度函数关系式见表 D.1。

表 2 精密度

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.010	0.003	0.005
0.050	0.007	0.008
0.100	0.010	0.011
0.200	0.014	0.018
0.500	0.022	0.038

硫质量分数在表 2 给出的数值之间,重复性限 r 、再现性限 R 可采用线性内插法求得。
在重复性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%;
在再现性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ,出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样,不作实验室间再现性限的要求。
精密度共同试验的原始数据见表 D.2。



4 高频燃烧红外吸收法

警告:与本部分有关的主要危险来自于预烧坩埚和试样熔融时可能产生的燃烧。对坩埚的取放均应使用坩埚钳,使用后的坩埚应该放置于合适的容器中。使用氧气瓶时需要特别警惕。由于高浓度的氧气在有限的空间中易造成火灾,因此分析过程中的氧气需要有效地排放到仪器外。

4.1 原理

试料和助熔剂一起于高频感应炉的氧气流中加热燃烧,生成的二氧化硫由氧气载至红外线检测器的测量室,二氧化硫吸收特定波长的红外能,根据检测器接收能量的变化计算硫的质量分数。

4.2 试剂

4.2.1 分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂。

4.2.2 氧气,纯度大于 99.95%,其他级别氧气若能获得低而一致的空白时,也可以使用。

4.2.3 锡粒,硫含量小于 0.000 5%。

4.2.4 纯铁,硫含量小于 0.001%。

4.2.5 钨粒,硫含量小于 0.000 5%。

4.2.6 烧碱石棉,粒状。

4.2.7 无水高氯酸镁,粒状。

4.3 仪器及设备

4.3.1 高频感应红外碳硫分析仪,其性能参见附录 C。

4.3.2 陶瓷坩埚,直径×高:25 mm×25 mm 或 23 mm×23 mm。陶瓷坩埚应预先在高于 1 200 °C 的箱式高温炉中灼烧 4 h,冷却后置于未涂油脂的干燥器中保存备用。也可使用坩埚炉灼烧坩埚,随时使用。

4.3.3 箱式高温炉,能加热到 1 250 °C,并能控制温度波动在±30 °C。

4.3.4 分析天平,感量 0.1 mg。

4.3.5 坩埚钳。

4.4 取样和制样

4.4.1 按 GB/T 2007.2 取样和制样。

4.4.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

4.4.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 °C~110 °C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

4.4.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存。

4.5 分析步骤

4.5.1 一般操作规则

用烧碱石棉(见 4.2.6)和无水高氯酸镁(见 4.2.7)充填的试剂管净化氧气,备用时保持氧气流速约为 0.5 L/min。

炉子燃烧室、支撑柱和过滤网应经常清理,以去除沉积的氧化物。

开机,使仪器稳定后再进行分析。

清理炉子燃烧室、更换过滤网或仪器停止工作一段时间后,在开始正式分析之前,应该先分析几个废样或类似待分析试样的物质,使仪器处于稳定的工作状态。

4.5.2 测定次数

对同一试样(见 4.4.3 或见 4.4.4),至少独立测定两次。

4.5.3 试料量

称取 0.15 g~0.20 g 试料,精确至 0.000 1 g。

4.5.4 分析准备

调试检查仪器,使仪器处于正常稳定状态,并选用最佳分析条件。

4.5.5 空白试验

在不加入试料的情况下,输入和待分析样品相当的试料量,按 4.5.7 步骤进行空白试验。至少进行 3 次空白试验,计算平均值。将空白平均值输入到分析仪器中,仪器在测定试样时会自动进行空白值的扣除。

4.5.6 校准及验证

根据待测试样中硫的质量分数,选择相应的量程及通道,选择一个与之含量相近的同类型标准物质/标准样品进行单点校准,或者选三个同类型标准物质/标准样品(待测试样中硫的质量分数应处在所选三个标准物质/标准样品硫的质量分数范围内)进行多点校准,多点校准应保证系统具有良好的线性。

对于不同类型的试样(白云石、石灰石或冶金石灰),分别选用同类型的标准物质/标准样品进行校准。

仪器校准后,按照 4.5.7 步骤对没有参与校准的其他标准物质/标准样品进行分析,得到的分析结果应满足精密度要求。

4.5.7 测定

4.5.7.1 石灰石及冶金石灰试样

将试料(见 4.5.3)置于陶瓷坩埚(见 4.3.2)中,依次加 0.30 g 锡粒(见 4.2.3)、0.50 g 纯铁(见 4.2.4)和 1.5 g 钨粒(见 4.2.5),均匀覆盖。按照仪器使用说明进行分析测定。

4.5.7.2 白云石试样

4.5.7.2.1 将试料(见 4.5.3)放入陶瓷坩埚(见 4.3.2)中,记录样品的质量 m 。将该坩埚放入箱式高温炉(见 4.3.3)中,在 1 000 °C 灼烧 1 h,取出装有试样的坩埚,稍冷。

注:成批试样灼烧后可置于干燥器中保存,依次及时按照 4.5.7.2.2 步骤操作。

4.5.7.2.2 在高频感应红外碳硫分析仪(见 4.3.1)上手动输入试料质量 m ,于装有试样的坩埚中,依次加 0.30 g 锡粒(见 4.2.3)、0.50 g 纯铁(见 4.2.4)和 1.5 g 钨粒(见 4.2.5),均匀覆盖。按照仪器使用说明进行分析测定。

4.5.7.2.3 在进行白云石试样的分析时,也可称取按照 GB/T 3286.8 进行灼烧减量测定后的灰分样品,及时按照 4.5.7.1 步骤进行白云石样品中硫的测定。



4.6 分析结果计算及其表示

4.6.1 分析结果的计算

4.6.1.1 直接称取试料

仪器从校准曲线上自动计算得出硫的质量分数(%)。

4.6.1.2 称取白云石进行灼减测定后灰分的试料

按式(4)计算硫的质量分数:

$$w(S) = w_2 \times (1 - LOI) \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- $w(S)$ ——硫的质量分数,%;
- w_2 ——高频感应红外碳硫分析仪对灼减分析后灰分样品直接测定得到的硫的质量分数,%;
- LOI ——灼烧减量的质量分数,%。

4.6.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于重复性限 r ,则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r ,则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。
分析结果按 GB/T 8170 修约,将数值修约到三位小数。

4.7 精密度

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明硫质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间分别存在对数函数关系,函数关系式计算结果见表 3。精密度函数关系式见表 D.3。

表 3 精密度

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.010	0.003	0.005
0.050	0.006	0.012
0.100	0.009	0.017
0.200	0.014	0.024
0.500	0.024	0.038

硫质量分数在表 3 给出的数值之间,重复性限 r 、再现性限 R 可采用线性内插法求得。

在重复性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。

在再现性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ,出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样,不作实验室间再现性限的要求。

精密度共同试验的原始数据见表 D.4。

5 硫酸钡重量法

5.1 原理

试料用硝酸、氯酸钾、盐酸分解,将硫转化成硫酸盐,以高氯酸冒烟除去硝酸。试液过滤去硅,用抗坏血酸-EDTA 掩蔽铁、铝等离子,在稀盐酸溶液中,加入氯化钡溶液,使其成硫酸钡沉淀,过滤,洗涤,灼烧,称量,以硫酸钡的质量换算为硫的质量计算硫的质量分数。

5.2 试剂

5.2.1 分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级以上蒸馏水或其纯度相当的水。

5.2.2 硝酸, $\rho=1.42$ g/mL。

5.2.3 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL。

5.2.4 高氯酸, $\rho=1.67$ g/mL。

5.2.5 盐酸,1+1。

5.2.6 氨水,1+1。

5.2.7 氯酸钾饱和溶液。

5.2.8 抗坏血酸溶液(20 g/L),用时配制。

5.2.9 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液[$c(\text{EDTA})=0.05$ mol/L]:称取 5.72 g EDTA 于 200 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,加热下滴加氨水(5.2.6)至试剂溶解,冷却,过滤后用水稀释至 200 mL。

5.2.10 氯化钡溶液(100 g/L):取 50 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于适量水中,过滤后用水稀释至 500 mL。

5.2.11 甲基橙指示剂溶液,1 g/L。

5.2.12 硝酸银溶液,10 g/L。

5.3 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

5.4 取样和制样

5.4.1 按 GB/T 2007.2 取样和制样。

5.4.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

5.4.3 石灰石、白云石试样分析前在 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。

5.4.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存,分析前试样不进行干燥。

5.5 分析步骤

5.5.1 测定次数

对同一试样(见 5.4.3 或见 5.4.4),至少独立测定两次。

5.5.2 试料量

称取 2.00 g 试料,精确至 0.001 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 测定

5.5.4.1 将试料(见 5.5.2)置于 250 mL 烧杯中,用少量水湿润,盖上表皿。缓缓加入 20 mL 硝酸(见 5.2.2),待激烈反应停止后,加 10 mL 氯酸钾饱和溶液(见 5.2.7),4 mL 盐酸(见 5.2.3),加热分解,继续低温加热蒸发试液至近干,取下,冷却。

注:在测定过程中工作环境要避免三氧化硫烟雾。

5.5.4.2 用少量水冲洗表皿和杯壁,加 4 mL 盐酸(见 5.2.3),8 mL 高氯酸(见 5.2.4),继续低温加热冒高氯酸烟至干,取下,冷却。

5.5.4.3 用水冲洗表皿和杯壁,加 5 mL 盐酸(见 5.2.3),用水稀释至 50 mL,加热至沸,溶解盐类。趁热用中速定量滤纸将试液过滤于 400 mL 烧杯中,以热水洗净烧杯,洗涤沉淀 5 次~6 次。

5.5.4.4 滤液用水稀释至约 200 mL,加 10 mL 抗坏血酸溶液(见 5.2.8),放置 3 min~5 min,加 10 mL EDTA 溶液(见 5.2.9),加二滴甲基橙溶液(见 5.2.11),用氨水(见 5.2.6)中和至溶液呈黄色,再滴加盐酸(见 5.2.5)至溶液由黄色变为红色,并过量 3.0 mL,用水稀释至约 250 mL。

5.5.4.5 将试液加热至沸,在不断搅拌下滴加 15 mL 氯化钡溶液(见 5.2.10),于 80 °C~95 °C 处保温 2 h,取下,于室温静置过夜。

5.5.4.6 用两张慢速定量滤纸过滤,沉淀用热水转移至滤纸上,每次用少量热水洗涤沉淀和滤纸,直至滤液无氯离子,用硝酸银溶液(见 5.2.12)检查。

5.5.4.7 将滤纸连同沉淀置于已恒量的铂坩埚中,仔细干燥、灰化,将铂坩埚于 800 °C~850 °C 的高温炉中灼烧 30 min。取出铂坩埚,稍冷,置于干燥器中冷却至室温,称量,反复灼烧至恒量。

5.6 分析结果计算及其表示

5.6.1 分析结果的计算

按式(5)计算硫的质量分数:

$$w(S) = \frac{[(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)] \times 0.1374}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$w(S)$ —— 硫的质量分数, %;

m_2 —— 硫酸钡沉淀和铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_3 —— 铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_4 —— 空白试验和铂坩埚的质量,单位为克(g);

m_5 —— 空白试验用铂坩埚的质量,单位为克(g);

m —— 试料量,单位为克(g);

0.1374 —— 硫酸钡换算为硫的换算系数。

5.6.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值如不大于重复性限 r ,则取其算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于 r ,则按附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 修约,将数值修约到三位小数。

5.7 精密度

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 4 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明硫质量分数与其重复性限 r 和再现性限 R 间分别存在线性函数关系,函数关系式计算结果见表 4。精密度函数关系式见表 D.5。

表 4 精密度

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.100	0.009	0.015
0.200	0.013	0.021
0.300	0.017	0.027
0.400	0.021	0.033
0.500	0.025	0.038

硫质量分数在表 4 给出的数值之间,重复性限 r 、再现性限 R 可采用线性内插法求得。

在重复性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,出现大于重复性限 r 的概率不大于 5%。

在再现性条件下,获得的两次独立分析结果差值的绝对值不大于再现性限 R ,出现大于再现性限 R 的概率不大于 5%。对冶金石灰试样,不作实验室间再现性限的要求。

精密度共同试验的原始数据见表 D.6。

6 试验报告

- 试验报告应包括下列内容:
- a) 识别样品、实验室和分析日期等资料;
 - b) 引用标准;
 - c) 遵守本标准规定的程度;
 - d) 分析结果及其表示;
 - e) 测定中观察到的异常现象;
 - f) 本标准未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。



附录 A
(规范性附录)

试样分析结果接受程序流程图

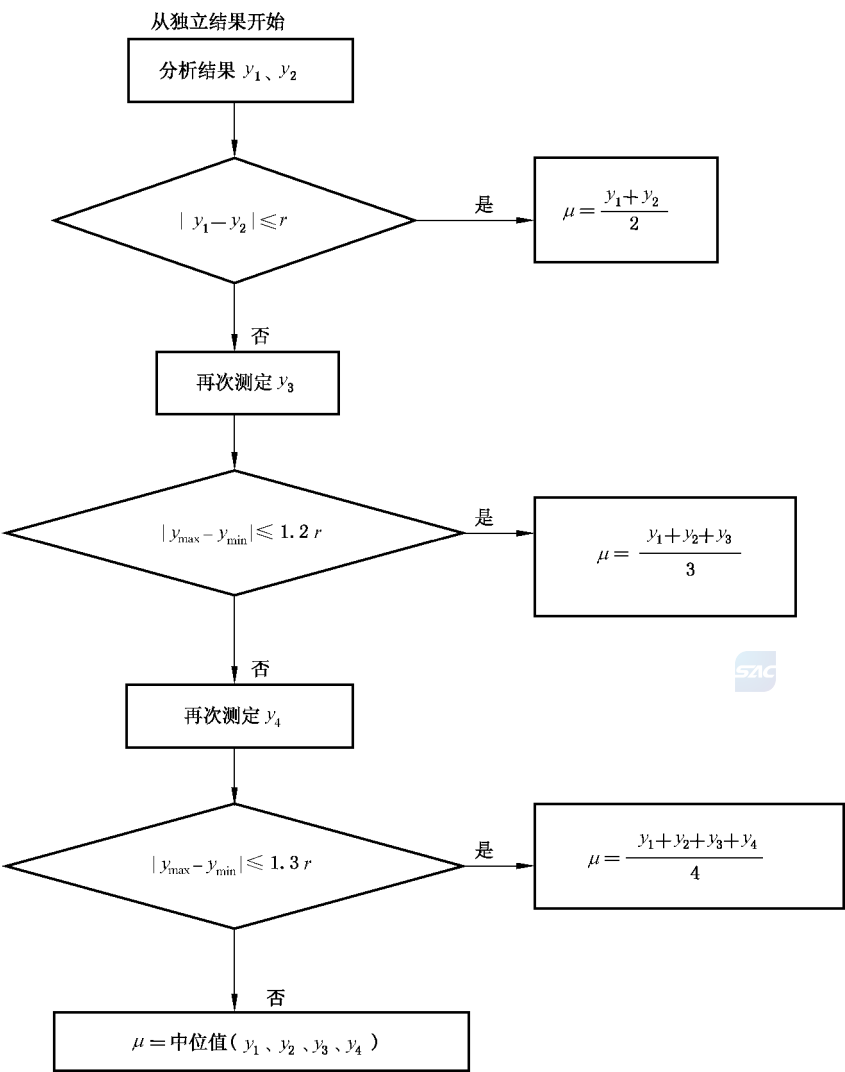


图 A.1 试样分析结果接受程序流程图

附录 B (资料性附录)

管式炉燃烧-碘滴定法测定石灰石、冶金石灰中硫含量

B.1 范围

本方法适用于石灰石、冶金石灰中硫含量的测定,测定范围(质量分数):大于或等于 0.01%。

B.2 原理

以铁粉和五氧化二钒作助熔剂,试料于高温管式炉内通氧燃烧,生成的二氧化硫用淀粉溶液吸收,以碘标准滴定溶液滴定。

B.3 试剂

B.3.1 混合助熔剂

取一份还原铁粉和一份预先经 550 °C ~ 600 °C 灼烧 2 h 并冷却至室温的五氧化二钒混合均匀。

B.3.2 淀粉吸收液

取 2 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,加入 100 mL 沸水,不断搅拌加热煮沸,冷却。加数滴盐酸($\rho=1.19$ g/mL),以水稀释至 1 L,搅拌均匀后静止澄清。取 400 mL 澄清液,以水稀释至 2 L,混匀。

B.3.3 碘标准滴定溶液

B.3.3.1 称取 3.81 g 碘,溶于 100 mL 碘化钾溶液(150 g/L)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。贮于棕色瓶中,放置过夜。

B.3.3.2 取 100 mL 碘标准溶液(见 B.3.3.1)于 1 000 mL 容量瓶中,加 4 g 碘化钾,溶解,用水稀释至刻度,混匀。此碘标准溶液浓度 $c(1/2 I_2)=0.003$ mol/L。

B.3.3.3 标定:取三份石灰石标准物质/标准样品,按 B.6 操作。三份标准物质/标准样品测定所消耗碘标准滴定溶液毫升数的极差不超过 0.20 mL,取其平均值。

按式(B.1)计算碘标准滴定溶液(见 B.3.3.2)的滴定度:

$$T_2 = \frac{w_1 \times m_1 \times 1\,000}{(V_3 - V_{02}) \times 100} = \frac{w_1 \times m_1 \times 10}{V_3 - V_{02}} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

T_2 —— 碘标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

w_1 —— 标准物质/标准样品硫的质量分数,%;

m_1 —— 标准物质/标准样品试料量,单位为克(g);

V_3 —— 滴定标准物质/标准样品消耗碘标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);

V_{02} —— 空白试验消耗碘标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL)。

注: 也可用硫酸铅(预先于 800 °C 灼烧 1 h,保存于干燥器中)或硫酸钾(预先于 105 °C ~ 110 °C 干燥 2 h,保存于干燥器中)来标定碘标准滴定溶液。在感量为 0.01 mg 的分析天平上称取约 10 mg 硫酸铅或约 6 mg 硫酸钾(准确至 0.01 mg)三份,按 B.6.4.2~B.6.4.3 操作。

B.4 仪器及装置

- B.4.1 测定硫量装置同图 1,但载气为氧气,气源为氧气瓶。
- B.4.2 管式高温炉(卧式):额定温度 1 400 ℃,附有热电偶高温计和温度自动控制器。
- B.4.3 高铝质瓷管。
- B.4.4 瓷舟:长 88 mm 或 97 mm,使用前在 1 000 ℃ 高温炉内灼烧 2 h 以上,稍冷后置于未涂油的干燥器中备用。
- B.4.5 吸收杯(同图 2),下端带有废液排放活塞。

B.5 制样

- B.5.1 按 GB/T 2007.2 制备试样。
- B.5.2 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。
- B.5.3 石灰石试样分析前在 105 ℃~110 ℃ 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温。
- B.5.4 冶金石灰试样的制备应迅速进行,制成后试样立即置于磨口瓶或塑料袋中密封,于干燥器中保存,分析前试样不进行干燥。

B.6 分析步骤

B.6.1 测定次数

对同一试样(见 B.5.3 或 B.5.4),至少独立测定 2 次。

B.6.2 试料量

按表 B.1 称取试料,精确至 0.000 1 g。对冶金石灰试样,应快速称取试料。

表 B.1 试料量

硫的质量分数/%	试料量/g
0.01~0.200	0.50
>0.200~0.50	0.20

B.6.3 空白试验

随同试料做空白试验。



B.6.4 测定

- B.6.4.1 按图 1 连接好测定硫装置,将炉温逐渐升至 1 325 ℃±25 ℃。通氧检查调节装置,使其严密不漏气,按 B.6.4.2 ~ B.6.4.4 分析两个含硫量较高的试样,不计算分析结果。
- B.6.4.2 于吸收杯(见 B.4.5)中加 50 mL~60 mL 淀粉吸收液(见 B.3.2),通氧,调节氧气流速为 1.5 L/min~2.0 L/min,用碘标准滴定溶液(见 B.3.3.2)滴定至淀粉吸收液呈淡蓝色,以此作为滴定终点色泽,关闭氧气。
- B.6.4.3 将试料(见 B.6.2)平铺于瓷舟(见 B.4.4)中,均匀覆盖 0.5 g 混合助熔剂(见 B.3.1)。打开瓷管塞,用不锈钢长钩将瓷舟(见 B.4.4)推入瓷管(见 B.4.3)高温处,立即塞入瓷管塞,预热 1 min。当预热 10 s~15 s 后应小心打开吸收杯前活塞,使试料分解的二氧化碳排出,并于吸收杯中预置约 0.5 mL 碘

标准溶液(见 B.3.3.2)。小心打开通氧活塞,调节氧气流速度,加热燃烧后的混合气体导入吸收杯,立即用碘标准滴定溶液(见 B.3.3.2)滴定,使淀粉吸收液在滴定过程中始终保持蓝色。当吸收液色泽褪色减慢时,相应降低滴定速度并调节氧气流速度至 1.5 L/min ~ 2.0 L/min。间歇通氧滴定,每次滴定至淀粉吸收液的色泽与原调节的终点色泽相同,直至最后吸收液色泽不变为终点,关闭氧气。

注:用硫酸铅(或硫酸钾)标定滴定量时可不预热,由于其二氧化硫释放速度快而集中,氧气流应调节在较小的速度。对含硫量较高的试样,滴定开始时氧气流也应调节在较小的速度。

B.6.4.4 打开瓷管塞,用不锈钢长钩将瓷舟(见 B.4.4)拉出。

B.7 分析结果的计算及其表示

按式(B.2)计算硫的质量分数:

$$w(S) = \frac{T_2 \times (V_4 - V_{02})}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- $w(S)$ ——硫的质量分数, %;
- T_2 ——碘标准滴定溶液对硫的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_4 ——滴定试料消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{02} ——空白试验消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

附录 C

(资料性附录)

高频感应红外碳硫分析仪

C.1 氧气源

氧气源可由氧气瓶或氧气管道提供,需要采用压力调节器来控制进入仪器的氧气压力。

C.2 氧气净化单元



通常包括装有用于吸收氧气中二氧化碳或二氧化硫的碱石棉试剂管和用于吸收氧气中微量水分的无水高氯酸镁试剂管。

C.3 流量计

用于准确测定氧气流量。

C.4 高频感应炉

C.4.1 高频感应炉包括感应线圈和高频发生器。炉腔由一个置于感应线圈内的石英管构成,该石英管通过 O 型圈和顶部、底部的金属板密封相连。

C.4.2 高频发生器功率通常是 1.2 kVA~2.5 kVA。高频发生器给环绕石英管的感应线圈供电,发生器通常是使用空气冷却。

C.4.3 将装有试料、助熔剂等的坩埚置于坩埚座上,坩埚座已精确定位,以使其升起后,坩埚恰好位于感应线圈内,供电时能有效耦合。

C.4.4 耦合程度取决于感应线圈的直径、圈数、炉腔几何尺寸和高频发生器的功率。这些参数由仪器生产厂家确定。

C.4.5 燃烧过程中坩埚内能达到的温度部分取决于 C.4.4 中的参数,也取决于坩埚内试料的品种、助熔剂的种类以及它们的质量。部分参数可在一定范围内进行优化和选择。

C.5 灰尘收集器

用于收集来自炉子中氧气流中的燃烧粉尘。

C.6 红外气体分析仪

C.6.1 对于大多数高频感应红外碳硫分析仪,燃烧后的气体产物被流量恒定的氧气流载入分析系统。气体流经红外池,测量二氧化碳(一氧化碳)、二氧化硫对相应波长的红外线的吸收,并对预定时间段进行积分。积分信号被放大并经校准后转换成碳或硫的质量分数。

C.6.2 分析仪均配有微型计算机,可以调节仪器零点,补偿空白,调整校准曲线的斜率和校正非线性响应。分析仪通常能和配套的分析天平进行有效的通讯,能读取标准物质/标准样品或试料的质量,从而对读数进行自动校正。

附 录 D
(资料性附录)

精密度试验函数关系式及原始数据

D.1 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法测定硫精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所确定的精密度函数关系式见表 D.1。测量的原始数据如表 D.2。

表 D.1 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法测定硫精密度函数关系式

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.01~0.5	$\lg r = -1.498\ 4 + 0.512\ 01\ gm$	$R = 0.004\ 78 + 0.066\ 68m$
注: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

表 D.2 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法测定硫精密度试验原始数据

实验室	硫含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.010 0	0.091 0	0.177 6	0.268 9	0.495 3
	0.011 8	0.090 5	0.184 1	0.270 2	0.505 3
	0.011 0	0.093 3	0.182 1	0.275 2	0.506 6
2	0.010 5	0.102 9	0.185 0	0.267 1	0.476 3
	0.009 0	0.095 5	0.175 0	0.279 5	0.483 2
	0.010 1	0.100 5	0.178 2	0.272 8	0.490 1
3	0.012 0	0.093 5	0.187 0	0.270 0	0.501 5
	0.014 0	0.094 5	0.186 0	0.272 0	0.490 5
	0.012 0	0.094 0	0.188 5	0.273 0	0.499 0
4	0.010 1	0.097 2	0.180 0	0.274 0	0.479 5
	0.008 4	0.100 1	0.171 0	0.265 7	0.499 3
	0.009 7	0.103 8	0.167 0	0.259 0	0.486 3
5	0.007 8	0.097 0	0.185 1	0.270 2	0.512 8
	0.008 5	0.096 5	0.180 1	0.262 7	0.522 8
	0.006 5	0.099 5	0.180 1	0.260 2	0.525 3
6	0.007 4	0.085 8	0.190 1	0.277 0	0.504 2
	0.006 9	0.093 0	0.178 8	0.280 4	0.518 1
	0.009 1	0.096 7	0.186 4	0.270 0	0.522 4

表 D.2 (续)

实验室	硫含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
7	0.011 9	0.090 1	0.188 0	0.266 1	0.493 5
	0.009 1	0.097 5	0.175 1	0.276 8	0.489 6
	0.008 5	0.095 4	0.177 2	0.269 5	0.507 2
8	0.008 6	0.093 5	0.178 2	0.287 9	0.510 0
	0.008 6	0.093 0	0.186 0	0.281 4	0.522 0
	0.008 8	0.092 7	0.187 5	0.273 5	0.502 1

D.2 高频燃烧红外吸收法测定硫精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 5 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所确定精密度函数关系式见表 D.3。测量的原始数据如表 D.4。

表 D.3 高频燃烧红外吸收法测定硫精密度函数关系式

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
0.01~0.5	$\lg r = -1.454\ 6 + 0.568\ 91 \lg m$	$\lg R = -1.266\ 0 + 0.513\ 0\ 1 \lg m$
注: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

表 D.4 高频燃烧红外吸收法测定硫精密度试验原始数据

实验室	硫含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
1	0.010 3	0.106 8	0.169 2	0.254 2	0.480 5
	0.009 8	0.105 9	0.173 6	0.268 5	0.486 2
	0.009 1	0.098 8	0.181 5	0.256 9	0.500 4
2	0.010 1	0.090 5	0.170 5	0.259 5	0.510 5
	0.008 2	0.084 0	0.179 0	0.264 0	0.490 5
	0.006 6	0.086 5	0.184 5	0.265 0	0.482 5
3	0.012 0	0.084 6	0.172 0	0.273 0	0.537 0
	0.009 9	0.084 1	0.184 0	0.260 0	0.527 0
	0.011 0	0.087 4	0.169 0	0.257 0	0.520 0
4	0.007 8	0.090 3	0.185 4	0.267 0	0.503 0
	0.007 7	0.093 6	0.185 2	0.275 3	0.510 4
	0.007 5	0.091 5	0.187 0	0.265 1	0.501 5

表 D.4 (续)

实验室	硫含量(质量分数)/%				
	1	2	3	4	5
5	0.007 8	0.090 3	0.185 4	0.267 0	0.503 0
	0.007 7	0.093 6	0.185 2	0.275 3	0.510 4
	0.007 5	0.091 5	0.187 0	0.265 1	0.501 5
6	0.010 0	0.092 1	0.184 0	0.244 3	0.502 2
	0.010 9	0.093 7	0.183 0	0.246 3	0.484 4
	0.008 5	0.096 9	0.185 2	0.246 5	0.494 9
7	0.011 4	0.087 9	0.187 4	0.257 1	0.509 8
	0.012 3	0.085 6	0.170 9	0.269 9	0.514 7
	0.012 3	0.093 2	0.179 1	0.265 7	0.502 5
8	0.008 0	0.091 5	0.176 0	0.277 0	0.513 0
	0.008 5	0.089 5	0.183 0	0.279 0	0.512 0
	0.008 5	0.090 1	0.187 0	0.280 0	0.508 0

D.3 重量法测定硫精密度试验函数关系式及原始数据

精密度数据是在 2013 年由 8 个实验室对硫含量的 4 个不同水平试样进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所确定的精密度函数关系式见表 D.5。测量的原始数据如表 D.6。

表 D.5 重量法测定硫精密度函数关系式

硫的质量分数/%	重复性限 r	再现性限 R
$\geq 0.10\%$	$r = 0.004\ 97 + 0.039\ 16m$	$R = 0.009\ 49 + 0.057\ 65m$
注: m 是两个分析结果的平均值(质量分数)。		

表 D.6 重量法测定硫精密度试验原始数据

实验室	硫含量(质量分数)/%			
	1	2	3	4
1	0.094 8	0.186 1	0.285 8	0.514 7
	0.092 1	0.186 0	0.272 8	0.518 5
	0.090 7	0.185 1	0.283 1	0.518 6
2	0.098 9	0.190 3	0.272 7	0.521 4
	0.103 1	0.187 6	0.275 5	0.525 6
	0.103 1	0.181 4	0.274 8	0.513 5

表 D.6 (续)

实验室	硫含量(质量分数)/%			
	1	2	3	4
3	0.089 5	0.185 0	0.288 0	0.504 5
	0.092 5	0.171 0	0.279 0	0.486 0
	0.082 0	0.176 0	0.263 0	0.497 0
4	0.089 3	0.181 0	0.266 0	0.512 0
	0.093 4	0.182 0	0.265 0	0.501 1
	0.090 7	0.180 0	0.265 0	0.505 3
5	0.099 9	0.180 7	0.272 0	0.516 6
	0.101 9	0.188 9	0.271 4	0.525 5
	0.102 6	0.184 1	0.271 4	0.524 2
6	0.092 2	0.182 2	0.254 6	0.490 2
	0.093 5	0.184 4	0.266 0	0.472 4
	0.093 0	0.180 6	0.256 0	0.483 8
7	0.089 6	0.195 8	0.279 1	0.500 1
	0.092 5	0.186 2	0.270 2	0.515 4
	0.100 1	0.189 3	0.268 5	0.528 3
8	0.087 7	0.176 0	0.267 0	0.522 0
	0.087 0	0.179 0	0.273 0	0.513 0
	0.087 5	0.175 0	0.279 0	0.503 0
