



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 6730.16—2016  
代替 GB/T 6730.16—1986

## 铁矿石 硫含量的测定 硫酸钡重量法

Iron ores—Determination of sulfur content—Barium sulfate gravimetric method

2016-10-13 发布

2017-09-01 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

## 前 言

GB/T 6730《铁矿石》分为几十个部分。

本部分为 GB/T 6730 的第 16 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 6730.16—1986《铁矿石化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量》。本部分与 GB/T 6730.16—1986 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 将名称修改为《铁矿石 硫含量的测定 硫酸钡重量法》;
- 增加了“警告”“规范性引用文件”“仪器”“试验报告”“附录 B”“附录 C”等内容;
- 测定范围由“0.300%~5.00%”修改为“0.030%~5.00%”;
- 样品分解方法由过氧化钠-碳酸钠熔融分解修改为碳酸钠-氧化锌半熔分解;
- 浸取方法由煮沸浸出修改为电磁搅拌浸出;
- 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。

本部分由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会(SAC/TC 317)归口。

本部分主要起草单位:长沙矿冶研究院有限责任公司、冶金工业信息标准研究院、北仑出入境检验检疫局、鞍钢集团矿业公司。

本部分主要起草人:张志勇、李子尚、陈述、陈自斌、卢春生、周海波、杨林、陈贺海、陈志华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 6730.16—1986。

## 铁矿石 硫含量的测定 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的实践经验。本部分并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 6730 的本部分规定了用硫酸钡重量法测定硫含量。

本部分适用于铁矿石、铁精矿、烧结矿和球团矿中硫含量的测定,测定范围(质量分数):0.030%~5.00%。

### 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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

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 6730.1 铁矿石 分析用预干燥试样的制备

GB/T 6730.3 铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

### 3 原理

试料以碳酸钠-氧化锌混合熔剂半熔分解,在电磁搅拌下用水浸出硫酸根离子,过滤除去氢氧化物、碳酸盐等沉淀。滤液在稀盐酸溶液中,加入氯化钡,使硫酸根定量生成硫酸钡沉淀。灼烧,称量,根据硫酸钡的质量计算硫的含量。

### 4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或与其纯度相当的水。

4.1 碳酸钙。

4.2 碳酸钠-氧化锌混合熔剂,碳酸钠(研磨至粒度小于 125  $\mu\text{m}$ )与氧化锌按质量比 3:2 混匀。

4.3 氢氟酸, $\rho=1.15\text{ g/L}$ 。

4.4 盐酸,1+1。

4.5 硫酸,1+1。

4.6 过氧化氢,30%(质量分数)。

4.7 无水乙醇。

4.8 柠檬酸溶液,500 g/L。

4.9 碳酸钠溶液,20 g/L。

4.10 硝酸银溶液,10 g/L。

称取硝酸银 1 g 溶于水,稀释至 100 mL,保存于棕色滴瓶中。

4.11 氯化钡溶液,100 g/L。

称取 100 g 氯化钡溶于适量水中,慢速定量滤纸过滤后用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.12 氯化钡-盐酸洗液,取 10 mL 氯化钡溶液(见 4.11),加 20 mL 盐酸溶液(见 4.4),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.13 甲基橙指示剂溶液,1 g/L。

## 5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器。

5.1 马弗炉。

5.2 瓷坩埚。

新的瓷坩埚在使用前加入 8 g 混合熔剂(见 4.2),于 790 °C 灼烧 1 h,冷却后倒掉混合熔剂,将坩埚洗净烘干备用。

5.3 可调速磁力搅拌器。

## 6 取样和制样

### 6.1 实验室试样

分析用实验室试样应按 GB/T 10322.1 进行取样和制备,粒度应小于 100  $\mu\text{m}$ 。如试样中化合水或易氧化物含量较高时,其粒度应小于 160  $\mu\text{m}$ 。

注:化合水和易氧化物含量高的规定见 GB/T 6730.1。

### 6.2 试样的制备

#### 6.2.1 化合水或易氧化物含量较高的矿石

下列类型的矿石,按 GB/T 6730.3 的规定制备一空气平衡试样:

- a) 含金属铁的加工矿;
- b) 含硫量大于 0.2% 的天然或加工矿;
- c) 含化合水大于 0.2% 的天然或加工矿。

#### 6.2.2 除 6.2.1 范围外的矿石

充分混匀实验室试样,按 GB/T 6730.1 的规定,在 105 °C  $\pm$  2 °C 温度下干燥试样,于干燥器中冷却至室温备用。

## 7 分析步骤

### 7.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定两次。

注：“独立”是指再次及后续任何一次测定结果不受前面测定结果的影响。本分析方法中，此条件意味着同一操作者在不同的时间或不同操作者进行重复测定，包括采用适当的再校准。

## 7.2 试料量

按表 1 称取试料，精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

硫含量(质量分数)/%	试料量/g	预加的混合熔剂量/g
0.030~0.100	2.00	9.0
0.100~1.00	1.00	9.0
1.00~5.00	0.30	7.0



## 7.3 空白试验

随同试料进行空白试验，所用试剂须取自同一试剂瓶。

## 7.4 验证试验

随同试料分析同类型的标准样品。

## 7.5 测定

### 7.5.1 熔样浸取

将试料(见 7.2)置于预先放有按表 1 规定量的混合熔剂(见 4.2)的 30 mL 瓷坩埚(见 5.2)中，加入 1 g 碳酸钙(见 4.1)，混匀，再覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(见 4.2)，于 780 °C ± 20 °C 马弗炉中熔 60 min，取出稍冷后放入干燥器中。

坩埚冷却后迅速将半熔产物转入 200 mL 烧杯中，立即加 50 mL 水，并搅拌防止样品结块。坩埚中加 20 mL 水于电热板上煮沸 5 min 后并入原液，并吹洗坩埚内壁 3 次~5 次，控制溶液总体积约 100 mL，置于磁力搅拌器(5.3)上以 200 r/min 的速度搅拌 60 min。如溶液呈绿色或紫色时，加 1 mL 无水乙醇(见 4.7)在沸水浴中加热至绿色消失。

注：为防止样品结块，坩埚在干燥器中的冷却时间越短越好，可根据经验在坩埚外壁不烫手时即可。

### 7.5.2 分离

用中速滤纸过滤，沉淀尽可能留在原烧杯中，滤液收集于 300 mL 烧杯中，用热的碳酸钠溶液(见 4.9)洗涤烧杯 4 次~5 次，洗涤沉淀 7 次~8 次。

### 7.5.3 沉淀

向滤液(见 7.5.2)中加入 4 mL 柠檬酸溶液(见 4.8)，加入 2 滴甲基橙溶液(见 4.13)，不断搅拌下，从杯口缓慢加入盐酸(见 4.4)中和至溶液恰呈红色，加入 4 mL 盐酸(见 4.4)，用水稀释至约 300 mL[试样如含铬，此时应加入 8 滴过氧化氢(见 4.6)]，将溶液煮沸至无大气泡，取下。用水洗杯壁，在不断搅拌下，滴加 10 mL 热的氯化钡溶液(见 4.11)，溶液在低温电热板上保温 2 h，取下，放置过夜。

用加少量滤纸浆的慢速定量滤纸过滤，沉淀用氯化钡-盐酸洗液(见 4.12)倾洗 2 次，再将沉淀洗至滤纸上，并用擦棒擦净烧杯，用温水洗至无氯离子，用硝酸银溶液(见 4.10)检验。

7.5.4 称量

将沉淀(见 7.5.3)连同滤纸移入已恒量的铂坩埚中,低温灰化,于 500 °C 灼烧 10 min,再于约 800 °C 灼烧 20 min,冷却,加入 4 滴硫酸(见 4.5)、2 mL 氢氟酸(见 4.3),低温蒸发至冒尽硫酸烟,再于 800 °C 灼烧 30 min,取出置于干燥器中,冷却至室温后称重,重复灼烧至恒量。

8 分析结果及其表示

8.1 硫含量的计算

按式(1)计算试样硫含量  $\omega_s$ ,以质量分数(%)表示:

$$\omega_s = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)]}{m_0} \times K_1 \times K_2 \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$m_1$ ——铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

$m_2$ ——铂坩埚的质量,单位为克(g);

$m_3$ ——铂坩埚和空白试验沉淀的质量,单位为克(g);

$m_4$ ——空白试验用铂坩埚质量,单位为克(g);

$m_0$ ——试料量,单位为克(g);

$K_1$ ——硫酸钡换算为硫的换算系数, $K_1=0.1374$ ;

$K_2$ ——由公式  $K_2 = \frac{100}{100-A}$  所得的换算系数(如使用预干燥试样则  $K_2=1$ ),A 是按照 GB 6730.3 测定得到的吸湿水质量分数(%)。

8.2 结果的一般处理

8.2.1 重复性和再现性

本部分的精密度试验是在 2014 年~2015 年由 8 个实验室,对 4 个不同水平的硫含量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按 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下测定 3 次。

各实验室报出的原始数据(测定结果)参见附录 B。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,所得精密度见表 2,精密度与硫含量的拟合曲线参见附录 C。

表 2 精密度

硫含量 $m$ (质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.030~5.00	$r=0.035m+0.001$	$R=0.036m+0.007$

8.2.2 分析结果的确定

根据附录 A 的程序,按式(1)计算独立重复测量结果,并与重复性限  $r$  进行比较,来确定分析结果。

8.2.3 实验室间精密度

实验室间精密度用以评价两个实验室报告的最终结果之间的一致性。两个实验室分别按照 8.2.2 中规定的程序报告结果后,按式(2)计算:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

$\mu_1$  ——实验室 1 报告的最终结果；

$\mu_2$  ——实验室 2 报告的最终结果；

$\mu_{12}$  ——最终结果的平均值。

如果  $|\mu_1 - \mu_2| \leq R$ ，最终结果是一致的。

#### 8.2.4 分析值的验收

分析值的验收使用认证标准样品 (CRM) 或标准样品 (RM) 来进行验证，实验室最终结果用来与 CRM 或 RM 标准值  $A_c$  比较，将出现两种可能：

a)  $|\mu_c - A_c| \leq 0.7R$ ，在这种情况下，报告的结果与标准值之间无显著差异；

b)  $|\mu_c - A_c| > 0.7R$ ，在这种情况下，报告的结果与标准值之间有显著差异。

式中：

$\mu_c$  ——CRM 或 RM 的测量值；

$A_c$  ——CRM 或 RM 的标准值。

#### 8.2.5 最终结果的计算

最终结果是试样可接受值的算术平均值，或者是按附录 A 中规定的操作测得的值，分析结果按 GB/T 8170 的规定修约，当分析结果小于 1.00% 时，将数值修约到三位小数，当分析结果等于或大于 1.00% 时，将数值修约到两位小数。

## 9 试验报告

试验报告应包括下列信息：

a) 实验室名称和地址；

b) 试验报告发布日期；

c) 本部分的编号；

d) 样品识别必要的详细说明；

e) 分析结果；

f) 结果的测定次数；

g) 测定过程中存在的任何异常特性以及标准中未规定而可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A  
(规范性附录)

试验样分析值接受程序流程图

试验样分析值接受程序流程图见图 A.1。

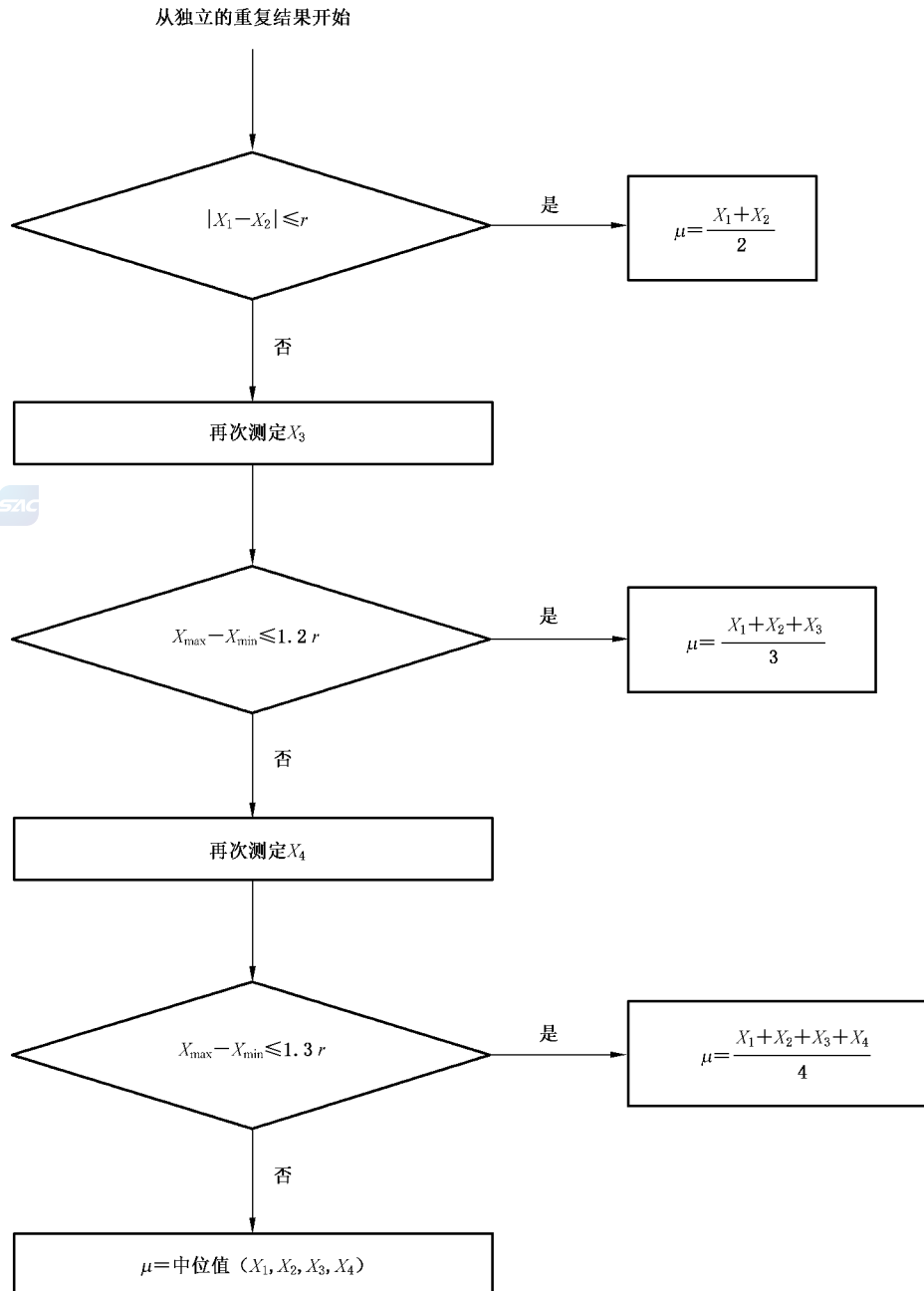


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

**附 录 B**  
(资料性附录)  
**精密度试验原始数据**

精密度数据是在 2014 年~2015 年,由 8 个实验室,对 4 个不同水平的硫含量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,测量的原始数据列于表 B.1 中。

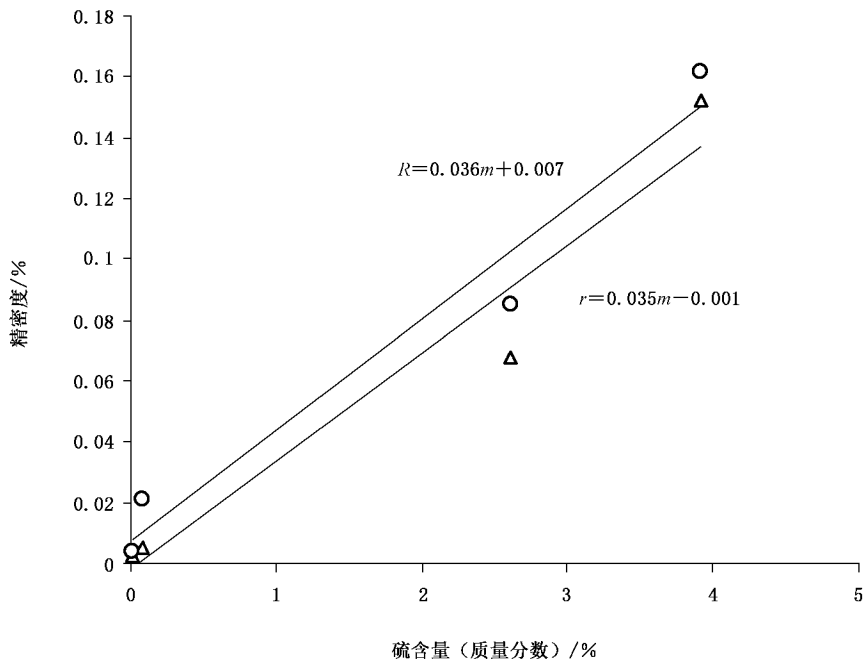
**表 B.1 精密度试验原始数据**



实验室	硫含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.010 0	0.083 4	2.61	3.92
	0.010 3	0.084 0	2.62	3.91
	0.010 1	0.083 8	2.61	3.92
2	0.008 2	0.068 7	2.61	3.76
	0.009 1	0.064 9	2.60	3.87
	0.010 3	0.069 7	2.56	3.90
3	0.008 2	0.068 7	2.59	3.80
	0.008 9	0.070 7	2.50	4.01
	0.010 3	0.072 0	2.54	4.00
4	0.008 9	0.085 9	2.60	3.91
	0.008 2	0.083 1	2.59	3.90
	0.009 6	0.081 1	2.61	3.92
5	0.011	0.074	2.59	3.87
	0.014	0.077	2.61	3.89
	0.010	0.070	2.55	3.79
6	0.011 2	0.085 9	2.64	3.94
	0.010 8	0.085 8	2.61	3.92
	0.010 6	0.084 9	2.60	3.95
7	0.009 2	0.084 9	2.60	3.89
	0.008 8	0.085 8	2.59	3.92
	0.009 6	0.085 3	2.58	3.90
8	0.007 9	0.084 2	2.58	3.87
	0.008 8	0.082 7	2.61	3.86
	0.009 3	0.083 9	2.58	3.89

附录 C  
(资料性附录)  
精密度结果图示

精密度结果图示见图 C.1。



说明:

△——代表  $r$ ;

○——代表  $R$ 。

图 C.1 精密度与硫含量的最小二乘法拟合曲线