

氟石化学分析方法
碘量法测定硫化物量

UDC 549.454
: 543:661
.249.2
GB 5195.4—85
ISO 4284—1978

Methods for chemical analysis of fluorspar
The iodometric method for the determination
of sulphide content

本标准适用于氟石中硫化物含量的测定。测定范围： $>0.001\%$ 。

本标准等同采用国际标准 ISO 4284—1978《酸级氟石—硫化物含量的测定—碘量法》。

本标准不适用于含多硫化物氟石中硫化物含量的测定。

本标准遵守 GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

将试样置于一密闭的蒸馏装置中，加盐酸、氯化亚锡和硼酸的混合液，加热分解试样，释放出的硫化氢，由不含氧的氮气或氩气流带出，并被乙酸镉溶液吸收，用碘量法测定生成的硫化镉。

2 试剂

2.1 硼酸。

2.2 不含氧的氮气（或氩气）。

如果氮气中含氧，则首先让氮气通过一只盛有焦性没食子酸溶液的洗瓶。

碱性焦性没食子酸配制：50ml 25% 焦性没食子酸溶液和 50ml 30% 氢氧化钾溶液混合。

2.3 盐酸（1 + 2）。

2.4 氯化亚锡溶液（20%）：称取 20g 氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），置于 30ml 盐酸（比重 1.19）中，用水稀释至 100 ml，混匀。

2.5 碘化钾溶液（20%）。

2.6 醋酸镉溶液（3%）：称取 30g 乙酸镉〔 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〕，置于含有 6 ml 冰乙酸的适量水中，用水稀释至 1000 ml。

2.7 淀粉溶液（0.5%）。

2.8 碘标准溶液（0.01N）。

使用前用 0.1 N 碘标准溶液稀释而成。

0.1 N 碘标准溶液的配制：称取 6.3 g 碘和 10g 碘化钾，置于研钵中加少量水研磨，使碘全部溶解，移入 500 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮存于棕色瓶中。

2.9 重铬酸钾标准溶液（0.1000N）：称取 4.9035g 预先于 150 ~ 170 °C 干燥 1 h 置于干燥器中冷至室温的重铬酸钾（基准试剂），以水溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2.10 硫代硫酸钠标准溶液（0.01N）：

使用前用 0.1 N 硫代硫酸钠标准溶液稀释而成。

0.1 N 硫代硫酸钠标准溶液的配制：称取 12.5g 硫代硫酸钠，以水溶解，加入 0.1 g 碳酸钠，移入 500 ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。贮存于棕色瓶中。

2.10.1 硫代硫酸钠标准溶液的标定：移取 20.00 ml 重铬酸钾标准溶液三份，置于三个 300 ml 锥形

瓶中，加入 8 ml 盐酸 (2.3)、10 ml 碘化钾 (2.5)，混匀，盖上小表皿，迅速放入暗处 5~10 min，取出加入 100 ml 水，以硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色，加入 2 ml 淀粉溶液 (2.7)，继续滴定至溶液呈亮绿色为终点（最后几滴需强烈振荡，以免过量）。

按式 (1) 计算硫代硫酸钠的当量浓度：

$$N = \frac{N_2 V_2}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：N——硫代硫酸钠的当量浓度；

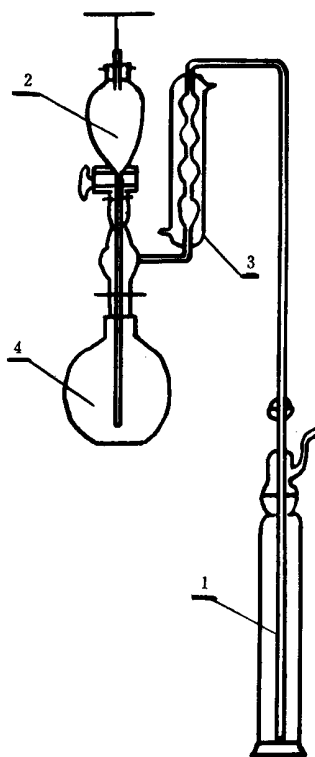
N_2 ——重铬酸钾标准溶液的当量浓度；

V_2 ——移取重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

V——滴定所消耗硫代硫酸钠的体积，ml。

3 仪器

3.1 测硫装置如图。



1—吸收瓶；2—滴液漏斗；3—回流水冷凝器；4—平底烧杯

3.2 能控制在 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 的电烘箱。

4 试样

4.1 试样应通过 240 目筛网。

4.2 试样需预先在 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 干燥 2 h，取出，置于干燥器中，冷至室温。

5 分析步骤

5.1 测定数量

分析时应称取三份试样进行测定，取其平均值。

5.2 试样量

称取 3.0000 g 试样。

5.3 空白试验

随同试样做空白试验。

5.4 测定

5.4.1 移取50ml乙酸镉(2.6)，置于吸收瓶(4.1.1)中，将称好的试样(6.2)置于烧瓶(4.1.4)中，加入3g硼酸(2.1)，装好仪器(4.1)，将50ml盐酸(2.3)和10ml氯化亚锡溶液(2.4)置于滴液漏斗中，然后放入烧瓶(4.1.4)中。以50ml/min的流速将氮气或氩气通入装置(用一个带玻璃管的塞子，塞在滴液漏斗的口颈上)，持续15min。

5.4.2 加热烧瓶，保持微沸1h不中止气流，然后从装置上取下吸收瓶。

5.4.3 移开吸收瓶上的气体导管，加入10ml碘标准溶液(2.8)和8~10ml盐酸(2.3)，把气体导管浸入吸收瓶，注意使粘附在气体导管上的硫化镉完全溶解，然后用水仔细淋洗，收集洗液于同一瓶内。

5.4.4 吸收瓶中过剩的碘用硫代硫酸钠标准溶液(2.9)回滴。

6 分析结果的计算

按式(2)计算硫化物的百分含量(以硫计)：

$$S(\%) = \frac{(10.0 - V_1) - (10.0 - V_0)}{m} \times 100 \times 0.00016 \times \frac{N}{0.01}$$

$$= \frac{V_0 - V_1}{m} \times 0.016 \times \frac{N}{0.01} \dots\dots\dots (2)$$

式中：V₀——滴定随同试样空白所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V₁——滴定试样所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

10.0——加入吸收瓶中碘标准溶液的体积，ml；

0.00016——1 ml 0.01N 硫代硫酸钠溶液相当硫的量，g；

N——使用前标定的硫代硫酸钠的当量浓度；

0.01——使用0.00016时规定硫代硫酸钠的当量浓度；

m——试样量，g。

7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于下表所列允许差。

硫化物量(以硫计)	允许差
0.001~0.005	0.001
>0.005~0.010	0.002
>0.010~0.050	0.004
>0.050	0.008

附加说明：

本标准由中国有色金属工业总公司提出。

本标准由浙江省萤石矿山公司负责起草。

本标准由浙江省冶金研究所起草。

本标准主要起草人江少娟、王勇、陶兰。