

前 言

本标准是对 GB/T 1829—1979《锡精矿中硫量的测定（燃烧-碘量法）》的修订。修订的主要内容是：增加高频红外吸收法，列为方法 1，测定范围： $0.001\% \sim 0.50\%$ 。对燃烧-碘量法进行修订，增加采用硫化矿硫成分分析标准样品标定，列为方法 2，测定范围： $>0.50\% \sim 10.00\%$ 。

本标准自实施之日起，同时代替 GB/T 1829—1979。

本标准附录 A 是资料性附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准：方法 1 由北京有色金属研究总院起草；方法 2 由云南锡业集团有限责任公司、广州冶炼厂起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、云南出入境检验检疫局参加起草。

本标准主要起草人：方法 1：周海收、杨萍、王启芳。方法 2：海兰。

本标准主要验证人：方法 1：海兰、杨泽彪。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 1829—1979。

锡精矿化学分析方法

硫量的测定 高频红外吸收法和燃烧-碘酸钾滴定法

方法 1 高频红外吸收法

1 范围

本标准规定了锡精矿中硫含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中硫含量的测定。测定范围:0.001%~0.50%。

2 方法原理

在助熔剂存在下,在高频炉内通入氧气流,使试样在高温下燃烧,硫生成二氧化硫气体进入红外吸收池,仪器自动测量其对红外能的吸收,并与标准样品比较,计算结果。

3 试剂与材料

3.1 净化剂和催化剂

3.1.1 无水过氯酸镁。

3.1.2 烧碱石棉。

3.1.3 稀土氧化铜。

3.1.4 玻璃棉。

3.1.5 脱脂棉。

3.1.6 镀铂硅胶。

3.2 助熔剂

3.2.1 低硫锡粒: $w(S) \leq 0.0003\%$ 。

3.2.2 低硫钨锡粒:钨+锡(93+7), $w(S) \leq 0.0010\%$ 。

3.2.3 铁屑: $w(S) \leq 0.0010\%$ 。

3.3 坩埚

陶瓷坩埚($\phi 24\text{ mm} \times 24\text{ mm}$),使用前应在大于 1100°C 氧气流中灼烧 $1\text{ h} \sim 1.5\text{ h}$,取出置于干燥器内冷却备用。

3.4 锡精矿标准样品

国家级锡精矿标准样品。

3.5 标准钢样:含硫量约 0.002% 。

4 仪器

高频感应红外气体分析仪(附电子交流稳压器)。

仪器工作条件见附录 A(资料性附录)。

高频炉功率: $1.0\text{ kW} \sim 2.5\text{ kW}$ 。

频率: $>6\text{ MHz}$ 。

检测器灵敏度: 0.0001% 。

5 试样

5.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

5.2 试样应在 105℃±5℃烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

6 分析步骤

6.1 试料

按表 1 称取试样(5),精确至 0.001 g。

表 1

硫含量/%	试料/g	助熔剂量/g		
		锡粒	钨锡粒	铁屑
0.001~0.008	0.5	1.0	3.0	1.0
>0.008~0.10	0.2	1.0	1.5	0.7
>0.10~0.50	0.1	1.0	1.5	0.7

6.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

6.3 仪器准备

按附录 A 确定测定条件,按仪器说明书准备好仪器待用。

6.4 仪器的稳定性

6.4.1 通过燃烧几个类似于待测试样的样品来调整和稳定仪器。

6.4.2 仪器通氧循环几次,再将空白调至零。

6.5 校正仪器

6.5.1 将 1 g 锡粒置于坩埚底部,称取 0.100 g 锡精矿标准样品,再加入约 1.5 g 钨锡粒,0.7 g 铁屑。

6.5.2 按仪器说明中校准步骤进行操作,重复做 3~5 个锡精矿标准样品,得到一个重现性较好的平均结果。通过校准步骤直到硫的结果稳定在误差范围之内。

6.6 校正空白

6.6.1 称取 0.500 g 标准钢样置于坩埚中,依次加入 1 g 锡粒,1.5 g 钨锡粒,0.7 g 铁屑。

6.6.2 将坩埚放到炉子的支座上,升到燃烧位置,按仪器说明中校准步骤进行操作,重复做 3~5 个标准钢样,得到一个重现性较好的平均结果即为空白储存于计算机中。

6.6.3 按 6.5 条重复一次锡精矿标准样品的测定,测定结果应稳定在误差范围内。

6.7 测定

6.7.1 按表 1 将锡粒置于坩埚底部,再加入相应的试料及助熔剂。

注:由于锡精矿中常含有砷,实验应在良好的通风条件下进行,操作者应戴口罩。

6.7.2 将坩埚放到炉子的支座上,升到燃烧位置,按仪器说明中分析步骤进行操作,仪器自动扣除空白值后显示,并打印出硫的百分含量。

所得结果表示至两位小数。当含硫量小于 0.20%时,表示至三位小数。

7 精密度

7.1 重复性条款

w(S)	(%)	0.16	0.25
r	(%)	0.009	0.02

7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2

%

$w(S)$	允许差
0.001~0.008	0.001
>0.008~0.035	0.003
>0.035~0.080	0.006
>0.080~0.20	0.015
>0.20~0.50	0.03

方法 2 燃烧-碘酸钾滴定法

8 范围

本标准规定了锡精矿中硫含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中硫含量的测定。测定范围：>0.50%~10.00%。

9 方法原理

试样在 1 250℃~1 300℃ 氧气流中燃烧，使硫转化为二氧化硫气体，用淀粉盐酸溶液吸收，以碘酸钾标准滴定溶液滴定。

10 试剂和材料

10.1 瓷舟：77 或 88 mm，于 800℃ 灼烧 2 h 以上，置于干燥器中冷却备用。

10.2 硫酸铅（优级纯）。

10.3 吸收液：称取 1 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，加入 100 mL 沸水，搅匀，煮沸 2 min，冷却，加 10.5 mL 盐酸（1+1），以水稀释至 500 mL。

10.4 碘酸钾标准滴定溶液 [$c(1/6 \text{ KIO}_3) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$, $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$]。

10.4.1 配制：称取 0.356 7 g、0.713 4 g 碘酸钾分别溶于水中，各加 1 g 氢氧化钾及 20 g 碘化钾，搅拌均匀完全，以水稀释至 1 000 mL，混匀。

10.4.2 标定：根据试料含硫量，称取 0.05 g、0.100 0 g 预先在 800℃ 灼烧 2 h 的硫酸铅，置于瓷舟中，按 13.4 条操作。

按式(1)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度：

$$c = \frac{m \times 0.1057}{(V_1 - V_0) \times 16.033} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每毫升(mol/mL)；

m ——称取硫酸铅量，单位为克(g)；

V_1 ——标定时，滴定硫酸铅所消耗的碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——标定时，滴定空白所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

16.033——硫(1/2 S)的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

0.105 7——硫酸铅对硫的换算系数。

平行标定三份，其极差值分别不大于 $4 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$ 、 $6 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$ 时，取其平均值，否则重新标定。

11 定硫装置

定硫装置示意图见图1。

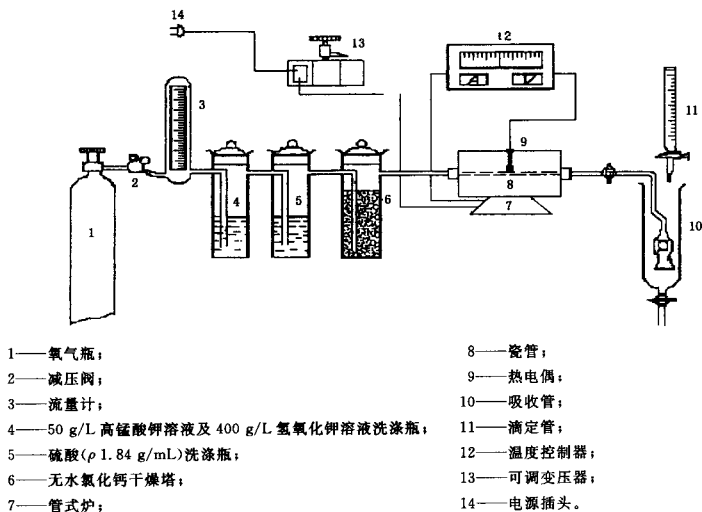


图1 定硫装置示意图

12 试样

12.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

12.2 试样应在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。

13 分析步骤

13.1 试料

按表 3 称取试样(12), 精确至 0.000 1 g。

表 3

硫含量/%	试料/g	碘酸钾标准滴定溶液/(mol/mL)
>0.50~2.00	0.2	1×10^{-5}
>2.00~10.00	0.1	2×10^{-5}

13.2 测定次数

独立地进行 2 次测定, 取其平均值。

13.3 空白试验

随同试料做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 按图 1 连接好测定装置, 逐渐将炉温升至 $1\ 300^{\circ}\text{C}$, 通氧气检查, 确信装置不漏气后, 加入约 100 mL 吸收液于吸收管中, 通入氧气(约 800 mL/min), 用碘酸钾标准滴定溶液滴定吸收液至淡蓝色,

关闭氧气。

13.4.2 将试料(13.1)置于瓷舟中,用不锈钢钩将瓷舟推入管式炉高温区,迅速用胶塞塞住管口,通入氧气。

13.4.3 用碘酸钾标准滴定溶液滴定,当吸收液蓝色开始褪去时,应及时滴入碘酸钾标准滴定溶液,使吸收液始终保持蓝色,待吸收液褪色减慢时,再稍将气流放大,以使管中的二氧化硫气体全部排出,继续滴定至与开始时的淡蓝色一致,保持1 min不变为终点。

14 分析结果的计算

按式(2)计算硫含量 $w(S)(\%)$:

$$w(S) = \frac{c(V_s - V_0) \times 16.033}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

V_s ——测定时,滴定试料溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——测定时,滴定空白试验溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试料的质量,单位为克(g);

16.033——硫(1/2 S)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至二位小数。

15 精密度

15.1 重复性条款

$w(S)$ (%) :	0.67	1.73	4.73	9.11
r (%) :	0.04	0.06	0.12	0.16

15.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表4所列允许差。

表 4

%

$w(S)$	允许差
>0.50~1.00	0.05
>1.00~2.00	0.10
>2.00~3.00	0.15
>3.00~5.00	0.20
>5.00~10.00	0.30

附 录 A
(资料性附录)
仪器工作条件

使用 CS-444、HF-400 型高频感应红外气体分析仪测定硫量的参考工作条件如表 A.1

表 A.1

载气	输入氧气压力/ MPa(psi, kgf/cm ²)	氧气流量/ (L/min)	动力气流量/ (L/min)	最短分析时间/ s	硫分析比较水平
氧气 99.5%	0.27~0.28 (40, 2.7~2.8)	3	1	40	3