

前 言

本标准对 GB/T 3286.14—1984《石灰石、白云石化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量》和 GB/T 3286.15—1993《石灰石、白云石化学分析方法 燃烧-碘酸钾滴定法测定硫量》进行修订,本次修订将原两个标准合并为一个标准,分二篇叙述,第一篇 硫酸钡重量法,第二篇 燃烧-碘酸钾滴定法。本标准第一篇硫酸钡重量法非等效采用 JIS M 8850:1994《石灰石化学分析方法》中硫量测定方法。

本标准此次修订在“范围”中明确也适用于冶金石灰中硫量的测定。“允许差”中增加了实验室内允许差。

本标准的附录 A 是标准的附录。

GB/T 3286《石灰石、白云石化学分析方法》包括以下九个分标准:

GB/T 3286.1 氧化钙量和氧化镁量的测定;

GB/T 3286.2 二氧化硅量的测定;

GB/T 3286.3 氧化铝量的测定;

GB/T 3286.4 氧化铁量的测定;

GB/T 3286.5 氧化锰量的测定;

GB/T 3286.6 磷量的测定;

GB/T 3286.7 硫量的测定;

GB/T 3286.8 灼烧减量的测定;

GB/T 3286.9 二氧化碳量的测定。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 3286.14—1984 和 GB/T 3286.15—1993。

本标准由中华人民共和国原冶金工业部提出。

本标准由原冶金工业部信息标准研究院归口。

本标准由武汉钢铁(集团)公司负责起草。

本标准起草单位:武汉钢铁(集团)公司技术中心、北京矿冶研究总院。

本标准主要起草人:曹宏燕、黄月华、赵品珍、钱家松、高介平、蔡填云。

本标准于 1984 年 2 月首次发布,1993 年 3 月发布的 GB/T 3286.15—1993 代替 GB 3286.15—1984 次甲基蓝光度法测定硫量的方法。

中华人民共和国国家标准

石灰石、白云石化学分析方法
硫量的测定

GB/T 3286.7—1998

Methods for chemical analysis of
limestone and dolomite—
The determination of sulphur content

代替 GB/T 3286.14—1984
GB/T 3286.15—1993

1 范围

本标准规定了用硫酸钡重量法和燃烧-碘酸钾滴定法测定硫量。

本标准适用于石灰石、白云石中硫量的测定,也适用于冶金石灰中硫量的测定。第一篇 硫酸钡重量法,测定范围:硫量大于0.10%;第二篇 燃烧-碘酸钾滴定法,测定范围:硫量0.01%~0.50%;附录A(标准的附录)燃烧-碘滴定法,测定范围:硫量大于0.010%。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2007.2—1987 散装矿产品的取样、制样通则 手工制样方法

第一篇 硫酸钡重量法

3 方法提要

试样用硝酸、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,灼烧,称量,以硫酸钡重量法测定硫量。

4 试剂

- 4.1 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。
- 4.2 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。
- 4.3 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)。
- 4.4 盐酸(1+1)。
- 4.5 氨水(1+1)。
- 4.6 氯酸钾饱和溶液。
- 4.7 抗坏血酸溶液(20 g/L),用时配制。
- 4.8 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液[$c(\text{EDTA})=0.05 \text{ mol/L}$]:称取 3.72 g EDTA 于 200 mL 烧杯中,加约 100 mL 水,加热下滴加氨水(4.5)至试剂溶解,冷却,过滤后用水稀释至 200 mL。

国家质量技术监督局 1998-12-07 批准

1999-07-01 实施

4.9 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。

4.10 甲基橙溶液(1 g/L)。

4.11 硝酸银溶液(10 g/L)。

5 仪器

分析中,仅用通常的实验室仪器、设备。

6 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

6.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

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

6.3 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。

7 分析步骤

7.1 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。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 将试料(7.1)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(4.1),待激烈反应停止后,加 10 mL 氯酸钾饱和溶液(4.6),4 mL 盐酸(4.2),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。

7.3.2 用少量水冲洗表皿和杯壁,加 4 mL 盐酸(4.2),8 mL 高氯酸(4.3),继续低温加热冒高氯酸烟至干,取下,冷却。

7.3.3 用水冲洗表皿和杯壁,加 5 mL 盐酸(4.2),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,洗沉淀 5~6 次。

7.3.4 滤液用水稀释至约 200 mL 加 10 mL 抗坏血酸溶液(4.7),放置 3~5 min,加 10 mL EDTA 溶液(4.8),加二滴甲基橙溶液(4.10),用氨水(4.5)中和至溶液呈黄色,再滴加盐酸(4.4)至溶液由黄色变为红色,并过量 4.0 mL,用水稀释至约 250 mL。

7.3.5 将试液加热至沸,在不断搅拌下滴加 15 mL 氯化钡溶液(4.9),于 80~95℃处保温 2 h,取下,于室温静止过夜。

7.3.6 用二张慢速定量滤纸过滤,沉淀用热水转移至滤纸上,每次用少量水洗涤沉淀和滤纸,直至滤液无氯离子(用硝酸银溶液(4.11)检查)。

7.3.7 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 800~850℃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。

8 分析结果的表述

按式(1)计算硫的质量百分数:

$$S(\%) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.1374}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——硫酸钡沉淀和铂坩埚的质量,g;

- m_2 ——铂坩埚的质量, g;
 m_3 ——空白试验和铂坩埚的质量, g;
 m_4 ——空白试验用铂坩埚的质量, g;
 m ——试料量, g;

0.1374——硫酸钡换算为硫的换算系数。

9 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表1所列相应的允许差。对冶金石灰试样, 不作实验室间允许差要求。

表 1 %

硫量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.10~0.25	0.012	0.020
>0.25~0.50	0.020	0.025

第二篇 燃烧-碘酸钾滴定法

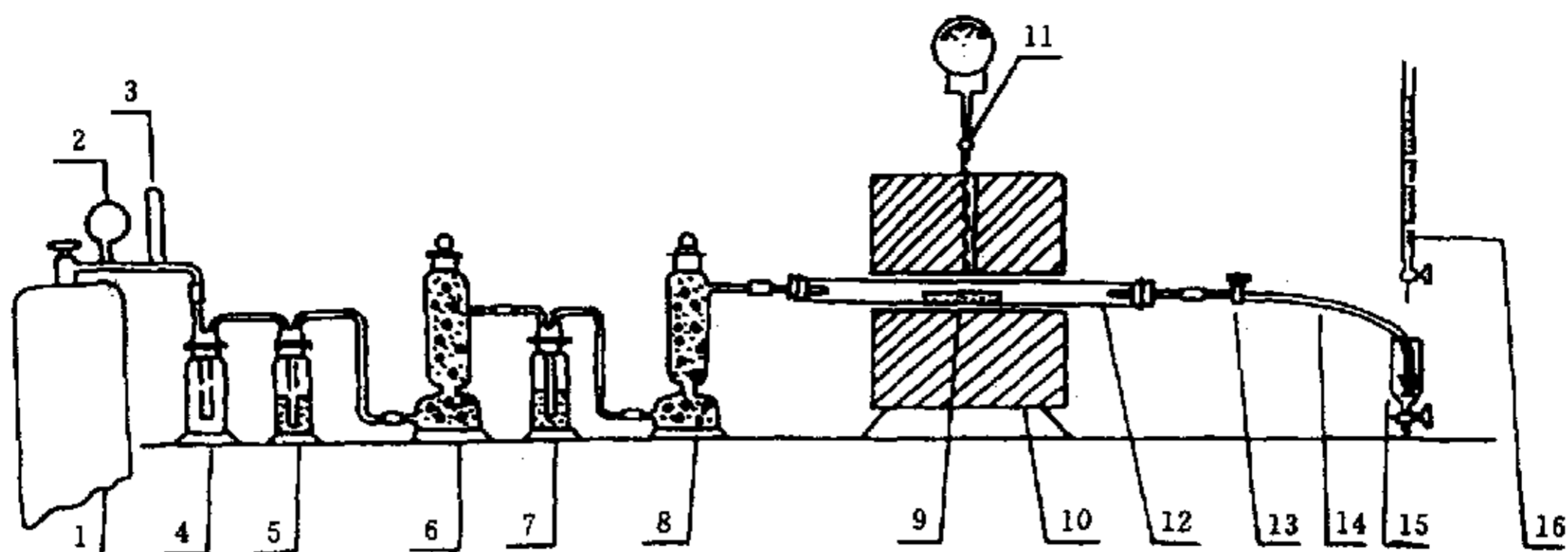
10 方法提要

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, 将试样中硫全部转化为二氧化硫, 以酸性碘化钾-淀粉溶液吸收, 用碘酸钾标准溶液滴定。

11 试剂

- 11.1 氮气: 纯度大于 99.5%。
 11.2 助熔剂: 三氧化钨(含硫量小于 0.001%), 粉状。
 11.3 盐酸(1.5+98.5)。
 11.4 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 3.0 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。
 11.5 碘酸钾标准溶液
 11.5.1 碘酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=0.003\ 121\ \text{mol/L}$]:
 称取 0.111 3 g 已在 $105\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 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。
 11.5.2 碘酸钾标准溶液 [$c(1/6\text{KIO}_3)=0.001\ 560\ \text{mol/L}$]:
 称取 0.111 3 g 已在 $105\sim 110\ ^\circ\text{C}$ 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。

12 仪器及装置



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

图1 硫量测定装置示意图

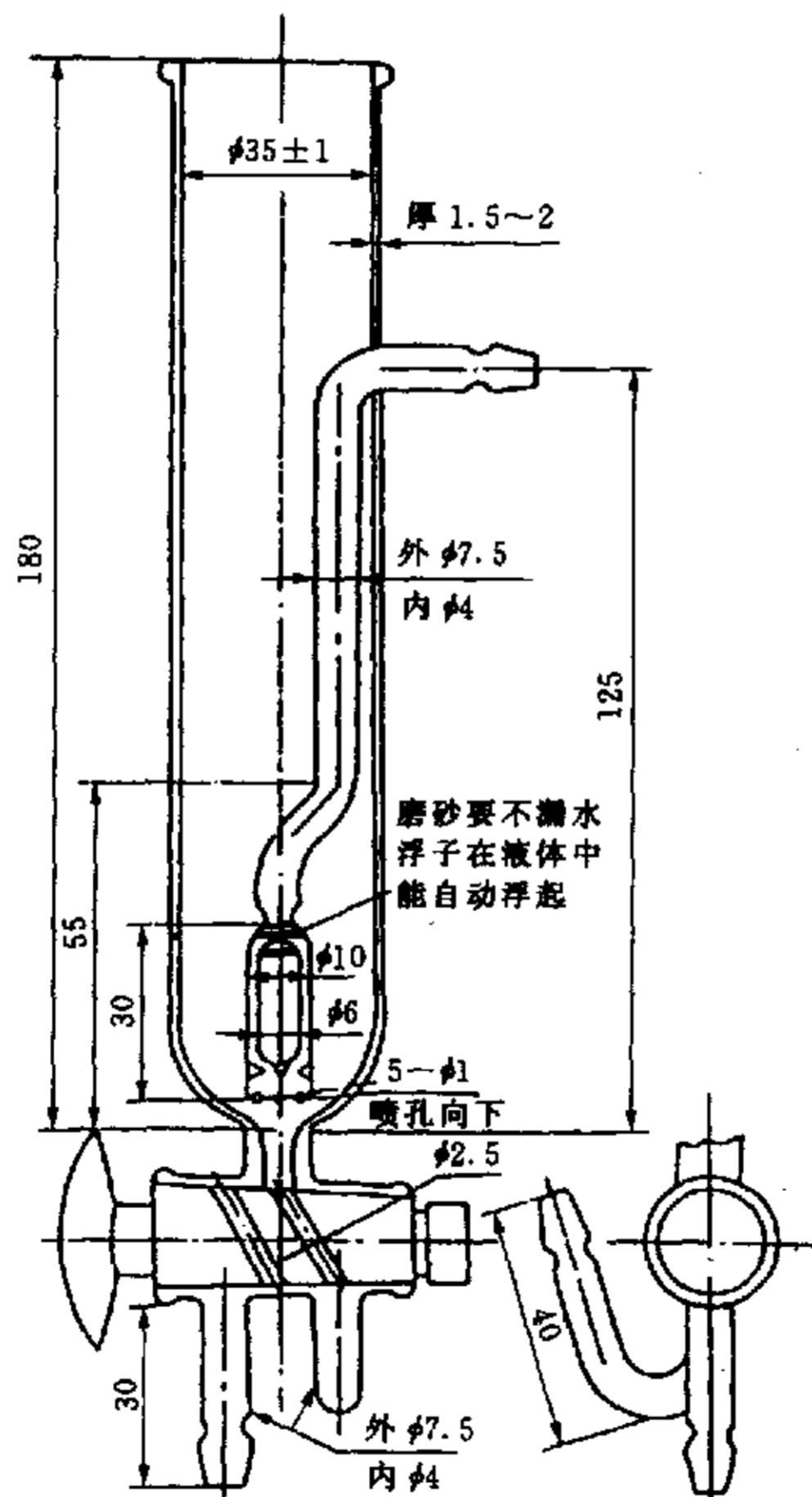


图2 吸收杯

测定硫量装置见图1。

12.1 管式高温炉(卧式):额定温度1400℃,附有热电偶高温计和温度自动控制器。

12.2 高铝质瓷管。

12.3 瓷舟:长88 mm或97 mm,使用前在1000℃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1250℃通氮灼烧10 min,稍冷后置于未涂油的干燥器中备用。

12.4 吸收杯(见图2),下端带有废液排放活塞。

13 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

13.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

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

13.3 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。

14 分析步骤

14.1 试料量

按表 2 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 2

含硫量, %	试料量, g	助熔剂量, g	碘酸钾标准溶液, mol/L
0.01~0.10	0.50	3.0	0.001 560
>0.10~0.20	0.50	3.0	0.003 121
>0.20~0.50	0.20	1.5	0.003 121

14.2 空白试验

随同试料做空白试验。

14.3 测定

14.3.1 按图 1 连接装置, 将炉温逐渐升至 1 275℃ ± 25℃。通氮调节装置, 使其严密不漏气, 按 14.3.2~14.3.4 分析二个含硫量较高的试样, 不计算分析结果。

14.3.2 取 80 mL 盐酸(11.3)于吸收杯中, 加 4 mL 碘化钾-淀粉溶液(11.4), 调节氮气流速为 200 mL/min, 用碘酸钾标准溶液(11.5.1 或 11.5.2)滴定至吸收液呈淡蓝色。

14.3.3 将试料置于预先盛有助熔剂(11.2, 其量见表 2)的瓷坩埚中, 用玻璃棒搅匀, 小心转移并平铺于瓷舟(12.3)中。打开瓷管(12.2)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, 立即用碘酸钾标准溶液(见表 2)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流速。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。

14.3.4 打开瓷管塞, 用不锈钢长钩将瓷舟拉出。

15 分析结果的表述

按式(2)计算硫的质量百分数:

$$S(\%) = \frac{(V - V_0)c \times 0.016 03}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V ——滴定试料所消耗碘酸钾标准溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验所消耗碘酸钾标准溶液的体积, mL;

c ——碘酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试料量, g;

0.016 03——与 1.00 mL 碘酸钾标准溶液 [$c(1/6KIO_3) = 1.00 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫的质量。

16 允许差

实验室内二个独立分析结果的差值和二个实验室分析结果的差值不应大于表3所列相应的允许差。对冶金石灰试样,不作实验室间允许差要求。

表 3

%

硫量	实验室内允许差	实验室间允许差
0.010~0.050	0.004	0.006
>0.050~0.100	0.006	0.008
>0.100~0.250	0.012	0.020

附录 A

(标准的附录)

燃烧-碘滴定法测定石灰石、冶金石灰中硫量

A1 范围

本方法适用于石灰石、冶金石灰中硫量的测定,测定范围:硫量大于 0.010%。

A2 方法提要

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,以碘标准溶液滴定。

A3 试剂

A3.1 混合助熔剂:取一份还原铁粉和一份预先经 550~600℃灼烧 2 h 并冷却至室温的五氧化二钒混合均匀。

A3.2 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(ρ 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。

A3.3 碘标准溶液:

A3.3.1 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。

A3.3.2 取 100 mL 碘标准溶液(A3.3.1)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 $c(1/2 I_2) = 0.003 \text{ mol/L}$ 。

A3.3.3 标定:取三份石灰石标准物质,按 A6 操作。三份标准物质测定所消耗碘标准溶液毫升数的极差不超过 0.20 mL,取其平均值。

按式(A1)计算碘标准溶液(A3.3.2)的滴定度:

$$T = \frac{S \cdot m \times 1\,000}{(V - V_0) \times 100} = \frac{S \cdot m \times 10}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中: T ——碘标准溶液对硫的滴定度,mg/mL;

V ——滴定标准物质消耗碘标准溶液体积的平均值,mL;

V_0 ——空白试验消耗碘标准溶液体积的平均值,mL;

S ——标准物质含硫量,%;

m ——标准物质试料量,g。

注:也可用硫酸铅(预先于 800℃灼烧 1 h,保存于干燥器中)或硫酸钾(预先于 105~110℃干燥 2 h,保存于干燥器中)来标定碘标准溶液。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 A6.3.2~A6.3.4 操作。

A4 仪器及装置

A4.1 测定硫量装置同图 1,但载气为氧气,气源为氧气瓶。

A4.2 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。

A4.3 高铝质瓷管。

A4.4 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。

A4.5 吸收杯(同图 2),下端带有废液排放活塞。

A5 制样

按 GB/T 2007.2 制备试样。

A5.1 试样应加工至粒度小于 0.125 mm。

A5.2 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。

A5.3 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。

A6 分析步骤

A6.1 试料量

按表 A1 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 A1

含硫量, %	试料量, g
0.01~0.20	0.50
>0.20~0.50	0.20

A6.2 空白试验

随同试料做空白试验。

A6.3 测定

A6.3.1 按图 1 连接好测定硫装置, 将炉温逐渐升至 $1\ 325\text{℃} \pm 25\text{℃}$, 通氧检查调节装置, 使其严密不漏气。按 A6.3.2~A6.3.4 分析二个含硫量较高的试样, 不计算分析结果。

A6.3.2 于吸收杯(A4.5)中加 50~60 mL 淀粉吸收液(A3.2), 通氧, 调节氧气流速为 1.5~2.0 L/min, 用碘标准溶液(A3.3.2)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。

A6.3.3 将试料(A6.1)平铺于瓷舟(A4.4)中, 均匀覆盖 0.5 g 混合助熔剂(A3.1)。打开瓷管塞, 用不锈钢长钩将瓷舟(A4.4)推入瓷管(A4.3)高温处, 立即塞上瓷管塞, 预热 1 min。当预热 10~15 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(A3.3.2)。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, 立即用碘标准溶液(A3.3.2)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 1.5~2.0 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。

A6.3.4 打开瓷管塞, 用不锈钢长钩将瓷舟(A4.4)拉出。

A7 分析结果的表述

按式(A2)计算硫的质量百分数:

$$S(\%) = \frac{T(V - V_0)}{m \times 1\ 000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A2)$$

式中: T ——碘标准溶液对硫的滴定度, mg/mL;

V ——滴定试料消耗碘标准溶液的体积, mL;

V_0 ——空白试验消耗碘标准溶液的体积, mL;

m ——试料量, g。