



中华人民共和国国家标准

GB/T 2449—2006
代替 GB/T 2449—1992

工业硫磺

Sulphur for industrial use

2006-09-14 发布

2007-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 要求	1
4 采样	1
5 试验方法	2
6 检验规则	18
7 安全	18
8 标志、包装、运输和贮存	18
附录 A (资料性附录) 200℃时残渣的质量分数的测定	19
A.1 原理	19
A.2 仪器	19
A.3 分析步骤	19
A.4 结果计算	19
附录 B (资料性附录) 氯化物的质量分数的测定	20
B.1 原理	20
B.2 试剂	20
B.3 仪器	20
B.4 分析步骤	20
B.5 结果计算	21
附录 C (资料性附录) 硒的质量分数的测定	22
C.1 原理	22
C.2 试剂	22
C.3 仪器	22
C.4 分析步骤	23
C.5 结果计算	24

前 言

本标准代替 GB/T 2449—1992《工业硫磺及其试验方法》。

本标准与 GB/T 2449—1992 相比主要变化如下：

- 标准名称由“工业硫磺及其试验方法”变更为“工业硫磺”；
- 硫的相对原子质量由 32.066 改为 32.065；
- 将优等品指标适当提高；
- 修改了固体硫磺中水分的质量分数的指标；
- 增加了液体硫磺的采样规定；
- 增加了测定硫磺的质量分数的另一种方法，原标准规定的方法确定为仲裁法；
- 增加了测定有机物的质量分数的另一种方法，原标准规定的方法确定为仲裁法；
- 增加了测定铁的质量分数的另一种方法，原标准规定的方法确定为仲裁法；
- 增加了固体硫磺可散装和取消了包装净含量的要求；
- 将 200℃时残渣的质量分数的测定、氯化物的质量分数的测定以及硒的质量分数的测定纳入资料性附录；
- 作了编辑性修改。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由化学工业硫和硫酸标准化技术归口单位归口。

本标准由南化集团研究院负责起草。

本标准主要起草人：张汝爱、邱爱玲、冯俊婷、贺艳、郑京荣。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

- GB 2449~2458—1981；
- GB 7683~7685—1987；
- GB/T 2449—1992。

工业硫磺

1 范围

本标准规定了工业硫磺的要求、采样、试验方法、检验规则、安全、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于由石油炼厂气、天然气等回收制得的工业硫磺，也适用于焦炉气回收以及由硫铁矿等制得的工业硫磺。

化学符号：S

相对原子质量：32.065(按 2003 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602—2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6679—2003 固体化工产品采样通则

GB/T 6680—2003 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,eqv ISO 3696:1987)

3 要求

3.1 固体工业硫磺有块状、粉状、粒状和片状等，呈黄色或者淡黄色。液体工业硫磺可在其凝固后，按固体工业硫磺判别。

3.2 工业硫磺中不含有任何机械杂质。

3.3 工业硫磺按产品质量分为优等品、一等品和合格品，工业硫磺技术指标应符合表 1 的规定。

4 采样

4.1 固体工业硫磺采样方法

4.1.1 包装产品的采样

产品按照 GB/T 6678—2003 中 7.6.1 的规定确定采样单元数。从随机选定的每个采样单元中采样，不同形状的产品采样方式为：

——对于粒状、片状、粉状产品，用采样器插入 2/3 深处采样；

——对于块状产品，用手锤在不同部位敲取块径小于 25 mm 的碎块。

采得样品充分混合均匀后缩分成 2 kg 的实验室样品。

表 1

项 目		技术指标		
		优等品	一等品	合格品
硫(S)的质量分数/%	≥	99.95	99.50	99.00
水分的质量分数/%	固体硫磺 ≤	2.0	2.0	2.0
	液体硫磺 ≤	0.10	0.50	1.00
灰分的质量分数/%	≤	0.03	0.10	0.20
酸度的质量分数[以硫酸(H ₂ SO ₄)计]/%	≤	0.003	0.005	0.02
有机物的质量分数/%	≤	0.03	0.30	0.80
砷(As)的质量分数/%	≤	0.000 1	0.01	0.05
铁(Fe)的质量分数/%	≤	0.003	0.005	—
筛余物的 质量分数 ^a /%	粒度大于 150 μm ≤	0	0	3.0
	粒度为 75 μm~150 μm ≤	0.5	1.0	4.0

^a 表中的筛余物指标仅用于粉状硫磺。

4.1.2 散装产品的采样

产品按照 GB/T 6679—2003 中 3.2.3.2 的规定确定采样单元(或点)数。从随机选定的每个采样单元(或点)上采样,不同形状的产品采样方式为:

- 对于粒状、片状产品,用采样器插入 0.3 m~0.5 m 的深处采样;
- 对于块状产品,用手锤在不同部位敲取块径小于 25 mm 的碎块。

采得样品充分混合均匀后缩分成 2 kg 的实验室样品。

4.2 液体工业硫磺采样方法

产品按照 GB/T 6680—2003 中第 7 章的规定采样,在不同环境条件下的采样方式:

- 在槽车灌注或排出过程中采样,用自动或机械截流的方法,周期性采取点样;
- 在槽车或贮存容器中采样,以实装液体硫磺为基准,分别从上、中、下部位采样,等体积混合成平均样品。

上述两种采样方式每个点样都不少于 0.2 kg。将点样合并,混合。凝固后为实验室样品。如果实验室样品大于 2 kg,则粉碎成直径小于 25 mm 的碎块,缩分成 2 kg 为实验室样品。

4.3 实验室样品处理

实验室样品等量分为试验样和保留样,分别装入样品瓶内密封。样品瓶上应贴上标签,标明产品名称、等级、批号、批量、采样日期、采样人等,其中保留样的保留时间由企业自定。

4.4 试样的制备

将取得的试验样磨碎至通过孔径为 2.00 mm 的试验筛(粉状硫磺不必研磨),以缩分法分成两份,一份供测定水分的质量分数、200℃时残渣的质量分数用。另一份继续磨碎至通过孔径为 600 μm 的试验筛,用缩分法分成两份,一份供测定灰分的质量分数、有机物的质量分数、铁的质量分数用;另一份继续磨碎至通过孔径为 250 μm 的试验筛,供测定硫的质量分数(重量法)、酸度的质量分数、砷的质量分数、氯的质量分数、硒的质量分数用。

5 试验方法

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601—2002、GB/T 602—2002、GB/T 603—2002 的规定制备。

5.1 硫的质量分数的测定

5.1.1 差减法 仲裁法

5.1.1.1 原理

本方法通过扣除杂质(灰分、酸度、有机物和砷)的质量分数总和的方法,算得工业硫磺中的硫的质量分数。

5.1.1.2 结果计算

硫的质量分数 w_1 , 数值以%表示, 按公式(1)计算:

$$w_1 = 100 - (w_3 + w_4 + w_5 + w_6) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_3 ——按 5.3 测得的灰分的质量分数, 以%表示;

w_4 ——按 5.4 测得的酸度的质量分数, 以%表示;

w_5 ——按 5.5 测得的有机物的质量分数, 以%表示;

w_6 ——按 5.6 测得的砷的质量分数, 以%表示。

5.1.2 重量法

5.1.2.1 原理

将试料用二硫化碳洗脱后称量, 算得工业硫磺中的硫的质量分数。本方法适用于优等品硫磺中硫的质量分数的测定。

5.1.2.2 试剂

二硫化碳。

5.1.2.3 仪器

5.1.2.3.1 玻璃过滤坩埚: P₃₀(G₃)。

5.1.2.3.2 吸滤瓶: 500 mL。

5.1.2.3.3 真空泵: 60 L/min。

5.1.2.3.4 恒温干燥箱: 能控制温度 105℃~110℃。

5.1.2.4 分析步骤

警告——二硫化碳有毒易燃, 相关操作应在通风橱内进行。

称取 2 g~3 g 试样(4.4), 精确至 0.000 1 g, 置于 105℃~110℃预先恒量的玻璃过滤坩埚中。

连接好抽气装置, 将坩埚置入吸滤瓶口, 用滴管向玻璃过滤坩埚中加适量的二硫化碳, 用玻璃棒搅拌使硫磺溶解, 开启真空泵抽滤。继续用二硫化碳洗涤溶解, 至绝大部分硫磺溶解后, 以二硫化碳洗涤坩埚和其底部。

将坩埚在恒温干燥箱内于 105℃~110℃下烘 45 min, 冷却至室温, 再用二硫化碳洗涤 5~8 次, 在恒温干燥箱内于 105℃~110℃下烘 30 min, 置于干燥器中冷却后称量, 精确至 0.000 1 g。按以上操作重复用二硫化碳处理直至连续两次称量相差不超过 0.000 2 g。

5.1.2.5 结果计算

硫的质量分数 w_1 , 数值以%表示, 按公式(2)计算:

$$w_1 = \left[1 - \frac{m_1}{m \times (100 - w_2)/100} \right] \times 100 - w_4 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——干燥后残余物的质量的数值, 单位为克(g);

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数, 以%表示;

w_4 ——按 5.4 测得的酸度的质量分数, 以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。平行测定结果的相对偏差应不大于 0.05%。

5.2 水分的质量分数的测定

5.2.1 原理

试料在恒温干燥箱中于 80℃ 下干燥,称量其失去的质量即为失去水的质量。

5.2.2 仪器

5.2.2.1 称量瓶:直径 70 mm,高 35 mm。

5.2.2.2 恒温干燥箱:能控制温度 80℃ ± 2℃。

5.2.3 分析步骤

称取约 25 g 试样(4.4),精确至 0.001 g,于 80℃ ± 2℃ 预先恒量的称量瓶中,置于恒温干燥箱内,在 80℃ ± 2℃ 下干燥 3 h,取出称量瓶置于干燥器中,冷却、称量,精确至 0.001 g。重复以上操作,直至连续两次称量相差不超过 0.002 g。如果干燥总时间超过 16 h 仍未恒量,则记录最后一次称量结果。

5.2.4 结果计算

水分的质量分数 w_2 ,数值以 % 表示,按公式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 2 的规定。

表 2

水分的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤0.10	≤0.05
>0.10~≤0.50	≤0.1
>0.50	≤0.2

5.3 灰分的质量分数的测定

5.3.1 原理

在空气中缓慢燃烧试料,然后在高温电炉中于温度 800℃ ~ 850℃ 下灼烧,冷却,称量。

5.3.2 仪器

5.3.2.1 瓷坩埚:50 mL。

5.3.2.2 电热板。

5.3.2.3 高温电炉:能控制温度 800℃ ~ 850℃。

5.3.3 分析步骤

称取约 25 g 试样(4.4),精确至 0.01 g,于 800℃ ~ 850℃ 预先恒量的瓷坩埚中,置于电热板上,使硫磺缓慢燃烧。燃烧完毕后,移至高温电炉内,在 800℃ ~ 850℃ 的温度下灼烧 40 min,取出瓷坩埚,置于干燥器中,冷却至室温,称量。重复以上操作,直至连续两次称量相差不超过 0.000 5 g。

5.3.4 结果计算

灰分的质量分数 w_3 ,数值以 % 表示,按公式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m_1}{m \times (100 - w_2)/100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——试料灼烧后灰分的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数的数值,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 3 的规定。

表 3

灰分的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.03	≤ 0.003
$> 0.03 \sim \leq 0.07$	≤ 0.005
$> 0.07 \sim \leq 0.10$	≤ 0.01
$> 0.10 \sim \leq 0.30$	≤ 0.02
> 0.30	≤ 0.05

5.4 酸度的质量分数的测定

5.4.1 原理

用水-异丙醇混合液萃取硫磺中的酸性物质,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

5.4.2 试剂

本试验中的用水应符合 GB/T 6682 三级水规定要求外,使用前还应煮沸并冷却。

5.4.2.1 异丙醇。

5.4.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601—2002 的规定配制和标定 $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 的标准滴定溶液,将该标准滴定溶液再稀释 10 倍而得。

5.4.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

5.4.3 分析步骤

称取试样约 25 g(4.4),精确至 0.01 g,置于 250 mL 具磨口塞的锥形瓶中,加 25 mL 异丙醇(5.4.2.1),盖上瓶塞,使硫磺完全润湿,然后再加 50 mL 水,塞上瓶塞,摇振 2 min,放置 20 min,其间不时地摇振,加 3 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4.2.2)滴至粉红色并保持 30 s 不褪。同时做空白试验。

5.4.4 结果计算

酸度的质量分数以硫酸(H_2SO_4)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$w_4 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM/2}{m \times (100 - w_2)/100} \times 100 = \frac{5(V - V_0)cM}{m(100 - w_2)} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V ——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4.2.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验时耗用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4.2.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数,以%表示;

M ——硫酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 4 的规定。

表 4

酸度的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.0020	≤ 0.0003
$> 0.0020 \sim \leq 0.0060$	≤ 0.0004
$> 0.0060 \sim \leq 0.020$	≤ 0.002
> 0.020	≤ 0.003

5.5 有机物的质量分数的测定

5.5.1 滴定法 仲裁法

5.5.1.1 原理

试料在氧气流中燃烧,生成二氧化硫、三氧化硫,在铬酸和硫酸溶液中被氧化吸收。试料中的有机物燃烧生成二氧化碳,用氢氧化钡溶液吸收,然后以酚酞和甲基红-亚甲基蓝作指示剂滴定。

5.5.1.2 试剂和材料

本试验中的用水除应符合 GB/T 6682 三级水规定要求外,使用前还应煮沸并冷却。

5.5.1.2.1 硫酸。

5.5.1.2.2 三氧化铬溶液:500 g/L。

5.5.1.2.3 氢氧化钡溶液: $c[1/2\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.05 \text{ mol/L}$,使用时现配,溶液中加入数滴酚酞指示液。该溶液需用装有碱石棉的捕集管与空气中的二氧化碳隔绝。

5.5.1.2.4 过氧化氢溶液:60 g/L。

5.5.1.2.5 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601—2002 的规定配制和标定 $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 的标准滴定溶液,将该标准滴定溶液再稀释 10 倍而得。

5.5.1.2.6 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601—2002 的规定配制和标定 $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 的标准滴定溶液,将该标准滴定溶液再稀释 10 倍而得。

5.5.1.2.7 甲基红-亚甲基蓝混合指示液:1 g/L。

5.5.1.2.8 酚酞指示液:10 g/L。

5.5.1.2.9 铂石棉:含铂质量分数为 5%~10%。

5.5.1.2.10 碱石棉。

5.5.1.2.11 玻璃棉。

5.5.1.2.12 纯氧:贮于钢瓶中,配备氧气减压器。

5.5.1.3 仪器

5.5.1.3.1 燃烧和吸收装置

该装置用以使试料燃烧完全,如图 1 所示。

包括:

- 汞封(A),有一内管插入汞面以下 1 cm 深处;
- 三支 U 形管(B_1 、 B_2 、 B_3),具有两支侧管和磨口塞,侧管直径为 15 mm,U 形管高为 150 mm;
- 流量计(C),适用于测量 20 mL/min~200 mL/min 的氧气流量;
- 燃烧管(D),外径 15 mm,长 700 mm 的透明石英管,管的一端有 15 mm 长的一段外径缩为 4 mm;
- 管式炉(E),燃烧过程中可控制温度为 800℃~900℃;
- 管式炉(F),燃烧过程中可控制温度为 400℃~500℃;

g) 洗气瓶($G_1 \sim G_6$)共 6 个,容量各为 250 mL。

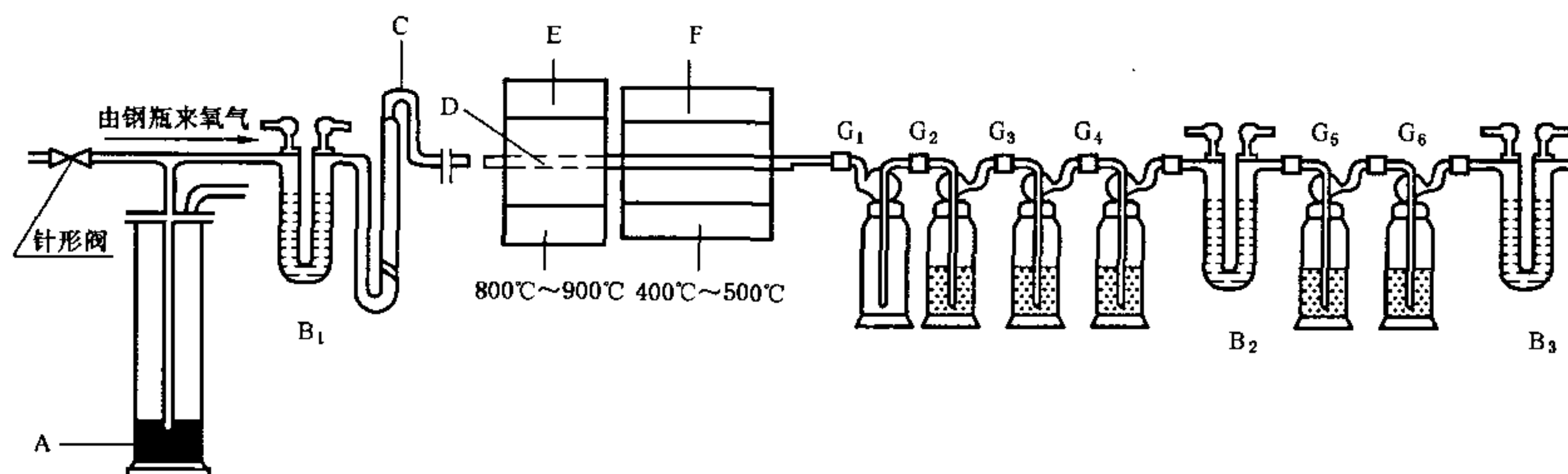


图 1 燃烧和吸收装置

5.5.1.3.2 瓷舟:88 mm×12 mm。

5.5.1.3.3 滴定管:10 mL,分度值为 0.05 mL。

5.5.1.4 分析步骤

5.5.1.4.1 燃烧装置的准备

在干燥的 U 形管 B_1 、 B_3 中,装入碱石棉(5.5.1.2.10),在碱石棉上面垫一层玻璃棉。U 形管 B_2 中疏松地填入玻璃棉(5.5.1.2.11),用以捕集测定时产生的酸蒸汽。如酸蒸汽过多,致使氢氧化钡完全被中和,则用孔径为 15 μm ~40 μm 的烧结玻璃过滤器,替换 U 形管 B_2 ,重新测定。

除非需要开启,U 形管 B_1 、 B_2 和 B_3 的气孔均应关闭。

洗气瓶 G_2 中装入至少 50 mL 三氧化铬溶液(5.5.1.2.2),洗气瓶 G_3 和 G_4 中各装入至少 50 mL 硫酸(5.5.1.2.1)。

燃烧管 D 中装入铂石棉(5.5.1.2.9),其长度略小于管式炉 F 加热段的长度。

按图 1 所示,用橡皮短管连接整个装置。

5.5.1.4.2 空白试验

使管式炉 F 升温,同时以约 100 mL/min 的流速使氧气(5.5.1.2.12)通过装置。

当管式炉 F 温度达到 400°C~450°C 后约 30 min,取下洗气瓶 G_5 、 G_6 ,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液(5.5.1.2.3)、40 mL 水和 5 mL 过氧化氢溶液(5.5.1.2.4),再接回装置中,应尽快地进行这些操作,以避免吸收空气中的二氧化碳。

在继续以约 100 mL/min 的流速使氧气通过装置的情况下,使管式炉 E 通电,升温至 400°C~450°C,并维持此温度约 10 min,再继续升温至 800°C~900°C,并维持此温度约 30 min。切断管式炉 E 电源,继续通氧气约 30 min,再切断管式炉 F 的电源。

拆下洗气瓶 G_5 和 G_6 ,打开瓶盖,用少量水冲洗,洗液并入吸收液中,然后按下述步骤分别做空白滴定。

以酚酞指示液(5.5.1.2.8)为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(5.5.1.2.5)滴定吸收溶液至终点。

然后往每个洗气瓶中加 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液(5.5.1.2.7),加入一定体积(一般为 10.00 mL)过量的盐酸标准滴定溶液(5.5.1.2.5),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(5.5.1.2.6)返滴定。

空白试验所耗用的盐酸标准滴定溶液,一般应少于 0.2 mL。

对 G_5 、 G_6 两洗气瓶内的吸收溶液做空白试验所耗用的盐酸标准滴定溶液的体积 V_0 ,数值以毫升

(mL)表示,按公式(6)分别计算:

$$V_0 = V_1 - V_2 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

V_1 ——加入的盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——返滴定耗用的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

在计算中如盐酸和氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度不恰为 0.050 00 mol/L,应将 V_1 和 V_2 换算为盐酸和氢氧化钠标准滴定溶液的浓度为 0.050 00 mol/L 时的体积的数值。

5.5.1.4.3 称样及燃烧

在瓷舟中称取 1 g~1.5 g 试样(4.4),精确至 0.001 g。

使管式炉 F 升温,并以约 100 mL/min 的流速使氧气(5.5.1.2.12)通过装置。

当管式炉 F 温度达到 400℃~450℃后约 30 min,取下洗气瓶 G_5 、 G_6 ,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液(5.5.1.2.3)、40 mL 水以及 5 mL 过氧化氢溶液(5.5.1.2.4),用以氧化可能生成的任何亚硫酸盐。然后将洗气瓶 G_5 、 G_6 接回装置中。应尽快地进行这些操作,以避免吸收空气中的二氧化碳。

将盛有试料的瓷舟,送至燃烧管 D 中位于管式炉 E 前不加温的部位。立即以 100 mL/min 的流速通入氧气,并使管式炉 E 升温。

当管式炉 E 温度达到 450℃时,维持此温度不再上升。向瓷舟方向缓慢移动管式炉 E,使硫磺燃烧,而微量的含碳物留在瓷舟和燃烧管 D 内。如果燃烧过于激烈,吸收瓶 G_2 中的三氧化铬溶液可能回抽,应增大氧气流速予以防止。如果硫磺升华到瓷舟外并冷凝在瓷舟和铂石棉之间,应移动管式炉 E 使硫磺燃烧完全。

硫磺缓慢燃烧完毕后,将管式炉 E 移至加热瓷舟的位置,升温至 800℃~900℃,加热燃烧管 D 和瓷舟约 30 min,使残留的碳燃烧和碳酸盐分解。切断管式炉 E 的电源,继续通氧气约 30 min,吹净装置,再切断管式炉 F 的电源。

5.5.1.4.4 测定释出的二氧化碳量

当二氧化碳全部被吸收(藉观察洗气瓶 G_5 、 G_6 中的沉淀是否完全)后,拆下洗气瓶 G_5 和 G_6 ,打开瓶盖,用少量水冲洗,洗液并入吸收液中。然后按下述步骤分别测定两个洗气瓶中所吸收的二氧化碳。

以酚酞指示液(5.5.1.2.8)为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(5.5.1.2.5)滴定吸收溶液,剧烈地搅拌,切勿滴过终点。

然后往每个洗气瓶中加 2~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,加入一定体积(一般为 10.00 mL)过量的盐酸标准滴定溶液(5.5.1.2.5),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(5.5.1.2.6)返滴定。

中和 G_5 、 G_6 两洗气瓶中 CO_3^{2-} 所耗用的盐酸标准滴定溶液的体积 V_3 ,数值以毫升(mL)表示,按公式(7)分别计算:

$$V_3 = V_4 - V_5 - V_0 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

V_4 ——加入的盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_5 ——返滴定耗用的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——由公式(6)得到的空白试验耗用的盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

在计算中如盐酸和氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度不恰为 0.050 00 mol/L,应将 V_4 和 V_5 换算为盐酸和氢氧化钠标准滴定溶液的浓度为 0.050 00 mol/L 时的体积的数值。

5.5.1.5 结果计算

有机物的质量分数 w_5 , 数值以%表示, 按公式(8)计算:

$$w_5 = \frac{[V/1\ 000]cM/2}{m \times (100 - w_2)/100} \times 1.25 \times 100 = \frac{6.25VcM}{m(100 - w_2)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

V ——测定时耗用盐酸标准滴定溶液(5.5.1.2.5)的总体积[即公式(7)中 G_5 、 G_6 两洗气瓶 V_3 的和]的数值, 单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数的数值, 以%表示;

M ——碳的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M=12.012$);

1.25——碳换算为有机物的系数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 5 的规定。

表 5

有机物的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.030	≤ 0.006
$> 0.030 \sim \leq 0.060$	≤ 0.010
$> 0.06 \sim \leq 0.20$	≤ 0.02
> 0.20	≤ 0.08

5.5.2 重量法

5.5.2.1 原理

硫磺试料在温度为 250℃ 和 800℃ 两次灼烧后, 所得残余物质量差即为灼烧过程有机物的损失。

5.5.2.2 仪器

5.5.2.2.1 瓷皿。

5.5.2.2.2 砂浴。

5.5.2.2.3 恒温干燥箱: 能控制温度 250℃ \pm 2℃。

5.5.2.2.4 高温电炉: 能控制温度 800℃ \sim 850℃。

5.5.2.3 分析步骤

称取约 50 g 试样(4.4), 精确至 0.01 g。置于预先恒量的瓷皿中, 在砂浴(或可调温电炉)上熔融并燃烧试料后, (注意温度控制不要高于 250℃, 也可在点燃后从砂浴上拿开。)将瓷皿与残余物在恒温干燥箱中于 250℃ 下烘 2 h, 以除去微量硫。将瓷皿与残余物(由有机物和灰分组成)移入干燥器, 冷却至室温, 称量, 精确至 0.000 1 g。将带有残余物的瓷皿在高温电炉内于 800℃ \sim 850℃ 灼烧 40 min, 在干燥器中冷却至室温, 称量, 精确至 0.0001 g。重复操作直至恒量。由 250℃ 和 800℃ 温度下两次称量的质量差计算出有机物的质量分数。

5.5.2.4 结果计算

有机物的质量分数 w_5 , 数值以%表示, 按公式(9)计算:

$$w_5 = \frac{m_1}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_1 ——试料两次灼烧后残余物质量差的数值, 单位为克(g);

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数, 以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

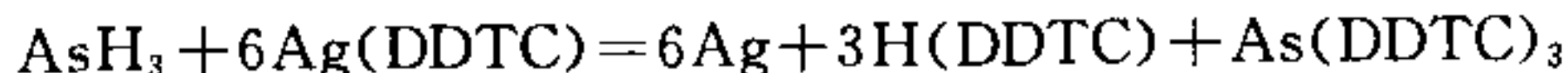
平行测定结果的相对偏差应不大于 30%。

5.6 砷的质量分数的测定

5.6.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 仲裁法

5.6.1.1 原理

试料溶解于四氯化碳中, 用溴和硝酸氧化。在硫酸介质中, 用金属锌将砷还原为砷化氢, 用二乙基二硫代氨基甲酸银的吡啶溶液吸收砷化氢, 生成紫红色胶态银溶液, 然后对此溶液进行吸光度的测定。反应式如下:



5.6.1.2 试剂和材料

5.6.1.2.1 无砷金属锌: 粒径 0.5 mm~1 mm 或 5 mm。使用前用盐酸溶液(1+1)处理, 然后用蒸馏水洗涤。

5.6.1.2.2 硝酸。

5.6.1.2.3 硫酸溶液: 1+1。

5.6.1.2.4 碘化钾溶液: 150 g/L。

5.6.1.2.5 氯化亚锡溶液: 400 g/L;

溶解 40 g 二水合氯化亚锡于 100 mL 盐酸溶液(3+1)中。

5.6.1.2.6 乙酸铅溶液: 200 g/L。

5.6.1.2.7 溴-四氯化碳溶液: 溴与四氯化碳体积比为 2:3。

5.6.1.2.8 二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液(简称 AgDDTC 吡啶溶液): 5 g/L。该溶液应保存在密闭棕色玻璃瓶中, 有效期为两周。

5.6.1.2.9 砷(As)标准溶液: 100 μg/mL。

5.6.1.2.10 砷(As)标准溶液: 2.5 μg/mL。

量取 25.00 mL 砷(As)标准溶液(5.6.1.2.9), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液使用时配制。

5.6.1.2.11 乙酸铅棉花: 用乙酸铅溶液(5.6.1.2.6)将脱脂棉浸透, 取出沥干, 在室温下干燥, 保存在密闭容器内。

5.6.1.3 仪器

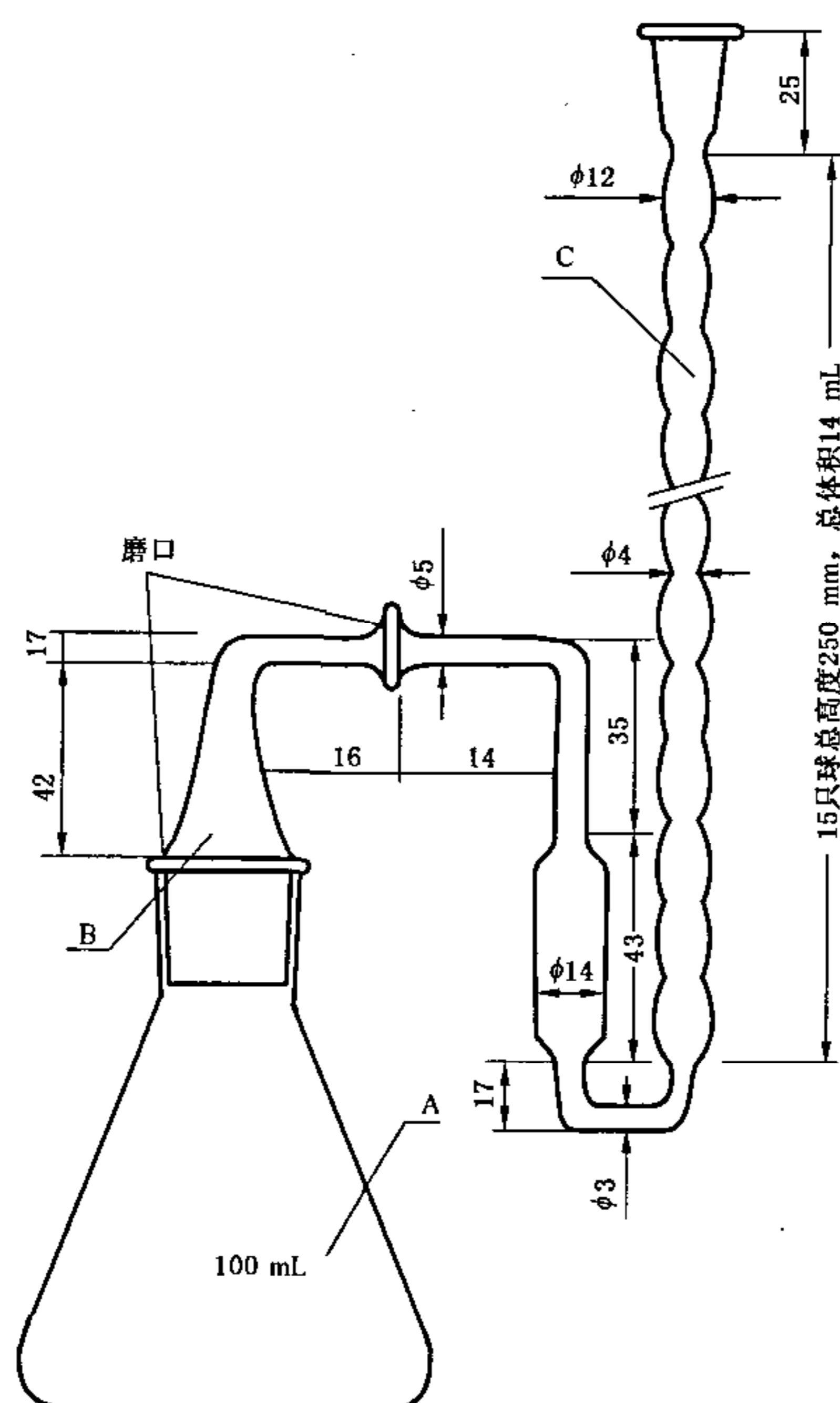
所用的玻璃仪器都应用铬酸洗液洗涤, 然后用水充分洗涤干净, 烘干。

分光光度计: 具有 540 nm 波长。

5.6.1.3.1 定砷仪: 如图 2 所示, 其组成部分有:

- a) 锥形瓶: 容积 100 mL, 用于发生砷化氢;
- b) 连接导管: 捕集硫化氢用;
- c) 15 连球吸收管: 吸收砷化氢用。

单位为毫米



- A——锥形瓶；
 B——连接导管；
 C——15 连球吸收管。

图 2 定砷仪

5.6.1.4 分析步骤

警告——基于吡啶的毒性和难闻的气味，操作时应小心，并应在良好的通风橱中进行。溶解试样时应戴医用手套。

5.6.1.4.1 试液的制备

称取约 5 g 试样(4.4)，精确至 0.001 g，置于 400 mL 烧杯中。在良好的通风橱内，向烧杯中加入 20 mL 溴-四氯化碳溶液(5.6.1.2.7)，静置 45 min，在轻微搅拌下，分三次加入 25 mL 硝酸(5.6.1.2.2)，也可分数次加入，以防止亚硝酸烟的逸出太快。第一次加入约 5 mL 硝酸(5.6.1.2.2)，加盖表面皿，摇匀。细心观察，待烧杯口稍有棕色烟冒出时，立即将烧杯置于冰水浴中，不断摇动，直至无明显棕色烟冒出。然后按相同步骤再次加入硝酸(5.6.1.2.2)，直至加完硝酸(5.6.1.2.2)而烧杯内剩余少量的溴为止。如果硫磺未能完全溶解，应再用数毫升溴-四氯化碳溶液(5.6.1.2.7)和硝酸(5.6.1.2.2)，继续溶解。

为了除去多余的溴、四氯化碳和硝酸，将烧杯置于沸水浴上加热，至溶液呈无色透明。如果溶液混浊，则冷却后再加一些硝酸(5.6.1.2.2)，蒸发至不再有亚硝酸烟逸出，且溶液呈无色透明。再用少量水冲洗烧杯，将烧杯置于砂浴(或可调温电炉)上蒸发至逸出白色硫酸烟雾，冷却。如此重复三次，以除去

痕量的亚硝酸化合物。冷却后,用水稀释至约 80 mL。

当试料中砷的质量分数大于 0.001% 时,将试液移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。量取该试液 20.00 mL,置于定砷仪的锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(5.6.1.2.3)和 10 mL 水。

当试料中砷的质量分数在 0.001%~0.000 1% 之间时,将试液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。量取该液 20.00 mL,置于定砷仪的锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(5.6.1.2.3)和 10 mL 水。

当试料中砷的质量分数小于 0.000 1% 时,不必稀释,将试液移至定砷仪的锥形瓶中,加热浓缩至体积为 40 mL,不再加硫酸溶液(5.6.1.2.3)。

5.6.1.4.2 工作曲线的绘制

在 6 个定砷仪的锥形瓶中按表 6 所示,分别加入砷(As)标准溶液(5.6.1.2.10)。

表 6

砷(As)标准溶液体积/mL	相应的砷质量/ μg
0 ^a	0
1.00	2.5
2.00	5.0
4.00	10.0
6.00	15.0
8.00	20.0

^a “0”为空白溶液。

在每一个定砷仪的锥形瓶中加入 10 mL 硫酸溶液(5.6.1.2.3),加水至体积约 40 mL,加 2 mL 碘化钾溶液(5.6.1.2.4)和 2 mL 氯化亚锡溶液(5.6.1.2.5),摇匀,静置 15 min。

在每支连接导管中塞入少量乙酸铅棉花(5.6.1.2.11),以便吸收与砷化氢一同逸出的硫化氢。

在磨口玻璃接头上涂上薄薄一层真空油脂。量取 5.0 mL AgDDTC 吡啶溶液(5.6.1.2.8)于 15 连球吸收管中。

静置 15 min 后。借助漏斗往定砷仪的锥形瓶中加入 5 g 金属锌粒(5.6.1.2.1),迅速按图 2 所示连接仪器,放置 45 min,使反应完全。

拆开 15 连球吸收管,摇晃此吸收管,以使在较低部位形成的红色沉淀溶解,并使溶液完全混匀。

此种有色溶液在暗处可以稳定约 2 h,因此须在 2 h 内完成测定。

在分光光度计 540 nm 波长处,用 1 cm 吸收池,以空白溶液为参比,测量溶液的吸光度。

以标准显色溶液的吸光度值为纵坐标,相应的砷质量为横坐标,绘制工作曲线。

5.6.1.4.3 测定

在按 5.6.1.4.1 步骤准备的盛有 40 mL 溶液的定砷仪的锥形瓶中,加 2 mL 碘化钾溶液(5.6.1.2.4)和 2 mL 氯化亚锡溶液(5.6.1.2.5),摇匀,静置 15 min。然后按 5.6.1.4.2 中自“在每支连接导管中塞入少量乙酸铅棉花……”至“……测量溶液的吸光度。”的步骤进行。同时做空白试验。

5.6.1.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差,从工作曲线上查得相应的砷质量。

砷的质量分数 w_6 ,数值以%表示,按公式(10)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的砷质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);
 w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数,以%表示。
 取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。
 平行测定结果的绝对差值应符合表 7 的规定。

表 7

砷的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.001	≤ 0.0001
$> 0.001 \sim \leq 0.005$	≤ 0.0005
$> 0.005 \sim \leq 0.010$	≤ 0.001
$> 0.01 \sim \leq 0.05$	≤ 0.005
> 0.05	≤ 0.01

5.6.2 砷斑法

5.6.2.1 原理

试料溶解于四氯化碳中,用溴和硝酸氧化。在硫酸介质中,用金属锌将砷还原为砷化氢,砷化氢在溴化汞试纸上形成红棕色砷斑,与标准色阶比较,测定砷的质量分数。

5.6.2.2 试剂和材料

5.6.2.2.1 砷(As)标准溶液:1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

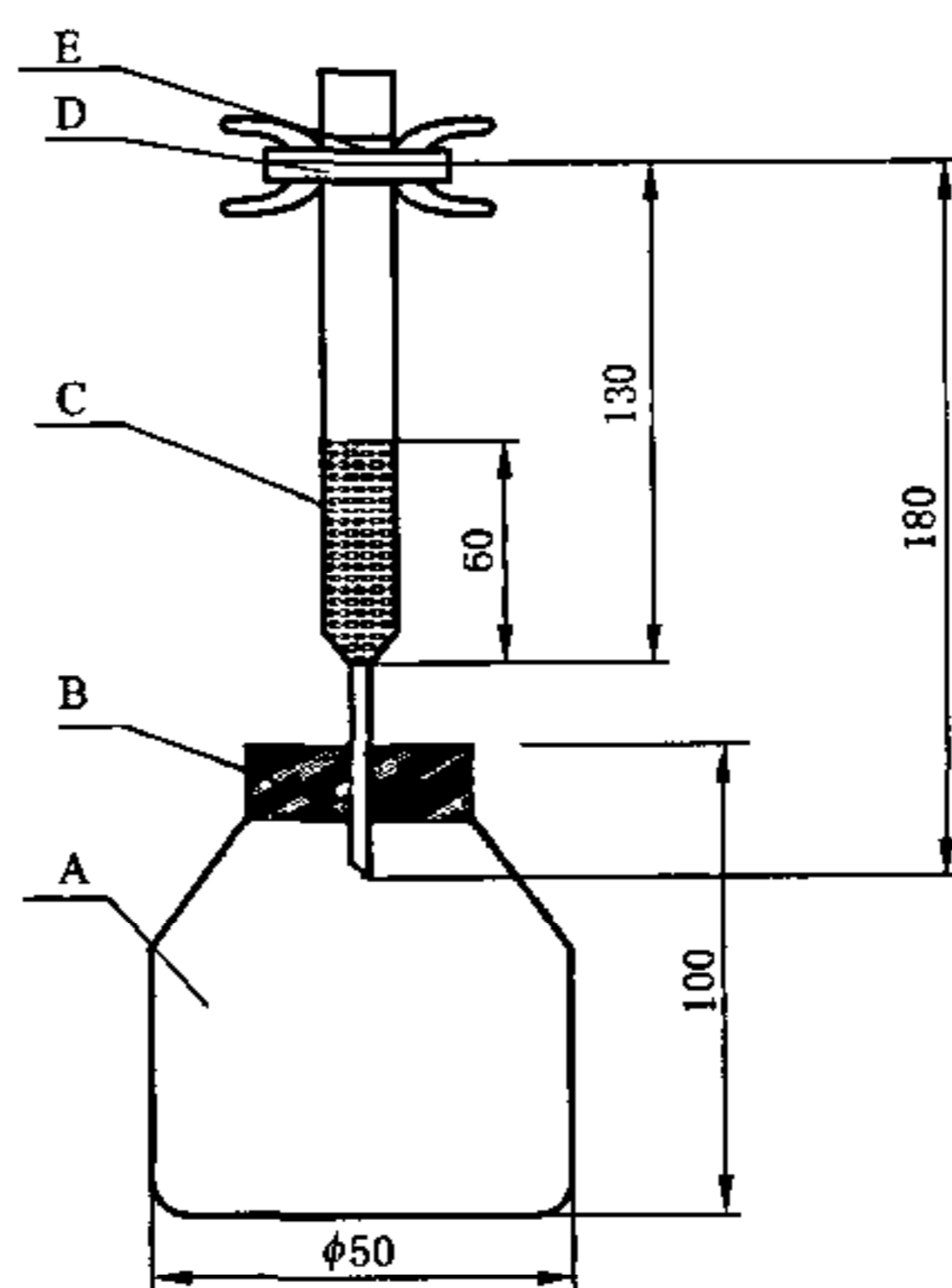
量取 5.00 mL 砷标准溶液(5.6.1.2.9),置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用时配制。

5.6.2.2.2 溴化汞试纸。

5.6.2.3 仪器

定砷器如图 3 所示。

单位为毫米



- A——广口瓶;
- B——胶塞;
- C——玻璃管;
- D——玻璃管上端管口;
- E——玻璃帽。

图 3 定砷器

5.6.2.4 分析步骤

5.6.2.4.1 试液的制备

操作步骤均同 5.6.1.4.1 的规定,仅将 5.6.1.4.1 中的“置于定砷仪的锥形瓶中”改为“置于定砷器的广口瓶中”。

5.6.2.4.2 标准色阶的制作

分别量取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 砷(As)标准溶液(5.6.2.2.1),置于定砷器的广口瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(5.6.1.2.3),加水至体积约为 40 mL,再加入 2 mL 碘化钾溶液(5.6.1.2.4)和 2 mL 氯化亚锡溶液(5.6.1.2.5),摇匀,静置 15 min。

将溴化汞试纸(5.6.2.2.2)预先剪成圆形,直径约 20 mm,置于定砷器的玻璃管上端管口 D 和玻璃帽 E 之间,且用橡皮圈固定。然后往定砷器广口瓶中,加入 5 g 金属锌(5.6.1.2.1),迅速按图 3 连接,使反应进行 45 min。取出溴化汞试纸,注明相应的砷质量,用熔融石蜡浸透,贮于干燥器中。

5.6.2.4.3 测定

在盛有试液(5.6.2.4.1)的定砷器的广口瓶中,加 2 mL 碘化钾溶液(5.6.1.2.4)和 2 mL 氯化亚锡溶液(5.6.1.2.5),摇匀,静置 15 min。然后按 5.6.2.4.2 中第二段的步骤进行。将所得色斑与标准色阶比较,测得砷质量。

5.6.2.5 结果计算

砷的质量分数 w_6 ,数值以%表示,按公式(11)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

m_1 ——从标准色阶上查得的砷质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 8 的规定。

表 8

砷的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.001	≤ 0.0001
$> 0.001 \sim \leq 0.005$	≤ 0.0005
$> 0.005 \sim \leq 0.01$	≤ 0.001
$> 0.01 \sim \leq 0.05$	≤ 0.005
> 0.05	≤ 0.02

5.7 铁的质量分数的测定

5.7.1 邻菲罗啉分光光度法 仲裁法

5.7.1.1 原理

试料燃烧后,其残渣溶解于硫酸中,用氯化羟胺还原溶液中的铁,在 pH 为 2~9 条件下,二价铁离子与 1,10-菲罗啉反应生成橙色络合物,对此络合物进行吸光度测定。

5.7.1.2 试剂

5.7.1.2.1 1,10-菲罗啉溶液(1 g/L):称取 0.10 g 1,10-菲罗啉溶于少量水中,加入 0.5 mL 盐酸溶液(5.7.1.2.3),溶解后用水稀释至 100 mL,避光保存。

5.7.1.2.2 氯化羟胺溶液:10 g/L。

5.7.1.2.3 盐酸溶液:1+10。

5.7.1.2.4 硫酸溶液:1+1。

5.7.1.2.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈4.5。

5.7.1.2.6 铁(Fe)标准溶液:100 μg/mL。

称取 0.864 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,溶于水,加 5 mL 浓盐酸,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.7.1.2.7 铁(Fe)标准溶液:10 μg/mL。

量取 25.00 mL 铁(Fe)标准溶液(5.7.1.2.6),置于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时配制。

5.7.1.3 仪器

5.7.1.3.1 分光光度计:具有 510 nm 波长。

5.7.1.3.2 高温电炉:能控制温度 600℃~650℃。

5.7.1.4 分析步骤

5.7.1.4.1 试液的制备

在 50 mL 瓷坩埚中称取约 25 g 试样(4.4),精确至 0.01 g。在电炉上缓慢地加热燃烧坩埚中的硫磺,燃烧完毕后,移至高温电炉中在温度 600℃ 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液(5.7.1.2.4),在砂浴(或可调温电炉)上加热使残渣溶解,蒸干硫酸。冷却后,加 2 mL 盐酸溶液(5.7.1.2.3)、20 mL 水,再加热溶解残渣,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,备用。

5.7.1.4.2 工作曲线的绘制

在 11 个 50 mL 容量瓶中按表 9 所示,分别加入铁(Fe)标准溶液(5.7.1.2.7)。

表 9

铁(Fe)标准溶液体积/mL	相应的铁质量/μg
0 ^a	0
2.50	25
5.00	50
7.50	75
10.00	100
12.50	125
15.00	150
17.50	175
20.00	200
22.50	225
25.00	250

^a “0”为空白溶液。

对每只容量瓶中的溶液作下述处理,加水至约 25 mL,加 2.5 mL 氯化羟胺溶液(5.7.1.2.2)和 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.7.1.2.5),5 min 后加 5 mL 1,10-菲罗啉溶液(5.7.1.2.1),用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min~30 min,显色。

在分光光度计 510 nm 波长处,用 1 cm 吸收池,以水作参比,测量溶液的吸光度。

从每份标准显色溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得的吸光度值差为纵坐标,相应的铁质量为横坐标,绘制工作曲线。

5.7.1.4.3 测定

量取一定量的试液(5.7.1.4.1),使其相应的铁质量在 50 μg~200 μg 之间,置于 50 mL 容量瓶中,

加水至约 25 mL,然后按 5.7.1.4.2 中自“加 2.5 mL 氯化羟胺溶液……”至“……测量溶液的吸光度。”的步骤进行。同时做空白试验。

5.7.1.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差,从工作曲线上查得相应的铁质量。

铁的质量分数 w_7 ,数值以%表示,按公式(12)计算:

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2)/100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的铁质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 10 的规定。

表 10

铁的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.001	≤ 0.0002
$> 0.001 \sim \leq 0.003$	≤ 0.0006
$> 0.003 \sim \leq 0.005$	≤ 0.001
$> 0.005 \sim \leq 0.05$	≤ 0.005
> 0.05	≤ 0.02

5.7.2 原子吸收分光光度法

5.7.2.1 原理

硫磺灼烧后的灰分溶解于稀硝酸中,用原子吸收分光光度计在波长 248.3 nm 处以空气-乙炔火焰测定铁的吸光度,用标准曲线法计算测定结果。硫磺中的杂质不干扰测定。

5.7.2.2 试剂

5.7.2.2.1 硫酸溶液:1+1。

5.7.2.2.2 硝酸溶液:1+2。

5.7.2.2.3 铁(Fe)标准溶液:100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 0.864 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,溶解于 600 mL 水中,加 10 mL 硝酸溶液(5.7.2.2.2),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.7.2.3 仪器

5.7.2.3.1 原子吸收分光光度计(附有铁空心阴极灯)。

5.7.2.3.2 砂浴。

5.7.2.3.3 高温炉:能控制温度 600 $^{\circ}\text{C}$ ~650 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.7.2.3.4 瓷坩埚:50 mL。

5.7.2.4 分析步骤

5.7.2.4.1 试液的制备

在 50 mL 瓷坩埚中称取约 25 g 试样(4.4)(视试样中铁的质量分数的多少,可适当改变称样量),精确至 0.01 g。在电炉上缓慢地加热燃烧坩埚中的硫磺,燃烧完毕后,移至高温电炉中在温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液(5.7.2.2.1),在砂浴(或可调温电炉)上加热使残渣溶解,蒸干硫酸。冷却后,用 25 mL 硝酸溶液(5.7.2.2.2)分多次溶解残渣,移入 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇

匀,备用。

5.7.2.4.2 工作曲线的绘制

在6个50 mL容量瓶中按表11所示,分别加入铁(Fe)标准溶液(5.7.2.2.3)。往每个容量瓶中,加入25 mL硝酸溶液(5.7.2.2.2),然后用水稀释至刻度,摇匀,备用。

将原子吸收分光光度计调节至最佳工作状态,点燃空气-乙炔火焰,用水净化燃烧器,待仪器稳定后,在波长248.3 nm处测量铁标准溶液的吸光度。

注:仪器的最佳工作条件随仪器型号和具体因素而不同,这里不作具体规定。

从每份标准溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得的吸光度值差为纵坐标,相应的铁质量为横坐标,绘制工作曲线。

表 11

铁(Fe)标准溶液体积/mL	相应的铁质量/ μg
0 ^a	0
0.50	50
1.00	100
2.00	200
3.00	300
4.00	400

^a “0”为空白溶液。

5.7.2.4.3 测定

将试液(5.7.2.4.1)按5.7.2.4.2中第二段的步骤进行。同时做空白试验。

5.7.2.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差,从工作曲线上查得相应的铁质量。

铁的质量分数 w_7 ,数值以%表示,按公式(13)计算:

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的铁质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按5.2测得的水分的质量分数,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的相对偏差应符合表12规定。

表 12

铁的质量分数/%	平行测定结果的相对偏差/%
<0.005	≤ 20
$\geq 0.005 \sim < 0.030$	≤ 10

5.8 粉状硫磺筛余物的质量分数的测定

5.8.1 仪器

5.8.1.1 试验筛:R40/3系列, $\phi 200 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} / 75 \mu\text{m}$ 和 $\phi 200 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} / 150 \mu\text{m}$,附有筛底及筛盖。

5.8.1.2 振筛机。

5.8.2 分析步骤

称取约 20 g 粉状硫磺试样,精确至 0.01 g,置于孔径为 150 μm 试验筛上,将孔径为 75 μm 试验筛、筛底依次放在孔径为 150 μm 试验筛下面,盖上筛盖,机械震筛(或手工震筛)20 min。然后打开筛盖,用软毛刷捻碎结成块的硫磺粉,将筛网背面的硫磺刷入下面的筛或筛底盘中,盖上筛盖再行过筛,直至筛余物不再通过为止。

过筛完毕,用软毛刷把两个筛内的剩余物分别移至两个已称量的表面皿上,称量,精确至 0.000 1 g。

5.8.3 结果计算

每号筛内的筛余物的质量分数 w_s ,数值以 % 表示,按公式(14)计算:

$$w_s = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots(14)$$

式中:

m_1 ——筛余物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

6 检验规则

6.1 工业硫磺应由生产厂的质量监督检验部门负责按批检验,生产厂应保证每批出厂的产品符合本标准的要求。每批出厂产品都应附有质量证明书,其内容包括:产品名称、产品等级、生产厂名、厂址、批号和生产日期、本标准编号等。

6.2 按 GB/T 1250 中规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。检验结果如果有一项指标不符合本标准的要求,应重新自两倍量的包装中或取样点上取样复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

7 安全

7.1 工业硫磺无毒、易燃,自燃温度为 205℃。硫磺粉尘易爆。使用和运输工业硫磺时应防止生成或泄出硫磺粉尘。液体硫磺的生产、储运以及使用遵照相关安全规定执行。

7.2 严格遵守国家有关消防、危险品的安全条例。工业硫磺堆放场所和仓库应设置专门的灭火器材,严禁明火。允许以喷水等方法熄灭烧着的硫磺。

7.3 从事工业硫磺的生产、运输、贮存及加工的工作人员,操作时应使用必要的防护用品。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 工业硫磺的包装容器上应有明显、牢固的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净质量、批号、生产日期、本标准编号和符合 GB 190 规定的“易燃固体”标志。

8.2 固体产品可用塑料编织袋或者内衬塑料薄膜袋进行包装,也可散装,其中包装块状硫磺可不用内衬塑料薄膜袋,散装产品应遮盖,但粉状硫磺不可散装。液体硫磺应使用专门容器设备储装。

8.3 产品的运输按国家的有关规定执行。

8.4 块状、粒状硫磺可贮存于露天或仓库内。粉状、片状硫磺贮存于有顶盖的场所或仓库内。

8.5 袋装产品成垛堆放,堆垛间应留有不少于 0.75 m 宽的通道。袋装产品不许放置在上下水管道和取暖设备的近旁。

附录 A

(资料性附录)

200℃时残渣的质量分数的测定

A.1 原理

试料在 200℃时,于氮气流中缓慢地蒸发挥发物质和硫磺,然后称量残渣。

A.2 仪器

A.2.1 瓷舟:60 mm×30 mm×15 mm 或 50 mm×28 mm×15 mm。

A.2.2 恒温干燥箱:能控制温度 200℃±2℃。

A.2.3 氮气:贮于钢瓶中,配备氧气减压器。

A.2.4 缓冲瓶、洗气瓶:容积为 250 mL 的洗气瓶,一只为空瓶,作缓冲用,另一只内装 3/4 容积的、密度为 1.84 g/cm³ 的硫酸,作洗气用。

A.3 分析步骤

A.3.1 试样的制备

取适量试样(4.4),在恒温干燥箱内于 80℃干燥 2 h,置于干燥器中冷却,备用。

A.3.2 测定

称取约 2 g 试样(A.3.1),精确至 0.000 1 g,置于 200℃恒量的瓷舟中,移入恒温干燥箱中,通入氮气,为此在恒温干燥箱底部氮气入口处接一根玻璃管,用橡皮管将其与洗气瓶、缓冲瓶(A.2.4)相连,缓冲瓶再与氮气钢瓶的氧气减压器出口接头相连。恒温干燥箱温度控制在 200℃,氮气流速控制为每秒 2~3 个气泡。使试料中硫磺和挥发物质慢慢蒸发约 12 h。然后取出瓷舟,在干燥器中冷却,称量,精确至 0.000 1 g。再将瓷舟置于恒温干燥箱中,重复上述操作,直至两次称量之差小于 0.001 g。

A.4 结果计算

200℃时残渣的质量分数 w_9 ,数值以%表示,按公式(A.1)计算:

$$w_9 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

m_1 ——试料在 200℃时干燥后残渣的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

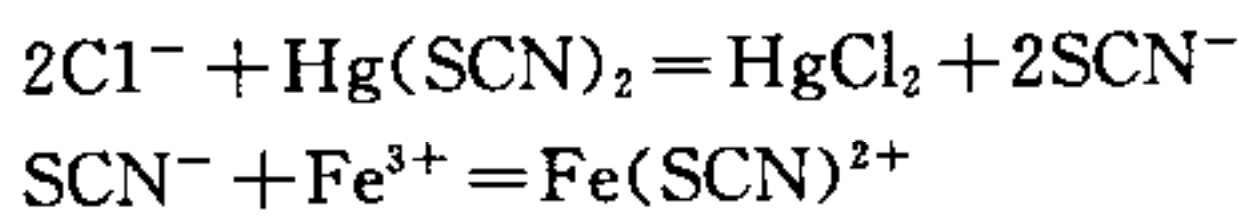
取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应不大于 0.080%。

附录 B
(资料性附录)
氯化物的质量分数的测定

B.1 原理

以异丙醇水溶液煮沸浸取出试料中的氯化物,在酸性溶液中定量取代硫氰酸汞中硫氰酸根,释放出的硫氰酸根与三价铁离子反应,生成红色的硫氰酸铁,用分光光度法测量吸光度,从而间接测定氯化物的质量分数。反应如下:

**B.2 试剂**

应在无氯环境中制备和贮存试剂及其溶液,试验用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

B.2.1 硝酸。**B.2.2 异丙醇溶液:1+7。****B.2.3 硝酸铁溶液:8 g/L。**

往 500 mL 锥形瓶中,加入 80 mL 水,4.0 g 铁丝(质量分数大于 99.5%),然后慢慢加入 80 mL 硝酸(B.2.1),将锥形瓶置于电炉上,于通风橱内缓缓加热,待激烈反应后,加热至沸,使反应完全。再加几滴过氧化氢脱色,煮沸 2 min,放冷,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

B.2.4 硫氰酸汞溶液:0.5 g/L。

称取 0.100 g 硫氰酸汞,搅拌使之溶解于盛有 180 mL 50℃ 的水的烧杯中,将溶液过滤,移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

B.2.5 氯化物(Cl)标准溶液:100 μg/mL。**B.2.6 氯化物(Cl)标准溶液:10 μg/mL。**

量取 20.00 mL 氯化物(Cl)标准溶液(B.2.5),移入 200 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用时配制。

B.3 仪器

所用玻璃仪器应先用硝酸溶液洗涤,然后用水清洗干净。

分光光度计:具有 460 nm 波长。

B.4 分析步骤

表 B.1

氯化物(Cl)标准溶液体积/mL	相应的氯化物质量/μg
0 ^a	0
1.00	10
2.50	25
5.00	50
7.50	75
10.00	100

^a “0”为空白溶液。

B.4.1 工作曲线的绘制

在6个50 mL容量瓶中按表B.1所示,分别加入氯化物(Cl)标准溶液(B.2.6)。

往每个容量瓶中,按次序加入5 mL硝酸(B.2.1),5 mL硝酸铁溶液(B.2.3),20 mL硫氰酸汞溶液(B.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,放置30 min,显色。

在分光光度计460 nm波长处,用5 cm吸收池,以水作参比,测量溶液的吸光度。

从每份标准显色溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得的吸光度值差为纵坐标,相应的氯化物质量为横坐标,绘制工作曲线。

B.4.2 测定

称取20 g~100 g试样,精确至0.01 g。置于500 mL烧瓶中,加入200.0 mL异丙醇溶液(B.2.2)。连接好回流冷凝管,打开冷却水,缓缓煮沸烧瓶中的溶液,回流30 min。冷却后,用中速无氯滤纸过滤。弃去起初约100 mL滤液,收集其余滤液,不必洗涤。

注:无氯滤纸的制备:将直径11 cm的中速定量滤纸折叠后,紧贴于口径为60 mm的长颈漏斗中,然后用沸水洗涤10~15次。

量取适量滤液于50 mL容量瓶中,按次序加入5 mL硝酸(B.2.1),5 mL硝酸铁溶液(B.2.3),20 mL硫氰酸汞溶液(B.2.4),用水稀释至刻度,摇匀,放置30 min,显色。

在分光光度计460 nm波长处,用5 cm吸收池,以水作参比,测量溶液的吸光度。同时做空白试验。

B.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差,从工作曲线上查得相应的氯化物质量。

氯化物的质量分数 w_{10} ,数值以%表示,按公式(B.1)计算:

$$w_{10} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots(B.1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的氯化物质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按5.2测得的水分的质量分数的数值,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表B.2的规定。

表 B.2

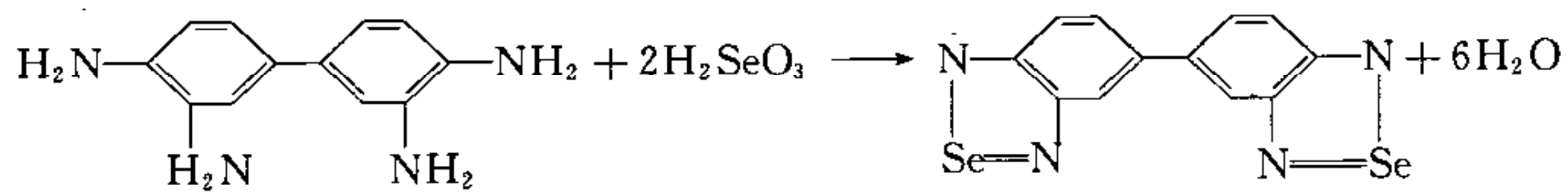
氯化物的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
≤ 0.0050	≤ 0.0010
$> 0.0050 \sim \leq 0.010$	≤ 0.0020
> 0.010	≤ 0.0030

附 录 C
(资料性附录)
硒的质量分数的测定

C.1 原理

用溴、四氯化碳、硝酸分解试料,硒转变为亚硒酸而存在于试液中。

在弱酸性介质中,亚硒酸与 3,3'-二氨基联苯胺生成黄色络合物,其反应式如下:



在 pH 值为 6~7 的条件下,用甲苯萃取络合物。最后在分光光度计中于 420 nm 波长处测量萃取液的吸光度。

显色前加入适量氯化铵和乙二胺四乙酸二钠溶液,以消除硫酸根及多价金属的干扰。

C.2 试剂

C.2.1 氯化铵。

C.2.2 甲苯。

C.2.3 无水硫酸钠。

C.2.4 盐酸溶液:1+1。

C.2.5 盐酸溶液:1+4。

C.2.6 溴-四氯化碳混合液:体积比为 2:3。

C.2.7 氨水溶液:1+1。

C.2.8 氨水溶液:1+4。

C.2.9 乙二胺四乙酸二钠溶液(简称 EDTA 溶液):40 g/L。

C.2.10 甲酸溶液:1+9。

C.2.11 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液:5 g/L。使用时现配,贮于棕色瓶中。

警告——此试剂有毒,勿与手直接接触。

C.2.12 硒(Se)标准溶液:500 μg/mL。

称取 0.250 g 硒(光谱纯)置于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸,在水浴上加热溶解,至溶液呈透明无色,待冷却后全部移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

C.2.13 硒(Se)标准溶液:5 μg/mL。

量取 5.00 mL 硒(Se)标准溶液(C.2.12),移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

C.3 仪器

C.3.1 分光光度计:具有 420 nm 波长。

C.3.2 恒温干燥箱:能控制温度 80℃±2℃。

C.3.3 电动离心机。

C.3.4 pH 值计。

C.4 分析步骤

C.4.1 试样的制备

取适量试样置于扁形称量瓶内,在恒温干燥箱中于 80℃ 干燥 4 h 后,放入干燥器中冷却至室温,立即称量。

C.4.2 硒的质量分数小于 0.000 25% 试样的测定

C.4.2.1 工作曲线的绘制

在 7 个盛有 10 g 氯化铵(C.2.1)的 100 mL 烧杯中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 硒(Se)标准溶液(C.2.13)。然后分别向烧杯中各加入 4 mL EDTA 溶液(C.2.9),用盐酸溶液和氨水溶液调节溶液 pH 值至 2~3,再加入 4 mL 甲酸(C.2.10)和 4 mL 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液(C.2.11)。用水将每只烧杯中的溶液调至相同体积,置于沸水浴中加热显色 10 min。冷却后调节溶液 pH 值至 6~7,然后将溶液移入 125 mL 分液漏斗中,用水调节溶液体积约为 40 mL,加入 15.00 mL 甲苯(C.2.2),充分振荡 1 min 后静止分层,除去水相,将有机相移入 15 mL 离心管,并加入少许无水硫酸钠(C.2.3),置于离心机中分离 1 min~2 min,然后移入 5 cm 吸收池,在分光光度计 420 nm 波长处,以甲苯作参比,测量溶液的吸光度。

从每份标准显色溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得的吸光度值差为纵坐标,相应的硒质量为横坐标,绘制工作曲线。

C.4.2.2 测定

称取约 3 g 试样(C.4.1),精确至 0.001 g,置于 400 mL 烧杯中,往烧杯中加入 20 mL 溴-四氯化碳溶液(C.2.6),静置 45 min,然后按 5.6.1.4.1 中自“在轻微搅拌下,分三次加入硝酸,……”至“……以除去痕量的亚硝酸化合物。”的步骤进行。

冷却后,将试液全部移入 100 mL 烧杯中,加入 10 g 氯化铵(C.2.1)。然后按 C.4.2.1 中自“各加入 4 mL EDTA 溶液(C.2.9),……”至“……测量溶液的吸光度。”的步骤进行。同时做空白试验。

C.4.3 硒的质量分数不小于 0.000 25% 的试样的测定

C.4.3.1 工作曲线的绘制

在 6 个的 50 mL 烧杯中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 硒(Se)标准溶液(C.2.13)。根据测定称取的硫磺试样量,按每克硫磺需加 3.3 g 氯化铵(C.2.1)的比例,添加一定量的氯化铵于每只烧杯中,然后分别加入 2 mL EDTA 溶液(C.2.9),用盐酸溶液和氨水溶液调节溶液 pH 值至 2~3,再加入 2 mL 甲酸(C.2.10)和 2 mL 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐溶液(C.2.11)。用水将每只烧杯中的溶液调至相同体积,置于沸水浴中加热显色 10 min。冷却后调节溶液 pH 值至 6~7,然后将溶液移入 60 mL 分液漏斗中,用水调节溶液体积约为 26 mL,加入 10.00 mL 甲苯(C.2.2),充分振荡 1 min 后静止分层,除去水相,将有机相移入 10 mL 离心管,并加入少许无水硫酸钠(C.2.3),置于离心机中分离 1 min~2 min,然后移入 3 cm 吸收池,在分光光度计 420 nm 波长处,以甲苯作参比,测量溶液的吸光度。

从每份标准显色溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得的吸光度值差为纵坐标,相应的硒质量为横坐标,绘制工作曲线。

C.4.3.2 测定

称取约 0.5 g~5 g(视试样含硒的质量分数的多少而定)试样(C.4.1),精确至 0.001 g,置于 400 mL 烧杯中,往烧杯中加入 20 mL 溴-四氯化碳溶液(C.2.6),静置 45 min,然后按 5.6.1.4.1 中自“在轻微搅拌下,分三次加入硝酸,……”至“……以除去痕量的亚硝酸化合物。”的步骤进行。

冷却后,将试液全部移入 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。量取 5.00 mL 或 10.00 mL 试液,置于 50 mL 烧杯中,按每克硫磺需加 3.3 g 氯化铵(C.2.1)的比例,添加一定量的氯化铵于烧杯中。将烧杯置于冰水浴中,在不断摇动的同时,慢慢滴入氨水溶液(C.2.7),直至滴入 1 滴氨

水溶液(C. 2.7)后,溶液不再明显发热为止。待溶液冷却至室温,加入 2 mL EDTA 溶液(C. 2.9),然后按 C. 4.3.1 中自“用盐酸溶液和氨水溶液调节溶液……”至“……测量溶液的吸光度。”的步骤进行。同时做空白试验。

C.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差,从工作曲线上查得相应的硒质量。

硒的质量分数 w_{11} ,数值以%表示,按公式(C. 1)计算:

$$w_{11} = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (100 - w_2) / 100} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的硒质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按 5.2 测得的水分的质量分数,以%表示。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差值应符合表 C. 1 的规定。

表 C. 1

硒的质量分数/%	平行测定结果的绝对差值/%
>0.000 2~≤0.001 0	≤0.000 08
>0.001 0~≤0.005 0	≤0.000 3
>0.005 0~≤0.010	≤0.000 5
>0.010~≤0.030	≤0.001