



中华人民共和国国家标准

GB/T 2449.1—2014
代替 GB/T 2449—2006

工业硫磺 第1部分：固体产品

Sulphur for industrial use—Part 1: Solid product

2014-09-03 发布

2015-05-01 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

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 要求	1
3.1 外观	1
3.2 技术指标	1
4 采样	2
4.1 采样方法	2
4.2 实验室样品处理	2
4.3 试样的制备	2
5 试验方法	3
5.1 通则	3
5.2 硫质量分数的测定	3
5.3 水分质量分数的测定	4
5.4 灰分质量分数的测定	5
5.5 酸度的测定	6
5.6 有机物质量分数的测定	7
5.7 砷质量分数的测定	11
5.8 铁质量分数的测定	16
5.9 粉状硫磺筛余物质量分数的测定	19
6 检验规则	19
7 标志、包装、运输和贮存	20
8 安全	20
附录 A (资料性附录) 200 ℃时残渣质量分数的测定	21

前 言

GB/T 2449《工业硫磺》分为两个部分：

——第1部分：固体产品；

——第2部分：液体产品。

本部分为GB/T 2449的第1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 2449—2006《工业硫磺》。与GB/T 2449—2006相比，主要技术变化如下：

——删除了对液体工业硫磺的要求(见第3章,2006年版的第3章)；

——删除了液体工业硫磺的采样方法(见2006年版的4.2)；

——修改了重量法测定硫质量分数的允许差的要求(见5.2.2.5,2006年版的5.1.2.5)；

——修改了测定水分质量分数的分析步骤的内容(见5.3.3,2006年版的5.2.3)；

——修改了砷质量分数测定方法中的砷标准溶液的浓度、吸收液要求和工作曲线的含量范围(见5.7.1.2.10、5.7.1.4.1、5.7.1.4.2和5.7.2.4.1,2006年版的5.6.1.2.10、5.6.1.4.2和5.6.2.4.2)；

——修改了铁质量分数测定方法中的工作曲线的含量范围(见5.8.1.4.1,2006年版的5.7.1.4.2)；

——修改了检验规则的部分内容(见第6章,2006年版的第6章)；

——修改了标志、包装、运输和贮存的部分内容(见第7章,2006年版的第8章)；

——删除了原标准的附录B和附录C(见2006年版的附录B和附录C)。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会(SAC/TC 63/SC 7)归口。

本部分起草单位：南化集团研究院、云南省产品质量监督检验研究院、淮安市产品质量监督检验所、山东华星石油化工集团有限公司、中国石化达州天然气净化有限公司、中国石油西南油气田分公司、实联化工(江苏)有限公司、江苏省质量协会、瓮福达州化工有限责任公司。

本部分主要起草人：邱爱玲、冯俊婷、他德洪、汤立忠、田爽、于艳秋、李文龙、林先景、狄伟、周明清。

GB 2449、GB 2450、GB 2451、GB 2452、GB 2453、GB 2454、GB 2455、GB 2456、GB 2457 和 GB 2458 于1981年首次发布，GB 7683、GB 7684 和 GB 7685 于1987年首次发布，1992年第一次修订时将GB 2449—1981~GB 2458—1981及GB 7683—1987~GB 7685—1987合并为GB/T 2449—1992《工业硫磺及其试验方法》；2006年第二次修订为GB/T 2449—2006《工业硫磺》；本次为第三次修订。

工业硫磺 第1部分：固体产品

警告——本部分中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，部分操作具有危险性。本部分并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

GB/T 2449 的本部分规定了固体工业硫磺的要求、采样、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。

本部分适用于由石油炼厂气、天然气、焦炉气等回收制得的固体工业硫磺，也适用于由硫铁矿等制得的固体工业硫磺。

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 190 危险货物包装标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 610 化学试剂 砷测定通用方法

GB/T 6003.1—2012 试验筛 技术要求和检验 第1部分：金属丝编织网试验筛

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 要求

3.1 外观

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，无肉眼可见杂质。

3.2 技术指标

固体工业硫磺的质量应符合表1的要求。

表 1

项 目		技术 指 标		
		优等品	一等品	合格品
硫(S)(以干基计), $\omega/\%$	\geq	99.95	99.50	99.00
水分, $\omega/\%$	\leq	2.0	2.0	2.0
灰分(以干基计), $\omega/\%$	\leq	0.03	0.10	0.20
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)(以干基计), $\omega/\%$	\leq	0.003	0.005	0.02
有机物(以 C 计)(以干基计), $\omega/\%$	\leq	0.03	0.30	0.80
砷(As)(以干基计), $\omega/\%$	\leq	0.000 1	0.01	0.05
铁(Fe)(以干基计), $\omega/\%$	\leq	0.003	0.005	—
筛余物 ^a , $\omega/\%$	粒径 $>150\ \mu\text{m}$	\leq 0	0	3.0
	粒径为 $75\ \mu\text{m}\sim 150\ \mu\text{m}$	\leq 0.5	1.0	4.0
^a 筛余物指标仅用于粉状硫磺。				

4 采样

4.1 采样方法

4.1.1 包装产品的采样

按照 GB/T 6678 中的规定确定采样单元数,生产企业可根据生产周期等实际情况确定具体的抽样方案。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。

4.1.2 散装产品的采样

产品按照 GB/T 6679 中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 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(袋)内密封。样品瓶(袋)上应贴上标签,标明产品名称、等级、批号、采样日期、采样人等,其中保留样的保留时间应不少于 30 d。

4.3 试样的制备

将取得的约 1 kg 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 °C 时残渣的质量分数(测定方法参见附录 A)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)、酸度和砷的质量分数用。所用的试验筛应符合 GB/T 6003.1—2012 中 R40/3 系列的要求。

5 试验方法

警告——二硫化碳有毒易燃,相关操作应在通风橱内进行。

5.1 通则

本部分中所用的试剂和水,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、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

5.2 硫质量分数的测定

5.2.1 差减法 仲裁法

5.2.1.1 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,计算得出工业硫磺中硫的质量分数。

5.2.1.2 结果计算

硫的质量分数 w_1 ,按公式(1)计算:

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

式中:

w_3 ——灰分的质量分数;

w_4 ——酸度;

w_5 ——有机物的质量分数;

w_6 ——砷的质量分数。

5.2.2 重量法

5.2.2.1 原理

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

5.2.2.2 试剂

二硫化碳。

5.2.2.3 仪器

5.2.2.3.1 玻璃砂芯坩埚:3号,孔径为 16 μm ~30 μm ,容积 30 mL。

5.2.2.3.2 抽滤瓶:500 mL。

5.2.2.3.3 真空泵。

5.2.2.3.4 恒温干燥箱:可控制温度 105 °C~110 °C。

5.2.2.4 分析步骤

称取 2 g~3 g 试样(见 4.3),精确至 0.000 1 g,置于已于 105 °C~110 °C 干燥至恒量的玻璃砂芯坩埚(见 5.2.2.3.1)中。

连接好抽气装置。在通风橱内,将盛有试料的玻璃砂芯坩埚安装在抽滤瓶(见 5.2.2.3.2)上,用滴管向坩埚内加入适量的二硫化碳,用玻璃棒搅拌使硫磺溶解,开启真空泵(见 5.2.2.3.3)以适宜速率抽滤。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壁及其底部,抽滤。

将盛有残渣的玻璃砂芯坩埚移入温度为 105 °C~110 °C 的恒温干燥箱(见 5.2.2.3.4)中干燥 45 min,取出放在干燥器中冷却至室温。再用二硫化碳洗涤坩埚 5~8 次,然后移入温度为 105 °C~110 °C 的恒温干燥箱中干燥 30 min,取出放在干燥器中冷却至室温后称量,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 3 g。

5.2.2.5 结果计算

硫的质量分数 w_1 ,按公式(2)计算:

$$w_1 = \left[1 - \frac{m_2 - m_1}{m \times (1 - w_2)} \right] \times 100\% - w_4 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——坩埚和坩埚中剩余物的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——水分的质量分数;

w_4 ——酸度。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值应不大于 0.05%。

5.3 水分质量分数的测定

5.3.1 原理

试料在恒温干燥箱中于 80 °C 干燥后,称量其减少的质量即为失去水的质量。

5.3.2 仪器

5.3.2.1 称量瓶:70 mm×35 mm。

5.3.2.2 恒温干燥箱:可控制温度 80 °C±2 °C。

5.3.3 分析步骤

称取约 25 g 试样(见 4.3),精确至 0.01 g,置于已于 80 °C±2 °C 干燥至恒量的称量瓶中,记录称量瓶和试料的总质量,精确至 0.000 1 g。将盛有试料的称量瓶放入温度控制在 80 °C±2 °C 的恒温干燥箱内干燥 3 h,取出放在干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 1 g。重复以上操作,直至连续两次称量相差不超过 0.002 0 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。

5.3.4 结果计算

水分的质量分数 w_2 ,按公式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——干燥前称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试料的质量的数值,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

5.4 灰分质量分数的测定

5.4.1 原理

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

5.4.2 仪器

5.4.2.1 石英皿(或瓷皿):容量 50 mL~100 mL。

5.4.2.2 高温电炉:可控制温度 800 °C~850 °C。

5.4.3 分析步骤

称取约 25 g 试样(见 4.3),精确至 0.01 g,置于已于 800 °C~850 °C 灼烧至恒量的石英皿(见 5.4.2.1)中,在通风橱内置于电热板上使硫磺缓慢燃烧。燃烧完毕后,将石英皿移入高温电炉(见 5.4.2.2)内,在 800 °C~850 °C 下灼烧 40 min。取出石英皿,稍冷后置于干燥器中,冷却至室温后称量,精确至 0.000 1 g。重复以上操作,直至连续两次称量相差不超过 0.000 3 g。

5.4.4 结果计算

灰分的质量分数 w_3 ,按公式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_2 ——石英皿和灰分的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——石英皿的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。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~≤0.07	≤0.005
>0.07~≤0.10	≤0.01
>0.10~≤0.30	≤0.02
>0.30	≤0.05

5.5 酸度的测定

5.5.1 通则

本方法中的用水除应符合 GB/T 6682 中三级水规定的要求外,使用前还应煮沸并冷却。

5.5.2 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。

5.5.3 试剂

5.5.3.1 异丙醇。

5.5.3.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

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

量取 10.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.5.3.2)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时配制。

5.5.3.4 酚酞指示液:10 g/L。

5.5.4 分析步骤

称取约 25 g 试样(见 4.3),精确至 0.01 g,置于 250 mL 具磨口塞的锥形瓶中,加入 25 mL 异丙醇(见 5.5.3.1),盖上瓶塞,使硫磺完全润湿。再加入 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(见 5.5.3.4),用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.5.3.3)滴定至溶液为粉红色并保持 30 s 不褪。

同时做空白试验。

5.5.5 结果计算

酸度以硫酸(H_2SO_4)的质量分数 w_4 计,按公式(5)计算:

$$w_4 = \frac{[(V - V_0)/1\ 000]cM/2}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% = \frac{(V - V_0)cM}{2\ 000m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V ——测定所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.5.3.3)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

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

m —— 试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 —— 水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。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

5.6 有机物质量分数的测定

5.6.1 滴定法 仲裁法

5.6.1.1 通则

本方法中的用水除应符合 GB/T 6682 中三级水规定的要求外,使用前还应煮沸并冷却。

5.6.1.2 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。

5.6.1.3 试剂和材料

5.6.1.3.1 硫酸。

5.6.1.3.2 三氧化铬溶液:500 g/L。

5.6.1.3.3 氢氧化钡溶液: $c[1/2\text{Ba}(\text{OH})_2]=0.05$ 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。

5.6.1.3.4 过氧化氢溶液:1+4。

5.6.1.3.5 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.5$ mol/L。

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

量取 50.00 mL 盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.5)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时配制。

5.6.1.3.7 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5$ mol/L。

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

量取 50.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.6.1.3.7)置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时配制。

5.6.1.3.9 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

5.6.1.3.10 酚酞指示液:10 g/L。

5.6.1.3.11 铂石棉:含铂质量分数为 5%~10%。

5.6.1.3.12 碱石棉。

5.6.1.3.13 玻璃棉。

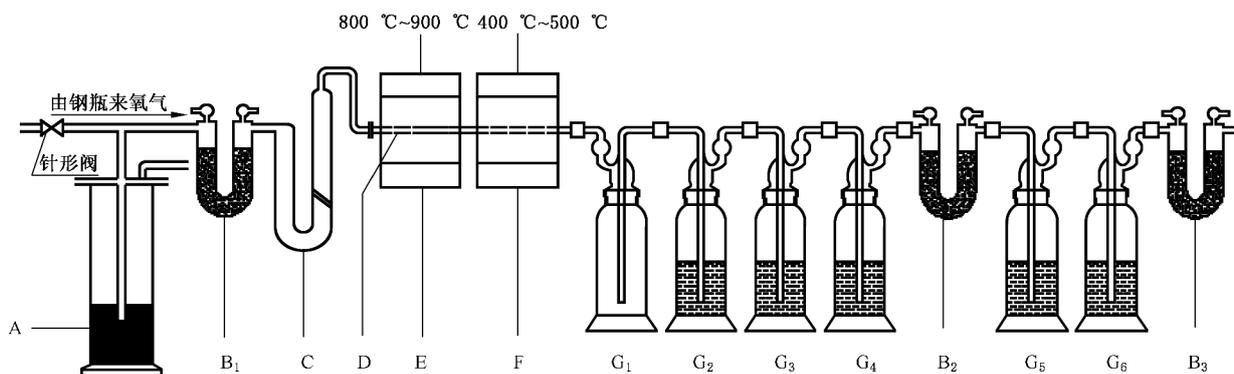
5.6.1.3.14 氧气:纯氧,贮于钢瓶中,配备氧气减压器。

5.6.1.4 仪器

5.6.1.4.1 瓷舟:88 mm×12 mm。

5.6.1.4.2 滴定管:10 mL,分度值为 0.05 mL。

5.6.1.4.3 燃烧和吸收装置:如图 1 所示。



说明:

- A ——汞封:有一内管插入汞面以下 1 cm 深处。
- B₁、B₃ ——U 形管:具有两支侧管和磨口塞,侧管直径为 15 mm,U 形管高 150 mm,在干燥的管中装入碱石棉(见 5.6.1.3.12),在碱石棉上面垫一层玻璃棉(见 5.6.1.3.13)。
- B₂ ——U 形管:外形大小同 B₁,其中疏松地填入玻璃棉(见 5.6.1.3.13),用以捕集测定时产生的酸蒸气。如酸蒸气过多,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 B₂ 重新测定。
- C ——流量计:用于测量 20 mL/min~200 mL/min 的氧气流量。
- D ——燃烧管: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。其中装入铂石棉(见 5.6.1.3.11),其长度略小于管式炉 F 加热段的长度。
- E ——管式炉:燃烧过程中可控制温度 800 °C~900 °C。
- F ——管式炉:燃烧过程中可控制温度 400 °C~500 °C。
- G₁~G₆ ——洗气瓶:容量均为 250 mL。

图 1 燃烧和吸收装置

5.6.1.5 分析步骤

5.6.1.5.1 燃烧装置的准备

除非需要开启,U 形管 B₁、B₂ 和 B₃ 的气孔均应关闭。

向洗气瓶 G₂ 中装入至少 50 mL 三氧化铬溶液(见 5.6.1.3.2),洗气瓶 G₃ 和 G₄ 中各装入至少 50 mL 硫酸(见 5.6.1.3.1)。

按图 1 所示,用橡皮短管连接整个装置。

5.6.1.5.2 空白试验

使管式炉 F 升温,同时以约 100 mL/min 的流速使氧气(见 5.6.1.3.14)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 G₅、G₆,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液(见 5.6.1.3.3)、40 mL 水和 5 mL 过氧化氢溶液(见 5.6.1.3.4),再将洗气瓶 G₅、G₆ 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 的电源,继续通氧气约 30 min,再切断管式炉 F 的电源。

拆下洗气瓶 G₅ 和 G₆,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(见 5.6.1.3.10)为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6)滴定吸收液至终点。

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(见 5.6.1.3.9),加入一定体积(一般为 10.00 mL)过量的盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.6.1.3.8)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 G₅ 和 G₆ 两洗气瓶内的吸收液做空白试验所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积 V₀,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:

V₁——加入的盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V₂——返滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.6.1.3.8)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 V₁ 和 V₂ 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。

5.6.1.5.3 称样及燃烧

在瓷舟中称取 1.0 g~1.5 g 试样(见 4.3),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(见 5.6.1.3.14)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 G₅、G₆,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液(见 5.6.1.3.3)、40 mL 水和 5 mL 过氧化氢溶液(见 5.6.1.3.4)。然后将洗气瓶 G₅、G₆ 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 °C 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 G₂ 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 °C~900 °C,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。

5.6.1.5.4 测定释放出的二氧化碳量

当二氧化碳全部被吸收(可观察洗气瓶 G₅、G₆ 中的沉淀是否完全)后,拆下洗气瓶 G₅ 和 G₆,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(见 5.6.1.3.10)为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6)滴定吸收液,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(见 5.6.1.3.9),加入一定体积(一般为 10.00 mL)过量的盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.6.1.3.8)返

滴定。

中和 G₅、G₆ 两洗气瓶中 CO₃²⁻ 所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积 V₃, 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:

V₄——加入的盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6)的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V₅——返滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液(见 5.6.1.3.8)的体积的数值, 单位为毫升(mL);

V₀——由公式(6)得到的空白试验消耗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 V₄ 和 V₅ 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。

5.6.1.6 结果计算

有机物的质量分数 w₅, 按公式(8)计算:

$$w_5 = \frac{[V/1\ 000]cM/2}{m \times (1 - w_2)} \times 1.25 \times 100\% = \frac{VcM}{1\ 600m(1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

V ——测定所消耗的盐酸标准滴定溶液(见 5.6.1.3.6)的总体积[即公式(7)中 G₅、G₆ 两洗气瓶 V₃ 的和]的数值, 单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);

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

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g);

w₂ ——水分的质量分数;

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~≤0.060	≤0.010
>0.060~≤0.20	≤0.02
>0.20	≤0.08

5.6.2 重量法

5.6.2.1 原理

硫磺试料在温度为 250 °C 和 800 °C 两次灼烧后, 所得残余物的质量差即为灼烧过程中有机物损失的质量。

5.6.2.2 仪器

5.6.2.2.1 石英皿(或瓷皿): 容量 50 mL~100 mL。

5.6.2.2.2 恒温干燥箱: 可控制温度 250 °C±2 °C。

5.6.2.2.3 高温电炉:可控制温度 800 °C~850 °C。

5.6.2.3 分析步骤

称取约 50 g 试样(见 4.3),精确至 0.01 g,置于已预先灼烧至恒量的石英皿(见 5.6.2.2.1)中,在砂浴(或可调温电炉)上熔融并燃烧试料(注意控制温度不要高于 250 °C,也可在点燃后从砂浴上拿开)后,将石英皿与残余物在恒温干燥箱(见 5.6.2.2.2)中于 250 °C 下烘 2 h,以除去微量硫。将石英皿与残余物(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。将带有残余物的石英皿在高温电炉(见 5.6.2.2.3)内于 800 °C~850 °C 灼烧 40 min,取出,在干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 1 g。重复操作直至恒量。由 250 °C 和 800 °C 灼烧后两次称量的质量差计算出有机物的质量分数。

5.6.2.4 结果计算

有机物的质量分数 w_5 ,按公式(9)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_1 ——250 °C 灼烧后石英皿和残余物的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——800 °C 灼烧后石英皿和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 ——水分的质量分数。

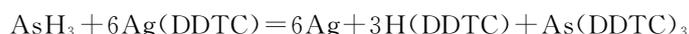
取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的相对偏差应不大于 30%。

5.7 砷质量分数的测定

5.7.1 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 仲裁法

5.7.1.1 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三乙醇胺-三氯甲烷溶液或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:



5.7.1.2 试剂和材料

5.7.1.2.1 无砷金属锌:粒径 0.5 mm~1 mm 或 5 mm。粒径 5 mm 者使用前需用(1+1)盐酸溶液处理,然后用蒸馏水洗净。

5.7.1.2.2 硝酸。

5.7.1.2.3 硫酸溶液:1+1。

5.7.1.2.4 碘化钾溶液:150 g/L。

5.7.1.2.5 氯化亚锡溶液:400 g/L。

溶解 40 g 氯化亚锡于 100 mL(3+1)盐酸溶液中。

5.7.1.2.6 溴-四氯化碳溶液:溴与四氯化碳体积比为 2:3。

5.7.1.2.7 吸收液 A:二乙基二硫代氨基甲酸银三氯甲烷溶液[简称 Ag(DDTC)三氯甲烷溶液],2.5 g/L。

称取 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银,研碎后用适量三氯甲烷溶解。加入 1.0 mL 三乙醇胺,再用

三氯甲烷稀释至 100 mL。静置后过滤于棕色瓶中,贮存于冰箱内备用。

5.7.1.2.8 吸收液 B:二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液[简称 Ag(DDTC)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。

5.7.1.2.9 砷标准溶液:0.1 mg/mL。

5.7.1.2.10 砷标准溶液:1 μg/mL。

量取 1.00 mL 砷标准溶液(见 5.7.1.2.9)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.7.1.2.11 乙酸铅棉花:用 200 g/L 的乙酸铅溶液将脱脂棉浸透,取出沥干,在室温下干燥,保存在密闭容器内。

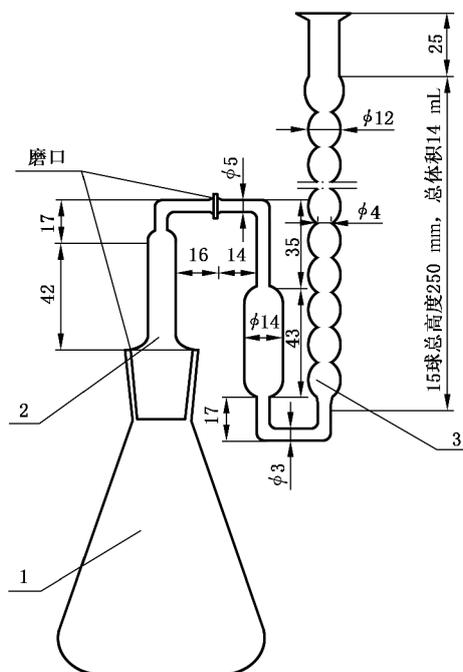
5.7.1.3 仪器

5.7.1.3.1 试验用常规仪器: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。

5.7.1.3.2 分光光度计:具有 540 nm 波长。

5.7.1.3.3 定砷仪:如图 2 所示。

单位为毫米



说明:

- 1 ——锥形瓶:容积 100 mL,用于发生砷化氢。
- 2 ——连接导管:用于捕集硫化氢,并将砷化氢导入吸收器。
- 3 ——15 连球吸收器:吸收砷化氢。

图 2 定砷仪

5.7.1.4 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内进行。溶解试料时应戴医用手套。

5.7.1.4.1 吸收液的选择

可根据分析的需要来判断选择吸收液 A(见 5.7.1.2.7)或吸收液 B(见 5.7.1.2.8),但在测定过程中,标准、试样及空白都应用同一吸收液。

5.7.1.4.2 工作曲线的绘制

向 6 个定砷仪的锥形瓶中分别加入砷标准溶液(见 5.7.1.2.10)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL。向每一个定砷仪的锥形瓶中加入 10 mL 硫酸溶液(见 5.7.1.2.3),加水至体积约 40 mL,加入 2 mL 碘化钾溶液(见 5.7.1.2.4)和 2 mL 氯化亚锡溶液(见 5.7.1.2.5),摇匀,静置 15 min。

在每支连接导管中塞入少量乙酸铅棉花(见 5.7.1.2.11),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 吸收液 A(见 5.7.1.2.7)或吸收液 B(见 5.7.1.2.8)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(见 5.7.1.2.1),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,使在较低部位形成的红色沉淀溶解,用三氯甲烷或吡啶将吸收液体积补充到 5.0 mL,混匀。

在 540 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以不加砷标准溶液的空白溶液作参比,用分光光度计(见 5.7.1.3.2)测定溶液的吸光度。此种有色溶液在暗处可以稳定约 2 h,因此必须在 2 h 内完成测定。

以上述溶液中砷的质量(单位为微克)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

5.7.1.4.3 试液的制备

称取约 5 g 试样(见 4.3),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(见 5.7.1.2.6),静置 45 min,在轻微搅拌下,分三次加入 25 mL 硝酸(见 5.7.1.2.2),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,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,直至加完硝酸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-四氯化碳溶液和硝酸继续溶解。

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。如果溶液浑浊,则冷却后再加一些硝酸,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。待溶液冷却后,用水稀释至约 80 mL。

然后根据试料中含砷量的多少,对溶液分别作以下处理:

- 当试料中砷的质量分数小于 0.000 1% 时,将试液转移至定砷仪的锥形瓶中,加热浓缩至体积约为 40 mL。
- 当试料中砷的质量分数在 0.000 1%~0.001% 之间时,将试液移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。量取该溶液 20.00 mL,置于定砷仪的锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(见 5.7.1.2.3)和 10 mL 水。
- 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。量取该溶液 20.00 mL,置于定砷仪的锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸溶液(见 5.7.1.2.3)和 10 mL 水。

5.7.1.4.4 测定

向盛有 40 mL 溶液(见 5.7.1.4.2)的定砷仪的锥形瓶中,加入 2 mL 碘化钾溶液(见 5.7.1.2.4)和

2 mL氯化亚锡溶液(见 5.7.1.2.5),摇匀,静置 15 min。然后按“在每支连接导管中塞入少量乙酸铅棉花……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

根据试液和空白试验溶液的吸光度值差从工作曲线上查得相应的砷的质量或用线性回归方程计算出砷的质量。

砷(As)的质量分数 w_6 ,按公式(10)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的砷的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值应符合表 6 的规定。

表 6

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

5.7.2 砷斑法

5.7.2.1 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棕色砷斑,与标准色阶比较,测定砷的质量分数。

5.7.2.2 试剂和材料

5.7.2.2.1 无砷金属锌:粒径 0.5 mm~1 mm 或 5 mm。粒径 5 mm 者使用前需用(1+1)盐酸溶液处理,然后用蒸馏水洗净。

5.7.2.2.2 硝酸。

5.7.2.2.3 硫酸溶液:1+1。

5.7.2.2.4 碘化钾溶液:150 g/L。

5.7.2.2.5 氯化亚锡溶液:400 g/L。

溶解 40 g 氯化亚锡于 100 mL(3+1)盐酸溶液中。

5.7.2.2.6 溴-四氯化碳溶液:溴与四氯化碳体积比为 2 : 3。

5.7.2.2.7 砷标准溶液:1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

量取 1.00 mL 砷标准溶液(见 5.7.1.2.9)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使

用时现配。

5.7.2.2.8 溴化汞试纸。

5.7.2.3 仪器

定砷仪：规格和装置应符合 GB/T 610 的规定。

5.7.2.4 分析步骤

5.7.2.4.1 标准色阶的制作

取 7 个定砷瓶，分别加入砷标准溶液（见 5.7.2.2.7）0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL，加入 10 mL 硫酸溶液（见 5.7.2.2.3）和一定量的水，使体积约为 50 mL，再分别加入 2 mL 碘化钾溶液（见 5.7.2.2.4）和 2 mL 氯化亚锡盐酸溶液（见 5.7.2.2.5），摇匀，静置 15 min。加入 5 g 无砷金属锌（见 5.7.2.2.1），立即按 GB/T 610 中的定砷装置图所示连接好仪器，使反应进行 45 min，取出溴化汞试纸并注明相应的砷质量，用熔融石蜡浸透，贮于干燥器中。

5.7.2.4.2 试液的制备

同 5.7.1.4.3，仅将 5.7.1.4.3 中的“置于定砷仪的锥形瓶中”改为“置于定砷瓶中”。

5.7.2.4.3 测定

将定砷瓶中的试液（见 5.7.2.4.2）分别按照 5.7.2.4.1 中“加入 2 mL 碘化钾溶液……使反应进行 45 min”的步骤进行处理。取出溴化汞试纸，用熔融石蜡浸透，将所得色斑与标准色阶（见 5.7.2.4.1）比较，查出试样中的砷质量。

5.7.2.5 结果计算

砷(As)的质量分数 w_6 ，按公式(11)计算：

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

m_1 ——与标准色斑比较，试料中的砷的质量的数值，单位为微克(μg)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)；

w_2 ——水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。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	$\leq 0.000 1$
$> 0.001 \sim \leq 0.005$	$\leq 0.000 5$
$> 0.005 \sim \leq 0.010$	≤ 0.001
$> 0.010 \sim \leq 0.05$	≤ 0.005
> 0.05	≤ 0.02

5.8 铁质量分数的测定

5.8.1 邻菲罗啉分光光度法 仲裁法

5.8.1.1 原理

试料燃烧后,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 的条件下,二价铁离子与 1,10-菲罗啉反应生成橙色络合物,对此络合物作吸光度测定。

5.8.1.2 试剂

5.8.1.2.1 硫酸溶液:1+1。

5.8.1.2.2 盐酸溶液:1+10。

5.8.1.2.3 氯化羟胺溶液:10 g/L。

5.8.1.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈4.5。

5.8.1.2.5 1,10-菲罗啉溶液:1 g/L。

称取 0.1 g 邻菲罗啉溶于少量水中,加入 0.5 mL 盐酸溶液(见 5.8.1.2.2),溶解后用水稀释至 100 mL,避光保存。

5.8.1.2.6 铁(Fe)标准溶液:0.1 mg/mL。

5.8.1.2.7 铁(Fe)标准溶液:10 μg/mL。

量取 10.00 mL 铁标准溶液(见 5.8.1.2.6)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.8.1.3 仪器

5.8.1.3.1 分光光度计:具有 510 nm 波长。

5.8.1.3.2 高温电炉:可控制温度 600 °C~650 °C。

5.8.1.4 分析步骤

5.8.1.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 50 mL 容量瓶,分别加入铁标准溶液(见 5.8.1.2.7)0 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.50 mL、10.00 mL。对每只容量瓶中的溶液做下述处理:加水至约 25 mL,加入 2.5 mL 氯化羟胺溶液(见 5.8.1.2.3)和 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(见 5.8.1.2.4),5 min 后加 5 mL 1,10-菲罗啉溶液(见 5.8.1.2.5),用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min~30 min,显色。

在 510 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以不加铁标准溶液的空白溶液作参比,用分光光度计(见 5.8.1.3.1)测定上述溶液的吸光度。

以上述溶液中铁的质量(单位为微克)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

5.8.1.4.2 试液的制备

称取约 25 g 试样,精确到 0.01 g,置于 50 mL 瓷坩埚中,在砂浴(或可调温电炉)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(见 5.8.1.3.2)中在 600 °C 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液(见 5.8.1.2.1),在砂浴(或可调温电炉)上加热使残渣溶解,蒸干硫酸。冷却后,加 2 mL 盐酸溶液、20 mL 水,再加热溶解残渣,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.8.1.4.3 测定

量取一定体积的试液(见 5.8.1.4.2)置于 50 mL 容量瓶中,使其相应的铁质量在 50 μg ~100 μg 之间,加水稀释至约 25 mL。然后按 5.8.1.4.1 中“加入 2.5 mL 氯化羟胺溶液……用分光光度计测定试液的吸光度”的步骤进行。

同时做空白试验。

5.8.1.5 结果计算

根据试液和空白试验溶液的吸光度值差从工作曲线上查得相应的铁的质量或用线性回归方程计算出铁的质量。

铁(Fe)的质量分数 w_7 ,按公式(12)计算:

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值应符合表 8 的规定。

表 8

铁的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
≤ 0.001	$\leq 0.000 2$
$> 0.001 \sim \leq 0.003$	$\leq 0.000 6$
$> 0.003 \sim \leq 0.005$	≤ 0.001
$> 0.005 \sim \leq 0.05$	≤ 0.005
> 0.05	≤ 0.02

5.8.2 原子吸收分光光度法

5.8.2.1 通则

本方法所用的水全部为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

5.8.2.2 原理

将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-乙炔火焰测定溶液的吸光度,用标准曲线法计算测定结果。硫磺中的杂质不干扰测定。

5.8.2.3 试剂

5.8.2.3.1 硫酸溶液:1+1。

5.8.2.3.2 硝酸溶液:1+2。

5.8.2.3.3 铁(Fe)标准溶液:100 μg/mL。

称取 0.864 g 硫酸铁铵[$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$],溶解于 600 mL 水中,加 10 mL 硝酸溶液(见 5.8.2.3.2),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.8.2.4 仪器

5.8.2.4.1 瓷坩埚:容量约 50 mL。

5.8.2.4.2 高温电炉:可控制温度 600 °C~650 °C。

5.8.2.4.3 原子吸收分光光度计(附有铁空心阴极灯)。

5.8.2.5 分析步骤

5.8.2.5.1 工作曲线的绘制

取 6 只 50 mL 容量瓶,分别加入铁标准溶液(见 5.8.2.3.3)0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL,各加入 25 mL 硝酸溶液(见5.8.2.3.2),用水稀释至刻度,摇匀。

在原子吸收分光光度计(见 5.8.2.4.3)上,按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入铁标准溶液的空白溶液调零,于波长 248.3 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中铁的质量(单位为微克)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线,或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

5.8.2.5.2 测定

称取约 25 g 试样(见 4.3)(视试样中含铁量的多少,可适当改变称样量),精确到 0.01 g,置于 50 mL 瓷坩埚中,在砂浴(或可调温电炉)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(见 5.8.2.4.2)中在 600 °C 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液(见 5.8.2.3.1),在可调温电炉(或砂浴)上加热使残渣溶解,蒸干硫酸。冷却后,用 25 mL 硝酸溶液(见 5.8.2.3.2)分多次溶解残渣,冷却后移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

在原子吸收分光光度计上,按仪器工作条件,用空气-乙炔火焰,以不加入铁标准溶液的空白溶液调零,于波长 248.3 nm 处测定溶液的吸光度。

同时做空白试验。

5.8.2.6 结果计算

根据试液和空白试验溶液的吸光度值差从工作曲线上查出或根据线性回归方程计算出被测溶液中铁的质量。

铁(Fe)的质量分数 w_7 ,按公式(13)计算:

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times (1 - w_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——水分的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差应符合表 9 的规定。

表 9

铁的质量分数 %	平行测定结果的相对偏差 %
<0.005	≤20
≥0.005	≤10

5.9 粉状硫磺筛余物质量分数的测定

5.9.1 仪器

5.9.1.1 试验筛:75 μm 和 150 μm,符合 GB/T 6003.1—2012 中 R40/3 系列,附有筛底和筛盖。

5.9.1.2 振筛机。

5.9.2 分析步骤

称取约 20 g 粉状硫磺试样(见 4.3),精确至 0.01 g,置于孔径为 150 μm 的试验筛上,将孔径为 75 μm 的试验筛、筛底依次放在孔径为 150 μm 的试验筛下面,盖上筛盖,机械振筛(或手工振筛)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,盖上筛盖再进行过筛,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。

5.9.3 结果计算

每号筛内筛余物的质量分数 w_s ,按公式(14)计算:

$$w_s = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

m_2 ——表面皿和筛上物的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——表面皿的质量的数值,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 固体工业硫磺应由生产企业的质量监督检验部门负责按批检验,以一定时期内用同一原料连续稳定生产的产品为一批,该时期最长不超过 3 d。生产企业应保证每批出厂的产品符合本部分的要求。每批产品都应附有质量证明书或产品合格证,其内容包括产品名称、产品等级、生产企业名称和地址、批号或生产日期、本部分编号等。

6.2 对由石油炼厂气和天然气回收制得的优等品和一等品固体工业硫磺,本部分所列的全部项目为型式检验项目,其中硫的质量分数、水分的质量分数、灰分的质量分数、酸度的质量分数、有机物的质量分数和筛余物的质量分数(粉状硫磺)为出厂检验项目。在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。

对由石油炼厂气和天然气回收制得的合格品固体工业硫磺以及由焦炉气和硫铁矿等其他原料生产的固体工业硫磺,本部分所列的全部项目为出厂检验项目。

6.3 检验结果按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定是否符合本部分。若检验结果有一项指标不符合本部分的要求,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

部分的要求,则整批产品为不合格。

6.4 使用单位有权按照本部分的规定对收到的固体工业硫磺进行验收,核准其质量是否符合本部分的要求。当供需双方对产品质量发生异议时,应由有资质的第三方检验机构仲裁检验。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 固体工业硫磺产品的包装容器上应有明显、牢固的标志,内容包括:产品名称、产品等级、生产企业名称和地址、商标、批号或生产日期、净含量、本部分编号、生产许可证标志和编号以及符合 GB 190 规定的“易燃固体”标志。

7.2 固体工业硫磺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。

7.3 固体工业硫磺的运输按国家的有关规定执行。

7.4 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。袋装产品不许放置在上下水管道和取暖设备的近旁。

8 安全

8.1 固体工业硫磺无毒、易燃。硫磺粉尘易爆。使用和运输固体工业硫磺时应防止生成或泄出硫磺粉尘。

8.2 严格遵守国家有关消防、危险品的安全条例。固体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。

8.3 从事工业硫磺生产、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。

附录 A

(资料性附录)

200 ℃时残渣质量分数的测定

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 ℃,底部具有氮气入口。

A.2.3 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、密度为 1.84 g/cm³ 的硫酸,作洗气用。

A.2.4 氮气:贮于钢瓶中,配备氧气减压器。

A.3 分析步骤

A.3.1 试样的制备

取适量试样(见 4.3),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(见 A.3.1),精确至 0.000 1 g,置于已预先于 200 ℃干燥至恒量的瓷舟中,移入恒温干燥箱(见 A.2.2)中。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(见 A.2.3)相连,缓冲瓶再与氮气钢瓶的氧气减压器出口接头相连,通入氮气(见 A.2.4),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,直至两次称量之差不超过 0.001 0 g。

A.3.3 结果计算

200 ℃时残渣的质量分数 w_0 ,按公式(A.1)计算:

$$w_0 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

m_2 ——瓷舟和残渣的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——瓷舟的质量的数值,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为测定结果。平行测定结果的绝对差值应不大于 0.080%。