



中华人民共和国国家标准

GB/T 5195.4—2006
代替 GB/T 5195.4—1985

萤石 硫化物含量的测定 碘量法

Fluorspar—Determination of sulfide content—
Iodometric method

(ISO 4284:1993, MOD)

2006-08-16 发布

2007-01-01 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

前 言

本标准修改采用 ISO 4284:1993《酸级和陶瓷级萤石 硫化物含量测定 碘量法》(英文版)。

本标准与 ISO 4284:1993 比较,进行如下修改:

- 将标题中“酸级和陶瓷级萤石”改为“萤石”。
- 2 规范性引用文件中将“ISO 565《试验用筛》”和“ISO 8868《萤石 取样和制样》”改用“GB/T 2008《散装氟石取样、制样方法》”。
- 在“4.6 碘标准溶液”中加入碘标准溶液的配制方法。
- 在“4.7 硫代硫酸钠标准溶液”中加入硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定方法。
- 增加了允许差内容。

本标准代替 GB/T 5195.4—1985《氟石化学分析方法 碘量法测定硫化物量》。

本标准是对 GB/T 5195.4—1985 的修订,与 GB/T 5195.4—1985 比较,主要进行如下修改:

- 规范性引用文件中修改为“GB/T 2008 散装氟石取样、制样方法”。
- 标准中使用 30 g/L 乙酸锌溶液代替原标准的 3%乙酸镉溶液。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由冶金工业信息标准研究院归口。

本标准起草单位:首钢总公司。

本标准主要起草人:孟祥升、张芳、黄玉森、刘卫平、张东生。

本标准历次发布情况为:GB/T 5195.4—1985。

萤石 硫化物含量的测定 碘量法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用碘量法测定硫化物含量。

本标准适用于萤石中硫化物含量的测定,测定范围:质量分数 $w_s(\%) \geq 0.001\%$ (硫化物按硫计算)。本标准不适用于试料中含有多硫化物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件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/T 2008 散装氟石取样、制样方法(GB/T 2008—1987, neq ISO 3081:1986)

3 原理

试料与盐酸、氯化亚锡和硼酸溶液在密闭容器中溶解,释放出的硫化氢由无氧氩气或氮气流带出,用乙酸锌溶液吸收,用碘量法测定所生成的硫化锌。

4 试剂和材料

除非另有规定,分析过程中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 硼酸。

4.2 氮气或氩气:无氧。

如含氧,需先通过装有碱性焦性没石子酸溶液的洗气瓶。

4.3 盐酸:1+2。

4.4 氯化亚锡溶液:200 g/L。

用 300 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL)溶解 200 g 二水氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.5 乙酸锌溶液:30 g/L。

用水溶解 30 g 二水合乙酸锌,加 6 mL 的冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.6 碘标准溶液: $c(1/2 \text{I}_2)=0.005 \text{ mol/L}$ 。

此标准溶液必须是由碘标准溶液 $c(1/2 \text{I}_2)=0.05 \text{ mol/L}$ 新稀释而成。

碘标准溶液 $c(1/2 \text{I}_2)=0.05 \text{ mol/L}$ 的配制:称固体碘 6.3 g,加入碘化钾 10 g,用 100 mL 水溶解,倾入 1 000 mL 的棕色容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.7 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

此硫代硫酸钠标准溶液应是由硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10 \text{ mol/L}$ 新稀释而成。

4.7.1 硫代硫酸钠标准溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10 \text{ mol/L}$ 的配制:称取硫代硫酸钠 12.5 g,用水溶解,并加入 0.1 g 碳酸钠,移入 500 mL 的棕色容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.7.2 重铬酸钾标准溶液, $0.100 0 \text{ mol/L}$ 的配制:称取 4.903 5 g 预先于 $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 干燥 1 h,置于干燥器中冷却至室温的重铬酸钾(基准试剂),用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

4.7.3 碘化钾溶液:20%。

4.7.4 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.10\text{ mol/L}$ 的标定:移取 20.00 mL 重铬酸钾标准溶液置于 300 mL 锥形瓶中,加入 8 mL 盐酸(4.3)、10 mL 碘化钾溶液(4.7.3),混匀,盖上表皿,迅速放入暗处,5 min~10 min 后取出,加入 100 mL 水,用硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉溶液(4.8),继续滴定至溶液呈亮绿色为终点(最后几滴需剧烈震荡,以免过量)。

按式(1)计算硫代硫酸钠溶液的浓度 c_1 :

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- c_1 ——硫代硫酸钠的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_2 ——重铬酸钾标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——滴定所消耗硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——重铬酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.8 淀粉溶液

将 1 g 研细的可溶淀粉在大约 10 mL 水中混合,慢慢地将此混合物加入到 200 mL 沸水中。继续煮沸 1 min,冷却后过滤至一个有玻璃塞的瓶子内。

5 仪器

实验室常用仪器。

5.1 气体发生和吸收装置(如图 1 所示)包括:

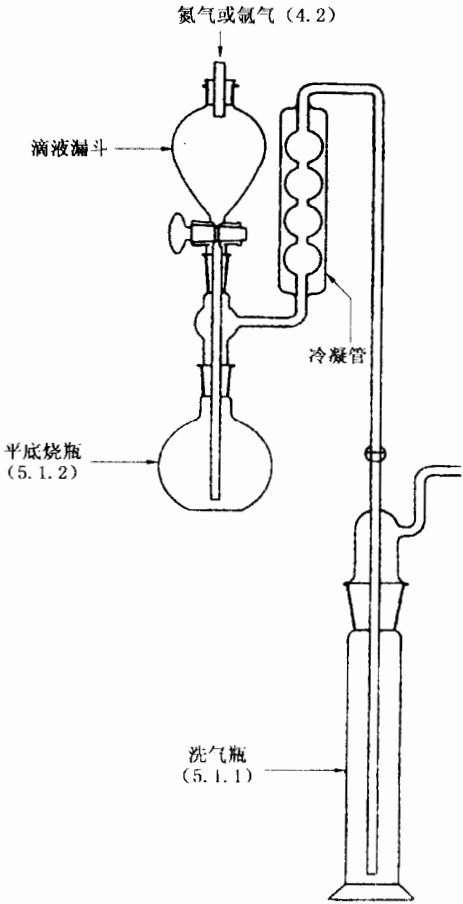


图 1 气路与吸收装置

- 5.1.1 洗气瓶。
- 5.1.2 平底烧瓶,装配一个分液漏斗和一个回流冷凝器。
- 5.2 电烘箱,温度可维持在 105℃±2℃。

6 试样制备

按 GB/T 2008 规定制备样品。将试样在玛瑙钵中研细,使其全部通过 0.063 mm 的筛孔。

7 分析步骤

7.1 试料

试样于烘箱(5.2)105℃±2℃ 的温度下干燥 2 h。在干燥器中冷却后称取约 3 g 试料,精确至 1 mg。

试料中硫(S)含量不能超过 0.8 mg。当试料中含硫超过 0.03%(质量分数)试料需减少称样量。

7.2 空白试验

随同试料进行空白试验。

7.3 测定

在洗气瓶(5.1.1)中加入 50 mL 乙酸锌溶液(4.5)。将试料(7.1)加入平底烧瓶(5.1.2)中,加入 3 g 硼酸(4.1),装配好仪器(5.1)。通过分液漏斗加入 50 mL 盐酸(4.3)和 10 mL 氯化亚锡溶液(4.4)。在分液漏斗的颈部装入一个带玻璃管的单孔塞,以 50 mL/min 的速度向仪器内通入氮气或氩气(4.2)。将烧瓶煮沸 1 h,同时不断通气,然后取下洗气瓶。取下洗气瓶的进气管,快速加入 10.0 mL 的碘溶液(4.6)和 8 mL~10 mL 盐酸(4.3)。立即将进气管放进洗气瓶内,封闭洗气瓶的进出口,静止约 10 min。然后打开密封,仔细冲洗进气管,确保进气管上附着的硫化锌全部溶解,将洗涤液收入洗气瓶。用硫代硫酸钠溶液(4.7)反滴定未反应的碘,在到达终点前加入 1 mL 淀粉溶液(4.8),以蓝色消失为滴定终点,记录消耗的硫代硫酸钠溶液(4.7)体积。

8 结果计算

硫化物含量以硫(S)的质量分数 w_s 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_s = \frac{(10.0 - V_1) - (10.0 - V_0)}{m} \times 100 \times 0.000\ 16 = \frac{V_0 - V_1}{m} \times 0.016 \dots\dots\dots (2)$$

如果所用标准溶液的浓度与试剂中所列不同,需作相应修正。

式中:

V_0 ——空白试验中硫代硫酸钠溶液(4.7)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——试料分析中硫代硫酸钠溶液(4.7)的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量(7.1),单位为克(g);

10.0——加到洗气瓶中的碘溶液(4.6)的体积,单位为毫升(mL);

0.000 16——1.00 mL $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.010\text{ mol/L}$ 溶液所对应的以克表示的硫的质量,单位为克(g)。

9 允许差

两个独立分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1 %

硫的质量分数	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

10 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料；
 - b) 遵守本标准规定的程度；
 - c) 分析结果及其表示；
 - d) 测定中观察到的异常现象；
 - e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作，或者任选的操作。
-