

中华人民共和国国家标准

GB/T 2449.1—2021

代替 GB/T 2449.1—2014

工业硫磺 第1部分：固体产品

Sulphur for industrial use—Part 1: Solid product

2021-12-31 发布

2022-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术要求	1
4.1 外观	1
4.2 技术指标	1
5 样品	2
5.1 采样方法	2
5.2 实验室样品处理	3
5.3 试样的制备	3
6 试验方法	3
6.1 通则	3
6.2 硫质量分数的测定	3
6.3 水分质量分数的测定	4
6.4 灰分质量分数的测定	6
6.5 酸度质量分数的测定	7
6.6 有机物质量分数的测定	8
6.7 砷质量分数的测定	12
6.8 铁质量分数的测定	14
6.9 粉状硫磺筛余物质量分数的测定	17
7 检验规则	18
8 标志、包装、运输和贮存	18
9 安全	19

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 2449《工业硫磺》的第 1 部分。GB/T 2449 已经发布了以下部分：

——第 1 部分：固体产品；

——第 2 部分：液体产品。

本文件代替 GB/T 2449.1—2014《工业硫磺 第 1 部分：固体产品》，与 GB/T 2449.1—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了卤素水分测定仪法(见 6.3.2)；
- b) 更改了砷质量分数的测定(见 6.7, 2014 年版的 5.7)；
- c) 删除了二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(见 2014 年版的 5.7.1)；
- d) 删除了砷斑法(见 2014 年版的 5.7.2)；
- e) 更改了检验规则的部分内容(见 7.1、7.2, 2014 年版的 6.1、6.2)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：中石化南京化工研究院有限公司、山东三维石化工程股份有限公司、东营市海科瑞林化工有限公司、中国石化中原油气田普光分公司、中国石油天然气股份有限公司、中国硫酸工业协会、山东凯盛新材料股份有限公司。

本文件主要起草人：纪罗军、李铁军、商宝光、邵理云、周理、白龙、李崇、李文娟、梁锋、涂振权、唐纯洁、郑莉萍、姚京裕、许胜军。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1981 年首次发布为 GB 2449—1981；

——1992 年第一次修订为 GB/T 2449—1992《工业硫磺及其试验方法》，同时并入了 GB 2450—1981《工业硫磺试样的采取和制备方法》、GB 2451—1981《工业硫磺中硫含量的测定方法》、GB 2452—1981《工业硫磺中水分的测定方法》、GB 2453—1981《工业硫磺中灰分的测定方法》、GB 2454—1981《工业硫磺中酸度的测定方法》、GB 2455—1981《工业硫磺中有机物的测定方法》、GB 2456—1981《工业硫磺中砷的测定方法》、GB 2457—1981《工业硫磺中铁的测定方法》、GB 2458—1981《粉状硫磺筛余物的测定方法》及 GB 7683—1987《工业用硫磺中残渣的测定方法》、GB 7684—1987《工业用硫磺中氯化物含量的测定》、GB 7685—1987《工业硫磺中硒的测定》；

——2006 年第二次修订为 GB/T 2449—2006《工业硫磺》；

——2014 年第三次修订为 GB/T 2449.1—2014《工业硫磺 第 1 部分：固体产品》；

——本次为第四次修订。

引 言

随着技术进步、交通运输业的发展,国内外对硫磺的产出到使用用户之间已发展为固体产品、液体产品共存的形式。其中液体产品通过液化贮存、液体化运输,省去成型工艺而直接生产液体硫磺并作为市场销售的终端产品,无论对生产商和用户均可实现双赢,起到节能、降低成本以及满足环保的要求。

国家标准 GB/T 2449—2006《工业硫磺》为工业硫磺的产品标准,其中规定了工业固体硫磺的技术要求、采样、试验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存和安全要求,而对工业液体硫磺除水分外则未提出相应的技术要求,不能真实反映市场上液体硫磺的真实质量水平,且对工业液体硫磺的试验方法、检验规则、包装、标志、运输、贮存和安全要求等方面未作出明确的规定。和固体硫磺相比,液体硫磺中一般有硫化氢和多硫化氢的存在,在运输、贮存和使用中会释放,在安全方面存在一定的风险。

因此有必要分别针对固体硫磺及液体硫磺规定其技术要求,制定出满足市场和生产需求的产品标准,对促进我国高硫含硫气田和油田的开发、规范生产和保护用户利益、促进我国硫磺产品质量的提高及保障安全具有重要的意义。

GB/T 2449 旨在确立工业硫磺固体产品和液体产品的标准,拟由两部分构成。

——第 1 部分:固体产品。目的在于规定了固体工业硫磺的技术要求、采样、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。

——第 2 部分:液体产品。目的在于规定了液体工业硫磺的技术要求、采样、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。

2014 年发布了 GB/T 2449.1—2014《工业硫磺 第 1 部分:固体产品》。

2015 年发布了 GB/T 2449.2—2014《工业硫磺 第 2 部分:液体产品》。

本文件代替 GB/T 2449.1—2014《工业硫磺 第 1 部分:固体产品》。

工业硫磺 第1部分：固体产品

警告：本文件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。本文件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

本文件规定了固体工业硫磺的技术要求、采样、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。

本文件适用于由石油炼厂气、天然气、煤化工酸性气、焦炉气、烟气、含硫废气回收以及硫铁矿制得的固体工业硫磺。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 试验方法中所用制剂及制品的制备
- 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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 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。

4.2 技术指标

固体工业硫磺按产品质量等级分为A级、B级和C级，其技术指标应符合表1的要求。

表 1 技术指标

序号	项目		指标			试验方法章条号
			A 级	B 级	C 级	
1	硫的质量分数(S)(以干基计) %		≥99.95	≥99.50	≥99.00	6.2
2	水分的质量分数 %		≤2.0			6.3
3	灰分的质量分数(以干基计) %		≤0.03	≤0.10	≤0.20	6.4
4	酸度的质量分数(以 H ₂ SO ₄ 计)(以干基计) %		≤0.003	≤0.005	≤0.02	6.5
5	有机物的质量分数(以 C 计)(以干基计) %		≤0.03	≤0.30	≤0.80	6.6
6	砷(As)的质量分数(以干基计) %		≤0.000 1	≤0.01	≤0.05	6.7
7	铁(Fe)的质量分数(以干基计) %		≤0.003	≤0.005	—	6.8
8	筛余物 ^a 的质量分数 %	粒径大于 150 μm	≤0		≤3.0	6.9
		粒径为 75 μm~150 μm	≤0.5	≤1.0	≤4.0	

^a 筛余物指标仅用于粉状硫磺。

5 样品

5.1 采样方法

5.1.1 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采样方案。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。

5.1.2 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。

5.2 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。

5.3 试样的制备

取约 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。

6 试验方法

6.1 通则

本文件中所用的试剂和水,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。

6.2 硫质量分数的测定

6.2.1 差减法 仲裁法

6.2.1.1 原理

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,计算出工业硫磺中硫的质量分数。

6.2.1.2 试验数据处理

硫的质量分数(ω_1),按式(1)计算:

$$\omega_1 = [1 - (\omega_3 + \omega_4 + \omega_5 + \omega_6)] \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω_1 ——硫的质量分数,以百分数(%)表示;
- ω_3 ——灰分的质量分数,以百分数(%)表示;
- ω_4 ——酸度的质量分数,以百分数(%)表示;
- ω_5 ——有机物的质量分数,以百分数(%)表示;
- ω_6 ——砷的质量分数,以百分数(%)表示。

6.2.2 重量法

6.2.2.1 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。

6.2.2.2 试剂

二硫化碳。

6.2.2.3 仪器设备

- 6.2.2.3.1 玻璃砂芯坩埚:3号,孔径为 16 μm~30 μm,容积 30 mL。
- 6.2.2.3.2 抽滤瓶:500 mL。
- 6.2.2.3.3 真空泵。
- 6.2.2.3.4 恒温干燥箱:可控制温度 105 °C~110 °C。
- 6.2.2.3.5 天平:精确至 0.001 g。

6.2.2.4 试验步骤

称取 2 g~3 g 试样,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 次~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。

6.2.2.5 试验数据处理

硫的质量分数(ω_1),按式(2)计算:

$$\omega_1 = \left[1 - \frac{m_2 - m_1}{m \times (1 - \omega_2)} \right] \times 100\% - \omega_4 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ω_1 —— 硫的质量分数,以百分数(%)表示;
- m_2 —— 坩埚和坩埚中剩余物的质量,单位为克(g);
- m_1 —— 坩埚的质量,单位为克(g);
- m —— 试料的质量,单位为克(g);
- ω_2 —— 水分的质量分数,以百分数(%)表示;
- ω_4 —— 酸度,以百分数(%)表示。

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 %。

6.3 水分质量分数的测定

6.3.1 恒温干燥法 仲裁法

6.3.1.1 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。

6.3.1.2 仪器设备

- 6.3.1.2.1 称量瓶:70 mm×35 mm。
- 6.3.1.2.2 恒温干燥箱:可控制温度 80 °C±2 °C。

6.3.1.3 试验步骤

称取约 25 g 试样,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。

6.3.1.4 试验数据处理

水分的质量分数(ω_2),按式(3)计算:

$$\omega_2 = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示;

m_3 ——干燥前称量瓶和试料的质量,单位为克(g);

m_4 ——干燥后称量瓶和试料的质量,单位为克(g);

m ——试料的质量,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 水分质量分数平行测定结果的绝对差值(恒温干燥法)

序号	水分的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	≤0.10	≤0.05
2	>0.10~0.50	≤0.1
3	>0.50	≤0.2

6.3.2 卤素水分测定仪法

6.3.2.1 原理

同恒温干燥箱失重法原理,通过卤素灯加热方式,使样品在设定的温度下均匀而快速地失去水分,称量其减少的质量即为失去水的质量。

6.3.2.2 仪器

卤素水分测定仪:称量精确至 0.001 g,可控制温度 80 °C ± 1 °C。

6.3.2.3 试验步骤

卤素水分测定仪法设置温度于 80 °C ± 1 °C,选择稳定时间 3 min,称量调零,称取约 5 g~10 g 试样,记录称样量(m_5),精确至 0.001 g,置于称量盘上,摇匀,使样品均匀平铺在样品盘上。开始称重,3 min 内称量变化不超过 1 mg,记录失重后称样量(m_6),精确至 0.001 g。

6.3.2.4 试验数据处理

水分的质量分数,按式(4)计算:

$$\omega_2 = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

ω_2 ——水分的质量分数，以百分数(%)表示；

m_5 ——干燥前试料的质量，单位为克(g)；

m_6 ——干燥后试料的质量，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 3 的规定。

表 3 水分质量分数平行测定结果的绝对差值(卤素水分测定仪法)

序号	水分的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	≤0.10	≤0.05
2	>0.10~0.50	≤0.1
3	>0.50	≤0.2

6.4 灰分质量分数的测定

6.4.1 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。

6.4.2 仪器设备

6.4.2.1 石英皿(或瓷皿)：容量 50 mL~100 mL。

6.4.2.2 高温电炉：可控制温度 800 °C~850 °C。

6.4.3 试验步骤

称取约 25 g 试样，精确至 0.01 g，置于已于 800 °C~850 °C 灼烧至恒量的石英皿中，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。

6.4.4 试验数据处理

灰分的质量分数(ω_3)，按式(5)计算：

$$\omega_3 = \frac{m_8 - m_7}{m \times (1 - \omega_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ω_3 ——灰分的质量分数，以百分数(%)表示；

m_8 ——石英皿和灰分的质量，单位为克(g)；

m_7 ——石英皿的质量，单位为克(g)；

m ——试料的质量，单位为克(g)；

ω_2 ——水分的质量分数，以百分数(%)表示。

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 灰分质量分数平行测定结果的绝对差值

序号	灰分的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	≤0.03	≤0.003
2	>0.03~0.07	≤0.005
3	>0.07~0.10	≤0.01
4	>0.10~0.30	≤0.02
5	>0.30	≤0.05

6.5 酸度质量分数的测定

6.5.1 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。

6.5.2 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。

6.5.3 试剂

6.5.3.1 异丙醇。

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

6.5.3.3 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(6.5.3.2)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。

6.5.3.4 酚酞指示液:10 g/L。

6.5.4 试验步骤

称取约 25 g 试样,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,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,用氢氧化钠标准滴定溶液(6.5.3.3)滴定至溶液为粉红色并保持 30 s 不褪。

同时做空白试验。

6.5.5 试验数据处理

酸度以硫酸(H_2SO_4)的质量分数(ω_4)计,按式(6)计算:

$$\omega_4 = \frac{[(V - V_0)/1\ 000]c_1M_1/2}{m \times (1 - \omega_2)} \times 100\% = \frac{(V - V_0)c_1M_1}{2\ 000m \times (1 - \omega_2)} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

式中:

ω_4 ——酸度的质量分数,以百分数(%)表示;

V ——测定所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,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,单位为毫升(mL);

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=98.08$);

m ——试料的质量,单位为克(g);

ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示。

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 酸度质量分数平行测定结果的绝对差值

序号	酸度的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	$\leq 0.002\ 0$	$\leq 0.000\ 3$
2	$> 0.002\ 0 \sim 0.006\ 0$	$\leq 0.000\ 4$
3	$> 0.006\ 0 \sim 0.020$	≤ 0.002
4	> 0.020	≤ 0.003

6.6 有机物质量分数的测定

6.6.1 滴定法 仲裁法

6.6.1.1 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。

6.6.1.2 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。

6.6.1.3 试剂或材料

6.6.1.3.1 硫酸。

6.6.1.3.2 三氧化铬溶液:500 g/L。

6.6.1.3.3 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。

6.6.1.3.4 过氧化氢溶液:1+4。

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

6.6.1.3.6 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.05\ \text{mol/L}$ 。量取 50.00 mL 盐酸标准滴定溶液(6.6.1.3.5)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。

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

6.6.1.3.8 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.05\ \text{mol/L}$ 。量取 50.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(6.6.1.3.7)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。

6.6.1.3.9 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

6.6.1.3.10 酚酞指示液:10 g/L。

6.6.1.3.11 铂石棉:含铂质量分数为 5%~10%。

6.6.1.3.12 碱石棉。

6.6.1.3.13 玻璃棉。

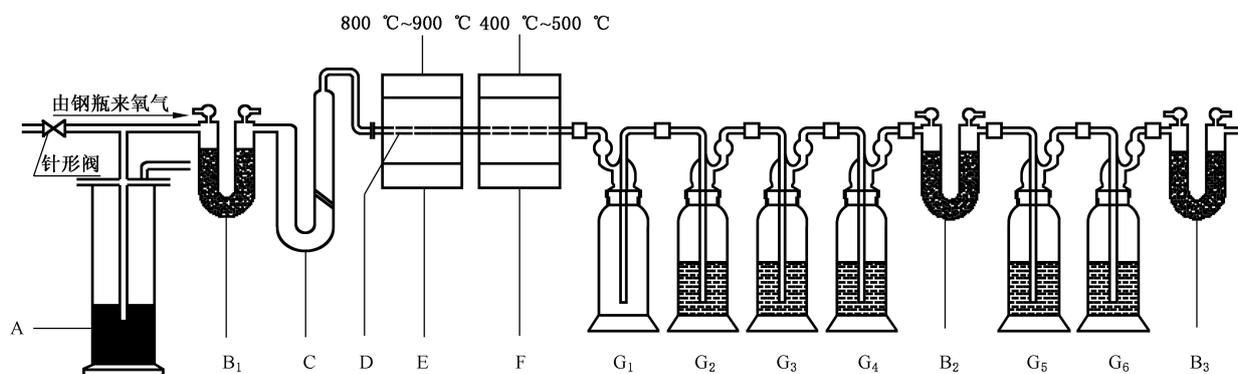
6.6.1.3.14 氧气:纯氧,贮于钢瓶中,配备氧气减压器。

6.6.1.4 仪器设备

6.6.1.4.1 瓷舟:88 mm×12 mm。

6.6.1.4.2 滴定管:10 mL,分度值为 0.05 mL。

6.6.1.4.3 燃烧和吸收装置:如图 1 所示。



标引符号说明:

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,在碱石棉上面垫一层玻璃棉。

B₂ ——U 形管:外形大小同 B₁,其中疏松地填入玻璃棉,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,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

6.6.1.5 试样步骤

6.6.1.5.1 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 G₂ 洗气瓶中装入至少 50 mL 三氧化铬溶液,G₃、G₄ 洗气瓶中各装入至少 50 mL 硫酸。

按图 1 所示,用橡皮短管连接整个装置。

6.6.1.5.2 空白试验

使管式炉(F)升温,同时以约 100 mL/min 的流速使氧气通过装置。

当管式炉 F 温度达到 400 °C~450 °C 后约 30 min,取下 G₅、G₆ 洗气瓶,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液、40 mL 水和 5 mL 过氧化氢溶液,再将 G₅、G₆ 洗气瓶接回装置中。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 G₅、G₆ 洗气瓶,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。

以酚酞指示液为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(6.6.1.3.6)滴定吸收液至终点。

然后往每个洗气瓶中加 2 滴~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(6.6.1.3.6),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(6.6.1.3.8)返滴定。

空白试验所耗用的盐酸标准滴定溶液(6.6.1.3.6)应少于 0.2 mL。

对 G₅、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(6.6.1.3.6)的体积 V₀,数值以毫升(mL)表示,按式(7)分别计算:

$$V_0 = V_1 - V_2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

V₀——空白试验所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₁——加入的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V₂——返滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,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。

6.6.1.5.3 称样及燃烧

在瓷舟中称取 1.0 g~1.5 g 试样,精确至 0.001 g。

使管式炉(F)升温,并以约 100 mL/min 的流速使氧气通过装置。

当管式炉(F)温度达到 400 °C~450 °C 后约 30 min,取下 G₅、G₆ 洗气瓶,各加入 20 mL 氢氧化钡溶液、40 mL 水和 5 mL 过氧化氢溶液,用以氧化可能生成的任何亚硫酸盐。然后将 G₅、G₆ 洗气瓶接回装置中。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,G₂ 吸收瓶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。

6.6.1.5.4 测定释放出的二氧化碳量

当二氧化碳全部被吸收(可观察 G₅、G₆ 洗气瓶中的沉淀是否完全)后,拆下 G₅、G₆ 洗气瓶,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。

以酚酞指示液为指示剂,用盐酸标准滴定溶液(6.6.1.3.6)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 滴~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(6.6.1.3.6),摇匀,用氢氧化钠标准滴定溶液(6.6.1.3.8)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(6.6.1.3.6)的体积 V₃,数值以毫升(mL)表示,按式(8)分别计算:

$$V_3 = V_4 - V_5 - V_0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

V₃——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,单位为毫升(mL);

V_4 ——加入的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——返滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的盐酸标准滴定溶液的体积,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。

6.6.1.6 试验数据处理

有机物的质量分数(ω_5),按式(9)计算:

$$\omega_5 = \frac{[V'/1\ 000]c_2M_2/2}{m \times (1 - \omega_2)} \times K \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

ω_5 ——有机物的质量分数,以百分数(%)表示;

V' ——测定所消耗的盐酸标准滴定溶液的总体积[即式(8)中 G_5 、 G_6 两洗气瓶 V_3 的和],单位为毫升(mL);

c_2 ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M_2 ——碳的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 12.012$);

m ——试料的质量,单位为克(g);

ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示;

K ——碳换算为有机物的系数($K = 1.25$)。

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 有机物质量分数平行测定结果的绝对差值(滴定法)

序号	有机物的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	≤ 0.030	≤ 0.006
2	$> 0.030 \sim 0.060$	≤ 0.010
3	$> 0.060 \sim 0.20$	≤ 0.02
4	> 0.20	≤ 0.08

6.6.2 重量法

6.6.2.1 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。

6.6.2.2 仪器设备

6.6.2.2.1 石英皿(或瓷皿):容量 50 mL~100 mL。

6.6.2.2.2 恒温干燥箱:可控制温度 250 °C \pm 2 °C。

6.6.2.2.3 高温电炉:可控制温度 800 °C~850 °C。

6.6.2.3 试验步骤

称取约 50 g 试样,精确至 0.01 g,置于已预先灼烧至恒量的石英皿中,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。

6.6.2.4 试验数据处理

有机物的质量分数(ω_5),按式(10)计算:

$$\omega_5 = \frac{m_9 - m_{10}}{m \times (1 - \omega_2)} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中:

- ω_5 ——有机物的质量分数,以百分数(%)表示;
- m_9 ——250 °C 灼烧后石英皿和残余物的质量,单位为克(g);
- m_{10} ——800 °C 灼烧后石英皿和残余物的质量,单位为克(g);
- m ——试料的质量,单位为克(g);
- ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示。

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%。

6.7 砷质量分数的测定

6.7.1 通则

采用微波消解原子荧光光谱法,本方法中超纯水满足电阻率(25 °C)不小于 18 M Ω · cm。所用玻璃容器均用 8 mol/L 硝酸浸泡 12 h 以上,用自来水冲洗,最后用超纯水冲洗干净。

6.7.2 原理

样品经微波消解和赶酸处理后,在硫脲和抗坏血酸存在下,将试液中五价砷还原为三价砷,定容后将砷转移到原子荧光光谱仪,用硼氢化钾将三价砷还原为砷化氢后在波长 193.7 nm 处测量,其荧光强度与砷含量成正比,与标准溶液比较定量。

6.7.3 试剂或材料

6.7.3.1 硝酸:优级纯。

6.7.3.2 盐酸:优级纯。

6.7.3.3 盐酸溶液:5+95。使用优级纯盐酸或原子荧光专用酸盐酸配制。

6.7.3.4 硼氢化钾溶液(20 g/L)。

称取 20 g 硼氢化钾溶于 1 000 mL 氢氧化钠溶液(5.0 g/L)中,此溶液使用时现配。

6.7.3.5 硫脲-抗坏血酸溶液:50 g/L。

分别称取 5 g 硫脲和抗坏血酸于烧杯中,用水微热溶解并稀释至 100 mL。

6.7.3.6 砷(As)标准溶液:0.1 mg/mL。

6.7.3.7 砷(As)标准溶液:1 μ g/mL。

量取 1.00 mL 砷标准溶液(6.7.3.6)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。

6.7.3.8 氙气:纯度达到 99.99%以上。

6.7.4 仪器设备

6.7.4.1 原子荧光光度计:砷(As)的检出质量浓度应不大于 $0.02 \mu\text{g/L}$ 。

6.7.4.2 微波消解仪:功率可调,最大功率应不低于 $1\ 200\ \text{W}$,或温度可调,最高温度应不低于 $200\ ^\circ\text{C}$ 。

6.7.4.3 电加热板: $220\ \text{V}$, $500\ \text{W}$ 以上。

6.7.4.4 赶酸仪:与微波消解配套的赶酸仪,温度可调,最高温度应不低于 $150\ ^\circ\text{C}$ 。

6.7.4.5 蒸发浓缩仪:与微波消解配套的蒸发浓缩仪。

6.7.5 试验步骤

6.7.5.1 试料溶液的制备

准确称取 $0.2\ \text{g}$ (精确至 $0.000\ 2\ \text{g}$)硫磺试样于聚四氟乙烯内筒中,加入 $3\ \text{mL}$ 优级纯浓 HNO_3 。装入密封罐中, $1\ 000\ \text{W}$ 或 $180\ ^\circ\text{C}$ 保持 $15\ \text{min}$ 消解。同时进行空白试验。

6.7.5.2 样品赶酸

样品消解完成后,将消解后样品转移到烧杯中,再将烧杯放到电加热板(6.7.4.3)进行赶酸处理,当样品溶液到 $1\ \text{mL}$ 用 $2\ \text{mL}\sim 3\ \text{mL}$ 超纯水清洗,清洗 $4\ \text{次}\sim 5\ \text{次}$ 后赶酸至样品溶液 $1\ \text{mL}$ 左右,冷却后将溶液转移到容量瓶中,定容。

根据试样中砷含量浓度,对溶液分别作以下处理:

- 当试样中砷的质量分数在 $0.000\ 001\%\sim 0.000\ 25\%$,将微波消解赶酸后试液转移到 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释系数 $n=1$ 。
- 当试样中砷的质量分数在 $0.000\ 25\%\sim 0.002\ 5\%$,将微波消解赶酸后试液转移到 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,准确移取 $10.00\ \text{mL}$ 到 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释系数 $n=10$ 。
- 当试样中砷的质量分数在 $0.002\ 5\%\sim 0.025\%$,将微波消解赶酸后试液转移到 $500\ \text{mL}$ 容量瓶中,准确移取 $5.00\ \text{mL}$ 到 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释系数 $n=100$ 。
- 当试样中砷的质量分数大于 0.025% ,将微波消解赶酸后试液转移到 $500\ \text{mL}$ 容量瓶中,准确移取 $2.50\ \text{mL}$ 到 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释系数 $n=200$ 。

6.7.5.3 工作曲线的绘制

取 6 只 $50\ \text{mL}$ 容量瓶,分别加入砷标准溶液(6.7.3.7) $0\ \text{mL}$ 、 $0.10\ \text{mL}$ 、 $0.20\ \text{mL}$ 、 $0.30\ \text{mL}$ 、 $0.40\ \text{mL}$ 、 $0.50\ \text{mL}$,再依次加入 $2.5\ \text{mL}$ 盐酸(6.7.3.2),再加入 $10\ \text{mL}$ 硫脲-抗坏血酸溶液(6.7.3.5),用水稀释到刻度,摇匀,放置 $30\ \text{min}$ 。得到相应的砷质量浓度分别为 $0\ \mu\text{g/L}$ 、 $2.00\ \mu\text{g/L}$ 、 $4.00\ \mu\text{g/L}$ 、 $6.00\ \mu\text{g/L}$ 、 $8.00\ \mu\text{g/L}$ 、 $10\ \mu\text{g/L}$ 。

将原子荧光光度计调至最佳工作条件,用盐酸溶液(6.7.3.3)作载流液、硼氢化钾溶液(6.7.3.4)作还原剂,以不加砷标准溶液的空白溶液作参比,测定溶液的荧光强度。

注:仪器的最佳工作条件因仪器型号或其他因素不同而有差异,因此未作具体规定。

以上述溶液中砷的质量浓度(单位为微克每升)为横坐标,对应的荧光强度值为纵坐标,绘制工作曲线或根据所得荧光强度值计算出线性回归方程。

6.7.5.4 试样溶液的测定

将仪器调至最佳状态,向盛有试液的 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中,加入 $2.5\ \text{mL}$ 盐酸(6.7.3.2),再加入 $10\ \text{mL}$

硫脲-抗坏血酸溶液(6.7.3.5),用水稀释到刻度,摇匀,放置 30 min。

按仪器自动方式,设定进样方式,分析样品同时,检测空白样品,读出或打印仪器检测结果。样品中砷(As)溶液的质量浓度(ρ)单位应为:微克每升($\mu\text{g/L}$)。

6.7.6 试验数据处理

砷(As)的质量分数(ω_6),按式(11)计算:

$$\omega_6 = \frac{\rho' \times V_6 \times 10^{-9}}{m_{11}(1 - \omega_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

- ω_6 ——砷(As)的质量分数,以百分数(%)表示;
- ρ' ——测定试液中扣除试剂空白后砷的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_6 ——被测溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m_{11} ——分取试料的质量,单位为克(g);
- ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示。

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 7 规定。

表 7 砷质量分数平行测定结果的相对偏差

序号	砷的质量分数 %	平行测定结果的相对偏差 %
1	$>0.000\ 05$	≤ 20
2	$\leq 0.000\ 05$	≤ 30

6.8 铁质量分数的测定

6.8.1 邻菲罗啉分光光度法 仲裁法

6.8.1.1 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 值为 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。

6.8.1.2 试剂

- 6.8.1.2.1 硫酸溶液:1+1。
- 6.8.1.2.2 盐酸溶液:1+10。
- 6.8.1.2.3 氯化羟胺溶液:10 g/L。
- 6.8.1.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH \approx 4.5。
- 6.8.1.2.5 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,溶解后用水稀释至 100 mL,避光保存。
- 6.8.1.2.6 铁(Fe)标准溶液:0.1 mg/mL。
- 6.8.1.2.7 铁(Fe)标准溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ 。量取 10.00 mL 铁标准溶液(6.8.1.2.6)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。

6.8.1.3 仪器设备

6.8.1.3.1 分光光度计:具有 510 nm 波长。

6.8.1.3.2 高温电炉:可控制温度 600 °C~650 °C。

6.8.1.4 试验步骤

6.8.1.4.1 工作曲线的绘制

取 5 只 50 mL 容量瓶,分别加入铁标准溶液(6.8.1.2.7)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 氯化羟胺溶液和 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,5 min 后加 5 mL 1,10-菲罗啉溶液,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。

6.8.1.4.2 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,移至高温电炉中在 600 °C 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液,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。

6.8.1.4.3 测定

量取一定体积的试液(6.8.1.4.2)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 6.8.1.4.1 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。

6.8.1.5 试验数据处理

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(ω_7),按式(12)计算:

$$\omega_7 = \frac{m_{12} \times 10^{-6}}{m_{11}(1 - \omega_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

ω_7 ——铁(Fe)的质量分数,以百分数(%)表示;

m_{12} ——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,单位为微克(μg);

m_{11} ——分取试料的质量,单位为克(g);

ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示。

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 铁质量分数平行测定结果的绝对差值(邻菲罗啉分光光度法)

序号	铁的质量分数 %	平行测定结果的绝对差值 %
1	≤0.001	≤0.000 2
2	>0.001~0.003	≤0.000 6
3	>0.003~0.005	≤0.001
4	>0.005~0.05	≤0.005
5	>0.05	≤0.02

6.8.2 原子吸收分光光度法

6.8.2.1 通则

本方法所用的水全部为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

6.8.2.2 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。

6.8.2.3 试剂

6.8.2.3.1 硫酸溶液:1+1。

6.8.2.3.2 硝酸溶液:1+2。

6.8.2.3.3 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(6.8.2.3.2),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.8.2.4 仪器设备

6.8.2.4.1 瓷坩埚:容量约 50 mL。

6.8.2.4.2 高温电炉:可控制温度 600 °C~650 °C。

6.8.2.4.3 原子吸收分光光度计(附有铁空心阴极灯)。

6.8.2.5 试验步骤

6.8.2.5.1 工作曲线的绘制

取 6 只 50 mL 容量瓶,分别加入铁标准溶液(6.8.2.3.3)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,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。

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。

6.8.2.5.2 测定

称取约 25 g 试样(见 5.3)(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,移至高温电炉中在 600 °C 下灼烧 30 min。取出冷却,加 5 mL 硫酸溶液,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。

6.8.2.6 试验数据处理

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(ω_7),按式(13)计算:

$$\omega_7 = \frac{m_{12} \times 10^{-6}}{m(1 - \omega_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

ω_7 ——铁(Fe)的质量分数,以百分数(%)表示;

m_{12} ——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,单位为微克(μg);

m ——试料的质量,单位为克(g);

ω_2 ——水分的质量分数,以百分数(%)表示。

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 铁质量分数平行测定结果的相对偏差(原子吸收分光光度法)

序号	铁的质量分数 %	平行测定结果的相对偏差 %
1	<0.005	≤20
2	≥0.005	≤10

6.9 粉状硫磺筛余物质量分数的测定

6.9.1 仪器设备

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

6.9.1.2 振筛机。

6.9.2 试验步骤

称取约 20 g 粉状硫磺试样(见 5.3),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。

6.9.3 试验数据处理

每号筛内筛余物的质量分数(ω_8),按式(14)计算:

$$\omega_8 = \frac{m_{14} - m_{13}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

ω_8 ——筛余物的质量分数,以百分数(%)表示;

m_{14} ——表面皿和筛上物的质量,单位为克(g);

m_{13} ——表面皿的质量,单位为克(g);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

7 检验规则

7.1 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7 d。生产企业应保证每批出厂的产品符合本文件的要求。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、本文件编号等。

7.2 对由石油炼厂气、天然气及煤化工回收制得的A级和B级固体工业硫磺,本文件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、天然气及煤化工回收制得的合格品固体工业硫磺以及由焦炉气、烟气、含硫废气和硫铁矿等其他原料生产的固体工业硫磺,本文件所列的全部项目为出厂检验项目。

7.3 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文件。若检验结果有一项指标不符合本文件的要求,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文件的要求,则整批产品为不合格。

7.4 使用单位有权按照本文件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文件的要求。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。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 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、本文件编号、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。

8.2 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。

8.3 固体工业硫磺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。袋装产品不许放置在上下水管道和取暖设备的近旁。

9 安全

9.1 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。

9.2 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。

9.3 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。
