

ICS 71.100.99

G 74

备案号:16304—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3542—2005

代替 HG/T 3542—1986

化肥催化剂中微量硫分析方法

Analytical method of micro-sulphur in fertilizer catalyst

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准代替 HG/T 3542—1986《化肥催化剂微量硫分析方法》。

本标准与 HG/T 3542—1986 相比主要变化如下：

- 标准名称修订为：化肥催化剂中微量硫分析方法；
- 增加了安全提示；
- 增加了附录 A 和附录 B；
- 增加了平行测定结果允许差的规定；
- 将硫酸根的质量分数改为硫的质量分数（原标准的方法二；本标准的 6.5）；
- 将比色皿改为吸收池；
- 将原标准中不同量纲的百分比浓度改为以克每升表示；
- 对标准作了编辑性修改。

本标准的附录 B 为规范性附录，附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会化肥催化剂标准化分技术委员会（SAC/TC105/SC1）归口。

本标准起草单位：南化集团研究院。

本标准主要起草人：邱爱玲、张汝爱、郑京荣、郭含英。

本标准于 1986 年首次发布为化工专业标准，标准编号为 ZB G 75001—1986；1997 年转化为推荐性化工行业标准，重新编号为 HG/T 3542—1986；本次为第一次修订。

化肥催化剂中微量硫分析方法

1 范围

本标准规定了用次亚磷酸钠还原亚甲基蓝分光光度法和硫酸钡称量分析法测定化肥催化剂中微量硫的质量分数。

本标准适用于各类化肥催化剂中微量硫的质量分数的测定,其中次亚磷酸钠还原亚甲基蓝分光光度法适用于硫的质量分数在 0.000 5%~0.1% 的硫的测定,硫酸钡称量分析法适用于硫的质量分数在 0.03%~0.7% 的硫的测定。

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。凡是注明日期的引用文件,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。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网试验筛(eqv ISO 3310-1:1990)

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

3 一般规定

安全提示——本标准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。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者操作时应小心谨慎并有责任采取适当的安全和健康措施。

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

4 采样

4.1 实验室样品

按 GB/T 6678—2003 中 7.6 以及 GB/T 6679—2003 中 3.2 的有关规定采样取得。

4.2 试样

将实验室样品混合均匀,用四分法分取约 100 g,于清洁干燥的钢臼或瓷钵内砸碎研细,使通过 250 μm 试验筛(符合 GB/T 6003.1—1997 中 R40/3 系列),再用四分法分取约 50 g,继续用玛瑙研钵研细,使样品全部通过 150 μm 试验筛(符合 GB/T 6003.1—1997 中 R40/3 系列),放入称量瓶中,置于干燥器内,备用。

5 次亚磷酸钠还原亚甲基蓝分光光度法

5.1 原理

在氮气氛围中试样经氢碘酸、次亚磷酸钠溶液溶解并还原硫及硫酸盐成硫化氢气体逸出。用乙酸锡溶液吸收后加入 *N,N*-二甲基对苯二胺、氯化铁溶液,显亚甲基蓝色,于波长 660 nm 处测量其吸光度。

5.2 试剂和材料

5.2.1 氢碘酸:密度约 1.71 g/mL,提纯方法参见附录 A。

5.2.2 冰乙酸:密度约 1.05 g/mL。

5.2.3 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

5.2.4 氮气:纯度 99.5%以上。

5.2.5 还原剂:取 500 mL 氢碘酸(5.2.1)、125 mL 冰乙酸(5.2.2)和 25 g 次亚磷酸钠(5.2.3),置于提纯蒸馏器(见图 1)的三口烧瓶中,然后将蒸馏器置于电炉上,固定好。以每秒 2~3 个气泡的流量通入氮气(5.2.4),5min 后开通冷却水,通电加热至沸,回流 2 h。停止加热,在氮气氛中让溶液冷却至室温,取下,将溶液移入棕色瓶中,溶液应为无色透明,保存期一般为二周。当呈现黄色后,可加适量次亚磷酸钠重新加热处理。

5.2.6 乙酸镉溶液(26.7 g/L):称取乙酸镉 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 26.7 g,溶于 1 L 水中,加 4~5 滴冰乙酸(5.2.2)酸化,摇匀备用。

5.2.7 盐酸溶液:1+1。

5.2.8 *N,N*-二甲基对苯二胺盐酸盐溶液(3 g/L):称取 1.50 g *N,N*-二甲基对苯二胺盐酸盐,溶于 500 mL 盐酸溶液(5.2.7)中,保存在棕色瓶,摇匀备用。

5.2.9 氯化铁溶液(27 g/L):称取 2.70 g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 盐酸溶液(5.2.7)中。

5.2.10 硫(S)标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取 0.443 g 预先在 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 的无水硫酸钠溶于少量水中,然后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

5.2.11 硫(S)标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):量取 100.0 mL 硫标准溶液(5.2.10),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

5.2.12 硫(S)标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$):量取 100.0 mL 硫标准溶液(5.2.11),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

5.2.13 聚丙烯纤维:取适量纤维用盐酸溶液(5.2.7)浸泡 30min 后用水洗至无氯离子,阴干后备用。

5.3 仪器

5.3.1 提纯蒸馏器:见图 1,用作还原剂(5.2.5)提纯,除去其中含硫杂质。

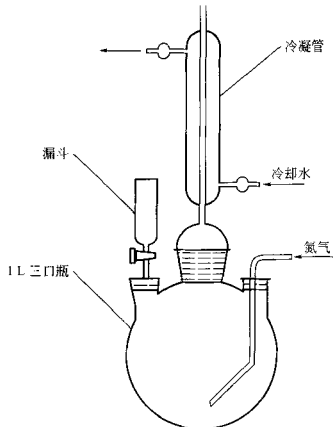


图 1 提纯蒸馏器

5.3.2 还原蒸馏器:见图 2,由反应瓶、直形冷凝管、漏斗及氮气导管组成。是催化剂试样溶解、还原的器皿。

5.3.3 还原蒸馏装置:见图 3。

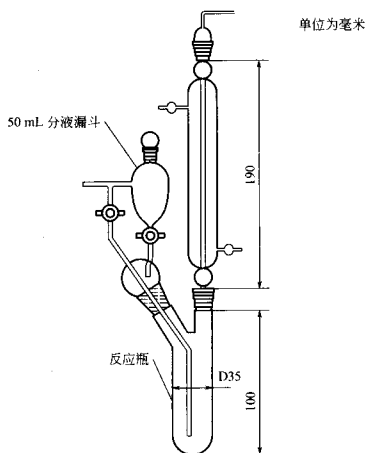
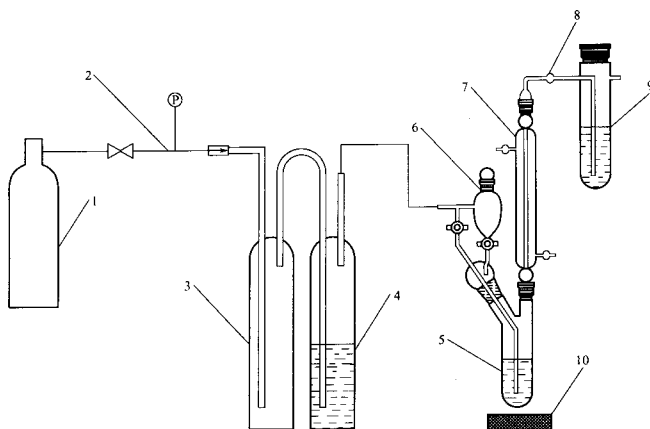


图2 还原蒸馏器



1—氮气钢瓶；

2—减压阀与压力表；

3—缓冲瓶；

4—200 g/L 氢氧化钠洗瓶；

5—还原反应瓶；

6—漏斗；

7—冷凝管；

8—除沫球(内径 15 mm, 内装聚丙烯纤维)；

9—吸收管；

10—电炉(220 V 300 W)。

图3 还原蒸馏装置

5.3.4 分光光度计:具有 660 nm 波长。

5.4 分析步骤

5.4.1 工作曲线的绘制

往还原蒸馏装置(5.3.3)吸收管 9 中加入 15 mL 乙酸镉溶液(5.2.6),冷凝管 7 通冷却水,然后以每秒 2~3 个气泡的流量通氮气(5.2.4)5min,排除整个装置中的空气。

取六个 100 mL 烧杯,分别加入硫(S)标准溶液(5.2.12)0 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL,于电炉上加热,小心蒸发至近干。取下冷却至室温,对六只烧杯分别作如下处理。

用 15 mL 还原剂(5.2.5)分数次将物料洗入还原蒸馏装置(5.3.3)的还原反应瓶 5 中,在不断通氮气的情况下,2min~3min 后通电加热至微沸使其溶解、还原。30min 后切断电源,停止加热。取下吸收管 9,加入 4 mL N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐溶液(5.2.8),加塞,并用乳胶管将吸收管进出口对接封闭,将溶液倒置一次。然后,打开塞子加入 1 mL 氯化铁溶液(5.2.9)。加塞,轻轻振荡 2~3 次,为确保试样混合均匀及硫化镉沉淀反应完全,可于吸收管出气管口上微加压,使管中溶液沿进气管内上下来回移动几次。放置 15min 后将吸收管 9 内溶液洗入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 吸收池,以不加入硫(S)标准溶液的空白溶液为参比,于波长 660 nm 处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中硫的质量为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

5.4.2 测定

按 5.4.1 中第一段预先准备好还原蒸馏装置(5.3.3),然后参见表 1 的规定称取适量试样(4.2),精确至 0.000 1 g,置于还原蒸馏装置(5.3.3)的漏斗 6 中,按 5.4.1 中第三段的规定处理并测定溶液的吸光度,从工作曲线上查得被测溶液中硫的质量。

注:干扰物质的允许限量见附录 B。

表 1 不同的硫的质量分数称取的试样质量

硫的质量分数, %	称样量, g
≤0.005	0.5
>0.005~≤0.01	0.3
>0.01~≤0.05	0.1
>0.05~≤0.10	0.05

5.5 结果计算

硫的质量分数 W_1 , 数值以%表示, 按式(1)计算:

$$W_1 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的硫质量的数值, 单位为微克 (μg);

m_0 ——试料质量的数值, 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和实验室间结果的绝对差值应符合表 2 规定。

表 2 次亚磷酸钠还原亚甲基蓝分光光度法的测定结果的绝对差值

硫的质量分数, %	平行测定的绝对差值, %	实验室间结果的绝对差值, %
≤0.005	≤0.000 5	≤0.000 5
>0.001~≤0.005	≤0.000 7	≤0.000 8
>0.005~≤0.010	≤0.001 3	≤0.001 5
>0.010~≤0.050	≤0.006	≤0.006
>0.050~≤0.100	≤0.020	≤0.100

6 硫酸钡称量分析法

6.1 原理

试样以盐酸溶解，加过氧化氢还原六价铬为三价铬（不含六价铬可以不加），通过活性氧化铝分离柱使硫酸根离子与金属阳离子分离，然后以硫酸钡称量分析法进行测定。

6.2 试剂和材料

- 6.2.1 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）：固体。
 6.2.2 过氧化氢溶液：330 g/L，密度约为 1.11 g/cm³。
 6.2.3 盐酸溶液：1+1。
 6.2.4 盐酸溶液：1+50。
 6.2.5 高氯酸溶液：1+3。
 6.2.6 高氯酸溶液：1+5。
 6.2.7 氯化铵溶液：10 g/L。
 6.2.8 硝酸铵溶液：10 g/L。
 6.2.9 氨水溶液：1+6。
 6.2.10 氯化钡溶液：100 g/L。
 6.2.11 甲基橙指示液（1 g/L）：称取 0.10 g 甲基橙，溶于 70 ℃ 的水中，冷却，稀释至 100 mL。
 6.2.12 活性氧化铝：色谱分离试剂，酸性型，分筛取 180 μm~250 μm 粒度备用。
 6.2.13 玻璃棉：工业品，特细纤维，以盐酸溶液（6.2.3）浸泡 1 h~2 h，水洗净阴干备用。
- ### 6.3 仪器

活性氧化铝分离柱：见图 4。

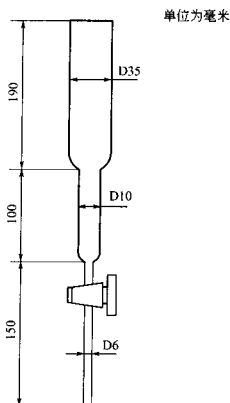


图 4 活性氧化铝分离柱

6.4 分析步骤

6.4.1 分离柱的填装与处理

关闭分离柱考克，加 20 mL 水，而后用长玻璃棒在柱底部装填少许玻璃棉（6.2.13），厚约 1 mm~2 mm。取约 5 g 活性氧化铝（6.2.12）于 50 mL 烧杯中，用水以倾洗法洗涤四次，每次倾去上层浑浊液。而后，按顺序以高氯酸溶液（6.2.6）、水、氨水溶液（6.2.9）、水各 15 mL 分别浸泡 1

次,每次约 1min~2min。经上述处理的活性氧化铝移入分离柱内,使沉降后达 60 mm 高度。

调节分离柱考克,控制每分钟约 5 mL 的流量将水放至近干。再依次用高氯酸溶液 (6.2.6)、水、氨水溶液 (6.2.9)、水、高氯酸溶液 (6.2.5) 分别取 20 mL、40 mL、20 mL、40 mL、15 mL 各淋洗一次,如此处理好的分离柱即可作为分离之用。

6.4.2 分离柱的再生

经试液分离使用后的分离柱,可用 60 mL 水分两次,15 mL 高氯酸溶液 (6.2.5) 淋洗后即可作下次分离用。

6.4.3 测定

称取试样 (4.2) 1 g~2 g (硫的质量分数在 0.5%~0.7% 间取试样约 1 g,低于 0.5% 称取试样约 2 g),精确至 0.000 1 g,置于 150 mL 烧杯中,以少许水润湿后加 20 mL 盐酸溶液 (6.2.3),于砂浴 (或可调温电炉) 上加加热溶解,待溶解后加约 40 mL 水洗涤与稀释。稍冷却,过滤,用盐酸溶液 (6.2.4) 洗涤滤纸与不溶物 6 次。

往滤液中加 10 mL 高氯酸溶液 (6.2.6)、5 mL 过氧化氢溶液 (6.2.2),搅拌后置电炉上加煮沸 5min,冷却至室温,用水稀释至约 150 mL。然后,将试液沿壁移入分离柱内,调节流量至约每分钟 5 mL 通过分离柱。待试液流完后,用 15 mL 高氯酸溶液 (6.2.6) 分四次洗涤,而后用 20 mL 水和 20 mL 氯化铵溶液 (6.2.7) 各淋洗一次,最后以水淋洗至 pH 5~6,弃去分离液与淋洗液。换用另一只 250 mL 烧杯承接,往分离柱内加入 15 mL 氨水溶液使硫酸根离子从分离柱内脱析出来,继续用 30 mL 水淋洗一次。

往试液中加入 2 滴甲基橙指示液 (6.2.11),用盐酸溶液 (6.2.3) 中和至呈红色,用水稀释至 80 mL,加入约 0.4 g 乙二胺四乙酸二钠 (6.2.1),搅拌溶解,加热至沸约 10min,取下,再次用盐酸溶液 (6.2.3) 调到试液刚呈红色,并过量 1.5 mL,用水稀释至总体积约 150 mL,置电炉上加热至沸,在不断搅拌下逐滴加入 10 mL 氯化钡溶液 (6.2.10)。取下,盖上表面皿,置于 90 °C 水浴上陈化 1 h 或静置过夜,冷却至室温。用无灰致密滤纸过滤,以硝酸铵溶液 (6.2.8) 洗涤沉淀与滤纸,至滤液无氯离子。最后以水洗涤两次。将沉淀连同滤纸放入经灼烧至恒重的瓷坩埚中,于电炉上灰化后,于 (800±25) °C 高温炉中灼烧 30min,取下,稍冷后置于干燥器中冷却至室温,称量。

注:可用硝酸银溶液检测滤液中无氯离子。

6.5 结果计算

硫的质量分数 W_2 ,数值以 % 表示,按式 (2) 计算:

$$W_2 = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.1374}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- m_1 ——坩埚质量的数值,单位为克 (g);
- m_2 ——硫酸钡与坩埚质量的数值,单位为克 (g);
- m_0 ——试料质量的数值,单位为克 (g);

0.1374——硫酸钡换算为硫的系数。

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和实验室间测定结果的绝对差值应符合表 3 规定。

表 3 硫酸钡称量分析法的测定结果的绝对差值

硫质量分数, %	平行测定结果的绝对差值, %	实验室间结果的绝对差值, %
>0.030~≤0.170	≤0.013	≤0.017
>0.170~≤0.500	≤0.023	≤0.027
>0.500~≤0.700	≤0.027	≤0.030

附录 A

(资料性附录)

氢碘酸提纯方法

本附录的方法是用于氢碘酸质量分数低于 1.71 g/mL 的市售试剂。

将试剂氢碘酸置于蒸馏器中至蒸馏瓶容积的 2/3 处，加入少量次磷酸钠还原析出碘。蒸馏量控制为 150 mL/h~200 mL/h，弃去（或留待回收）前段馏分。当沸点达到 125 °C 时开始收集中段馏分，此时测定酸的浓度。如仍低于 1.71 g/mL，用同样方法进行第二次或第三次蒸馏。在第二、第三次蒸馏时，如果被蒸馏的氢碘酸带黄色，则要酌量加次磷酸钠，然后进行蒸馏。

将蒸馏后达 1.71 g/mL 的氢碘酸，置于棕色瓶中，避光保存。

附 录 B

(规范性附录)

干扰测定的物质及消除干扰的方法

干扰物质	最大允许限量,mg	消除干扰的方法	备注
H ₂ O ₂	2.0	加入氯化亚锡溶液在碱性介质中反复沸腾至反应完全	
C ₆ ⁶⁺	1.0	在酸性介质中加氯化亚锡溶液	
NO ₂ ⁻	0	在盐酸介质中反复蒸馏至赶尽	
NO ₃ ⁻	2.5	在 500℃ 下灼烧 1 h,或在盐酸介质中反复蒸馏	
MnO ₄ ⁻	1.0	用氯化亚锡溶液还原	
Fe ³⁺	100	在酸性介质中用氯化亚锡溶液还原	
Cu ²⁺	1.5	在氢氧化钠或碳酸钠的碱性介质中沉淀过滤	
Mo(钼化合物)	1	用氯化亚锡还原	
Hg ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Bi ³⁺	1		1 mg 不干扰,超过 1 mg 未检验
Pb ²⁺ 、As ²⁺ 、Sb ²⁺	1		1 mg 不干扰,超过 1 mg 未检验
Sn ²⁺	1.5		1.5 mg 不干扰,超过 1.5 mg 未检验
H ₂ O	2 mL	在碱性介质中蒸发	