



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 1819.10—2004  
代替 GB/T 1829—1979

---

## 锡精矿化学分析方法 硫量的测定 高频红外吸收法和燃烧- 碘酸钾滴定法

Methods for chemical analysis of tin concentrates—  
Determination of sulphur content—The high frequency infrared absorption  
method and the combustion potassium iodate titrimetric method

2004-02-05 发布

2004-07-01 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

本标准是对 GB/T 1829—1979《锡精矿中硫量的测定（燃烧-碘量法）》的修订。修订的主要内容是：增加高频红外吸收法，列为方法 1，测定范围：0.001%~0.50%。对燃烧-碘量法进行修订，增加采用硫化矿硫成分分析标准样品标定，列为方法 2，测定范围：>0.50%~10.00%。

本标准自实施之日起，同时代替 GB/T 1829—1979。

本标准附录 A 是资料性附录。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责归口。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、柳州华锡集团有限责任公司负责起草。

本标准：方法 1 由北京有色金属研究总院起草；方法 2 由云南锡业集团有限责任公司、广州冶炼厂起草。

本标准由云南锡业集团有限责任公司、云南出入境检验检疫局参加起草。

本标准主要起草人：方法 1：周海收、杨萍、王启芳。方法 2：海兰。

本标准主要验证人：方法 1：海兰、杨泽彪。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 1829—1979。

# 锡精矿化学分析方法

## 硫量的测定 高频红外吸收法和燃烧- 碘酸钾滴定法

### 方法 1 高频红外吸收法

#### 1 范围

本标准规定了锡精矿中硫含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中硫含量的测定。测定范围:0.001%~0.50%。

#### 2 方法原理

在助熔剂存在下,在高频炉内通入氧气流,使试样在高温下燃烧,硫生成二氧化硫气体进入红外吸收池,仪器自动测量其对红外能的吸收,并与标准样品比较,计算结果。

#### 3 试剂与材料

##### 3.1 净化剂和催化剂

3.1.1 无水过氯酸镁。

3.1.2 烧碱石棉。

3.1.3 稀土氧化铜。

3.1.4 玻璃棉。

3.1.5 脱脂棉。

3.1.6 镀铂硅胶。

##### 3.2 助熔剂

3.2.1 低硫锡粒: $w(S) \leq 0.0003\%$ 。

3.2.2 低硫钨锡粒:钨+锡(93+7), $w(S) \leq 0.0010\%$ 。

3.2.3 铁屑: $w(S) \leq 0.0010\%$ 。

##### 3.3 坩埚

陶瓷坩埚( $\phi 24\text{ mm} \times 24\text{ mm}$ ),使用前应在大于 $1100^\circ\text{C}$ 氧气流中灼烧 $1\text{ h} \sim 1.5\text{ h}$ ,取出置于干燥器内冷却备用。

##### 3.4 锡精矿标准样品

国家级锡精矿标准样品。

3.5 标准钢样:含硫量约 $0.002\%$ 。

#### 4 仪器

高频感应红外气体分析仪(附电子交流稳压器)。

仪器工作条件见附录A(资料性附录)。

高频炉功率: $1.0\text{ kW} \sim 2.5\text{ kW}$ 。

频率: $>6\text{ MHz}$ 。

检测器灵敏度: $0.0001\%$ 。

## 5 试样

5.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

5.2 试样应在 105℃±5℃烘箱中烘 1 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

## 6 分析步骤

### 6.1 试料

按表 1 称取试样(5),精确至 0.001 g。

表 1

| 硫含量/%       | 试料/g | 助熔剂量/g |     |     |
|-------------|------|--------|-----|-----|
|             |      | 锡粒     | 钨锡粒 | 铁屑  |
| 0.001~0.008 | 0.5  | 1.0    | 3.0 | 1.0 |
| >0.008~0.10 | 0.2  | 1.0    | 1.5 | 0.7 |
| >0.10~0.50  | 0.1  | 1.0    | 1.5 | 0.7 |

### 6.2 测定次数

独立地进行 2 次测定,取其平均值。

### 6.3 仪器准备

按附录 A 确定测定条件,按仪器说明书准备好仪器待用。

### 6.4 仪器的稳定性

6.4.1 通过燃烧几个类似于待测试样的样品来调整和稳定仪器。

6.4.2 仪器通氧循环几次,再将空白调至零。

### 6.5 校正仪器

6.5.1 将 1 g 锡粒置于坩埚底部,称取 0.100 g 锡精矿标准样品,再加入约 1.5 g 钨锡粒,0.7 g 铁屑。

6.5.2 按仪器说明中校准步骤进行操作,重复做 3~5 个锡精矿标准样品,得到一个重现性较好的平均结果。通过校准步骤直到硫的结果稳定在误差范围以内。

### 6.6 校正空白

6.6.1 称取 0.500 g 标准钢样置于坩埚中,依次加入 1 g 锡粒,1.5 g 钨锡粒,0.7 g 铁屑。

6.6.2 将坩埚放到炉子的支座上,升到燃烧位置,按仪器说明中校准步骤进行操作,重复做 3~5 个标准钢样,得到一个重现性较好的平均结果即为空白储存于计算机中。

6.6.3 按 6.5 条重复一次锡精矿标准样品的测定,测定结果应稳定在误差范围内。

### 6.7 测定

6.7.1 按表 1 将锡粒置于坩埚底部,再加入相应的试料及助熔剂。

注:由于锡精矿中常含有砷,实验应在良好的通风条件下进行,操作者应戴口罩。

6.7.2 将坩埚放到炉子的支座上,升到燃烧位置,按仪器说明中分析步骤进行操作,仪器自动扣除空白值后显示,并打印出硫的百分含量。

所得结果表示至两位小数。当含硫量小于 0.20%时,表示至三位小数。

## 7 精密度

### 7.1 重复性条款

|        |     |       |      |
|--------|-----|-------|------|
| $w(S)$ | (%) | 0.16  | 0.25 |
| $r$    | (%) | 0.009 | 0.02 |

## 7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

%

| $w(S)$       | 允许差   |
|--------------|-------|
| 0.001~0.008  | 0.001 |
| >0.008~0.035 | 0.003 |
| >0.035~0.080 | 0.006 |
| >0.080~0.20  | 0.015 |
| >0.20~0.50   | 0.03  |

## 方法 2 燃烧-碘酸钾滴定法

## 8 范围

本标准规定了锡精矿中硫含量的测定方法。

本标准适用于锡精矿中硫含量的测定。测定范围: >0.50%~10.00%。

## 9 方法原理

试样在 1 250℃~1 300℃氧气流中燃烧,使硫转化为二氧化硫气体,用淀粉盐酸溶液吸收,以碘酸钾标准滴定溶液滴定。

## 10 试剂和材料

10.1 瓷舟:77 或 88 mm,于 800℃灼烧 2 h 以上,置干燥器中冷却备用。

10.2 硫酸铅(优级纯)。

10.3 吸收液:称取 1 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅匀,煮沸 2 min,冷却,加 10.5 mL 盐酸(1+1),以水稀释至 500 mL。

10.4 碘酸钾标准滴定溶液 [ $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ ,  $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/mL}$ ]。

10.4.1 配制:称取 0.356 7 g、0.713 4 g 碘酸钾分别溶于水,各加 1 g 氢氧化钾及 20 g 碘化钾,搅拌溶解完全,以水稀释至 1 000 mL,混匀。

10.4.2 标定:根据试料含硫量,称取 0.05 g、0.100 0 g 预先在 800℃灼烧 2 h 的硫酸铅,置于瓷舟中,按 13.4 条操作。

按式(1)计算碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{m \times 0.1057}{(V_1 - V_0) \times 16.033} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$c$ ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

$m$ ——称取硫酸铅量,单位为克(g);

$V_1$ ——标定时,滴定硫酸铅所消耗的碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_0$ ——标定时,滴定空白所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

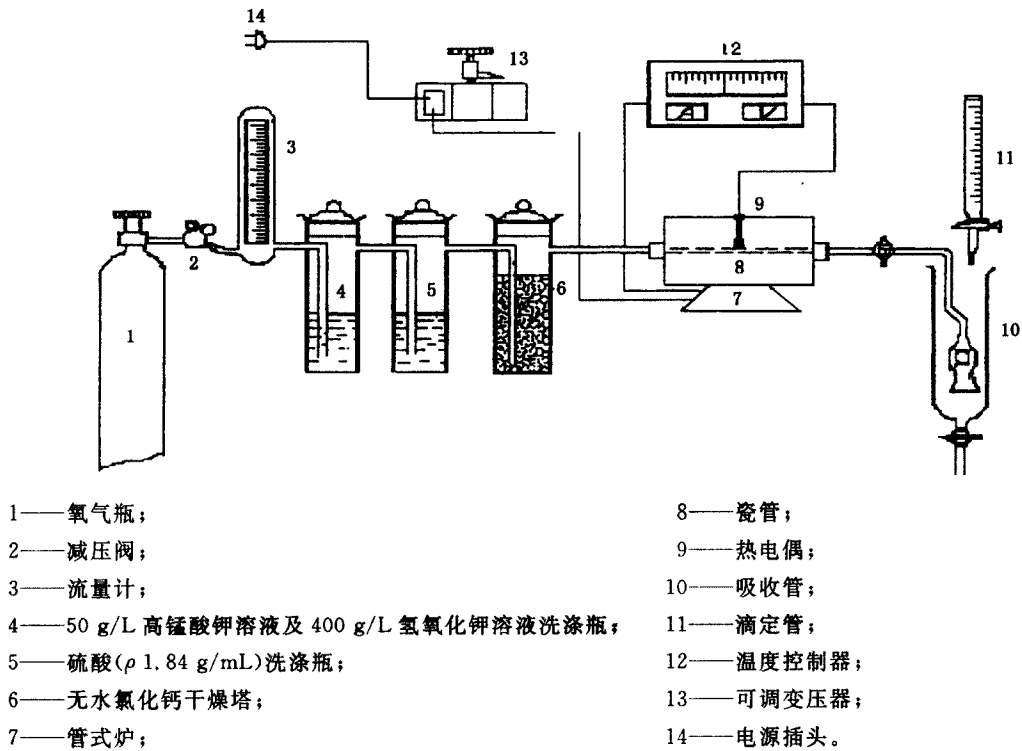
16.033——硫(1/2 S)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

0.105 7——硫酸铅对硫的换算系数。

平行标定三份,其极差值分别不大于  $4 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$ 、 $6 \times 10^{-8} \text{ mol/mL}$  时,取其平均值,否则重新标定。

11 定硫装置

定硫装置示意图见图 1。



- 1—氧气瓶;
- 2—减压阀;
- 3—流量计;
- 4—50 g/L 高锰酸钾溶液及 400 g/L 氢氧化钾溶液洗涤瓶;
- 5—硫酸( $\rho$  1.84 g/mL)洗涤瓶;
- 6—无水氯化钙干燥塔;
- 7—管式炉;
- 8—瓷管;
- 9—热电偶;
- 10—吸收管;
- 11—滴定管;
- 12—温度控制器;
- 13—可调变压器;
- 14—电源插头。

图 1 定硫装置示意图

12 试样

12.1 试样粒度应不大于 0.074 mm。

12.2 试样应在  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘 1 h, 并置于干燥器中冷却至室温备用。

13 分析步骤

13.1 试料

按表 3 称取试样(12), 精确至 0.000 1 g。

表 3

| 硫含量/%       | 试料/g | 碘酸钾标准滴定溶液/(mol/mL) |
|-------------|------|--------------------|
| >0.50~2.00  | 0.2  | $1 \times 10^{-5}$ |
| >2.00~10.00 | 0.1  | $2 \times 10^{-5}$ |

13.2 测定次数

独立地进行 2 次测定, 取其平均值。

13.3 空白试验

随同试料做空白试验。

13.4 测定

13.4.1 按图 1 连接好测定装置, 逐渐将炉温升至  $1\ 300^{\circ}\text{C}$ , 通氧气检查, 确信装置不漏气后, 加入约 100 mL 吸收液于吸收管中, 通入氧气(约 800 mL/min), 用碘酸钾标准滴定溶液滴定吸收液至淡蓝色,

关闭氧气。

13.4.2 将试料(13.1)置于瓷舟中,用不锈钢钩将瓷舟推入管式炉高温区,迅速用胶塞塞住管口,通入氧气。

13.4.3 用碘酸钾标准滴定溶液滴定,当吸收液蓝色开始褪去时,应及时滴入碘酸钾标准滴定溶液,使吸收液始终保持蓝色,待吸收液褪色减慢时,再稍将气流量放大,以使管中的二氧化硫气体全部排出,继续滴定至与开始时的淡蓝色一致,保持 1 min 不变为终点。

#### 14 分析结果的计算

按式(2)计算硫含量  $w(S)(\%)$ :

$$w(S) = \frac{c(V_s - V_0) \times 16.033}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$c$ ——碘酸钾标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每毫升(mol/mL);

$V_s$ ——测定时,滴定试料溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_0$ ——测定时,滴定空白试验溶液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_0$ ——试料的质量,单位为克(g);

16.033——硫(1/2 S)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至二位小数。

#### 15 精密度

##### 15.1 重复性条款

|        |     |      |      |      |      |
|--------|-----|------|------|------|------|
| $w(S)$ | (%) | 0.67 | 1.73 | 4.73 | 9.11 |
| $r$    | (%) | 0.04 | 0.06 | 0.12 | 0.16 |

##### 15.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

%

| $w(S)$      | 允许差  |
|-------------|------|
| >0.50~1.00  | 0.05 |
| >1.00~2.00  | 0.10 |
| >2.00~3.00  | 0.15 |
| >3.00~5.00  | 0.20 |
| >5.00~10.00 | 0.30 |

附录 A  
(资料性附录)  
仪器工作条件

使用 CS-444、HF-400 型高频感应红外气体分析仪测定硫量的参考工作条件如表 A.1

表 A.1

| 载气       | 输入氧气压力/<br>MPa(psi, kgf/cm <sup>2</sup> ) | 氧气流量/<br>(L/min) | 动力气流量/<br>(L/min) | 最短分析时间/<br>s | 硫分析比较水平 |
|----------|---|------------------|-------------------|--------------|---------|
| 氧气 99.5% | 0.27~0.28<br>(40, 2.7~2.8)                | 3                | 1                 | 40           | 3       |

---