

中华人民共和国国家标准

GB/T 14353.12—2010
代替 GB/T 14353.12—1993

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 第 12 部分：硫量测定

Methods for chemical analysis of copper ores, lead ores and zinc ores—
Part 12: Determination of sulfur content

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法
第 12 部分：硫量测定

GB/T 14353.12—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045



网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2010 年 12 月第一版 2010 年 12 月第一次印刷

*

书号：155066·1-41018

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话：(010)68533533

前 言

GB/T 14353《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法》分为 18 个部分：

- 第 1 部分：铜量测定；
- 第 2 部分：铅量测定；
- 第 3 部分：锌量测定；
- 第 4 部分：镉量测定；
- 第 5 部分：镍量测定；
- 第 6 部分：钴量测定；
- 第 7 部分：砷量测定；
- 第 8 部分：铋量测定；
- 第 9 部分：钼量测定；
- 第 10 部分：钨量测定；
- 第 11 部分：银量测定；
- 第 12 部分：硫量测定；
- 第 13 部分：镓量、锗量和铟量测定；
- 第 14 部分：锗量测定；
- 第 15 部分：硒量测定；
- 第 16 部分：碲量测定；
- 第 17 部分：铊量测定；
- 第 18 部分：铜量、铅量、锌量、钴量和镍量测定。

本部分为 GB/T 14353 的第 12 部分。

本部分代替 GB/T 14353.12—1993《铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法 硫的测定》。

本部分与 GB/T 14353.12—1993 相比，主要变化如下：

- 增加了警示、警告内容；
- 修改了试样干燥温度；
- 修改了试料量表(原标准中的表 1、表 3)；
- 增加了高温燃烧中和法。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：国家地质实验测试中心。

本部分起草单位：陕西省地质矿产实验研究所。

本部分主要起草人：胡建平、牟乃仓、王晓雁。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14353.12—1993。

铜矿石、铅矿石和锌矿石化学分析方法

第 12 部分：硫量测定

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

1 范围

GB/T 14353 的本部分规定了铜矿石、铅矿石和锌矿石中硫量的测定方法。

本部分适用于铜矿石、铅矿石和锌矿石中硫量的测定。

测定范围：硫酸钡重量法 $>0.1\%$ 的硫；高温燃烧碘量法 $0.01\% \sim 10\%$ 的硫；高温燃烧中和法 $1\% \sim 8\%$ 的硫。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14353 的本部分的引用而成为本部分的条款，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部分，然而，鼓励根据本部分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部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

3 硫酸钡重量法

3.1 原理

试料经碳酸钠-氧化锌混合熔剂烧结（或以过氧化钠-碳酸钠熔融）后，将全部硫转化为可溶性硫酸盐，用水提取，过滤。在稀盐酸介质中，加入氯化钡溶液使硫酸盐生成硫酸钡沉淀，用重量法测定。

3.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的分析实验室用水。

3.2.1 过氧化钠。

3.2.2 碳酸钠。

3.2.3 碳酸钠-氧化锌混合熔剂(1+2)：1 份无水碳酸钠、2 份氧化锌，分别在研钵中研细后，再仔细混匀。

3.2.4 碳酸钠溶液(10 g/L)。

3.2.5 盐酸(1+1)。

3.2.6 氯化钡溶液(10 g/L)。

3.2.7 硝酸银溶液(10 g/L)（贮于棕色瓶中，并加入几滴硝酸）。

3.2.8 甲基橙溶液(2 g/L)。

3.3 仪器和设备

3.3.1 分析天平，三级，感量 0.1 mg。

3.3.2 干燥器。

3.4 试样

3.4.1 按照 GB/T 14505 的相关要求，加工试样的粒径应小于 $97\ \mu\text{m}$ 。

3.4.2 试样在 60℃~80℃烘箱中干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

根据试样中硫量,按表 1 称取试料量,独立地进行两次测定,取其平均值。

表 1 试料量

硫量/ %	试料量/ g
<5	1
≥5~14	0.5
>14~30	0.2
>30	0.1

3.5.2 空白试验

随同试料做双份空白试验,所用试剂取自同一试剂瓶,加入同等的量。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量接近的标准物质。

3.5.4 碳酸钠-氧化锌烧结半熔法

3.5.4.1 将试料(3.5.1)置于预先盛有 3 g~6 g 混合熔剂(3.2.3)的 25 mL~30 mL 瓷坩埚中,用细玻璃棒仔细混匀,并覆盖 1 g~2 g 混合熔剂(3.2.3),置于高温炉中由低温逐渐加热至 800℃~850℃并保持 1 h。将坩埚取出,冷却后,放入 250 mL 烧杯中,用 100 mL 热水浸取,洗出坩埚。

注:在高温炉中分解试料,稍开炉门,保持空气流通,烧结物呈收缩状。

3.5.4.2 将烧杯置于电炉上,用玻棒不断搅拌,加热煮沸数分钟使熔块分散溶解。用中速定性滤纸过滤残渣,滤液用 400 mL 烧杯承接,用碳酸钠溶液(3.2.4),采用倾泻法冲洗残渣 3 次~4 次,然后将残渣转入漏斗中,继续洗涤烧杯及滤纸 9 次~10 次。

3.5.4.3 滤液中加入 2 滴甲基橙溶液(3.2.8),盖上表面皿,从杯嘴小心地加入盐酸(3.2.5)中和至红色,过量 4 mL,用水稀释至 300 mL,加入一小片定性滤纸用玻棒压住,置于电炉上加热煮沸几分钟。用量杯一次加入 10 mL~15 mL 氯化钡溶液(3.2.6),继续煮沸 5 min,取下,吹洗表面皿及杯壁后,在低温电热板上保温 1 h,取下,放置过夜。硫含量高时,可放置 4 h。用致密定量滤纸过滤,用热水洗涤烧杯和沉淀,并将沉淀全部转入滤纸上,用橡皮擦棒擦洗烧杯及玻棒,继续洗涤沉淀和滤纸至无氯离子[用硝酸银溶液(3.2.7)检查滤液不发生混浊]。

注:试样中含氟大于 0.1%,在沉淀前加入 1 g 硼酸使氟生成络合物而消除干扰。

3.5.4.4 将沉淀连同滤纸放入已恒重的瓷坩埚中,移入高温炉中,稍开炉门,低温灰化(勿着火),然后关上炉门在 800℃灼烧 30 min,取出坩埚。稍冷后,置于干燥器中冷却 30 min,称重,再灼烧 15 min~20 min 后称重,直至恒重。

3.5.5 过氧化钠-碳酸钠熔融法

3.5.5.1 将试料(3.5.1)置于石墨坩埚(或刚玉坩埚、铁坩埚)中,加入 5 g 过氧化钠(3.2.1),1 g 碳酸钠(3.2.2),搅拌均匀,再覆盖 1 g~2 g 过氧化钠(3.2.1),置于高温炉中,升温至 700℃,熔融 10 min 左右,取出冷却。

3.5.5.2 将坩埚置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 热水浸取,以下分析步骤同(3.5.4.3~3.5.4.4)。

注 1:迅速操作,短时间完成。

注 2:中和前先要将滤液稀释至 300 mL,中和时在刚变成酸性时,立即加入 4 mL 盐酸(3.2.5)。

3.6 结果计算

硫量以质量分数 $w(S)$ 计,数值用 % 表示,按式(1)计算:

$$w(S) = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.1374}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 m_1 ——硫酸钡沉淀的质量，单位为克(g)；
 m_0 ——空白试验(3.5.2)的硫酸钡质量，单位为克(g)；
 m ——试料量，单位为克(g)；
0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数。

计算结果表示到小数点后两位。

3.7 精密度

重量法测定硫的精密度见表2。

表2 重量法测定硫的精密度 %

元 素	含量范围 m	重复性 r	再现性 R
S	0.70~30.66	$r=0.0481+0.0099m$	$R=0.0950+0.0182m$
注：精密度数据由4个实验室对4个水平的试样进行试验确定。			

4 高温燃烧碘量法

4.1 原理

试料在助熔剂存在下，在氧气流中1200℃~1300℃高温燃烧，硫以二氧化硫形式释放，随氧气流载入盛有水的吸收容器中，以淀粉作指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定反应生成的亚硫酸，测定硫量。

4.2 试剂

本部分除非另有说明，在分析中均使用分析纯试剂和符合GB/T 6682的分析实验室用水。

- 4.2.1 氧化铜(CuO)线状。
- 4.2.2 氧化硅(0.125 mm，经1000℃灼烧2 h，应无空白)。
- 4.2.3 淀粉盐酸吸收液(0.4 g/L)：

称取0.4 g可溶淀粉，加水调成糊状，加入100 mL刚煮沸的水并继续煮沸1 min，使溶液透明，冷却后加水至约800 mL，加入3 mL盐酸($\rho 1.19$)，用水稀释至1000 mL。

4.2.4 碘酸钾溶液配制和标定：

- a) 碘酸钾标准溶液[$c(1/6KIO_3)=0.015\text{ mol/L}$]：称取0.5350 g碘酸钾，置于1000 mL烧杯中，用含有1 g氢氧化钾，5 g碘化钾的400 mL水溶解，稀释转入至1000 mL棕色容量瓶，用水冲洗烧杯，稀释至刻度，摇匀；
- b) 碘酸钾标准溶液[$c(1/6KIO_3)=0.005\text{ mol/L}$]：称取0.1783 g碘酸钾，置于1000 mL烧杯中，用含有1 g氢氧化钾，5 g碘化钾的400 mL水溶解，转入至1000 mL棕色容量瓶，用水冲洗烧杯，稀释至刻度，摇匀；
- c) 碘酸钾标准溶液[$c(1/6KIO_3)=0.001\text{ mol/L}$]：移取200 mL碘酸钾标准溶液[4.2.4b)]，于1000 mL棕色容量瓶中，加入含有0.8 g氢氧化钾，4 g碘化钾的400 mL水溶液，用水稀释至刻度，摇匀；
- d) 碘酸钾溶液标定：称取与试样组成及含硫量大致相当的标准物质样品三份，按照分析步骤(4.5.4.1~4.5.4.3)进行标定。(三份样品所消耗的碘酸钾标准溶液的极差值不超过0.20 mL，即可取其平均值)。并同时进行瓷舟，助熔剂的三份空白测定，计算碘酸钾标准溶液相当于硫的滴定度。

碘酸钾相当于硫的滴定度按式(2)计算：

$$T = \frac{cm}{100 \times (V - V_0)} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T ——碘酸钾相当于硫的量,单位为克每毫升(g/mL);

c ——标准物质样品中硫的含量,单位为质量分数(%);

m ——称取标准物质的质量,单位为克(g);

V ——滴定试液所消耗的碘酸钾标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液时所消耗的碘酸钾标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL)。

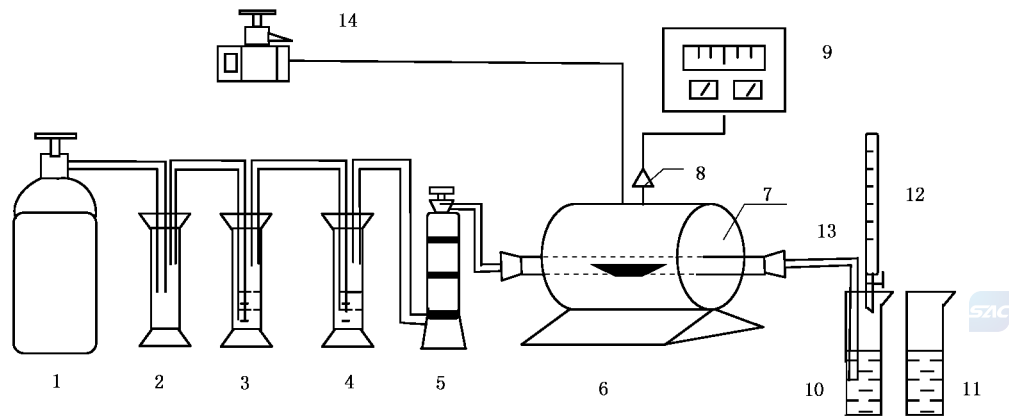
4.3 仪器和装置

4.3.1 管式燃烧炉。

4.3.2 瓷管:21 mm×25 mm×600 mm,未上釉的一级瓷管,一端为尖嘴形。

4.3.3 瓷舟:77 mm 或 88 mm,于 1 000 °C 灼烧 1 h,保存于干燥器中。

4.3.4 测定装置如图 1 所示。



- 1——氧气瓶;
- 2——缓冲瓶;
- 3——装有氢氧化钾-高锰酸钾混合溶液(300 g/L~50 g/L)的洗涤瓶;
- 4——装有硫酸(ρ 1.84 g/mL)的洗涤瓶。
- 5——下部装有烧碱石棉、上部装有无水氯化钙的干燥塔(塔顶及中部、底部均放有玻璃棉);
- 6——管式炉;
- 7——瓷管;
- 8——铂铑-铂热电偶;
- 9——高温计;
- 10——装有淀粉盐酸吸收液的 250 mL 气体吸收瓶;
- 11——与(10)相同,作滴定终点参比用;
- 12——滴定管;
- 13——导气管;
- 14——可调变压器。

图 1 测定硫量的装置

4.3.5 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

4.4 试样

4.4.1 按照 GB/T 14505 的相关要求,加工试样的粒径应小于 97 μm 。

4.4.2 试样应在 60 °C~80 °C 干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

根据试样中硫量,按表 3 称取试料量,精确至 0.1 mg。

表 3 试料量

硫量/ %	试料量/ g	碘酸钾浓度[$c(1/6\text{KIO}_3)$]/ (mol/L)
0.01~0.05	1	0.001
>0.05~0.1	0.5	0.001
>0.1~0.5	0.5	0.005
>0.5~1	0.2	0.005
>1~2	0.1	0.005
>2~5	0.2	0.015
>5~10	0.1	0.015

4.5.2 空白试验

随同试料做双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

4.5.3 验证试验

随同试料分析同矿种、含量接近的标准物质。

4.5.4 测定

4.5.4.1 按上图连接好测定装置,检查全部装置是否漏气,在保证仪器气密后,调节电压约 65 V 左右,待温度升至 400 ℃ 以后,逐渐增高电压,升高温度至 1 200 ℃~1 300 ℃,将导气管插入盛有淀粉盐酸溶液(4.2.3)的 250 mL 的气体吸收瓶中(图注 10),调节气流为每秒 2 个~3 个气泡,滴加碘酸钾标准溶液(4.2.4 或 4.2.5 或 4.2.6)至溶液呈浅蓝色。

4.5.4.2 于另一气体吸收瓶中(图注 11)加入相同量的淀粉碘酸钾吸收液(4.2.3),滴加碘酸钾标准溶液[4.2.4a)或 4.2.4b)或 4.2.4c)]至溶液呈浅蓝色以作参比用(不记读数)。

4.5.4.3 将试料(4.5.1)均匀地平铺于瓷舟(4.3.3)中,表面覆盖 1 倍~3 倍试料量的线状氧化铜(4.2.1),[如试样中含重晶石,应在称样前先在瓷舟上铺上 0.5 g 氧化硅(4.2.2)],与试料拌匀后,再覆盖线状氧化铜(4.2.1)。

4.5.4.4 取下燃烧管端的橡皮塞,用镍铬丝钩将瓷舟推入炉中最热的部分,立即塞上塞子,气流以每秒 2 个~3 个气泡通入吸收液中,当吸收液下部开始褪色时,应立即滴加碘酸钾标准溶液(参照表 3,根据含硫量选用碘酸钾标准溶液)。其滴加速度应使淀粉盐酸溶液的浅蓝色在吸收过程中保持不变,在停止褪色时,溶液颜色应和比照溶液(4.5.4.2)的颜色一致。

4.5.4.5 在滴定过程中,吸收液保持 30 s~50 s 时间不褪色,即到达滴定终点,记录滴定所消耗碘酸钾标准溶液的体积。

4.6 结果计算

硫量以质量分数 $w(\text{S})$ 计,数值用 % 表示,按式(3)计算:

$$w(\text{S}) = \frac{T(V_1 - V_0)}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- T——碘酸钾标准溶液相当于硫的量,单位为克每毫升(g/mL);
- V₁——滴定试料溶液消耗碘酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V₀——滴定空白试验溶液(4.5.2)消耗碘酸钾标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL);
- m——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

4.7 精密度

高温燃烧碘量法测定硫的精密度见表 4。

表 4 高温燃烧碘量法的精密度 %

元 素	水平范围 <i>m</i>	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
S	0.37~10.7	$r=0.031\ 8m^{0.635\ 6}$	$R=0.016\ 7+0.083\ 3m$
注：精密度数据由 4 个实验室对 4 个水平的试样进行试验确定。			

5 高温燃烧中和法

5.1 原理

试料在助熔剂存在下,在空气或氧气流中,于 1 200 ℃~1 300 ℃高温燃烧,硫化物、硫酸盐、单质硫等硫元素均生成二氧化硫,随气流载入过氧化氢吸收液中,转化为硫酸,以甲基红-次甲基蓝混合溶液作指示剂,用氢氧化钠溶液滴定。

5.2 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用符合国家标准的 GB/T 6682 分析实验室用水和分析纯试剂。

5.2.1 氧化铜。

5.2.2 过氧化氢吸收液(1+24)：

取过氧化氢 25 mL,用水稀释到 600 mL,摇匀,加入 25 mL 甲基红溶液(5.2.4)和 5 mL~6 mL 次甲基蓝溶液(5.2.5),摇匀,储存于装有苏打石棉管的磨口瓶中。

5.2.3 氢氧化钠标准溶液的配制和标定：

- a) 氢氧化钠标准溶液(2 g/L)的配制:称取 2 g 氢氧化钠溶解于 1 L 水中,用塑料瓶保存；
- b) 标定:称取与试样同矿种且含硫量大致相当的标准物质样品三份,按照分析步骤(5.5.3~5.5.4)进行标定。(三份样品所消耗的碘酸钾标准溶液的体积极差值不超过 0.20 mL,即可取其平均值)。并同时进行瓷舟,助熔剂的三份空白测定。计算氢氧化钠标准溶液相当于硫的滴定度。

氢氧化钠标准溶液相当于硫的滴定度按式(4)计算：

$$T = \frac{cm}{100 \times (V - V_0)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- T*——氢氧化钠标准溶液相当于硫的量,单位为克每毫升(g/mL)；
- c*——标准样品中硫的含量,单位为质量分数(%)；
- m*——称取标准物质的质量,单位为克(g)；
- V*——滴定试料溶液所消耗的氢氧化钠标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL)；
- V*₀——滴定空白试验时所消耗的氢氧化钠标准溶液的平均体积,单位为毫升(mL)。

5.2.4 甲基红溶液(2 g/L)：

称取 0.2 g 甲基红指示剂,溶于 60 mL 无水乙醇中,用水稀释至 100 mL,摇匀。

5.2.5 次甲基蓝溶液(2 g/L)：

称取 0.2 g 次甲基蓝指示剂,溶于 100 mL 水中,摇匀。

5.3 仪器和设备

5.3.1 管式燃烧炉。

5.3.2 瓷管:21 mm×25 mm×600 mm,未上釉的一级瓷管,一端为尖嘴形。

5.3.3 瓷舟:77 mm 或 88 mm,于 1 000 ℃灼烧 1 h,保存在干燥器中。

5.3.4 测定装置如图 1 所示。

5.3.5 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

5.4 试样

- 5.4.1 按照 GB/T 14505 的相关要求,加工试样的粒径应小于 97 μm。
- 5.4.2 试样应在 60 ℃~80 ℃干燥 2 h~4 h,并置于干燥器中冷却至室温备用。

5.5 分析步骤

5.5.1 试料

根据试样中硫量,称取 0.1 g~0.5 g 试料,精确至 0.1 mg。

5.5.2 空白试验

将高温管式炉升温至 1 200 ℃~1 300 ℃,通入气流,检查仪器装置是否漏气,随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶,加入同等的量。

5.5.3 验证试验

随同试料分析同类型矿种、含量相近的标准物质。

5.5.4 测定

- 5.5.4.1 将试料(5.5.1),置于已经经高温灼烧过的瓷舟内,覆盖 0.2 g 氧化铜(5.2.1)助熔剂(参见附录 A)。
- 5.5.4.2 分取 100 mL 过氧化氢吸收液(5.2.2),置于吸收瓶内,将盛有试料的瓷舟推入已升温到 1 200 ℃~1 300 ℃的瓷管内,预热 30 s,然后通入气流,调节气流速度,使吸收液每秒钟起 2 个~3 个气泡。再高温灼烧 5 min~10 min,此时,吸收液因吸收二氧化硫气体而呈红色,用氢氧化钠标准溶液(5.2.3)滴定吸收液至稳定的亮绿色为终点,记录氢氧化钠标准溶液消耗的体积数。

5.6 结果计算

硫量以质量分数 $w(S)$ 计,数值用 % 表示,按式(5)计算:

$$w(S) = \frac{T(V_1 - V_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- T ——氢氧化钠标准溶液相当于硫的量,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_1 ——滴定试料溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白试验溶液(5.5.2)消耗的氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——试料量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

5.7 精密度

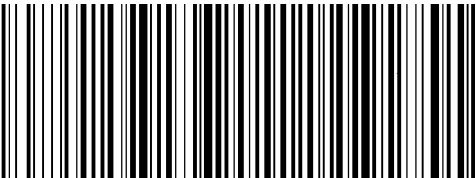
高温燃烧中和法测定硫量的精密度见表 5。

表 5 高温燃烧中和法精密度 %

元 素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
S	1.75~8.39	$r=0.011+0.047\ 9\ m$	$R=-0.018+0.151\ 6m$
注:精密度数据由 6 个实验室对 5 个水平的试样进行试验确定。			

附 录 A
(资料性附录)
本部分的有关说明

- A.1 高温燃烧法测定硫量,一般都采用氧化铜作为助熔剂,这不仅降低体系的熔点,帮助矿样的分解,由于铜、铅、锌生成合金,抑制铅、锌的挥发,而且避免了阻塞现象和重现性不佳的情况。
- A.2 对在高温燃烧法中难于分解的试料,加入石英粉和铜片,也可得到好的回收率。
- A.3 燃烧中和法测定硫量时,高含量的 Mo、F⁻ 对结果有正干扰。
-



GB/T 14353.12-2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-41018