



中华人民共和国国家标准

GB/T 3253.4—2009
代替 GB/T 3253.4—2001

锑及三氧化二锑化学分析方法 锑中硫量的测定 燃烧中和法

Methods for chemical analysis of antimony and antimony trioxide—
Determination of sulfur content in antimony—
Burning and Sodium hydroxide titration method

2009-04-08 发布

2010-02-01 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

GB/T 3253《锑及三氧化二锑化学分析方法》共有 11 个部分：

- GB/T 3253.1—2008 锑及三氧化二锑化学分析方法 砷量的测定 砷钼蓝分光光度法；
- GB/T 3253.2—2008 锑及三氧化二锑化学分析方法 铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- GB/T 3253.3—2008 锑及三氧化二锑化学分析方法 铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 3253.4—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 锑中硫量的测定 燃烧中和法；
- GB/T 3253.5—2008 锑及三氧化二锑化学分析方法 铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 3253.6—2008 锑及三氧化二锑化学分析方法 硒量的测定 原子荧光光谱法；
- GB/T 3253.7—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 铋量的测定 原子荧光光谱法；
- GB/T 3253.8—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 三氧化二锑量的测定 碘量法；
- GB/T 3253.9—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- GB/T 3253.10—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 汞量的测定 原子荧光光谱法；
- GB/T 3253.11—2009 锑及三氧化二锑化学分析方法 铊量的测定 原子吸收光谱法。

本部分为第 4 部分。

本部分代替 GB/T 3253.4—2001《锑化学分析方法 硫量的测定》。与 GB/T 3253.4—2001 相比，本部分有如下变动：

- 对文本格式进行了修改；
- 补充了精密度与质量保证和控制条款。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：锡矿山闪星锑业有限责任公司。

本部分参加起草单位：湖南辰州矿业股份有限公司、北京矿冶研究总院。

本部分主要起草人：崔德海、宋应球、阳柏树、宗屹、吴少波、徐晓燕。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 3253.6—1982、GB/T 3253.4—2001。

铈及三氧化二铈化学分析方法

铈中硫量的测定

燃烧中和法

1 范围

GB/T 3253 的本部分规定了铈中硫量的测定方法。

本部分适用于铈中硫量的测定。测定范围:0.002 0%~0.10%。

2 方法提要

试料在高温氧气流中燃烧,使硫转化为二氧化硫,用过氧化氢吸收并转化成硫酸,以甲基红-次甲基蓝溶液为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮绿色即为终点。

3 试剂

除非另有说明,本部分所用试剂和水均指分析纯试剂和三级水。

3.1 氢氧化钾。

3.2 无水氯化钙。

3.3 过氧化氢吸收溶液(2+98)。

3.4 甲基红-次甲基蓝混合指示剂:20 单位体积甲基红乙醇溶液(0.3 g/L)与 3 单位体积次甲基蓝溶液(1 g/L)混合。

3.5 氢氧化钠标准滴定溶液。

3.5.1 配制

称取 0.2 g 氢氧化钠,置于 250 mL 烧杯中,用煮沸冷却后的水溶解,稀释至 1 000 mL,混匀。储存于塑料瓶中。

3.5.2 标定

称取 5.000 0 g 预先经 100 °C~105 °C 烘干 2 h 的邻苯二甲酸氢钾(基准试剂),置于 500 mL 烧杯中,加热煮沸冷却后的水溶解至清亮,移入 1 000 mL 容量瓶中,用煮沸冷却后的水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.005 0 g 邻苯二甲酸氢钾。

准确移取 5.00 mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液置于 300 mL 锥形瓶中,加 50 mL 煮沸冷却后的水,2 滴酚酞乙醇溶液(10 g/L),用氢氧化钠标准滴定溶液滴至微红色即为终点。

随同标定做空白试验。

按式(1)计算氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度:

$$c = \frac{V \times 0.005 0}{(V_1 - V_0) \times 0.204 2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——移取邻苯二甲酸氢钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——标定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——标定时空白溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

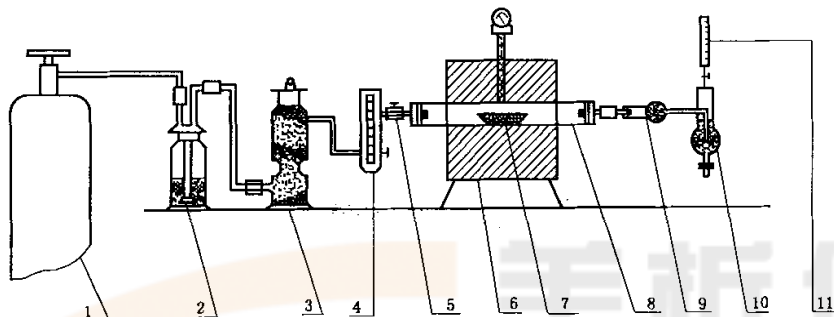
0.005 0——邻苯二甲酸氢钾标准溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);

0.204 2——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 ($c_{\text{NaOH}} = 1.00 \text{ mol/L}$) 相当的邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)。

平行标定三份, 取其平均值。所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积的极差值应不超过 0.10 mL, 否则, 重新标定。

4 装置

所用装置如图 1。



- 1——氧气瓶: 附氧气表、减压阀;
- 2——洗气瓶: 盛有用氢氧化钾溶液(400 g/L)配制的高锰酸钾溶液(40 g/L);
- 3——干燥塔: 下部盛无水氯化钙, 上部盛干燥的氢氧化钾, 中隔玻璃棉, 塔顶和塔底部都铺有玻璃棉;
- 4——玻璃转子流量计(2 L/min);
- 5——三通活塞: 辅助调节氧气流量;
- 6——管式电炉: 装有硅碳棒的卧式电炉, 附有调压器、电流计、电压计、铂铑热电偶和高温计;
- 7——无釉瓷舟: 使用前应在约 1 000 °C 中通入氧气灼烧 30 min, 冷却后, 置于磨口处不涂凡士林之类物质的干燥器中备用;
- 8——无釉瓷管: 新瓷管在使用前应于 1 000 °C 中通氧气灼烧 10 min;
- 9——除尘器: 内装干燥脱脂棉;
- 10——圆筒形玻璃吸收器: 盛过氧化氢吸收液;
- 11——2 mL~5 mL 微量滴定管。

图 1 装置图

5 分析步骤

5.1 按表 1 称取试样, 精确至 0.000 1 g。

表 1 试料量

硫的质量分数/%	试料量/g
0.002 0~0.020	2.0
>0.020~0.040	1.0
>0.040	0.40

5.2 独立地进行两次测定, 取其平均值。

5.3 接通电源, 使炉温升至 900 °C, 并处于自动控制状态中。

5.4 加入 50 mL~60 mL 过氧化氢吸收溶液(3.3)和 1 mL 甲基红-次甲基蓝混合指示剂(3.4)于玻璃吸收器中。

5.5 按图 1 连续好装置, 打开氧气瓶, 调节流量至 2 L/min, 检查定硫装置的密封性, 然后调节氧气流

量至 0.5 L/min,用氢氧化钠标准滴定溶液(3.5)滴定至溶液恰显亮绿色,不计读数。

5.6 将试料(5.1)均匀地置于瓷舟中,取下连接三通活塞与瓷管的橡皮塞,将盛有试料(5.1)的瓷舟推入燃烧瓷管的温度最高处,然后迅速塞紧连接三通活塞与燃烧瓷管的橡皮塞,以 0.5 L/min 的流量通入氧气燃烧试料,并用氢氧化钠标准滴定溶液(3.5)进行滴定,保持溶液显亮绿色。

5.7 燃烧 10 min 后,增大氧气流量至 2 L/min,继续用氢氧化钠标准滴定溶液(3.5)滴至溶液由紫红色变为亮绿色即为终点。

6 分析结果的计算

硫含量以硫的质量分数 $w(s)$ 计,数值以 % 表示,按公式(2)计算:

$$w(s) = \frac{c \cdot V \times 0.016\ 03}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液(3.5)的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定试液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g);

0.016 03——与 1.00 mL[氢氧化钠标准滴定溶液($c_{NaOH} = 1.00$ mol/L)相当的硫的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

所得结果表示至两位有效数字。

7 精密度

7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%,重复性限(r)按表 2 数据采用线性内插法求得:

表 2 重复性限

$w(s)/\%$	0.001 7	0.009 0	0.028	0.099
$r/\%$	0.000 5	0.000 9	0.002	0.007
重复性(r)为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准差。				

7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%,再现性限(R)按表 3 数据采用线性内插法求得:

表 3 再现性限

$w(s)/\%$	0.001 7	0.009 0	0.028	0.099
$R/\%$	0.000 6	0.001 0	0.004	0.008
再现性(R)为 $2.83S_R$, S_R 为再现性标准差。				

8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业级标准样品(当前两者没有时,也可用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。