

中华人民共和国国家标准

GB/T534—202X

代替GB/T 534-2014

工业硫酸

Sulphuric acid for industrial use

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2024.4)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

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。

本文件代替GB/T 534-2014《工业硫酸》，与GB/T 534-2014相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围（见第1章，2014年版的第1章）；
- b) 增加了镉、铬、铊的技术要求（见第5章）；
- c) 浓硫酸合格品增加了铁、铅、汞的技术要求，**发烟硫酸增加了汞的技术要求**，合格品增加了砷、铅的技术要求，一等品增加了铅的技术要求（见第5章）；
- d) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法测定铁、铅、镉、铬、铊元素（见6.9）；
- e) 修改了汞测定方法（见第6章，2014年版的5.8），其中增加了原子荧光光度法（见6.8.2），删除了冷原子吸收分光光度法（见2014版的5.8.2）。
- f) **删除了安全（见2014版的第8章）。**

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硫和硫酸分会（SAC/TC63/SC7）归口。

本文件起草单位：XXX、XXX、XXX、XXX。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX。

本文件及其所替代文件的历次版本发布情况为：

——1965年首次发布为GB 534—1965；

——1982年第一次修订为GB 534—1982《工业硫酸技术条件》；

——1989年第二次修订为GB 534—1989《工业硫酸技术条件》；

——2002年第三次修订为GB/T 534—2002《工业硫酸》，同时并入GB/T 11198.1—1989《工业硫酸 硫酸含量的测定和发烟硫酸中游离三氧化硫含量的计算 滴定法》、GB/T 11198.2—1989《工业硫酸 灰分的测定 重量法》、GB/T 11198.3—1989《工业硫酸 铁含量的测定 邻菲罗啉分光光度法》、GB/T 11198.4—1989《工业硫酸 铁含量的测定 原子吸收分光光度法》、GB/T 11198.5—1989《工业硫酸 砷含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法》、GB/T 11198.6—1989《工业硫酸 砷含量的测定 古蔡法》、GB/T 11198.7—1989《工业硫酸 铅含量的测定 双硫脲光度法》、GB/T 11198.8—1989《工业硫酸 铅含量的测定 原子吸收分光光度法》、GB/T 11198.9—1989《工业硫酸 汞含量的测定 双硫脲光度法》、GB/T 11198.10《工业硫酸 汞含量的测定 冷原子吸收分光光度法》、GB/T 11198.14《工业硫酸 透明度的测定》、GB/T 11198.15—1989《工业硫酸 色度的测定》；

——2014年第四次修订为GB/T 534—2014《工业硫酸》；

——本次为第五次修订。

工业硫酸

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

本文件规定了工业硫酸的分类、要求、试验方法、检验规则、标志及随行文件、包装、运输和贮存。

本文件适用于由硫铁矿、硫磺、冶炼烟气制取的工业硫酸，也适用于其它含硫原料、废硫酸经高温裂解制取的工业硫酸。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 610 化学试剂砷测定通用方法

GB/T 6680 液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术语和定义

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 产品分类

工业硫酸分为浓硫酸和发烟硫酸两类。

5 要求

浓硫酸应符合表1的要求，发烟硫酸应符合表2的要求。

表1 浓硫酸的技术要求

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
硫酸 (H ₂ SO ₄) , w/% ≥	92.5或98.0	92.5或98.0	92.5或98.0
灰分, w/% ≤	0.02	0.03	0.10
铁 (Fe) , w/% ≤	0.005	0.010	0.050
砷 (As) , w/% ≤	0.0001	0.001	0.005
铅 (Pb) , w/% ≤	0.005	0.02	0.02
汞 (Hg) , w/% ≤	0.0005	0.0005	0.0005
镉 (Cd) , w/% ≤	0.001	0.001	0.001
铬 (Cr) , w/% ≤	0.05	0.05	0.05
铊 (Tl) , w/% ≤	0.00025	0.00025	0.00025
透明度, mm ≥	80	50	-
色度	不深于标准色度	不深于标准色度	-
指标中的“-”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。			

表2 发烟硫酸的技术要求

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
游离三氧化硫 (SO ₃) , w/% ≥	20.0或25.0	20.0或25.0	20.0或25.0或65.0
灰分, w/% ≤	0.02	0.03	0.10
铁 (Fe) , w/% ≤	0.005	0.010	0.030
砷 (As) , w/% ≤	0.0001	0.0001	0.005
铅 (Pb) , w/% ≤	0.005	0.02	0.02
汞 (Hg) , w/% ≤	0.0005	0.0005	0.0005
镉 (Cd) , w/% ≤	0.001	0.001	0.001
铬 (Cr) , w/% ≤	0.05	0.05	0.05
铊 (Tl) , w/% ≤	0.00025	0.00025	0.00025
注：指标中的“-”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。			

6 试验方法

6.1 一般规定

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、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 浓硫酸中硫酸质量分数的测定

6.2.1 原理

以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定，测得硫酸的质量分数。

6.2.2 试剂

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

6.2.2.2 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。

6.2.3 分析步骤

用已称量的带磨口盖的小称量瓶称取约0.7 g试样，精确到0.000 1 g，将称量瓶和试料一起小心移入盛有50 mL水的250 mL锥形瓶中，冷却至室温。向试液中加入2~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

6.2.4 结果计算

浓硫酸中硫酸 (H_2SO_4) 的质量分数 w_1 ，按公式 (1) 计算：

$$w_1 = \frac{VcM}{2000m} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

式中：

V ——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

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

m ——试料的质量的数值，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应不大于0.20%。

6.3 发烟硫酸中游离三氧化硫质量分数的测定

6.3.1 原理

以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定测得硫酸的质量分数，然后换算为游离三氧化硫的质量分数。

6.3.2 试剂

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

6.3.2.2 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。

6.3.3 仪器

玻璃安瓿球：容积2 mL~3 mL，球部直径约为15 mm，毛细管长度约为45 mm。

6.3.4 分析步骤

取一干燥安瓿球称量，精确到0.000 1 g。在微火上小心将球部烤热，迅速将该球之毛细管插入试样中，吸取0.4 g~0.7 g试样，立即用火焰熔封毛细管的尖端，并用小火将毛细管外壁沾附的酸液烤干，冷却后称量，精确到0.000 1 g。

将安瓿球置于盛有100 mL水的具磨口塞的500 mL锥形瓶中，塞紧瓶塞，强烈振荡使安瓿球破碎，继续振摇至雾状三氧化硫气体消失，打开瓶塞，用水冲洗瓶塞，再用玻璃棒轻轻压碎安瓿球的毛细管，用水冲洗瓶颈及玻璃棒，将溶液摇匀。

向试液中加入2~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

6.3.5 结果计算

发烟硫酸中游离三氧化硫（SO₃）的质量分数 w_2 ，按公式（2）计算：

$$w_2 = 4.444 \times \left(\frac{VcM}{2000m} - 1 \right) \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V ——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

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

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

4.444——硫酸换算为游离三氧化硫的系数。

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应不大于0.60%。

6.4 灰分质量分数的测定

6.4.1 原理

试料蒸发至干，灼烧，冷却后称量。

6.4.2 仪器

6.4.2.1 石英皿（或铂皿）：容量60 mL~100 mL。

6.4.2.2 高温电炉：可控制温度800℃±50℃。

6.4.3 分析步骤

称取25 g~50 g试样置于已于800℃±50℃灼烧至恒量的石英皿中，精确到0.01 g，在沙浴或可调温电炉上小心加热蒸发至干，移入高温电炉内，在800℃±50℃下灼烧15 min。取出石英皿，稍冷后置于干燥器中，冷却至室温后称量，精确到0.0001 g。

6.4.4 结果计算

灰分的质量分数 w_3 ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_2 ——石英皿和灰分的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——石英皿的质量的数值，单位为克（g）；

m ——**试样**的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的相对偏差应不大于15%。

6.5 铁质量分数的测定

6.5.1 邻菲罗啉分光光度法（仲裁法）

6.5.1.1 原理

试料蒸干后，残渣溶解于盐酸中，用盐酸羟胺还原溶液中的铁，在pH值为2~9的条件下，二价铁离子与邻菲罗啉反应生成橙色络合物，对此络合物作吸光度测定。

6.5.1.2 试剂

6.5.1.2.1 硫酸溶液：1+1。

6.5.1.2.2 盐酸溶液：1+10。

6.5.1.2.3 盐酸羟胺溶液：10 g/L。

6.5.1.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：pH≈4.5。

6.5.1.2.5 邻菲罗啉盐酸溶液：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。

6.5.1.2.6 铁（Fe）标准溶液：0.1 mg/mL。

6.5.1.2.7 铁（Fe）标准溶液：10 μg/mL。

量取10.00 mL铁标准溶液（见6.5.1.2.6）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。

6.5.1.3 仪器

分光光度计：具有1 cm比色皿。

6.5.1.4 分析步骤

6.5.1.4.1 工作曲线的绘制

取五只50 mL容量瓶，分别加入铁标准溶液（见6.5.1.2.7）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盐酸羟胺溶液和5 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液，5 min后加5 mL邻菲罗啉盐酸溶液，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。

6.5.1.4.2 测定

称取10 g~20 g试样，精确到0.01 g，置于50 mL烧杯中，在沙浴（或可调温电炉）上蒸发至干，冷却，加2 mL盐酸溶液和25 mL水，加热使盐类溶解，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管量取一定体积的试液置于50 mL容量瓶中，使其相应的铁质量在10 μg~100 μg之间，加水稀释至约25 mL。然后按6.5.1.4.1中“加入2.5 mL盐酸羟胺溶液……显色”的步骤进行。

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，用分光光度计测定试液的吸光度。

根据试液的吸光度值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。

6.5.1.5 结果计算

铁(Fe)的质量分数 w_4 , 按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (4)$$

式中:

m_1 ——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的数值, 单位为微克(μg);

m ——量取一定体积的试料的质量的数值, 单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。铁的质量分数 $>0.005\%$ 时, 平行测定结果的相对偏差应不大于10%; 铁的质量分数 $\leq 0.005\%$ 时, 平行测定结果的相对偏差应不大于20%。

6.5.2 原子吸收分光光度法

6.5.2.1 原理

将硫酸试料蒸干后, 残渣溶解于稀硝酸中, 用原子吸收分光光度计在波长248.3nm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。

6.5.2.2 通则

本方法所用的水全部为符合GB/T 6682规定的二级水。

6.5.2.3 试剂

6.5.2.3.1 硝酸溶液: 1+2。

6.5.2.3.2 铁(Fe)标准溶液: 1mg/mL。

称取8.635g硫酸铁铵, 溶解于600mL水中, 加65mL硝酸溶液, 移入1000mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

6.5.2.3.3 铁(Fe)标准溶液: 100 μg /mL。

量取10.00mL铁标准溶液(见6.5.2.3.2)置于100mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液使用时现配。

6.5.2.4 仪器

6.5.2.4.1 滴瓶: 容量约30mL。

6.5.2.4.2 原子吸收分光光度计(附有铁空心阴极灯)。

6.5.2.5 分析步骤

6.5.2.5.1 工作曲线的绘制

取5只50mL容量瓶, 分别加入铁标准溶液(见6.5.2.3.3)0mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL, 各加入25mL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248.3nm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。

6.5.2.5.2 测定

用装满试样的滴瓶，以差减法称取4g~10g试样，精确到0.01g，置于50mL烧杯中，在沙浴（或可调温电炉）上缓慢蒸发至干，冷却，加25mL硝酸溶液，加热溶解残渣，再蒸发至干，冷却，加25mL硝酸溶液溶解残渣，移入50mL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248.3nm处测定试液的吸光度。根据试液的吸光度值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。

6.5.2.6 结果计算

铁（Fe）的质量分数 w_5 ，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (5)$$

式中：

m_1 ——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的数值，单位为微克（ μg ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。铁的质量分数 $>0.005\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于10%；铁的质量分数 $\leq 0.005\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于20%。

6.6 砷质量分数的测定

6.6.1 原子荧光光度法（仲裁法）

6.6.1.1 原理

在硫脲-抗坏血酸存在下，试液中的五价砷预还原为三价砷。在酸性介质中，硼氢化钾将砷还原生成砷化氢，由氩气作载气将其导入原子化器中分解为原子态砷。以空心阴极灯作激发光源，基态砷原子被激发至高能态，在去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度在一定范围内与被测溶液中的砷浓度成正比，与标准系列比较可测出样品中含砷量。

6.6.1.2 通则

本方法所用的水全部为电阻率值 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水，所使用的玻璃器皿均需用（1+1）硝酸溶液浸泡12h以上或用（1+3）硝酸溶液浸泡24h以上，使用前用自来水反复冲洗后，再用超纯水冲洗干净。

6.6.1.3 试剂和材料

6.6.1.3.1 盐酸：优级纯。

6.6.1.3.2 硫酸溶液：5+95。使用优级纯硫酸配制。

6.6.1.3.3 硼氢化钾溶液：15g/L。

6.6.1.3.4 硫脲-抗坏血酸溶液：50g/L。

分别称取5g硫脲和抗坏血酸，用水微热溶解并稀释至100mL。

6.6.1.3.5 砷(As)标准溶液：0.1mg/mL。

6.6.1.3.6 砷(As)标准溶液：1μg/mL。

量取1.00mL砷标准溶液(6.6.1.3.5)置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

6.6.1.3.7 砷(As)标准溶液：0.1μg/mL。

量取10.00mL砷标准溶液(见6.6.1.3.6)置于100mL容量瓶中，加入20mL硫脲-抗坏血酸溶液和5mL盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

6.6.1.3.8 氙气：纯度达到99.99%以上。

6.6.1.4 仪器

原子荧光光度计(附有砷空心阴极灯)。

6.6.1.5 分析步骤

6.6.1.5.1 工作曲线的绘制

根据试样中含砷量的多少，选作下列两曲线之一：含砷量0μg~0.5μg，或含砷量0μg~5μg。

取6只50mL容量瓶，按表3分别加入砷标准溶液(见6.6.1.3.6或6.6.1.3.7)，再依次加入2.5mL盐酸、10mL硫脲-抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀。

表3 加入砷标准溶液的体积及相应的砷浓度

标准曲线的含砷量 μg	砷标准溶液的浓度 μg/mL	砷标准溶液的体积 mL	相应的砷浓度 μg/L
0~0.5	0.1	0.00	0.00
		0.50	1
		1.00	2
		2.00	4
		4.00	8
		5.00	10
0~5	1	0.00	0.00
		0.50	10
		1.00	20
		2.00	40
		4.00	80
		5.00	100

将原子荧光光度计调至最佳工作条件，用盐酸溶液作载流液，硼氢化钾溶液作还原剂，以载流溶液为空白溶液，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吸光度值计算出线性回归方程。

6.6.1.5.2 测定

称取2g~5g试样，精确到0.01g，小心缓慢地移入盛有少量水的50mL烧杯中，冷却后转移至50

mL 容量瓶中，加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 30min 以上。

若试样为发烟硫酸，称取 2 g~5 g 试样，精确到 0.01 g，置于 50 mL 烧杯中，在沙浴（或可调温电炉）上缓慢蒸发至干，冷却，加入 2.5 mL 盐酸和 25 mL 水，加热溶解残渣，移入 50 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硫脲-抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 30min 以上。

如果试样中的砷含量较高，可将试液用盐酸溶液做适当稀释后进行测定。

在与标准溶液系列相同的测定条件下，用原子荧光光度计测定试液的荧光强度。

根据试液和空白试验溶液的荧光强度值从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出砷的浓度。

6.6.1.6 结果计算

砷（As）的质量分数 w_6 ，按公式（6）计算：

$$w_6 = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V \times 10^{-9}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ρ_1 ——试液中砷的浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——空白试验溶液中砷的浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——被测溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。砷的质量分数 $>0.000\ 05\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于 20%；砷的质量分数 $\leq 0.000\ 05\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于 30%。

6.6.2 砷斑法

6.6.2.1 原理

在硫酸介质中，金属锌将砷还原为砷化氢，砷化氢与溴化汞反应生成棕色砷斑，与标准色斑比较。

6.6.2.2 试剂和材料

6.6.2.2.1 硫酸溶液：2+3。

6.6.2.2.2 碘化钾溶液：150 g/L。

6.6.2.2.3 氯化亚锡盐酸溶液：400 g/L。

溶解 40 g 氯化亚锡于 100 mL（3+1）盐酸溶液中。

6.6.2.2.4 无砷金属锌：粒径 0.5 mm~1 mm 或 5 mm。粒径 5 mm 者使用前需用（1+1）盐酸溶液处理，然后用蒸馏水洗净。

6.6.2.2.5 溴化汞试纸。

6.6.2.2.6 砷标准溶液：0.1 mg/mL。

6.6.2.2.7 砷标准溶液：2 $\mu\text{g/mL}$ 。

量取 2.00 mL 砷标准溶液（见 6.6.2.2.6）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。

6.6.2.2.8 乙酸铅棉花：用 200 g/L 的乙酸铅溶液将脱脂棉浸透，取出在室温下晾干，保存在密闭容器中。

6.6.2.3 仪器

定砷仪：规格和装置应符合GB/T 610的规定。

6.6.2.4 分析步骤

6.6.2.4.1 标准色斑的制作

取7个定砷用的锥形瓶，分别加入砷标准溶液（见6.6.2.2.7）0 mL、0.25 mL、0.50 mL、0.75 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL，加入10 mL硫酸溶液和一定量的水，使体积约为50 mL，再分别加入2 mL碘化钾溶液和2 mL氯化亚锡盐酸溶液，摇匀，静置15 min。加入5 g无砷金属锌，立即按GB/T 610中的定砷装置图所示连接好仪器，使反应进行45 min，取出溴化汞试纸并注明相应的砷质量，用熔融石蜡浸透，贮于干燥器中。

6.6.2.4.2 测定

称取20 g~30 g试样（可根据试样中的含砷量酌情增减称样量，每份试液含砷量应不大于4 μg），精确到0.01 g，置于50 mL烧杯中，在沙浴（或可调温电炉）上缓慢加热，蒸发至约5 mL，冷却后，将其转移至盛有适量水的定砷用锥形瓶中，加水使体积约为50 mL，再分别加入2 mL碘化钾溶液和2 mL氯化亚锡盐酸溶液，摇匀，静置15 min。加入5 g无砷金属锌，立即按GB/T 610中的定砷装置图所示连接好仪器，使反应进行45 min，取出溴化汞试纸与标准色斑比较，查出试样中的砷质量。

6.6.2.5 结果计算

砷（As）的质量分数 w_7 ，按公式（7）计算：

$$w_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (7)$$

式中：

m_1 ——与标准色斑比较，试料中的砷的质量的数值，单位为微克（μg）；

m ——试样质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的相对偏差应不大于 20%。

6.7 铅质量分数的测定

6.7.1 原子吸收分光光度法（仲裁法）

6.7.1.1 原理

试料蒸干后，残渣溶解于稀硝酸中，在原子吸收分光光度计上，于波长283.3 nm处，用空气-乙炔火焰测定含铅溶液的吸光度，用标准曲线法计算测定结果。硫酸中的杂质不干扰测定。

6.7.1.2 试剂

6.7.1.2.1 硝酸溶液：1+2。

6.7.1.2.2 铅（Pb）标准溶液：0.1 mg/mL。

6.7.1.3 仪器

6.7.1.3.1 滴瓶：容量约 30 mL。

6.7.1.3.2 原子吸收分光光度计（附有铅空心阴极灯）。

6.7.1.4 分析步骤

6.7.1.4.1 工作曲线的绘制

取5只50 mL容量瓶，分别加入铅标准溶液0 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，以不加入铅标准溶液的空白溶液调零，于波长283.3 nm处测定溶液的吸光度。

以上述溶液中铅的质量（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。

6.7.1.4.2 测定

用装满试样的滴瓶，以差减法称取约10 g~30 g试样，精确到0.01 g，置于50 mL烧杯中，在沙浴（或可调温电炉）上缓慢蒸发至干，冷却，加5 mL硝酸溶液和25 mL水，加热溶解残渣，再蒸发至干，冷却，加5 mL硝酸溶液低温加热溶解残渣，冷却后移入10 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，以不加入铅标准溶液的空白溶液调零，于波长283.3 nm处测定溶液的吸光度。根据试液的吸光度值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铅的质量。

6.7.1.5. 结果计算

铅（Pb）的质量分数 w_8 ，按公式（8）计算：

$$w_8 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (8)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的铅的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。铅的质量分数 $>0.005\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于20%；铅的质量分数 $\leq 0.005\%$ 时，平行测定结果的相对偏差应不大于25%。

6.8 汞质量分数的测定

6.8.1 双硫腙分光光度法（仲裁法）

6.8.1.1 原理

试料中的汞，用高锰酸钾氧化成二价汞离子。用盐酸羟胺还原过量的氧化剂，加入盐酸羟胺和乙二胺四乙酸二钠消除铜和铁的干扰。在pH值为0~2范围内，双硫腙与汞离子反应生成橙色螯合物，用三氯甲烷溶液萃取后，在490 nm处测定萃取溶液的吸光度。

6.8.1.2 试剂

6.8.1.2.1 硫酸溶液：490 g/L。

6.8.1.2.2 乙酸溶液：360 g/L，用密度约为 1.05 g/mL 的无水乙酸（冰醋酸）配制。

6.8.1.2.3 乙二胺四乙酸二钠溶液：7.45 g/L。

6.8.1.2.4 高锰酸钾溶液：40 g/L。

6.8.1.2.5 盐酸羟胺溶液：100 g/L。

6.8.1.2.6 双硫脲三氯甲烷溶液：150 mg/L。

用三氯甲烷配制该溶液，并储存于密封、干燥的棕色瓶中，保存于25℃以下的避光处，两周内有效。

注：双硫脲试剂的提纯参见附录A。

6.8.1.2.7 双硫脲三氯甲烷溶液：3 mg/L。

量取5.00 mL双硫脲三氯甲烷溶液置于干燥的250 mL容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。该溶液使用时现配，置于避光、阴凉处。

6.8.1.2.8 汞标准溶液：1 mg/mL。

称取1.354 g氯化汞，溶解于25 mL盐酸中，然后转移至1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该溶液置于阴凉处，两个月内有效。

6.8.1.2.9 汞标准溶液：20 μg/mL。

量取5.00 mL汞标准溶液（见6.8.1.2.8）置于250 mL容量瓶中，加入5 mL盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

6.8.1.2.10 汞标准溶液：1 μg/mL。

量取5.00 mL汞标准溶液（见6.8.1.2.9）置于100 mL容量瓶中，加入2.5 mL盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

6.8.1.3 仪器

6.8.1.3.1 试验用常规仪器：凡未曾用于汞含量测定的仪器，包括盛放试剂和试样的玻璃瓶，在使用前应按下列方法顺序洗涤：

- a) 器壁上如有油污，则用肥皂和刷子刷洗；
- b) 用（1+1）硝酸溶液浸泡 12h 以上或用（1+3）硝酸溶液浸泡 24h 以上，用自来水冲洗干净；
- c) 用 4 体积浓度为 100 g/L 的硫酸溶液与 1 体积高锰酸钾溶液（5.8.1.2.4）混合配制的高锰酸钾洗液洗涤，用自来水反复冲洗后，再用蒸馏水冲洗干净。

6.8.1.3.2 分光光度计：具有 3 cm 比色皿。

6.8.1.4 分析步骤

6.8.1.4.1 工作曲线的绘制

取5个500 mL分液漏斗，用棉花或滤纸擦干其颈部，并塞入一小团脱脂棉，向漏斗中分别加入汞标准溶液（见6.8.1.2.10）0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL，然后对每一分液漏斗中的溶液作下述处理：加入20 mL硫酸溶液，用水稀释至约200 mL，依次加入1 mL盐酸羟胺溶液、10 mL乙酸溶液、10 mL乙二胺四乙酸二钠溶液和20.0 mL双硫脲三氯甲烷溶液，剧烈振荡1 min，静置10 min，使两相分层。

放出部分有机相，置于3 cm的比色皿中，在分光光度计490 nm波长处，以不加汞标准溶液的空白溶液作参比，测定溶液的吸光度。

以上述溶液中汞的质量（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 测定

称取约10 g试样，精确到0.01 g，小心缓慢地移入盛有15 mL水的100 mL烧杯中，冷却至室温。滴加高锰酸钾溶液使溶液呈紫红色。盖上表面皿，在60 °C水浴中放置30 min。冷却至室温，逐滴加入盐酸羟胺溶液使紫红色褪尽。

将试液移入颈部已预先擦干、并塞入一小团脱脂棉的500 mL分液漏斗中，加水至约200 mL，然后按6.8.1.4.1中“加1 mL盐酸羟胺溶液……测量溶液的吸光度”步骤进行。根据试液的吸光度值从工作曲线上查得相应的汞的质量或用线性回归方程计算出汞的质量。

若试样中的汞含量大于10 μg，应适当减少取样量，在将试液移入500 mL分液漏斗后，添加硫酸溶液使硫酸总量约为10 g后再按上述步骤进行测定。

6.8.1.5 结果计算

汞（Hg）的质量分数 w_9 ，按公式（9）计算：

$$w_9 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (9)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的汞的质量的数值，单位为微克（μg）；

m ——**试样**的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。汞的质量分数 > 0.005% 时，平行测定结果的相对偏差应不大于 20%；汞的质量分数 ≤ 0.005% 时，平行测定结果的相对偏差应不大于 25%。

6.8.2 原子荧光光度法

6.8.2.1 原理

在酸性介质中，硼氢化钾将汞还原成原子态汞，后由氩气载入石英原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，在由高能态回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度在一定范围内与被测溶液中的汞浓度成正比，与标准系列比较，测出样品中含汞量。

6.8.2.2 通则

本方法所用的水全部为电阻率值 ≥ 18 MΩ · cm 的超纯水，所使用的玻璃器皿均需用（1+1）硝酸溶液浸泡12 h 以上或用（1+3）硝酸溶液浸泡24 h 以上，使用前用自来水反复冲洗后，再用超纯水冲洗干净。

6.8.2.3 试剂

6.8.2.3.1 硝酸溶液：5+95。使用优级纯硝酸配制。

6.8.2.3.2 重铬酸钾-硝酸溶液：称取 0.5 g 优级纯重铬酸钾，溶解于 1000 mL 硝酸溶液中。

6.8.2.3.3 硼氢化钾溶液：10 g/L。

6.8.2.3.4 汞 (Hg) 标准液: 1mg/mL。

6.8.2.3.5 汞 (Hg) 标准溶液: 10 μg/mL。

量取1.00mL汞标准溶液(6.8.2.3.4)置于100mL容量瓶中,用重铬酸钾-硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.8.2.3.6 汞 (Hg) 标准溶液: 0.1 μg/mL。

量取1.00mL汞标准溶液(6.8.2.3.5)置于100mL容量瓶中,用重铬酸钾-硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.6.2.3.7 氩气: 纯度达到 99.99%以上。

6.8.2.4 仪器

原子荧光光度计(附有汞空心阴极灯)。

6.8.2.4 分析步骤

6.8.2.4.1 工作曲线的绘制

取6只50mL容量瓶,按表4分别加入汞标准溶液(见6.8.2.3.6),用重铬酸钾-硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

表4 加入汞标准溶液的体积及相应的汞质量

汞标准溶液的浓度 μg/mL	汞标准溶液的体积 mL	相应的汞浓度 μg/L
0.1	0	0
	0.20	0.40
	0.40	0.80
	0.60	1.20
	0.80	1.60
	1.00	2.00

将原子荧光光度计调至最佳工作条件,用硝酸溶液作载流液,硼氢化钾溶液作还原剂,以载流溶液为空白溶液,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。

以上述溶液中汞的浓度(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吸光度值计算出线性回归方程。

6.8.2.4.2 测定

称取1~2g试样,精确到0.01g,小心缓慢地移入盛有少量水的50mL烧杯中,冷却后转移至50mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,放置30min以上。

如果试样中的汞含量较高,可将试液用硝酸溶液做适当稀释后进行测定。

在与标准溶液系列相同的测定条件下,用原子荧光光度计测定试液的荧光强度。

根据试液和空白试验溶液的荧光强度值从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出汞的浓度。

6.8.2.5 结果计算

汞 (Hg) 的质量分数 w_{10} , 按公式 (10) 计算:

$$w_{10} = \frac{(\rho_1 - \rho_0)V \times 10^{-9}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

式中:

ρ_1 ——试液中汞的浓度的数值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——空白试验溶液中汞的浓度的数值, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

V ——被测溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

m ——**试样**的质量的数值, 单位为克 (g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。**平行测定结果的相对偏差应不大于 20%。**

6.9 铁、铅、镉、铬、铊的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

6.9.1 原理

样品由载气引入雾化系统进行雾化后, 以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道, 在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发, 发射出所含元素的特征谱线。分别于波长特征波长处(铁: 238.204nm, 铅: 220.353nm, 镉: 228.802nm, 铬: 267.716nm, 铊: 190.801nm), **测定试液中待测元素**的特征谱线强度。与标准系列特征谱线强度相比对, 确定样品中相应元素的含量。

6.9.2 试剂

6.9.2.1 硝酸溶液: **5+95**, 由优级纯硝酸配制。

6.9.2.2 铁 (Fe) 标准溶液: **1000 $\mu\text{g/mL}$** 。

6.9.2.3 铅 (Pb) 标准溶液: **1000 $\mu\text{g/mL}$** 。

6.9.2.4 镉 (Cd) 标准溶液: **1000 $\mu\text{g/mL}$** 。

6.9.2.5 铬 (Cr) 标准溶液: **1000 $\mu\text{g/mL}$** 。

6.9.2.6 铊 (Tl) 标准溶液: **1000 $\mu\text{g/mL}$** 。

6.9.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)。

6.9.4 试验步骤

6.9.4.1 工作曲线的绘制

取 6 只 100mL 容量瓶, 按表 5 所示浓度配制混合元素标准溶液, 用硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀。

表5 混合元素标准溶液浓度

元素	铁标准溶液 μg/mL	铅标准溶液 μg/mL	镉标准溶液 μg/mL	铬标准溶液 μg/mL	铊标准溶液 μg/mL
系列 1	0	0	0	0	0
系列 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02
系列 3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.05
系列 4	1.0	1.0	0.8	0.8	0.1
系列 5	2.3	2.3	1.6	1.6	0.3
系列 6	5.0	5.0	2.0	2.0	0.5

测定前,根据待测元素性质和仪器性能,进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化。然后用电感耦合等离子体发射光谱仪在各元素特征波长处(参考波长:铁:238.204nm,铅:220.353nm,镉:228.802nm,铬:267.716nm,铊:190.801nm)测定各标准溶液的辐射强度。以各元素标准溶液的质量浓度(μg/mL)为横坐标、相应的辐射强度为纵坐标,制作标准曲线。

注:可根据不同仪器灵敏度、待测元素含量调整标准曲线的质量浓度。

6.9.4.2 测定

称取20g~40g试样置于石英皿中,精确到0.01g,在沙浴(或可调温电炉)上缓慢蒸发至干,冷却,加10mL硝酸溶液,加热溶解残渣,转移至25mL容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。同时做空白试验。

按6.9.4.1中规定测定溶液中待测元素的吸光度,从工作曲线上查出或用线性回归方程计算出被测溶液中待测元素的浓度。

注:如试样中待测元素含量较高,可对试样溶液用硝酸溶液进行适当稀释后重新测定该元素。

6.9.5 结果计算

待测元素的质量分数 w_{11} ,按式(11)计算:

$$w_{11} = \frac{(c_1 - c_0) V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots \dots \dots (11)$$

式中:

c_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的被测溶液中待测元素的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

c_0 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的空白溶液中待测元素的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——样品的体积,单位为毫升(mL);

m ——**试料**的质量,单位为克(g)。

取两次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25%。

6.10 透明度的测定

6.10.1 仪器

6.10.1.1 玻璃透视管：如图3所示。

6.10.1.2 方格色板：于40mm×40mm×3mm毛玻璃上，用黑油漆或黑色贴纸绘制4mm×4mm的小格，如图4所示。

6.10.1.3 光源：于160mm×160mm木匣内装220V、60W灯泡一只，上盖开口，紧密地装上方格色板，色板与灯泡距离约为10mm。

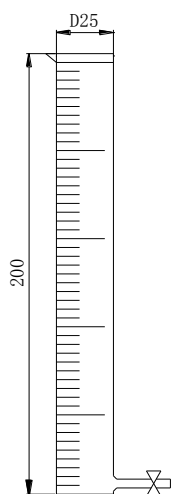


图1 玻璃透视管

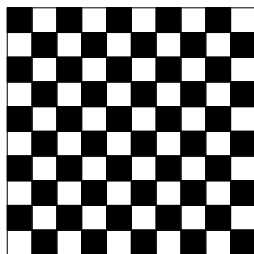


图2 方格色板

6.10.2 分析步骤

将盛满试样的透视管置于光源的方格色板上，从液面上方观察方格的轮廓，并从排液口小心放出试样直至能清晰辨别方格并黑白分明，停止排放，记录试样的液面高度值。

取测得的试样液面的高度值为透明度的测定结果。

6.11 色度的测定

6.11.1 试剂

6.11.1.1 氨水。

6.11.1.2 硫化钠溶液：20 g/L。

6.11.1.3 明胶溶液：10 g/L。

6.11.1.4 铅标准溶液：0.1mg/mL。

称取0.1831g乙酸铅，用水溶解，移入1000mL容量瓶中，如果浑浊可加几滴乙酸，然后用水稀释至刻度。

6.11.2 分析步骤

6.11.2.1 标准色度的制备

向50mL比色管中依次加入10mL水、3mL明胶溶液（5.10.1.3）、2~3滴氨水（5.10.1.1）、3mL硫化钠溶液（5.10.1.2）及2.0mL铅标准溶液（5.10.1.4），再用水稀释至20mL，摇匀。

6.11.2.2 测定

向另一支50mL比色管中加入20mL试样，目视比较试样和标准溶液比色管的色度，试样色度不深于标准色度为合格。

7 检验规则

7.1 出厂检验

产品检验包括出厂检验和型式检验，对由冶炼烟气为原料生产的工业硫酸，镉、铬、铊为型式检验项目，其余为出厂检验项目；对由其它原料生产的工业硫酸，砷、汞、铅、镉、铬、铊为型式检验项目，其余为出厂检验项目。在正常生产情况下，砷、汞、铅每季度至少进行一次型式检验；镉、铬、铊每二年至少进行一次型式检验。

7.2 组批

产品以每一贮罐或一定周期产量为一批。

7.3 取样

按照GB/T 6680的规定进行。所取试样总量不得少于500mL，将样品充分混匀后，分装于两个清洁、干燥的玻璃瓶中，并加盖密封，一瓶供分析检验用，另一瓶应保存不少于15天，备查。瓶壁贴上标签，注明生产厂名称、产品名称、批号、规格、取样日期和取样者等信息。

7.4 判定规则

检验结果的判定应按GB/T 8170中规定的修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合本文件的要求时，该批次产品应重新两倍量取样进行检验。重新检验的结果如有一项指标不符合指标要求，则判定整批产品不合格。

7.5 标志和随行文件

7.5.1 标志

每批出厂硫酸的包装容器上应有牢固的标志，其内容至少包括：生产厂名称、产品名称、净含量、本文件编号、生产日期或批号。还应具备清晰的符合GB 190规定的“腐蚀性物质”标志。

7.5.2 随行文件

每批出厂产品应附有质量证明书，其内容包括生产厂名称及地址、产品名称、生产日期或批号、产品质量检验结果及检验结论、本文件编号等。

7.6 包装

产品应装于专用储罐中，其材质可以是碳钢、高密度聚乙烯、铁质等耐酸材料。

7.7 运输

产品应装于专用的槽车（船）内运输，槽车（船）应定期清理。工业硫酸也可装于其他耐酸包装容器（如塑料桶）内运输，其容器大小视需要而定，容器需用耐酸材料的盖密封运输中，必须保证密封、防水，搬运时轻拿轻放。**运输过程中避免高温。**

7.8 贮存

工业硫酸应与易燃和可燃物、还原剂、碱类、金属粉末等分开存放，不可混贮。

附录 A
(资料性附录)
双硫脲试剂的提纯

溶解1g双硫脲于75mL三氯甲烷中，过滤，滤液收集于250mL分液漏斗中。向盛有滤液的分液漏斗中加入100mL(1+75)氨水溶液，剧烈振荡，静置分层，排出有机相，收集水相于另一分液漏斗中。重复这一操作三次，每次使用100mL氨水溶液。双硫脲进入碱性水相中呈橙色，而氧化产物留在有机相中不同程度地呈现深红黄色。

弃去有机相，合并橙色萃取水相，过滤并移入1000mL烧杯中，用二氧化硫饱和溶液稍加酸化，使双硫脲沉淀，用烧结玻璃坩埚过滤，以水洗涤沉淀至无酸性反应。将沉淀放入盛有浓硫酸的真空干燥器中，真空避光干燥3~4天。迅速研磨经干燥的双硫脲，立即置于棕色小瓶中。经过这样提纯且避光贮藏的双硫脲可以保存至少6个月。
