高硫渣化学分析方法

第1部分：硫量的测定 燃烧法

编制说明

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

1. **工作简况**
2. **试验方法概况和立项目的**
   1. 标准制定的必要性

《2019年全国标准化工作要点》（国标委发[2019]5号）中提到，要全面提升标准水平建设更加先进适用的标准体系，（七）建立和完善生态文明中规定，2019年要加强有色冶金等行业资源再生与综合利用标准体系建设，促进资源节约与高效利用。

目前高硫渣中硫元素的测定既没有国际、国外标准也没有国家或者行业标准可遵行。在资源回收交易过程中诸多不便，制约了高硫渣的销售。因此，为了加强有色冶金等行业资源再生与综合利用标准体系建设，促进资源节约推动高硫渣的销售与资源循环再利用制定《高硫渣化学分析分析方法 第1部分：硫含量的测定 燃烧法》非常必要且迫在眉睫。

* 1. 标准适用范围

本试验适用于锌湿法冶炼过程中高硫渣中硫含量的测定。测定范围：20%～85%。

* 1. 标准制定的可行性

云南驰宏锌锗股份有限公司（简称“驰宏锌锗”）成立于2000年7月，现有员工1万余人，是一户以铅锌产业为主，集地质勘探、采矿、选矿、冶金、化工、深加工、贸易和科研为一体的国有控股A股上市公司。

驰宏锌锗前身云南会泽铅锌矿，始成立于1951年1月，是我国“一五”计划156个重点建设项目之一，也是中国最早从氧化铅锌矿中提取锗用于国防尖端工业建设的企业，为“两弹一星”的成功研制做出过贡献。经过60多年的传承与创新发展，驰宏锌锗现已发展成为在国内的云南、四川、内蒙古、黑龙江、西藏、香港以及国外的加拿大、澳大利亚、玻利维亚等地拥有40家分子公司的集团化、国际化企业，资源品种覆盖铅、锌、锗、银、金、铋、铟、铜、钼等多种有色金属。

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司于2007年6月9日成立，占地1300余亩，注册资本金32.15亿元，现有员工922名，管理人员占10%、专业技术人员占14%、操作维修类占76%，硕士学历占1%、本科学历占27%、专科学历占38%、中专学历占33%、初中学历占1%。

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司2018年组织开展了高新技术企业的申报工作，2018年年底被内蒙古自治区第一批认定为“高新技术企业”。2019年组织开展了国家实验室的认证工作，2019年10月获得CNAS的认证证书。呼伦贝尔驰宏矿业有限公司现有授权专利有27项，实用新型专利19项，发明专利7项，外观设计专利1项。2015年成立了研发中心，现有实验室3个，先后与昆明理工大学、东北大学、昆明冶金研究院、湖南有色研究院等多家高等院校建立科研生产联合体，相应检测方法齐全，检测设备能力强，具备制定方法标准的能力。

* 1. 拟解决的主要问题
     1. 目前高硫渣中硫元素的测定既没有国际、国外标准也没有国家或者行业标准可遵行。在资源回收交易过程中诸多不便，制约了高硫渣的销售。本标准的制定就是为了解决高硫渣中硫元素的结算回收问题。
     2. 该标准的制定有助于生产企业快速有效的进行高硫渣中硫含量的测定。
  2. 国内外标准情况

通过国家标准网进行标准查新，项目与国际标准或国外标准采用程度考虑：

1）本标准项目无相关国家标准国际标准。

2）与国内相关标准间关系：项目是首次制定，无相关国家标准、行业标准。

3）指出是否发现有知识产权问题：无知识产权问题。

1. **任务来源**

项目计划编号：2020-1544T –YS

根据国家标准化管理委员会、工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的文件精神，2021年1月28日全国有色金属标准化技术委员会通过网络组织召开《粗氢氧化镍钴化学分析方法 第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法》等9项国家及行业标准任务落实会，会议上确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工（有色标秘【2021】5号）。《高硫渣化学分析方法 第1部分：硫量的测定 燃烧法》由呼伦贝尔驰宏矿业有限公司负责起草。

1. **起草单位**
2. 协同实验室

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 实验室 |
| 1 | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 |
| 2 | 昆明冶金研究院有限公司 |
| 3 | 云南驰宏资源综合利用有限公司 |
| 4 | 河南豫光金铅股份有限公司 |
| 5 | 北矿检测技术有限公司 |
| 6 | 广东省工业分析检测中心 |
| 7 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |
| 8 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 |
| 9 | 北方铜业股份有限公司 |
| 10 | 紫金铜业有限公司 |
| 11 | 株洲冶炼集团股份有限公司 |
| 12 | 中国检验认证集团广西有限公司 |

1. **工作过程**

2021年1月28日全国有色金属标准化技术委员会通过网络组织召开《粗氢氧化镍钴化学分析方法 第9部分：水分含量的测定 烘箱干燥法》等9项国家及行业标准任务落实会，会议上确定了标准制定的起草单位和参与验证单位，落实了标准计划项目的进度安排和分工。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 工作内容 | 时间 |
| 1 | 立项 | 2019 |
| 2 | 在湖南省株洲市召开有色金属标准工作会议上进行任务落实 | 2021.1 |
| 3 | 试验阶段（包括准备样品、发放样品、开展一验和二验的协同试验），并形成预审稿 | 2021.12 |
| 4 | 网络预审会，达成统一意见，形成送审稿 | 2022.1 |

1. **协同试验**
2. 样品的准备

由呼伦贝尔驰宏矿业有限公司收集试样，提供了高硫渣样品共5个样品。

1. 精密度试验

在试验精度方面，10个实验室对5个样品进行试验，根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

1. 重复性和再现性

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：

1. 重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*s/% | 43 | 54 | 69 | 77 | 83 |
| *r* | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |

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：

1. 再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*s/% | 43 | 54 | 69 | 77 | 83 |
| *R* | 0.6 | 0.9 | 0.7 | 1.2 | 1.2 |

1. **标准水平分析**

研究、讨论、审定后，所指定的《高硫渣化学分析方法 第1部分：硫量的测定 燃烧法》标准为推荐性有色金属化学分析方法行业标准，为国内首次指定、发行。

1. **与现行法律法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况**

本标准与现行法律法规、强制性国家标准无冲突。

1. **标准中涉及专利情况**

本标准起草过程中，如果涉及到专利和知识产权时请使用单位与专利和知识产权方协商，本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **作为推荐性标准的建议**

本标准适用于高硫渣中硫含量的测定。建议作为推荐性行业标准发布实施。

1. **贯彻标准的要求和措施建议**

无

1. **废止现行有关标准的建议**

无。

1. **其他事项**

无

附件1 《高硫渣化学分析方法 第1部分：硫量的测定 燃烧法》实验报告

附件2 《高硫渣化学分析方法 第1部分：硫量的测定 燃烧法》精密度试验处理数据

附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表

2021年12月26日

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

**附件1 《高硫渣化学分析方法 第1部分：硫量的测定 燃烧法》实验报告**

1. 试验部分
   1. 范围

本部分规定了锌湿法冶炼渣样中高硫渣硫的测定。

本部分适用于锌湿法冶炼过程中高硫渣中硫量的测定。测定范围：20%～85%。

* 1. 方法提要

试料于1250℃±10℃的氧气流中燃烧，生成的二氧化硫被水吸收生成亚硫酸，以淀粉为指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定。

* 1. 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

1.3.1淀粉吸收溶液（0.5g/L）：称取1.25g可溶性淀粉，加冷水调成糊状，在搅拌下加入煮沸蒸馏水150mL，加盐酸10mL，加碘化钾2.5g，将所得溶液稀释至2.5L，摇匀备用。

1.3.2优级纯硫酸铅。

1.3.3碘酸钾标准溶液：C(1/6KIO3)约0.08mol/L。标定：准确称取0.3000g优级纯硫酸铅于瓷舟中，按分析方法同时进行标定。

* 1. 仪器和设备

管式电炉：长450mm，最高加热温度1350℃～1400℃。

分析天平：感量0.1mg。

抽气管：接真空泵。

流量计。

高纯氧气。

无釉耐热瓷管。

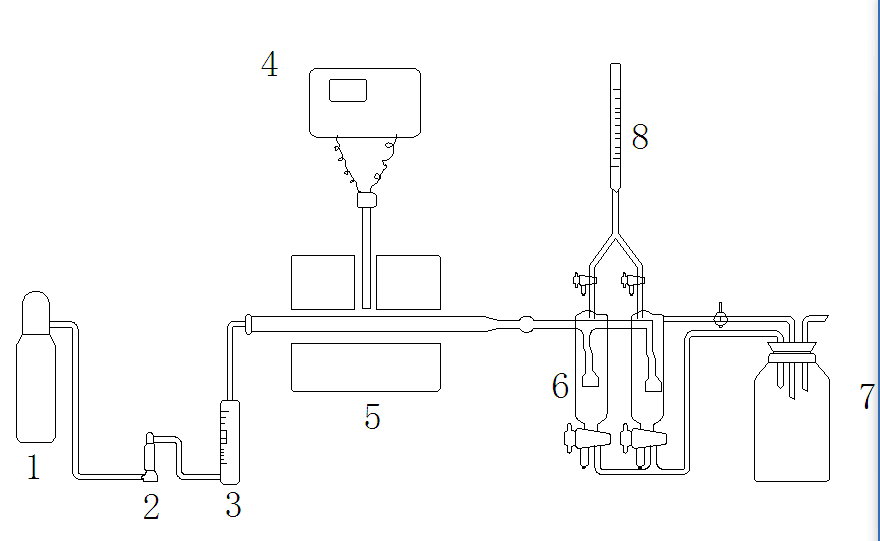
无釉无硫瓷舟。

干燥塔：内装变色硅胶。

废液瓶。

吸收瓶。

测定装置，如图1所示。



1——氧气气瓶；2——干燥塔；3——转子流量计；4——温度自动控制器；5——管式燃烧炉；

6——吸收瓶；7——废液瓶；8——自动对零滴定管。

1. 测定装置示意图
   1. 试样

样品通过150um试验筛（GB/T6003），于75-80℃干燥至恒重，至于干燥器中冷却至室温。

* 1. 分析步骤
     1. 试料

按照表1称取样品，精确至0.0001g。

1. 样品含量及质量

|  |  |
| --- | --- |
| 硫含量/% | 试料量/g |
| 20～40 | 0.04 |
| 40～60 | 0.03 |
| 60～85 | 0.02 |

* + 1. 测定次数

独立地进行2次测定，取其平均值。

* + 1. 空白试验

随同试料做空白试验。

* + 1. 测定

先将双吸收瓶吸收装置与仪器装置连接妥当，检查全部装置是否漏气，调节电压升温至1250℃，打开氧气瓶将压力调解至0.03MPa，在吸收瓶中加入40～50mL淀粉吸收液（3.1），打开真空泵气路流量700ml/min左右（约2.5气泡/秒），滴入碘酸钾标准滴定溶液（3.2）至呈稳定蓝色。再准确滴入3.00ml碘酸钾标准溶液，计入总体积。

视其含量高低称取0.0200g～0.0400g(准确至0.0001g)试料置于瓷舟中，取下燃烧管进口端的橡皮塞，用细长的金属钩将盛有试料的瓷舟推入炉的中央最热部分，迅速按紧橡皮塞，此时吸收液逐渐褪色，表示二氧化硫已经逸出，立即用碘酸钾标准滴定溶液（3.2）滴定，溶液始终保持为蓝色，直至不变为止。如蓝色在1～2min不褪，且与刚开始滴定时的蓝色一致(即滴定空白瓷舟的蓝色），即表示硫已燃烧完毕，记下消耗碘酸钾标准滴定溶液的毫升数，取出瓷舟，空吹管路4-5分钟，继续放入第二个盛着试样的瓷舟，按照以上操作进行下一个测定。

操作完毕关闭氧气瓶、真空泵及管式电阻炉，倾倒废液。

* + 1. 分析结果的计算

硫元素含量以质量分数*w*s计，数值以%表示，按公式（1）进行计算：

……………………………（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）；

V──试液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V0──空白所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

16.03──1/2硫的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol)；

m──试料的质量，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后2位。

1. 试验结果与讨论
   1. 单双吸收瓶对结果的影响

在相同条件下，对四个样品进行单吸收瓶和双吸收瓶的测定，数据如表2。

1. 单双吸收瓶对结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品名称 | 单吸收瓶数据% | 双吸收瓶数据% |
| ZBK326硫铁矿（推荐值19.68%） | 18.84 18.63 19.12 18.38 19.32 | 19.56 19.66 19.43 19.83 19.83 |
| 样品1 | 35.66 36.89 33.23 36.87 34.56 | 37.66 38.94 36.69 37.88 36.71 |
| 样品2 | 45.96 48.36 48.51 47.36 45.60 | 52.69 51.94 52.69 53.23 53.01 |
| 样品3 | 70.31 71.11 69.56 69.78 71.66 | 78.69 79.28 78.41 77.54 77.96 |

结论：由单瓶数据可知，硫含量越高，大量SO2快速释放出来，单瓶吸收液很快达到饱和，滴定液来不及与之反应，导致大量SO2气泡穿过饱和吸收液排到空气中，造成结果偏低；双瓶吸收液可解决这一问题，故采用双吸收瓶。

* 1. 温度对结果的影响

分别调节温度1100℃、1250℃，三个样品在相同条件下，测定数据如表3。

1. 温度对结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 温度℃ | 样品名称 | 测定值% |
| 1100 | 样品1 | 39.27 35.41 37.33 35.20 38.42 |
| 样品2 | 53.16 50.41 52.11 49.37 49.96 |
| 样品3 | 77.63 75.69 73.41 74.23 76.56 |
| 1250 | 样品1 | 37.66 38.94 36.69 37.88 36.71 |
| 样品2 | 52.69 51.94 52.69 53.23 53.01 |
| 样品3 | 78.69 79.28 78.41 77.54 77.96 |

结论：1100℃结果重复性较差，故采用较稳定结果的1250℃。

* 1. 氧气流量对结果的影响

调节转子流量计1000ml/min左右（约4.0气泡/秒）、700ml/min左右（约2.5气泡/秒）、300ml/min左右（约1.0气泡/秒），相同条件下，测定数据如表4。

1. 氧气流量对结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 流量ml/min | 样品名称 | 测定值% |
| 1000 | ZBK326硫铁矿（推荐值19.68%） | 19.62 19.33 18.96 19.06 19.77 |
| 700 | 19.56 19.66 19.43 19.83 19.83 |
| 300 | 19.32 18.96 19.62 18.08 19.06 |

结论：通氧流量较低时，结果重复性较差；故采用700ml/min左右（约2.5气泡/秒），同时当硫含量较高时，可适当调高气流量。

* 1. 称样量对结果的影响

本燃烧法使用的88mm瓷舟,称样量不易过大，不宜超过0.05g,且应均匀平铺厚度一致。本法分析各含量样品结果较稳定，为使燃烧反应高效快速，故不同含量样品的称样量有所不同，见表1。

* 1. 助燃剂的使用对结果的影响

相同条件下，对不同含量的三个样品，加入助燃剂三氧化钨测定，数据如表5。

1. 助燃剂的使用对结果的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 三氧化钨 | 样品名称 | 测定值% |
| 加入助燃剂 | 样品1 | 37.27 36.41 37.33 36.20 36.42 |
| 样品2 | 53.16 52.41 52.11 51.37 51.96 |
| 样品3 | 77.63 78.69 77.41 78.23 79.56 |
| 不加助燃剂 | 样品1 | 37.66 38.94 36.69 37.88 36.71 |
| 样品2 | 52.69 51.94 52.69 53.23 53.01 |
| 样品3 | 78.69 79.28 78.41 77.54 77.96 |

结论：对不同含量的样品使用助燃剂影响不大，故不考虑助燃剂的使用。但注意，如样品中含硫酸盐较高时，因其分解温度较高，分解速度较慢，可以考虑使用助燃剂。

* 1. 精密度试验

对试验样品独立分析11次，结果见表6，方法精密度在0.64%～1.46%之间，方法稳定。

1. 精密度试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 分析结果 %（n=11) | 平均值% | 相对标准偏差% |
| 硫精矿检210209夜 | 82.22 82.48 82.25 82.16 83.10 81.38 82.05 81.42 82.77 81.88 82.59 | 82.21 | 0.64 |
| 硫精矿检210215夜 | 77.35 77.56 75.48 76.67 77.16 77.02 76.60 76.93 77.04 76.93 77.30 | 76.91 | 0.72 |
| 硫精矿检210218夜 | 68.82 68.46 68.80 68.49 68.34 69.13 68.70 68.60 68.34 68.15 68.19 | 68.55 | 0.43 |
| 硫尾矿zylh200113夜 | 53.64 54.04 53.38 53.71 53.69 54.02 53.55 53.69 52.85 53.23 53.05 | 53.53 | 0.70 |
| 硫尾矿检210220夜 | 42.95 42.18 43.37 43.30 43.27 42.86 42.90 41.96 42.05 41.95 41.73 | 42.59 | 1.46 |

* 1. 加标回收率试验

对试验样品进行加标回收试验，试验结果见表7，加标回收率在97.40%～107.5%之间，方法准确。

1. 加标回收率试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 原结果% | 标准加入量mg | 测定结果% | 加标回收率% |
| 硫精矿检210215夜 | 76.91 | 1.0 | 82.03 | 102.4 |
| 硫精矿检210218夜 | 68.55 | 2.0 | 78.34 | 97.90 |
| 硫尾矿zylh200113夜 | 53.53 | 3.0 | 64.28 | 107.5 |
| 硫尾矿检210220夜 | 42.59 | 3.0 | 52.33 | 97.40 |
| 硫尾矿zylh200113夜 | 53.53 | 6.0 | 74.60 | 105.35 |
| 硫尾矿检210220夜 | 42.59 | 7.0 | 65.45 | 97.97 |

* 1. 试验过程中的探讨

本试验对样品进行燃烧滴定时，需要注意以下几个问题：

1. 每更换一根新瓷管，应使用1250℃将各部位灼烧，以除去所含有的硫化物及其他还原物质；
2. 近终点时，可稍加大气流量，将SO2全部驱出；
3. 碳含量低于20%一般不干扰硫的测定，若硫低碳高则影响硫的测定；
4. 吸收液褪色时，要及时滴定，以免空气中的氧将亚硫酸氧化成为硫酸，结果偏低；
5. SO2极易被水吸收，所以导气管的干燥状态一定程度上增强了记忆效应影响结果，所以尽量不让空气（或氧气）中水分进入瓷管；同时，高硫样品在送取瓷舟的过程中很可能在灼烧部位到管口的瓷管内留下残渣，造成很高的记忆效应影响结果，故需要通气一段时间吹赶。
6. 结论

以上试验结果表明，本方法测定高硫渣中的硫含量，分析结果准确可靠，数据精密度好。 试验人员：梁爽、赵梦蝶、赵志宁

呼伦贝尔驰宏矿业有限公司

2021.7.16

**附件2高硫渣化学分析方法——硫量的测定 燃烧法**

精密度试验数据处理

1. 背景

为了确定《高硫渣化学分析方法 第1部分 硫量的测定 燃烧法》的测定方法的重复性与再现性，10个实验室开展协同试验。根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1997，IDT）的规定，对收到的全部数据进行了统计分析。

1. 数据及统计结果
2. 各实验室提供的实验数据（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室序号 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 82.22 | 77.35 | 68.82 | 53.64\*\* | 42.95 |
| 82.48 | 77.56 | 68.46 | 54.04\*\* | 42.18 |
| 82.25 | 75.48 | 68.8 | 53.38\*\* | 43.37 |
| 82.16 | 76.67 | 68.49 | 53.71\*\* | 43.3 |
| 83.1 | 77.16 | 68.34 | 53.69\*\* | 43.27 |
| 81.38 | 77.02 | 69.13 | 54.02\*\* | 42.86 |
| 82.05 | 76.6 | 68.7 | 53.55\*\* | 42.9 |
| 81.42 | 76.93 | 68.6 | 53.69\*\* | 41.96 |
| 82.77 | 77.04 | 68.34 | 52.85\*\* | 42.05 |
| 81.88 | 76.93 | 68.15 | 53.23\*\* | 41.95 |
| 82.59 | 77.3 | 68.19 | 53.05\*\* | 41.73 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 2 | 81.28 | 78.43 | 69.4 | 55.32 | 43.11 |
| 84.06 | 78.95 | 68.84 | 55.12 | 43.39 |
| 83.79 | 78.47 | 69.12 | 55.22 | 43.81 |
| 87.14 | 78.85 | 69.26 | 55.27 | 43.25 |
| 83.74 | 78.23 | 68.78 | 55.07 | 43.04 |
| 83.42 | 78.68 | 69.23 | 55.02 | 42.98 |
| 83.83 | 78.83 | 68.97 | 55.35 | 43.07 |
| 83.09 | 78.67 | 69.38 | 55.4 | 43.38 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 3 | 83.45 | 77.21 | 68.35 | 53.38 | 42.97 |
| 83.09 | 77.18 | 68.55 | 53.1 | 43.11 |
| 83.28 | 77.63 | 68.56 | 53.5 | 43.46 |
| 82.76 | 77.87 | 68.55 | 53.62 | 43.5 |
| 84.96 | 78.24 | 68.84 | 53.74 | 42.85 |
| 85.51 | 76.98 | 67.64 | 52.76 | 42.84 |
| 85.34 | 77.58 | 67.53 | 53.89 | 43.25 |
| 84.32 | 77.98 | 68.49 | 54.12 | 43.67 |
| 82.67 | 78.12 | 68.94 | 53.66 | 42.98 |
| 83.89 | 77.48 | 67.98 | 52.98 | 42.87 |
| 85.14 | 77.69 | 68.22 | 53.78 | 43.22 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 4 | 81.95 | 76.08 | 68.91 | 53.6 | 42.86 |
| 82.38 | 76.8 | 67.87 | 53.62 | 42.39 |
| 82.86 | 76.67 | 68.91 | 53.46 | 42.34 |
| 81.59 | 76.82 | 69.15 | 54.18 | 42.05 |
| 81.37 | 76.51 | 68.89 | 53.6 | 42.4 |
| 83.25 | 76.08 | 68.45 | 53.62 | 42.5 |
| 82.59 | 76.55 | 67.87 | 53.66 | 42.63 |
| 82.49 | 76.18 | 68.09 | 53.15 | 42.86 |
| 82.31 | 76.81 | 68.89 | 53.32 | 42.39 |
| 82.55 | 76.91 | 68.45 | 53.32 | 42.34 |
| 81.4 | 76.51 | 68.09 | 53.83 | 42.5 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 5 | 81.46 | 75.50 | 68.13 | 52.90 | 41.65 |
| 81.56 | 76.59 | 68.17 | 53.15 | 41.80 |
| 81.79 | 76.65 | 68.36 | 53.26 | 41.87 |
| 82.15 | 76.88 | 68.38 | 53.50 | 41.99 |
| 82.29 | 76.90 | 68.49 | 53.59 | 42.16 |
| 82.30 | 77.06 | 68.59 | 53.60 | 42.45 |
| 82.34 | 77.09 | 68.66 | 53.75 | 42.77 |
| 82.41 | 77.36 | 68.79 | 53.78 | 42.80 |
| 82.60 | 77.45 | 68.84 | 53.80 | 43.11 |
| 82.90 | 77.54 | 68.89 | 53.99 | 43.36 |
| 83.04 | 77.67 | 69.01 | 54.01 | 43.45 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 6 | 81.68 | 75.91 | 68.69 | 53.48 | 42.30 |
| 82.34 | 76.63 | 68.28 | 53.64 | 42.06 |
| 82.03 | 77.45 | 68.46 | 53.53 | 42.32 |
| 81.87 | 75.67 | 68.31 | 53.35 | 42.65 |
| 82.36 | 76.67 | 68.76 | 53.74 | 42.72 |
| 81.47 | 75.92 | 68.54 | 53.61 | 42.45 |
| 82.19 | 76.87 | 68.16 | 53.12 | 42.81 |
| 82.57 | 77.25 | 68.38 | 53.48 | 42.42 |
| 82.43 | 76.43 | 68.81 | 53.24 | 42.34 |
| 81.76 | 76.99 | 68.48 | 53.61 | 42.61 |
| 81.97 | 76.59 | 68.27 | 53.57 | 42.54 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 7 | 84.78 | 79.01 | 66.74 | 54.68 | 43.30 |
| 81.62 | 77.32 | 70.21 | 53.22 | 42.28 |
| 82.35 | 75.89 | 69.32 | 52.15 | 42.96 |
| 82.10 | 76.43 | 68.25 | 53.66 | 43.15 |
| 83.59 | 78.62 | 67.19 | 52.12 | 42.27 |
| 81.05 | 76.14 | 68.90 | 51.46 | 43.43 |
| 82.22 | 78.47 | 67.54 | 51.65 | 42.34 |
| 81.53 | 75.32 | 69.67 | 53.22 | 41.93 |
| 82.98 | 76.08 | 69.28 | 53.37 | 42.22 |
| 81.28 | 77.35 | 68.48 | 52.46 | 41.86 |
| 83.68 | 77.86 | 66.35 | 54.75 | 42.55 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 8 | 82.31 | 77.13 | 68.49 | 53.51 | 42.01 |
| 82.71 | 76.38 | 69.12 | 53.19 | 41.79 |
| 82.92 | 77.50 | 68.99 | 52.86 | 42.89 |
| 81.81 | 77.00 | 68.70 | 53.00 | 42.29 |
| 81.50 | 75.47 | 68.85 | 53.60 | 41.71 |
| 81.38 | 77.95 | 68.34 | 54.00 | 42.62 |
| 81.98 | 76.69 | 68.87 | 53.59 | 42.58 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 9 | 83.32\*\* | 78.7\*\* | 68.28\*\* | 55.21 | 42.56 |
| 85.09\*\* | 78.53\*\* | 69.25\*\* | 53.6 | 42.95 |
| 85.35\*\* | 77.9\*\* | 69.67\*\* | 54.33 | 43.4 |
| 85.5\*\* | 80.53\*\* | 70.32\*\* | 56.56 | 42.87 |
| 85.37\*\* | 81.36\*\* | 70.58\*\* | 53.89 | 44.1 |
| 85.31\*\* | 81.25\*\* | 70.99\*\* | 55.44 | 43.71 |
| 86.35\*\* | 79.59\*\* | 69.87\*\* | 55.76 | 43.35 |
| / | / | 69.95\*\* | 55.32 | 43.02 |
| / | / | / | 55.91 | 43.13 |
| 实验室 | 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 10 | 81.85 | 76.44 | 68.57 | 53.31 | 41.75 |
| 82.04 | 75.93 | 69.14 | 54.12 | 43.02 |
| 83.13 | 77.01 | 69.23 | 53.82 | 42.91 |
| 82.36 | 76.52 | 68.48 | 53.75 | 42.88 |
| 82.44 | 77.13 | 68.92 | 53.91 | 42.05 |
| 81.98 | 75.99 | 68.46 | 54.13 | 42.72 |
| 82.15 | 76.83 | 69.33 | 53.66 | 42.58 |
| 82.78 | 76.25 | 68.72 | 53.97 | 42.13 |
| 82.18 | 76.67 | 69.21 | 54.02 | 42.75 |
| 81.66 | 77.12 | 68.30 | 54.13 | 41.99 |
| 82.01 | 77.15 | 68.15 | 53.72 | 42.86 |

说明：带“\*\*”的为离群值，不参与后续的计算，带“\*”的歧离值，可参与后续计算。

1. 一致性和离群值的检查

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 格拉布斯分布 | | | | | | |
|  | 均值的平均值 | 82.85 | 77.36 | 68.73 | 53.84 | 42.70 |
|  | 均值的标准差 | 1.07 | 1.03 | 0.46 | 0.74 | 0.36 |
|  | 最大均值 | 85.13 | 79.69 | 69.86 | 55.22 | 43.16 |
|  | 最小均值 | 82.26 | 76.54 | 68.33 | 52.98 | 43.19 |
|  | Gmax | 2.124 | 2.259 | 2.455 | 1.874 | 1.283 |
|  | Gmin | 0.555 | 0.798 | 0.860 | 1.178 | -1.383 |
|  | G临界值 | 实验室数 P=10，G临界值：上1%点时为2.482；上5%点时为2.290 | | | | |
| 曼德尔h P=10 h=1.80 | | | | | | |
| 1 | 呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 | -0.60 | -0.43 | -0.40 | -0.18 | -0.36 |
| 2 | 昆明冶金研究院有限公司 | 0.88 | 1.24 | 0.85 | 1.87 | 1.55 |
| 3 | 云南驰宏资源综合利用有限公司 | 1.10 | 0.26 | -0.86 | -0.46 | 1.28 |
| 4 | 豫光金铅股份有限公司 | -0.56 | -0.80 | -0.49 | -0.36 | -0.61 |
| 5 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | -0.74 | -0.76 | -0.57 | -0.48 | -0.62 |
| 6 | 北方铜业股份有限公司 | -0.36 | -0.22 | -0.81 | -1.18 | -0.35 |
| 7 | 中国检验认证广西有限公司 | -0.58 | -0.70 | 0.09 | 0.03 | -0.51 |
| 8 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | -0.55 | -0.38 | -0.34 | -0.36 | -0.57 |
| 9 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 2.12 | 2.26 | 2.46 | 1.73 | 1.38 |
| 10 | 紫金铜业有限公司 | -0.71 | -0.47 | 0.07 | -0.61 | -1.19 |
| 本计算不包含：北矿检测技术有限公司及中金岭南有色金属股份有限公司数据。 | | | | | | |

1. r、R的计算
2. 重复性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*s/% | 43 | 54 | 69 | 77 | 83 |
| *r* | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 |

1. 再现性限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*s/% | 43 | 54 | 69 | 77 | 83 |
| *R* | 0.6 | 0.9 | 0.7 | 1.1 | 1.2 |

**附件3 标准征求意见稿意见汇总处理表**

标准项目名称：高硫渣化学分析方法 第1部分 硫量的测定 燃烧法

承 办 人：杨志伟

电 话：18747080103

| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 意见反馈 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 3.3碘酸钾标定  建议采用标样与样品同步对标准溶液进行标定。 | 北矿检测技术有限公司  /株洲冶炼集团股份有限公司 | 采纳 | 使用硫酸铅标准物质进行标定。 |
| 2 | 6.1试料  因本方法中称样量不超过0.05g，称样量比较少，用万分之一天平称样对结果有一定影响，建议使用十万分之一天平，称样量精确至0.00001g。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 不采纳 | 1. 十万分之一天平使用环境较万分之一天平要求高； 2. 经内部数据对比含硫80%样品，两种天平最大误差为0.17%，较R误差较小；   3、硫价值不高，万分之一天平可满足要求。 |
| 3 | 6.4测定  氧气流量从气泡溢出速度判别不太合理，转子流量计的流量调节到约500mL/min以下方可达到精密度要求 | 株洲冶炼集团股份有限公司 | 不采纳 | 1、本方法采用的双吸收瓶，700mL/min流量可以满足使用条件；2、实验过程中，因样品含单质硫量较高，流量在500mL/min气体滞留时间长，分析结果稳定性不好。3.气泡方便无气体流量计的实验室进行判断。 |
| 4 | 6.4测定  建议首先在放入样品之前可在吸收液中提前加入适量的碘酸钾标准溶液，避免滴定液来不及反应，导致大量SO2气泡穿过饱和吸收液排到空气中，造成结果偏低。 | 云南驰宏资源综合利用有限公司 | 采纳 | 1、预先定量加入一定体积的滴定液避免大量SO2气泡穿过饱和吸收液排到空气中，滴定液来不及反应造成结果偏低。预先加入3.00ml标准溶液液到吸收瓶。 |
| 5 | 6.4测定  建议两个样品之间有4-5min氧气空吹管路，减少由于上一个样品的少许残留对下一个样品结果的影响 | 云南驰宏资源综合利用有限公司 | 采纳 | 样品之间空吹4-5min，减少残留物质的影响。 |
| 6 | 分析结果计算  起草报告中计算公式硫的计算单元有误，应为32.06\*1/2。 | 株洲冶炼集团股份有限公司/北矿检测技术有限公司 | 采纳 | 已将硫的计算单元更改为16.03，同时碘酸钾标准滴定溶液浓度为0.08mol/L。 |
| 7 | 通过参照GB/T8151.2-2012方法，试料在高温氧气流中燃烧，使其分解生成二氧化硫，以过氧化氢吸收液吸收并氧化成硫酸，以甲基红-次甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定效果较好，数据精密度好，建议采用该方法进行分析检测。 | 北矿检测技术有限公司/深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 | 待讨论 | 因为北矿检测技术有限公司与深圳市中金岭南有色金属股份有限公司用本方法做的结果与参照国标GB/T8151.2-2012方法中改变标准液和吸收液后结果吻合度不好，虽然我们通过两种试验方法比对试验结果吻合。但是还是有一定争议，通过本次会议各位专家发表意见，是否把标准溶液和吸收液参照GB/T8151.2-2012方法改进，吸收装置不变。我们建议采用本方法的理由如下:1、 GB/T8151.2-2012方法的适用范围20%～40%，高硫渣中含硫超过40%；2、锌精矿中硫多以化合物存在，高硫渣中硫多以单质硫形式存在，存在方式不同；  3、GB/T8151.2-2012方法不适用含碳量高的，我们生产过程中会产生高碳样品。 |

标准项目负责起草单位：呼伦贝尔驰宏矿业有限公司 。

说明（1）发送《征求意见稿》11份；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：11个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：5个；

（4）没有回函的单位数：0个。