

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

钨精矿化学分析方法

第4部分：硫含量的测定

高频感应红外吸收法和燃烧－碘量法

Chemical analysis methods for tungsten concentrates —

Part 4：Determination of sulfur content —

High frequcncy-infrared absorption method

and Direct combustion-iodometric method

（讨论稿）

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.99

CCS H 14

C

GB/T 6150.4-202X

代替GB/T 6150.4-2008

**国家标准化管理委员会**

**国家市场监督管理总局**

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。

本文件是GB/T 6150《钨精矿化学分析方法》的第4部分。GB/T 6150已经发布了以下部分：

——第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法；

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：硫含量的测定 高频感应红外吸收法和燃烧－碘量法；

——钙量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：湿存水量的测定 重量法；

——钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法；

——第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——锌量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第12部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝分光光度法和重量法；

——第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC－Ag分光光度法；

——锰量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第15部分：铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——铁量的测定 磺基水杨酸分光光度法；

——第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法；

——第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

本文件代替GB/T 6150.4－2008《钨精矿化学分析方法 硫量的测定 高频红外吸收法》，与GB/T 6150.4－2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了方法一测定范围，测定范围由0.10%～2.00%更改为0.10%～4.00%（见第1章，2008年版的第一章）；

b）增加了“规范性引用文件”（见第2章）；

c）增加了“术语和定义”（见第3章）；

d）增加了燃烧-碘量法（见第5章）；

e）修改了方法一试料和助熔剂的称样量（见4.5.1、4.5.5，2008年版的6.1、6.5.1）；

f）将允许差更改为再现性（见4.7.3、5.7.3，2008年版的7.2）；

g）增加了试验报告条款（见第6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。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司、

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——1985年首次发布为GB/T 6150.5－1985，2008年第一次修订为GB/T 6150.4－2008；

——本次为第二次修订。

引  言

钨精矿是一种重要的战略资源，以其作为重要工业原料生产的钨及钨合金，由于具有高熔点、高比重、高硬度的特点，广泛应用于机械加工、冶金、采矿、电子电讯、建筑工业、兵器工业、航空航天等领域。GB/T 6150旨在通过实验研究建立一套完整、切实可行、且适应于钨精矿产品生产和贸易需求的化学成分分析的方法标准。限于文件篇幅、使用需求、适用范围以及各分析方法之间的技术独立性等方面原因，GB/T 6150拟由20个部分组成：

——第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法；

——第2部分：锡含量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第3部分：磷含量的测定 磷钼黄分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：硫含量的测定 高频-红外吸收法和燃烧－碘量法；

——第5部分：钙含量的测定 EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：湿存水含量的测定 重量法；

——第7部分：钽铌量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法；

——第8部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第9部分：铜含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第10部分：铅含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——第11部分：锌含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第12部分：二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和重量法；

——第13部分：砷含量的测定 原子荧光光谱法和DDTC－Ag分光光度法；

——第14部分：锰含量的测定 硫酸亚铁铵容量法和火焰原子吸收光谱法；

——第15部分：铋含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和火焰原子吸收光谱法；

——第16部分：铁含量的测定 磺基水杨酸分光光度法；

——第17部分：锑含量的测定 原子荧光光谱法；

——第18部分：钡含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第19部分：氟含量的测定 离子选择电极法；

——第20部分：汞含量的测定 分光光度法。

钨精矿化学分析方法系列标准化文件主要依据钨精矿产品标准中技术指标而起草。自1985年以来，先后发布了2个版本的GB/T 6150。GB/T 6150.4－2008发布实施已十余年，期间其适用的产品标准已于2015年进行了一次修订（YS/T 231－2015），各项技术指标都有了新的变化，钨行业上下游客户对产品检测也有了新的要求，分析检测技术也有了发展和进步，国家对各行业的环保也有了进一步的严格要求。鉴于此，确有必要对GB/T 6150.4－2008进行修订，确保标准适应行业变化和市场需求。

本文件进一步提高了标准的适用性，在提升钨精矿产品质量、促进其生产、贸易及扩大应用需求方面具有重要意义。

钨精矿化学分析方法

第4部分：硫含量的测定

高频感应红外吸收法和燃烧－碘量法

1. 范围

本文件规定了钨精矿中硫含量的测定方法。

本文件适用于钨精矿中硫含量的测定，包含两个方法，方法一：高频感应红外吸收法，测定范围（质量分数）：0.10%～4.00%；方法二：燃烧－碘量法，测定范围（质量分数）：1.00%～10.00%。测定范围重叠部分以方法二为仲裁方法。

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

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

1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

1. 方法一：高频感应红外吸收法

4.1　方法提要

试料在助熔剂存在下，于高频感应炉中通入氧气，使试料中的硫在高温熔融环境下燃烧转变成二氧化硫，导入红外检测器后信号经计算机处理测得试样中硫含量。

4.2　试剂或材料

4.2.1　纯铁助熔剂：C≤0.0005%，S≤0.0005%。

4.2.2　锡助熔剂：C≤0.0008%，S≤0.0005%。

4.2.3　钨助熔剂：C≤0.0003%，S≤0.0003%。

4.2.4　碳硫专用坩埚：使用前置于1 000 ℃马弗炉中灼烧4 h，自然冷却至室温后取出并置于干燥器中备用。

4.2.5　硫标准物质（或标准样品）：硫含量与待测样品相近的国家级标准物质。

4.2.6　氧气：纯度（或体积分数）不小于99.5%。

4.2.7　无水过氯酸镁。

4.2.8　烧碱石棉。

4.3　仪器设备

4.3.1　高频红外碳硫仪：检测器灵敏度0.000 1%；

注1：进行分析前，应先燃烧几个硫含量与待测试料含量接近的同类型样品，最大限度地降低气路中粉尘对试料所释放的二氧化碳的吸附。

注2：应及时清洁过滤器、燃烧室和气路中的粉尘，减少粉尘对测定结果的影响。

4.3.2　电子天平：分度值0.000 1 g；

4.4　样品

4.4.1　样品粒度小于0.074 mm。

4.4.2　样品预先在105 ℃～110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

4.5　试验步骤

4.5.1　试料

按照表1称取试料(4.4)，精确至0.000 1 g。

表1　试料称取量

|  |  |
| --- | --- |
| 含量（质量分数）/% | 试料量/g |
| 0.10～1.00 | 0.20 |
| >1.00～2.00 | 0.15 |
| >2.00～4.00 | 0.10 |

4.5.2　平行试验

称取两份试料（4.5.1）平行进行两次测定，取其平均值。

4.5.3　空白试验

随同试料进行2～3次空白试验，得到的空白值存储于计算机中。

4.5.4　工作曲线的校正

按操作方法（4.5.5）并采取仪器中自带的工作曲线对试料（4.5.1）进行粗略测试，再根据测试结果选取与试料（4.5.1）含量范围接近的硫标准样品（4.2.4），单点或多点校正工作曲线，单点校正样品至少重复测定3次。标准样品的测定值不应超出认定值的不确定度范围，否则需重新校正工作曲线。

4.5.5　测定

将0.3 g纯铁助熔剂（4.2.1）置于坩埚（4.2.4）底部，依次加入0.1 g～0.2 g试料（4.5.1）、0.1 g锡助熔剂（4.2.2）、1.5 g钨助熔剂（4.2.3），于高频红外碳硫仪上进行平行测定2次，两份测定值的差值不大于表2中相应重复性限时，取其平均值，否则重新测定。若仪器未自动显示分析结果，按式（1）进行结果计算。

4.6　试验数据处理

硫含量以硫的质量分数*w*S计，按公式（1）计算：

…………………………………………(1)

式中：

*w*1——测定空白试验硫含量，单位为百分数（％）；

*w*2——测定试料硫含量，单位为百分数％；

*k*——助熔剂与试料的质量比。

计算结果保留小数点后两位有效数字，按GB/T 8170的规定修约。

4.7　精密度

4.7.1　精密度原始数据及统计分析

高频感应红外吸收法的精密度数据是在2022年由10家实验室针对5个不同硫含量水平样品进行共同试验确定的，数据统计按照GB/T 6379.2进行。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定11次，测定的原始数据见附录A。

4.7.2　重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在表2给出的平均值的范围内，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或外延法求得。

表2 重复性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*S/% |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |

4.7.3　再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的测定值，在表3给出的平均值的范围内，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或外延法求得。

表3　再现性限（方法一）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*S/% |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |

1. 方法二：燃烧－碘量法

5.1　方法提要

试料在助熔剂存在下，于氧气流中在1 250 ℃～1 300 ℃高温炉中加热燃烧，使硫转化为二氧化硫气体，经淀粉盐酸溶液吸收，以碘标准溶液滴定。

5.2　试剂或材料

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.2.1　钨锡助熔剂：C≤0.0008%，S≤0.0005%。

5.2.2　硫标准物质：预先在80 ℃干燥2 h，置于干燥器中冷却至室温。

5.2.3　瓷舟：88 mm，于1 000 ℃灼烧1 h，置于干燥器中冷却至室温备用。

5.2.4　盐酸：ρ=1.19 g/mL。

5.2.5　吸收液：称取0.4 g可溶性淀粉，用少许水调成糊状，加入100 mL沸水，搅匀，煮沸2 min使溶液透明，冷却，加3 mL盐酸（5.2.4），用水稀释至1 000 mL，混匀。

5.2.6　碘标准滴定溶液[*c*（1/2I2）=0.010 mol/L]：

5.2.6.1　配置：称取2.538 0 g碘，12.5 g碘化钾溶于300 mL水中，用玻璃纤维漏斗过滤后，用水稀释至1 000 mL，混匀。

5.2.6.2　标定：称取与分析试样组成及硫含量相近的硫标准物质（5.2.2），精确至0.000 1 g，置于瓷舟（5.2.3）中，按5.5.4.1～5.5.4.3操作。平行标定3份，其极差值不大于3.0×10-4 mol/L时，取其平均值，否则重新标定。

按式（2）计算碘标准滴定溶液的实际浓度：

…………………………………………(2)

式中：

*c*——碘（1/2I2）标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*0 ——称取硫标准物质质量，单位为克（g）；

*w*1S——硫标准物质中硫的质量分数，单位为百分数（％）；

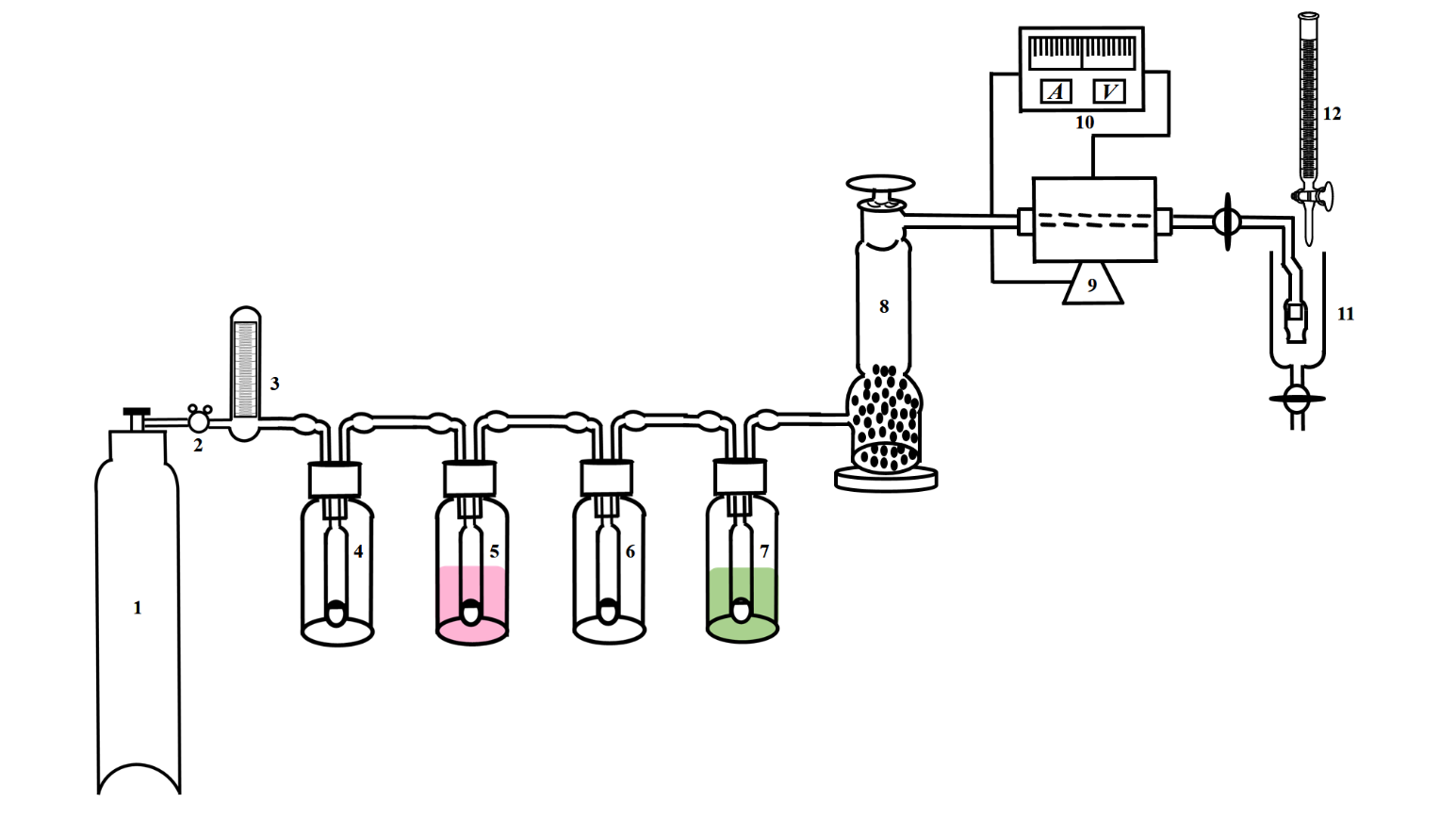
*v*1 ——滴定硫标准物质所消耗的碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*v*0 ——滴定空白试验溶液所消耗的碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

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

5.3　仪器设备

5.3.1　定硫装置，见图1。



标引序号说明：

1 ——氧气瓶；

2 ——减压阀；

3 ——流量计；

4 ——缓冲瓶；

5 ——50 g/L高锰酸钾溶液；

6 ——缓冲瓶；

7 ——浓硫酸；

8 ——无水氯化钙或变色硅胶；

9 ——管式燃烧炉；

10——温度控制器；

11——吸收管；

12——滴定管。

图1 定硫装置示意图

5.4　样品

5.4.1　样品粒度小于0.074 mm。

5.4.2　样品预先在105 ℃～110 ℃烘2 h，置于干燥器中冷却至室温。

5.5　试验步骤

5.5.1　试料

按表4称取试料（5.4），精确至0.000 1 g。

表4 试料称取量

|  |  |
| --- | --- |
| 硫的质量分数/% | 试料量/g |
| 1.00～3.00 | 0.50 |
| >3.00～7.00 | 0.25 |
| >7.00～10.00 | 0.10 |

5.5.2　平行测定

称取两份试料（5.5.1）平行进行两次测定，取其平均值。

5.5.3　空白试验

随同试料进行空白试验。

5.5.4　测定

5.5.4.1　按图1所示安装好定硫装置，将管式燃烧炉升温至1 250 ℃～1 300 ℃，通入氧气检查装置气密性，确定无漏气后加入80 mL吸收液（5.2.5）于吸收管中，通入氧气，滴加碘标准滴定溶液（5.2.6）至吸收液呈淡蓝色后关闭氧气。

5.5.4.2　称取试料（5.5.1），均匀置于瓷舟（5.2.3）中，表面覆盖0.10 g～0.20 g的钨锡助熔剂（5.2.1）。将瓷舟（5.2.3）迅速送至燃烧管的中央并塞好燃烧管的橡胶塞，通入氧气。

5.5.4.3　滴加碘标准滴定溶液（5.2.6），滴加速度应使燃烧的全部过程中吸收液的蓝色保持不褪，当吸收液的蓝色消褪减慢时，滴加碘标准滴定溶液（5.2.6）速度应随之减慢，待吸收液颜色保持与燃烧前的淡蓝色（5.5.4.1）一致，并保持约1 min颜色不变即为滴定终点。

5.6　试验数据处理

硫含量以硫的质量分数*w*S计，按式（3）计算：

…………………………………………(3)

式中：

*c*——碘（1/2I2）标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*——称取试料质量，单位为克（g）；

*v*3 ——滴定试料所消耗的碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*v*2 ——滴定空白试验溶液所消耗碘标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

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

5.7 精密度

5.7.1　精密度原始数据及统计分析

燃烧－碘量法的精密度数据是在2022年由10家实验室针对5个不同硫含量水平样品进行共同试验确定的，数据统计按照GB/T 6379.2进行。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定11次。测定的原始数据见附录A。

5.7.2　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，在表5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5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 重复性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*S/% |  |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |  |

5.7.3　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，在表6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6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性限（方法二）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*S/% |  |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |  |

1. 试验报告

试验报告应包括以下内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——所使用的方法；

——分析结果及其表示；

——观测到的异常现象；

——试验日期。

附 录 A

（资料性）

精密度试验原始数据

A.1 高频感应红外吸收法精密度数据是在2022-202年由10家实验室对硫含量的5个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据见表A.1。

表A.1 精密度试验原始数据（方法一）

| 实验室 | 测定数 | *W*S*/%，（n=11）* | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 1 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 2 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 3 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |

表A.1 精密度试验原始数据（方法一）(续)

| 实验室 | 测定数 | *W*S*/%，（n=11）* | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 3 | 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 4 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 5 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 6 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 7 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |

表A.1 精密度试验原始数据（方法一）(续)

| 实验室 | 测定数 | *W*S*/%，（n=11）* | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 |
| 7 | 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 8 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 9 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 10 | 1 |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |  |
| 8 |  |  |  |  |  |
| 9 |  |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |

A.2 燃烧-碘量法精密度数据是在2020-2021年由10家实验室对硫含量的5个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硫含量在重复性条件下独立测定11次。测量的原始数据见表A.2。

表A.2 精密度试验原始数据（方法二）

表A.2 精密度试验原始数据（方法二）（续）