**国 家 标 准**

**《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》修订（讨论稿）**

**编制说明**

**赣州有色冶金研究所有限公司**

**二〇二二年五月**

**国家标准《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》修订（讨论稿）**

**编制说明**

一、工作简况

（一）任务来源

根据2021年7月21日国家标准化管理委员会《关于下达2021年推荐性国家标准修订计划及相关外文版计划的通知》（国标委发【2021】19号）的要求，国家标准《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》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目计划编号：20211911-T-610，由赣州有色冶金研究所（2021年更名为赣州有色冶金研究所有限公司）负责起草，项目周期18个月。

表1 国家标准《钨精矿化学分析方法 第4部分：硫含量的测定》任务落实情况

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **项目计划编号** | **项目计划名称** | **起草单位** | **第一验证单位** | **第二验证单位** |
| 20211911-T-610 | 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 | 赣州有色冶金研究所有限公司 | 1.中国有色桂林矿产地质研究院有限公司  2.西安汉唐分析检测有限公司 | 1.深圳市中金岭南有色金属股份有限公司  2.赣州华兴钨制品有限公司  3.崇义章源钨业股份有限公司  4.湖南柿竹园有色金属有限责任公司  5.福建紫金矿冶测试技术有限公司  6.北矿检测技术有限公司  7.郴州市产商品质量监督检验所 |

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1.主要参加单位情况

本文件起草单位：赣州有色冶金研究所有限公司，中国有色桂林矿产地质研究院有限公司，西安汉唐分析检测有限公司，深圳市中金岭南有色金属股份有限公司，赣州华兴钨制品有限公司，崇义章源钨业股份有限公司，湖南柿竹园有色金属有限责任公司，福建紫金矿冶测试技术有限公司，北矿检测技术有限公司，郴州市产商品质量监督检验所。

赣州有色冶金研究所有限公司是本项目负责起草单位，公司前身赣研所正式成立于1952年，是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州有色冶金研究所在标准修订过程中，负责提出标准修订的试验方案、试验报告，负责统一样品的制备与发放，汇总精密度数据，并进行数据处理，随后与其他标准参加单位共同形成标准征求意见稿，进行广泛的意见征集，并负责在标准预审会、审定会上进行项目介绍与答辩，最终形成报批稿，协助有色标准化技术委员会秘书处完成标准的报批工作。

中国有色桂林矿产地质研究院有限公司…简介。

西安汉唐分析检测有限公司…简介。

深圳市中金岭南有色金属股份有限公司…简介。

赣州华兴钨制品有限公司…简介。

崇义章源钨业股份有限公司…简介。

湖南柿竹园有色金属有限责任公司…简介。

福建紫金矿冶测试技术有限公司…简介。

北矿检测技术有限公司…简介。

郴州市产商品质量监督检验所…简介。

标准起草单位赣州有色冶金研究所有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，到一些有代表性的钨产业相关企业进行调研钨精矿产品标准相关指标的变化、检测及应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告草案和标准文本草案。

详细验证单位见表1，第一验证单位在标准修订过程中积极配合起草单位进行试验验证工作，对研究报告中的各项试验参数进行了验证，提供试验样品的精密度数据，对标准文本提出意见；第二验证单位在标准修订过程中，对标准的编制提供有力的支撑。

本标准统一验证样品共计10个统一样，包含白钨精矿、黑钨精矿、混合钨精矿3个类别，样品来自湖南、江西、广西等典型钨矿。由湖南柿竹园有色金属有限责任公司、江西漂塘钨业有限公司、江西铁山垅钨矿有限公司等公司提供。

2.主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表2。

表2 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| **起草人** | **工作职责** |
| 罗燕生、石象 | 全面负责方法的起草，各阶段试验和数据处理，标准文本、编制说明的编写及组织协调。 |
| 陈涛、刘鸿 | 提供设计实验方案及撰写研究报告相关部分的指导，组织协调。 |
| 张文星、黎英 | 两人协助完成统一样品制备，标准文本修改，意见汇总，沟通联络。 |
|  | 作为一验，对方法的条件实验进行验证，并完成精密度数据。 |
|  | 作为二验，提供方法的精密度数据。 |

（三）主要工作过程

1.预研阶段

近年来随着原生钨精矿产量的减少，各类钨伴生矿及硬质钨合金废料回收形成的钨精矿以及人工合成钨精矿等类别产量的增多，市场上应用、交易的钨精矿成分有了较大变化。因此最新的钨精矿产品标准YS/T 231－2015，对钨精矿的化学成分做了比较大的调整。其中硫含量指标在黑钨精矿、白钨精矿、混合钨精矿等各类别和各级品级产品中都有了较大的调整，例如特级黑钨精矿从原产品标准的0.4%调整至0.7%，五级白钨精矿从1.2%调整为4.5%。现行国家标准 GB/T 6150.4－2008《钨精矿化学分析方法 硫量的测定 高频感应红外吸收法》，其测定范围为0.1%～2.0%，从2008年发布至今已实施十余年，对钨精矿行业起到了积极的作用，但其测定范围等已不能完全适应现行产品标准。标准起草单位通过对各钨矿企业进行充分的调研等，形成了标准草案和修订项目建议书。

2.立项阶段

2019年10月7日，赣州有色冶金研究所有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会提交了国家标准《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》修订项目建议书、标准草案及标准立项可研报告等材料，全体委员会议论证结论为同意该国家标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报国标委，并挂网向社会公开征求意见。

3**.**起草阶段

2021年7月21日，国家标准化管理委员会下达了修订《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》国家标准的任务（国标委发【2021】19号），计划号20211911－T－610。

2021年10月25日－2021年10月28日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委组织召开了《钨精矿化学分析方法 第1部分：三氧化钨含量的测定 钨酸铵灼烧重量法》等共8个部分的国家标准修订任务落实会，会议确定由赣州有色冶金研究所负责起草《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》，计划完成时间周期为18个月，并同时确定参与起草单位、统一样品提供单位和时间节点事项。

2021年12月－2022年2月，赣州有色冶金研究所有限公司成立《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》标准编制小组，确定项目负责人和项目进度计划安排。

2022年3月收集好合适的试验样品，每个方法各5个不同梯度的统一样。

2022年4－5月进行方法试验并于5月底完成所有试验工作。

2022年6月，将试验样品和试验报告寄给有关验证单位，进行方法的验证试验和讨论稿征求意见工作。

二、标准编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

（一）规范性原则：本标准是根据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》、GB/T 20001.4－2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》和GB/T 6379.2－2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编写的；

（二）先进性：本次修订的标准重复考虑最新的钨精矿产品标准和市场行业需求，适应钨产业的发展，对国内钨精矿相关行业的技术进步产生积极的促进作用。

（三）适用性：本标准以满足我国钨精矿实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求。标准方法为经典的化学分析方法，具有良好的操作性和适用性。

（四）考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要内容、确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准的主要内容、确定的依据

本标准为修订标准，GB/T 6150.4－2008《钨精矿化学分析方法 硫量的测定 高频感应红外吸收法》从2009年发布至今已运行超过10年，对钨精矿行业起到了积极的作用，2015年修订的产品标准YS/T 231－2015《钨精矿》将硫列入技术指标，硫含量扩大至4.5%。原标准方法采用高频感应红外吸收法，测定范围为0.10%～2.0%。此次立项目的：保持原国标红外吸收法并扩大方法测定范围，由原来的0.10%～2.0%扩大至0.10%～4.00%；增加起草燃烧－碘量法测定钨精矿中硫含量，起草的方法既能扩大测定范围，也可以提高方法适用性。原方法和拟新增检测方法都简单、快捷和准确度高，能满足钨精矿产品硫含量检测要求，并可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，将是理想的测定钨精矿中硫的化学分析方法。

本标准考虑方法的适用性，依据方法的测定范围，包含两个方法，分别如下：

**方法1：高频感应红外吸收法**

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料中硫含量。测定范围（质量分数）：0. 10%～4.00%。

**方法2：燃烧－碘量法**

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。测定范围（质量分数）：1.00%～10.00%。

（二）主要试验和验证情况分析

1方法1：高频感应红外吸收法

1.1助熔剂种类的选择及其用量试验

为验证助熔剂种类和用量对钨精矿中硫释放曲线和硫测定值的稳定性，设计纯铁助熔剂的加入量分别为0 g、0.3 g、0.6 g，钨助熔剂的加入量分别为1.0 g、1.5 g、2.0 g，锡助熔剂加入量分别为0 g、0.1 g、0.3 g，采用正交实验探究助熔剂种类的选择及其最佳用量。具体试验结果见表2。

表2 助熔剂种类的选择及其用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验号 | 纯铁/g | 锡粒/g | 钨粒/g | 硫测定值/％ |
| 1 | 0.6 | 0.1 | 1.0 | 0.247、0.247、0.258 |
| 2 | 0.3 | 0.3 | 1.0 | 0.258、0.250、0.247 |
| 3 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.247、0.245、0.242 |
| 4 | 0.3 | 0.1 | 1.5 | 0.249、0.249、0.248 |
| 5 | 0.0 | 0.3 | 1.5 | 0.248、0.246、0.257 |
| 6 | 0.6 | 0.0 | 1.5 | 0.241、0.239、0.247 |
| 7 | 0.0 | 0.1 | 2.0 | 0.245、0.241、0.240 |
| 8 | 0.6 | 0.3 | 2.0 | 0.236、0.248、0.243 |
| 9 | 0.3 | 0.0 | 2.0 | 0.238、0.237、0.242 |

按表2中试验1的助熔剂加入量，称取0.2 g钨精矿标准物质GSB 04－3544－2019（*W*S = 0.25％）至少测试两次并单点校正工作曲线，分别进行表1中所列的9种助熔剂加入量试验。观察燃烧后状态发现其中试验3、5、6、7、9熔体不光滑且燃烧不完全，1、2、8产生的粉尘较多，2、5、6、9有少量飞溅；通过每组试验各3次硫的测定值，可知试验4的值相对更稳定准确，且重复性也更好。综上考虑，选取试验4即0.3 g纯铁助熔剂，0.1 g锡助熔剂，1.5 g钨助熔剂作为助熔剂的最佳加入配比。

1.2加入助熔剂和试样顺序试验

为验证助熔剂和试样加入顺序对钨精矿中硫测定值的稳定性，选取钨精矿标准物质GSB 04－3544－2019（*W*S = 0.25％）单点校正工作曲线，称取0.3 g纯铁助熔剂，0.1 g锡助熔剂，1.5 g钨助熔剂，0.2 g试样，改变纯铁、钨锡、试样的加入顺序，试验方案和硫含量测定结果列于表3。结果表明采取纯铁-试样-钨锡的加入方式测试得到的硫含量值更准确，重复性更好，故确定纯铁-试样-钨锡的顺序为最佳加入方式。

表3 加入助熔剂和试样顺序试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试验号 | 1 | 2 | 3 | (硫测定值/％) |
| 1 | 钨锡 | 纯铁 | 试样 | 0.267、0.259、0.263 |
| 2 | 钨锡 | 试样 | 纯铁 | 0.265、0.252、0.257 |
| 3 | 纯铁 | 钨锡 | 试样 | 0.258、0.261、0.264 |
| 4 | 纯铁 | 试样 | 钨锡 | 0.249、0.250、0.250 |
| 5 | 试样 | 纯铁 | 钨锡 | 0.259、0.258、0.260 |
| 6 | 试样 | 钨锡 | 纯铁 | 0.255、0.257、0.261 |

1.3称样量试验

为验证试样称样量对钨精矿中硫测定值的稳定性，依次称取0.3 g纯铁助熔剂、0.10 g～0.30 g钨精矿标准物质GSB 04－3542－2019（*W*S = 0.72％）、0.1 g锡助熔剂、1.5 g钨助熔剂，单点校正好工作曲线，再按同样方法测试钨精矿样品2#（试样称样量与校正工作曲线的标准物质称样量一致），测试具体结果见表4。

表4 称样量试验

| 称样量/g | 校正标样值/% | 试样测试值/% |
| --- | --- | --- |
| 0.10 | 0.722 | 0.608 |
| 0.15 | 0.721 | 0.604 |
| 0.20 | 0.723 | 0.606 |
| 0.25 | 0.726 | 0.605 |
| 0.30 | 0.722 | 0.600 |

结果表明当称样量在0.10 g～0.30 g时，试样的测试值相对较稳定。考虑到称样量过大容易产生较多粉尘从而更易吸附二氧化硫，且高硫含量试样若称样量过大会使得二氧化硫信号强度大幅度增高，二氧化硫释放不完全；称样量过小则会导致测试值的不稳定性增加，造成较大误差。综上所述，确定试样的最终称样量列于表5。

表5 称样量

| 硫含量/% | 试样量/g |
| --- | --- |
| 0.10～1.00 | 0.20 |
| >1.00～2.00 | 0.15 |
| >2.00～4.00 | 0.10 |

1.4检出限和检测下限试验

按试验方法，仪器不扣除空白时采用GSB 04－3543－2019（*W*S = 0.21％）校正工作曲线，往坩埚内加入0.3 g纯铁、0.1 g锡助熔剂、1.5 g钨助熔剂，于仪器上手动输入样重0.20 g，测试得到的硫含量即为坩埚和助熔剂的硫空白值，具体数据列于表6。结果经计算得到硫空白值的标准偏差分别为0.000 076%。以3倍空白值的标准偏差作为检出限，以10倍空白值的标准偏差作为检测下限，故硫的检出限为0.000 228%，检测下限为0.000 76%。

表6 检出限和检测下限试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白测定值/% | 平均值/% | 标准偏差/% | 检出限/% | 测定下限/% |
| 0.000303、0.000227、0.000192、0.000241、0.000215、0.000309、0.000422、0.000217、0.000402、0.000328、0.000277 | 0.000285 | 0.000076 | 0.000228 | 0.00076 |

1.5精密度试验

按试验方法，用硫含量与试样接近的国家标准物质GSB 04－3543－2019（*W*S = 0.21％）、GSB 04－3542－2019（*W*S = 0.72％）、GSB 04－3547－2019（*W*S = 1.24％）、GBW 07147（*W*S = 3.78％）校正工作曲线。称取5个不同硫含量的钨精矿试样1#－5#（1#和3#为黑钨，2#为白钨，4#和5#为混合钨），5个样品分别测试11次，试验结果见表7。

表7 精密度试验

| 测定数 | *W*S/% | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 1 | 0.137 | 0.614 | 1.491 | 2.926 | 3.897 |
| 2 | 0.132 | 0.608 | 1.435 | 2.909 | 3.907 |
| 3 | 0.136 | 0.606 | 1.442 | 2.941 | 3.898 |
| 4 | 0.137 | 0.609 | 1.456 | 2.950 | 3.909 |
| 5 | 0.135 | 0.606 | 1.421 | 2.868 | 3.856 |
| 6 | 0.132 | 0.610 | 1.431 | 2.933 | 3.901 |
| 7 | 0.137 | 0.605 | 1.450 | 2.882 | 3.909 |
| 8 | 0.136 | 0.605 | 1.454 | 2.949 | 3.872 |
| 9 | 0.135 | 0.607 | 1.452 | 2.958 | 3.941 |
| 10 | 0.136 | 0.609 | 1.463 | 2.917 | 3.848 |
| 11 | 0.135 | 0.610 | 1.459 | 2.898 | 3.935 |
| 平均值（%） | 0.135 | 0.608 | 1.450 | 2.921 | 3.898 |
| SD（%） | 0.00179 | 0.00270 | 0.0186 | 0.0293 | 0.0291 |
| RSD（%） | 1.326 | 0.444 | 1.286 | 1.003 | 0.748 |

1.6加标回收试验

预先往坩埚内加入0.3 g纯铁助熔剂，按表8所示称取钨精矿试样1#－5#和硫标准物质，试样重量记为*m*1，试样硫含量为*W*1；国家标准物质重量记为*m*2，硫含量为*W*2；最后加入0.1 g锡助熔剂、1.5 g钨助熔剂，于高频红外碳硫仪上测试得到硫含量为*W*S，通过式（1）计算得到各回收率见表8。试样1#－5#的加标回收率为100.47%～113.43%，表明本检测方法具有较好的准确性。

…………………………(1)

表8 加标回收试验

| 试样编号 | 试样重量*m*1/g | 试样硫含量*W*1/% | 标物重量*m*2/g | 标物硫含量*W*2/% | 测试硫含量*W*S/% | 回收率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1# | 0.1086 | 0.135 | 0.0908 | 0.21 | 0.170 | 100.89 |
| 2# | 0.1100 | 0.608 | 0.0902 | 0.72 | 0.660 | 100.47 |
| 3# | 0.0891 | 1.450 | 0.0631 | 1.24 | 1.432 | 113.43 |
| 4# | 0.0533 | 2.921 | 0.0487 | 3.78 | 3.452 | 106.70 |
| 5# | 0.0519 | 3.898 | 0.0510 | 3.78 | 3.949 | 105.84 |

2方法2：燃烧－碘量法

2.1燃烧温度和时间选择试验

按测定方法，改变管式炉的燃烧温度和燃烧时间，设计温度为1 200 ℃、1 250 ℃、1 300 ℃、1 350 ℃，并通过观察燃烧时滴定现象，考察不同温度和时间对钨精矿标准物质GSB 04－3547－2019（*W*S = 1.24％）中硫含量测定的影响。测定结果列于表9。结果表明燃烧温度在高于1250 ℃时，硫燃烧较充分；燃烧时间在3 min～5 min，燃烧趋于稳定。本方法选择燃烧温度为1 250 ℃～1 300 ℃，燃烧时间为3 min～5 min。

表9 燃烧温度和时间选择试验

| 温度/℃ | *W*S/% | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 min | 2 min | 3 min | 4 min | 5 min | 7 min | 10 min |
| 1200 | 1.022 | 1.151 | 1.164 | 1.164 | 1.179 | 1.179 | 1.179 |
| 1250 | 1.122 | 1.181 | 1.224 | 1.264 | 1.275 | 1.275 | 1.275 |
| 1300 | 1.082 | 1.161 | 1.204 | 1.219 | 1.219 | 1.219 | 1.219 |
| 1350 | 1.222 | 1.251 | 1.264 | 1.264 | 1.264 | 1.264 | 1.264 |

2.2助熔剂种类的选择及其用量试验

为验证助熔剂种类和用量对钨精矿中硫的释放和硫测定值的稳定性，选择钨锡、氧化铜、锡粒3种助熔剂并改变称样量，考察对钨精矿标准物质GSB 04－3547－2019（*W*S = 1.24％）中硫含量测定的影响。各助熔剂称样量和具体测试结果以及现象见表10。结果表明助熔剂称样量为0.1 g时，易导致燃烧不完全、硫测试值偏低；而助熔剂称样量过大超过0.5 g时，易造成管路粉尘增多进而堵塞管路，且会导致吸收液浑浊，造成硫测试值偏高。氧化铜作助熔剂时，硫的释放缓慢；锡粒作助熔剂时，更易发生飞溅。故本方法选择称取0.3 g钨锡助熔剂。

表10 助熔剂种类的选择及其用量试验

| 助熔剂 | *W*S/% | | | | | 实验现象 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 0.1 g | 0.2 g | 0.3 g | 0.5 g | 0.8 g |
| 钨锡 | 1.165 | 1.224 | 1.237 | 1.256 | 1.296 | 硫释放平缓，燃烧时间快 |
| 氧化铜 | 1.159 | 1.206 | 1.257 | 1.255 | 1.286 | 硫释放缓慢，燃烧时间长 |
| 锡粒 | 1.156 | 1.211 | 1.272 | 1.301 | 1.332 | 硫释放平缓，燃烧时间快 |

2.3滴定液浓度的选择和称样量试验

为确定碘标准滴定溶液的适宜浓度和称样量，改变碘标准滴定溶液浓度和称样量，记录碘标准滴定溶液滴定钨精矿标准物质GSB 04－3547－2019（*W*S = 1.24％）所消耗的体积数，具体测试结果列于表11。结果表明称样量小于0.3 g时，消耗体积数较少，易造成较大误差；为节约试剂成本、减少粉尘堵塞污染，本方法选取碘标准滴定溶液为0.02 mol/L，确定最终试样称样量列于表12。

表11 滴定液浓度的选择和称样量试验

| 称样量/g | 消耗体积/mL | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 0.01 mol/L | 0.02 mol/L | 0.03 mol/L | 0.04 mol/L |
| 0.10 | ±3 | ±1.5 | ±0.75 | ±0.4 |
| 0.20 | ±6 | ±3 | ±1.5 | ±0.75 |
| 0.30 | ±9 | ±6 | ±3 | ±1.5 |
| 0.40 | ±12 | ±9 | ±6 | ±3 |
| 0.50 | ±15 | ±12 | ±9 | ±6 |
| 0.60 | ±18 | ±15 | ±12 | ±9 |
| 0.70 | ±21 | ±18 | ±15 | ±12 |
| 0.80 | ±24 | ±21 | ±18 | ±15 |

表12 称样量

| 硫含量/% | 试样量/g |
| --- | --- |
| 1.00～3.00 | 0.50 |
| >3.00～7.00 | 0.25 |
| >7.00～10.00 | 0.10 |

2.4精密度试验

选取5个不同硫含量的钨精矿试样6#－10#（6#为白钨，8#为黑钨，7#、9#、10#为混合钨），按试验方法将5个样品分别测试11次，试验结果见表13。

表13 精密度试验

| 测定数 | *W*S/% | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 6# | 7# | 8# | 9# | 10# |
| 1 | 1.023 | 2.864 | 5.213 | 7.523 | 9.693 |
| 2 | 1.076 | 2.759 | 5.257 | 7.392 | 9.478 |
| 3 | 1.074 | 2.855 | 5.036 | 7.675 | 9.764 |
| 4 | 1.059 | 2.853 | 4.976 | 7.662 | 9.555 |
| 5 | 1.068 | 2.866 | 5.001 | 7.419 | 9.539 |
| 6 | 1.071 | 2.863 | 5.013 | 7.502 | 9.336 |
| 7 | 0.991 | 2.763 | 5.336 | 7.851 | 9.691 |
| 8 | 0.967 | 2.968 | 5.046 | 7.553 | 9.883 |
| 9 | 1.052 | 2.865 | 5.094 | 7.69 | 9.856 |
| 10 | 1.067 | 2.854 | 5.065 | 7.732 | 9.785 |
| 11 | 1.069 | 2.844 | 5.182 | 7.691 | 9.654 |
| 平均值（%） | 1.047 | 2.850 | 5.111 | 7.608 | 9.652 |
| SD（%） | 0.0371 | 0.0554 | 0.118 | 0.141 | 0.166 |
| RSD（%） | 3.469 | 1.948 | 2.280 | 1.836 | 1.724 |

2.5加标回收试验

按试验方法，称取钨精矿试样6#和硫标准物质GSB 04－3547－2019（*W*S = 1.24％），试样重量记为*m*1，试样硫含量为*W*1；国家标准物质重量记为*m*2，硫含量为*W*2，碘标准溶液滴定得到的硫含量记为*W*S。通过式（1）计算得到回收率见表14。试样6#的加标回收率为102.82%，表明本检测方法具有较好的准确性。

表14 加标回收试验

| 试样编号 | 试样重量*m*1/g | 试样硫含量*W*1/% | 标物重量*m*2/g | 标物硫含量*W*2/% | 测试硫含量*W*S/% | 回收率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 6# | 0.2502 | 1.047 | 0.2503 | 1.24 | 1.161 | 102.82 |

（三）精密度的确定依据

本标准精密度的确定依据国家标准《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》（GBT 6379.2－2004）规定的统计分析进行，各方法的具体统计分析见附录。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

本标准为国家标准《钨精矿化学分析方法 硫量的测定》的修订项目，修订后的分析方法，弥补了原标准的不足，提高了检测效率，有效拓宽了检测方法的范围，具有操作简单、测定结果精密度好、结果准确的优点，可进一步完善钨精矿化学分析方法的标准体系，促进钨行业发展，更好的服务于生产企业及市场贸易，为钨精矿产品市场更好的提供了技术支撑作用。

六、采用国际标准和国外先进标准的情况

经查，未发现相同类型的国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准和强制性国家标准无冲突。本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本标准为方法标准，不是通用性的安全规范或标准，仅是在涉及到的内容上引用相关的安全规范或标准作为本标准的规定，不属安全性标准。根据标准化法和有关规定，建议本标准的性质为推荐性国家标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本标准修订后增加了燃烧－碘量法，适用于钨精矿中硫含量的测定，实施日期自发布之日起6个月。建议相关生产和检测单位积极组织本标准的培训和宣贯，可向企业、公司和科研院校推荐本标准。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替GB/T 6150.4-2008《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》。

十二、其他应予说明的事项

无。

赣州有色冶金研究所有限公司项目编制组

二O二二年五月