硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定 高温红外吸收法

—编制说明（送审稿）

一、工作简况

1.1任务来源

根据工业和信息化部《关于印发2022年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函［2022］312号）的安排要求，《硫精矿化学分析方法有效硫含量的测定 高温红外吸收法》由云南驰宏锌锗股份有限公司负责起草，项目计划编号： 2022-1715T-YS，项目周期为24个月，项目计划完成年限为2024年12月。

1.2立项目的和意义

硫精矿是有色金属选矿产品，也是重要的化工原料，用于制造硫酸、化肥等。有效硫是评价硫精矿优劣等级的重要指标，YS/T 337-2021《硫精矿》产品标准中对硫精矿中有效硫含量有明确规定。近年，国内外原材料价格大幅上涨，在贸易结算的过程中，硫精矿中有效硫的含量直接参与定价，企业检测任务越加繁重，给生产企业以及相关分析单位的贸易活动以及技术交流带来了诸多困难。

随着社会经济的高速发展，绿色环保、便捷快速、准确有效的分析方法必将是大势所趋。目前，很多生产企业已经采用高温红外吸收法进行实验分析，但是没有相应的国家标准和行业标准作为仪器分析方法依据，同时在对与有效硫相关的现有标准的检索过程中，发现也没有适宜的相关仪器方法标准可以参照执行。这样的现状不利于硫精矿中有效硫含量的快速准确分析，也不利于生产流程中主要经济技术指标的提升。因而，对于硫精矿，迫切需要建立其有效硫含量的仪器分析标准，以弥补该领域的空白。

1.3主要参加单位和工作成员所作的工作

1.3.1主要参加单位情况

云南驰宏锌锗股份有限公司是一户以铅锌锗产业为主，集地质勘探、采矿、选矿、冶炼、化工、深加工、贸易和科研为一体的综合性矿业公司，成立于2000年，前身为“一·五”计划156个重点项目之一的会泽铅锌矿， 2004年A股上市。公司拥有专利1026件、制定标准67项，获国家科技进步二等奖2项，绿色矿山6个、绿色工厂4个，拥有国家级高新技术企业10户、驰宏锗业入选科改示范企业，粗铅、电锌产品被评为国家能效“领跑者”，先后被获评为“中央企业先进基层党组织、全国质量奖提名奖”等。

1.3.2主要工作成员所做的工作

本标准主要工作成员及工作职责见表1。

1. 本标准工作成员及工作职责

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 实验室 | 人员 | 分工 |
| 1 | 云南驰宏锌锗股份有限公司 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作。 |
| 2 | 彝良驰宏矿业有限公司 |  | 负责调研、负责全过程的标准编制、标准起草、协调工作。同时是方法的一验单位并负责提供样品。 |
| 3 | 昆明冶金研究院有限公司 |  | 方法的一验单位，按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论，协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。 |
| 4 | 云南黄金矿业集团贵金属检测  有限公司 |  | 方法的一验单位，按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论，协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。 |
| 5 | 深圳市中金岭南有色金属股份  有限公司 |  | 方法的一验单位，按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论，协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。同时负责提供样品。 |
| 6 | 云南华联锌铟股份有限公司 |  | 方法的一验单位，按照起草单位试验报告对主要参数进行验证并给出结论，协助起草单位完成标准报批稿的校核工作。 |
| 7 | 江西铜业铅锌金属有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。 |
| 8 | 铜陵有色金属集团控股有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。同时负责提供样品。 |
| 9 | 金川集团股份有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。同时负责提供样品。 |
| 10 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。 |
| 11 | 中国有色桂林矿产地质研究院  有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。 |
| 12 | 北矿检测技术有限公司 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。 |
| 13 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿 |  | 方法的二验单位，负责对样品进行测定，提供验证数据。 |

1.4 主要工作过程

1.4.1预研阶段

2020年10月-2021年9月,起草单位对《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》 的含量范围以及各企业所用方法以电话和信息咨询的方式进行了调研，确定了含量范围和初步方案，经过为期近一年的试验和生产实际应用，确定方案准确度高，精密度好，于是向全国有色金属标准化技术委员会提交了立项建议书。

1.4.2标准立项

2021年10月全国有色金属标准化技术委员会在常州召开项目论证，该项目的论证结论：迫切需要建立硫精矿中有效硫含量的仪器分析标准，以弥补该领域的空白。2022年，全国有色金属标准化技术委员会向工业和信息化部提出了立项申请，同年工业和信息化部下发（工信厅科函［2022］312号），项目计划编号： 2022-1715T-YS，项目周期为24个月，项目计划完成年限为2024年12月。

1.4.3起草阶段

2023年3月8日，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省湖州市召开了《高纯铅化学分析方法第1部分：银、镉、锰、铜、铋、铝、镍、锡、镁、锌和铁含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》等7项行业和团体标准任务落实会会议。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。样品由云南驰宏锌锗股份有限公司、彝良驰宏矿业有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、金川集团股份有限公司等单位提供样品。由云南驰宏锌锗股份有限公司负责制备、准备(包括均匀性、粒度等)，提供了7个水平试验样品。

云南驰宏锌锗股份有限公司在接到任务后，立即组织技术人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。在拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集后进行试验工作，包括燃烧温度、称样量等的研究，形成了标准文本、试验报告和编制说明的讨论稿。2023年5月将完成的试验报告发至各验证单位，各单位开始验证工作，在此期间起草单位根据各单位反馈情况，不断优化试验，最终形成了征求意见稿。

2024年3月19日在温州召开了有色行业标准《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》预审会，标准编制单位参加了预审会。根据与会专家和代表在会上提出的意见，补充了样品干燥温度和缩小燃烧温度温差的条件试验，详见补充试验报告。

1.4.4征求意见阶段

各验证单位开展验证工作后，一致认为此分析测定方法精密度好，准确度高，分析流程短，便于操作，容易掌握。同时对标准提出了如下意见，详细内容见表2。预审会各专家提出的意见处理情况详见表3。

表2 验证单位意见汇总处理表

| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 意见反馈 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 样品最优测试参数的选择需根据不同仪器而定。 | 铜陵有色金属集团控股有限公司检测研究中心 | 采纳 | 只对燃烧温度850℃、称样量0.05g做出要求，其余测试参数则根据仪器性能自主选择。 |
| 2 | 建议方法测定范围为：3.00%～81.00%。 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司 | 不采纳 | 该测定方法需要用硫精矿有证物质进行工作曲线的绘制及校准工作，目前硫精矿有证物质有效硫含量在17.2%5～47.24%之间，扩大测定范围无法保证测量的准确性。 |
| 3 | 建议删除7#样品，因为有效硫结果过高，若无准确的标样，会结果偏差大。 | 江西铜业铅锌金属有限公司 | 采纳 | 样品1#、7#测定结果超出了方法范围，且无准确的硫精矿有证物质进性校准验证，结果偏差大，故在后续的数据处理中，剔除这两个水平。 |
| 4 | 用普通瓷舟做硫精矿中的有效硫，测定结果不理想，要用高铝瓷舟检测的结果较稳定。 | 云南华联锌铟股份有限公司 | 不采纳 | 为个别实验室现象，建议重新试验验证。 |
| 5 | 此方法范围适用于10.00%～50.00%，验证样品1#、7#超出了该范围。 | 北矿检测技术股份有限公司 | 采纳 | 在后续的数据处理中，剔除这两个水平。 |

表3 预审会专家意见汇总处理表

| 序号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 意见反馈 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 105℃±5℃下干燥样品能否恒重做试验分析。 | 预审会 | 采纳 | 已做补充试验。 |
| 2 | 燃烧温度850℃补充缩小相邻点温差试验分析。 | 预审会 | 采纳 | 已做补充试验。 |

1.4.5审查阶段

1. 技术专家审查

2022年X月XX～XX日在XX省XX市，由全国有色金属标准化技术委员会主持，召开了《XXX》标准审定会，共有xx个单位的xx名专家（详见有色金属标准审定会专家签名表）参加了会议。

与会专家对 《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》标准的送审稿进行了认真审定，提出了xx条修改意见，编制小组会后按照专家的修改意见进行了修改，完善了《送审稿》及《送审稿编制说明》。

1. 委员审查

20xx年xx月xx日，全国有色金属标准化技术委员会在XX省XX市召开了全体委员会议。全国有色金属标准化技术委员会重金属分技术委员会（SAC/TC243/SC2）全体委员共计 66名，实际参与投票工作 XX名。会议经过认真的讨论，对《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》标准制修订程序、征求意见的过程以及技术内容的确定等多方面进行了仔细审查。与会XX名委员全体投票通过，同意该标准《送审稿》及和《送审稿编制说明》通过审查，无修改意见，表决通过率为100%。

1.4.6报批阶段

标准编制组对标准文本和编制说明进行完善，形成标准报批稿报送至全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）秘书处，上报至工业和信息化部审批、发布。

二、编制原则

本标准起草过程中遵循以下原则：

1. 规范性原则：本标准根据GB/T1.2-2020 《标准化工作导则 第2部分：以ISO/IEC标准化文件为基础的标准化文件起草规则》和GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写；
2. 先进性：本标准为新增，主要技术内容达到国内先进水平。
3. 适用性：本标准以满足我国硫精矿产品实际检测需求为原则，宜于应用，能够满足企业需求，对硫精矿生产企业的技术进步产生积极的促进作用。
4. 合规性：充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

三、标准主要技术内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

本标准根据GB/T6379.2-2004/ISO5725-2:1994测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）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 2460 硫铁矿和硫精矿 分析试样的采取及制备方法。GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

在标准的制定过程主要对以下几个方面进行了确认：冲洗时间、燃烧时间、采样延迟时间、燃烧温度、吹氧流量、称样量。通过采用硫精矿有证标准物质作为样品试验得到了实验方法的测量参数，测量数据的统计分析与讨论见附件1。精密度试验数据则是在2023年由12家实验室对6或7个不同水平有效硫含量的硫精矿样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的有效硫含量独立测定5~11次，测量的原始数据及统计见附件2。

四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

1. 预期达到的社会效益等情况
2. 项目的必要性阐述

根据《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函［2022］312号）的要求，贯彻落实《国家标准化发展纲要》 ，实现“提升标准技术水平、创新能力和国际化程度，建立健全满足产业高质量发展的新型标准体系”的目标。 《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》 为2022年第三批产业优化升级标准项目，第563项，所属领域：质量与可靠性提升。

GB/T2462国家标准采用的燃烧中和法是将试样在850℃空气流中燃烧，单体硫与硫化物中的硫转变为二氧化硫气体逸出，用过氧化氢溶液吸收并氧化成硫酸，以甲基红-亚甲基蓝为混合指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。该方法虽已应用多年，但过程需要用到盐酸、过氧化氢、氢氧化钠等化学试剂，且燃烧、吸收、滴定过程操作复杂，工作效率难以提升。《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》是将试料在850℃纯氧气流中燃烧，有效硫氧化生成SO2 逸出，通过载气进入红外光线检测器；根据被测气体吸收特定波长的红外线光能变化测出有效硫的含量。该标准的制定有助于生产企业快速有效的进行硫精矿产品结果检测判断，利于提高生产企业的产品质量控制，降低生产成本，提高国内企业的生产水平。

该标准绿色环保，快捷，可以作为国家标准的协同标准，用于贸易结算的执行标准，若产生仲裁，则以GB/T2462国家标准为依据。

1. 项目的可行性阐述

传统分析硫精矿中的有效硫的方法包括燃烧-中和法、燃烧-碘量法、重量法等。此类方法过程繁琐，影响因素多，分析精度低，分析速度缓慢，同时需要消耗多种化学试剂，测试中间需要更换试剂，不便于连续测样，因而不能适应化验大量样品的需求。

高温红外法吸收法是一种仪器分析法，利用红外光检测技术，将气体浓度变化检测到不同的电信号值传送到计算机，计算出试样有效硫的含量，该方法分析精度高，速度快，不需要任何的化学试剂，可以连续不间断分析测试，能够实现大批量样品分析，符合企业实际生产。目前，国内外已经有很多仪器厂家生产出该仪器，而很多生产企业已经采用红外吸收法进行实验分析，分析方法成熟，数据稳定可靠。

目前我国硫精矿中有效硫含量测定未发布仪器检测相应标准，此次增加高温红外吸收法，测定范围是10.00%～50.00%。选择最佳的仪器分析条件，选择快速正确的方法测定硫精矿中有效硫含量的测定。

通过国家标准网进行标准查新，硫精矿中有效硫含量测定采用GB/T 2462-1996《硫铁矿和硫精矿中有效硫含量的测定-燃烧中和法》、MT/T 802.1～802.4-1999《煤系硫铁矿及硫精矿中有效硫、全硫、硫酸盐硫、硫化铁硫、总碳量、砷含量的测定方法》进行检测分析，经过标准方法检索，并没有发现采用高温红外吸收法进行分析检测有效硫的标准。

经检索，发现相近标准有两个，为SN/T 3598-2013 《硫铁矿中硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法》 、SN/T 4363-2015《铜精矿中硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法》，虽然采用的都是红外吸收法，但是测定的是全硫，物质特性及仪器条件等方面存在差异不同，但可以借鉴其样品处理过程和设备参数调整等。

1. 标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

本标准充分考虑了目前国内硫精矿生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本标准颁布执行后，将在国内形成对硫精矿中有效硫成分的统一仪器分析测试标准，既可以提升企业的工作效率，又有利于各机构检测数据结果的结果互认，能够推动硫精矿产品的贸易交易。

1. 采用国际标准和国外先进标准的情况

本标准为国内新增方法。

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

【与现行标准的配套情况】

本标准符合现行法律、法规的要求，并与其他同类国家标准、国家J用标准、行业标准无冲突、重叠和不协调之处。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无。

九、作为强制性或推荐性国家标准的建议

本标准建议作为推荐性行业标准发布。

十、贯彻标准的要求和措施建议

无。

十一、废止现行有关标准的建议

无。

十二、其他主要内容的解释和其他需要说明的事项。

无。

《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》 编制组

2024年6月20日

**附件1**

**《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定 高温红外吸收法》**

**---试验报告**

1. 概要

本试验适用于硫精矿中有效硫含量的测定，测定范围：10.00%～50.00%。

1. 试验部分
2. 原理

试样在850 ℃纯氧气流中燃烧，有效硫氧化生成SO2 逸出，通过载气进入红外光线检测器。根据被测气体吸收特定波长的红外线光能变化测出有效硫的含量。

1. 试剂
   1. 高氯酸镁：无水。
   2. 氧气：纯度＞99.95%。
   3. 硫精矿有证标准物质。
2. 仪器、材料
   1. 高温红外碳硫仪。
   2. 陶瓷坩埚：具有精确的装配尺寸，适合于高温炉。使用前在不低于1300 ℃的马弗炉中灼烧4 h，冷却后保存在干燥器中。
   3. 马弗炉：最高使用温度不低于1400 ℃。
3. 样品

按照GB/T 2460进行取样和制样，试样粒度不大于0.075 mm，在105 ℃±5 ℃下干燥试样至恒重，置于干燥器中冷却至室温备用。

1. 分析步骤
   1. 试料

称取0.05g试料，精确至0.0001 g。

* 1. 测定次数

平行进行两次测定，取其平均值。

* 1. 仪器准备
     1. 测量试样前，检查调试仪器，保证仪器处于正常稳定的工作状态，确定最佳的分析条件。
     2. 做空白试验3次，取其平均值作为空白校正。
  2. 工作曲线的绘制
     1. 按照试样的测定方法将表1中的硫精矿有证标准物质进行测定，计算机自动生成工作曲线，检查相关系数是否满足要求。

1. 有效硫标准系列

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 称取量g | 有效硫标准质量分数% |
| S1 | 0.0500 | 17.25 |
| S2 | 0.0500 | 28.80 |
| S3 | 0.0500 | 34.48 |
| S4 | 0.0500 | 38.74 |
| S5 | 0.0500 | 47.24 |

* 1. 校准

根据待测试料的有效硫含量，选择两个硫精矿有证标准物质依次测定，测定结果在允许误差范围内，确认工作曲线有效，否则，应重新绘制工作曲线。

* 1. 测定

将试料置于灼烧过的陶瓷坩埚内，按照仪器设定的工作条件进行测定。

1. 试验数据处理

由计算机自动给出有效硫的质量分数（%），保留到小数点后两位。

1. 试验结果与讨论
2. 冲洗时间的选择

固定吹氧流量2-3.0 L/min、燃烧时间50S、采样延迟时间5S、燃烧温度850℃，改变冲洗时间，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表2 不同冲洗时间测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量% | 冲洗时间及含量 | | | | |
| 10S | 20S | 30S | 40S | 50S |
| 33.88 | 34.26 | 34.29 | 33.88 | 33.97 | 33.79 |
| 34.75 | 34.37 | 33.74 | 33.81 | 33.92 |
| 34.37 | 34.10 | 33.89 | 33.93 | 33.83 |
| 平均值 | 34.46 | 34.25 | 33.84 | 33.9 | 33.83 |
| RSD% | 0.75 | 0.40 | 0.25 | 0.25 | 0.24 |

由表2可知，冲洗时间大于等于30S时，有效硫的含量最接近标准值且稳定性好，本方法选择冲洗时间为30S。

1. 燃烧时间的选择

固定吹氧流量2-3.0 L/min、冲洗时间30S、采样延迟时间5S、燃烧温度850℃，改变燃烧时间，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表3 不同燃烧时间测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量 | 燃烧时间及含量 | | | | |
| 30S | 40S | 50S | 60S | 70S |
| 33.88 | 33.11 | 33.60 | 33.86 | 33.84 | 33.90 |
| 33.23 | 34.09 | 33.85 | 33.90 | 34.02 |
| 33.24 | 34.06 | 33.79 | 33.98 | 33.88 |
| 平均值 | 33.24 | 33.92 | 33.83 | 33.91 | 33.85 |
| RSD% | 0.42 | 0.81 | 0.11 | 0.21 | 0.30 |

由表3可知，燃烧时间大于50S时，有效硫的含量与标准值接近且稳定性好，本方法选择燃烧时间为50S。

1. 采样延迟时间的选择

固定吹氧流量2-3.0 L/min、冲洗时间30S、燃烧时间50S、燃烧温度850℃，改变采样延迟时间，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表4 不同采样延迟时间测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量 | 采样延迟时间及含量 | | | | |
| 1S | 3S | 5S | 7S | 9S |
| 33.88 | 33.89 | 34.05 | 33.67 | 34.04 | 33.89 |
| 33.69 | 34.00 | 33.92 | 33.79 | 33.93 |
| 34.01 | 33.76 | 33.70 | 33.98 | 33.74 |
| 平均值 | 33.86 | 33.94 | 33.76 | 33.94 | 33.85 |
| RSD% | 0.48 | 0.46 | 0.40 | 0.38 | 0.30 |

由表4可知，采样延迟时间在1S～9S范围时，有效硫的含量波动较小，且最接近标准值，本方法选择采样延迟时间为5S。

1. 燃烧温度的选择

固定吹氧流量2-3.0 L/min、冲洗时间30S、燃烧时间50S、采样延迟时间5S、，改变燃烧温度，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表5不同燃烧温度测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量 | 燃烧温度时间及含量 | | | | |
| 810℃ | 830℃ | 850℃ | 870℃ | 890℃ |
| 33.88 | 32.13 | 32.56 | 33.98 | 34.28 | 34.89 |
| 32.54 | 32.64 | 33.96 | 34.43 | 34.70 |
| 32.39 | 32.38 | 33.86 | 34.31 | 34.44 |
| 平均值 | 32.35 | 32.53 | 33.93 | 34.37 | 34.68 |
| RSD% | 0.64 | 0.41 | 0.19 | 0.24 | 0.65 |

由表5可知，燃烧温度为850℃时，有效硫的含量最接近标准值且稳定性好，本方法选择燃烧温度为850℃。

1. 吹氧流量的选择

固定冲洗时间30S、燃烧时间50S、采样延迟时间5S、燃烧温度850℃，改变吹氧流量，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表6 不同吹氧流量测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量 | 吹氧流量及含量 | | | | |
| 0-1 L/min | 1-2L/min | 2-3 L/min | 3-4L/min | 4-5 L/min |
| 33.88 | 100 | 68.54 | 33.75 | 33.28 | 33.00 |
| 100 | 66.57 | 33.40 | 33.00 | 32.89 |
| 100 | 66.83 | 33.88 | 33.42 | 32.76 |
| 平均值 | 100 | 67.31 | 33.67 | 33.23 | 32.88 |
| RSD% | 0 | 1.59 | 0.74 | 0.64 | 0.37 |

由表6可知，吹氧流量为2-3L/min时，有效硫的含量最接近标准值且稳定性好，本方法选择吹氧流量为2-3L/min。

1. 称样量试验

试验比较了有效硫含量分别为46.56%、33.88%、28.80%、17.25%硫精矿标准样品称取0.0250g、0.0500g、0.1000g、0.1500g情况下的测定结果，见表7。

表7称样量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 称样量/ g | 结果% | 平均值% | RSD% |
| 46.56% | 0.0250 | 46.32 | 46.52 | 0.38 |
| 0.0250 | 46.67 |
| 0.0250 | 46.56 |
| 0.0500 | 46.65 | 46.69 | 0.08 |
| 0.0500 | 46.72 |
| 0.0500 | 46.70 |
| 33.88% | 0.0500 | 33.82 | 33.81 | 0.33 |
| 0.0500 | 33.91 |
| 0.0500 | 33.69 |
| 0.1000 | 33.57 | 33.81 | 0.62 |
| 0.1000 | 33.95 |
| 0.1000 | 33.91 |
| 28.80% | 0.1000 | 28.65 | 28.71 | 0.77 |
| 0.1000 | 28.52 |
| 0.1000 | 28.95 |
| 0.1500 | 27.52 | 27.55 | 0.77 |
| 0.1500 | 27.35 |
| 0.1500 | 27.77 |
| 17.25% | 0.1500 | 17.00 | 1.78 | 16.67 |
| 0.1500 | 16.57 |
| 0.1500 | 16.43 |

由表7可知，称样量在0.025g～0.1g范围内有效硫的含量接近标准值且稳定性好，本方法选择称样量为0.05g。

1. 测量参数

试验考察了冲洗时间、燃烧时间、采样延迟时间、燃烧温度、吹氧流量、称样量等对被测元素含量测定的影响，最佳测量参数见表8。

表8 测量参数

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 冲洗时间  (S) | 燃烧时间  (S) | 采样延迟时间  (S) | 燃烧温度  (℃) | 吹氧流量  (L/min) | 称样量  （g） |
| 30 | 50 | 5 | 850 | 2～3 | 0.05 |

1. 精密度试验

按分析步骤对1＃～7＃样品进行精密度试验，结果见表9。

表9 精密度试验数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 分析测定结果% | 平均值% | 标准偏差SD | 相对标准偏差RSD |
| 1＃ | 3.15，3.35，3.21，3.30，3.27，3.04，3.50，3.12，3.21，3.28，3.27 | 3.25 | 0.12 | 3.78 |
| 2＃ | 13.07，13.22，13.22，13.18，13.25，13.05，13.07，13.11，13.30，13.05，13.29 | 13.16 | 0.10 | 0.74 |
| 3＃ | 29.65，29.73，29.98，29.86，29.52，29.51，29.37，29.41，29.56，29.63，29.55 | 29.62 | 0.18 | 0.62 |
| 4＃ | 33.65，33.47，33.67，33.74，33.71，33.38，33.83，33.55，33.65，33.44，33.38 | 33.59 | 0.15 | 0.46 |
| 5＃ | 41.20，40.99，41.52，41.48，41.23，41.41，41.26，41.23，41.35，41.28，41.32 | 41.30 | 0.15 | 0.35 |
| 6＃ | 46.98，46.57，46.73，46.52，46.96，46.81，46.77，47.00，47.03，46.90，46.88 | 46.83 | 0.17 | 0.37 |
| 7＃ | 79.87，79.58，79.81，79.55，79.98，80.03，79.86，79.55，79.62，79.83，79.96 | 79.79 | 0.18 | 0.23 |

1. 结论方法结果对比

采用GB/T 2462-1996《硫铁矿和硫精矿中有效硫含量的测定-燃烧中和法》测定，结果数据与高温红外吸收法测定结果对比如下：

表10 方法对比试验数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 燃烧中和法有效硫含量% | 高温红外吸收法有效硫含量% | 误差% |
| 1＃ | 4.74 | 3.25 | 1.49 |
| 2＃ | 13.27 | 13.16 | 0.11 |
| 3＃ | 29.75 | 29.62 | 0.13 |
| 4＃ | 33.91 | 33.59 | 0.32 |
| 5＃ | 41.22 | 41.30 | -0.08 |
| 6＃ | 46.65 | 46.83 | -0.18 |
| 7＃ | 81.72 | 79.79 | 1.93 |

1. 结论

此分析测定方法精密度好，准确度高，分析流程短，便于操作，容易掌握。适合于作为10.00%～50.00%的硫精矿中有效硫含量测定的行业标准分析方法。

附件2

硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法

精密度试验数据处理

1. 背景

为了确定《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定的测定 高温红外吸收法》中有效硫测定方法的重复性与再现性，精密度试验数据是在2023年由12家实验室对6或7个不同水平有效硫含量的硫精矿样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的有效硫含量独立测定5~11次，测量的原始数据见表1。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（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室名称 | 样品编号 | *w*（质量分数）  % | | | | | | |
| 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 彝良驰宏矿业有限公司1 | 1 | 3.15 | 13.07 | 29.65 | 33.65 | 41.20 | 46.98 | 79.87 |
| 2 | 3.35 | 13.22 | 29.73 | 33.47 | 40.99 | 46.57 | 79.58 |
| 3 | 3.21 | 13.22 | 29.98 | 33.67 | 41.52 | 46.73 | 79.81 |
| 4 | 3.30 | 13.18 | 29.86 | 33.74 | 41.48 | 46.52 | 79.55 |
| 5 | 3.27 | 13.25 | 29.52 | 33.71 | 41.23 | 46.96 | 79.98 |
| 6 | 3.04 | 13.05 | 29.51 | 33.38 | 41.41 | 46.81 | 80.03 |
| 7 | 3.50 | 13.07 | 29.37 | 33.83 | 41.26 | 46.77 | 79.86 |
| 8 | 3.12 | 13.11 | 29.41 | 33.55 | 41.23 | 47.00 | 79.55 |
| 9 | 3.21 | 13.30 | 29.56 | 33.65 | 41.35 | 47.03 | 79.62 |
| 10 | 3.28 | 13.05 | 29.63 | 33.44 | 41.28 | 46.90 | 79.83 |
| 11 | 3.27 | 13.29 | 29.55 | 33.38 | 41.32 | 46.88 | 79.96 |
| Avg | 3.25 | 13.16 | 29.62 | 33.59 | 41.30 | 46.83 | 79.79 |
| SD | 0.12 | 0.10 | 0.18 | 0.15 | 0.15 | 0.17 | 0.18 |
| RSD | 3.78 | 0.74 | 0.62 | 0.46 | 0.35 | 0.37 | 0.23 |
| 昆明冶金研究院有限公司2 | 1 | 3.17 | 13.17 | 29.55 | 33.65 | 41.21 | 46.48 | 79.67 |
| 2 | 3.25 | 13.22 | 29.63 | 33.57 | 41.29 | 46.77 | 79.68 |
| 3 | 3.30 | 13.32 | 29.98 | 33.47 | 40.97 | 46.63 | 79.81 |
| 4 | 3.27 | 13.18 | 29.86 | 33.44 | 40.89 | 46.57 | 79.75 |
| 5 | 3.14 | 13.25 | 29.62 | 33.31 | 41.33 | 46.76 | 80.02 |
| 6 | 3.31 | 13.16 | 29.59 | 33.48 | 41.31 | 46.41 | 79.91 |
| 7 | 2.98 | 13.08 | 29.47 | 33.53 | 41.36 | 46.47 | 79.96 |
| 8 | 3.05 | 13.11 | 29.71 | 33.55 | 41.43 | 47.00 | 79.65 |
| 9 | 3.01 | 13.20 | 29.66 | 33.65 | 41.39 | 46.80 | 79.62 |
| 10 | 3.14 | 13.05 | 29.53 | 33.44 | 41.29 | 46.89 | 79.73 |
| 11 | 3.33 | 13.42 | 29.94 | 33.37 | 40.95 | 46.46 | 80.11 |
| Avg | 3.18 | 13.20 | 29.69 | 33.50 | 41.22 | 46.66 | 79.81 |
| SD | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.11 | 0.19 | 0.20 | 0.17 |
| RSD | 3.93 | 0.81 | 0.57 | 0.32 | 0.46 | 0.42 | 0.21 |
| 云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司3 | 1 | 3.18 | 13.11 | 29.49 | 33.45 | 40.87 | 46.39 | 79.13 |
| 2 | 3.13 | 13.65 | 29.22 | 33.77 | 40.94 | 47.20 | 79.74 |
| 3 | 3.51 | 13.09 | 29.00 | 33.38 | 40.99 | 47.05 | 80.02 |
| 4 | 3.34 | 12.99 | 29.61 | 33.42 | 41.09 | 47.51 | 80.06 |
| 5 | 3.25 | 13.48 | 29.62 | 33.69 | 41.33 | 46.94 | 79.04 |
| 6 | 3.38 | 13.10 | 29.60 | 33.85 | 41.38 | 46.71 | 79.05 |
| 7 | 3.42 | 13.17 | 29.66 | 33.78 | 40.98 | 46.76 | 79.29 |
| 8 | 3.39 | 13.14 | 29.84 | 33.31 | 41.62 | 47.04 | 79.58 |
| 9 | 3.59 | 12.95 | 29.95 | 33.76 | 41.59 | 47.03 | 79.73 |
| 10 | 3.37 | 13.27 | 30.08 | 33.59 | 41.55 | 46.74 | 79.62 |
| 11 | 3.25 | 13.18 | 30.06 | 33.66 | 41.78 | 46.86 | 79.16 |
| Avg | 3.35 | 13.19 | 29.65 | 33.61 | 41.28 | 46.93 | 79.49 |
| SD | 0.14 | 0.21 | 0.33 | 0.19 | 0.32 | 0.29 | 0.38 |
| RSD | 4.10 | 1.57 | 1.13 | 0.56 | 0.78 | 0.62 | 0.47 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司4 | 1 | 2.13 | 12.76 | 29.96 | 33.47 | 42.48（\*\*） | 46.65 | 79.31 |
| 2 | 2.21 | 12.91 | 29.24 | 33.20 | 42.53（\*\*） | 47.01 | 79.66 |
| 3 | 2.10 | 13.09 | 29.33 | 33.77 | 42.12（\*\*） | 46.75 | 79.55 |
| 4 | 2.18 | 12.91 | 30.15 | 33.64 | 42.37（\*\*） | 47.05 | 79.46 |
| 5 | 2.28 | 13.03 | 29.45 | 33.54 | 42.48（\*\*） | 46.95 | 79.52 |
| 6 | 2.05 | 12.83 | 30.09 | 33.36 | 42.51（\*\*） | 46.88 | 79.44 |
| 7 | 2.18 | 12.95 | 29.79 | 33.40 | 42.25（\*\*） | 46.98 | 79.38 |
| 8 | 2.10 | 12.88 | 29.46 | 33.61 | 42.33（\*\*） | 46.72 | 79.48 |
| 9 | 2.12 | 13.01 | 29.54 | 33.45 | 42.45（\*\*） | 46.68 | 79.58 |
| 10 | 2.09 | 12.86 | 29.61 | 33.47 | 42.51（\*\*） | 47.09 | 79.64 |
| 11 | 2.01 | 12.92 | 29.58 | 33.26 | 42.77（\*\*） | 46.90 | 79.62 |
| Avg | 2.13 | 12.92 | 29.65 | 33.47 | 42.44 | 46.88 | 79.51 |
| SD | 0.08 | 0.09 | 0.30 | 0.17 | 0.17 | 0.16 | 0.11 |
| RSD | 3.58 | 0.73 | 1.03 | 0.50 | 0.40 | 0.33 | 0.14 |
| 云南华联锌铟股份有限公司5 | 1 | 1.09 | 13.50 | 28.10（\*） | 33.50 | 38.60（\*\*） | 45.00（\*） | 73.00 |
| 2 | 1.15 | 13.24 | 28.51（\*） | 33.65 | 38.28（\*\*） | 45.49（\*） | 72.89 |
| 3 | 0.98 | 13.44 | 28.33（\*） | 33.38 | 38.69（\*\*） | 45.43（\*） | 73.56 |
| 4 | 1.12 | 13.62 | 27.98（\*） | 33.45 | 38.43（\*\*） | 45.01（\*） | 73.23 |
| 5 | 1.18 | 13.68 | 27.89（\*） | 33.28 | 38.33（\*\*） | 45.34（\*） | 73.09 |
| 6 | 0.93 | 13.45 | 28.45（\*） | 33.71 | 38.71（\*\*） | 45.58（\*） | 73.42 |
| 7 | 1.31 | 13.24 | 28.62（\*） | 33.68 | 38.55（\*\*） | 45.21（\*） | 73.01 |
| 8 | 1.28 | 13.19 | 28.38（\*） | 33.51 | 38.60（\*\*） | 45.09（\*） | 73.65 |
| 9 | 1.08 | 13.39 | 28.49（\*） | 33.54 | 38.51（\*\*） | 45.33（\*） | 73.32 |
| 10 | 1.21 | 13.53 | 28.00（\*） | 33.39 | 38.41（\*\*） | 45.55（\*） | 72.91 |
| 11 | 1.14 | 13.75 | 28.31（\*） | 33.62 | 38.31（\*\*） | 44.89（\*） | 73.42 |
| Avg | 1.13 | 13.46 | 28.28 | 33.52 | 38.49 | 45.27 | 73.23 |
| SD | 0.11 | 0.18 | 0.25 | 0.14 | 0.15 | 0.24 | 0.27 |
| RSD | 10.09 | 1.37 | 0.87 | 0.41 | 0.39 | 0.53 | 0.36 |
| 江西铜业铅锌金属有限公司6 | 1 | 3.25 | 12.73 | 29.87 | 33.76 | 40.95 | 46.79 | 80.14 |
| 2 | 3.27 | 12.90 | 29.44 | 33.64 | 41.14 | 47.16 | 80.30 |
| 3 | 3.23 | 13.10 | 29.14 | 33.49 | 41.21 | 46.99 | 80.99 |
| 4 | 3.50 | 12.97 | 29.43 | 33.84 | 41.47 | 46.88 | 80.53 |
| 5 | 3.63 | 13.07 | 29.37 | 33.73 | 40.89 | 46.42 | 80.28 |
| 6 | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | - | - | - | - | - | - | - |
| Avg | 3.38 | 12.95 | 29.45 | 33.69 | 41.13 | 46.85 | 80.45 |
| SD | 0.18 | 0.15 | 0.26 | 0.13 | 0.23 | 0.28 | 0.33 |
| RSD | 5.31 | 1.15 | 0.90 | 0.40 | 0.56 | 0.59 | 0.41 |
| 铜陵有色金属集团控股有限公司7 | 1 | 1.55 | 14.22 | 30.59 | 33.89 | 42.28（\*\*） | 46.78 | 79.84 |
| 2 | 1.50 | 14.46 | 30.18 | 33.88 | 42.10（\*\*） | 46.80 | 79.96 |
| 3 | 1.46 | 14.51 | 30.09 | 33.65 | 42.32（\*\*） | 46.92 | 79.62 |
| 4 | 1.47 | 14.53 | 30.51 | 33.73 | 42.45（\*\*） | 46.69 | 79.40 |
| 5 | 1.48 | 14.35 | 30.28 | 33.65 | 42.59（\*\*） | 46.86 | 80.28 |
| 6 | 1.52 | 14.20 | 30.43 | 33.73 | 42.27（\*\*） | 46.87 | 79.92 |
| 7 | 1.49 | 14.23 | 30.14 | 33.67 | 42.65（\*\*） | 46.87 | 79.56 |
| 8 | 1.53 | 14.40 | 30.35 | 34.13 | 42.47（\*\*） | 46.90 | 80.14 |
| 9 | 1.48 | 14.59 | 30.28 | 33.58 | 42.06（\*\*） | 46.71 | 79.56 |
| 10 | 1.52 | 14.41 | 30.40 | 33.59 | 42.62（\*\*） | 46.73 | 79.86 |
| 11 | 1.50 | 14.39 | 30.44 | 33.98 | 42.66（\*\*） | 47.00 | 80.28 |
| Avg | 1.50 | 14.39 | 30.34 | 33.77 | 42.41 | 46.83 | 79.86 |
| SD | 0.026 | 0.125 | 0.150 | 0.168 | 0.206 | 0.092 | 0.285 |
| RSD | 1.75 | 0.87 | 0.50 | 0.50 | 0.48 | 0.20 | 0.36 |
| 金川集团股份有限公司8 | 1 |  | 13.48 | 29.73 | 33.61 | 41.23 | 46.77 | 79.51 |
| 2 |  | 13.48 | 29.39 | 33.46 | 41.30 | 46.82 | 79.51 |
| 3 |  | 13.41 | 29.39 | 33.61 | 40.91 | 46.77 | 79.63 |
| 4 |  | 13.46 | 29.73 | 33.66 | 41.43 | 46.69 | 79.63 |
| 5 |  | 13.27 | 29.78 | 33.66 | 41.38 | 46.69 | 79.96 |
| 6 |  | 13.50 | 29.73 | 33.66 | 41.04 | 46.87 | 79.63 |
| 7 |  | 13.54 | 29.99 | 33.53 | 41.30 | 46.87 | 79.96 |
| 8 |  | 13.23 | 29.91 | 33.61 | 40.91 | 46.82 | 79.76 |
| 9 |  | 13.35 | 29.99 | 33.53 | 41.38 | 46.77 | 79.51 |
| 10 |  | 13.30 | 29.52 | 33.53 | 41.43 | 46.61 | 79.63 |
| 11 |  | 13.42 | 29.78 | 33.61 | 41.04 | 46.95 | 79.96 |
| Avg |  | 13.40 | 29.72 | 33.59 | 41.22 | 46.78 | 79.70 |
| SD |  | 0.10 | 0.21 | 0.07 | 0.20 | 0.10 | 0.18 |
| RSD |  | 0.75 | 0.71 | 0.21 | 0.49 | 0.21 | 0.23 |
| 国标（北京）检验认证有限公司9 | 1 | 3.52 | 13.38 | 29.98 | 33.47（\*\*） | 41.6 | 46.68 | 79.47 |
| 2 | 3.72 | 13.23 | 29.92 | 33.07（\*\*） | 41.15 | 46.54 | 79.61 |
| 3 | 3.48 | 13.28 | 30.23 | 32.83（\*\*） | 41.05 | 46.33 | 80.38 |
| 4 | 3.68 | 13.12 | 29.59 | 33.77（\*\*） | 41.68 | 46.95 | 80.06 |
| 5 | 3.86 | 13.67 | 29.72 | 32.91（\*\*） | 41.83 | 46.97 | 79.36 |
| 6 | 3.55 | 13.52 | 29.66 | 33.52（\*\*） | 41.41 | 47.01 | 79.55 |
| 7 | 3.57 | 13.49 | 29.54 | 33.66（\*\*） | 41.08 | 46.55 | 79.89 |
| 8 | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | - | - | - | - | - | - | - |
| Avg | 3.63 | 13.38 | 29.81 | 33.32 | 41.40 | 46.72 | 79.76 |
| SD | 0.13 | 0.19 | 0.25 | 0.38 | 0.31 | 0.26 | 0.37 |
| RSD | 3.70 | 1.42 | 0.83 | 1.13 | 0.76 | 0.56 | 0.46 |
| 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司10 | 1 | 3.46 | 14.33 | 29.41 | 33.74 | 41.16 | 46.49 | 79.87 |
| 2 | 3.28 | 14.48 | 29.78 | 33.51 | 41.36 | 46.94 | 80.16 |
| 3 | 3.30 | 14.12 | 29.56 | 33.69 | 41.29 | 46.73 | 79.92 |
| 4 | 3.14 | 14.42 | 29.63 | 33.41 | 41.02 | 46.61 | 80.11 |
| 5 | 3.39 | 14.21 | 29.54 | 33.77 | 41.41 | 46.89 | 79.97 |
| 6 | 3.23 | 14.42 | 29.62 | 33.37 | 41.28 | 46.88 | 80.24 |
| 7 | 3.31 | 14.51 | 29.88 | 33.59 | 41.12 | 46.62 | 79.76 |
| 8 | 3.03 | 14.28 | 29.41 | 33.68 | 41.46 | 46.98 | 80.07 |
| 9 | 3.29 | 14.37 | 29.72 | 33.54 | 41.54 | 46.72 | 79.87 |
| 10 | 3.44 | 14.25 | 29.39 | 33.81 | 41.18 | 46.51 | 80.15 |
| 11 | 3.19 | 14.37 | 29.66 | 33.62 | 41.24 | 46.88 | 79.81 |
| Avg | 3.28 | 14.34 | 29.60 | 33.61 | 41.28 | 46.75 | 79.99 |
| SD | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 0.17 | 0.16 |
| RSD | 3.91 | 0.83 | 0.54 | 0.43 | 0.38 | 0.37 | 0.20 |
| 北矿检测技术有限公司11 | 1 | 2.01 | 13.81 | 29.47（\*\*） | 33.69 | 41.96 | 45.96 | 77.56 |
| 2 | 1.95 | 13.56 | 30.05（\*\*） | 33.35 | 41.62 | 45.97 | 77.44 |
| 3 | 2.11 | 13.77 | 30.62（\*\*） | 33.42 | 42.00 | 45.70 | 77.98 |
| 4 | 2.01 | 13.28 | 29.78（\*\*） | 33.81 | 41.85 | 45.96 | 78.02 |
| 5 | 2.06 | 13.24 | 29.68（\*\*） | 33.51 | 41.53 | 45.82 | 77.69 |
| 6 | 2.03 | 13.62 | 29.59（\*\*） | 33.79 | 41.92 | 45.99 | 77.85 |
| 7 | 2.05 | 13.80 | 29.43（\*\*） | 33.65 | 41.74 | 46.00 | 77.52 |
| 8 | 2.07 | 13.51 | 29.34（\*\*） | 33.48 | 41.67 | 46.10 | 78.12 |
| 9 | 2.09 | 13.79 | 30.07（\*\*） | 33.59 | 41.59 | 45.93 | 77.96 |
| 10 | 2.11 | 13.45 | 30.76（\*\*） | 33.42 | 42.00 | 46.12 | 77.85 |
| 11 | 2.03 | 13.29 | 29.63（\*\*） | 33.60 | 41.32 | 45.86 | 77.45 |
| Avg | 2.05 | 13.56 | 29.90 | 33.57 | 41.75 | 45.94 | 77.77 |
| SD | 0.048 | 0.22 | 0.51 | 0.15 | 0.22 | 0.12 | 0.25 |
| RSD | 2.35 | 1.63 | 1.70 | 0.45 | 0.53 | 0.26 | 0.32 |
| 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司凡口铅锌矿12 | 1 | 3.75 | 15.20 | 28.45（\*） | 33.05 | 41.65 | 45.50（\*） | 80.10 |
| 2 | 3.70 | 15.05 | 28.65（\*） | 33.25 | 41.65 | 45.75（\*） | 79.95 |
| 3 | 3.65 | 15.00 | 28.50（\*） | 33.25 | 41.55 | 45.70（\*） | 80.10 |
| 4 | 3.65 | 14.85 | 28.71（\*） | 33.25 | 41.35 | 45.55（\*） | 80.00 |
| 5 | 3.60 | 14.90 | 28.65（\*） | 33.10 | 41.50 | 45.60（\*） | 80.35 |
| 6 | 3.55 | 15.05 | 28.45（\*） | 33.20 | 41.55 | 45.50（\*） | 80.25 |
| 7 | 3.55 | 15.00 | 28.71（\*） | 33.05 | 41.65 | 45.80（\*） | 80.25 |
| 8 | 3.60 | 15.10 | 28.80（\*） | 33.20 | 41.45 | 45.50（\*） | 80.35 |
| 9 | 3.75 | 14.85 | 28.70（\*） | 33.05 | 41.50 | 45.65（\*） | 80.35 |
| 10 | 3.65 | 15.05 | 28.65（\*） | 33.15 | 41.45 | 45.65（\*） | 79.95 |
| 11 | 3.75 | 15.20 | 28.50（\*） | 33.20 | 41.30 | 45.65（\*） | 80.20 |
| 12 | - | - | - | - | - | 45.65（\*） | 80.05 |
| Avg | 3.65 | 15.02 | 28.62 | 33.16 | 41.51 | 45.63 | 80.16 |
| SD | 0.08 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.12 | 0.10 | 0.15 |
| RSD | 2.07 | 0.81 | 0.42 | 0.25 | 0.28 | 0.22 | 0.19 |
| 注：（\*）为岐离值；（\*\*）为离群值。 | | | | | | | | |

1. 单元平均值

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 1 | 3.25 | 13.16 | 29.62 | 33.59 | 41.30 | 46.83 | 79.79 |
| 2 | 3.18 | 13.20 | 29.69 | 33.50 | 41.22 | 46.66 | 79.81 |
| 3 | 3.35 | 13.19 | 29.65 | 33.61 | 41.28 | 46.93 | 79.49 |
| 4 | 2.13 | 12.92 | 29.65 | 33.47 | 42.44 | 46.88 | 79.51 |
| 5 | 1.13 | 13.46 | 28.28 | 33.52 | 38.49 | 45.27 | 73.23 |
| 6 | 3.38 | 12.95 | 29.45 | 33.69 | 41.13 | 46.85 | 80.45 |
| 7 | 1.50 | 14.39 | 30.34 | 33.77 | 42.41 | 46.83 | 79.86 |
| 8 | - | 13.40 | 29.72 | 33.59 | 41.22 | 46.78 | 79.70 |
| 9 | 3.63 | 13.38 | 29.81 | 33.32 | 41.40 | 46.72 | 79.76 |
| 10 | 3.28 | 14.34 | 29.60 | 33.61 | 41.28 | 46.75 | 79.99 |
| 11 | 2.05 | 13.56 | 29.90 | 33.57 | 41.75 | 45.94 | 77.77 |
| 12 | 3.65 | 15.02 | 28.62 | 33.16 | 41.51 | 45.63 | 80.16 |

1. 单元标准差

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 1 | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.11 | 0.19 | 0.20 | 0.17 |
| 2 | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.11 | 0.19 | 0.20 | 0.17 |
| 3 | 0.14 | 0.21 | 0.33 | 0.19 | 0.32 | 0.29 | 0.38 |
| 4 | 0.08 | 0.09 | 0.30 | 0.17 | 0.17 | 0.16 | 0.11 |
| 5 | 0.11 | 0.18 | 0.25 | 0.14 | 0.15 | 0.24 | 0.27 |
| 6 | 0.18 | 0.15 | 0.26 | 0.13 | 0.23 | 0.28 | 0.33 |
| 7 | 0.026 | 0.125 | 0.150 | 0.168 | 0.206 | 0.092 | 0.285 |
| 8 | - | 0.10 | 0.21 | 0.07 | 0.20 | 0.10 | 0.18 |
| 9 | 0.13 | 0.19 | 0.25 | 0.38 | 0.31 | 0.26 | 0.37 |
| 10 | 0.13 | 0.12 | 0.16 | 0.14 | 0.16 | 0.17 | 0.16 |
| 11 | 0.048 | 0.22 | 0.51 | 0.15 | 0.22 | 0.12 | 0.25 |
| 12 | 0.08 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.12 | 0.10 | 0.15 |

1. 一致性和离群值的检查
   1. 柯克伦检验

此方法范围适用于10%~50%，验证样品1#、7#超出了该范围，故采纳协同实验室提出的将两个样品结果剔除的建议，数据分析仅分析2#~6#的样品结果，由于各实验室提供的精密度数据的重复次数不一，根据GB/T 6379.2-2004规定n可取为多数单元中的检测结果数，同时查表GB/T 6379.2-2004，C临界值采用n=6，p=12，此时柯克伦检验5%临界值为0.262，1%临界值为0.310。岐离值（用单星号（\*）标出）予以保留，离群值（用双星号（\*\*）标出）予以剔除。

1. 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| Smax实验室 | 11 | 11 | 9 | 3 | 3 |
| Smax | 0.22 | 0.51 | 0.38 | 0.32 | 0.29 |
| S2max | 0.0484 | 0.2601 | 0.1444 | 0.1024 | 0.0841 |
| ∑S2 | 0.270225 | 0.816 | 0.351724 | 0.545836 | |  | | --- | | 0.465064 | |
| C=S2max/∑S2 | 0.179 | 0.319 | 0.411 | 0.188 | 0.181 |
| 离群值（Y/N） | N | Y | Y | N | N |

柯克伦检验显示，实验室11水平3的值、实验室9水平4的值为离群值，予以剔除，保留。

* 1. 格拉布斯检验

1. 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室i | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 最大观测值 | 15.02 | 30.34 | 33.77 | 42.44 | 46.93 |
| 最小观测值 | 12.92 | 28.28 | 33.16 | 38.49 | 45.27 |
| 总平均值 | 13.58 | 29.53 | 33.53 | 41.29 | 46.51 |
| S | 0.653653485 | 0.553651104 | 0.162443463 | 0.987397482 | 0.561450367 |
| Gp=(Xp-‾X)/S | 2.203 | 1.463 | 1.477 | 1.165 | 0.748 |
| G1=(‾X-X1)/S | 1.01 | 2.26 | 2.28 | 2.84 | 2.21 |
| 离群值（Y/N） | N | N | N | Y | N |
| 歧离值（Y/N） | N | N | N | N | N |
| P=12，格拉布斯检验,Gp或者G1：上5%临界值为2.412，上1%临界值为2.636。 | | | | | |

格拉布斯检验显示，实验室5水平5的值为离群值，予以剔除。再次对水平5进行检验：

1. 格拉布斯检验（一个离群观测值情形）

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室i | 水平5 |
| 最大观测值 | 42.44 |
| 最小观测值 | 41.13 |
| 总平均值 | 41.54 |
| S | 0.468743 |
| Gp=(Xp-‾X)/S | 1.920 |
| G1=(‾X-X1)/S | 0.875 |
| 离群值（Y/N） | N |
| 歧离值（Y/N） | N |
| P=11，格拉布斯检验，Gp或者G1：上5%临界值为2.355，上1%临界值为2.564。 | |

格拉布斯检验显示，无离群值、歧离值。

1. 格拉布斯检验（两个离群观测值情形）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| 最大平均值 | 13.71 | 29.73 | 33.61 | 41.62 | 46.72 |
| 最小平均值 | 13.36 | 29.36 | 33.51 | 41.34 | 46.43 |
| S0平方 | 4.6999 | 3.2206 | 0.2407 | 2.1972 | 3.4677 |
| Sp-1，p平方 | 1.4686 | 2.2540 | 0.1607 | 0.2823 | 3.0840 |
| S1,2平方 | 3.6984 | 0.5004 | 0.0546 | 1.8675 | 0.7273 |
| Gmax | 0.3125 | 0.6999 | 0.6676 | 0.1285\*\* | 0.8894 |
| Gmin | 0.7869 | 0.1554\* | 0.2268 | 0.8499 | 0.2097\* |
| P=12，格拉布斯检验，G：下1%临界值为0.1738，上5%临界值为0.2537。  P=11，格拉布斯检验，G：下1%临界值为0.1448，上5%临界值为0.2213。 | | | | | |

格拉布斯检验显示，水平5最大值有离群值，为实验室4、实验室7，予以剔除；水平3最小值有歧离值，为实验室5、实验室12，予以保留；水平6最小值有离群值，为实验室5、实验室12，予以保留。

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. r、R的计算

剔除离群值后，重复性、再现性计算结果见表8。

1. 重复性和再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 统计量 | 水平2 | 水平3 | 水平4 | 水平5 | 水平6 |
| T1 | 1688.21 | 3332.41 | 3857.74 | 3763.41 | 5809.86 |
| T2 | 23033.3875 | 98309.1627 | 129412.5966 | 155642.9727 | 270073.802 |
| T3 | 124 | 113 | 115 | 91 | 125 |
| T4 | 1316 | 1195 | 1235 | 953 | 1339 |
| T5 | 2.49505 | 5.0284 | 1.97184 | 4.0104 | 4.05504 |
| Sr2 | 0.022277232 | 0.049298039 | 0.01896 | 0.048907317 | 0.03588531 |
| SL2 | 0.430772387 | 0.338972716 | 0.022426806 | 0.03003317 | 0.329181583 |
| SR2 | 0.453049619 | 0.388270755 | 0.041386806 | 0.078940488 | 0.365066893 |
| Sr | 0.149255593 | 0.222031618 | 0.137695316 | 0.221149988 | 0.189434183 |
| SR | 0.673089607 | 0.623113758 | 0.203437474 | 0.280963499 | 0.604207657 |
| 总平均值 | 13.61459677 | 29.49035398 | 33.54556522 | 41.35615385 | 46.47888 |
| r | 0.422393329 | 0.628349478 | 0.385546884 | 0.630277465 | 0.539887422 |
| R | 1.904843587 | 1.763411935 | 0.569624926 | 0.800745971 | 1.721991823 |

附件3

**《硫精矿化学分析方法 有效硫含量的测定 高温红外吸收法》**

**---补充试验报告**

1. 燃烧温度的选择

固定吹氧流量2-3.0 L/min、冲洗时间30S、燃烧时间50S、采样延迟时间5S、，改变燃烧温度，测定硫精矿有效硫标准的含量。

表1不同燃烧温度测定有效硫的含量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫精矿有效硫标准含量 | 燃烧温度时间及含量 | | | | |
| 840℃ | 845℃ | 850℃ | 855℃ | 860℃ |
| 33.88 | 33.05 | 33.88 | 34.02 | 33.41 | 34.22 |
| 33.19 | 33.45 | 33.78 | 33.80 | 34.43 |
| 32.99 | 33.94 | 33.92 | 33.60 | 34.57 |
| 平均值 | 33.08 | 33.76 | 33.91 | 34.09 | 34.41 |
| RSD% | 0.31 | 0.79 | 0.36 | 0.37 | 0.51 |

由表1可知，燃烧温度为850℃±5℃范围内有效硫的含量最接近标准值且稳定性好，本方法选择燃烧温度为850℃。

1. 样品烘干温度的试验

试验比较了有效硫含量为47.75%硫精矿样品在不同温度下烘干的的测定结果，见表2。表2样品烘干温度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 烘干温度/℃ | 烘干时间/h | 样重/g | 重量减少% | 有效硫% |
| 90 | 0 | 9.9270 | 0.99 | 47.81 |
| 0.5 | 9.8288 |
| 1 | 9.8286 |
| 1.5 | 9.8286 |
| 95 | 0 | 8.0726 | 1.00 | 47.35 |
| 0.5 | 7.9916 |
| 1 | 7.9916 |
| 1.5 | 7.9914 |
| 100 | 0 | 12.8788 | 0.99 | 47.65 |
| 0.5 | 12.7508 |
| 1 | 12.7506 |
| 1.5 | 12.7506 |
| 105 | 0 | 12.1256 | 0.98 | 47.94 |
| 0.5 | 12.0067 |
| 1 | 12.0065 |
| 1.5 | 12.0066 |
| 110 | 0 | 9.9270 | 1.20 | 46.90 |
| 0.5 | 9.8287 |
| 1 | 9.8261 |
| 1.5 | 9.8083 |

由表2可知，样品烘干温度为90～105℃范围内样品能够恒重，且有效硫的含量接近样品值，本方法选择样品烘干温度为100±5℃。