、

中华人民共和国工业和信息化部　发布

YS

××××-××-××实施

××××-××-××发布

铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法

第4部分：硫含量的测定

高频红外吸收法、燃烧中和滴定法和硫酸钡重量法

Methods for chemical analysis of copper,lead,zinc original and tailings ores—

Part4：Determination of sulphur content—

High frequency infrared absorption method, combustion neutralization titration method and barium sulfate gravimetric method

（预审稿）

YS/T×××××—××××

代替YS/T 1115.9-2016

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 77.120.01

CCS H 13

前 言

本文件按照GB/T1.1-2020《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YS/T 1115《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法》的第4部分。YS/T1115 已经发布了以下部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法；

——第2部分：铅和锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第3部分：铜、铅、锌、镍、钴、镉、锰、镁和银含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第4部分：硫含量的测定 高频红外吸收法、燃烧中和滴定法和硫酸钡重量法；

——第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第6部分：铜、铅、锌、镍、钴、镉、镁、锰、砷和钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第8部分：氟含量的测定 离子选择电极法和离子色谱法；

——第9部分：砷含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和溴酸钾滴定法。

——第10部分：金、银、钼、砷、钨、铋、镓、锗、铟、硒、碲、铊含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

本文件代替YS/T 1115.9-2016《铜原矿和尾矿化学分析方法 第9部分：硫量的测定 高频红外吸收法和燃烧-碘酸钾滴定法》。与YS/T 1115.9-2016相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a）更改了标准的范围：修改为“本文件适用于铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量的测定，测定范围：高频红外吸收法0.10 %～10.0 %；燃烧中和滴定法1.0 %～40.0 %；硫酸钡重量法0.10 %～40.0 %”（见第1章，2016年版的第1章）；

b）更改了高频红外吸收法的精密度数据（见4.7,2016年版的2.7）；

c）更改了滴定方法原理，测定方法2由燃烧-碘酸钾滴定法修改为燃烧中和滴定法（见第5章，2016年版的第3章）；

d）增加了硫酸钡重量法的内容（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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）提出并归口。

本文件起草单位：紫金矿业集团股份有限公司、北矿检测技术股份有限公司、北方铜业股份有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、紫金铜业有限公司、河南豫光金铅股份有限公司、江西铜业铅锌金属有限公司、昆明治金研究院有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、葫芦岛锌业股份有限公司、江西铜业股份有限公司。

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：

——2016年首次发布为YS/T 1115.9-2016，本次为第一次修订。

引　言

铜、铅、锌原矿主要用于冶金行业，作为冶金行业的原材料，原矿以及经选矿分离后的相应尾矿中除铜外，还存在多种金属元素，包括有益元素如Au、Ag、Ni、Co等；有害元素如As、Sb、Cr、Cd等。为落实“国家标准化发展纲要”，深化标准化改革创新，优化存量标准结构，以着力提升标准质量效益，并统筹标准制定与实施，将YS/T 1115-2016《铜原矿和尾矿化学分析方法（共14部分）》、YS/T 53-2010《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法（共3部分）》及YS/T 952-2014《铜钼多金属矿化学分析方法 铜和钼量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》进行整合修订，形成新的《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法》系列标准。

YS/T 1115《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法》拟由X个部分组成，本文件为第4部分：

——第1部分：铜含量的测定 碘量法；

——第2部分：铅、锌含量的测定 Na2EDTA滴定法；

——第3部分：铜、铅、锌、镍、钴、镉、锰、镁、银含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第4部分：硫含量的测定 高频红外吸收法、燃烧中和滴定法和硫酸钡重量法；

——第5部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第6部分：铜、铅、锌、镍、钴、镉、镁、锰、砷、钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第7部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第8部分：氟含量的测定 离子选择电极法和离子色谱法；

——第9部分：砷含量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和溴酸钾滴定法。

——第10部分：金、银、钼、砷、钨、铋、镓、锗、铟、硒、碲、铊含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；

本文件修订将适用范围拓展至铜、铅、锌原矿和尾矿（含铜钼多金属矿），能够统一和规范行业内铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量的测定，对指导相关生产和检测具有重要意义。

铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法

第4部分：硫含量的测定

高频红外吸收法、燃烧中和滴定法和硫酸钡重量法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验，本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的要求。

1 范围

本文件描述了高频红外吸收法、燃烧中和滴定法和硫酸钡重量法测定铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量的方法。

本文件适用于铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量的测定，测定范围：高频红外吸收法0.10 %～10.0 %；燃烧中和滴定法1.0 %～40.0 %；硫酸钡重量法0.10 %～40.0 %。

2 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 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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法1：高频红外吸收法

4.1 原理

试料于高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化硫由氧气载入红外线分析器的测量室，二氧化硫吸收某特定波长的红外能，其吸收能与其浓度成正比，根据检测器接受能量的变化可测得硫质量。

4.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度试剂。

4.2.1 硫酸钾：基准试剂，含量≥99.95 %，使用前应于105 ℃±5℃烘箱中干燥1 h，置于干燥器中备用。

4.2.2 二氧化硅：含量≥99.95 %，粉状。

4.2.3 氧气：质量分数>99.5 %。

4.2.4 烧碱石棉：粒度为0.7 mm~1.2 mm。

4.2.5 无水高氯酸镁：粒度为0.7 mm~1.2 mm。

4.2.6 纯铁助熔剂：硫含量<0.0005 %。

4.2.7 钨粒：硫含量<0.0005 %。

4.2.8 锡粒：硫含量<0.0005 %。

4.2.9 陶瓷坩埚：与高频感应红外碳硫分析仪（4.3.1）相匹配的碳硫专用坩埚，使用前应于1200 ℃马弗炉中稍开炉门灼烧2 h，冷却后置于干燥器中备用。

4.2.10 标准物质：同类型组分相近的有证标准物质。

4.3 仪器设备

4.3.1 高频感应红外碳硫分析仪：仪器工作条件见附录A。

4.3.2 分析天平：感量0.1 mg。

4.4 样品

4.4.1 样品粒度应不大于0.074 mm。

4.4.2 样品应在105 ℃±5 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温。

4.5 试验步骤

4.5.1 试料

按表1称取样品（4.4），精确至0.000 1 g。

表1 试料质量及工作曲线选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫的质量分数% | 试料量g | 硫工作曲线 |
| 0.10～0.50 | 0.15 | 工作曲线A |
| ＞0.50～10.00 | 0.10 | 工作曲线B |

4.5.2 平行试验

平行进行两次试验，取其平均值。

4.5.3 验证试验

随同试料分析同类型组分相近的有证标准物质做验证试验。

4.5.4 仪器准备

4.5.4.1 按厂家仪器使用说明书开启并预热仪器，使其处于稳定状态，并按仪器推荐的分析工作条件设定技术参数。

4.5.4.2 空白校准：按4.5.7步骤不加试料进行试验，应至少进行3次测定，取其平均值作为空白值，在随后的测量中扣除空白。

4.5.5 工作曲线

4.5.5.1 硫标准系列样品的配制

按表2分别称取不同质量的硫酸钾（4.2.1）和二氧化硅（4.2.2）于玛瑙研钵中，充分研磨混匀后，制备成硫标准系列样品。

表2 硫标准系列样品配制表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫标准编号 | 称取硫酸钾质量g | 称取二氧化硅质量g | 对应硫质量g | 对应硫含量（质量分数）% |
| S1 | 0.1359  | 49.8641  | 0.025  | 0.050  |
| S2 | 0.2717  | 49.7283  | 0.050  | 0.10  |
| S3 | 0.5435  | 49.4565  | 0.100  | 0.20  |
| S4 | 0.8152  | 49.1848  | 0.150  | 0.30  |
| S5 | 1.0870  | 48.9130  | 0.200  | 0.40  |
| S6 | 1.3587  | 48.6413  | 0.250  | 0.50  |
| S7 | 2.7174  | 47.2826  | 0.500  | 1.00  |
| S8 | 8.1522  | 41.8478  | 1.500  | 3.00  |
| S9 | 13.5870  | 36.4130  | 2.500  | 5.00  |
| S10 | 21.7392  | 28.2608  | 4.000  | 8.00  |
| S11 | 27.1740  | 22.8260  | 5.000  | 10.00  |
| S12 | 40.7611  | 9.2389  | 7.500  | 15.00  |

注1：配制硫标准系列样品时，其硫含量可根据硫酸钾和二氧化硅的实际称取量进行计算。

注2： 对硫标准系列样品进行均匀性检查。即将样品摊平，划3×3网格，按照梅花形取9个样进行测定，均匀性初检判断采用YS/T 409-2012 《有色金属产品分析用标准样品技术规范》中的均匀性初检判断方式判断。

4.5.5.2 硫工作曲线的绘制

分别按表3和表4称取硫标准系列样品（4.5.5.1），精确至0.0001 g，置于已铺有0.5 g纯铁助熔剂（4.2.6）的陶瓷坩埚(4.2.9)，再覆盖1.5 g钨粒（4.2.7）和0.2 g锡粒（4.2.8）。在仪器最佳工作条件下，选择合适的硫检测通道，按硫质量由低至高的顺序测量硫标准系列样品的吸光度。以硫含量为横坐标，吸光度为纵坐标，分别绘制工作曲线A和工作曲线B。

表3 工作曲线A

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫标准编号 | 称样量g | 对应硫含量% | 硫检测通道 |
| S1 | 0.15 | 0.050 | 低硫池通道 |
| S2 | 0.15 | 0.10 | 低硫池通道 |
| S3 | 0.15 | 0.20 | 低硫池通道 |
| S4 | 0.15 | 0.30 | 低硫池通道 |
| S5 | 0.15 | 0.40 | 低硫池通道 |
| S6 | 0.15 | 0.50 | 低硫池通道 |

表4 标准曲线B

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硫标准编号 | 称样量g | 对应硫含量% | 硫检测通道 |
| S6 | 0.10 | 0.50 | 高硫池通道 |
| S7 | 0.10 | 1.00 | 高硫池通道 |
| S8 | 0.10 | 3.00 | 高硫池通道 |
| S9 | 0.10 | 5.00 | 高硫池通道 |
| S10 | 0.10 | 8.00 | 高硫池通道 |
| S11 | 0.10 | 10.00 | 高硫池通道 |
| S12 | 0.05 | 15.00 | 高硫池通道 |

注3：硫工作曲线的绘制也可使用同类型组分相近的有证标准物质。

4.5.6 校准

建立工作曲线后，根据待测试料的硫含量，选取高低两个有证标准物质（4.2.10），使试料硫含量在两个标准物质硫含量范围内，对工作曲线进行校准。

4.5.7 试料分析

将试料（4.5.1）置于已铺有0.5 g纯铁助熔剂（4.2.6）的陶瓷坩埚(4.2.9)，再覆盖1.5 g钨粒（4.2.7）和0.2 g锡粒（4.2.8），在测定标准物质相同的条件下进行分析。

注4：分析过程中, 应适时清理仪器金属过滤器及石英管中的粉尘。

4.6 试验数据处理

根据吸收能与硫的浓度关系，由仪器自动从工作曲线上计算得出样品中硫的含量，硫量以质量分数*w*S计，数值以%表示。

计算结果表示至小数点后两位。

4.7　精密度

4.7.1　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*）按以下表5数据采用线性内插法求得。

表5 重复性限（方法1）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*S/% | 0.15 | 0.52 | 1.00 | 3.44 | 6.37 | 10.70 |
| *r*/% | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 |

4.7.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限（*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求得。

表6 再现性限（方法1）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *ω*S/% | 0.15 | 0.52 | 1.00 | 3.44 | 6.37 | 10.70 |
| *R*/% | 0.03 | 0.06 | 0.13 | 0.26 | 0.35 | 0.45 |

5 方法2：燃烧中和滴定法

5.1 原理

试料在1250 ℃空气流中燃烧，使各种形态的硫转化为二氧化硫，用过氧化氢溶液吸收并氧化成硫酸，以甲基红与次甲基蓝混合溶液为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由紫色变为亮绿色为终点，根据消耗氢氧化钠的体积计算试样中硫的含量。被测试料中氟含量大于1 mg时，此方法不适用。

5.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

5.2.1 水，符合GB/T6682中规定的三级及以上纯度的水。

5.2.2 氢氧化钠。

5.2.3 氧化铜：硫含量<0.001 %，粉状。

5.2.4 硫酸铅：基准试剂，含量≥99.95 %。

5.2.5 烧碱石棉。

5.2.6 无水氯化钙。

5.2.7 高锰酸钾。

5.2.8 甲基红。

5.2.9 次甲基蓝。

5.2.10 硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

5.2.11 过氧化氢（体积分数30 %）。

5.2.12 无水乙醇。

5.2.13 高锰酸钾溶液-氢氧化钠溶液：称取3 g高锰酸钾（5.2.7）溶于100 mL水中，加入10 g氢氧化钠（5.2.2），混匀。

5.2.14 过氧化氢吸收液（5+95）：取50 mL过氧化氢(5.2.11)，用水稀释至1 L，加入5 mL甲基红-次甲基蓝混合指示剂（5.2.16），混匀。限7天内使用。

5.2.15 氢氧化钠标准滴定溶液［c(NaOH)≈0.1 mol/L］，按以下步骤进行配制和标定：

a）配制：将氢氧化钠（5.2.2）配制成饱和溶液，并在塑料瓶内放置至溶液澄清，吸取50 mL上清液，

用不含二氧化碳的水稀释至10 L，混匀。

b）标定：准确称取0.30 g硫酸铅（5.2.4），精确至0.000 1 g，覆盖0.2 g 氧化铜(5.2.3)，以下按5.5.5操作。

按式（1）计算氢氧化钠标准溶液的实际浓度：

 …………………………………………(1)

式中：

*c* ——氢氧化钠标准溶液实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m* ——硫酸铅的质量，单位为克（g）；

*V*1 ——滴定硫酸铅所消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

151.625 ——1/2硫酸铅的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol)。

计算结果保留四位有效数字。平行标定四份，极差不超过9×10-5 mol/L，取其平均值，否则重新标定。

5.2.16 甲基红-次甲基蓝混合指示剂：称取0.12 g甲基红~~（5.2.8）~~和0.1 g次甲基蓝~~（5.2.9）~~，溶于100 mL无水乙醇（5.2.12）中。

5.3 仪器设备

5.3.1 分析天平：感量0.1 mg。

5.3.2 高温管式炉：最高温度1350 ℃。

5.3.3 锥形燃烧管：内径21 mm，外径25 mm，总长600 mm。新锥形燃烧管在启用前应进行高温灼烧处理。

5.3.4 瓷舟：长88 mm，使用前应于马弗炉中1000 ℃预先灼烧1 h，保存于干燥器中备用。

5.3.5 转子流量计（0 L/min～2 L/min）。

5.3.6 硫量测定装置如图1所示：



图1燃烧中和滴定法定硫装置示意图

1——空气压缩机；

2——转子流量计（5.3.5）；

3——缓冲瓶；

4——洗气瓶（内装高锰酸钾溶液（5.2.13），液面高约1/3瓶高）；

5——洗气瓶（内装硫酸（5.2.10），液面高约1/3瓶高）；

6——干燥塔（下部装有烧碱石棉（5.2.5）、上部装有无水氯化钙（5.2.6），塔顶及中部、底部均放有玻璃棉）；

7——温度控制器；

8——锥形燃烧管（5.3.3）；

9——高温管式炉；

10——瓷舟(5.3.4)；

11——洗气瓶（内装水）；

12——止水夹；

13——硫吸收管（直径φ45 mm，体积250 mL）；

14——六孔气体扩散管；

15——三通玻璃活塞；

16——50 mL碱式滴定管；

17——试剂瓶（内装过氧化氢吸收液（5.2.14））。

5.4 样品

5.4.1 样品粒度应不大于0.074 mm。

5.4.2 样品应在105 ℃± 5℃烘1 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7称取样品（5.4），精确至0.000 1 g。

表7 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 硫的质量分数% | 试料质量g |
| ＞1.00～5.00 | 0.50 |
| ＞5.00～20.00 | 0.20 |
| ＞20.00～40.00 | 0.10 |

5.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

5.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

5.5.4 验证试验

随同试料分析同类型组分相近的有证标准物质做验证试验。

5.5.5 测定

5.5.5.1 按图1连接好测定装置，逐渐将炉温升至1250 ℃，在通气的条件下检查装置的气密性，确保装置不漏气后，加入约70 mL ～100 mL过氧化氢吸收液（5.2.14）于硫吸收管中，调节空气流量为0.7 L/min～0.8 L/min，滴加氢氧化钠标准滴定溶液(5.2.15)至吸收液为亮绿色，不记读数。

5.5.5.2 将试料（5.5.1）均匀铺于瓷舟（5.3.4）中，表面覆盖0.2 g氧化铜(5.2.3)，将瓷舟推入管式炉高温区，立即塞紧橡胶塞通入空气。在燃烧过程中，以氢氧化钠标准滴定溶液(5.2.15)滴定生成的酸，滴定至过氧化氢吸收液（5.2.14）呈亮绿色。再稍将气流放大，以使管中的二氧化硫气体全部排出，同时控制止水夹用少量水冲洗气体扩散管2～3次，继续滴定直至过氧化氢吸收液（5.2.14）亮绿色不再变紫红色为止。记下消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

注5：在开始测定前，应在1250℃预烧1～2个试验样品后，方可进行正式试料的测定。

5.6 试验数据处理

按公式(2)计算硫的质量分数*w（S）*，数值以%表示：

 …………………… (2)

式中：

*C*—氢氧化钠标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V*—测定时滴定试料溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*—试料的质量，单位为克（g）；

16.033—硫（1/2）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

计算结果表示至小数点后两位。

5.7　精密度

5.7.1　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*）按以下表8数据采用线性内插法求得。

表8 重复性限（方法2）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.52 | 1.00 | 3.46 | 10.72 | 24.40 | 34.56 | 42.51 |
| r/% | 0.03 | 0.05 | 0.13 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 |

5.7.2　再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5 %，再现性限(*R*)按表9数据采用线性内插法求得。

表9 再现性限（方法2）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.52 | 1.00 | 3.46 | 10.72 | 24.40 | 34.56 | 42.51 |
| R/% | 0.05 | 0.10 | 0.17 | 0.36 | 0.40 | 0.45 | 0.50 |

6 方法3 硫酸钡重量法

6.1 原理

试料在780 ℃～800 ℃经无水碳酸钠、氧化锌混合熔剂半熔后，将全部硫转化为可溶性硫酸盐，用水提取，过滤。在稀盐酸介质中，加入氯化钡溶液使硫酸盐生成硫酸钡沉淀，沉淀经过滤、洗涤、灼烧后称重，按硫酸钡的质量计算试料中硫的含量。

6.2 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

6.2.1 水，符合GB/T6682中规定的三级及以上纯度的水。

6.2.2 混合熔剂：将无水碳酸钠、氧化锌按质量比为1：2相混合，研细，混匀。

6.2.3 盐酸（*ρ*=1.19 g/mL）。

6.2.4 无水碳酸钠溶液（20 g/L）：称取2 g无水碳酸钠溶于少量水中，混匀并用水稀释至100 mL。

6.2.5 氯化钡溶液(100 g/L)：称取10 g氯化钡溶于少量水中，混匀并用水稀释至100 mL，过滤后使用。

6.2.6 硝酸银溶液(10 g/L)：称取1 g硝酸银溶于少量水中，混匀并用水稀释至100 mL，每100 mL硝酸银溶液中加入3滴～4滴硝酸(*ρ*=1.42 g/mL)。

6.2.7 甲基橙指示剂(1 g/L)。

6.3 仪器设备

6.3.1 马弗炉：最高温度1350 ℃，常用温度 800 ℃。

6.3.2 天平：感量 0.l mg。

6.3.3 瓷坩锅：容积为 30 mL。

6.4 样品

6.4.1 样品粒度不大于0.074 mm。

6.4.2 样品应在100 ℃～105 ℃烘干1 h，置于干燥器中冷却至室温。

6.5 试验步骤

6.5.1 试料

按表10称取样品（6.4），精确至0.000 1 g。

表10 试料质量

|  |  |
| --- | --- |
| 硫的质量分数/% | 试料质量/g |
| 0.1～5.00 | 1.0 |
| ＞5.00～30.00 | 0.20 |
| ＞30.00～40.00 | 0.10 |

6.5.2 测定次数

独立进行两次测定，结果取其平均值。

6.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

6.5.4 测定

6.5.4.1 将试料（6.5.1）置于预先盛有6 g～8 g混合熔剂（6.2.2）30 mL瓷坩埚（6.3.3）中，搅拌均匀，上面再覆盖一层1 g～2 g混合熔剂（6.2.2）。

6.5.4.2 将瓷坩埚放入高温炉中，稍开炉门，从室温逐渐升温至780 ℃～800 ℃，保温 1 h，取出冷却。

6.5.4.3 擦净瓷坩埚底部，将瓷坩埚连同半熔物移入400 mL烧杯中，加入100 mL热水，用热水洗净坩埚，将其煮沸数分钟使熔块分散溶解。以倾泻法用慢速滤纸过滤于400 mL烧杯中，用无水碳酸钠溶液（6.2.4）洗涤烧杯4次，洗涤沉淀8次～10次。

6.5.4.4 向滤液中加入1滴～2滴甲基橙指示剂（6.2.7），用盐酸（6.2.3）中和至溶液刚变红，再过量2 mL。将滤液用水稀释至体积为300 mL，煮沸，趁热在不断搅拌下缓慢加入20 mL氯化钡溶液（6.2.5），微沸30 min，于室温下静置4 h以上。

6.5.4.5 用慢速定量滤纸过滤，用热水洗涤沉淀至无氯离子，直到用硝酸银溶液（6.2.6）检验至无白色沉淀。

6.5.4.6 将沉淀连同滤纸放入30 mL已恒重的瓷坩埚中，置于马弗炉（）中，从低温升起，于780 ℃±10 ℃的马弗炉中灼烧30 min，取出瓷坩埚，置于干燥器中冷却室温，称重，再灼烧20 min～30 min后称重，直至恒重。

6.6 试验数据处理

按式（1）计算硫的质量分数*w（S）*：

………………………（1）

式中：

*w（S）*——硫的质量分数，用百分数（%）表示；

*m*1——试料沉淀与瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*2——瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*3——空白沉淀与瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*4——空白瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）；

0.1374 ——硫酸钡换算为硫的换算因数。

计算结果表示至小数点后两位。

6.7 精密度

6.7.1 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*），超出重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表11数据采用线性内插法求得。

表11 重复性限（方法3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.15 | 1.00 | 3.39 | 10.62 | 24.40 | 34.64 | 42.55 |
| r/% | 0.02 | 0.05 | 0.14 | 0.22 | 0.35 | 0.40 | 0.45 |

6.7.2 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*），超出再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表12数据采用线性内插法求得。

表12 再现性限（方法3）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.15 | 1.00 | 3.39 | 10.62 | 24.40 | 34.64 | 42.55 |
| R/% | 0.03 | 0.10 | 0.20 | 0.25 | 0.38 | 0.59 | 0.66 |

7 质量控制和试验报告

7.1 质量保证和控制

对于以上三个方法应用国家级标准样品或行业级标准样品（当两者没有时，也可用控制样品替代），每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。

7 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——使用的方法；

——分析结果及其表示；

——与基本试验步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附录A

（资料性）

仪器工作条件

使用高频红外碳硫分析仪测定硫量的参考工作条件如表A.1。

表A.1 高频红外碳硫分析仪工作条件

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧气纯度% | 氧气流量（L/min） | 氧气压力（MPa） | 清洗时间（s） | 加热时间（s） | 分析时间（s） |
| 99.5 | 2 | 0.055 | 20 | 20 | 35 |