

T/CNIA

中国有色金属工业协会标准

T/CNIA ××××. 7-202×

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法

Methods for chemical analysis of tungsten molybdenum bismuth tin
polymetallic ores—

Part 7: Determination of sulfur content—

High frequency infrared absorption method

(草案)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中国有色金属工业协会
有色金属标准化技术委员会 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 T/CNIA XXXX 《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》的第7部分，T/CNIA XXXX 已经发布了以下部分：

- 第1部分：钨含量的测定 分光光度法；
- 第2部分：钼含量的测定 分光光度法；
- 第3部分：铋和锡含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第4部分：氟化钙含量的测定 滴定法；
- 第5部分：碳酸盐含量的测定 滴定法；
- 第6部分：铁含量的测定 重铬酸钾滴定法；
- 第7部分：硫含量的测定 高频红外吸收法；
- 第8部分：多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

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/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

钨钼铋锡多金属伴生矿在我国分布广泛，资源综合利用较多，常用来生产钨精矿、钼精矿、铁精矿、硫精矿、铋精矿、萤石精矿等。生产和贸易都需要准确测定钨钼铋锡多金属矿中的元素/化合物，用以金属平衡、质量监控或贸易结算。钨钼铋锡多金属化学成分测定方法标准完善了我国有色金属标准体系，在规范生产方、加工方和第三方检测机构的分析行为，促进相关生产、贸易和应用等方面具有重大意义。T/CNIA XXXX《钨钼铋锡多金属矿化学分析方法》目的在于描述钨钼铋锡多金属矿中钨、钼、铋、锡、氟化钙、碳酸盐、铁、硫、多元素等的测定方法。

硫是反映钨钼铋锡多金属矿价值的元素之一，在生产环节和贸易环节备受关注。本文件描述了采用高频红外吸收法测定钨钼铋锡多金属矿中硫含量的方法。本标准填补了钨钼铋锡多金属矿中硫含量测定的标准空白，有助于提升生产工艺质量控制水平，减少因分析差异造成的贸易纠纷，推动相关行业高质量发展。

钨钼铋锡多金属矿化学分析方法

第7部分 硫含量的测定

高频红外吸收法

警示——使用本文件的人员应具有正规实验室工作实践经验。本文件未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了钨钼铋锡多金属矿中硫含量的测定方法。

本文件适用于钨钼铋锡多金属矿中硫含量的测定。测定范围：0.20%~2.50%。

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 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 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至红外线分析器的测量室，二氧化硫吸收特定波长的红外能量，其吸收能与硫的浓度成正比，根据检测器接受能量的变化测得硫量。

5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 纯铁助熔剂。粒度小于 1.25mm, 铁含量(质量分数)大于 99.8%, 硫含量(质量分数)小于 0.001%。

5.2 钨助熔剂。钨含量(质量分数)大于 99.95, 硫含量(质量分数)小于 0.0005%

5.3 高氯酸镁: 无水, 粒度为 0.7mm~1.2mm。

5.4 烧碱石棉: 粒状。

5.5 玻璃棉。

5.6 氧气: 纯度大于 99.5%。

5.7 动力气源: 氮气、氩气或压缩空气, 其杂质(水和油)含量小于 0.5%。

5.8 硫有证标准物质/标准样品: 硫含量大于或与待测样品相近的可溯源标准物质。

5.9 丙酮: 蒸发后的残余物中硫含量小于 0.005%

6 仪器和设备

6.1 高频感应红外碳硫仪。检测器灵敏度: 优于 0.0001%。

6.1.1 洗气瓶: 内装烧碱石棉(见 5.4)。

6.1.2 干燥管: 内装高氯酸镁(见 5.3)。

6.2 气源

6.2.1 载气系统

包括氧气容器、两级压力调节器以及保证提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

6.2.2 动力气源系统

包括动力气、两级压力调节器以及能提供合适压力和额定流量的时序控制部分。

6.3 高频感应炉

应满足试样熔融温度的要求。

6.4 控制系统

6.4.1 微处理机系统

包括中央处理机、存储器、键盘输入设备、信息中心显示屏及分析结果打印机等。

6.4.2 控制功能

包括装卸坩埚和炉台升降、清扫、分析条件选择装置、分析过程的监控和报警中断, 分析数据的采集、计算、校正及处理等。

6.5 测量系统

主要有天平(感量小于 1.0 mg)、红外线分析器及电子测量元件等组成。

6.6 陶瓷坩埚：具有精确的装配尺寸，适合于支撑柱，使其能在感应线圈内提升到准确高度，并在高温炉富氧氛围下于 1000℃以上灼烧 2h，然后保存在干燥器中。

7 样品

7.1 试样粒度应不大于 74 μm 。

7.2 试样应在 105℃ $\pm$ 5℃烘干 2 h 后，置于干燥器中冷却至室温。

8 分析步骤

警告：分析过程中防止烧伤，并把燃烧试样时排出的氧气排到实验室外，防止局部氧气的浓度过高着火。高频屏蔽以有效地避免辐射危险。样品中氟含量较高，易腐蚀仪器设备，建议安装除卤素装置或者耐腐蚀材料，定期检查仪器设备腐蚀情况并及时更换被腐蚀的材料。

8.1 试料

称取 0.10 g 试样，精确至 0.0001 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 仪器调试

8.3.1 按仪器使用说明书调试检查仪器，使仪器处于正常稳定状态。

8.3.2 选用设置最佳分析条件。

8.4 空白试验

依次称取 0.3 g 纯铁助熔剂（见 5.1）、1.50 g 钨助熔剂（见 5.2）于陶瓷坩埚（见 6.6）内，钳取坩埚置于炉台座上，按仪器说明书操作，分析并读取结果，重复测定至空白值稳定，记录最小的、比较稳定一致的三次读数计算平均值，并对空白进行校准。空白值极差不超过 0.0005%。

8.5 校正

8.5.1 单点校正

利用仪器自带工作曲线对试料（见 8.1）进行粗测后，根据测试结果，选取与待测含量范围相近的硫有证标准样品（见 5.8），单点校正工作曲线，单点校正有证标准样品至少重复测定三次，其测定值不应超出认定值的不确定度范围，并用另一标准样品（见 5.8）进行验证，确认系统的线性，否则应重新调节系统的线性。

8.5.2 多点校正

利用仪器自带工作曲线对试料（见 8.1）进行粗测后，根据测试结果，选取同类型有证标准物质（待

测试样硫含量应落在所选三个有证标准物质硫含量的范围内)依次进行测量,确认系统的线性,测量结果不应超出认定值的不确定度范围,并用另一标准样品(见 5.8)进行验证校准,确认系统的线性,否则应重新调节系统的线性。

8.6 测定

将称取的试料(见 8.1)置于预先盛有 0.30g 纯铁助熔剂(见 5.1)的陶瓷坩埚(见 6.6)内、覆盖 1.50 g 钨助熔剂(见 5.2),钳取坩埚置于炉台座上,开始分析并读取结果。

9 分析结果的表示

由仪器自动从工作曲线上计算得出,计算结果表示至小数点后 2 位。同一试样两次分析结果差值的绝对值不大于重复性限 r ,则取算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于重复性限 r ,则按照附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

10 精密度

10.1 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 1 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 1 数据采用线性内插法或外延法求得。测试的原始数据见附录 A。

表 1 重复性限

$w_S/\%$	0.272	0.542	1.266	1.740	1.981
$r/\%$	0.019	0.029	0.064	0.093	0.094

10.2 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,在表 2 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 2 数据采用线性内插法或外延法求得:

表 2 再现性限

$w_S/\%$	0.272	0.542	1.266	1.740	1.981
$R/\%$	0.026	0.082	0.130	0.147	0.166

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附录 A

(规范性)

试样分析结果验收程序见图A.1。

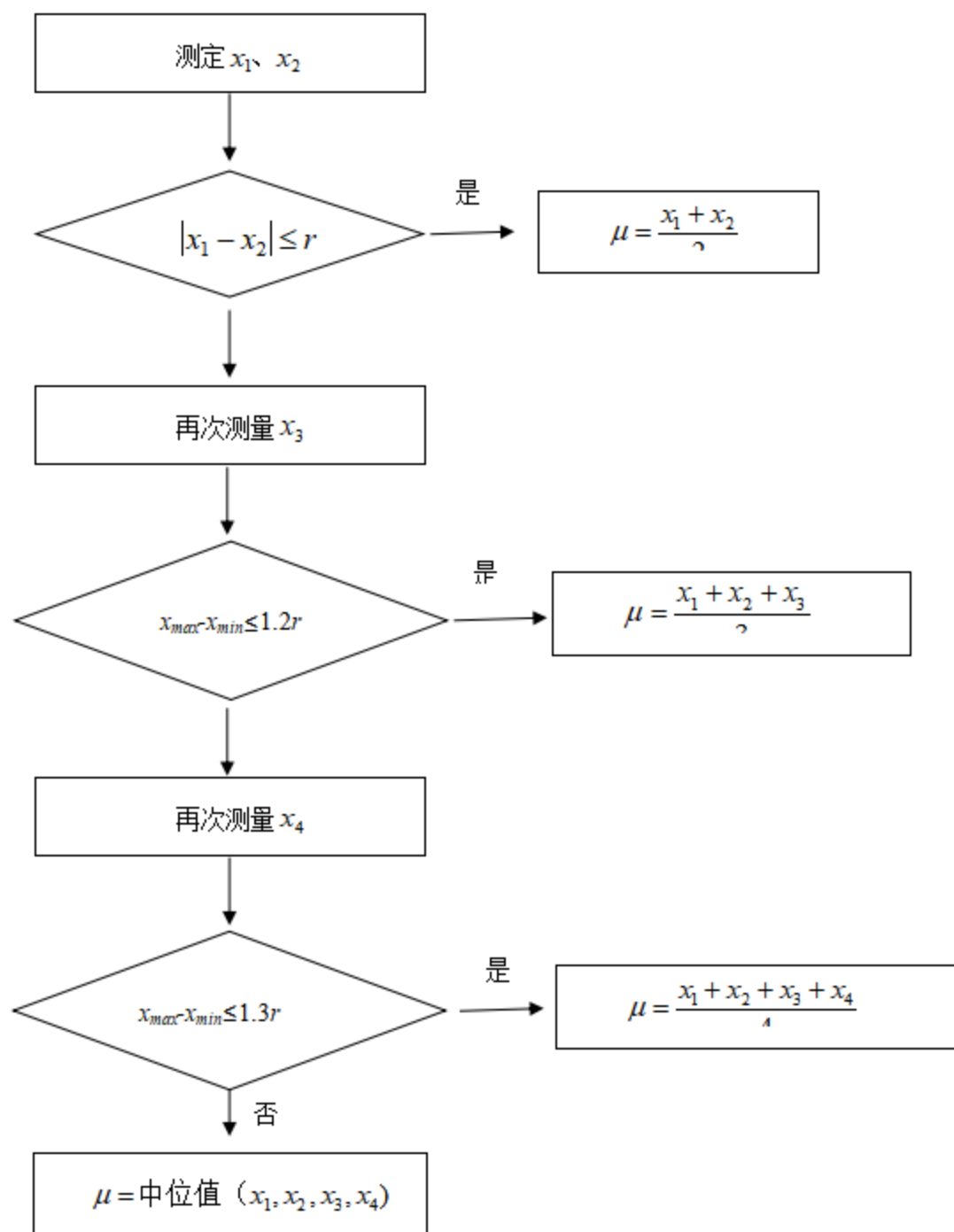
注： r 为重复性限。

图 A.1 试样分析结果验收程序流程图

附录 B

(资料性)

精密度试验原始数据

精密度数据是 2024 年由 8 家实验室对硫不同含量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 7 次、9 次或 11 次。测试的原始数据见表 B.1。

表 B.1 硫精密度试验原始数据

实验室	水平				
	1	2	3	4	5
1	0.281	0.576	1.307	1.785	2.026
	0.279	0.573	1.299	1.785	2.021
	0.273	0.564	1.284	1.770	2.016
	0.273	0.564	1.283	1.761	2.009
	0.273	0.559	1.282	1.757	1.987
	0.271	0.556	1.258	1.746	1.985
	0.268	0.556	1.250	1.744	1.977
	0.267	0.554	1.243	1.725	1.950
	0.264	0.554	1.234	1.706	1.947
	0.262	0.551	1.226	1.684	1.943
	0.262	0.550	1.216	1.680	1.910
2	0.267	0.489	1.240	1.750	1.994
	0.265	0.485	1.220	1.748	1.985
	0.264	0.485	1.219	1.747	1.982
	0.262	0.483	1.215	1.746	1.980
	0.260	0.482	1.215	1.744	1.979
	0.258	0.479	1.199	1.743	1.968
	0.256	0.473	1.195	1.741	1.957
3	0.281	0.539	1.229	1.781	2.010
	0.278	0.537	1.215	1.761	1.991
	0.276	0.535	1.215	1.757	1.987

	0.273	0.529	1.209	1.753	1.986
	0.269	0.525	1.207	1.752	1.985
	0.266	0.523	1.201	1.736	1.976
	0.258	0.523	1.197	1.720	1.971
4	0.288	0.585	1.392	1.809	2.066
	0.286	0.583	1.370	1.798	2.062
	0.281	0.577	1.366	1.785	2.057
	0.279	0.573	1.358	1.777	2.037
	0.276	0.573	1.355	1.772	2.016
	0.264	0.570	1.343	1.709	2.016
	0.258	0.554	1.306	1.703	2.010
5	0.282	0.554	1.261	1.690	1.894
	0.275	0.548	1.257	1.668	1.890
	0.273	0.545	1.251	1.665	1.888
	0.273	0.543	1.243	1.663	1.882
	0.271	0.536	1.227	1.656	1.872
	0.267	0.526	1.223	1.653	1.860
	0.264	0.524	1.219	1.628	1.854
6	0.287	0.576	1.336	1.815	1.993
	0.284	0.572	1.312	1.801	2.063
	0.281	0.570	1.309	1.797	2.051
	0.279	0.565	1.302	1.795	2.045
	0.278	0.564	1.301	1.794	2.014
	0.276	0.556	1.294	1.790	1.989
	0.275	0.552	1.284	1.786	1.981
7	0.290	0.567	1.260	1.765	2.004
	0.285	0.557	1.244	1.745	1.992
	0.283	0.552	1.237	1.721	1.989
	0.282	0.546	1.223	1.709	1.987
	0.279	0.545	1.219	1.701	1.937

	0.278	0.541	1.216	1.691	1.921
	0.275	0.540	1.212	1.676	1.915
	0.273	0.532	1.187	1.629	1.885
	0.271	0.525	1.179	1.623	1.879
8	0.271	0.559	1.351	1.804	2.101
	0.269	0.556	1.338	1.797	2.063
	0.269	0.552	1.336	1.794	2.042
	0.267	0.544	1.325	1.788	2.035
	0.264	0.543	1.317	1.779	1.989
	0.258	0.528	1.309	1.725	1.981
	0.253	0.521	1.281	1.684	1.973