、

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

（送审稿）

YS/T 1115.4—202×

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/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YS/T 1115《铜、铅、锌原矿和尾矿化学分析方法》的第4部分。YS/T 1115 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11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第13部分：氟量的测定 离子选择电极法和离子色谱法；

——第14部分：砷量的测定 氢化物发生原子荧光光谱法和溴酸钾滴定法。

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）更改了标准的适用范围：由原来的铜原矿和尾矿修改调整为“本文件适用于铜、铅、锌原矿和尾矿（含铜钼多金属矿）中硫含量的测定。测定范围：高频红外吸收法0.10 %～10.00 %；燃烧中和滴定法1.00 %～40.00 %；硫酸钡重量法0.10 %～40.00 %”（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-碘酸钾滴定法更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）；

e）增加了附录A（资料性）碳硫仪工作条件，附录B（资料性）方法1精密度原始数据，附录C（资料性）方法2精密度原始数据，附录D（资料性）方法3精密度原始数据。

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10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、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、碲和铊含量的测定 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），增加了重量法的检测方法，能够统一和规范行业内铜、铅、锌原矿和尾矿（含铜钼多金属矿）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（含铜钼多金属矿）中硫含量的方法。

本文件适用于铜、铅、锌原矿和尾矿（含铜钼多金属矿）中硫含量的测定，测定范围：方法1高频红外吸收法0.10 %～10.00%；方法2燃烧中和滴定法1.00 %～40.00 %；方法3硫酸钡重量法0.10 %～40.00 %。

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

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 纯铁助熔剂：硫含量<0.0005 %。

4.2.2 钨粒：硫含量<0.0005 %。

4.2.3 锡粒：硫含量<0.0005 %。

4.2.4 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1100 ℃马弗炉中稍开炉门灼烧2 h，冷却后置于干燥器中备用。

4.2.5 标准物质：同类型组分相近的有证标准物质。

4.2.6 基准物质：含硫基准物质（如硫酸钾）。

4.2.7 氧气：质量分数>99.5 %。

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

|  |  |
| --- | --- |
| 硫的质量分数% | 试料量g |
| 0.10～0.50 | 0.15 |
| ＞0.50～10.00 | 0.10 |

注1：试料量可根据所用仪器设备调整。

4.5.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

4.5.3 仪器准备

4.5.3.1 按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。

4.5.3.2 空白校准：按4.5.6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，在随后的测量中自动扣除空白。

4.5.4 工作曲线绘制

称取相应的标准物质（4.2.5）或基准物质（4.2.6），置于已铺有0.5 g纯铁助熔剂（4.2.1）的陶瓷坩埚(4.2.4)中，再覆盖1.5 g钨粒（4.2.2）和0.2 g锡粒（4.2.3），按照仪器说明书操作，测定硫的含量，根据吸收能与硫的浓度关系建立标准曲线。

4.5.5 仪器校准

根据待测试料的硫含量，选取高低两个标准物质（4.2.5），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。

4.5.6 试料分析

将试料（4.5.1）置于已铺有0.5 g纯铁助熔剂（4.2.1）的陶瓷坩埚(4.2.4)中，再覆盖1.5 g钨粒（4.2.2）和0.2 g锡粒（4.2.3），在测定标准物质相同的条件下进行分析。

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*ω*S1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2数据采用线性内插法或外延法求得。精密度原始数据结果见附录B。

表2 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 | 0.35 |

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3数据采用线性内插法或外延法求得。精密度原始数据结果见附录B。

表3 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 | 0.32 | 0.42 |

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、氯含量大于3 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 氧化铜：硫含量<0.001 %，粉状。

5.2.3 硫酸铅：基准试剂，含量≥99.95 %。

5.2.4 烧碱石棉。

5.2.5 无水氯化钙。

5.2.6 硫酸（*ρ*=1.84 g/mL）。

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

5.2.8 过氧化氢吸收液：取φ=30%的过氧化氢50 mL ，用水稀释至1 L，加入5 mL甲基红-次甲基蓝混合指示剂（5.2.10），混匀。限7天内使用。

5.2.9 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（5.2.3），精确至0.000 1 g，覆盖0.2 g 氧化铜(5.2.2)，以下按5.5.5操作。

按公式（1）计算氢氧化钠标准溶液的实际浓度：

$C\_{NaOH}=\frac{m×1000}{V\_{1}×151.625}$ …………………………………………(1)

式中：

*C*NaOH ——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。

5.2.10 甲基红-次甲基蓝混合指示剂：称取0.12 g甲基红和0.1 g次甲基蓝，溶于100 mL无水乙醇中。

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：内径约21 mm，外径约25 mm，总长约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：长约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 ～2 L/min）。

5.3.6 硫量测定装置如图1所示。



标引序号说明：

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（5.2.7），液面高约1/3瓶高）；

5——洗气瓶（内装硫酸（5.2.6），液面高约1/3瓶高）；

6——干燥塔（下部装有烧碱石棉（5.2.4）、上部装有无水氯化钙（5.2.5），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——试剂瓶（内装水）；

12——止水夹；

13——硫吸收管（直径约φ45 mm，体积约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（5.2.8））。

图1燃烧中和滴定法定硫装置示意图

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4称取样品（5.4），精确至0.000 1 g。

表4 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 平行试验

平行做两份试验，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（5.2.8）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(5.2.9)至吸收液为亮绿色，不记读数。

5.5.5.2 预烧1～2个试验样品后，进行正式试料的测定。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(5.2.2)，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(5.2.10)滴定生成的酸，滴定至过氧化氢吸收液（5.2.8）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（5.2.8）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。

5.6 试验数据处理

硫含量以硫的质量分数*ω*S2计，以%表示，按公式(2)计算：

 $ω\_{S2}=\frac{C⋅V×16.033×10^{-3}}{m\_{0}}×100\%$…………………… (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*0—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或外延法求得。精密度原始数据结果见附录C。

表5 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或外延法求得。精密度原始数据结果见附录C。

表6 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/T 6682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 分析天平：感量 0.l mg。

6.3.3 瓷坩锅：容积为 30 mL。

6.4 样品

6.4.1 样品粒度应不大于0.074 mm。

6.4.2 样品应在105 ℃± 5℃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7称取样品（6.4），精确至0.000 1 g。

表7 试料质量

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

6.5.2 平行试验

平行做两份试验，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）的瓷坩埚（6.3.3）中，用细棒搅拌均匀，上面再覆盖一层1 g～2 g混合熔剂（6.2.2）。

注2：可根据试样中硫含量调整混合熔剂加入量。

6.5.4.2 将瓷坩埚放入马弗炉（6.3.1）中，稍开炉门，从低温逐渐升至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，用热水洗净并取出坩埚。将溶液煮沸数分钟使熔块分散溶解。以倾泻法用*φ*12.5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约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*φ*12.5慢速定量滤纸过滤，用热水洗涤沉淀至无氯离子，用硝酸银溶液（6.2.6）检验应无白色沉淀。

6.5.4.6 将沉淀连同滤纸放入已恒重的瓷坩埚（6.3.3）中，置于马弗炉（6.3.1）中，由低温升至780 ℃±10 ℃，灼烧30 min。取出瓷坩埚，置于干燥器中冷却至室温，称重。再于780 ℃±10 ℃灼烧20 min～30 min后冷却称重，直至恒重。

6.6 试验数据处理

硫含量以硫的质量分数*ω*S3计，以%表示，按公式（3）计算：

$ω\_{S3}=\frac{\left[\left(m\_{2}-m\_{3}\right)-\left(m\_{4}-m\_{5}\right)\right]×0.1374}{m\_{1}}×100\%$………………………（3）

式中：

*m*2——试料沉淀与瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*3——瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*4——空白试验的沉淀与瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*5——空白瓷坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*1——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，在表8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8数据采用线性内插法或外延法求得。精密度原始数据结果见附录D。

表8 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，在表9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9数据采用线性内插法或外延法求得。精密度原始数据结果见附录D。

表9 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 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 |

附录B

（资料性）

方法1：高频红外吸收法硫含量测定的精密度原始数据

 铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量测定高频红外吸收法的精密度数据是在2024年由10家实验室对硫含量的6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5次。测量的原始数据结果见表B.1。

表B.1 方法1铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量验证试验原始数据

| 实验室 | n | 1# | 2# | 3# | 5# | 6# | 7# |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1 | 0.14 | 0.52 | 0.98 | 3.36 | 6.24 | 10.62 |
| 2 | 0.14 | 0.52 | 0.98 | 3.35 | 6.27 | 10.59 |
| 3 | 0.14 | 0.50 | 0.97 | 3.40 | 6.26 | 10.59 |
| 4 | 0.15 | 0.52 | 0.98 | 3.36 | 6.24 | 10.60 |
| 5 | 0.14 | 0.50 | 0.97 | 3.40 | 6.26 | 10.59 |
| 2 | 1 | 0.16 | 0.54 | 0.97 | 3.48 | 6.46 | 10.56 |
| 2 | 0.16 | 0.51 | 1.01 | 3.52 | 6.47 | 10.58 |
| 3 | 0.15 | 0.54 | 1.03 | 3.50 | 6.51 | 10.54 |
| 4 | 0.16 | 0.55 | 1.02 | 3.56 | 6.39 | 10.60 |
| 5 | 0.16 | 0.53 | 0.95 | 3.45 | 6.42 | 10.49 |
| 3 | 1 | 0.15 | 0.51 | 0.99 | 3.45 | 6.42 | 10.80 |
| 2 | 0.15 | 0.51 | 1.05 | 3.44 | 6.41 | 10.78 |
| 3 | 0.15 | 0.51 | 1.02 | 3.48 | 6.40 | 10.88 |
| 4 | 0.15 | 0.50 | 1.02 | 3.41 | 6.41 | 10.90 |
| 5 | 0.15 | 0.51 | 1.01 | 3.49 | 6.45 | 10.79 |
| 4 | 1 | 0.14 | 0.47 | 0.98 | 3.55 | 6.30 | 10.52 |
| 2 | 0.15 | 0.53 | 1.00 | 3.46 | 6.21 | 10.69 |
| 3 | 0.14 | 0.50 | 0.98 | 3.49 | 6.15 | 10.53 |
| 4 | 0.16 | 0.49 | 1.01 | 3.52 | 6.25 | 10.64 |
| 5 | 0.15 | 0.52 | 0.99 | 3.57 | 6.19 | 10.68 |
| 5 | 1 | 0.15 | 0.51 | 1.01 | 3.48 | 6.35 | 10.87 |
| 2 | 0.14 | 0.50 | 1.00 | 3.45 | 6.31 | 10.83 |
| 3 | 0.16 | 0.52 | 1.02 | 3.46 | 6.35 | 10.79 |
| 4 | 0.16 | 0.52 | 1.01 | 3.47 | 6.33 | 10.86 |
| 5 | 0.15 | 0.52 | 0.99 | 3.41 | 6.38 | 10.81 |
| 7 | 1 | 0.15 | 0.51 | 1.02 | 3.34 | 6.41 | 10.74 |
| 2 | 0.15 | 0.51 | 1.01 | 3.34 | 6.58 | 10.76 |
| 3 | 0.15 | 0.53 | 1.02 | 3.33 | 6.56 | 10.80 |
| 4 | 0.16 | 0.54 | 1.03 | 3.32 | 6.45 | 10.72 |
| 5 | 0.15 | 0.52 | 1.04 | 3.32 | 6.51 | 10.90 |
| 8 | 1 | 0.15 | 0.54 | 1.00\* | 3.25 | 6.22 | 10.88\*\* |
| 2 | 0.16 | 0.53 | 1.05\* | 3.29 | 6.19 | 10.95\*\* |
| 3 | 0.15 | 0.52 | 1.02\* | 3.36 | 6.37 | 11.35\*\* |
| 4 | 0.14 | 0.52 | 1.03\* | 3.28 | 6.25 | 11.06\*\* |
| 5 | 0.13 | 0.53 | 1.10\* | 3.32 | 6.31 | 10.98\*\* |
| 9 | 1 | 0.15 | 0.51 | 0.86\*\* | 3.03\*\* | —— | —— |
| 2 | 0.15 | 0.50 | 0.84\*\* | 3.03\*\* | —— | —— |
| 3 | 0.15 | 0.51 | 0.84\*\* | 3.03\*\* | —— | —— |
| 4 | 0.15 | 0.51 | 0.84\*\* | 3.02\*\* | —— | —— |
| 5 | 0.15 | 0.51 | 0.85\*\* | 3.02\*\* | —— | —— |
| 10 | 1 | 0.14 | 0.54 | 1.00 | 3.45 | 6.45 | 10.89 |
| 2 | 0.14 | 0.54 | 0.98 | 3.47 | 6.51 | 10.86 |
| 3 | 0.14 | 0.56 | 1.01 | 3.43 | 6.47 | 10.82 |
| 4 | 0.14 | 0.54 | 0.99 | 3.51 | 6.52 | 10.85 |
| 5 | 0.14 | 0.54 | 0.98 | 3.53 | 6.44 | 10.84 |
| 11 | 1 | 0.15 | 0.55 | 0.95 | 3.48 | 6.44 | 10.43 |
| 2 | 0.15 | 0.57 | 0.97 | 3.62 | 6.41 | 10.61 |
| 3 | 0.14 | 0.54 | 0.96 | 3.60 | 6.42 | 10.60 |
| 4 | 0.14 | 0.55 | 0.96 | 3.52 | 6.36 | 10.57 |
| 5 | 0.15 | 0.55 | 0.98 | 3.48 | 6.42 | 10.47 |
| 注：表中“\*”数据表示岐离值；表中“\*\*”数据表示离群值。 |

附录C

（资料性）

方法2：燃烧中和滴定法硫含量测定的精密度原始数据

 铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量测定燃烧中和滴定法的精密度数据是在2024年由11家实验室对硫含量的7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5次。测量的原始数据结果见表C.1。

表C.1 方法2铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量验证试验原始数据

| 实验室 | n | 2# | 3# | 5# | 7# | 9# | 10# | 11# |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1 | 0.52 | 0.97 | 3.40 | 10.61 | 24.50 | 34.40 | 42.55 |
| 2 | 0.52 | 0.98 | 3.38 | 10.58 | 24.45 | 34.44 | 42.48 |
| 3 | 0.53 | 0.98 | 3.43 | 10.59 | 24.53 | 34.52 | 42.48 |
| 4 | 0.52 | 0.97 | 3.42 | 10.61 | 24.49 | 34.55 | 42.51 |
| 5 | 0.52 | 0.97 | 3.43 | 10.59 | 24.48 | 34.58 | 42.52 |
| 2 | 1 | 0.55\*\* | 0.98 | 3.37 | 10.43 | 24.12 | 34.96 | 42.54 |
| 2 | 0.52\*\* | 0.97 | 3.37 | 10.44 | 24.10 | 34.77 | 42.50 |
| 3 | 0.52\*\* | 0.95 | 3.40 | 10.40 | 24.24 | 34.77 | 42.61 |
| 4 | 0.52\*\* | 0.95 | 3.41 | 10.49 | 24.29 | 34.95 | 42.63 |
| 5 | 0.56\*\* | 0.97 | 3.42 | 10.36 | 24.19 | 34.76 | 42.62 |
| 3 | 1 | 0.50 | 1.03 | 3.42 | 10.87 | 24.47 | 34.42 | 42.92 |
| 2 | 0.50 | 1.05 | 3.41 | 10.82 | 24.41 | 34.47 | 42.97 |
| 3 | 0.50 | 0.99 | 3.41 | 10.82 | 24.50 | 34.43 | 42.91 |
| 4 | 0.51 | 1.01 | 3.43 | 10.83 | 24.48 | 34.52 | 42.94 |
| 5 | 0.50 | 1.02 | 3.41 | 10.86 | 24.40 | 34.48 | 42.97 |
| 4 | 1 | 0.49 | 0.98 | 3.45 | 10.35 | 24.36 | 34.49 | 42.20 |
| 2 | 0.49 | 0.96 | 3.51 | 10.47 | 24.26 | 34.34 | 42.24 |
| 3 | 0.48 | 0.97 | 3.49 | 10.49 | 24.34 | 34.39 | 42.26 |
| 4 | 0.48 | 0.98 | 3.58 | 10.38 | 24.41 | 34.43 | 42.35 |
| 5 | 0.51 | 0.97 | 3.47 | 10.44 | 24.34 | 34.48 | 42.28 |
| 5 | 1 | 0.51 | 1.01 | 3.45 | 10.86 | 24.39 | 34.74 | 43.12 |
| 2 | 0.51 | 1.01 | 3.45 | 10.85 | 24.33 | 34.81 | 43.11 |
| 3 | 0.51 | 1.00 | 3.47 | 10.85 | 24.36 | 34.82 | 43.18 |
| 4 | 0.51 | 1.01 | 3.44 | 10.85 | 24.34 | 34.77 | 43.15 |
| 5 | 0.51 | 1.01 | 3.48 | 10.84 | 24.36 | 34.77 | 43.09 |
| 6 | 1 | 0.50 | 1.01 | 3.44 | 10.71 | 24.54 | 34.58 | 42.38 |
| 2 | 0.50 | 1.01 | 3.44 | 10.65 | 24.42 | 34.57 | 42.42 |
| 3 | 0.51 | 1.01 | 3.43 | 10.72 | 24.40 | 34.59 | 42.50 |
| 4 | 0.51 | 1.00 | 3.42 | 10.70 | 24.45 | 34.62 | 42.45 |
| 5 | 0.50 | 1.01 | 3.42 | 10.67 | 24.40 | 34.63 | 42.43 |
| 7 | 1 | 0.54 | 1.08 | 3.40 | 10.86 | 24.72 | 34.50 | 42.75 |
| 2 | 0.54 | 1.06 | 3.45 | 10.76 | 24.79 | 34.54 | 42.60 |
| 3 | 0.52 | 1.06 | 3.37 | 10.95 | 24.63 | 34.60 | 42.78 |
| 4 | 0.52 | 1.10 | 3.45 | 10.79 | 24.65 | 34.50 | 42.68 |
| 5 | 0.55 | 1.05 | 3.35 | 10.80 | 24.63 | 34.46 | 42.65 |
| 8 | 1 | 0.51 | 1.01 | 3.45\*\* | 10.87 | 24.32 | 34.38 | 42.46\*\* |
| 2 | 0.53 | 1.04 | 3.44\*\* | 10.95 | 24.50 | 34.45 | 42.39\*\* |
| 3 | 0.52 | 1.06 | 3.35\*\* | 11.00 | 24.21 | 34.23 | 42.43\*\* |
| 4 | 0.52 | 1.02 | 3.25\*\* | 10.73 | 24.43 | 34.19 | 42.29\*\* |
| 5 | 0.53 | 1.01 | 3.38\*\* | 11.03 | 24.35 | 34.38 | 42.09\*\* |
| 9 | 1 | 0.54\*\* | 0.93 | 3.54 | 10.52 | 24.58 | 34.70 | 42.41 |
| 2 | 0.55\*\* | 0.96 | 3.61 | 10.68 | 24.56 | 34.63 | 42.27 |
| 3 | 0.57\*\* | 0.96 | 3.57 | 10.65 | 24.53 | 34.69 | 42.40 |
| 4 | 0.49\*\* | 0.97 | 3.57 | 10.80 | 24.35 | 34.60 | 42.28 |
| 5 | 0.53\*\* | 0.97 | 3.53 | 10.59 | 24.54 | 34.56 | 42.54 |
| 10 | 1 | 0.54 | 1.01 | 3.45 | 10.87\*\* | 24.17 | 34.24 | 42.23 |
| 2 | 0.53 | 1.00 | 3.47 | 10.51\*\* | 24.19 | 34.20 | 42.29 |
| 3 | 0.55 | 1.03 | 3.46 | 10.65\*\* | 24.21 | 34.19 | 42.37 |
| 4 | 0.55 | 1.00 | 3.47 | 10.71\*\* | 24.37 | 34.37 | 42.32 |
| 5 | 0.53 | 1.02 | 3.46 | 11.03\*\* | 24.19 | 34.26 | 42.40 |
| 11 | 1 | 0.52 | 0.96 | 3.51 | 10.70 | 24.64 | 34.78 | 42.76 |
| 2 | 0.52 | 0.97 | 3.51 | 10.74 | 24.69 | 34.89 | 42.62 |
| 3 | 0.52 | 0.96 | 3.52 | 10.64 | 24.70 | 34.81 | 42.61 |
| 4 | 0.52 | 0.97 | 3.52 | 10.76 | 24.62 | 34.85 | 42.66 |
| 5 | 0.53 | 0.96 | 3.51 | 10.67 | 24.76 | 34.94 | 42.67 |
| 注：表中“\*”数据表示岐离值；表中“\*\*”数据表示离群值。 |

附录D

（资料性）

方法3：硫酸钡重量法硫含量测定的精密度原始数据

 铜、铅、锌原矿和尾矿中硫含量测定硫酸钡重量法的精密度数据是在2024年由9家实验室对硫含量的7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5次。测量的原始数据结果见表D.1。

表D.1 方法3铜、铅、锌原矿和尾矿中硫量验证试验原始数据

| 实验室 | n | 1# | 3# | 5# | 7# | 9# | 10# | 11# |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1 | 0.15 | 1.01 | 3.34 | 10.44 | 24.42 | 34.52 | 42.17 |
| 2 | 0.15 | 0.99 | 3.32 | 10.66 | 24.43 | 34.18 | 42.40 |
| 3 | 0.16 | 0.98 | 3.30 | 10.43 | 24.34 | 34.21 | 42.49 |
| 4 | 0.15 | 1.00 | 3.35 | 10.55 | 24.39 | 34.30 | 42.48 |
| 5 | 0.15 | 0.99 | 3.33 | 10.49 | 24.32 | 34.34 | 42.37 |
| 2 | 1 | 0.15 | 0.98 | 3.45 | 10.51 | 24.57 | 34.83 | 42.25\*\* |
| 2 | 0.15 | 0.97 | 3.41 | 10.45 | 24.38 | 34.78 | 42.42\*\* |
| 3 | 0.14 | 0.95 | 3.48 | 10.43 | 24.26 | 34.97 | 43.04\*\* |
| 4 | 0.15 | 0.97 | 3.40 | 10.48 | 24.55 | 34.98 | 42.91\*\* |
| 5 | 0.15 | 0.96 | 3.42 | 10.42 | 24.17 | 34.93 | 42.69\*\* |
| 3 | 1 | 0.15 | 0.99 | 3.45 | 10.82 | 24.46 | 34.52 | 42.82\*\* |
| 2 | 0.15 | 1.02 | 3.35 | 10.89 | 24.43 | 34.47 | 42.79 |
| 3 | 0.16 | 1.02 | 3.39 | 10.82 | 24.44 | 34.57 | 42.81 |
| 4 | 0.15 | 1.00 | 3.45 | 10.85 | 24.44 | 34.55 | 42.73 |
| 5 | 0.16 | 1.01 | 3.35 | 10.67 | 24.46 | 34.50 | 42.70 |
| 4 | 1 | 0.15 | 0.95 | 3.10 | 10.20 | 24.66 | 34.12 | 41.89 |
| 2 | 0.15 | 0.96 | 3.02 | 10.58 | 24.57 | 34.49 | 42.30 |
| 3 | 0.15 | 0.98 | 3.11 | 10.49 | 24.21 | 34.28 | 42.10 |
| 4 | 0.14 | 0.99 | 3.09 | 10.34 | 24.19 | 34.67 | 41.97 |
| 5 | 0.16 | 0.93 | 3.00 | 10.56 | 24.30 | 34.55 | 42.17 |
| 5 | 1 | 0.15 | 0.97 | 3.46 | 10.47 | 24.41 | 34.75 | 42.96 |
| 2 | 0.15 | 1.00 | 3.41 | 10.43 | 24.27 | 34.67 | 43.07 |
| 3 | 0.14 | 1.01 | 3.49 | 10.52 | 24.32 | 34.93 | 43.13 |
| 4 | 0.14 | 0.97 | 3.42 | 10.44 | 24.39 | 34.73 | 43.14 |
| 5 | 0.15 | 0.98 | 3.42 | 10.53 | 24.31 | 34.68 | 43.10 |
| 6 | 1 | 0.15 | 1.02 | 3.43 | 10.72 | 24.39 | 34.73 | 42.39 |
| 2 | 0.15 | 1.00 | 3.42 | 10.67 | 24.61 | 34.54 | 42.62 |
| 3 | 0.16 | 0.98 | 3.40 | 10.63 | 24.44 | 34.63 | 42.54 |
| 4 | 0.15 | 1.01 | 3.41 | 10.68 | 24.35 | 34.67 | 42.46 |
| 5 | 0.15 | 1.00 | 3.42 | 10.65 | 24.35 | 34.60 | 42.44 |
| 7 | 1 | 0.15 | 1.03 | 3.26 | 10.70 | 24.36 | 34.82 | 42.84 |
| 2 | 0.15 | 1.07 | 3.25 | 10.75 | 24.42 | 34.75 | 42.81 |
| 3 | 0.15 | 1.05 | 3.21 | 10.81 | 24.41 | 34.80 | 42.88 |
| 4 | 0.15 | 1.04 | 3.18 | 10.72 | 24.50 | 34.95 | 42.93 |
| 5 | 0.15 | 1.06 | 3.21 | 10.80 | 24.57 | 34.98 | 43.01 |
| 8 | 1 | 0.14\* | 1.11\*\* | 3.25 | 10.70 | 24.38 | 34.22 | 42.43 |
| 2 | 0.16\* | 1.04\*\* | 3.27 | 10.65 | 24.57 | 34.44 | 42.59 |
| 3 | 0.14\* | 0.99\*\* | 3.26 | 10.78 | 24.31 | 34.39 | 42.26 |
| 4 | 0.13\* | 0.99\*\* | 3.40 | 10.83 | 24.41 | 34.33 | 42.34 |
| 5 | 0.15\* | 1.08\*\* | 3.32 | 10.50 | 24.46 | 34.45 | 42.31 |
| 9 | 1 | 0.17\*\* | 0.95\*\* | 3.37 | 10.86 | 24.56 | 35.13 | 42.36 |
| 2 | 0.16\*\* | 0.99\*\* | 3.42 | 10.94 | 24.32 | 35.11 | 42.37 |
| 3 | 0.12\*\* | 0.90\*\* | 3.40 | 10.81 | 24.21 | 34.76 | 42.64 |
| 4 | 0.13\*\* | 0.94\*\* | 3.44 | 10.97 | 24.52 | 34.78 | 42.22 |
| 5 | 0.14\*\* | 0.87\*\* | 3.40 | 10.70 | 24.29 | 34.99 | 42.66 |
| 注：表中“\*”数据表示岐离值；表中“\*\*”数据表示离群值。 |