中华人民共和国工业和信息化部　发布

YS

××××-××-××实施

××××-××-××发布

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

Methods for chemical analysis of copper ores and tailings —

Part 9：Determination of sulphur content—

The high frequency infrared absorption method and the combustion potassium iodate titrimetric method

 （送审稿）

YS/T×××××—××××

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 73.060.10

D 31

前 言

YS/T XXX《铜原矿和尾矿化学分析方法》分为14个部分：

——第1部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第2部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第3部分：锌量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第4部分：镍量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第5部分：钴量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第6部分：镉量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第7部分：锰量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：镁量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——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；

——第10部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；

——第11部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法；

——第12部分：铜、铅、锌、镍、钴、镉、镁、锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——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。

本部分为YS/T XXX的第9部分。

本部分按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC243）归口。

本部分负责起草单位：北京矿冶研究总院。

本部分起草单位：紫金矿业集团股份有限公司

本部分参加起草单位：厦门紫金矿冶技术有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、昆明冶金研究院、江西金源有色地质测试有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、湖南有色地质勘查研究院测试中心、杭州富春江冶炼有限公司。

本部分主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX、XXX。

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

警告：使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验，本部分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

本部分规定了铜原矿和尾矿中硫含量的测定方法。

本部分适用于铜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 %～18.0 %；燃烧-碘酸钾滴定法0.10 %～40.0 %。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 高频红外吸收法

3.1 方法提要

试样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。

3.2 试剂及材料

本部分除非另有说明，所有试剂均使用分析纯试剂。

3.2.1 无水高氯酸镁：粒度为0.7 mm~1.2 mm。

3.2.2 烧碱石棉：粒度为0.7 mm~1.2 mm。

3.2.3 纯铁助熔剂：硫含量<0.0005 %。

3.2.4 钨粒：硫含量<0.0005%。

3.2.5 锡粒：硫含量<0.0005 %。

3.2.6 硫酸钾：基准试剂，含量≥99.95%，使用前应于105 ℃干燥1 h，置于干燥器中备用。

3.2.7 二氧化硅：含量≥99.95%，粉状。

3.2.8 陶瓷坩埚：与高频感应红外碳硫分析仪（3.3.1）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2h，冷却后置于干燥器中备用。

3.2.9 标准样品：同类型组分相近有证标准样品。

3.2.10 氧气：质量分数>99.5%。

3.3 仪器

3.3.1 高频感应红外碳硫分析仪：符合JJG 395要求。

仪器工作条件见附录A（资料性附录）

3.3.2 分析天平：感量0.1 mg。

3.4 试样

3.4.1 样品粒度应不大于0.074 mm。

3.4.2 样品应在105 ℃±5 ℃烘1 h，置于干燥器中冷却至室温。

3.5 分析步骤

3.5.1 试料

按表1称取试样（3.4），精确至0.000 1 g。

表1试样量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 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 |
| >10.00～18.00 | 0.05 | 工作曲线B |

3.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

3.5.3 验证试验

随同试料分析同类型组分相近的有证标准样品做验证试验。

3.5.4 仪器准备

3.5.4.1 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。

3.5.4.2 空白校准：按3.5.7步骤不加试料进行试验，应至少进行3次，取其平均值作为空白值，在随后的测量中扣除空白。

3.5.5 工作曲线

3.5.5.1 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（3.2.6）和二氧化硅（3.2.7）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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫标准系列样品编号 | 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/% |
| 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  |
| S13 | 50.000  | 0.000  | 9.200  | 18.40  |

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。

3.5.5.2 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（3.5.5.1），精确至0.000 1 g，置于已铺有0.5 g 纯铁助熔剂（3.2.3）的坩埚(3.2.8)，再覆盖1.5 g 钨粒（3.2.4）和0.2 g 锡粒（3.2.5）。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，分别绘制硫工作曲线A和硫工作曲线B。

表3硫工作曲线A

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫标准编号 | 对应硫标准系列样品编号 | 称样量/g | 对应硫含量/% | 硫检测通道 |
| SS1 | S1 | 0.15 | 0.050 | 低硫池通道 |
| SS2 | S2 | 0.15 | 0.10 | 低硫池通道 |
| SS3 | S3 | 0.15 | 0.20 | 低硫池通道 |
| SS4 | S4 | 0.15 | 0.30 | 低硫池通道 |
| SS5 | S5 | 0.15 | 0.40 | 低硫池通道 |
| SS6 | S6 | 0.15 | 0.50 | 低硫池通道 |

表4硫标准曲线B

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫标准编号 | 对应硫标准系列样品编号 | 称样量/g | 对应硫含量/% | 硫检测通道 |
| SS6 | S6 | 0.10 | 0.50 | 高硫池通道 |
| SS7 | S7 | 0.10 | 1.00 | 高硫池通道 |
| SS8 | S8 | 0.05 | 3.00 | 高硫池通道 |
| SS9 | S9 | 0.05 | 5.00 | 高硫池通道 |
| SS10 | S10 | 0.05 | 8.00 | 高硫池通道 |
| SS11 | S11 | 0.05 | 10.00 | 高硫池通道 |
| SS12 | S12 | 0.05 | 15.00 | 高硫池通道 |
| SS13 | S13 | 0.05 | 18.40 | 高硫池通道 |

3.5.6 校准

建立工作曲线后，根据待测试样的硫含量，选取高低两个有证标准样品（3.2.9），使试样硫含量在两个标准样品硫含量范围内，对工作曲线进行校准。

3.5.7 试样分析

将试料（3.5.1）置于已铺有0.5 g 纯铁助熔剂（3.2.3）的坩埚(3.2.8)，再覆盖1.5 g 钨粒（3.2.4）和0.2 g 锡粒（3.2.5），在测定标准样品相同的条件下进行分析。

注2：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。

3.6 分析结果的计算

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，以质量分数（%）表示。

计算结果表示至小数点后两位。

3.7　精密度

3.7.1　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5数据采用线性内插法求得：

表5重复性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.11 | 0.56 | 2.86 | 4.30  | 8.36 | 11.01 | 14.77 |
| 计算r/% | 0.008 | 0.02 | 0.12 | 0.13 | 0.23 | 0.29 | 0.24 |
| 调整r/% | 0.02  | 0.03  | 0.06  | 0.08  | 0.15  | 0.20  | 0.25  |

3.7.2　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

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.11 | 0.56 | 2.86 | 4.30  | 8.36 | 11.01 | 14.77 |
| 计算R/% | 0.012 | 0.03 | 0.14  | 0.16  | 0.26  | 0.29  | 0.30  |
| 调整R/% | 0.03  | 0.05  | 0.10  | 0.12  | 0.20  | 0.25  | 0.30  |

3.8 质量保证和控制

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。

3.9 试验报告

——试样；

——使用的标准；

——使用的方法；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

4 燃烧-碘酸钾滴定法（仲裁法）

4.1 方法提要

试样在1250 ℃氧气流中燃烧，使各种形态的硫转化为二氧化硫，用含有淀粉指示剂的稀盐酸溶液吸收，以碘酸钾标准溶液滴定反应生成的亚硫酸，测定硫量。

技术条件规定量的共存元素不干扰硫的测定，在本方法试验条件下，试样中大于10 mg砷、3 mg硒、0.5 mg碲、150 mg铁及燃烧产生含氮0.03 mg以上的氮氧化物时对硫的测定产生干扰。

4.2 试剂

本部分除非另有说明，所有试剂均使用分析纯试剂和符合GB/T6682的分析实验室用水。

4.2.1 氧化铜：硫含量<0.001%,粉状。

4.2.2 硫酸铅：基准试剂，含量≥99.95%。

4.2.3 烧碱石棉。

4.2.4 无水氯化钙。

4.2.5 盐酸（ρ1.19 g/mL)。

4.2.6 硫酸（ρ1.84 g/mL）。

4.2.7 氢氧化钾。

4.2.8 氢氧化钾溶液（400 g/L）。

4.2.9 高锰酸钾。

4.2.10 可溶性淀粉。

4.2.11 碘酸钾。

4.2.12 碘化钾。

4.2.13 高锰酸钾溶液（50 g/L）：称取10 g高锰酸钾（4.2.9）溶于100 mL水中，加入100 mL氢氧化钾溶液（4.2.8），混匀。

4.2.14 淀粉盐酸吸收液（0.5 g/L）:称取0.5 g可溶性淀粉（4.2.10）于1000 mL烧杯中，用少量水调成糊状，加入100 mL刚煮沸的水并继续煮沸1 min，使溶液透明，冷却后加水至约800 mL，加入3 mL盐酸（4.2.5），用水稀释至1000 mL。

4.2.15 碘酸钾标准溶液

4.2.15.1 配制：

a） 碘酸钾标准溶液[c(1/6KIO3)]≈0.060 mol/L]：称取2.140 g碘酸钾（4.2.11）于1000 mL烧杯中，精确至0.000 1 g，用含有1 g氢氧化钾（4.2.7）、5 g碘化钾（4.2.12）的400 mL水溶解，移入1000 mL棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

b） 碘酸钾标准溶液[c(1/6KIO3)]≈0.030 mol/L]：称取1.070 g碘酸钾（4.2.11）于1000 mL烧杯中，精确至0.000 1 g，用含有1 g氢氧化钾（4.2.7）、5 g碘化钾（4.2.12）的400 mL水溶解，移入至1000 mL棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

c） 碘酸钾标准溶液[c(1/6KIO3)]≈0.005 mol/L]：称取0.178 g碘酸钾（4.2.11）于1000 mL烧杯中，精确至0.000 1 g，用含有1 g氢氧化钾（4.2.7）、5 g碘化钾（4.2.12）的400 mL水溶解，移入至1000 mL棕色容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4.2.15.2 标定：

1. 称取0.36 g硫酸铅(4.2.2)于瓷舟（4.3.3）中，精确至0.000 1 g，覆盖0.5 g 氧化铜(4.2.1)，按分析方法（4.5.5）进行标定，记录消耗碘酸钾标准溶液（4.2.15.1a）的体积。
2. 称取0.18 g硫酸铅 (4.2.2)于瓷舟（4.3.3）中，精确至0.000 1 g，覆盖0.5 g 氧化铜(4.2.1)，按分析方法（4.5.5）进行标定，记录消耗碘酸钾标准溶液（4.2.15.1b）的体积。
3. 称取0.030 g硫酸铅 (4.2.2)于瓷舟（4.3.3）中，精确至0.000 01 g，覆盖0.5 g 氧化铜(4.2.1)，按分析方法（4.5.5）进行标定，记录消耗碘酸钾标准溶液（4.2.15.1c）的体积。

按公式(1)计算碘酸钾标准溶液的实际浓度:

  ……………………………… (1)

式中：

*C*—碘酸钾标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*m*—称取硫酸铅的质量，单位为克（g）；

*V1*—标定时滴定硫酸铅所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0*—标定时滴定空白试液所消耗碘酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*16.033*—硫（1/2S）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*0.1057*— 硫酸铅转化为硫的系数。

平行标定四份，标定结果保留四位有效数字，碘酸钾标准溶液（4.2.15.1a、4.2.15.1b、4.2.15.1c）的浓度极差值分别不大于1.08×10-4、5.4×10-5、9.0×10-6时，取其平均值，否则重新标定。

4.2.16氧气：质量分数>99.5%。

4.3 仪器和设备

4.3.1 高温管式炉：最高温度1350 ℃。

4.3.2 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。

4.3.3 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。

4.3.4 转子流量计（0 L/min～2 L/min）。

4.3.5 分析天平：感量0.1 mg、感量0.01 mg。

4.3.6 硫量测定装置如图1所示：



1——氧气瓶；

2——转子流量计（4.3.4）；

3——缓冲瓶；

4——洗气瓶（内装高锰酸钾溶液（4.2.13），液面高约1/3瓶高）；

5——洗气瓶（内装硫酸（4.2.6），液面高约1/3瓶高）；

6——干燥塔（下部装有烧碱石棉（4.2.3）、上部装有无水氯化钙（4.2.4），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（4.3.2）；

9——高温管式炉；

10——瓷舟(4.3.3)；

11——洗气瓶（内装水）；

12——玻璃单球干燥管（内装干燥脱脂棉）；

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——吸收瓶（内装淀粉盐酸吸收液（4.2.14））。

图1燃烧-碘酸钾滴定法定硫装置示意图

4.4 试样

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 分析步骤

4.5.1 试料

按表7称取试样（4.4），精确至0.000 1 g。

表7试料量

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 硫的质量分数/% | 试料量/g | 碘酸钾标准溶液[c(1/6KIO3)]/（mol/L） |
| 0.10～0.50 | 0.50 | 0.005 |
| >0.50～1.50 | 0.20 | 0.005 |
| >1.50～10.00 | 0.20 | 0.030 |
| >10.00～40.00 | 0.10 | 0.060 |

4.5.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

4.5.4 验证试验

随同试料分析同类型组分相近的有证标准样品做验证试验。

4.5.5 测定

4.5.5.1 按图1连接好测定装置，逐渐将炉温升至1250℃，通氧气检查，确保装置不漏气后，加入约70mL ～100mL淀粉盐酸吸收液（4.2.14）于硫吸收管中，通入氧气并调节气体流量为0.2 L/min，滴加碘酸钾标准溶液（4.2.15.1）至溶液呈淡蓝色，不记读数。

4.5.5.2将试料（4.5.1）均匀铺于瓷舟（4.3.3）中，表面覆盖0.5 g氧化铜(4.2.1)，用镍铬丝钩将瓷舟推入管式炉高温区，立即塞紧橡胶塞通入氧气。当吸收液蓝色开始褪去时，应立即用碘酸钾标准溶液（4.2.15.1）滴定（根据表7中样品硫含量选择合适浓度的滴定溶液），使吸收液始终保持蓝色。待吸收液褪色减慢时，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，继续滴定至与开始时的淡蓝色一致，保持1 min不变即为终点，记录滴定所消耗碘酸钾标准溶液的体积。

注3：在开始测定前预烧1～2个试验样品后，方可进行正式试料的测定。

4.6 分析结果的计算

按公式(2)计算硫的质量分数，数值以%表示：

  …………………… (2)

式中：

*ω（S）*—硫的质量分数，单位为%；

*C*—碘酸钾标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V1*—测定时滴定试料溶液消耗碘酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0*—测定时滴定空白试液消耗碘酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*m*—试料的质量，单位为克（g）；

16.033—硫（1/2S）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。

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

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.11 | 0.56 | 2.86 | 4.22 | 8.35 | 10.97 | 14.74 | 21.16 | 33.22 | 42.47 |
| 计算r/% | 0.008 | 0.02 | 0.05 | 0.09 | 0.09 | 0.19 | 0.16 | 0.21 | 0.26 | 0.29 |
| 调整r/% | 0.02  | 0.03  | 0.06  | 0.08  | 0.12  | 0.15  | 0.20  | 0.25  | 0.35  | 0.45  |

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9数据采用线性内插法求得：

表9再现性限

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ω（S）/% | 0.11 | 0.56 | 2.86 | 4.22 | 8.35 | 10.97 | 14.74 | 21.16 | 33.22 | 42.47 |
| 计算R/% | 0.008 | 0.03 | 0.06 | 0.13  | 0.19  | 0.26  | 0.28  | 0.30  | 0.35  | 0.44  |
| 调整R/% | 0.03  | 0.05  | 0.10  | 0.12  | 0.15  | 0.20  | 0.25  | 0.30  | 0.40  | 0.50  |

4.8 质量保证和控制

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。

4.9 试验报告

——试样；

——使用的标准；

——使用的方法；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——测定中观察到的异常现象；

——试验日期。

**附录A**

（资料性附录）

仪器工作条件

使用HCS878A型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 HCS878A型高频红外碳硫分析仪工作条件

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 载气 | 氧气流量（L/min） | 分析氧气压力（MPa） | 清洗时间（s） | 加热时间（s） | 分析时间（s） | 硫比较值 |
| 氧气99.5% | 2 | 0.055 | 30 | 20 | 50 | 0 |