镍精矿化学分析方法

第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法

一、工作简况

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、计划完成年限、项目名称更改说明、编制组成员（单位）

根据工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第一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]94 号）下达的有色行业标准项目计划的要求，全国有色金属标准化技术委员会“关于印发《粗硒化学分析方法 第 4 部分：碲含量的测定 重量法》等 5 项行业标准任务落实会会议纪要的通知 ”（有色标秘[2022]46 号的文件精神，确定《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》由北矿检测技术有限公司负责起草。项目计划编号为工信厅科函[2022]94 号 2022-0448T-YS，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243），项目计划完成时间为 2024 年 5 月。

1.2 项目编制组单位变化情况

2022 年 7 月 22 日～24 日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议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。协助起草单位包括：金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金铜业有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所等。

（二）主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

2.1 主要参加单位情况

标准主编单位北矿检测技术股份有限公司，在标准的编制过程中，积极收集相关的国内外标准和文献，根据日常积累的经验和实际试验，确立了试验方案，编制了试验报告和标准文本，并发给参与标准起草的单位进行验证，并提出相关的修改意见。

参与起草的一验单位有：金川集团股份有限公司、大冶有色设计研究院有限公司、中国有色桂林矿产地质研究院有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司。

参与起草的二验单位有：铜陵有色金属集团控股有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、金隆铜业有限公司、福建紫金铜业有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、郴州市产商品质量监督检验所。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责，见表 1。

表 1 本标准主要起草人及工作职责

起草人	工作职责
方迪、徐晓艳、阮桂色	负责标准起草的组织协调、试验方案的确

	定和各类报告、文本、材料的撰写工作
方迪、徐晓艳、阮桂色、喻生洁、张育珍、张文文、魏文、曾静、徐华、（缺中金岭南）、王铭	参与标准试验验证一验工作
（缺铜陵有色）、李帅、李朋、（缺金隆铜业）、李文英、林奕君、陈强、李娅歆	参与标准试验验证二验工作

（三）主要工作过程

2022 年 7 月 22 日～24 日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议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。会议对标准的工作进展进行了说明，计划在 2022 年 8 月-12 月：完成样品的筛选、收集和整理工作；2023 年 1 月-11 月：完成起草及验证工作；2023 年 12 月：预审。

3.1 预研阶段

2019 年~2020 年，北矿检测技术股份有限公司对镍精矿中硫的检测需求以及含量范围向各冶炼厂、检测机构、研究院所等进行了充分的调研，在镍精矿的冶炼工艺和贸易中，硫含量是重要的技术指标，主要是因为：1、镍精矿无论是采用闪速炉、电炉还是其他方式进行熔炼富集，镍精矿中的硫化物在冶炼过程中发生氧化还原反应释放热量，硫含量的高低决定着释放热量的多少，尤其在闪速炉冶炼工艺中，如果放出的热量足够维持反应过程所需的温度，则反应会自热进行无需外加热源；2、镍精矿的熔炼工序也是一个脱硫的过程，熔炼脱硫率是该工序的一个重要技术经济指标，熔炼脱硫时发生氧化反应所需氧的来源与硫含量的高低相关，在配料中需予以考虑；3、硫化物在熔炼过程中生成大量的二氧化硫，需要对其进行收集用于生产硫酸，即能产生经济效益又能避免污染环境。由于镍精矿是硫化铜镍矿或硫化镍矿经选矿所得，其硫含量基本在 10% 以上，大多数在 20%~30%之间，个别产地的大于 30%，因此，确定本标准测定硫含量范围：10%~40%。

同时查阅相关文献资料，国内外对常量硫含量的分析方法一般采用重量法、燃烧中和滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等进行测定，其中重量法流程长、光谱法适用于金属样品，燃烧中和滴定法可直接固体进样、无需用酸或碱分解样品，将试料与助熔剂在高温条件下燃烧，使硫转换成二氧化硫，经吸收液吸收转化为硫酸后，采用中和滴定法测得硫的含量，适用于高含量硫的测定，方法使用的设备简单、操作方便、结果准确，在很多单位都有应用，方法具有很好的可行性。并进行了实验探索和研究，确定了初步的实验方案，取得了较好的实验结果，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。

3.2 立项阶段

2020 年 9 月，北矿检测技术股份有限公司向重金属分标委全体委员会提交了《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》项目建议书、标准草案和标准立项可研性报告等材料。

2022 年 5 月 13 日，工业和信息化部印发“2022 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划”（工信厅科函〔2022〕94 号），行业标准《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》立项成功，计划完成年限为 2024 年 5 月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

3.3 起草阶段

2022 年 7 月 22 日～24 日，全国有色金属标准化技术委员会在河南洛阳市召开了《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》标准任务落实会，会议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。

北矿检测技术有限公司接收任务后，组建《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》行业标准起草工作组，主要由单位技术人员组成，落实了试验任务分工，确定了标准编审原则。

2022 年 8 月~2022 年 12 月，对收集到的金川集团股份有限公司提供的镍精矿样品进行了初步筛选，进行了样品均匀性检查并确定了含量范围。

2023 年 1 月~2023 年 3 月，标准起草工作组对拟制定分析方法开展了多方调研、资料收集和试验工作。

2023 年 4 月~2023 年 9 月，标准起草工作组对比研究相关分析方法的行业标准，对试验方案进一步完善后安排工作进度并实施；对征求的相关信息进行汇总；开始试验工作；对制定后的标准进行各项指标实验。

2023 年 10 月~2023 年 11 月，标准起草工作组撰写标准文本及试验报告形成讨论稿，并连同统一样品寄给各验证单位，开展验证试验。

2023 年 12 月，标准起草工作组陆续收到各验证单位发来的验证报告和反馈意见，对精密度试验数据进行汇总、统计和分析，完善标准征求意见稿和编制说明，形成征求意见稿。

3.4 征求意见阶段

3.4.1 预审会阶段

2023 年 12 月 18~20 日，全国有色金属标准化技术委员会组织，在四川省成都市召开了《镍精矿化学分析方法 第 8 部分：硫含量的测定 燃烧-中和滴定法》的标准预审会，各验证单位对试验报告及标准讨论稿提出了修改意见，会议上对技术内容、标准讨论稿、试验报告及验证报告进行了详细的分析和讨论，并安排了该标准研究的后续工作。具体情况如下：

1）“试验报告结果与讨论 1 中称样量的选择：选取 1 号、3 号和 5 号镍精矿样品”改为选取 1 号、2 号和 5 号镍精矿样品”，“试验报告表 8 回收率试验中，3 号和 5 号样品加入量可以减少为样品含量的一半”（金川集团股份有限公司），采纳。

2）“将文本 5.2 和实验报告 2.2 中试剂线状氧化铜 (w_{Cu} ≥99.95%)改为线状氧化铜 (w_{CuO} ≥99.95 %)”（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

3）“将试验报告 2.12 中氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH)≈0.060mol/L]。”改为“氢氧化钠标准滴定溶液[c(NaOH)≈0.060mol/L]，按以下步骤进行配制和标定。”（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

4）“将试验报告 2.12.2 标定中 c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度”改为“c——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，与计算公式说明一致”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，国家标准 GB/T 8151.2-2012《锌精矿化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 燃烧中和滴定法》也是用“c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度”表示，且试验报告中计算公式中也是如此表示。

5） “将试验报告 2.14 中使用前应在 800℃预先灼烧 2h”改为“使用前应在 1000 ℃预先灼烧 2h”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，800℃灼烧 2h 即可满足高含量硫的滴定法使用要求。

6）“ 试验报告 4.1 中样品粒度不大于 150 μm”，样品粒径稍大，是否对称取 0.100g 样品结果有影响？（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），不采纳，样品粒度符合均匀性检验要求。

7）“将方法草案报告 5.4.3 中滴加氢氧化钠标准滴定溶液（2.12）至吸收液呈亮绿色且 1min 内颜色不发生变化”改为“滴加氢氧化钠标准滴定溶液（2.12）至吸收液刚好呈亮绿色且 1min 内颜色不发生变化，“将试验报告将 5.4.4 中直至过氧化氢吸收液由紫红色变为亮绿色且 1min 且颜色不发生变化即为终点”改为“直至过氧化氢吸收液由紫红色刚好变为

亮绿色且 1min 且颜色不发生变化即为终点”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

8）“试验报告结果与讨论 1 中称样量的选择：选取 1 号、3 号和 5 号镍精矿样品”改为选取 1 号、2 号和 5 号镍精矿样品”。（中国有色桂林矿产地质研究院有限公司），采纳。

9）“试验报告 2.2 线状氧化铜建议提供多个助熔剂以供选择”。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司）。不采纳，助熔剂主要有铜丝和氧化铜，氧化铜性质更稳定。

10）“采用燃烧-中和滴定法测定镍精矿中的硫，样品燃烧速度慢，高频红外碳硫仪可以测定镍精矿中的硫含量。建议通过选择相应的量程或通道，根据硫含量选择适宜的标准样品，建立高频红外碳硫仪测定镍精矿中硫含量的方法”。（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），不采纳，目前还没有含量范围合适且成梯度的定值过硫的镍精矿标准样品。

11）“建议考察镍精矿中氯的最高含量约 1%对硫测定的干扰试验”（金川集团股份有限公司）（大冶有色设计研究院有限公司）（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），采纳。见补充试验。

12）“试验报告 3.4 氟的干扰试验中，1%的氟对硫的测定有比较明显的干扰”（深圳市中金岭南有色金属股份有限公司），采纳，见补充试验。

13）“文本 6 仪器设备中的测硫装置示意图，建议重新绘制”（标委会），采纳，已重绘。

14）“根据试验报告 3.4 氟的干扰试验的补充试验，建议本方法中增加对镍精矿中氟的限值说明（氟小于 0.5%），并继续补充氟的干扰梯度试验”（金川集团股份有限公司）（北矿检测技术股份有限公司），采纳，补充试验。

3.4.2 发函征求意见阶段

共发征求意见函 11 份，其中科研院所 7 份，占比 63%，生产企业 4 份，占比 36%，大学院校 1 份，占比 10%，回函 11 份，回函有意见或建议的单位 5 份。根据征求意见稿的回函情况，针对反馈意见，编写了《标准征求意见稿意见处理汇总表》。

3.5 审查阶段

二、标准编制原则

本标准是根据 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足粗银中钯含量的准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

1 含量范围确定及使用检测手段确定

由于镍精矿是硫化铜镍矿或硫化镍矿经选矿所得，其硫含量基本在 10% 以上，大多数在 20%~30%之间，个别产地的大于 30%，因此，根据对生产及冶炼企业调研的不同镍精矿中硫的含量结果，确定本标准测定硫含量范围：10.00%~40.00%。

查阅相关文献资料，国内外对常量硫含量的分析方法一般采用重量法、燃烧中和滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等进行测定，其中重量法流程长、光谱法适用于金属样品，燃烧中和滴定法可直接固体进样、无需用酸或碱分解样品，将试料与助熔剂在高温条件

下燃烧，使硫转换成二氧化硫，经吸收液吸收转化为硫酸后，采用中和滴定法测得硫的含量，　适用于高含量硫的测定，方法使用的设备简单（管式燃烧炉）、操作方便、结果准确，在很 多单位都有应用，方法具有很好的可行性。

2 称样量的选择

在燃烧-中和滴定法中，称样量会对燃烧效果产生影响，选取 1 号、2 号和 5 号镍精矿样

品，考察了在相同的实验条件下，不同称样量对测定结果的影响，分别称 0.08g、0.10g、0.12g、0.14g（精确至 0.0001g）样品，进行试验，测定结果见表 2。

表 2 称样量对测定结果的影响

称样量	0.08g	0.10g	0.12g	0.14g
1 号	12.71%	12.81%	12.76%	12.74%
2 号	16.66%	16.60%	16.72%	16.63%
5 号	32.65%	32.73%	32.55%	32.61%

实验结果表明：称样量从 0.08g~0.14g，测定结果基本一致，但是随着称样量的增加，燃烧滴定时间增加；同时为保证低含量的硫滴定时有较大的滴定体积且高含量的硫滴定时不回管，减少滴定误差，综合考虑选择称样量为 0.10g。

3 燃烧温度的选择

燃烧温度也是影响燃烧效果及结果测定的重要因素，选取 1 号、3 号和 5 号镍精矿样品，考察了在相同的实验条件下，不同的燃烧温度对测定结果的影响，测定结果见表 3。

表 3 燃烧温度对测定结果的影响

称样量	1150℃	1200℃	1250℃	1300℃
1 号	12.75%	12.83%	12.70%	12.82%
3 号	23.26%	23.14%	23.30%	23.27%
5 号	32.74%	32.68%	32.58%	32.71%

实验结果表明：燃烧温度从 1150℃~1300℃， 测定结果基本一致，但是炉温越高升温时间越长且管式燃烧炉损耗越大，为保证样品充分燃烧综合考虑选择燃烧温度为 1200℃~1250℃。

4 共存元素干扰试验

镍精矿中主要共存元素有镍、铜、镁、锌、铅、及少量的镉、砷、氟、碳等元素，其中，各元素大概含量镍（2%~20%）、铜（0.5%~6%）、镁（1%~9%）、锌（0.02%~2%）、铅（0.02%~5%）、镉（0.01%~1%）、砷（0.02%~1%）、碳(≤1%）、氟（0.01%~1%）等，可能存在干扰的元素包括高含量的镍（20%）以及砷、碳、氟等在燃烧中能够挥发影响反应的元素。

4.1 镍的干扰

使用硫酸铅基准物质，考察了镍含量为 20%，硫含量分别为 10%、25%、40%时（以镍精矿称样量 0.1g 计），镍基体对硫测定的影响，测定结果见表 4。

表 4 镍基体干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量 mg	加入镍粉 g	硫测得量 mg	回收率%
0.1000	10.57	0.0200	10.52	99.5
0.2501	26.44	0.0200	26.64	100.8

0.4002	42.31	0.0200	42.14	99.6

实验结果表明：镍含量约20%，硫含量分别约10%、25%、40%时，回收率在99.5%~100.8%之间，镍对硫的测定基本没有干扰。

4.2 砷的干扰

镍精矿中砷含量范围大概在0.02%~1.00%，使用硫酸铅基准物质和铅精矿标准样品（BY0111-1，As标值1.27%，S标值1.13%），考察了硫含量分别约10%、25%、40%时（以镍精矿称样量0.1g计），加入约1%的砷，砷对硫测定的影响，测定结果见表5。

表5 砷干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量 mg	加入铅精矿标样量 g	硫测得量（已扣铅精矿标样中硫量）mg	回收率%
0.1001	10.58	0.1000	10.69	101.0
0.2500	26.43	0.1000	26.77	101.3
0.4001	42.29	0.1000	42.09	99.1

实验结果表明： 砷含量约 1%时，硫含量分别约 10%、25%、40%时， 回收率在99.1%~101.3%，砷对硫的测定基本没有干扰。

4.3 碳的干扰

1~5 号镍精矿样品中碳的含量约 0.3%~1.0%，使用硫酸铅基准物质和无水碳酸钠（含碳11.3%），考察了硫含量分别约 10%、25%、40%时（以镍精矿称样量 0.1g 计），加入约 1%的碳，碳对硫测定的影响，测定结果见表 6。

表 6 碳干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量 mg	加入无水碳酸钠 g	硫测得量 mg	回收率%
0.1002	10.59	0.0100	10.75	101.5
0.2502	26.45	0.0100	26.23	99.2
0.4001	42.29	0.0100	42.46	100.4

实验结果表明： 碳含量约 1%时，硫含量分别约 10%、25%、40%时， 回收率在99.2%~101.5%，碳对硫的测定基本没有干扰。

4.4 氟的干扰

镍精矿中氟含量范围大概在0.01%~1.00%，使用硫酸铅基准物质和氟化钠（含氟45.2%），考察了硫含量分别约 10%、25%、40%时（以镍精矿称样量 0.1g 计），加入约 1%的氟，氟对硫测定的影响，测定结果见表 7。

表 7 氟干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量 mg	8 加入氟化钠 g	硫测得量 mg	回收率%
0.1000	10.57	0.0020	10.75	101.7
0.2501	26.44	0.0020	26.80	101.3
0.4000	42.29	0.0020	42.63	100.8

实验结果表明： 氟含量约 1%时，硫含量分别约 10%、25%、40%时， 回收率在100.8%~101.7%，1%的氟使硫的测定结果略偏高。

补充实验：

考察了硫含量约 10%时，加入不同含量的氟，氟对硫测定的影响，测定结果见表 8。

表 氟干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量%	加入氟化钠 g	硫测得量%	回收率%
0.1001	10.57	0.0023（约 1%的氟）	11.17	105.6
0.1021	10.57	0.0010（约 0.5%的氟）	10.91	103.2
1 号镍精矿	含硫量%	加入氟化钠 g	硫测得量%	回收率%
0.1012	12.75	0.0023（约 1%的氟）	13.17	103.3
0.1014	12.75	0.0023（约 1%的氟）	13.19	103.4
0.1017	12.75	0.0023（约 1%的氟）	13.24	103.8
0.1011	12.75	0.0011（约 0.5%的氟）	13.10	102.7
0.1008	12.75	0.0012（约 0.5%的氟）	13.08	102.6

试验结果表明：使用硫酸铅基准物质或者是镍精矿加入不同含量的氟，氟含量约 0.5%或 1%，硫含量约 10%时，燃烧-中和滴定法测得回收率在 102.6%~105.6%之间，氟对硫的测定存在干扰。

由于氟含量很低，加入氟时氟化钠称样量很小难以准确称量，为了进一步研究不同更低含量的氟对硫含量 10%时的干扰程度：称取 8g 碳酸钠和 2g 氟化钠，在玛瑙研钵中研磨至粉末状，混匀，配制成氟化钠的混合物（其中碳酸钠不干扰硫的测定）。考察不同含量的氟对硫测定结果的影响，见表 9。

表 9 不同含量氟干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量%	加入氟化钠 g	硫测得量%	回收率%
0.0997	10.57	0.0056（0.50%的氟）	10.90	103.1
0.1001	10.57	0.0055（0.50%的氟）	10.81	102.3
0.0998	10.57	0.0044（0.40%的氟）	10.69	101.1
0.1000	10.57	0.0044（0.40%的氟）	10.72	101.4
0.1005	10.57	0.0033（0.30%的氟）	10.63	100.5
0.1002	10.57	0.0033（0.30%的氟）	10.57	100.0
0.1003	10.57	0.0011（0.10%的氟）	10.65	100.7
0.0998	10.57	0.0011（0.10%的氟）	10.61	100.4

试验结果表明：氟含量小于 0.5%时，硫含量约 10%，回收率在 100.0%~101.4%之间，氟对硫的测定存在一定的影响，但是影响不显著，在方法测定误差范围内。

4.5 氯的干扰

考察了硫含量约 10%时（以镍精矿称样量 0.1g 计），加入约 1%的氯，氯对硫测定的影响，测定结果见表 10。

表 10 氯干扰实验测定结果

硫酸铅 g	含硫量%	加入氯化钠 g	硫测得量%	回收率%
0.1001	10.57	0.0016	10.56	99.9
0.1021	10.57	0.0016	10.73	101.5
0.1025	10.57	0.0016	10.69	101.1
0.1007	10.57	0.0016	10.79	102.0
0.1001	10.57	0.0016	10.67	100.9

试验结果表明：镍精矿中氯含量约 1%，硫含量约 10%，燃烧-中和滴定法测得回收率在 99.9%~102.0%之间，氯对硫的测定存在一定的影响，但是影响不显著，在方法测定误差范围内。

5 重复性和再现性

镍精矿中硫含量测定的原始数据及原始数据统计检验过程见《实验数据及处理》。重复性、再现性计算结果见表 7。为了确定《镍精矿化学分析方法 第 8 部分 硫含量的测定 火燃烧-中和滴定法》测定方法的重复性和再现性，12 个实验室对 5 个镍精矿样品进行了协同试验。根据国家标准 GB/T6379.2-2004 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。
如要下载或阅读全文，请访问：
https://d.book118.com/088116107107006051