

《锶矿石化学分析方法
第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-
硫酸钡重量法》（报批稿）

编 制 说 明

国家地质实验测试中心

二〇二〇年十二月

目 次

第一章 工作简况.....	1
第一节 任务来源.....	1
第二节 编制过程.....	1
第三节 主要编制人员.....	5
第四节 参加方法精密度协作试验的单位.....	5
第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据.....	7
第一节 标准编制的主要原则.....	7
第二节 确定标准主要内容依据.....	7
第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果	9
第一节 样品测定方法的确定.....	9
第二节 样品碱熔体系的选择和熔样条件优化.....	9
第三节 重量法操作流程及注意事项.....	13
第四节 分析方法质量参数.....	16
第五节 方法实验室内精密度确定和准确度协作试验	19
第六节 技术经济论证及预期的经济效果.....	29
第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况	31
第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系.....	32
第六章 重大分歧意见的处理经过和依据.....	33
第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议.....	34
第八章 贯彻标准的要求和措施建议.....	35
第九章 废止现行有关标准的建议.....	36
第十章 其他应予说明的事项.....	37

《锶矿石化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》（报批稿） 编制说明

第一章 工作简况

第一节 任务来源

“《锶矿石化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》”是国家重点研发计划课题《重要矿产和土地资源节约综合利用标准研究》（课题编号：2016YFF0201604）中的任务《锶、硼、锡三种矿石的标准分析方法研究》所研制的5个标准方法之一（任务编号 2016YFF0201604-3），所属项目为《典型产业链资源循环利用关键技术标准研究（项目编号：2016YFF0201600）》，所属专项为《国家质量基础共性技术研究与应用》，工作起止年限2016年7月至2019年6月。任务的承担单位为：国家地质实验测试中心。

2019年11月，经自然资源部批准，本标准正式列入2019年自然资源行业标准制修订工作计划（见自然资办发〔2019〕49号文《自然资源部办公厅关于印发2019年度自然资源标准制修订工作计划的通知》），计划号为201913008。

第二节 编制过程

本项工作由2016年6月开始启动，根据《重要矿产和土地资源节约综合利用标准研究》课题任务书和实施方案要求，任务《锶、硼、

锡三种矿石的标准分析方法研究》的主要研究内容为研制以下 5 个有关锶、硼、锡三种矿石的标准方法：

1、《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫量的测定 混合熔剂半熔-重量法》

2、《锶矿石化学分析方法 第 3 部分：钙、镁、钠、钾、磷量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

3、《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

4、《锡矿石化学分析方法 钴、镍、铜、铅、钍、铀和稀土元素量的测定碘化铵除锡-封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

5、《硼矿石化学分析方法 硼量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

通过方法试验研究最终制定了《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》标准方法，本部分为标准方法的编制说明。

一、起草阶段（形成征求意见稿）

按照工作部署，2016 年 7 月至 2017 年 11 月完成了方法试验研究工作，包括 6 个协作试验用样品的采集和制备、均匀性检验、样品前处理方法的选择、用不同原理测试方法对结果进行比对验证、样品的前处理条件研究等，编制了标准分析方法草案和编制说明初稿。

2017 年 12 月 14 日由课题负责牵头单位中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所在郑州组织了一次标准草案征求意见会，聘请国内相关领域的 10 位专家对任务承担单位的标准草案和编制说明文本进行审查，对标准方法草案和编制说明初稿提出了修改意见。会后根据专家意见对标准方法的草案和编制说明初稿进行了修改。

2017 年 12 月选择了地质行业 10 家有相关测试经验的并且有资质的实验室，发放了标准分析方法草案和协作试验样品，2018 年 6 月对 10 家实验室提交的实验数据进行统计分析，2018 年 7 月对部分离群数据进行复检，确定分析方法重复性限与再现性限，于 2018 年 10 月完成了《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法(征求意见稿)》及编制说明(以下简称“《征求意见稿》”)。

二、征求意见阶段（形成送审稿）

2018 年 10 月~12 月通过函审的方式将《征求意见稿》广泛征求专家意见。《征求意见稿》共发送至 30 家单位，包括了原国土资源部直属的科研院所和各省局实验室，除此之外还有中国地质大学(北京)、武警黄金地质研究所、中国冶金地质总局正元地质勘查院、河南有色地勘总院、中材地质工程勘察研究院和北矿检测技术有限公司等原国土资源部系统外的单位。收到《征求意见稿》后回函并有意见的有 25 家单位数，全部同意将《征求意见稿》修改后送审并报批。

2019 年 1 月~5 月，根据函审收集的专家的意见，对《征求意见稿》进行了修改完善，在征求意见过程中总共收集意见 93 条，采纳 59 条，部分采纳 6 条，未采纳 28 条，未采纳和部分采纳的均给出了未采纳原因的具体说明，详细情况见《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》征求意见汇总处理表的表 1 部分。最终形成了《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法（送审稿）、编制说明及征求意见汇总处理表。

三、审查阶段（形成报批稿）

2019 年 6 月 21 日至 23 日，全国国土资源标准化技术委员会地

质矿产实验测试分技术委员会（SAC/TC93/SC4）组织委员在北京召开标准审查会，对国家地质实验测试中心提交的《锶矿石化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法(送审稿)》、编制说明及征求意见汇总处理表进行审查。审查结论为“同意通过审查，修改完善后作为自然资源部行业标准申报”。TC 全体委员人数为 25 人，实际投票 21 人，18 人同意通过，3 人回避；技术专家共 3 人同意通过。

2019 年 7 月至 2020 年 9 月，标准起草人根据会议纪要和标准审查专家纪录表上专家提出的意见对标准方法（送审稿）及编制说明修改完善后形成报批稿。专家意见处理情况见《锶矿石化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法（报批稿）》征求意见汇总处理表的表 2 地质矿产实验测试分技术委员会审查意见汇总表。

2020 年 10 月，随着《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则（GB/T 1.1—2020）》的发布和实施，标准主要起草人于 2020 年 10 月参加了自然资源部经济研究院组织的“自然资源标准化能力建设及标准质量提升培训班”网络培训，学习了新版《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则（GB/T 1.1—2020）》和网络模板的使用。又按照 GB/T 1.1—2020 对标准方法报批稿的文本格式按照新的起草规则进行了修改，增加了“3 术语和定义”部分，对标准方法的文字的其他细节部分也按新的规则进行了修改。2020 年 12 月修改完成最终形成《锶矿石化学分析方法 第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法（报批稿）》、编制说明及征求意见汇总处理表。

第三节 主要编制人员

主要编制人员情况，见表 1。

表 1 主要编制人员情况

序号	姓名	学历	专业	职称	专业工作年限	对制定标准的具体贡献
1	孙德忠	本科	分析化学	教授级高工	30	制定项目设计书,指导方法试验、组织方法精密度协作试验与数据统计分析,标准文本及编制说明编写和修改
2	许春雪	博士	分析化学	研究员	18	参与方法试验和方法验证工作
3	谢冰晶	博士	第四纪地质学	讲师	10	精密度协作试验样品准备
4	马生凤	硕士	环境矿物学	教授级高工	20	参与方法试验和方法验证工作
5	王 蕾	大学	分析化学	高工	19	参与方法试验和方法验证工作
6	安子怡	硕士	分析化学	高工	14	参与方法试验和方法验证工作
7	陈宗定	硕士	化学工艺	助研	5	参与方法试验和方法验证工作

第四节 参加方法精密度协作试验的单位

参加方法精密度协作试验的有如下 10 家单位，均为地质行业实验室，代表着地质行业的实验室的平均测试水平：

(1) 福建省地质测试研究中心（原国土资源部福州矿产资源监督检测中心）

(2) 湖北省地质实验测试中心（原国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）

(3) 吉林省地质科学研究所（原国土资源部长春矿产资源监督

检测中心)

(4) 中国地质调查局西安地质调查中心

(5) 新疆维吾尔自治区矿产实验研究所 (原国土资源部乌鲁木齐矿产资源监督检测中心)

(6) 湖南省地质测试研究院 (原国土资源部长沙矿产资源监督检测中心)

(7) 辽宁省地质矿产研究院 (原国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心)

(8) 国家地质实验测试中心

(9) 浙江省地质矿产研究所 (原国土资源部杭州矿产资源监督检测中心)

(10) 中国地质调查局南京地质调查中心

第二章 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

第一节 标准编制的主要原则

分析方法技术成熟，有广泛的使用基础，适于推广应用；分析技术经典可靠，正确度和精密度高；在提高工作效率的基础上尽量降低使用成本。标准方法应同时具备适用性、先进性、可证实性及规范性原则。

第二节 确定标准主要内容依据

标准方法的整体结构和内容编写方法国家标准有统一要求和规定，我国各级标准应按照我国最新发布的国家标准：标准化工作导则、指南和编写规则的规定进行编写。尤其应遵循《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》的规定编写。方法标准还要参照《GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准》、《GB/T 14505-2010 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定》等国家标准进行编写，尽量做到编写的标准合乎规范。

本方法的主要实验参数是通过相关的条件试验来确定的。

本标准的主要技术指标包括方法检出限、测定范围（方法定量限～方法测定上限）、精密度、正确度等。

一、方法检出限（D.L）

方法检出限（D.L）是指特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检测出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

方法检出限 (D.L) 是指特定分析方法中, 分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 12 个实验室全流程试剂空白的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度。

二、方法定量限 (测定范围下限) 是指特定分析方法中, 分析物能够被识别、检测并报出数据的最低浓度, 也就是说其置信度要比方法检出限更高, 就是测定范围的下限。目前采用 12 个实验室全流程试剂空白, 连续测定值的 10 倍标准偏差所相当的分析物浓度, 作为定量分析下限的估计值。

三、方法测定范围上限: 重量法的测定范围上限理论上能达到 100%, 现参照锑矿石中硫量的日常所见最高含量确定为 16.5%。

四、精密度和正确度是通过按照 GB/T 6379.1—2004 《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 1 部分: 总则与定义》的要求, 邀请了 10 个实验室参加方法准确度协作试验, 将 6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室, 要求对所接受的精密度试验样品所测试的元素提供 4 个独立分析数据, 然后根据 GB/T 6379.2—2004 《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 2 部分: 确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》来对数据统计计算, 计算出各元素重复性标准差 S_r 和重复性限 r 、再现性标准差 S_R 和再现性限 R 、以及它们和含量水平 m 之间的函数关系式。正确度是依据《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度) 第 4 部分: 确定标准测量方法正确度的基本方法》计算出测量方法的偏倚 δ 。

第三章 主要试验(或验证)的分析、综述报告、技术经济论证及预期的经济效果

第一节 样品测定方法的确定

已知锶矿物有 10 多种，其中主要锶矿物有天青石、菱锶矿、钡天青石等。天青石是化学组成为 SrSO_4 的晶体，菱锶矿的化学组成为 SrCO_3 。锶矿石主要分析项目有氧化锶和三氧化硫，其次是氧化钡、氧化钙、氧化镁。根据工业上的不同要求可增加测定二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氟、二氧化碳、氧化钠、氧化钾、伴生的微量元素以及锶矿物的物相分析等。

锶矿石特别是天青石中的硫酸根是主要矿物成分之一，其中天青石中硫酸锶的品位一般在 15%至 90%之间，对三氧化硫的准确测量可以确定锶矿石类型和矿石品位，并提高矿产品的开发和综合利用能力。

测定地质样品中三氧化硫的含量，目前多采用硫酸钡重量法、EDTA 容量法、还原—碘量法、硫酸钡-铬酸钡分光光度法、电导法、高频红外碳硫仪、X 射线荧光分析仪、汞膜电极电位滴定和离子交换法等。其中硫酸钡重量法是经典基准法，是使用最多、最规范的一种测硫的方法。其优点是测定准确、成本低、受环境的影响小、抗干扰能力强、测定范围宽。

第二节 样品碱熔体系的选择和熔样条件优化

锶矿石中硫的测定，通常采用碳酸钠在铂坩埚中熔融分解，使硫酸锶转化为碳酸锶，硫酸根变成可溶于水的硫酸钠，通过过滤锶、钡、

钙、镁、铝等的碳酸盐沉淀与硫酸根分离；碳酸盐沉淀酸溶后测定锶、钡、氧化钙和氧化镁等，滤液可用硫酸钡重量法测定三氧化硫。铂坩埚中用碳酸钠于 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中熔融，需用的铂坩埚价格昂贵，而且熔样时会造成铂的损失，尤其是当样品中含有汞、铅、金等金属及硒、碲、磷、砷、硼、碳等非金属时，能与铂形成低熔点合金，极易损坏铂坩埚。所以为了降低熔点，多加入过氧化钠、氢氧化钠，用刚玉坩埚（银坩埚或镍坩埚）中以过氧化钠-碳酸钠熔融分解样品，现行有效的原化工部标准方法《HG/T 2958.3-1997 天青石矿石中硫酸盐含量的测定 硫酸钡重量法》即采用此熔矿方法，虽然样品分解完全，但坩埚消耗量较大，坩埚材料中铝（银、镍）等干扰元素也进入溶液而影响后续测定。也有在碳酸盐中加入氧化锌（艾斯卡试剂）或氧化镁半熔法在瓷坩埚中熔矿，但是引入的锌和镁等离子均会对矿物中的阳离子的测定产生干扰。

本标准采用碳酸钠-草酸-硝酸钾混合熔剂半熔分解样品，热水提取，过滤，滤液可用硫酸钡重量法测定硫。而盐酸溶解沉淀，可以用等离子体全谱直读光谱仪测定氧化锶、氧化钡、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁等元素（见《锶矿石化学分析方法第 1 部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》）。相对目前使用的传统化学分析方法方法流程更简单，精度高，把大型仪器-电感耦合等离子体发射光谱仪引入到锶矿石主成分测定分析中，实现了一次熔矿，锶矿石多元素的同时测定，成本低效率高。

本标准的熔矿方法比较经典，主要目的是测定锶矿石（天青石、钡天青石和菱锶矿）中的成矿元素锶、钡和硫和部分造岩元素钙、镁、铁、铝，可以使用成本低的瓷坩埚，用无水碳酸钠-草酸-硝酸钾混合

熔剂熔融分解，使硫酸锶转化为碳酸锶，过滤与硫酸根分离。滤液可以采用硫酸钡重量法测定硫，这个方法的最高分解温度为 720℃，比常规的碳酸钠分解温度（1000℃）低，可以用便宜的瓷坩埚替代铂坩埚，大大降低了检测时间和检测成本。

碳酸钠：草酸：硝酸钾比例为 100：30：7，即 100g 无水碳酸钠加上 30 克二水合草酸再加上 7 克硝酸钾充分混匀并研细备用。此熔剂常用于分解铁矿、锶矿和炉渣，熔矿温度为 660℃~900℃，其中草酸分解出二氧化碳起疏松作用，硝酸钾为氧化剂。通过条件实验发现，对于锶矿石最高熔样温度为 720℃并保温一个小时，这时瓷坩埚不会严重腐蚀，熔块易提取，过滤后滤纸上的沉淀能够被酸完全溶解，并能洗至滤纸完全变白。如果熔矿温度低于 650℃，由于样品硫酸盐没有完全被置换成碳酸盐，会造成测量结果偏低。如果温度高于 750℃，瓷坩埚腐蚀较重，熔块不易提取。还增加了能源和时间成本，通过试验最终确定为最高熔矿温度为 720℃，并保温 1 个小时。能使样品中的硫酸盐充分转化为碳酸盐。

经过条件实验确定样品的前处理流程为：称取 6 g~7 g 混合溶剂加入试料 0.5 置于瓷坩埚中用细玻棒充分搅拌混匀，再覆盖 1 g~2 g 混合溶剂，放入马弗炉由低温升至 400℃~420℃保温 30 min，再升温至 680℃~720℃1 h 后取出。坩埚冷却后，将里面的半熔物转入 200mL 烧杯中，用水洗净坩埚。补水至 75mL 左右，盖上表面皿，置于电热板上加热至沸，保温 10 min 后取下冷却，此为样品提取液。提取液用慢速滤纸过滤后，再用热的 1%碳酸钠溶液洗烧杯 3-4 次，沉淀 8-10 次，保留滤液 A，用于 SO₃ 含量的测定。

本项目组于 2013 年至 2015 年承担了中国地质调查局地质调查项目《制定锶矿石成分分析标准物质和标准方法》，项目研制了 4 种锶

矿石成分分析标准物质并制定了《锶矿石化学分析方法 第1部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》，国家重点研发计划任务研制的三个锶矿石标准方法和地调项目制定的锶矿石标准方法组成了锶矿石系列标准方法。锶矿石标准物质研制中9家单位提交的三氧化硫值中分别采用了下列四种不同的定值方法。现列表2进行不同方法的结果对比：

表2 四种不同的测试方法测定锶矿石中 SO_3 结果对比

单位为%

方法名称	重量法-1	重量法-2	重量法-3	仪器法
溶剂	碳酸钠+草酸+硝酸钾半熔	碳酸钠+过氧化钠熔融	碳酸钠全熔	红外碳硫仪
GBW07392 认定值	19.98±0.24			
相对误差允许限 Y_B^a	1.55			
方法测定值 ^b	19.92	20.20	20.13	20.31
相对误差 RE	-0.30	1.10	0.75	1.65
GBW07393 认定值	26.42±0.21			
相对误差允许限 Y_B^a	1.31			
方法测定值 ^b	26.49	26.25	26.47	26.43
相对误差 RE	0.26	-0.64	0.19	0.04
GBW07394 认定值	40.42±0.31			
相对误差允许限 Y_B^a	0.96			
方法测定值 ^b	40.44	40.55	40.29	40.50
相对误差 RE	0.05	0.32	-0.32	0.20
GBW(E)070200 认定值	36.03±0.33			
相对误差允许限 Y_B^a	1.05			
方法测定值 ^b	36.35	36.21	35.47	36.20
相对误差 RE	0.89	0.50	-1.55	0.47
^a 相对误差允许限 Y_B 是根据《地质矿产实验测试质量管理规范》(DZ 0130-2006)的计算得出。				
^b 方法测定值为四次测定结果的平均值。				

从上表可以看出，四种方法所测定值除了全熔法的 GBW(E) 070200 的 $|RE|=1.55>Y_B(1.05)$ 外和红外碳硫仪的 GBW 07392 的 $|RE|=1.65>Y_B(1.55)$ 其余 $|RE|$ 的值均小于其标物认定值的相对误差的允许限 (Y_B)。而本标准方法（碳酸钠+草酸+硝酸钾半熔）的四个样

品测定值为全部合格。其中重量法-2 是现行有效的原化工部行标 (HG/T 2958.3-1997)。

第三节 重量法操作流程及注意事项

一、硫酸钡沉淀的生成

在滤液中加入 2~3 滴甲基橙溶液，用盐酸溶液 (1+1) 中和至显红色并过量 2.5 mL，用水调节溶液体积到 200 mL，用玻璃棒压住滤纸角，放在电热板上加热至沸赶走二氧化碳，趁热慢慢加入 15mL~20mL 氯化钡溶液 (10%)，同时快速搅拌，再次煮沸溶液并保温 30 分钟，然后静置 4h 以上 (或放置过夜)。

硫酸钡结晶初生成时比较细小，应严格遵守晶形沉淀的条件，以便获得相对大的晶形沉淀，便于过滤和洗涤。为了得到相对大的颗粒结晶，必须减小沉淀开始时溶液中硫酸钡的相对过饱和度，使沉淀剂与溶液中 SO_4^{2-} 相遇的瞬间，生成较少的晶核，才能使较少的晶核渐渐增大成为较大的晶体。如果相对过饱和度大，瞬间生成很多晶核，在此后加入沉淀剂时，各晶体竞相生长，必然得到极多的极细小的晶体，甚至成为无定形沉淀，将很难过滤和洗涤，检验结果会有误差。要取得理想的晶形沉淀，必须满足以下沉淀条件：

(一) 在稀溶液中进行沉淀。试验溶液及沉淀剂溶液均应为适当的稀溶液，以减小沉淀反应开始时溶液中硫酸钡的相对过饱和度。在测定锶矿石试样中三氧化硫时，0.5g 试样最后制成约 200ml 溶液，沉淀剂为 10% 氯化钡溶液。但溶液也不能过稀，以免 BaSO_4 沉淀溶解损失增大。

(二) 在热溶液中进行沉淀。试验溶液应在微沸条件下用氯化钡溶液进行沉淀。在热溶液中 BaSO_4 的溶解度略有增大，从而降低了溶

液的相对过饱和度。同时，在热溶液中还可减小 BaSO_4 沉淀对杂质的吸附作用。沉淀完毕后冷却至室温，可减少 BaSO_4 沉淀在热溶液中的溶解损失。

（三）慢慢滴加沉淀剂。可用滴管吸取后慢慢加入热溶液中，切不可将 BaCl_2 溶液一次性全倒入试验溶液中。在不断搅拌下加入氯化钡溶液，防止因试验溶液中 BaCl_2 局部过浓而生成过多晶核。

二、硫酸钡沉淀的陈化

在上述条件下沉淀完毕后，还要对沉淀进行陈化处理，即将沉淀连同溶液一起在温热处放置 4h 以上或过夜。陈化可使小晶体不断溶解，大晶体不断长大。因为小晶体的溶解度比大晶体大，在同一溶液中，对大晶体为饱和溶液时，对小晶体则为未饱和溶液。因此，小晶体就要溶解，溶解到一定程度时，溶液对小晶体为饱和溶液，对大晶体则为过饱和溶液，沉淀就在大晶体上析出，直至饱和为止。此时溶液对小晶体又不饱和了，于是小晶体继续溶解。如此反复进行，小晶体逐渐消失，大晶体不断长大。陈化作用不仅使沉淀颗粒长大，而且使沉淀变得更加净化，因为小晶体吸附和包藏的杂质在陈化过程中被排除到溶液中，大晶体总表面积小，吸附的杂质也减少。

三、沉淀的过滤、洗涤、灼烧和恒重

采用倾泻法用慢速滤纸将硫酸钡沉淀溶液过滤，为了提高过滤效率，可在滤纸的底部加入少量定量滤纸的纸浆，使滤纸保持一定孔隙率，减少阻力，以防止沉淀过细，滤纸的孔眼被堵塞。再用热水洗涤洗涤硫酸钡沉淀至用硝酸银溶液检查无 Cl^- 为止，将滤纸连同沉淀移入已恒重的瓷坩埚中，斜盖上坩埚盖，置于电热板上，用低温小心烘去水分，待滤纸干燥再移到电炉上，使滤纸灰化完全，然后将瓷坩埚置于马弗炉，从低温升温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 1 h，取出，置于干燥器

中冷至室温，称重（并精确至 0.0001g）。再灼烧，取出冷却称量，直至恒重。在过滤中要严防漏滤现象的发生，以免测定结果不准确。所谓漏滤，是指沉淀从滤纸上或从滤纸与漏斗壁接触处漏到滤液中去。发生漏滤现象的原因主要是：

（一）滤纸和漏斗壁之间接触不密实，沉淀从滤纸和漏斗之间的缝隙滑落，漏到滤液中去。这种情况的外观特征是，滤纸和漏斗壁间有气泡存在，如发现这种情况，应设法排除滤纸和漏斗壁之间的气泡，使滤纸紧贴在漏斗壁上，再重新过滤，具体办法为，可用手指轻轻压紧滤纸，排除滤纸和漏斗壁上的气泡，再用洗涤液冲净手指即可。

（二）滤纸选用不合理，过滤所用滤纸与沉淀性质不匹配。重量分析中，应根据沉淀的性质选用合适的滤纸。一般来说，快速滤纸纸张组织疏松，过滤速度最快，适用于保留粗度沉淀物，如非晶形沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，均可选用较为疏松的快速滤纸，以免过滤速度太慢。中速滤纸纸张组织较紧密，过滤速度适中，适用于保留中等细度沉淀物，如二氧化硅沉淀的过滤，选用的就是中速滤纸。慢速滤纸纸张组织最为紧密，过滤速度最慢，适用于保留细度沉淀物，如 CaSO_4 、 BaSO_4 等细晶形沉淀。另外，根据灰分的多少，滤纸又可分为定性滤纸和定量滤纸两种，定性滤纸含有较多的灰分，所以多用于沉淀或残渣不需要进行灼烧称量的过滤，而定量滤纸经过了盐酸和氢氟酸处理，蒸馏水洗涤，灼烧后灰分极少，可忽略不计。因此， BaSO_4 沉淀应选用慢速定量滤纸进行过滤。

沉淀陈化后，会粘附在烧杯壁上，洗涤的时候，可用带橡皮头的玻棒刮洗烧杯，然后用热蒸馏水洗涤直至用 1% AgNO_3 溶液检验，无白色 AgCl 沉淀为止。洗涤次数不可过多，因为 BaSO_4 沉淀有一定的溶解度，过度洗涤而使结果偏低。

四、掌握沉淀的灰化、灼烧及称量要点

(一) 将沉淀连同滤纸放入已恒重的坩埚内，斜盖上坩埚盖，置于电炉上，用低温小心烘去水分，待滤纸干燥后再提高温度灰化，使滤纸灰化完全。灰化时特别注意不要使滤纸着火，否则会因气流的强烈流动使沉淀飞失。如已着火，应立即切断电炉电源，并将坩埚盖盖上，让其自行熄灭后再继续灰化，切忌用嘴吹灭火焰，以防沉淀飞失。

(二) 沉淀灰化后应放入 800℃高温炉内进行灼烧。沉淀灼烧好后，将坩埚取出放在石棉板或耐火瓷板上，在空气中稍冷后再放入干燥器中，坩埚放入干燥器时，应预先使干燥器与盖子间留有一条缝，以放出热空气，稍候再关闭，至室温后称量。恒量空坩埚和恒量沉淀时，掌握的条件如冷却时间应保持一致，反复灼烧的时间，应控制在 15min 左右。

第四节 分析方法质量参数

本部分适用于锑矿石中硫含量的测定。

一、方法检出限、定量限和测定上限

方法检出限应该是指特定分析方法中，分析物能够被识别和检测的最低浓度。目前方法检出限一般是采用 12 个全流程试剂空白的 3 倍标准偏差所相当的分析物浓度。方法检出限的计算见表 3。

表 3 方法检出限

单位：g

序号	样号	坩埚号	坩埚重	坩埚+空白重	空白重
1	BK-1	1	10.08178	10.08298	0.0012
2	BK-2	2	7.21058	7.21398	0.0034
3	BK-3	3	9.8276	9.83118	0.0036
4	BK-4	4	9.8273	9.82910	0.0018

序号	样号	坩埚号	坩埚重	坩埚+空白重	空白重
5	BK-5	5	9.12886	9.13036	0.0015
6	BK-6	6	11.03771	11.04001	0.0023
7	BK-7	7	8.70579	8.70909	0.0033
8	BK-8	8	9.78475	9.78635	0.0016
9	BK-9	9	8.51045	8.51295	0.0025
10	BK-10	10	8.14053	8.14213	0.0016
11	BK-11	11	8.78535	8.78725	0.0019
12	BK-12	12	10.81958	10.82218	0.0026
空白标准偏差					0.0007
3 倍空白的标准偏差					0.0022
方法检出限（3 倍空白的标准偏差相当于分析物的浓度）/%					0.067
10 倍空白的标准偏差					0.0074
方法定量限（10 倍空白的标准偏差相当于分析物的浓度）/%					0.22

注 1：方法检出限是用方法流程空白 12 次测定结果的 3 倍标准偏差换算成样品中硫的含量。

注 2：方法定量限是用方法流程空白 12 次测定结果的 10 倍标准偏差换算成样品中硫的含量。

按下式计算硫的含量：

$$w(S) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.1374}{m} \times 100\%$$

方法的测定上限：硫酸钡重量法的测定范围上限理论上能达到 100%，现参照锆矿石中硫日常所见最高含量确定为 16.5%。

二、干扰影响及扣除

铅，锑，铋，锡，硅，钛等元素在稀盐酸溶液中易水解而夹杂在硫酸钡沉淀中，或生成硫酸盐沉淀干扰测定。高价铁盐易与硫酸钡形成共沉淀。锰含量高时亦会因共沉淀造成误差。以上元素均能在碳酸钠-草酸-硝酸钾半熔后，浸取过滤除去。氟离子、硝酸盐、氯酸盐均

能在沉淀硫酸钡时形成共沉淀，导致结果偏高。因此必须避免引入或在沉淀前除去。

如试样中氟的含量高时，应在沉淀硫酸钡前加入约 1g H_3BO_3 ，以消除氟的干扰。

三、标准方法的溯源

地质矿产实验测试主要以标准方法作为日常测试工作的技术依据，以标准物质作为实物标准用于质量监控和方法确认、仪器校准、量值溯源及结果验证。权威方法(Definitive Method)是能直接追溯到国际基本单位或基本常数，有坚实的理论基础和严格的数学表达的方法。它的精密度、准确度、测量范围和稳定性已经过严谨地研究与验证，具有最高水平。目前国际公认的化学测量权威方法有精密库仑法、同位素稀释质谱法、重量法、容量法、凝固点下降法等。

本方法就是重量法可以直接进行量值溯源，再通过多家实验值用权威方法和现有锶矿石标准方法和所研制的混合熔剂半熔-硫酸钡重量法分析结果比较验证锶矿石标准方法结果见表 2，还采用有证标准溶液添加回收法，来保证标准方法协作实验数据统计参数的正确度和标准物质成分分析的定值分析结果的准确度。

分别称取不同含量的锶矿石样品两份（每份 0.2g），按所研制的标准方法进行处理，同一待测样品平行测定 6 次，并对样品进行加标回收试验，其相对标准偏差小于 3.3%，加标回收率在 98.1%~99.4% 之间，结果见表 4。

表 4 标准方法测定硫含量的回收率及精密度试验结果

样品	样品硫量 (mg)	加入硫量 (mg)	测量总量 (mg)	RSD (%)	回收率 (%)
GBW07392	16.02	20.0	35.34	0.7	98.1
GBW07393	21.16	20.0	40.54	0.5	98.5
GBW07394	32.38	30.0	62.19	1.7	99.7
GBW(E)070200	28.86	30.0	58.51	0.9	99.4

第五节 方法实验室内精密度确定和准确度协作试验

一、方法精密度协作试验样品的选择和制备

根据 GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第一部分:总则与定义,用于方法准确度试验的物料必须满足代表性、均匀性和较大的水平变化范围。而本项目组于 2013 年至 2015 年承担的中国地质调查局地质调查项目《制定锑矿石成分分析标准物质和标准方法》,采用标准方法和标物定值同时开展的创新方式,而辽宁省地质矿产研究院也同时研制了四个锑矿石标准物质。目前以上八个锑矿石标准物质中的五个通过了国家一级标物终审,其余三个通过了二级标物终审。锑矿石标物候选物每个标准物质均 100-150 千克,制备采用无污染球磨粉碎技术,研细至候选物通过 0.074mm 筛的过筛率达到 99.9%。采用硫酸钡重量法对标准方法准确度实验样品的硫含量进行了均匀性检验,经单因素方差分析,结果表明标物候选物的均匀性良好,满足方法准确度试验的物料的需求。由于锑矿石候选物定值采用 10 家实验室联合定值的方式,由各实验室选定不同的方法进行分析,多种分析方法的结果相互验证,保证结果的准确可靠,认为标准物质认定值可以做为方法精密度协作试验样品的可接受参照值 μ 。

(一) 标物候选物的均匀性检验原始数据见表 5。

表 5 SO₃ 均匀性检验原始数据

单位为%

Sample Id	GBW07392		GBW07393		GBW07394		GBW(E)070200	
	1	2	1	2	1	2	1	2
01	19.91	19.90	26.22	26.53	40.29	40.45	36.15	36.38
02	19.97	20.03	26.82	26.63	40.28	40.73	36.36	36.31
03	19.96	20.16	26.81	26.55	40.20	40.35	36.41	36.46
04	19.97	19.66	26.69	26.71	40.99	40.87	36.49	36.51
05	19.84	19.90	26.68	26.28	40.32	40.75	35.99	36.23
06	19.79	19.85	26.68	26.75	40.35	40.96	36.28	35.89
07	20.04	19.87	26.72	26.52	40.98	40.35	36.38	36.36
08	19.77	19.93	26.47	26.81	40.82	40.95	36.34	36.37
09	19.69	20.15	26.75	26.68	40.89	40.84	36.40	36.32
10	19.89	19.98	26.62	26.75	40.79	40.68	36.24	36.15
11	20.15	19.95	26.38	26.54	40.57	40.72	36.27	36.17
12	20.27	19.93	26.81	26.43	40.86	40.39	36.27	36.27
13	20.16	19.97	26.73	26.54	40.31	40.94	36.27	36.23
14	19.63	19.78	26.49	26.38	40.79	40.78	36.19	36.32
15	20.16	20.15	26.76	26.81	40.77	40.82	36.45	36.24
16	19.81	19.85	26.34	26.82	40.86	40.85	36.45	36.20
17	19.94	20.08	26.86	26.73	40.84	40.89	36.19	36.26
18	19.96	19.96	26.37	26.77	40.75	40.38	36.34	36.11
19	19.97	20.09	26.48	26.43	40.90	40.38	35.89	36.19
20	19.91	19.91	26.39	26.39	40.86	40.31	36.50	35.89
21	19.82	19.78	26.39	26.49	40.75	40.80	35.91	36.08
22	19.91	19.68	26.50	26.55	40.83	40.24	36.45	36.26
23	19.90	19.67	26.50	26.20	40.25	40.76	36.07	36.29
24	19.73	19.90	26.51	26.73	40.27	40.67	36.50	36.40
25	19.79	20.04	26.75	26.57	40.38	40.25	36.31	36.38

参照中华人民共和国国家计量技术规范 JJF 1343-2012《标准物质定值的通用原则及统计学原理》中均匀性检验公式(单因素方差分析)对 4 种候选物的均匀性检验分析数据进行统计计算。具体方法如下:

设抽取了 m 个样品, 用精密度高的实验方法, 在相同条件下得 m 组等精度测量数据如下:

$$\begin{aligned} x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}, & \quad \text{平均值 } \bar{x}_1; \\ x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}, & \quad \text{平均值 } \bar{x}_2; \\ \dots\dots\dots; & \\ x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}, & \quad \text{平均值 } \bar{x}_m \end{aligned}$$

设

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad (1)$$

$$N = \sum_{i=1}^m n_i \quad (2)$$

$$\text{组间平方和 } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (3)$$

$$\text{组内平方和 } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (4)$$

$$\text{组间自由度 } \nu_1 = m - 1 \quad (5)$$

$$\text{组内自由度 } \nu_2 = N - m \quad (6)$$

$$s_1^2 = \frac{Q_1}{\nu_1} \quad (7)$$

$$s_2^2 = \frac{Q_2}{\nu_2} \quad (8)$$

作统计量 F

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (9)$$

根据自由度 (ν_1, ν_2) 及给定的显著性水平 α ，可由 F 表查得临界的 F_α 值。若 $F < F_\alpha$ ，则认为组内与组间无明显差异，样品是均匀的，若 $F \geq F_\alpha$ ，则怀疑各组间有系统差异，即样品之间存在差异，若记这个差异的标准偏差为 s_{bb} ，则有

$$s_{bb}^2 = \frac{N(m-1)}{N^2 - \sum_{i=1}^m n_i^2} (s_1^2 - s_2^2) \quad (10)$$

若各 n_i 均相同均为 n ，则公式 (8) 变成

$$s_{bb}^2 = \frac{1}{n} (s_1^2 - s_2^2) \quad (11)$$

式中：

s_{bb} ——瓶间标准偏差；

s_1^2 ——组间方差；

s_2^2 ——组内方差；

n ——组内测量次数。

在这种情况下， s_{bb} 等同于瓶间不均匀性导致的不确定度分量 u_{bb} ，即为：

$$u_{bb} = s_{bb} \quad (12)$$

式中：

u_{bb} ——瓶间不均匀性导致的不确定度分量。

当 $F < 1$ 时，重复性方差对 s_{bb} 的影响用以下公式计算：

$$s_{bb} = u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\nu_2}} \quad (13)$$

(二) 4 种候选物的均匀性检验统计结果见表 6。

从表 6 可以看出,各待测指标的 F 测定值均小于置信期间为 95% 的 F 临界值,样品中的硫含量是均匀分布的。

表 6 SO_3 含量的均匀性检验结果

元素	参数	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200
SO_3 (%)	平均值(X)	19.92	26.59	40.64	36.27
	单元数	25	25	25	25
	最小值(min)	19.63	26.20	40.20	35.89
	最大值(max)	20.27	26.86	40.99	36.51
	标准偏差(S)	0.15	0.18	0.26	0.16
	相对偏差	0.74	0.66	0.63	0.45
	单元间方差 S_1^2	0.026	0.034	0.064	0.032
	单元内方差 S_2^2	0.017	0.027	0.068	0.021
	F 实测值	1.52	1.27	0.95	1.48
	$F_{0.05(v1,v2)}$	1.98	1.98	1.98	1.98
	U_{bb}	0.067	0.060	0.098	0.071

(三) 方法精密度试验样品编号见表 7, 验证样品硫的标物认定值见表 8, 尽量保证被测成分硫含量尽力覆盖涵盖较大的水平范围, 并且样品包含锶的主要两种矿物: 天青石(SrSO_4)和菱锶矿(SrCO_3)。

表 7 精密度协作试验样品编号表

序号	外发编号	标准物质编号	样品名称
1	NBFSr-1	GBW7392	天青石
2	NBFSr-2	GBW7393	天青石
3	NBFSr-3	GBW7394	天青石
4	NBFSr-4	GBW(E)70200	天青石
5	NBFSr-5	GBW7395	菱锶矿
6	NBFSr-6	GBW(E)70203	菱锶矿

表 8 精密度协作试验样品硫的认定值和不确定度

单位为 %

标物编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	7.99	10.57	16.17	14.41	6.45	6.46
不确定度	0.07	0.08	0.09	0.09	0.05	0.08

二、实验室内分析方法精密度准确度验证试验

首先对上述 6 个精密度协作试验样品进行了实验室内精密度,即用本方法对 6 个精密度协作试样进行 12 次重复测定,检验方法的精密度与准确度,验证结果见表 9。

表 9 硫含量的实验室内精密度准确度试验结果

试验样品	认定值	本法 12 次测定值 (%)	平均值	s	RSD/%	RE/%
GBW 7392	7.99	7.97, 8.00, 7.99, 8.00, 7.95, 7.93, 8.03, 7.92, 7.89, 7.97, 8.07, 8.12	7.98	0.07	0.82	-0.12
GBW 7393	10.57	10.50, 10.74, 10.78, 10.69, 10.69, 10.69, 10.34, 10.60, 10.71, 10.66, 10.57, 10.74	10.64	0.12	1.2	0.66
GBW 7394	16.17	16.54, 16.42, 16.50, 16.42, 16.15, 16.04, 16.41, 16.42, 16.38, 16.34, 16.25, 16.36	16.35	0.14	0.87	1.1
GBW(E) 70200	14.41	14.48, 14.56, 14.58, 14.21, 14.62, 14.53, 14.57, 14.55, 14.58, 14.51, 14.53, 14.53	14.52	0.10	0.72	0.76
GBW 7395	6.45	6.59, 6.62, 6.57, 6.49, 6.51, 6.48, 6.56, 6.56, 6.58, 6.63, 6.60, 6.48	6.56	0.05	0.80	1.7
GBW(E) 70203	6.46	6.40, 6.44, 6.54, 6.44, 6.40, 6.46, 6.40, 6.52, 6.53, 6.53, 6.53, 6.55	6.48	0.06	0.92	0.31

验证结果表明,在规定检测范围内,方法的精密度和准确度满足要求。

三、方法准确度(正确度与精密度)试验的组织与实施

按照 GB/T 6379.1-2004 的要求,邀请了 10 实验室参加方法准确

度协作试验，6 个精密度协作试验样品发放到 10 家实验室（实验室代码和名称见表 10），每个实验室的实验人员依据提供的分析方法（草案），按照 GB/T 6379.2-2004 的要求对所接受的精密试验样品要求测试的元素提供 4 个独立分析数据，给每个参加试验的实验室只提供所硫的含量范围。

表 10 方法精密度协作试验协作实验室

代码	单位名称
01	福建省地质测试研究中心（原国土资源部福州矿产资源监督检测中心）
02	湖北省地质实验测试中心（原国土资源部武汉矿产资源监督检测中心）
03	吉林省地质科学研究所（原国土资源部长春矿产资源监督检测中心）
04	中国地质调查局西安地质调查中心
05	新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（原国土资源部乌鲁木齐矿产资源监督检测中心）
06	湖南省地质测试研究院（原国土资源部长沙矿产资源监督检测中心）
07	辽宁省地质矿产研究院（原国土资源部沈阳矿产资源监督检测中心）
08	国家地质实验测试中心
09	浙江省地质矿产研究所（原国土资源部杭州矿产资源监督检测中心）
10	中国地质调查局南京地质调查中心

四、方法精密度协作试验数据统计分析

将检测数据汇总，按 GB/T 6379.2-2004 统计分析计算方法的重复性限与再现性限及偏倚，硫含量分析准确度协作试验数据汇总统计分析见表 11～表 12。

表 11 硫准确度协作试验数据汇总表

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	7.99	10.57	16.17	14.41	6.45	6.46
代码						
01	7.93	10.45	16.16	14.25	6.42	6.44
	8.00	10.50	16.02	14.22	6.48	6.44
	7.97	10.48	16.06	14.26	6.44	6.43
	7.94	10.47	16.16	14.21	6.49	6.42
02	8.12	10.84*	16.41	14.55	6.55	6.71
	8.16	10.84*	16.31	14.58	6.54	6.63
	8.13	10.68*	16.43	14.52	6.54	6.63
	8.11	10.85*	16.36	14.56	6.51	6.64
03	8.07	10.44	16.46*	14.61*	6.42	6.68
	8.19	10.44	16.16	14.24	6.45	6.52
	8.09	10.53	16.27	14.40	6.50	6.64
	8.01	10.35	16.13	14.38	6.48	6.59
04	8.07	10.63	16.26	14.45	6.47	6.56
	8.05	10.61	16.21	14.50	6.52	6.45
	8.07	10.58	16.23	14.43	6.53	6.53
	8.04	10.55	16.23	14.51	6.43	6.60
05	8.01*	10.47	16.13	14.43	6.48	6.55
	8.14*	10.40	16.14	14.34	6.60	6.57
	7.96*	10.59	16.03	14.45	6.49	6.57
	7.85*	10.41	16.08	14.23	6.55	6.46
06	8.02	10.50	16.19	14.10	6.49	6.45
	8.08	10.52	16.28	14.18	6.40	6.45
	8.05	10.57	16.26	14.22	6.44	6.49
	7.98	10.47	16.22	14.23	6.45	6.47
07	8.09	10.51	16.24	14.50	6.46	6.46
	8.18	10.45	16.20	14.59	6.45	6.55
	8.04	10.56	16.29	14.59	6.48	6.41
	8.16	10.55	16.34	14.46	6.50	6.52
08	7.97	10.52	16.09	14.33	6.50	6.53
	8.00	10.55	16.21	14.33	6.49	6.50

单位为 %

标物 编号	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
认定值	7.99	10.57	16.17	14.41	6.45	6.46
代码						
	7.99	10.60	16.07	14.29	6.50	6.53
	8.00	10.51	16.09	14.31	6.46	6.55
09	8.01	10.49	16.03	14.31	6.42	6.50
	7.99	10.52	16.14	14.39	6.52	6.54
	7.97	10.55	16.16	14.44	6.49	6.59
	8.05	10.51	16.12	14.42	6.54	6.58
10	7.94	10.53	16.17	14.34	6.46	6.50
	7.97	10.51	16.18	14.38	6.38	6.47
	7.88	10.53	16.22	14.41	6.45	6.56
	7.93	10.52	16.19	14.37	6.43	6.51

注：“*”为离群值结果，不参与统计计算。

表 12 硫准确度协作试验数据统计表

样品/水平	GBW 7392	GBW 7393	GBW 7394	GBW(E) 70200	GBW 7395	GBW(E) 70203
重复测定次数 (n)	4	4	4	4	4	4
参加实验室数 (P)	10	10	10	10	10	10
可接受实验室数 (p)	9	9	10	10	10	10
总平均值 ($\bar{y}$) /%	8.03	10.51	16.19	14.38	6.48	6.53
重复性标准差 (S_r) /%	0.042	0.049	0.054	0.056	0.038	0.046
重复性变异系数/%	0.53	0.46	0.33	0.39	0.58	0.70
重复性限 (r) /%	0.119	0.138	0.152	0.158	0.106	0.129
再现性标准差 (S_R) /%	0.079	0.062	0.103	0.130	0.047	0.076
再现性变异系数/%	0.98	0.59	0.63	0.90	0.73	1.16
再现性限 (R) /%	0.223	0.175	0.291	0.368	0.133	0.215
$\gamma = S_R / S_r$	1.87	1.27	1.92	2.33	1.25	1.66
A	0.64	0.67	0.64	0.63	0.67	0.65
认定值 (μ) /%	7.99	10.57	16.17	14.41	6.45	6.46
测量方法偏倚 (δ) /%	0.045	-0.060	0.022	-0.033	0.030	0.071
置信区间 ($\delta - AS_R$) /%	-0.006	-0.101	-0.044	-0.116	-0.001	0.021
置信区间 ($\delta + AS_R$) /%	0.095	-0.019	0.087	0.049	0.061	0.12
相对误差 (RE) /%	0.56	-0.57	0.14	-0.23	0.46	1.10

首先，对测试结果进行一致性和离群检验，一致性检验用曼德尔 h 和 k 统计量的度量方法剔除离群值。离群检验用柯克伦（Cochran）和格拉布斯（Grubbs）检验剔除离群值，保留歧离值。再用检验合格的数据计算重复性方差（ S_r ）和再现性方差（ S_R ），建立精密度值（重复性限 r 、重复性限 R 和平均水平 m 之间的函数关系式，见表 13。

表 13 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定锑矿石中硫量方法精密度

单位为%

元素	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
硫	6.48~16.19	$r=0.0894+0.0042\ m$	$R=0.0735+0.0156\ m$
注：精密度数据是依据GB/T 6379.2，由10家实验室对6个含量水平样品，分别在重复性条件下测定4次，对数据统计剔除离群值后计算得到。			

第六节 技术经济论证及预期的经济效益

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础,为切实提高我国矿产资源保障能力,国务院通过了《找矿突破战略行动纲要(2011-2020年)》,意味着新一轮地质找矿热潮将蓬勃掀起。随着高新技术的发展,高新技术材料的需求也在增加。发现和寻找稀有稀散元素矿产品将会成为今后地质找矿的重点。

铟是稀有金属之一,由于其很强的吸收X射线辐射功能和独特的物理化学性能,被广泛应用于电子、化工、冶金、军工、轻工、医药和光学等各个领域。

我国有丰富的铟矿资源,根据世界对铟需求的稳步增长及和良好的铟矿找矿前景,我国的铟矿资源除满足国民经济发展过程中自身需求外,还可发展铟矿资源及其多种制品外向型矿业经济,参与国际竞争。因此,铟矿资源不但是世界上重要的战略性矿产资源,而且在我国国民经济中的地位与作用,也将日益上升、日趋重要。

《铟矿石 硫含量的测定 混合熔剂半熔—硫酸钡重量法》是经典方法,2011年地质出版社出版的《岩石矿物分析》第四版第三分册收录了该方法,该方法精密度高,准确度符合《地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析(DZ/T 0130.3-2006)》的天青石分析结果相对误差允许限测定要求。该方法在保留经典分析方法的基础上,用价格便宜的瓷坩埚替代了价格昂贵的铂坩埚熔样,降低了生产成本,并且用碳酸钠、硝酸钾、草酸混合熔剂半熔,熔矿温度比常用的碳酸钠熔剂的熔矿温度低,通过过滤,把大部分成矿成分、造岩成分基体和硫分离开来,沉淀可以用来测定铟、钡、钙、镁、铁、铝的含量,滤液可用作硫酸钡重量法测定硫含

量。可实现一次熔矿，测定多种元素，适合大批量生产的需要，有良好的经济效益。

该方法为锑矿石中硫含量的准确测试提供可靠的质量保证，而分析测试结果的准确将为寻找锑矿资源、以及相关矿产品的开发利用以及锑矿品位和储量评价提供有力的技术支撑和技术贮备，具有深远的技术经济前景。

第四章 采用国际标准和国外先进标准的程度以及与国际、国内同类标准水平的对比情况

一、国际标准方法查新，经过国际 ISO 和美国 ASTM 查新，未发现有关锶矿石相关成分分析标准方法。所以本部分的制定没有可采用的相关国际标准方法。

二、国内标准方法查新

（一）我国国标方法查新

天青石的相关国标方法（GB 9018.3-1988）已被废止。

（二）行标方法查新

原化工部的行标方法已替代相关国标：

HG/T 2958.3-1997 天青石矿石中硫酸盐含量的测定 硫酸钡重量法；

所研制的锶矿石分析标准方法填补国内相关种类的国标方法空白，现行有效的原化工部标准方法《HG/T 2958.3-1997 天青石矿石中硫酸盐含量的测定 硫酸钡重量法》以过氧化钠—碳酸钠熔剂在银坩埚里熔融分解样品，熔剂对银坩埚腐蚀比较严重，银坩埚中的干扰元素银也进入溶液而影响后续测定。而所研制的标准方法用无水碳酸钠-草酸-硝酸钾混合熔剂熔融分解，使硫酸锶转化为碳酸锶，过滤与硫酸根分离。滤液可以采用硫酸钡重量法测定硫，这个方法的最高分解温度为 720℃，比 HG/T 2958.3-1997 的氧化钠—碳酸钠分解温度（750℃）低，可以用便宜的瓷坩埚替代价格昂贵的银坩埚，大大降低了检测时间和检测成本。简便快速，适用于大批量样品的分析测定。与国内同类标准分析方法相比，技术水平相当。

第五章 与有关的现行法律、法规和标准的关系

本标准在起草时遵循了《中华人民共和国标准化法》等法律规定，按照《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则（GB/T 1.1—2020）》和《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准（GB/T 20001.4-2015）》的要求进行编写，该方法为新研制的锶矿石分析方法，目前一共研制了以下 4 个锶矿石标准方法，以后将进一步完善相关的锶矿石系列成分分析方法。

1、《锶矿石化学分析方法 第 1 部分：锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的测定 混合熔剂半熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

2、《锶矿石化学分析方法 第 2 部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法》

3、《锶矿石化学分析方法 第 3 部分：铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法》

4、《锶矿石化学分析方法 第 4 部分：铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的测定 封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法》

第六章 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

第七章 标准作为强制性和推荐性标准的建议

我国标准化法规定：保障人体健康、人身财产安全的标准和法律，行政法规规定强制执行的标准属于强制性标准。

由于本标准不涉及以下几方面的技术要求：

- 1、有关国家安全的技术要求；
- 2、保障人体健康和人身、财产安全的要求；
- 3、产品及产品生产、储运和使用中的安全、卫生、环境保护要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 4、工程建设的质量、安全、卫生、环境保护按要求及国家需要控制的工程建设的其他要求；
- 5、污染物排放限值和环境质量要求；
- 6、保护动植物生命安全和健康要求；
- 7、防止欺骗、保护消费者利益的要求；
- 8、国家需要控制的重要产品的技术要求。

因此，建议本标准为推荐性标准。

第八章 贯彻标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议由自然资源标准化委员会制定标准贯彻实施计划。有条件的实验室，可根据需要选择采用本标准开展锑矿石样品中相关成分分析，以加强对本标准的推广应用。

第九章 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，无现行标准和本标准类同，不涉及废止现行标准问题。

第十章 其他应予说明的事项

无