

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX. 2—202×

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

Methods for chemical analysis of strontium ores—Part 2: Determination of sulfur  
—Mixed semi-melting flux- barium sulfate gravimetric method

(报批稿)

(本稿完成日期：2021年1月)

××××-××-××发布

××××-××-××实施



## 目 次

前言 .....	III
引言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试剂或材料 .....	1
6 仪器设备 .....	2
7 样品 .....	2
8 试验步骤 .....	2
8.1 空白试验 .....	2
8.2 验证试验 .....	2
8.3 样品分解 .....	2
8.4 测定 .....	3
9 试验数据处理 .....	3
10 精密度 .....	3
11 正确度 .....	4
12 质量保证和控制 .....	4
参考文献 .....	6

DZ/T XXXX. 2—202×

## 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》和GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件为DZ/T XXXXX《锶矿石化学分析方法》的第2部分，DZ/T XXXXX已经发布了以下部分：

——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；

——第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法；

——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；

——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。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会（SAC/TC93）归口。

本文件起草单位：国家地质实验测试中心、中国地质大学（北京）。

本文件主要起草人：孙德忠、许春雪、谢冰晶、马生凤、王蕾、安子怡、陈宗定。

## 引 言

矿产资源是国民经济社会发展的重要物质基础，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。

锶是稀有金属之一，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。而我国有丰富的锶矿资源，根据世界对锶需求的稳步增长及和良好的锶矿找矿前景，我国的锶矿资源除满足国民经济发展过程中自身需求外，还可发展锶矿资源及其多种制品外向型矿业经济，参与国际竞争。因此，锶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。

DZ/T XXXXX拟由四个部分构成：

——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。目的在于确立混合熔剂半熔，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锶矿石中锶、钡、钙、镁、铁、铝含量的分析方法；

——第2部分：硫含量的测定 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法。目的在于确立混合熔剂半熔，硫酸钡重量法测定锶矿石中硫含量的分析方法；

——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。目的在于确立混合酸分解，电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锶矿石中铝、钙、铁、钾、镁、钠、磷、钛含量的分析方法；

——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。目的在于确立封闭酸溶，电感耦合等离子体质谱法测定锶矿石中铬、铜、锰、钼、镍、铅、钛、锌含量的分析方法。

DZ/T XXXXX.2在传承经典分析方法-重量法的基础上，通过改变混合熔剂，降低了熔矿温度，用瓷坩埚替代了银坩埚熔矿，水提取后过滤，滤渣用盐酸溶液溶解后用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锶矿石中锶、钡、钙、镁、铁、铝的含量即DZ/T XXXXX.1；而滤液则用硫酸钡重量法测定锶矿石中硫的含量即DZ/T XXXXX.2；从而实现一次熔矿，测定多种元素，大大降低了检测成本，提高了工作效率。

本文件的四个部分明确了锶矿石样品的分解和测定条件，确定了包括方法检出限、测定范围、精密度、正确度等技术指标和检验参数。让分析人员测定锶矿石时有据可依，从而为锶矿石及其成矿元素、伴生元素和造岩元素的准确测定提供可靠的质量保证，为锶矿资源调查、以及相关矿产品的开发利用以及锶矿品位和储量评价提供有力的技术支撑。

# 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

警示——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规定的条件。

### 1 范围

本文件规定了混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定锶矿石中硫的含量。  
本文件适用于锶矿石中硫含量的混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定。  
方法检出限：0.07%；测定范围：0.2%~16.5%。

### 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 6379.2 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

GB/T 6379.4 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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 14505 岩石和矿石化学分析方法 总则及一般规定

### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

### 4 原理

样品经碳酸钠、草酸和硝酸钾混合熔剂半熔分解，热水浸提，过滤分离硫酸根离子，调节滤液酸度后，加入氯化钡溶液生成硫酸钡沉淀，通过硫酸钡化合物的重量计算样品中硫的含量。

### 5 试剂或材料

本文件除非另有说明，在分析中均使用确认为分析纯的试剂。

5.1 混合熔剂：称取 100 g 无水碳酸钠（优级纯）、30 g 二水合草酸和 7 g 硝酸钾，在玛瑙研钵中研细并充分混匀备用。

5.2 水，GB/T 6682，二级。

- 5.3 盐酸溶液（1+1）。
- 5.4 碳酸钠溶液[ $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)=10\text{ g/L}$ ]：称取 10 g 无水碳酸钠（优级纯）溶于水中，稀释至 1000 mL，搅匀。
- 5.5 氯化钡溶液[ $\rho(\text{BaCl}_2)=100\text{ g/L}$ ]：称取 100 g 氯化钡（优级纯）溶于水中，稀释至 1000 mL，搅匀。
- 5.6 硝酸银溶液[ $\rho(\text{AgNO}_3)=10\text{ g/L}$ ]：称取 1 g 硝酸银溶于水中，稀释至 100 mL，搅匀，贮于棕色瓶中。
- 5.7 甲基橙溶液[ $\rho(\text{甲基橙})=1\text{ g/L}$ ]：称取 0.1 g 甲基橙（指示剂）溶于水中，稀释至 100 mL，搅匀。
- 5.8 滤纸：慢速定量滤纸， $\Phi 11.0\text{ cm}$ 。
- 5.9 滤纸浆：用定量滤纸撕成碎片，在热水中搅拌成糊状。

## 6 仪器设备

- 6.1 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.2 马弗炉：最高温度为 1000℃，控温精度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。
- 6.3 控温电热板：最高温度为 210℃，控温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 6.4 试验所用仪器设备经过检定或校准合格，并在有效期内。
- 6.5 瓷坩埚：25 mL。
- 6.6 已经过恒重的瓷坩埚：容积为 10 mL。

将瓷坩锅洗净晾干后，用三氯化铁与蓝墨水的混合液在坩锅外壁写上编号，置于设定温度为  $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  的马弗炉中灼烧 1h，取出，冷却到  $200^\circ\text{C}$  左右后，再移入干燥器中，冷却至室温后，准确称重，再放入马弗炉内灼烧 30min，取出冷却称重，直至恒重。

注：GB/T 14505 定义：重复进行至最后两次称重之差不大于 0.3 mg 为恒重。

## 7 样品

- 7.1 按照 GB/T 14505 的相关规定，样品的粒径应小于  $97\ \mu\text{m}$ 。
- 7.2 样品应在  $105^\circ\text{C}$  干燥 2h~4h，置于干燥器中，冷却至室温。
- 7.3 称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg，此为试验用样品。

## 8 试验步骤

### 8.1 空白试验

随同样品进行双份空白试验，所用试剂应取自同一瓶试剂，加入同等的量。

### 8.2 验证试验

随同样品分析同类型，含量相近的标准物质。

### 8.3 样品分解

#### 8.3.1 熔矿

称取 6 g~7 g 混合熔剂（5.1）于瓷坩埚（6.5）中，加入试验用样品（7.3）用细玻璃棒充分搅拌混匀，再覆盖 1 g~2 g 混合溶剂（5.1），用一小片定量滤纸将细玻璃棒上沾的样品擦拭干净后放入坩埚中。将瓷坩埚放入马弗炉（6.2）中，由低温升至  $420^\circ\text{C}$  保温 30min，再升温至  $710^\circ\text{C}$ ，1h 后取出瓷坩埚。



### 8.3.2 熔块的浸取

瓷坩埚冷却后,将里面的半熔物转入 250 mL 烧杯中,用水洗净坩埚内壁。调整体积至 80 mL 左右,盖上表面皿,置于电热板(6.3)上加热至沸腾,保持 10min,取下冷却,此为样品提取液。

### 8.3.3 硫酸根的过滤分离

用滤纸(5.8)将样品提取液(8.3.2)采用倾泻法过滤,再用 60℃~80℃的碳酸钠溶液(5.4)洗烧杯 3 次~4 次、沉淀 8 次~10 次,用 400 mL 烧杯收集滤液。

## 8.4 测定

### 8.4.1 硫酸钡沉淀生成

在滤液(8.3.3)中加入 2 滴~3 滴甲基橙溶液(5.7),用盐酸溶液(5.3)中和至显红色并过量 2.5 mL,用水调节溶液体积到 200 mL,用玻璃棒压住一小块定量滤纸角,放在电热板上加热至小气泡冒尽而赶走二氧化碳并沸腾,取下烧杯,趁热慢慢加入 20 mL 氯化钡溶液(5.5),同时快速搅拌,再次煮沸溶液并保温 30min,然后静置 4h 以上或放置过夜陈化,此为硫酸钡沉淀溶液。

### 8.4.2 硫酸钡沉淀称量

用滤纸(5.8)将硫酸钡沉淀溶液(8.4.1)采用倾泻法过滤,再用热水洗涤硫酸钡沉淀至用硝酸银溶液(5.6)检查无 Cl<sup>-</sup>为止,将滤纸连同沉淀移入已恒重的瓷坩埚(6.6)中,用胶头擦棒带小片定量滤纸擦干净烧杯壁附着的沉淀,并将滤纸片放入瓷坩埚中。将瓷坩埚放入马弗炉中,炉门开一小缝,从低温升温至 400℃灰化保温 1h,合上炉门再升温至 800℃保温 1h,取出,冷却到 200℃左右后,置于干燥器中冷至室温,称重(并精确至 0.1mg)。再灼烧,取出冷却称重,直至恒重。

注:过滤时在漏斗底部加入少许定量滤纸的纸浆(5.9)。

## 9 试验数据处理

样品中硫的含量以硫质量分数 $w(S)$ 计,数值以百分数(%)表示,按下式计算:

$$w(S) = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.1374}{m} \times 100$$

式中:

$m_1$ ——灼烧后硫酸钡沉淀和瓷坩埚的质量数值,单位为克(g);

$m_2$ ——恒重后瓷坩埚的质量数值,单位为克(g);

$m_3$ ——空白试验(8.1)灼烧后硫酸钡沉淀和瓷坩埚的质量数值,单位为克(g);

$m_4$ ——空白试验(8.1)恒重后瓷坩埚的质量数值,单位为克(g);

0.1374——硫酸钡换算为硫的因数;

$m$ ——试验用样品(7.3)的质量数值,单位为克(g)。

所得结果按 GB/T 14505 表示为: XX.XX %、X.XX %、0.XXX %。

## 10 精密度

10.1 按 GB/T 6379.2 规定的方法,确定混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定锆矿石中硫含量的重复性和再现性即方法精密度数据统计结果见表 1 和表 2 相关部分。

10.2 在重复性条件下获得的两次独立测试结果，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值超过重复性限 ( $r$ ) 的情况不超过 5%，重复性限 ( $r$ ) 按表 1 所列方程式计算。

10.3 在再现性条件下获得的两次独立测试结果，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值超过再现性限 ( $R$ ) 的情况不超过 5%，再现性限 ( $R$ ) 按表 1 所列方程式计算。

表1 混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定锶矿石中硫量的方法精密度

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	$r=0.089\ 4+0.004\ 2\ m$	$R=0.073\ 5+0.015\ 6\ m$
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。			

## 11 正确度

按GB/T 6379.2和GB/T 6379.4规定的方法，确定混合熔剂半熔-硫酸钡重量法测定锶矿石中硫含量的重复性限与再现性限以及分析方法的偏倚，统计结果见表2。

表2 锶矿石样品中硫含量：重复性限与再现性限及测量方法偏倚统计结果

统计参数	水 平					
	GBW 07392	GBW 07393	GBW 07394	GBW(E) 070200	GBW 07395	GBW(E) 070203
参加实验室数 ( $P$ )	10	10	10	10	10	10
可接受结果的实验室数 ( $p$ )	9	9	10	10	10	10
总平均值 ( $\bar{y}$ ) /%	8.03	10.51	16.19	14.38	6.48	6.53
认定值 ( $\mu$ ) /%	7.99±0.10	10.57±0.08	16.17±0.12	14.41±0.13	6.45±0.05	6.46±0.08
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
测量方法偏倚 ( $\delta$ ) /%	0.045	-0.060	0.022	-0.033	0.030	0.071
$(\delta-AS_R^a)$ /%	-0.006	-0.101	-0.044	-0.116	-0.001	0.021
$(\delta+AS_R^a)$ /%	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
<sup>a</sup> $AS_R$ 为测量方法偏倚的95%置信区间。						

## 12 质量保证和控制

12.1 每批样品分析，应同时进行 2 个空白试验、20%~30%的平行试验（当样品数量不超过 5 个时，应进行 100%的平行试验）和 1 个或 2 个同矿种标准物质验证试验。

12.2 由于熔矿时瓷坩埚易被熔剂腐蚀，建议仅使用一次，以保证结果的准确性。

12.3 熔矿温度应控制在 680℃~720℃，温度过低会使熔矿不完全，而温度过高会使熔块粘坩难以提取，且严重腐蚀瓷坩埚。

12.4 用马弗炉灰化并灼烧沉淀时，应从低温开始升温，不能燃烧，以免硫酸钡沉淀被还原为硫化钡。

### 参 考 文 献

- [1] DZ/T 0130.3—2006 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.
- [2] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析：第三分册[M]. 第四版. 北京：地质出版社，2011. 1.
-