

文章编号: 0254-5357(2013)04-0581-05

高频燃烧-红外吸收光谱法测定钼矿石和镍矿石中的高含量硫

王小松¹, 陈曦², 王小强^{2*}, 何沙白², 杨光宇²

(1. 河南教育学院化学系, 河南 郑州 450046; 2. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052)

摘要: 高频燃烧-红外吸收法用于分析矿石中低含量硫的测定结果较为准确, 但对于高含量的硫, 分析结果的准确度不高。本文采用高频燃烧-红外碳硫分析仪测定钼矿石和镍矿石中的高含量硫, 选择纯铁屑和钨粒作助熔剂, 高温燃烧分解样品, 通过实验优化了样品称样量、助熔剂用量、仪器分析时间等测定条件。用国家标准物质进行验证, 方法精密度($RSD, n = 9$) 小于 1%, 加标回收率为 96.0% ~ 101.9%; 与传统的硫酸钡重量法进行比对试验, 测定值的相对误差小于 2%。针对不同的矿石样品, 研究了实际样品与标准物质的基体匹配问题, 消除了基体效应的影响, 对于钼矿石和镍矿石样品中含量在 1% ~ 35% 范围内的硫, 均能够准确测定, 解决了钼矿石和镍矿石中高含量硫的快速、准确测定问题。

关键词: 钼矿石; 镍矿石; 高含量硫; 高频燃烧-红外吸收光谱法

中图分类号: P618.65; P618.63; O657.33

文献标识码: B

硫含量高的矿石很多, 如铜矿石、钼矿石、镍矿石、铁矿石、锑矿石等, 硫含量范围大致为 0.5% ~ 40%, 测定这些矿石中的硫大多采用传统的燃烧容量法和重量法^[1-3], 操作繁琐、分析周期长、劳动强度大, 不能满足大批量样品快速、准确的测定。高频燃烧-红外吸收法由于具有快速、准确、操作简便等众多优点, 近年来已经日渐成为测定矿石样品中硫含量的主要方法, 据此制定了一些相关的国家标准方法^[4-6]。这些标准方法用于分析矿石中低含量硫的测定结果较为准确; 但用于分析高含量的硫^[7-13], 测定准确度不高。基于此, 本文在文献[14-17]采用红外吸收光谱测定高含量硫的研究方法^[14-17]基础上, 建立了分析钼矿石和镍矿石中高含量硫的测定方法, 系统研究了实际样品与标准物质的基体匹配问题, 针对不同的矿石样品, 选用与其匹配的标准物质建立标准系列和工作曲线, 同时通过样品加标回收试验验证了方法的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

CS-3000 型高频-红外碳硫分析仪(北京纳克分析仪器有限公司), 仪器工作条件见表 1。

表 1 CS-3000 红外吸收分析仪工作条件

Table 1 Operating conditions for the CS-3000 infrared absorption spectrometer

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
振荡频率	18 MHz	输出功率	2.5 kW
硫切换电压	0.01 V	加热时间	20 s
载气(O_2)压力	0.2 ~ 0.4 MPa	采样时间	50 s
动力气(Ar)压力	0.2 ~ 0.4 MPa	冲洗时间	12 s
平滑点数	30	电源	230 V ± 10% 50/60 Hz

1.2 标准物质与主要试剂

钼矿石标准样品: GBW 07238、GBW 07285、GBW 07199、GBW(E) 070034。

镍矿石标准样品: GBW 07146、GBW 07147、GBW 07148、GBW 07149。

以上标准样品均需于 105℃ 烘箱中烘 1 h, 冷却后置于干燥器中备用。

钨粒: 其中硫含量 $w(S) < 0.0004\%$ 。

纯铁屑: 其中硫含量 $w(S) < 0.0007\%$ 。

1.3 实验方法

打开 CS-3000 红外碳硫分析仪的电源开关, 开机预热 1 h; 开启动力气和氧气阀门, 调节输出压力至 0.2 ~ 0.4 MPa; 点击设备菜单, 开启高频电源,

收稿日期: 2012-11-07; 接受日期: 2013-01-15

作者简介: 王小松, 副教授, 主要从事仪器分析工作。E-mail: wangxiaosongzlp@163.com。

通讯作者: 王小强, 工程师, 主要从事地质样品分析工作。E-mail: flywangxq@163.com。

5 min 后软件状态栏右方显示“高频 Ready”字样,用坩埚钳夹取预先已处理的坩埚置于电子天平上,天平自动去皮。先在坩埚底部加入约 0.2 g 纯铁屑,清零,在坩埚内加入 40~100 mg 样品,选择自动读数,仪器软件将自动获取样品的质量,然后在样品表面再覆盖约 0.2 g 纯铁屑和 1.6 g 钨粒,用坩埚钳将坩埚夹到分析仪器的坩埚托上,点击软件数据显示区的“开始”按钮,分析过程将自动进行。分析加热开始后,软件的数据显示区开始显示样品中硫的释放曲线,分析结束时会显示出硫的测定结果,同时将该次分析记录于软件的数据记录区。

2 结果与讨论

2.1 样品称样量的选择

采用高频燃烧-红外吸收法测定矿石中高含量硫,称样量的大小直接关系到测定结果的准确性。称样量过少,样品不具有代表性;称样量过多,会出现样品燃烧不完全而造成结果偏低。实验中采用钼矿石标准物质 GBW 07238 (S 的标准值 1.64%)、GBW(E) 070034 (S 的标准值 32.51%) 和镍矿石标准物质 GBW 07147 (S 的标准值 3.78%)、GBW 07148 (S 的标准值 18.14%) 进行试验。预先加入 0.2 g 纯铁屑于坩埚中铺底,分别加入以上标准样品 10、20、40、60、80、100、120 和 140 mg 于 8 个坩埚中,再分别加入 0.2 g 纯铁屑和约 1.6 g 钨粒,于仪器上燃烧和测定,观察硫的释放曲线。

由表 2 可以看出,称样量小于 40 mg 时,硫的测定值偏高;称样量为 40~100 mg 时,测定值与标准值基本吻合;称样量大于 100 mg 时,测定值则偏低。这主要是因为增加称样量后样品燃烧不完全,另外增加称样量后相应地也增加了助熔剂的质量,造成熔体太多,产生的气体也难以释放,进而影响红外池的吸收。因此,对于高含量硫的测定,需要严格控制好样品称样量,尤其是当称样量比较小时,一定要减少称量误差,选择万分之一或者精密度更高的电子天平,确保称量数值准确。

2.2 助熔剂的选择和用量

助熔剂的选择和用量对高含量硫的测定影响也比较显著。结合日常工作,参考文献[7]和[15~17],本实验采用纯铁屑和钨粒作为助熔剂,加入纯铁屑是为了提高炉温,使样品燃烧完全;加入钨粒是为了保证样品在高温下迅速分解,确保产生的 SO₂ 被红外吸收池完全吸收。根据文献[7],样品的称样量在 40~80 mg 时,加入 1.5~1.7 g 钨粒较好,本

实验使用 1.6 g 钨粒。在固定钨粒用量的条件下,进一步确定纯铁屑的用量,采用钼矿石标准物质 GBW 07238 (S 的标准值 1.64%),各物质的加入次序为:纯铁屑—样品—纯铁屑—钨粒,测定结果见表 3。可以看出,纯铁屑用量在 0.4~0.6 g 时,硫的测定值与标准值吻合。测定时可根据硫含量高低和称样量大小适当增减纯铁屑的用量。

表 2 称样量对硫测定结果的影响

Table 2 Effect of sampling mass on sulfur determination

称样量 m/mg	w(S)/%			
	GBW 07238	GBW(E) 070034	GBW 07147	GBW 07148
10	1.75	33.32	4.12	19.25
20	1.71	32.97	3.98	19.06
40	1.67	32.73	3.86	18.56
60	1.64	32.62	3.80	18.23
80	1.62	32.53	3.73	18.01
100	1.58	32.15	3.68	17.86
120	1.53	31.99	3.41	17.61
140	1.49	30.27	3.31	17.03
标准值	1.64	32.51	3.78	18.14

表 3 助熔剂加入量对硫测定结果的影响

Table 3 Effect of flux dosage on sulfur determination

助熔剂加入量 m/g	硫的测定值 w(S)/%	
	纯铁屑	钨粒
0.1	1.6	1.37
0.2	1.6	1.49
0.3	1.6	1.54
0.4	1.6	1.61
0.5	1.6	1.65
0.6	1.6	1.68
0.7	1.6	1.73

2.3 实际样品与标准物质的基体匹配

由于矿石样品品种繁多,成分复杂,应用高频燃烧-红外碳硫仪分析矿石中高含量硫时,基体效应对测定结果影响相当显著。因此,本实验采用与实际样品相同性质的国家级标准物质建立工作曲线,以此来消除基体效应的影响。实验方法是:称取不同质量的矿石标准物质,分别用钼矿石标准物质 GBW 07285 (S 的标准值 4.06%)、镍矿石标准物质 GBW 07149 (S 的标准值 27.83%) 进行单标准物质校准实验,在 105℃ 烘干,冷却。分别准确称取 0.0400、0.0500、0.0600、0.0700、0.0800、0.0900、0.1000 g 以上标准物质 (GBW 07285 和 GBW 07149) 于坩埚中,操作步骤同 2.1 节,建立各类矿石的标准曲线,见图 1。

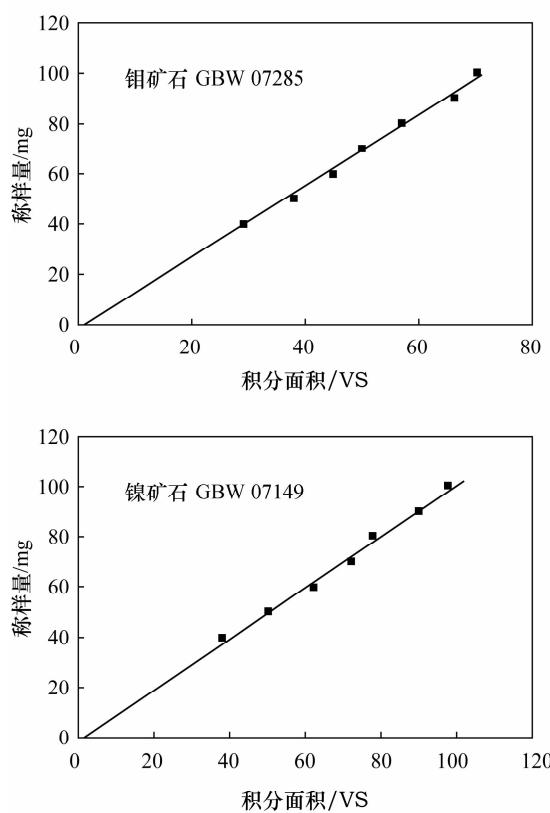


图1 称样量与硫积分面积的关系

Fig. 1 Relationship between sampling mass and integral area of sulfur

2.4 仪器分析时间的确定

CS-3000型高频-红外碳硫分析仪属于精密仪器,因此需要很好的使用稳定性,其测定原理是样品在高频炉内于氧气流中燃烧,样品中的硫全部转化为SO₂气体,高频燃烧后的SO₂通过红外检测池,该红外检测池的辐射频率预先调到SO₂的特征吸收波长上,吸收能量的大小与其浓度成正比,根据检测到的吸收能量值,经过积分校正计算出样品中硫的含量,也就是说仪器是根据吸收强度的变化来绘制释放曲线。因此,样品测定时应尽量控制好释放曲线的峰形和积分参数,维持释放峰的形态满足正态分布,减少拖尾带来的影响。参考文献[18],考虑到样品中硫含量较高和以上因素对测定结果的影响,本实验采用CS-3000仪器提供的最佳氧气压力0.4 MPa,选择钼矿石标准物质GBW 07199(S标准值28.56%)和镍矿石标准物质GBW 07147(S标准值3.78%),对仪器分析时间进行了多次改变,来确定样品的最大分析时间,以保证采样、积分面积有良好的代表性。由表4测定结果可以看出,当分析

时间<50 s时,分析结果偏低,分析时间≥50 s时,测定结果与标准值较吻合,因此本实验最终确定样品的分析时间为50 s。

表4 仪器分析时间对硫测定结果的影响

Table 4 Effect of analysis time of the instrument on sulfur determination

仪器分析时间 t/s	w(S)/%	
	GBW 07199	GBW 07147
10	26.75	2.64
20	27.06	2.89
30	27.53	3.12
40	28.16	3.56
50	28.50	3.75
60	28.63	3.83

2.5 方法准确度和精密度

应用本实验方法分别测定钼矿石和镍矿石国家标准物质中S的含量,每一个样品平行3份,取其平均值,同时与硫酸钡重量法进行比对试验。表5结果表明,两种方法的测定结果无显著性差异,测定值与标准值均吻合较好,这说明该方法完全符合测定要求,准确度高,分析结果可靠。

表5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method

标准物质 编号	w(S)/%			本法和硫酸钡 重量法的 相对误差/%
	标准值	本法	硫酸钡 重量法	
GBW 07199(钼精矿)	28.56	28.63	28.58	0.24
GBW 07238(钼矿石)	1.64	1.61	1.62	-1.83
GBW 07147(镍矿石)	3.78	3.82	3.82	1.06
GBW 07148(镍矿石)	18.14	18.35	18.26	1.16

利用国家标准物质GBW 07238(钼矿石)和GBW 07147(镍矿石),按本文实验方法测定S的含量各9次,计算相应的相对标准偏差(RSD)。由表6可以看出,测定结果的精密度(RSD)小于1%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

2.6 加标回收率

为确定方法的可行性,采用3个钼矿石国家标准物质和3个镍矿石国家标准物质,进行加标回收率试验,加标回收率为96.0%~101.9%(见表7),满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

表6 方法精密度

Table 6 Precision tests of the method

标准物质 编号	标准值	w(S)/%			RSD/%
		本法分次测量值	测定平均值		
GBW 07238	1.64	1.60 1.59 1.64	1.61 1.60 1.63	1.62 1.61 1.61	0.97
	1.53	1.50 1.50 1.49	1.49 1.53 1.52	1.51 1.52 1.51	

表7 加标回收率

Table 7 Spiked recovery of the method

标准物质 编号	标准值	w(S)/%			回收率/%
		原始量	加入量	测得总量	
GBW 07238	1.64	1.61	2.00	3.58	98.1
GBW 07199	28.56	28.63	2.00	30.71	100.3
GBW(E) 070034	32.51	31.98	2.00	34.58	101.9
GBW 07146	1.53	1.51	2.00	3.45	96.0
GBW 07147	3.78	3.82	2.00	5.80	99.5
GBW 07148	18.14	18.35	2.00	20.55	101.1

3 结语

本文采用CS-3000型高频-红外碳硫分析仪可以准确分析钼矿石和镍矿石中含量在1%~35%范围内的硫,解决了测定时实际样品与标准物质的基体匹配问题,消除了基体干扰,实现了该类矿石中高含量硫的快速、准确测定问题。日常分析时,根据待测样品选择相应的标准物质绘制工作曲线,将会大大提高测定结果的准确性。

本课题的研究成果也为其他矿石样品中高含量硫的测定提供了借鉴。同时在分析过程中发现,对于硫含量特别高[$w(S) > 35\%$]的试样,测定时极易造成管路污染、红外吸收池饱和、基线偏移,从而使分析结果偏低,这些问题将是本课题下一步研究的重点。

4 参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 266~268.

- [2] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 132~133.
- [3] GB/T 3884.3—2000, 铜精矿化学分析方法; 硫量的测定[S].
- [4] GB/T 1819.10—2004, 锡精矿化学分析方法; 硫量的测定; 高频红外吸收法和燃烧-碘酸钾滴定法[S].
- [5] GB/T 6730.61—2005, 铁矿石碳和硫含量的测定; 高频燃烧红外吸收法[S].
- [6] GB/T 8647.8—2006, 镍化学分析方法; 硫量的测定; 高频感应炉燃烧红外吸收法[S].
- [7] 史世云, 温宏利, 李冰, 何红蓼, 吕彩芬. 高频燃烧-红外碳硫仪测定地质样品中的碳和硫[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 267~271.
- [8] 张明杰, 戴雪峰, 陆丁荣, 王杰. 高频燃烧-红外碳硫仪用于农用地土壤质量调查样品中碳硫的快速测定[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 139~142.
- [9] 米戎. 高频燃烧-红外碳硫吸收法测定矿样中硫[J]. 有色矿冶, 1990(4): 63~64.
- [10] 李东. 高频红外分析法同时测定煤中碳和硫[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 71~73.
- [11] 王虹, 马德起, 苏明跃, 潘宏伟. 高温燃烧红外吸收法测定锰矿石中硫[J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 102.
- [12] 蔡东方, 袁爱萍, 覃然, 唐艳霞, 汪静玲. 高频红外吸收法测定镍精矿中的硫含量[J]. 广西科学院学报, 2006, 22(Z1): 437~438, 440.
- [13] 余清, 王艳, 任春生, 应海松. 高频燃烧红外吸收法测定铬矿石及精矿中的硫[J]. 金属矿山, 2007(9): 74~75.
- [14] 庄艾春, 肖红新. 红外碳硫仪测定矿石中高含量硫的探讨[J]. 岩矿测试, 2009, 28(1): 79~80.
- [15] 赵淑云, 王成, 葛钰玮, 索金玲, 彭秧. 高频燃烧-红外碳硫吸收仪快速测定含铜烧结物料中的高含量硫[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 353~356.
- [16] 王艳. 高频红外吸收法测定铁矿石中高含量硫[J]. 金属矿山, 2008(12): 77~78.
- [17] 肖红新, 庄艾春, 林海山. 高频红外吸收法快速测定铜精矿中高含量硫[J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 93~94.
- [18] 张长均, 王蓬, 张之果. 影响高频红外碳硫仪分析结果稳定性因素的探讨[J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 90~91.

Determination of High Content Sulfur in Molybdenum Ore and Nickel Ore Using High Frequency Combustion-Infrared Absorption Spectrometry

WANG Xiao-song¹, CHEN Xi², WANG Xiao-qiang^{2*}, HE Sha-bai², YANG Guang-yu²

(1. Department of Chemistry, Henan Institute of Education, Zhengzhou 450046, China;

2. General Institute for Nonferrous Metals and Geological Exploration of Henan Province, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: By using the high frequency Infrared Absorption Spectrometric method, the determination of low levels of sulfur in ores was accurate; but not for the high sulfur content. High content sulfur in molybdenum ore and nickel ore was determined by CS-3000 High Frequency Combustion-Infrared Absorption Spectrometer in this study. The samples were burned at high-temperature and decomposed by adding the flux of the pure ion filings and tungsten grains. The measurement conditions such as sample amount, the quantity of flux and analysis time of the instrument have been optimized. The method was verified by national standard materials, the precision was less than 1% (RSD, $n=9$) and the sample recoveries ranged from 96.0% to 101.9%. Compared with the conventional barium sulfate gravimetric method, the accuracy of the method is less than 2% (relative error). The study focused on the matrix matching problem between samples and standard materials, and the influence of the matrix effect. The tests show that the content of sulfur between 1% and 35% in molybdenum ore and nickel ore can be determined accurately. The problem for the rapid and accurate determination of high content sulfur in molybdenum ore and nickel ore was solved.

Key words: molybdenum ore; nickel ore; high content sulfur; High Frequency Combustion-Infrared Absorption Spectrometry