

石友昌, 陈贵仁, 赵萌生, 等. 酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法和燃烧-红外吸收法测定不同类型地球化学样品中的硫[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 663-672.

SHI Youchang, CHEN Guiren, ZHAO Mengsheng, et al. Determination of Sulfur in Different Types of Geochemical Samples by ICP-OES with Acid Dissolution and Combustion-Infrared Absorption Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 663-672.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202108200104】

酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法和燃烧-红外吸收法测定不同类型地球化学样品中的硫

石友昌, 陈贵仁, 赵萌生, 吕振龙, 杨金国
(中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650100)

摘要: 测试地质样品中的硫含量, 以电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和燃烧-红外吸收光谱法应用最为广泛。ICP-OES法灵敏度高、稳定性好, 但受样品预处理和基体干扰的影响较大; 燃烧-红外吸收光谱法便捷高效, 但受结晶水红外吸收干扰, 分析硫含量低的样品稳定性较差。本文采用5种酸溶方式处理样品ICP-OES测定硫含量, 同时采用燃烧-红外吸收光谱法测定低中高含量的硫, 综合比较了两类方法的检出限、检测范围、精密度和准确度、分析效率等, 明确了各方法的适用范围。实验中确定了燃烧-红外吸收光谱法最佳测试条件: 称样量0.0500g, 燃烧时间25s, 分析时间40s, 氧气流量4.0L/min; 通过标准物质验证, 该方法检出限为 10×10^{-6} , 检测范围为 $10 \times 10^{-6} \sim 470000 \times 10^{-6}$, 相对标准偏差(RSD) < 6% ($n=12$), 相对误差绝对值小于8%。实验结果表明, ICP-OES分析效率高, 但是样品处理时间长, 检测范围不如燃烧-红外吸收光谱法宽; 燃烧-红外吸收光谱法采用固体直接进样, 成本低, 用高氯酸镁作为干燥剂可解决结晶水红外吸收干扰问题。总体上, ICP-OES法适用于分析硫含量低的样品或作为测试结果佐证的手段, 可实现多元素联测; 批量样品或基体类型复杂的样品宜采用燃烧-红外吸收光谱法测试, 更加便捷。

关键词: 硫; 地球化学样品; 酸溶; 电感耦合等离子体发射光谱法; 燃烧-红外吸收光谱法

要点:

- (1) 优化燃烧-红外吸收光谱法的燃烧时间、分析时间、氧气分析流量, 提高了方法准确度。
- (2) 酸溶ICP-OES可实现多元素联测, 灵敏度高, 可用于低硫样品分析或结果佐证手段。
- (3) 燃烧-红外吸收光谱法采用固体进样, 成本低, 适合大批量和复杂基体样品分析。

中图分类号: O657.31 文献标识码: A

随着生态文明建设理念的深入, 自然资源综合调查持续推进, 农用地、建设用地、生态修复、多目标区域地球化学调查等重点项目对快速、准确分析硫的含量提出了更高要求。当前, 地质样品中硫含量的测定方法主要有燃烧-碘量法^[1-3]、分光光度法^[4]、X射线荧光光谱法^[5-6]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[7-8]、燃烧-红外吸收光谱法等^[9-10], 其中以电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和

燃烧-红外吸收光谱法应用最为广泛。

ICP-OES法具有适合大批量样品分析的优点, 但是由于使用大量化学试剂, 不够环保。同时, 周文树等^[11]、李冰等^[12]指出, ICP-OES法分析地球化学样品中硫受样品预处理和基体干扰两个方面的影响较大。刘泽斌等^[13]专门研究了基体变化对硫测试的影响, 指出Ca含量较高时对波长为180.7nm处硫的测定结果有正干扰, 其他基体元素对硫测定的结果没

有影响;当土壤中 Ca 含量较高时,应选用波长 182.6 nm 为分析线。张廷忠等^[14]也指出 S 182.624nm 和 S 182.731nm 分别受到 B 与 Ca 的谱线干扰,故选用 182.034nm 作为硫的分析线。刘攀等^[15]指出酸溶 ICP-OES 法只适合于易溶样品(如土壤、硫化矿、萤石等)中硫的测定;而碱性试剂的氧化性极强,可以将硫全部氧化并转化为 SO_4^{2-} ,经过浸出全部进入均相溶液,尤其适合难溶样品的处理。但碱熔法试液的离子浓度高,且容易激发背景离子干扰,影响雾化效率,导致操作谱线强度饱和,使硫测试结果不准确。王雪枫等^[16]、赵海等^[17]、李冰等^[12]分别利用微波消解、电热板加热和封闭酸溶等方法作为 ICP-OES 法测定土壤中硫的前处理方法,样品溶解完全,国家标准物质的测试值与标准值吻合。随着碳硫仪检测技术的不断发展,燃烧-红外吸收光谱法因其具有快速、线性范围宽的特点,在地球化学样品中硫的测定应用广泛^[18-19],当应用于测定岩石矿物中的硫时^[20-24],方法精密度高,相对标准偏差(RSD)均小于 5%;而应用于测定土壤和水系沉积物中的硫时^[25-27],结果与样品类型、称样量、样品和助熔剂的叠放顺序、助熔剂的种类和添加量等因素有关,且温度、水蒸汽、粉尘、氧气流量对硫的影响是普遍存在的。比较典型的问题是受结晶水红外吸收干扰,分析硫含量低的样品的稳定性较差。

地质样品基体复杂,测定其中的硫含量时,样品基体类型、含量、测试质量要求、分析效率等都是需要考虑的因素。为满足生态地球化学样品分析需求,本文采用文献中报道的 5 种典型酸溶方式处理样品,ICP-OES 测定硫含量,确定了这些样品处理方法的分析质量;重点对燃烧-红外吸收光谱法的实验条件进行优化,确定了该方法的最佳测试条件,采用高氯酸镁作为干燥剂,一定程度上控制了结晶水红外吸收干扰,同时采用高频感应加热方式,在纯铁和钨粒助熔剂作用下,有效解决了燃烧分解不完全的问题。通过分析地球化学国家标准物质和实际样品综合比较了 ICP-OES 和燃烧-红外吸收光谱法的检出限、检出范围、精密度和准确度等指标,并从试剂材料、分析效率、干扰因素等方面总结梳理了两类方法的优缺点,明确了各方法的适用范围。

1 实验部分

1.1 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(型号 iCAP6300,美国 ThermoFisher 公司);多相红外碳硫

分析仪(型号 COREY205TC/S,德阳市科瑞仪器设备厂);电子天平(精度 0.001g)。

1.2 实验材料和主要试剂

C 型纯铁助熔剂(Fe 含量 $\geq 99.8\%$,德阳市科瑞仪器设备厂),COREY-1 助熔剂(40 目,德阳市科瑞仪器设备厂),盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸(分析纯及以上)。

1.3 样品及处理方法

燃烧-红外吸收光谱法中,实际样品来自作者单位承担的中国地质调查项目“滇中大姚、姚安、南华、双柏四县土地质量地球化学调查”,使用的 GBW 系列标准物质(岩石、土壤和水系沉积物)来自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所;GSB 系列(硫精矿)标准样品来自济南众标科技有限公司。

1.3.1 电感耦合等离子体发射光谱分析

针对 ICP-OES 法测试地质样品中的硫,选取了 5 种比较典型的样品处理方法作为参考,分别为微波消解法、四酸敞口溶样法、王水溶样法、三酸敞口溶样法、四酸封闭酸溶法。

(1)微波消解^[16]

将土壤样品在 $102 \pm 3^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥 2h。准确称取 0.2000~0.5000g 样品,置于聚四氟乙烯微波消解罐内,加入 2.5mL 王水,放置过夜。于微波消解仪中进行消解,消解完毕后冲洗消解罐并将消解液分次转移到 25mL 容量瓶中,用超纯水定容,摇匀后同标准溶液一起用 ICP-OES 测定。

(2)四酸敞口溶样^[17]

称取 0.1000g 样品放入聚四氟乙烯坩埚,然后依次添加 2mL 氢氟酸、1mL 硝酸、0.5mL 高氯酸和 0.2mL 磷酸,放入不锈钢外套将盖子拧紧,然后在 185°C 下烘 4h。冷却后将坩埚取出,利用电热板加热,直至无白烟后,可以获得约 0.5mL 黏稠液。利用高纯水清洗杯壁,添加 0.5mL 硝酸,再次加热,直至无白烟,获得 0.5mL 液体。冷却后添加 1mL 硝酸和 5mL 高纯水,然后加热 30min,促使盐类充分溶解。冷却后将溶液装入塑料聚脂瓶,利用高纯水稀释得到 10mL 溶液,上机测试。

(3)王水溶样^[13]

准确称取 0.3000g 样品置于微波消解罐中,少量水润湿,加入 8~10mL 王水,进行微波消解。消解完毕后,用少量水多次洗入 25mL 比色管中并定容至刻度,摇匀,澄清后测定上清溶液。

(4)三酸敞口溶样^[28]

称取 0.2500g 样品置于聚四氟乙烯坩埚中,

用 3 滴水湿润,加入 1mL 高氯酸、7mL 氢氟酸和 10mL 硝酸,盖上坩埚盖后,置于控温电热板上于 120℃ 加热 2h;取下坩埚盖,升温至 200℃ 左右,蒸至湿盐状;取下坩埚加入 2mL 硝酸溶解盐类,再于 200℃ 蒸至湿盐状;取下聚四氟乙烯坩埚稍冷后(70~80℃),加入 2mL 王水浸取盐类,移至 25mL 塑料比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,静置 60h,待测。

(5) 四酸封闭溶样^[12]

准确称取 0.1000g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 2mL 氢氟酸、1mL 硝酸、0.5mL 高氯酸、0.5mL 磷酸,盖上盖,将坩埚放入不锈钢外套内,拧紧钢套盖。将钢套置于烘箱内,在 185℃ 恒温 4h。待钢套冷却后取出聚四氟乙烯坩埚,置于电热板上蒸发至白烟冒尽,剩余约 0.5mL 黏稠液为止。取下冷却,用少许高纯水冲洗杯壁,加入 0.5mL 硝酸,再加热蒸发至白烟冒尽,剩余约 0.5mL 体积时为止。取下冷却,加入 1mL 7.9mol/L 硝酸和 5mL 高纯水,盖上盖,在电热板上低温加热 30min,溶解盐类。冷却后,将坩埚内溶液转移到塑料聚酯瓶中,用高纯水稀释到 10mL,上机测试。

1.3.2 燃烧红外吸收光谱分析

称取粒径 0.074μm 的土壤活样约 0.0500g,放入预先已在 950℃ 下煅烧的瓷坩埚中,坩埚煅烧要避免污染,加入 0.5g 纯铁助熔剂和 1.5g 钨粒助熔剂,放入多相红外碳硫分析仪中分析硫含量。

2 结果与讨论

2.1 燃烧-红外吸收光谱法实验条件的选择

2.1.1 称样量

选择硫含量具有低、中、高差异的 3 个地球化学国家标准物质 GBW07446、GBW07451、GBW07449,在 105℃ 下烘干,置于干燥器中冷却至室温备用,然后分别称取样品 0.0500、0.1000、0.1500、0.2000、

0.2500g,依次加入纯铁助熔剂(0.5g)、钨粒(1.7g),燃烧温度为 1600℃,燃烧时间为 25s,分析时间为 40s,氧气流量为 4.0L/min,每个样平行 3 次,取平均值,统计平均值与理论值之间的相对误差,得出最佳称样量为 0.0500g。

测定结果(表 1)表明:当称样在 0.0250~0.1000g 之间时,样品燃烧充分,测试结果准确且稳定性好;当称样量大于 0.1000g 时,测试结果的准确度和稳定性较差,且存在测试结果随着称样量的增大而减小、稳定性越来越差的现象。经分析认为在相同测量条件下,样品量越大,样品与熔剂、助熔剂混匀后越厚,坩埚下部与氧气接触少比例越小,燃烧热量难以使样品中硫完全燃烧转化为二氧化硫,导致样品燃烧不完全,对结果所产生的影响较大。取出并观察燃烧后的坩埚内样品熔块,未能形成月牙形完全均匀的熔块,样品量越大,这一现象越明显,测量结果偏低也越明显。最终选择称样量为 0.0500g,与张明杰等^[9]选择的 0.0400~0.0600mg 相符,比陈伟锐等^[18]选择的 0.0800g 用量更少。

2.1.2 燃烧时间

选择 3 个硫含量具有低、中、高差异的国家标准物质 GBW07451、GBW07726、GBW07449。分别称取样品 0.0500g,依次加入纯铁助熔剂(0.5g)、钨粒(1.7g),燃烧温度为 1600℃,分析时间为 40s,氧气流量为 4.0L/min,分别设置燃烧时间为 5、10、15、20、25、30s,每个样品平行分析 3 次,取平均值,统计测定平均值与标准值之间的相对误差。通过表 2 数据可以得出:燃烧时间小于 15s 时,由于燃烧时间较短,低含量样品测量值不稳定;燃烧时间大于 25s 时,由于燃烧时间较长,峰值开始下降,再燃烧已无意义,因此确定最佳燃烧时间为 25s。

2.1.3 分析时间

选择 3 个硫含量具有低、中、高差异的地球化学

表 1 称样量实验结果

Table 1 Analytical results of sample weight test

称样量 (g)	硫含量测试平均值(×10 ⁻⁶)			硫含量标准值(×10 ⁻⁶)			相对误差(%)		
	GBW07446	GBW07451	GBW07449	GBW07446	GBW07451	GBW07449	GBW07446	GBW07451	GBW07449
0.0250	123	484	24696	108±16	440±42	27000±2900	13.9	10.0	8.5
0.0500	118	484	24603				9.3	10.0	8.9
0.1000	97.3	484	23070				9.9	10.0	91.5
0.1500	89.1	377	21525				17.5	14.3	20.3
0.2000	78.6	374	20362				27.2	15.0	24.6
0.2500	68.7	326	16261				36.4	25.9	39.7
0.5000	39.2	186	8029				63.7	57.7	7.03

国家标准物质各 1 个,分别为 GBW07446、GBW07451 和 GBW07449,分别称取样品 0.0500g,依次加入纯铁助熔剂(0.5g)、钨粒(1.7g),燃烧温度为 1600℃,燃烧时间为 25s,氧气流量为 4.0 L/min,分别设置分析时间为 25、30、35、40、45s,每个样平行分析 3 次,取平均值,统计测定平均值与标准值之间的相对误差。通过表 2 数据可以得出:分析时间大于 30s 时,测量值较稳定;但在分析 GBW07449 时,由于含量较高,观察背景图,发现分析时间在 35s 时燃烧结束。因此,如遇到硫含量更高的样品时,建议分析时间设定为大于 35s。总结出,日常样品分析时,每个含量段的样品都有可能出现,因此建议分析时间设定为 40s。

2.1.4 氧气流量

选择 3 个硫含量具有低、中、高差异的地球化学样品国家标准物质 GBW07360、GBW07726 和

GBW07449,分别称取样品 0.0500g,依次加入纯铁助熔剂(0.5g)、钨粒(1.7g),燃烧温度为 1600℃,燃烧时间为 25s,分析时间为 40s,氧气流量分别设置为 2.5、3.0、3.5、4.0L/min,每个样平行分析 3 次,取平均值,统计平均值与标准值之间的相对误差,研究纯铁助熔剂使用量对硫测试结果的影响。

氧气作为燃烧气体,氧的环境不仅有利于 SO₂ 的生成,也有利于助熔剂氧化放热反应的进行。表 3 的测定结果可以证明,氧气流量太低造成燃烧温度偏低,致使燃烧不充分,而流量过大一方面会使样品飞溅,容易造成 SO₂ 流失,另一方面也造成气体浪费,两种情况均会使测试结果偏低。为保证燃烧效果、降低成本,推荐氧气流量为 4.0L/min,测试结果最佳,较张明杰等^[9](2.0L/min)和陈伟锐等^[18](2.5L/min)更高,能保证样品燃烧充分,提高了结果的可靠性。

表 2 燃烧时间和分析时间实验结果

Table 2 Analytical results of the experimental conditions of different burning time and analysis time

燃烧时间 (s)	GBW07451			GBW07726			GBW07449		
	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)
5	440±42	25	-94.3	326	26	-92.0	27000±2900	13	-100
10	440±42	443	0.7	326	306	-6.1	27000±2900	26754	-0.9
15	440±42	430	-2.3	326	318	-2.5	27000±2900	26900	-0.4
20	440±42	443	0.7	326	313	-4.0	27000±2900	26805	-0.7
25	440±42	448	1.8	326	308	-5.5	27000±2900	27099	0.4
30	440±42	443	0.7	326	303	-7.1	27000±2900	26360	-2.4

分析时间 (s)	GBW07446			GBW07451			GBW07449		
	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)
25	108±16	82	-24.1	440±42	335	-23.9	27000±2900	23435	-13.2
30	108±16	107	-0.9	440±42	438	-0.5	27000±2900	26364	-2.4
35	108±16	105	-2.8	440±42	446	1.4	27000±2900	27400	1.5
40	108±16	108	0.0	440±42	452	2.7	27000±2900	26994	0.0
45	108±16	111	2.8	440±42	455	3.4	27000±2900	27330	1.2

表 3 氧气流量实验结果

Table 3 Analytical results of oxygen flow test

氧气流量 (L/min)	GBW07360			GBW07726			GBW07449		
	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)	硫含量 标准值 (×10 ⁻⁶)	硫含量 测试值 (×10 ⁻⁶)	相对误差 (%)
2.5	532±84	677	27.3	326	384	17.8	27000±2900	34988	29.6
3.0	532±84	618	16.2	326	392	20.2	27000±2900	31888	18.1
3.5	532±84	570	7.1	326	338	3.7	27000±2900	28438	5.3
4.0	532±84	532	0	326	327	0.3	27000±2900	26173	-3.1
4.5	532±84	无	/	326	无	/	27000±2900	无	/
5.0	532±84	无	/	326	无	/	27000±2900	无	/

2.1.5 燃烧-红外吸收光谱法检出限及检测范围考察

实验中选择硫含量较低的样品以考察方法检出限,选取国家标准物质 GBW07361 (硫含量为 66×10^{-6}),按照选定的实验条件重复检测 12 次,以 3 倍标准偏差作为方法检出限,获得检出限为 10×10^{-6} ,满足多目标样品分析要求。

选取 6 个高硫国家标准物质,按照选定的实验条件进行测试,考察方法的检测上限,详细结果见表 4。可以看出,该方法检测上限可达 47%,具体能测到多高含量的硫,可以使用更高硫含量的标准物质(如:单质硫基准物质或硫酸钡基准物质等)来探讨。

表 4 方法检测上限

标准物质编号	硫含量	硫含量	相对误差 (%)
	标准值 ($\times 10^{-2}$)	测试值 ($\times 10^{-2}$)	
GBW07165	29.0 ± 0.4	28.8	-0.7
GBW07166	33.8 ± 0.3	33.4	-1.2
GSB04-2709-2011 (ZBK325)	39.52 ± 0.50	39.36	0.4
GSB04-2709-2011 (ZBK398)	47.60 ± 0.50	47.92	-0.67
GBW07144	33.72 ± 0.55	33.72	-0.0003
GBW07149	27.83 ± 0.65	27.52	-1.2

2.1.6 方法精密度和准确度

选取 12 个岩石、土壤和水系沉积物国家标准物质 GBW07449、GBW07403、GBW07406、GBW07453、GBW07364、GBW07360、GBW07365、GBW07106、GBW07446、GBW07361、GBW07423、GBW07424,按照实验选定条件分别测试 12 个样品,每个样品平行分析 12 次,计算 12 次测试平均值,以相对标准偏差(RSD)考察方法的精密度,以相对误差考察方法准确度。选取 3 个硫含量低的实际样品,与 ICP-OES 进行比较,结果统计见表 5。可知 $RSD(n=12)$ 小于 6%,相对误差绝对值小于 8%,与张明杰等^[9]相比(相对误差小于 10%),进一步提升了方法准确度;在实际样品测试中,两类方法测试值相符合。

2.2 两类方法分析质量水平比较

为研究并评价两种方法测试地质样品中硫的方法质量水平,梳理了 1.3.1 节中 5 种不同溶样方式 ICP-OES 法与燃烧-红外吸收光谱法测试数据,对检出限、检出范围、精密度和准确度进行比较,比对情况见表 6。可以看出,在 ICP-OES 法 5 种酸分解溶样方式中,第 1~3 种和第 5 种方法检出限低,

表 5 方法精密度和准确度($n=12$)

样品编号	硫含量标准值 ($\times 10^{-6}$)	硫含量测定 平均值 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07449	27000 ± 290	27100	0.6	-0.4
GBW07403	123 ± 14	122	5.5	0.8
GBW07406	260 ± 43	260	2.0	-3.9
GBW07453	2000 ± 300	2100	1.8	-5.0
GBW07364	6700 ± 600	6600	1.5	1.5
GBW07360	532 ± 84	534	1.9	-0.4
GBW07365	6200	6400	3.2	-3.2
GBW07106	860 ± 42	890	4.0	-3.5
GBW07446	108 ± 14	100	5.3	7.4
GBW07361	66 ± 10	67.2	5.9	-1.5
GBW07120	36 ± 8	37	5.4	-2.8
GBW07423	241 ± 22	240	1.9	0.4
实际样品 1	/	43.6 ^a	38.4 ^b	12.7 ^c
实际样品 2	/	58.1 ^a	62.6 ^b	7.5 ^c
实际样品 3	/	35.6 ^a	36.8 ^b	3.3 ^c

注: a 表示燃烧-红外吸收光谱法测试值; b 表示 ICP-OES 测试值;
c 表示燃烧-红外吸收光谱法与 ICP-OES 测试值之间的双差。

表 6 酸溶 ICP-OES 法与燃烧-红外吸收光谱法测定硫含量检出限及检测范围比较

Table 6 Comparison of detection limit and detection range of sulfur determined by acid dissolution-ICP-OES and combustion-infrared absorption spectrometry

分析方法	称样量 (g)	检出限 ($\times 10^{-6}$)	检测限 ($\times 10^{-6}$)	检测范围 ($\times 10^{-6}$)	RSD (%)	相对误差 (%)	参考 文献
微波消解 ICP-OES 法	0.2000~ 0.5000	0.053	0~40	/	≤ 8	≤ 2	[16]
四酸敞口溶样 ICP-OES 法	0.1000	0.03	9.53	/	≤ 10	≤ 15	[17]
王水溶样 ICP-OES 法	0.3000	0.01	/	/	≤ 3	≤ 10	[13]
三酸敞口溶样 ICP-OES 法	0.2500	3.087	3.087	/	≤ 0.19	≤ 6	[28]
四酸封闭溶样 ICP-OES 法	0.1000	0.03	9.58	/	≤ 15	≤ 16	[12]
燃烧-红外 吸收光谱法	0.05	10	10	20~470000	≤ 6	≤ 8	本文 方法

第 4 种检出限相对较高,但均满足 1:250000 多目标区域地球化学调查样品分析要求。考虑到 ICP-OES 法采用空白溶液连续 12 次测量值的 3 倍标准偏差作为检出限,没有考虑到样品基体的影响,实际样品分析中,3 倍检出限内样品分析结果可靠性较差;而燃烧-红外吸收光谱法采用硫含量较低的实际样品 12 次测量值的 3 倍标准偏差作为检出限,

全面考虑到样品基体和类型的影响,虽然灵敏度不及 ICP - OES 法,但结果完全满足 1 : 250000 多目标区域地球化学调查样品分析要求。

从精密度和准确度来看,在 5 种溶样方式 ICP - OES 分析方法中,第 2 种、第 5 种不满足 1 : 250000 多目标分析要求 ($RSD \leq 10\%$, 相对误差 $\leq 12\%$); 而燃烧 - 红外吸收光谱法的精密度和准确度均满足 1 : 25000 多目标分析要求,本实验室利用该方法参与 1 : 250000 多目标 30 件样品能力考核,结果满意。

2.3 两类方法性能评价

为综合评价两种方法的优劣势,实验梳理并总结了 1.3.1 节中 5 种不同溶样方式 ICP - OES 法与燃烧 - 红外吸收光谱法的测试条件、干扰因素、试剂空白等参数,详细指标见表 7。可以看出,ICP - OES 法的测试结果稳定,可以实现多元素联测、便捷,但是溶样方式复杂,耗时长;燃烧 - 红外吸收光谱法采用固体进样,操作简单,分析成本低,无试剂使用,测定结果稳定,效率高。

2.4 结晶水红外干扰

燃烧 - 红外吸收光谱法测试硫含量会受到结晶水的红外吸收干扰,对设备抗水分干扰能力要求高。但是随着技术的发展,新型高频红外碳硫仪采用高氯酸镁作为干燥剂,吸水效率高,抗水分干扰能力大幅度提升。为验证其除水效果,实验选取 12 个具有高结晶水的区域地球化学国家一级标准物质,采用燃烧 - 红外吸收光谱法测定硫含量,将测试值与标准值进行比较,结果见表 8。可以看出,该方法的相对误差绝对值小于 10%,表明结晶水干扰控制较好。

表 7 分析方法性能评价

Table 7 Evaluation of the analytical methods

样品处理和测试方法	分析方法优势	存在问题	参考文献
微波消解 ICP - OES 法	称样量少,微波消解样品分解完全、试剂消耗少、回收率高,能减少硫在前处理过程中引入的试剂空白	流程繁琐,受 Ca 基体干扰	[16]
四酸敞口溶样 ICP - OES 法	称样量少,采用硝酸、氟化氢、高氯酸和磷酸共同构成的溶样体系,能够顺利实现元素分离,避免元素挥发损失	容易受到 B 元素谱线的干扰	[17]
王水溶样 ICP - OES 法	精密度高, RSD 介于 0.2% ~ 3.0% 之间	称样量大	[13]
三酸敞口溶样 ICP - OES 法	精密度高,结果准确	称样量大	[28]
四酸封闭溶样 ICP - OES 法	称样量少,封闭溶样样品分解完全。方法检出限低,精密度高	封闭溶样过程繁琐,时间长,容易污染	[12]
燃烧 - 红外吸收光谱法	称样量少,固体进样,试剂使用少,安全环保,线性范围宽。方法适用于不同基体的样品分析	硫受结晶水红外干扰,对除水要求高	本文

表 8 标准物质测试结果比对

Table 8 Comparison of analytical results

标准物质 编号	结晶水含量 ($\times 10^{-2}$)	硫含量 标准值 ($\times 10^{-6}$)	本文方法 硫含量测试值 ($\times 10^{-6}$)	相对误差 (%)
GBW07302a	1.26	76 ± 14	70	7.9
GBW07362	3.23	110 ± 18	120	-9.1
GBW07303a	3.78	2700	2780	-3.0
GBW07305a	3.97	2400 ± 300	2446	-1.9
GBW07304a	4.3	361 ± 38	360	0.3
GBW07318	4.4	110	114	-3.6
GBW07363	4.6	350	351	-0.3
GBW07430	5.8	261 ± 26	260	0.4
GBW07405	8.8	410 ± 54	420	-2.4
GBW07406	8.9	260 ± 43	270	-3.8
GBW07404	10.1	180 ± 36	170	5.6
GBW07407	13.7	250 ± 36	255	-2.0

3 结论

本文从检出限、精密度和准确度、检测范围、称样量、试剂材料、分析效率、干扰条件等因素出发,对酸溶处 ICP - OES 和燃烧 - 红外吸收光谱法测定地球化学样品中硫的方法质量水平和性能进行了综合比较,针对不同基体、不同硫含量的样品,明确了具体的测试方法。提出 ICP - OES 精确快速,可实现多元素联测,灵敏度高,适合分析硫含量低的样品或作为测试结果的佐证手段;燃烧 - 红外吸收光谱法由于采用固体直接进样,无需化学试剂,成本低,适合分析大批量和复杂基体样品。

使用燃烧 - 红外吸收光谱法测试实际样品时,对于硫含量低的样品可采用分段曲线校准的方式提高结果准确性。下一步工作中,拟通过高硫国家标准物质进一步探索燃烧 - 红外吸收光谱法的检测上限。

4 参考文献

- [1] 张世文. 燃烧碘量法测定硫常见问题的分析与讨论[J]. 新疆有色金属, 2014, 40(2): 130-131.
Zhang S W. Analysis and discussion of common problems in sulfur determination by combustion iodine method[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2014, 40(2): 130-131.
- [2] 王嘉鸿. 燃烧-碘量法测定硫[J]. 新疆有色金属, 2017, 33(3): 93-94.
Wang J H. Determination of sulfur by combustion iodine method[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2017, 33(3): 93-94.
- [3] 马一嘉, 罗冰虹, 谭凯馨. 高温燃烧碘量法测定土壤中总硫含量的方法优化[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3): 25-28.
Ma Y J, Luo B H, Tan K X. Optimization of method for determination of total in by high temperature combustion iodine method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 25-28.
- [4] 寇超, 史永波, 钟吕玲. 热分解前处理结合分光光度法快速测定土壤中的硫[J]. 应用化工, 2014, 43(6): 1152-1155.
Kou C, Shi Y B, Zhong L L. Spectrophotometric determination of sulfur in the soil after pyrolysis[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(6): 1152-1155.
- [5] 赵文志, 张填昊, 卢兵, 等. 粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中溴氯氟磷硫[J]. 冶金分析, 2021, 41(4): 27-33.
Zhao W Z, Zhang T H, Lu B, et al. Determination of bromine, chlorine, fluorine, phosphorus and sulfur in soil and steam sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed power pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(4): 27-33.
- [6] Gazulla M F, Gómez M P, Orduna M, et al. New methodology for sulfur analysis in geological samples by WD-XRF spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry, 2009, 38: 3-8.
- [7] Oliveira J S S, Picoloto R S, Bizzi C A, et al. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES[J]. Talanta, 2015, 144: 1052-1058.
- [8] 林敏抒. 微波消解光度法测定土壤硫的方法研究[J]. 杭州师范学院学报(自然科学版), 2002, 1(3): 31-33.
Lin M S. Study on applicability of microwave digestion in the measurement of soil sulfur[J]. Journal of Hangzhou Teachers College (Natural Science Edition), 2002, 1(3): 31-33.
- [9] 张明杰, 戴雪峰, 陆丁荣, 等. 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.
Zhang M J, Dai X F, Lu D R, et al. Rapid determination of carbon and sulfur in farm land soil samples by high frequency-infrared carbon-sulfur analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(2): 139-142.
- [10] 莫达松, 刘守廷, 蒋天成, 等. 高频红外碳硫分析仪测定土壤、粘土中的硫[J]. 化学分析计量, 2007, 16(4): 54-55.
Mo D S, Liu S T, Jiang T C, et al. Determination of sulfur in soil and clays by high frequency infrared absorption spectrometer[J]. Chemical Analysis Metrology, 2007, 16(4): 54-55.
- [11] 周文树, 房建设. 微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定剩余污泥中的全硫[J]. 分析仪器, 2008, 8(2): 18-20.
Zhou W S, Fang J S. Determination of total sulphur in sludge by ICP-AES using microwave digestion[J]. Analytical Instrumentation, 2008, 8(2): 18-20.
- [12] 李冰, 马新荣, 杨红霞, 等. 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 241-247.
Li B, Ma X R, Yang H X, et al. Determination of boron, arsenic and sulfur in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with sample treatment by pressurized decomposition[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 241-247.
- [13] 刘泽斌, 刘守廷, 蒋天成, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中全硫、全磷和全钾[J]. 中国土壤与肥料, 2017(4): 147-150.
Liu Z B, Liu S T, Jiang T C, et al. Determination of total sulfur, total phosphorus and total potassium content in the soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2017(4): 147-150.
- [14] 张廷忠, 杨希胜. 电感耦合等离子体发射光谱法快速测定土壤中的硼与硫[J]. 甘肃冶金, 2012, 34(3): 105-107.
Zhang T Z, Yang X S. Quick determination of boron and sulfur in soil by ICP[J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(3): 105-107.
- [15] 刘攀, 杜米芳, 唐伟, 等. 无机固体样品中硫的测定方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(8): 984-992.
Liu P, Du M F, Tang W, et al. Recent advances of researches on determination methods for sulfur in inorganic solid samples[J]. Physical Testing and

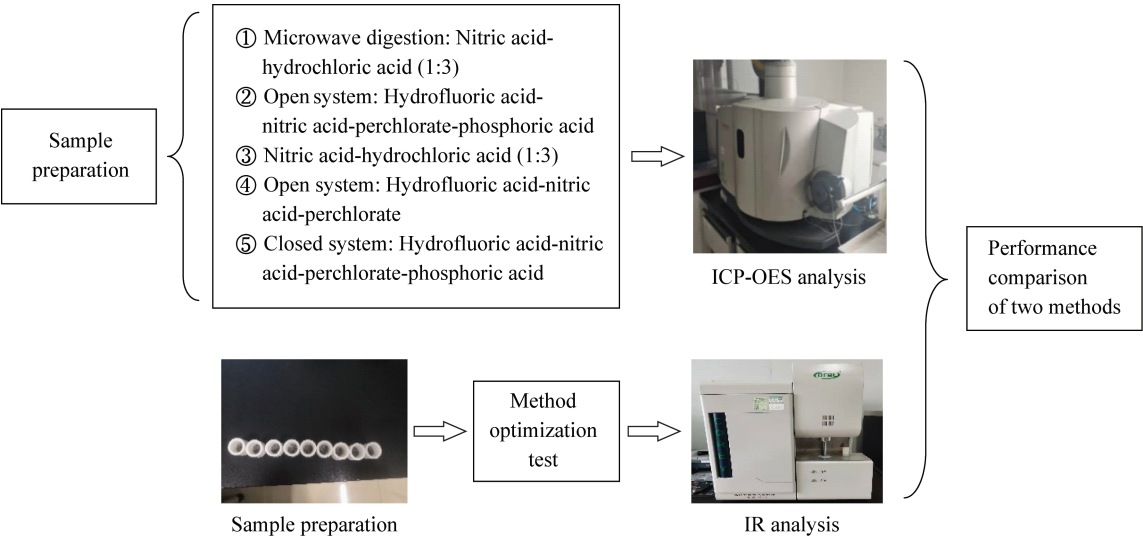
- Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(8): 984–992.
- [16] 王雪枫, 王佳佳. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的硫[J]. 化学分析计量, 2020, 29(3): 47–50.
- Wang X F, Wang J J. Determination of sulfur in soil by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chemical Analysis Metrology, 2020, 29(3): 47–50.
- [17] 赵海, 李灵凤. 电热板酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中的硼、砷、硫[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(8): 19–21.
- Zhao H, Li L F. Simultaneous determination of boron, arsenic and sulfur in geological samples by acid dissolution of electric heating plate-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(8): 19–21.
- [18] 陈伟锐. 高频红外碳硫仪测定土壤和水系沉积物中的硫实验条件改进[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 123–128.
- Chen W R. Improvement of experimental conditions for the determination of sulfur in soil and stream sediments by high-frequency infrared carbon and sulfur analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 123–128.
- [19] 袁润蕾. CS878A型高频红外碳硫分析仪测定地质样品中碳、硫[J]. 化学工程师, 2019, 33(9): 31–33.
- Yuan R L. Determination of carbon and sulfur in geological samples by CS878A high frequency infrared carbon and sulfur analyzer[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(9): 31–33.
- [20] 宾曦, 王娟, 刁正斌. 高频炉燃烧红外吸收法测定钛精矿中硫[J]. 冶金分析, 2020, 40(8): 67–71.
- Bin X, Wang J, Diao Z B. Determination of sulfur in titanium concentrate by high frequency furnace combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(8): 67–71.
- [21] 杨小莉, 杨小丽, 曾美云. 等. 高频燃烧红外吸收法测定铜铅锌矿石中硫[J]. 冶金分析, 2020, 40(3): 44–50.
- Yang X L, Yang X L, Zeng M Y, et al. Determination of sulfur in copper-lead-zinc ore by high frequency combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(3): 44–50.
- [22] 王巧玲, 张志峰, 肖宇, 等. 高频燃烧红外吸收法测定金属矿产品中的硫[J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 89–93.
- Wang Q L, Zhang Z F, Xiao Y, et al. Determination of sulfur in metallic mineral products by high frequency combustion infrared absorption[J]. Chemical Analysis and Metrology, 2018, 27(4): 89–93.
- [23] 黄启华, 徐志强, 杨玮玮. 高频红外碳硫仪测定重晶石和黄铁矿中的硫[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 130–135.
- Huang Q H, Xu Z Q, Yang W W. Determination of sulfur in barite and pyrite by high frequency infrared carbon-sulfur spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 130–135.
- [24] 龚仓, 付桂花, 黄艳波. 高频燃烧-红外碳硫仪测定岩心钻探样品中碳硫[J]. 黄金, 2016, 37(12): 77–80.
- Gong C, Fu G H, Huang Y B. Determination of carbon and sulfur in drilling core samples by high frequency combustion infrared carbon and sulfur analyzer[J]. Gold, 2016, 37(12): 77–80.
- [25] 杨旭龙. 高频红外碳硫仪测定土壤中硫的方法优化[J]. 化学工程师, 2021, 35(3): 76–78, 82.
- Yang X L. Optimization of the method of high-frequency infrared carbon-sulfur analyzer for determining sulfur in soil[J]. Chemical Engineer, 2021, 35(3): 76–78, 82.
- [26] 许刚. X射线荧光光谱与碳硫仪联用测定土壤样品中的硫[J]. 化学与粘合, 2019, 41(6): 486–488.
- Xu G. Determination of sulfur in soil samples by the X-ray fluorescence spectrometry and carbon sulfur analyzer[J]. Adhesion, 2019, 41(6): 486–488.
- [27] 耶曼, 张华, 李湘, 等. 高频红外碳硫仪测定土壤、水系沉积物和矿石中的硫[J]. 化学分析计量, 2021, 30(6): 48–51.
- Ye M, Zhang H, Li X, et al. Determination of sulfur in soil, stream sediment and ore by high frequency infrared carbon and sulfur analyzer[J]. Chemical Analysis and Metrology, 2021, 30(6): 48–51.
- [28] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中54种组分[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 75–78.
- Zhao Q L, Li Q C. Simultaneous determination of 54 components in soil samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 75–78.

Determination of Sulfur in Different Types of Geochemical Samples by ICP – OES with Acid Dissolution and Combustion – Infrared Absorption Spectrometry

SHI Youchang, CHEN Guiren, ZHAO Mengsheng, LYU Zhenlong, YANG Jinguo
(Kunming Center of Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Kunming 650100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The accuracy of the combustion – infrared absorption spectrometry method was improved by optimizing the combustion time, analysis time and oxygen flow rate.
- (2) Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES) can be used to determine multi – element simultaneous measurement with high sensitivity, which can be applied to the analysis of low sulfur samples or as a means of supporting results.
- (3) Combustion – infrared absorption spectrometry uses a solid injection with low cost and is suitable for analyzing large numbers of samples and samples with complex matrices.



ABSTRACT

BACKGROUND: Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES) and combustion – infrared absorption spectrometry are the most widely used methods to measure sulfur content in geological samples. The ICP – OES method has high sensitivity and good stability, but it is greatly affected by sample pretreatment and matrix interference. Combustion – infrared absorption spectrometry is convenient and efficient, but due to the interference of crystal water infrared absorption, the analysis of samples with low sulfur content has poor stability.

OBJECTIVES: To study the application scope of the two methods in geological sample analysis.

METHODS: The sulfur content of samples was determined by ICP – OES and combustion – infrared absorption spectrometry. The detection limit, detection range, precision, accuracy and analysis efficiency of the two methods was compared in order to study and understand the performance of the two methods in sulfur measurement of geological samples.

RESULTS: The best test condition of combustion – infrared absorption spectrometry was determined thus: optimal sample weight of 0.0500g, combustion time of 25s, analysis time of 40s and oxygen analysis flow rate of 4.0 L/min. The detection limit of combustion – infrared absorption spectrometry was 10×10^{-6} and the detection range was $10 \times 10^{-6} - 470000 \times 10^{-6}$. The accuracy relative standard deviation (RSD) of the method was less than 6% ($n = 12$) and the absolute value of relative error was less than 8%.

CONCLUSIONS: For the analysis of low – sulfur samples, ICP – OES method can be used to analyze or compare, and multi – element simultaneous measurement can be determined. Batch samples or samples with a complex matrix can be analyzed by combustion – infrared absorption spectrometry, which is more convenient and efficient.

KEY WORDS: sulfur; geochemical samples; acid dissolution; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry; combustion – infrared absorption spectrometry