耶曼,李婧,马怡飞,等. 高频红外碳硫仪快速测定镍铅锌矿石中的硫含量[J]. 岩矿测试,2022,41(4):680-687. YE Man, LI Jing, MA Yifei, et al. Rapid Determination of Sulfur in Nickel - Lead - Zinc Ore by High - frequency Infrared Carbon and

Sulfur Analyzer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4):680 - 687. [DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202108270109]

高频红外碳硫仪快速测定镍铅锌矿石中的硫含量

耶曼,李婧,马怡飞,柯艳,李小桂

(西安西北有色地质研究院有限公司,陕西西安710054)

摘要:高频红外碳硫仪测定不同矿石种类中的硫含量,测定速度快,稳定性好,但当测定范围宽、样品种类多时,受助熔剂、氧化温度和氧化时间影响较大。本文应用高频红外碳硫分析仪,研究了实验条件对分析结果的影响,通过优化样品称样量、助熔剂添加量和分析时间,建立了矿石样品中质量分数为0.74%~32.0%的硫含量检测方法,分析条件为:分析氧气流速2.8L/min,样品称样量0.0400g,纯铁助熔剂0.50g,纯钨助熔剂2.0g,分析时间45s。通过国家标准物质验证该方法的检出限为0.185%,定量限为0.739%,标准曲线线性相关系数大于0.9995,测定结果的相对标准偏差小于3%(n=11),与标准值的相对误差小于2%,且均小于DZ/T0130—2006中对矿石样品分析要求的相对误差允许限。采用本方法与传统燃烧碘量法对实际样品进行测定,两种方法测定值的绝对误差小于0.5%,测定结果之间呈极显著线性关系(R²=0.9995),表明两种方法具有良好的一致性。

关键词:镍矿石;铅矿石;锌矿石;硫;高频燃烧-红外吸收光谱法

要点:

(1) 建立了高频红外碳硫分析仪快速准确测定镍铅锌矿石样品中硫含量的分析方法。

(2) 优化了矿石中硫质量分数为0.74%~32.0%的最佳检测条件。

(3) 解决了检测范围宽、样品种类多且含量高时标准曲线分段较多的问题。

中图分类号: 0657.31 文献标识码: B

中国矿产资源丰富,类型繁多,其中镍矿石、铅 矿石和锌矿石等均为金属冶炼的重要原材料,在冶 金、化工、机械、电气、医药、军事等很多领域中都具 有广泛的应用,前景良好^[1-2]。硫作为矿石中常见 的有害杂质元素,在矿石中主要以硫化物形式存 在^[3-4],硫含量的高低会直接影响金属材料的力学 性能、抗腐蚀性能及耐磨性等,限制了矿石原料的应 用范围。因此,准确、快速测定矿石中的硫含量具有 重要意义。

应用高频红外碳硫仪测定硫,具有方法操作简 单、检出限低、测定范围广^[5-8]等优点,能极大地提 高样品检测效率^[9],已被广泛应用于地质样品中 碳、硫的检测^[10-13]。此外,国家标准方法、行业标准 方法中也规定了相关方法测定碳硫含量的应用,如 《铁矿石:碳和硫含量的测定高频燃烧红外吸收法》 (GB/T 6730.61—2005)规定了铁矿石中碳、硫含量 范围分别为0.01%~2.5%和0.001%~2.0%的测 定方法;《镍化学分析方法:硫量的测定高频感应炉 燃烧红外吸收法》(GB/T 8647.8—2006)规定了镍 矿石中硫含量范围在0.0010%~0.050%的测定方 法;《区域地球化学样品分析方法第25部分:碳量 测定燃烧-红外吸收光谱法》(DZ/T 0279.25— 2016)规定了水系沉积物和土壤中碳含量范围在 0.01%~10%的测定方法等。但这些标准方法的检 测范围有限,多适用于低含量硫的测定。在此基础 上,大量学者采用高频燃烧-红外吸收法开展了高 含量硫的检测方法研究^[14-19]。杨小莉等^[15]采用与 实际样品化学性质相似的铜铅锌矿石标准物质绘制

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2021-08-24; 接受日期: 2021-09-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC1808800)

作者简介:耶曼,硕士,工程师,主要从事岩矿检测与化学分析工作。E-mail: 822582283@qq.com。

标准曲线,建立了高频燃烧红外吸收法测定铜铅锌 矿石中硫含量跨度范围较大的(质量分数为 0.106%~10.76%)分析方法,但该方法检测池单 一,仅适用于硫含量小于11%的矿石检测;周富强 等^[18]采用高频红外吸收法,以硫酸钾建立标准曲 线,利用高纯二氧化硅粉对高含量硫的样品进行稀 释,建立了矿产品中硫质量分数为0.01%~53%的 测定方法,该方法虽然测定范围广,但标准曲线分段 过多,对于实际检测中未知硫含量的样品,加大了检 测工作量,增加了检测成本。

针对高频红外碳硫仪测定硫分析方法中检测池 单一、难以准确测定高含量硫及标准曲线分段过多 而降低检测效率等问题,本文在之前实验的基础上, 通过高低硫检测池切换的方法,采用高含量硫和低 含量硫两条检测曲线相结合的方式,进行了样品称 样量、纯铁助熔剂添加量及分析时间等测定条件对 硫含量影响的系列研究,建立了高频红外碳硫仪快 速测定镍铅锌矿石中硫含量的检测方法,并通过国 家标准物质验证了方法的精密度及准确度,将测定结 果与燃烧碘量法进行比较,佐证了方法的准确度。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

HCS - 808 型高频红外碳硫分析仪(四川赛恩 斯仪器有限公司),仪器主要工作参数为:供压电压 220V ± 5%,50Hz;分析氧气压力 0.08MPa,分析氧 气流速 2.8L/min;动力氧气压力 0.5MPa,动力氧气流 速 1.8L/min;室内温度 15~30℃,相对湿度 < 70%。

BS124S型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司),精度为0.0001g;SGM2880A型人工智能箱式电阻炉(洛阳市西格马仪器制造有限公司); 101-1AB型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器 有限公司)。

碳硫仪专用瓷坩埚(型号 Φ25mm×25mm,四川 赛恩斯仪器有限公司)。高效变色干燥剂、碱石棉、 无水高氯酸镁;高纯氧气(纯度不小于 99.5%)。

纯铁助熔剂:国家工业标准产品,铁含量大于 99.8%,硫含量小于0.0005%(四川赛恩斯仪器有 限公司);纯钨助熔剂:国家工业标准产品,钨含量 不小于99.95%,硫含量不大于0.0003%(四川赛恩 斯仪器有限公司)。

1.2 实验样品

镍矿石与精矿成分分析标准物质:GBW07145 (硫含量标准值 0.74% ± 0.06%)、GBW07146 (硫含量标准值 1.53% ±0.06%)、GBW07147(硫 含量标准值 3.78% ±0.07%)、GBW07148(硫含量 标准值 18.14% ±0.41%),均为中国地质科学院地 球物理地球化学勘查研究所研制。

铅锌矿石成分分析标准物质:GBW(E)070077 (硫含量标准值2.90%)、GBW(E)070080(硫含量 标准值15.62%),均为陕西省地质矿产实验研究所 研制;GBW(E)070026(硫含量标准值5.87% ± 0.07%),原地质矿产部河南省中心实验室研制。

铅矿石成分分析标准物质:GBW07172(硫含量标准值10.26%±0.19%),西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室研制。

锌精矿成分分析标准物质:GBW07168(硫含量标准值32.0%±0.3%),中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

多金属矿石成分分析标准物质:GBW07163 (硫含量标准值6.74% ±0.11%),中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所研制。

富铅锌矿石成分分析标准物质:GBW07165 (硫含量标准值29.0% ±0.4%),中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所研制。

实际矿石样品:均来自青海某矿业公司委托的 检测样品,样品粒度均不大于0.074mm(200目)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品硫含量测定步骤

前处理:将瓷坩埚放入 1200℃ 箱式电阻炉中灼 烧4h,去除瓷坩埚自身硫含量及水分含量对样品测 定结果的影响,待冷却至室温后置于干燥器中备用。 将待测样品放入 105℃ 恒温干燥箱中烘烤 2h,再冷 却至室温,置于干燥器中备用。

检测步骤:称取 0.50g 纯铁助熔剂于烘干的瓷 坩埚中,再称取 0.0400g 烘好的待测样品,均匀地加 入纯钨助熔剂 2.0g,在 1.1 节仪器工作条件下,开 机后示波器信号约 15~20s 后稳定,因此设置清洗 时间 20s,加热时间 20s,分析时间 45s,进行待测样 品硫含量检测。

1.3.2 标准曲线的绘制

仪器使用前需要用不同含量的标准物质进行校 正,每种标准物质重复分析2~3次,其分析结果重 复性应符合国家允许的误差要求后才能进行曲线校 正^[6],且使用不同浓度的标准物质绘制曲线可以减 少不同含量待测样品的误差,使用相同基体的标准 物质可以提高检测的准确性,采用多点校正的方式 测量结果更佳且测量范围更广^[20-21]。

— 681 —

实验先选用高硫池,采用系列国家标准物质 GBW (E) 070077、GBW07147、GBW (E) 070026、 GBW07172、GBW07148、GBW07168(硫标准值依次为 2.90% 3.78% 5.87% 10.26% 18.14% 32.0%), 建立标准曲线 $y_1 = 1.0005x_1 - 0.0027$ ($R^2 = 0.9997$), 测定范围为 2.9% ~ 32.0%;再洗用低硫池,采用系列 国家标准物质 GBW07145、GBW07146、GBW(E) 070077、GBW07147、GBW(E)070026(硫标准值依次 为0.74%、1.53%、2.90%、3.78%、5.87%),建立标 准曲线 $y_2 = 0.9885x_2 + 0.0238(R^2 = 0.9995)$,测定范 围为0.74%~5.87%。校正好曲线检测样品时,通过 设置智能高低硫检测池切换模式来扩大样品测定范 围,并将切换值设置为3.0%,即:当待测样品中硫含 量≥3.0%时,仪器自动选择高硫池测定结果;当硫含 量 <3.0% 时,仪器自动选择低硫池测定结果,智能切 换模式下硫含量测定范围扩大至 0.74% ~32.0%。

2 结果与讨论

2.1 称样量对硫含量结果的影响

矿石属于低电磁感应样品,采用高频燃烧-红 外吸收法检测时需要加导电、导磁的助熔材料。称 样量的大小直接影响着助熔剂添加量和样品分析时 间的选择,也是决定样品是否充分燃烧、转化等的重 要因素。称样量过小,样品代表性不足,测定结果稳 定性差;称样量过大,样品燃烧不完全,导致测定结 果偏低^[15]。因此,选择合适的称样量是保证样品检 测结果准确度的主要因素之一。

采用标准物质 GBW07146 (硫标准值为 1.53%)、GBW07172(硫标准值为10.26%)和 GBW07168(硫标准值为32.0%)进行试验。分别称 取样品 0.0200、0.0300、0.0400、0.0500、0.0700 和 0.1000g,每个样品平行测定3次求平均值,绘制不 同称样量对硫测定结果的影响曲线。从图1分析结 果可得,当称样量小于0.0300g或大于0.0700g时, 三个样品的硫含量测定值均严重偏低;当称样量为 0.0300g 时, 硫含量较低的 GBW07146 其测定值仍 然偏低,超出误差范围,GBW07172 硫含量测定值则 略偏低,但在误差允许范围,而硫含量较高的 GBW07168 其测定值则与标准值相近;当称样量为 0.0500g 时, GBW07146 和 GBW07172 两个样品的 硫含量测定值与标准值最接近,而硫含量较高的 GBW07168 测定值偏低,超出误差范围。这是因为 样品在燃烧过程中产生的粉尘及水蒸气等均会对 SO,产生微弱的吸附作用,随着样品数量的增加,堆



图 1 不同称样量下硫含量测定结果

Fig. 1 Results of sulfur content with different sample weights

积的粉尘量逐渐增多。每个样品分析时,由于炉膛 中碱性氧化物和水蒸汽的浓度无法一致,导致吸附 作用力大小不一^[6]。当称样量过小时,样品检测过 程中释放的 SO₂量较少,即使少量的吸附作用,也会 导致样品测定结果不稳定,误差大;随着称样量的逐 渐增加,微量的吸附作用对样品检测稳定性影响变 小,对硫含量较高的样品影响可忽略,而低硫含量样 品的检测结果则依然会受到影响;当称样量过多时, 由于每次检测助熔剂添加量为固定量,则导致样品 不能充分燃烧,测定结果偏低,尤其是高硫含量样品 在燃烧过程中还会出现较多粉尘。因此,在保证样 品检测结果准确度高、稳定性好的前提下,综合考虑 样品检测成本等因素,本文确定称样量为0.0400g。

2.2 纯铁助熔剂添加量的选择

助熔剂在燃烧过程中,有氧化放热作用,有助于 样品燃烧温度的提高。助熔剂如果不合适,容易造 成每次燃烧达到的最高温度不一样,从而使样品中 的硫转化率不一样,造成重复性不好。矿产品试样 的导磁导电性较差,单独用一种助熔剂时,存在板电 流变化较大、信号较低、熔融状态较差、易飞溅、释放 效果不好等问题^[18]。因此,选择合适的助熔剂不仅 可以稀释样品,促进样品燃烧,使之完全释放出硫, 还可以增加样品的导磁性,有效提高测定结果的准 确性与稳定性。纯铁属于高电磁感应物质,通过高 频感应可产生较大的涡电流和较多的焦耳热,迅速 提高炉温,使样品完全燃烧,且与样品氧化物熔融时 形成互溶的流体,使燃烧过程更稳定。钨的熔点高 (熔点 3382℃)、密度大,既可以提高样品的热容量, 增加热量助熔,又可以防止纯铁燃烧产生飞溅,且 WO₃的生成有利于 SO₂释放^[10],此外 WO₃的逸出, 增加了硫的扩散速度,使硫充分氧化,挥发的 WO₃ 在 700~800℃又转化为固相,覆盖在管道中尚存的 Fe₂O₃上,阻止了 SO₂催化转为 SO₃,防止了管道对硫 的吸附,保证结果的可靠性。

纯铁燃烧时易产生飞溅,钨可以作为很好的覆盖。在参考前人成果^[22-28]的基础上,为提高结果稳定性,确保在不同含量的铁助熔剂中样品燃烧过程不产生飞溅,实验中选择在固定钨粒 2.0g 的条件下^[23-24],分别称取 0.0400g 标准物质 GBW07146 和GBW07168,分析不同纯铁加入量对测定值的影响,每个样品测定 3 次取平均值,测定结果见表 1。

表1 纯铁加人量对硫测量值的影响

纯铁加入量 (g)	GBW07146	5 硫含量	GBW07168 硫含量		
	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	
0.20		1.44		31.51	
0.35		1.47		31.78	
0.50	1.53 ± 0.06	1.52	32.0 ± 0.3	32.04	
0.60		1.54		31.88	
0.75		1.48		31.75	

 Table 1
 Effect of pure iron addition on the sulfur detection

从表1结果可以看出,当纯铁加入量为0.20g 时,样品的硫含量测定值较标准值严重偏低,超出允 许误差范围,这是因为铁量少,样品无法充分燃烧; 随着铁加入量的增加,硫含量测定值也变大了,但较 标准值仍偏低,不过都在误差允许范围内;当铁的加 入量增大至0.50g时,两个不同硫含量样品的测定 值均与各自标准值最接近;而当铁加入量继续增大 时,硫含量测定值又开始降低,这是因为铁含量过高 导致了样品燃烧飞溅,且产生的粉尘量增加,此外铁 屑的硫空白也会影响样品的测定结果。综上所述, 当纯铁加入量为0.50g时,样品熔融较好,且燃烧无 飞溅,仅产生极少量粉尘,燃烧效果最佳,硫含量测 试值与标准值结果最接近。考虑到样品中的硫含量 范围跨度较大,因此选择纯铁助熔剂添加量为 0.50g,纯钨助熔剂添加量为2.0g,可保证不同硫含 量的样品均充分燃烧,且稳定性好。

2.3 样品分析时间的选择

分析时间是决定硫释放曲线形态的重要因素^[29],仪器分析时间的长短对样品中硫含量测定值的影响也很明显^[30]。且矿石中大部分样品的硫含量都较高,分析时应尽量控制好分析时间,选择合适

的积分参数,使释放曲线一直呈现正态分布的形态, 保证样品在充分燃烧的同时,也要考虑尽量减少拖 尾带来的影响。

选择实验优化好的称样量和助熔剂添加量,改 变样品燃烧的分析时间,对 GBW07147、GBW07172 和 GBW07168 进行测定。从表 2 测定结果可见,分 析时间小于 35s 时,样品硫含量测定结果较标准值 严重偏低,这是因为时间过短,样品燃烧不充分,硫 释放不完全,从硫曲线形态图中也可以明显看出曲 线积分不完全;分析时间为 40s 时,硫含量较高的 GBW07168 样品的测定值偏低,样品仍未能充分燃 烧;分析时间增加至 45s 时,样品测定值均与标准值 最接近;当分析时间继续增大,红外吸收峰的积分面 积值增加,导致样品测定值均偏高,但此时样品中的 硫已经释放完全,因此结果在误差范围内。综合考 虑检测成本及分析效率等因素,实验确定分析时间 为 45s,样品硫释放曲线图均表现出平滑、完整。

表 2	不同分析时间下硫含量测定结果
-----	----------------

Table 2 Results of sulfur content in different analysis tin	ime
---	-----

分析时间 (s)	GBW07147 硫含量		GBW07172 硫含量		GBW07168 硫含量	
	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)
30		3.65		9.52		28.05
35		3.73		9.83		30.21
40	3.78	3.82	10.26	10.40	32.0	31.57
45	+0.07	3.78	+0.19	10.28	+0.3	32.04
50	,	3.87	_ 0.17	10.60	2010	32.21
55		3.89		10.61		32.28

2.4 方法检出限、精密度及准确度验证

取经过预处理灼烧过的空白坩埚 12 个,按照 HJ 168—2010 的要求,采用本实验优化的分析方法 连续测定硫含量最低的标准样品 GBW07145(硫含 量标准值 0.74%),平行测定 12 次,硫含量的测定 值分别为 0.675%、0.680%、0.695%、0.798%、 0.675%、0.798%、0.799%、0.801%、0.803%、 0.798%、0.680%、0.804%,按测定结果的 3 倍标准 偏差计算方法检出限为 0.185%,以 4 倍方法检出 限计算方法测量下限^[24]为 0.739%。

选择标准物质 GBW(E)070077、GBW07163、 GBW07172、GBW(E)070080、GBW07165 和 GBW07168, 按照本实验优化的分析方法进行硫的精密度和准确 度实验,每个样品连续测定11次,根据《地质矿产实 验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求,

$$Y_{\rm B} = \frac{1}{\sqrt{2}}C \times (14.37 \times X_0^{-0.1263} - 7.659)$$

式中:C为硫组分重复分析相对偏差允许限系数,其 值为0.67;X₀为标准物质中硫组分的标准值。从 表3检测结果分析可得,测定结果的相对标准偏差 (RSD)分别为2.04%、1.04%、0.82%、1.25%、 0.73%和0.50%,相对误差(RE)均小于2%,在相 对误差允许限内,说明该方法的精密度良好,测定结 果准确可靠,满足 DZ/T 0130—2006 质量管理规范 的要求。与周富强等^[18]的方法相比,本文将高低两 条校正曲线相结合,固定了合适的称样量,减少了样 品检测过程因切换分析方法引起的测量误差,提高 了样品测定结果准确度,降低了测定结果的相对标

表 3 方法精密度和准确度

Table 3 Precision and	l accuracy tests	of	the	method
-----------------------	------------------	----	-----	--------

准偏差(RSD),文献中 RSD 小于 2.6%^[18],本文中 RSD 均小于 2.04%。

随机选取 20 个实际样品,采用本实验优化的方 法进行硫含量检测,每个样品平行测定 3 次取平均 值,再通过与燃烧碘量法结果对比分析两种方法的 绝对误差,比较两种方法的一致性和相关性,间接考 察方法的准确度。由表 4 测定结果可知,两种方法 测定的硫含量相近,绝对误差范围在 -0.25% ~ 0.49%之间,说明本实验方法具有较高的准确度。 通过对表 4 数据进行线性拟合可知,两种方法测定 结果之间呈极显著线性正相关,线性方程为 y=1.0009x+0.0996(*R*²=0.9995),说明两种方法 的一致性和相关性很好,间接地表明了高频红外碳 硫仪测定矿石样品中硫含量的可靠性。

标准物质 编号	硫含量标准值 (%)	硫含量测定值(%)	硫含量测定平均值 (%)	RSD (%)	RE (%)	Y _B (%)
GBW(E)070077	2.90	2.86 2.85 3.01 2.97 2.88 2.91 2.99 2.92 3.02 2.89 2.93	2.93	2.04	1.03	2.32
GBW07163	6.74	6.85 6.66 6.68 6.80 6.84 6.85 6.82 6.70 6.72 6.80 6.78	6.77	1.04	0.49	1.72
GBW07172	10.26	10. 2810. 4010. 1510. 2210. 2610. 3610. 2610. 2910. 4510. 3110. 35	10.30	0.82	0.42	1.44
GBW(E)070080	15.62	15.6515.4515.5215.3615.9715.9015.8315.8515.7215.6815.83	15.71	1.25	0.55	1.18
GBW07165	29.00	29.2528.6528.8228.7729.1528.8529.0228.9328.7229.2828.99	28.95	0.73	-0.18	0.82
GBW07168	32.00	32.30 32.17 32.21 32.01 31.85 32.06 31.95 32.03 31.95 32.24 31.81	32.05	0.50	0.16	0.77

表4 两种方法硫含量结果对比

Table 4 Comparison of sulfur content determined with two methods

实际样品	硫含量测定平均	含量测定平均值(%) 绝对		实际样品	硫含量测定平 ¹	绝对误差	
编号	高频红外碳硫仪法	燃烧碘量法	(%)	编号	高频红外碳硫仪法	燃烧碘量法	(%)
1	5.96	6.21	-0.25	11	2.23	2.05	0.18
2	26.09	25.60	0.49	12	24.62	24.85	-0.23
3	4.83	4.72	0.11	13	2.82	2.72	0.10
4	2.17	1.96	0.21	14	30.41	30.36	0.05
5	2.24	2.09	0.15	15	3.10	2.99	0.11
6	6.94	7.12	-0.18	16	5.23	5.00	0.23
7	4.12	4.08	0.04	17	2.17	2.02	0.15
8	2.47	2.20	0.27	18	15.73	15.88	-0.15
9	3.30	3.28	0.02	19	13.40	13.07	0.33
10	1.34	1.31	0.03	20	17.57	17.09	0.48

3 结论

本文将高低两条硫含量校正曲线相结合,采用 高低硫检测池切换的方法,建立了高频红外碳硫仪 快速测定镍铅锌矿石中质量分数为0.74% ~ 32.0%的硫含量方法,扩大了样品硫含量测量范围, 有效地避免了因含量范围跨度大、检测曲线分段过 多引起的检测信号不稳定及方法切换频繁等问题, 提高了检测效率,降低了检测成本。

建立的方法可以同时快速、准确测定范围广、含量高的多种矿石硫含量,并解决了矿石的低电磁感应及基体影响大等问题。但高频红外碳硫仪测定硫对检测环境要求极为严格,尤其是含量较高、基体复杂的矿石样品,其分析对湿度极其敏感,探索出合适的温度、湿度检测条件,有效地节省干燥剂的使用成本是今后研究的重点内容。

4 参考文献

 [1] 陈薇.硫化铅锌矿选矿工程设计特征分析[J].现代矿 业,2021(3):114-117.

> Chen W. Analysis on design characteristics of beneficiation engineering of sulfide lead – zinc ore [J]. Modern Mining,2021(3):114 – 117.

- [2] 韩洁. ICP AES 法测定金属矿石中的铜、铅、锌含量研究[J]. 世界有色金属,2019(20):185 186.
 Han J. Determination of copper, lead and zinc in metal ores by ICP AES[J]. World Nonferrous Metal, 2019 (20):185 186.
- [3] 罗继锋,王莹,祁雨凡,等.电感耦合等离子体发射光
 谱法快速测定铜铅锌矿石中的硫[J].世界有色金属,
 2016(10):160-163.

Luo J F, Wang Y, Qi Y F, et al. Rapid determination of sulfur in copper lead zinc ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. World Nonferrous Metal, 2016(10):160 - 163.

- [4] Eksteen J J, Oraby E A, Nguyen V. Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine - rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system[J]. Minerals Engineering, 2020, 145:106073.
- [5] 钟华,刘凤君,聂梅影,等.高频燃烧红外吸收法测定 石灰石和白云石中硫[J].治金分析,2017,37(9): 33-38.

Zhong H, Liu F J, Nie M Y, et al. Determination of sulfur in limestone and dolomite by high frequency furnace combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis,2017,37(9):33-38.

- [6] 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(3):76-78.
 Yang X L. Optimization of the method of high frequency infrared carbon sulfur analyzer for determining sulfur in soil[J]. Chemical Engineer,2021(3):76-78.
- [7] 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.
- [8] 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]. Chemistry and Adhesion,2019,41(6):486-488.
- [9] 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 sulfur meter [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(6):48-51.

 [10] 殷陶刚,窦向丽,张旺强,等.应用高频红外碳硫仪测 定农用地土壤样品中有机质含量[J]. 岩矿测试,
 2020,39(4):631-638.
 Yin T G, Dou X L, Zhang W Q, et al. Determination of

organic matter content in farm land soil by high frequency infrared carbon – sulfur analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(4):631–638.

[11] 欧阳泉根,李晓燕,白静梅,等.盐酸预处理-高频燃烧红外吸收法测定铀岩石中有机碳[J].冶金分析,2020,40(2):18-23.

Ouyang Q G, Li X Y, Bai J M, et al. Determination of organic carbon in uranium – bearing rock by high frequency combustion infrared absorption with hydro – chloric acid pretreatment [J]. Metallurgical Analysis, 2020,40(2):18-23.

[12] 张庸,杨丽,詹秀嫣,等. 高频燃烧红外吸收法测定镍
 基高温合金中碳的助熔剂影响探讨[J]. 冶金分析,
 2016,36(1):52-56.

Zhang Y, Yang L, Zhan X Y, et al. Influence of flux on the determination of carbon in nickel – based superalloy by high frequency combustion infrared absorption method [J]. Metallurgical Analysis,2016,36(1):52 – 56.

 [13] 殷艺丹,李晖,张健康,等. 高频燃烧红外吸收光谱法 测定高纯铝粉中碳含量[J]. 中国无机分析化学, 2021,11(1):68-72. Yin Y D, Liu H, Zhang J K, et al. Determination of carbon in high purity aluminum powder by high – frequency combustion infrared absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(1):68-72.

- [14] 张亚菲,李啸寅.红外碳硫仪在地质矿物元素含量测定中的应用[J].世界有色金属,2021(4):207-208.
 Zhang Y F, Li X Y. Application of infrared carbon sulfur analyzer in the determination of elements in geological minerals[J]. World Nonferrous Metal,2021(4):207-208.
- [15] 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.
- [16] 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.

- [17] 张鑫. 高频燃烧红外吸收光谱法测定铀矿石中的硫
 [J]. 湿法冶金,2017,36(2):156-160.
 Zhang X. Determination of sulfur in uranium ore by high frequency combustion infrared absorption spectroscopy
- [J]. Hydrometallurgy of China,2017,36(2):156-160.
 [18] 周富强,刘松,罗天林. 高频燃烧红外吸收法测定矿 产品中硫[J]. 冶金分析,2016,36(11):46-52.
 Zhou F Q,Liu S,Luo T L. Determination of sulfur content in mineral products by high frequency combustion infrared absorption method [J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(11):46-52.
- [19] 王宝玲. 高频红外吸收法快速测定硫精矿中高含量 硫[J]. 冶金分析,2013,33(8):52-54.
 Wang B L. High frequency infrared absorption method for rapid determination of high content sulfur in sulfur concentrate[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(8): 52-54.
- [20] 吕新明,孙振泽,王东,等. 高频燃烧-红外吸收光谱 法同时测定铬铁矿石中碳和硫含量[J]. 中国无机分 析化学,2018,8(3):19-22.

-686 -

Lyu X M, Sun Z Z, Wang D, et al. Simultaneous determination of carbon and sulfur in chromium ores by high frequency combustion – infrared absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3):19–22.

[21] 方雅琴,贾正勋,于晓琪,等. 助熔剂对高频红外碳硫 议分析结果的影响分析[J]. 山东化工, 2021, 50 (14):118-120,123.
Fang Y Q, Jia Z X, Yu X Q, et al. Analysis of the influence of flux on the analysis results of high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. Shandong Chemical

Industry,2021,50(14):118-120,123.
[22] 郭飞飞,万双,魏中凯,等. 无水硫酸钠校准 - 高频燃 烧红外吸收法测定铜精矿中高含量硫[J]. 冶金分析, 2015,35(10):73-76.
Guo F F, Wan S, Wei Z K, et al. Determination of high content sulfur in copper concentrate by high frequency combustion - infrared absorption method with anhydrous sodium sulfate calibration [J]. Metallurgical Analysis, 2015,35(10):73-76.

- [23] 李帅. LECO 高频红外碳硫仪测定铁矿石中硫[J]. 山东化工,2019,48(24):58-59.
 Li S. Determination of sulfur in iron ore by LECO - high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. Shandong Chemical Industry,2019,48(24):58-59.
- [24] 张彦甫,蒋晓光,韩峰.高频燃烧红外吸收法测定高
 硫铜磁铁矿中硫含量[J].治金分析,2015,35(6):
 44-48.

Zhang Y F, Jiang X G, Han F. Determination of sulfur in high sulfur copper magnetite by high frequency combustion infrared absorption method [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(6):44 - 48.

[25] 王小松,陈曦,王小强.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[J].岩矿测试, 2013,32(4):581-585.

> Wang X S, Chen X, Wang X Q, et al. Determination of high content sulfur in molybdenum ore and nickel ore using high frequency combustion – infrared absorption spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (4):581–585.

[26] 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.

[27] 于汀汀,王玮,许俊玉,等. 红外碳硫仪测定矿石中高 含量硫[J]. 分析试验室,2016,35(6):695-699.
Yu T T, Wang W, Xu J Y, et al. Determination of high content sulfur in ore by IR - absorption spectrometer
[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016,35 (6):695-699.

- [28] 李杰阳. 全自动红外吸收光谱法测定硫化矿矿石中 全硫量[J]. 中国无机分析化学,2021,11(2):40-44.
 Li J Y. Determination of total sulfur in sulfide ore by automatic infrared absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2021,11(2): 40-44.
- [29] 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 and infrared absorption method [J]. Metallurgical Analysis,2020,40(8):67-71.

 [30] 詹会霞,董亚红,靳心怡. 红外线吸收法测定铁矿石中硫的准确性研究[J]. 现代科学仪器,2019(4): 71-74,83.
 Zhan H X, Dong Y H, Jin X Y. Study on the accuracy of

Zhan H X, Dong Y H, Jin X Y. Study on the accuracy of infrared absorption method for the determination of sulfur in iron ore[J]. Modern Scientific Instruments, 2019(4): 71 – 74,83.

Rapid Determination of Sulfur in Nickel – Lead – Zinc Ore by High – frequency Infrared Carbon and Sulfur Analyzer

YE Man, LI Jing, MA Yifei, KE Yan, LI Xiaogui

(Xi'an Northwest Geological Institute for Nonferrous Metals Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The method for rapid and accurate determination of sulfur content in nickel lead zinc ore in high frequency infrared carbon and sulfur analyzer was established.
- (2) The detection conditions for the ores with a sulfur content of 0.74% 32.0% were optimized.
- (3) The problem of wide detection range, different sample types and many calibration curves with high contents was solved.

ABSTRACT

BACKGROUND: High – frequency infrared carbon and sulfur analyzer can be used to rapidly analyze the sulfur content in different ores with good stability. However, the analysis is greatly affected by the flux type, oxidation temperature and time for various sulfur contents and sample types.

OBJECTIVES: To expand the detection range of sulfur and improve the detection efficiency.

METHODS: A high – frequency infrared carbon and sulfur analyzer was used to study the influence of experimental conditions on the analysis results. By optimizing the sample weight, the amount of flux, and the analysis time, a method for determination of sulfur with a content of 0.74% to 32.0% in ore samples was established.

RESULTS: The optimized conditions were 2.8L/min oxygen flow, 45s analysis time, sample weight of 0.0400g, 0.50g pure iron and 2.0g pure tungsten as flux. The detection limit of the method verified by national standard material was 0.185%, and the limit of quantification was 0.739%. The linear correlation coefficient of calibration curve was better than 0.9995, the relative standard deviations were less than 3% (n = 11) and the relative errors were less than 2%. The relative errors were all less than the allowance limit for the ores analysis of relative error obtained in accordance with DZ/T 0130—2006. The actual samples of the laboratory were determined by this method and the traditional iodine combustion method. The absolute error of the measured values between the two methods was less than 0.5%, with an extremely significant linear relationship ($R^2 = 0.9995$), indicating good agreement between the two methods.

CONCLUSIONS: The method has high precision and low relative error. The detection limit, precision and accuracy of the established method meet the analytical requirements of the ores.

KEY WORDS: nickel ore; lead ore; zinc ore; sulfur; high frequency combustion - infrared absorption spectrometry

— 687 —