胡璇, 石磊, 张炜华. 碱熔融 – 电感耦合等离子体发射光谱法测定高硫铝土矿中的硫[J]. 岩矿测试,2017,36(2):124 – 129. HU Xuan, SHI Lei, ZHANG Wei-hua. Determination of Sulfur in High-sulfur Bauxite by Alkali Fusion-Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(2):124 – 129. 【DOI: 10.15898/j. cnki.11 – 2131/td. 2017.02.005】

碱熔融 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定高硫铝土矿中的硫

胡璇,石磊,张炜华

(国家轻金属质量监督检验中心,河南郑州450041)

摘要:应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定高硫铝土矿(硫含量≤8%)中的硫时,由于硫存 在-2、+4和+6等多种价态,常用的酸溶法和碱熔法处理高硫铝土矿时往往无法完全氧化硫而导致硫测定 结果偏低。本文用过氧化钠熔融、热水浸取和盐酸酸化提取高硫铝土矿中的硫,使用基体匹配法绘制校准曲 线补偿铝和钠对硫测定的光谱干扰,以S182.034 nm(184 nm)作为分析谱线,采用 ICP-OES 对硫进行测 定。结果表明:3g过氧化钠在700℃下熔融 10 min,可以较好地氧化高硫铝土矿中的硫;校准曲线的线性相 关系数为0.9999,方法检出限为0.025 μ g/mL,相对标准偏差(RSD,n=6)小于5%;与碳硫仪的测定结果相 比较,两种方法无显著性差异。本方法溶样彻底,无样品损失,为今后实现应用 ICP-OES 同时测定高硫铝 土矿中的硫和其他元素奠定了基础。

关键词: 铝土矿; 硫; 过氧化钠碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法 中图分类号: P578.496; O613.51; O657.31 ______文献标识码: B

我国的铝土矿资源丰富,其中一水硬铝石高硫 铝土矿储量约5.6亿吨,占总储量的11.0%^[1],这 类矿石以高铝、中-低硅、高硫、低-高铁、中-高铝 硅比为主要特征,其中全硫含量大于0.7%。贵州 属工业划分的高硫铝土矿超过1亿吨,60%以上属 于高品位铝土矿(以一个年产60万吨的氧化铝厂 计,可以使用70年)^[2-3],但由于高含量的硫(平均 硫含量为1%左右)在氧化铝的生产中造成极大的 危害如增加碱耗、降低氧化铝溶出率、增大铁含量、 腐蚀设备等^[4-6],必须经过脱硫处理才能得以利用, 因此简单、快速测定高硫铝土矿中的硫含量乃当务 之急。

高硫铝土矿中的硫元素存在-2、+4和+6多种价态,采用X射线衍射定性分析和硫的化学物相定量分析发现高硫铝土矿中的硫有80%~90%以硫化铁状态存在,其主要矿物成分是黄铁矿、胶黄铁矿和磁黄铁矿等^[1],还有石膏一类硫酸盐矿物^[7]。目前测定铝土矿中的硫,主要采用的燃烧-碘量法

(YS/T 575.17—2007,硫含量≤3.0%)和红外吸收 法(YS/T 575.24—2009,硫含量为0.02%~ 12.0%),均无法做到与铝土矿中其他元素(如铁、 硅、钛、钙、镁等)的快速同时检测,导致分析效率较 低。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)已 广泛用于冶金行业中,文献报道的应用 ICP - OES 法测定矿石中的硫,采用的溶样方法主要有酸溶 法^[8-10]、微波消解法^[11-13]和碱熔法^[14],这些溶样方 法测定高硫铝土矿中的硫时,由于无法将多种价态 的硫完全氧化,导致硫的测定结果偏低。

考虑到高硫铝土矿中硫存在形式的复杂性,本 实验采用强氧化性熔剂过氧化钠高温熔融、热水浸 取和盐酸酸化法将高硫铝土矿中不同价态的硫全部 氧化成硫酸根^[15-16],溶样彻底,无样品损失,同时使 用基体匹配法绘制校准曲线消除基体效应,采用 ICP – OES 进行测定可准确分析硫的含量。该方法 也为今后与铝土矿中其他元素(如铁、硅、钛、钙、镁 等)的同时检测奠定了基础。

收稿日期: 2017-02-04;修回日期: 2017-02-24;接受日期: 2017-03-20

基金项目:中国铝业股份有限公司技术标准项目(ZY2016GZC01)

作者简介:胡璇,硕士,工程师,主要从事电感耦合等离子体光谱分析工作。E-mail: hux19832003@ aliyun. com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

IRIS Intrepid 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 ThermoFisher 公司)。仪器工作参数:射频功 率1150 W,雾化器压力 172 kPa,冷却气流量 15 L/min,辅助气流量0.50 L/min,冲洗泵速100 r/min (1.85 mL/min),分析泵速100 r/min(1.85 mL/min),积分时间20 s,清洗时间15 s,观测方式: 垂直。氩气纯度>99.995%。

电子分析天平(AE - 200 型,瑞士梅特勒 公司)。

1.2 主要试剂

硫标准溶液(以硫计):1 mg/mL。准确称取 4.4310g无水硫酸钠(105~110℃下烘2h),用蒸 馏水溶解,定容至1000 mL,摇匀。

基体溶液:称取 6.75 g 六水氯化铝和 13.04 g 氢 氧化钠于 250 mL 烧杯中,用少量水溶解,加入 70 mL 50% 的盐酸,移入 1000 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

盐酸、过氧化钠、高纯铝、氯化钠均为分析纯试剂,实验用水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 分析试样的制备

参照 GB/T 2007.1—1987《散装矿产品取样 制 样通则 手工取样方法》和 GB/T 2007.2—1987《散 装矿产品取样 制样通则 手工制样方法》制样,分析 试样过 75 µm 筛网(200 目筛),并在 105~110℃烘 箱内烘约2 h,置于干燥器内,冷却,备用。

1.3.2 试样溶解

称取1.5g过氧化钠均匀铺在镍坩埚底部,然 后称取约0.15g试样平铺其上,再称取1.5g过氧 化钠完全覆盖试样,置于700±10℃的马弗炉中熔 融10min(空白熔融5min),取出,冷却,用热水抽 取移入预先盛有20mL50%盐酸的250mL容量瓶 中,再用30mL50%盐酸洗涤镍坩埚两次,冷却至室 温,定容,摇匀。分取10.00mL于100mL容量瓶 内,补加10mL50%盐酸,定容,摇匀。

1.3.3 标准溶液的配制

分别移取 0、0.050、0.10、0.30、0.50 mL 硫标准 溶液于5 支 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 50% 盐酸 和 10 mL 基体溶液,定容,摇匀,即硫的浓度分别为 0、0.5、1.0、3.0、5.0 μg/mL。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

选择合适浓度的硫标准溶液,考察硫的发射强

度随功率的变化规律。实验表明,功率增大,硫的发 射强度增大,但背景也随之增大;同时,功率过大容 易导致炬管熔化^[10]并降低功率管的寿命。综合考 虑,本实验选择最佳功率为1150 W。

同理,依次进行冷却气流量、辅助气流量和雾化 器压力的单因素实验。结果表明,合适的冷却气流 量对于稳定硫的发射强度和保护炬管起着重要的作 用;随着辅助气流量和雾化器压力的增大,硫的发射 强度均出现先增大后减小的变化趋势。综合考虑, 本实验选择冷却气流量为 15 L/min,辅助气流量为 0.50 L/min,雾化器压力为 172 kPa。

硫有 3 条常见的分析线,即 180.731 nm (185 nm)、180.731 nm (186 nm)和 182.034 nm (184 nm),其中的 180.731 nm (185 nm)和 180.731 nm (186 nm)两条谱线存在 Ca 的干扰,故实验时选择 182.034 nm (184 nm)谱线,其灵敏度高且无明显的光谱干扰。同时,由于硫的分析线在紫外区,因此在测试前需用氩气吹扫光路系统 4~6 h^[8],以避免 空气中的氧气对紫外的吸收而导致测试结果偏低。

2.2 样品分解条件的选择

2.2.1 溶样方法的选择

合适的溶样方法是准确测定元素含量的前提。 实验选取了硫含量分别为 0.5%、1% 和 2% 三个水 平的高硫铝土矿样品,对每个样品均尝试 4 种溶样 方法,用 ICP – OES 分别测试样品液中的硫含量,结 果见表1。

从表1中的数据可以看出,与碳硫仪测定结果 相比,用盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸和单独的氢 氧化钠溶解试样,ICP-OES测定的硫含量均偏低, 相对误差至少为11%;用氢氧化钠+过氧化钠溶解 的试样,ICP-OES测定的硫含量有所升高,但也偏 低,相对误差为8%左右;用过氧化钠溶解的试样, ICP-OES与碳硫仪测定的结果基本相符,相对误差 为2%左右,在合理范围内。这是因为过氧化钠是 强氧化性熔剂,对高硫铝土矿有很强的分解能力,可 以将铝土矿中低价态的硫全部氧化成+6价,而盐 酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸或者单纯的氢氧化钠没 有如此强的氧化性,这与相关文献^[15-16]采取过氧化 钠高温碱熔的结论一致,因此实验选择过氧化钠作 为熔剂。

2.2.2 熔剂用量的选择

熔剂用量是影响分析结果的重要因素。熔剂加入量过多,燃烧太剧烈;熔剂加入量过少,样品溶解不彻底。实验考察了0.15g高硫铝土矿分别与1g、

表 1 不同溶样方法的比较

Table 1 Comparison of analytical results of sulfur with different dissolution methods

	溶解状况	硫含量 ICP – OES 测定结果					
溶样方法		样品 1		样品 2		样品 3	
		平均值(%)	绝对误差(%)	平均值(%)	绝对误差(%)	平均值(%)	绝对误差(%)
盐酸+硝酸+氢氟酸+高氯酸	未溶清	0.50	-0.07	1.48	-0.20	2.00	-0.28
氢氧化钠	溶清	0.49	-0.08	1.46	-0.22	1.98	-0.30
氢氧化钠 + 过氧化钠	溶清	0.52	-0.05	1.55	-0.13	2.10	-0.18
过氧化钠	溶清	0.55	-0.02	1.64	-0.04	2.22	0.06
碳硫仪测定结果		0.57	_	1.68	-	2.28	_

注:绝对误差=ICP-OES测定值-碳硫仪测定值。

2g、3g、3.5g过氧化钠的熔融状况。实验结果表明:当过氧化钠用量为2g时,就可将试样完全溶清,考虑到过氧化钠在马弗炉里反应剧烈导致的溢出损失,因此实验选择3g过氧化钠为宜,即熔剂用量是样品量的20倍,与文献[15]的结论是一致的。

2.2.3 熔融温度的选择

熔融温度直接影响着样品的分解率。温度过低,样品分解率低;温度过高,加大熔剂对坩埚的腐蚀性。实验将0.15g高硫铝土矿与3g过氧化钠分别在600℃、650℃、700℃和750℃下熔融,考察不同的熔融温度对结果的影响。实验结果表明:在600℃、650℃、700℃和750℃温度下熔融,测定结果差异不大,考虑到温度大于700℃时过氧化钠对坩埚腐蚀较为严重^[16],因此实验选择熔融温度700℃为宜。

2.2.4 熔融时间的选择

熔融时间也是影响样品分析结果准确性的重要 因素。熔融时间过短,样品分解不彻底;熔融时间过 长,样品挥发损失较多。实验将 0.15 g 高硫铝土矿 与 3 g 过氧化钠在 700℃温度下分别熔融 10 min、 15 min和 20 min,考察不同的熔融时间对硫测定结 果的影响。实验结果表明:在 700℃温度下熔融 10 min和 15 min 时,测定结果差异不大,而熔融 20 min 时间稍久,已将铝土矿蒸至浆状。因此,实验选 择熔融时间为 10 min。

2.3 基体及共存元素的干扰

由于高硫铝土矿溶液中含有大量的铝和钠,为 了考察基体对硫测定的影响,设计了铝和钠对硫测 定的干扰试验。即配制 0、15、20、25、30 μg/mL 的 铝基体溶液于5 支 100 mL 容量瓶内,在每个容量瓶 内均加入 0.10 mL 硫标准溶液,蒸馏水定容,摇匀, 即硫浓度为 1 μg/mL,再用 ICP – OES 测定溶液中 硫的浓度,结果见图 1。从图 1 可以看出,铝基体溶



图 1 不同浓度的铝对 1 µg/mL 硫测定的影响

Fig. 1 Effect of different concentrations of aluminum on 1 $\mu g/mL$ sulfur

液中硫的测定浓度均比不含铝基体溶液中硫的测定 浓度高,且硫的测定浓度随铝基体浓度的增大而减 小,说明高硫铝土矿溶液中大量的铝基体对硫的测 定有一定的干扰。

用同样的方法考察了 0、600、650、700、750 μg/mL的钠基体对1 μg/mL 硫测定的影响,其变化 趋势与铝基体对硫测定的影响趋势相类似,说明熔 剂中大量的钠基体对硫的测定也有一定的干扰。

高硫铝土矿中还含有一定量的铁、钙、硅和钛, 由于待测液是经过分取而得,铁的含量在2.5 μg/mL以下,钙、硅和钛的含量在1.5 μg/mL以下, 这些共存元素含量较少,对硫的干扰可以忽略不计。 为保证高硫铝土矿中的硫测定结果的准确性,本实 验采用基体匹配法绘制校准曲线,即保持系列标准 溶液中的基体与待测液中的铝和钠基体较一致的方 法来降低基体干扰。

2.4 分析技术指标

2.4.1 校准曲线、线性范围、检出限和定量限

依次对 1.4 节标准溶液中的硫进行测定,得出 硫的浓度与其发射强度的对应关系,其校准曲线的 线性回归方程为 y = 42.19x + 39.83,相关系数 $R^2 = 0.9999$;标准溶液中硫的浓度在 0~5 μg/mL 范围内,其浓度与发射强度有良好的线性关系,即高 硫铝土矿中硫的含量 $\leq 8\%$;重复测定空白溶液 11 次,取3倍标准偏差所对应的浓度值为元素的检出 限,其检出限为 0.025 μg/mL,以5倍检出限为定量 限,其定量限为 0.12 μg/mL。

2.4.2 短期稳定性、长期稳定性和方法精密度

由于硫的发射谱线在紫外区,测试前需用氩气 驱气4~6h,如果驱气不充分,测试结果偏低。按实 验方法对硫含量为1%水平的高硫铝土矿待测溶液 重复测定10次,其结果的相对标准偏差 RSD₁ = 0.78%即为短期稳定性;对同一高硫铝土矿待测溶 液每隔10 min 测定1次,连续测定6次,其结果的 相对标准偏差 RSD₂ = 2.65%即为长期稳定性;同时 称取6份同一高硫铝土矿样品进行测定,其结果的 相对标准偏差 RSD₃ = 3.94%即为方法的精密度。 用同样方法考察硫含量为0.5%和2%水平的高硫 铝土矿样品,上述结果均在合理范围内(RSD <5%),说明该方法具有一定的稳定性,可以满足 测试的需求。

3 结论

应用 ICP - OES 测定矿物结构复杂、稳定的基体样品中的高含量硫,由于硫的氧化不充分,也不能与其他元素进行同时测定,分析效率低。本文采用过氧化钠熔融、热水浸取和盐酸酸化提取高硫铝土矿中的硫,解决了常规酸溶法和碱熔法无法完全氧化硫而导致硫含量测定结果偏低的问题。该方法溶样彻底,无样品损失,采用基体匹配法绘制校准曲线,消除了基体铝和钠对硫测定的光谱干扰,实现了ICP - OES 法对高硫铝土矿中硫元素的准确、快速测定,为今后实现一次溶样同时测定铝土矿中的硫及铁、硅、钛、钙、镁等元素奠定了基础。

由于目前没有高硫铝土矿标准样品,无法与标 准物质进行结果比对,只能使用燃烧碘量法或红外 吸收法等其他方法确认结果的再现性;另外电感耦 合等离子体发射光谱仪的稳定性也是实验中重要的 方面,真空光室和液氩的配备可以有效避免硫测定 的不稳定性,对于这两点将在今后的实验中得到 解决。

4 参考文献

[1] 杨权平,吕鲜翠.高硫铝土矿生产冶金级氧化铝的工

业实践[J]. 轻金属,2012(7):10-12.

Yang Q P, Lü X C. The industrial practice of producing metallurgical grade alumina from high sulfur bauxite [J]. Light Metals, 2012(7):10 – 12.

- Hu X L, Chen W M, Xie Q L. Sulfur phase and sulfur removal in high sulfur-containing bauxite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011,21(7):1641-1647.
- [3] 付世伟. 贵州高硫铝土矿开发利用前景分析[J]. 矿产 勘查,2011,2(2):159-164.
 Fu S W. Prospection analysis of development of highsulfur bauxite of Guizhou[J]. Mineral Exploration,2011, 2(2):159-164.
- [4] Yin J G, Han M R, Yang W Q, et al. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite with low-median grade in Chongqing, China [M]. Light Metals, 2015:11 - 14. DOI:10.1002/9781119093435. ch2.
- [5] Ge L, Gong X Z, Wang Z, et al. Sulfur removal from bauxite water slurry (BWS) electrolysis intensified by ultrasonic[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 26(9): 142 - 148.
- [6] Liu Z W, Li W X, Ma W H, et al. Research on digestion behavior of sulfur in high-sulfur bauxite [M]. Light Metals, 2015:39 - 43. DOI: 10.1002/9781119093435. ch7.
- [7] 胡小莲. 高硫铝土矿中硫在溶出过程中的行为及除硫 工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2011:16-20.
 Hu X L. Study on the behavior of sulfur during the digestion process of high sulfur-containing bauxite and on the process of sulfur removal [D]. Changsha: Central South University,2011:16-20.
- [8] 唐华应,方艳,刘惠丽.电感耦合等离子体原子发射光
 谱法测定钒铁中硫含量[J].冶金分析,2013,33(9):
 70-72.

Tang H Y, Fang Y, Liu H L. Determination of sulfur in ferrovanadium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(9):70-72.

[9] 苏凌云.低温逆王水溶样 - 电感耦合等离子体原子发 射光谱法测定铁矿中硫和磷[J].冶金分析,2014,34 (11):69-72.

Su L Y. Determination of sulfur and phosphorus in iron ore by inductively coupled plasma atomic spectrometry after sample dissolution with inverse aqua reqia in low temperature[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11): 69 – 72.

[10] 薛静,李清昌.电感耦合等离子体发射光谱法测定矿 物中的常量硫[J].有色矿冶,2013,29(3):95-97. Xue J, Li Q C. Determination of constant sulfur in mineral by ICP-AES [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2013, 29(3):95 – 97.

[11] 杜米芳,任红灿,岑治宝,等. 微波消解-电感耦合等 离子体发射光谱法同时测定白云石中铁铝钙镁钾钠 硫[J]. 岩矿测试,2006,25(3):276-278.

Du M F, Ren H C, Cen Z B, et al. Simultaneous determination of Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, S in dolomite samples by ICP-AES with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis,2006,25(3):276-278.

[12] 陈广志,苏明跃,王昊云. 微波消解 - 电感耦合等离
 子体发射光谱法测定煤中磷[J]. 岩矿测试,2011,30
 (4):477-480.

Chen G Z, Su M Y, Wang H Y. Determination of phosphorus in coal samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 477 - 480.

[13] 年季强,顾锋,朱春要,等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中硅铁镁钾钠磷硫
 [J]. 冶金分析,2015,35(4):39-43.

Nian J Q, Gu F, Zhu C Y, et al. Determination of silicon, ferric, magnesium, potassium, sodium, phosphorus and sulphur in fluorite by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(4):39-43.

- [14] 王琰,孙洛新,张帆,等. 电感耦合等离子体发射光谱 法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛[J]. 岩矿测试, 2013,32(5):719-723.
 Wang Y, Sun L X, Zhang F, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in bauxite by inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):719-723.
- [15] 金献忠,谢健梅,梁帆,等.碱熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铬矿石中铬铝铁镁硅[J]. 治金分析,2010,30(1):29-33.
 Jin X Z, Xie J M, Liang F, et al. Determination of chromium, aluminum, iron, magnesium and silicon in chromium ore by alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2010,30(1):29-33.
- [16] 高小飞,倪文山,姚明星,等. 电感耦合等离子体原子 发射光谱法测定黑钨精矿中痕量硫磷[J]. 冶金分 析,2012,32(6):30-33.

Gao X F, Ni W S, Yao M X, et al. Determination of trace sulfur and phosphorus in wolframite concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(6): 30 – 33.

Determination of Sulfur in High-sulfur Bauxite by Alkali Fusion-Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

HU Xuan, SHI Lei, ZHANG Wei-hua

(China National Quality Supervision and Inspection Center for Light Metal, Zhengzhou 450041, China)

Highlights

- Sodium peroxide can oxidize all the low valences of sulfur to the highest valence of +6.
- Sodium peroxide-alkali fusion method has an advantage of no any loss of sample.
- · Matrix matching method can compensate spectral interferences of aluminum and sodium on sulfur.

Abstract: When Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) is used to analyze the sulfur content of high-sulfur ($S \leq 8\%$) bauxite, commonly used acid dissolving and alkali fusion methods cannot oxidize sulfur completely, leading to a false (lower) result of sulfur due to multiple valences of sulfur (-2, +4, +6). In this study, high-sulfur bauxite samples were fused with sodium hydroxide and leached out by hot water and hydrochloric



acid, and the calibration curve was plotted through a matrix matching method to compensate for the spectral interferences of aluminum and sodium on sulfur. S182.034 nm (184 nm) was selected as the analytical line, and sulfur was analyzed by ICP-OES. Results show that sulfur in high-sulfur bauxite samples is completely oxidized with 3 g sodium peroxide at 700°C for 10 min. The linear correlation coefficient of the calibration curve was 0.9999, the detection limit was 0.025 μ g/mL, and the relative standard deviation (RSD, n = 6) was less than 5%. Compared with the results of carbon sulfur analysis, there are no significant differences between the two methods. This method has the advantage of completely decomposing the samples without any loss, which will lay the foundations for the simultaneous determination of sulfur and other elements in high-sulfur bauxite by ICP-OES.

Key words: bauxite; sulfur; sodium peroxide fusion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry