doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2018.03.006

高频燃烧-红外吸收光谱法同时测定铬矿石中碳和硫含量

吕新明1 孙振泽2 王 东1 许海瑞1 陈 伟1

（1阿拉山口出入境检验检疫局，阿拉山口新疆 833418；2石河子大学化学化工学院，石河子 新疆 832003）

摘要 建立了高频红外碳硫仪测定铬矿中的碳和硫含量的方法，确定了测定时助熔剂种类、配比及加入量的选择，采用有证标准物质制定方法的工作曲线，方法的检出限C 0.0020%、S 0.00012%，方法的加标回收率C 98%~100%、S 99%~107%，测定值的相对标准偏差C小于1.5%、S小于2.1%，方法用于铬矿硫含量的测定结果与现有的国家标准方法(GB/T 24224—2009)测定值一致。填补无铬矿中C测定方法的空白。

关键词 高频燃烧-红外吸收法；铬矿；碳；硫

**中图分类号**：O657.31；TH744.11 **文献标志码**：A **文章编号:2095-1035(2018)03-0000-00**

Simultaneous Determination of Carbon and Sulfur in Chromium Ores by High Frequency Combustion-Infrared Absorption Spectrometry

LV Xinming1,SUN Zhenze2,WANG Dong1,XU Hairui1,CHEN Wei1

*1.Alashankou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau,Alashankou, Xinjiang 833418,China*

*2.Chemical Engineering College of Shihezi University,Shihezi,Xinjiang 832003,China*

Abstract:Amethod for Carbon and Sulfur determination in chromium ores by high-frequency infrared carbon-sulfur analyzer is proposed. The selection of the type, ratio, and amount of flux for the determination is discussed.Using the test curve of the standard substance formulation method: detection limits of 0.0020% C, and 0.00012% S were achieved with recoveries of C 98%—100%, and S99%—107%. The relative standard deviation is less than 1.5% for C, and2.1% for S.The determination results of chromium ore sulfur content are consistent with the existing national standard method (GB/T 24224—2009).Carbon element can fill the gaps in the chromium-free ores in themine.

Keywords:High-frequency combustion-infrared absorption spectrometry;chrome ore;carbon;sulfur.

**前言**

铬矿也称铬铁矿，铬矿作为重要的战略资源，主要应用于冶金工业、化学工业和耐火材料领域。随着我国工业化、现代化建设步伐的加快，我国成为最大的铬资源消费国。铬矿是中国短缺的资源，我国使用的铬矿主要依靠进口,已成为对外依存度大的战略资源之一[1-2]。碳和硫元素含量较多时，不但影响矿物质的冶炼，同时碳氧化物和二氧化硫气体排入大气对环境产生破坏性影响。因此铬矿中碳和硫的测定具有重要意义。

铬矿中硫元素含量的高低是铬矿品质优劣的一个重要指标，硫含量偏高，会直接导致下游产品硫含量高，对产品性能造成不利影响，目前国家标准(GB/T 24224—2009)分别采用燃烧-中和滴定法、燃烧-碘酸钾滴定法和燃烧红外吸收法测定铬矿石中硫含量[3]，王恒等[4]建立高硫含量测定方法的范围小于0.04%。而对于铬矿石中碳含量的测定没有国家标准。

高频红外碳硫仪具有无需消解处理、测试成本低和碳硫元素同时测定等优点，因此得到广泛应用。本文针对测定过程中助熔剂种类和配比的选择，对检测条件进行确认等研究，建立快速高效、数据准确的分析方法，实现了碳和硫元素的同时测定[5-7]。

1 实验部分

1.1实验仪器与试剂

EMIA-320高频红外碳硫仪(日本HORIBA公司)；XS64分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)；专用陶瓷坩埚(湖南醴陵金利坩埚厂)。

纯铁助熔剂(L型，醴陵市金利坩埚厂研制，*ω*S＜0.0005%，*ω*C＜0.0005%)；纯钨助熔剂(钢研纳克检测技术有限公司，*ω*S＜0.0005%，*ω*C＜0.0008%)、锡粒助熔剂(L型，醴陵市金利坩埚厂研制，*ω*S＜0.0003%，*ω*C＜0.0008%)；铬矿有证标准物质GBW07819(*ω*C=0.1254%、*ω*S=0.024%)、GBW07820(*ω*C=0.3272%、*ω*S=0.076%)和GBW07821(*ω*C=0.038%、*ω*S=0.005%)。

1.2实验方法

**1.2.1样品测定**

称取0.2g(精确至0.000 1 g)试样(试样过0.074 μm，在105 ℃烘2h)，置于烧过并铺有0.4 g纯铁助熔剂和0.25 g锡的坩埚(在马弗炉1 000 ℃烘2 h)中，覆盖1.2 g 钨粒。

**1.2.2仪器测定条件**

由于不同仪器的参数设置有差异性，仪器条件的可选择性有限且对检测影响较小，在本次研究中结合样品的实际情况，设定实验主要参数见表1。

表1仪器分析条件

Table 1 Instrument analysis conditions

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 仪器条件 | 设定值 | 仪器条件 | 设定值 |
| 吹扫时间/s | 10 | 碳分析时间/s | 70 |
| 延迟时间/s | 5 | 硫分析时间/s | 70 |
| 氧气流量/(L/min-1) | 3 | 比较器水平/% | 1.0 |
| 动力气压力/Mpa | 0.28 | 积分延时/s | 10 |

1.3校准曲线的建立

标准系列由空白点和铬矿国家标准物质GBW07819(*ω*C=0.1254%、*ω*S=0.024%)、GBW07820(*ω*C=0.3272%、*ω*S=0.076%)和GBW07821(*ω*C=0.038%、*ω*S=0.005%)组合而成。按照表2取样，置于烧过并铺有0.4g纯铁助熔剂和0.25g锡的坩埚中，再覆盖1.2 g钨粒。

表2 标准曲线的建立

Table 2 Establishment of standard curve

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 标准编号 | 称样量/g | 碳含量/% | 硫含量/% |
| 空白 | 0.0000 | 0.00 | 0.00 |
| *S*1(GBW07819) | 0.2000 | 0.1254 | 0.024 |
| *S*2(GBW07820) | 0.2000 | 0.3272 | 0.076 |
| *S*3(GBW07821) | 0.2000 | 0.038 0 | 0.005 |

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，且使用相同基体的标准物质可以提高检测的准确性。

2结果与讨论

**2.1助熔剂种类的选择**

主要是根据样品熔融情况的好坏以及对标准样品的测定值来决定的，用标准样品分别加入纯铁、钨、锡组合作为助熔剂，相同的条件进行测定，结果见表3。

表3助熔剂种类的选择

Table 3 Choice of flux type

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入种类 | C/% | S/% | 燃烧情况 |
| Fe+Wu | 0.3341 | 0.0724 | 熔融好，易飞溅，有小坑 |
| Fe+Sn | 0.3279 | 0.0569 | 熔融不好，多粉尘，表面有明显凹凸 |
| Wu+Sn | 0.3340 | 0.0655 | 熔融不好，多粉尘，有小坑 |
| Fe+Wu+Sn | 0.3384 | 0.0766 | 熔融较好，表面光滑，无飞溅，极少粉尘 |

由表3可以看出，在纯铁、钨、锡三种组合的情况下，熔融较好，并且测定结果稳定，同时与标准值的一致性较好，所以选用三种助熔剂组合使用。

**2.2助熔剂加入量的选择**

通过分别改变三种助熔剂的加入量，其中铁助熔剂的加入量分别为0.30、0.40、0.50、0.60g，钨助熔剂为0.80、1.00、1.20、1.40g，锡助熔剂为0.15、0.25、0.35、0.45g各四种不同加入量，在相同的条件、程序、操作测量上述标样的碳和硫含量，并计算标准偏差，再观察燃烧后的燃烧情况，结合碳和硫元素测定值的准确度和标准偏差来确定各种助熔剂的加入量。以标准样品GBW07820(*ω*C=0.3272%，*ω*S=0.076 %)为样品，测试结果见表4。

表4助熔剂用量的选择

Table 4 Choice of flux dosage /%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 助熔剂 | 加入量/g | C平均值 | S平均值 | C标准偏差 | S标准偏差 |
| 纯铁 | 0.30 | 0.3264 | 0.0763 | 0.00305 | 0.00058 |
| 0.40 | 0.3285 | 0.0765 | 0.00136 | 0.00021 |
| 0.50 | 0.3327 | 0.0776 | 0.00857 | 0.00097 |
| 0.60 | 0.3275 | 0.0766 | 0.00220 | 0.00074 |
| 纯钨 | 0.80 | 0.3286 | 0.0778 | 0.00653 | 0.00072 |
| 1.00 | 0.3229 | 0.0769 | 0.00811 | 0.00073 |
| 1.20 | 0.3288 | 0.0766 | 0.00150 | 0.00013 |
| 1.40 | 0.3277 | 0.0757 | 0.00608 | 0.00115 |
| 纯锡 | 0.15 | 0.3377 | 0.0761 | 0.01116 | 0.00078 |
| 0.25 | 0.3260 | 0.0759 | 0.00225 | 0.00043 |
| 0.35 | 0.3279 | 0.0766 | 0.00157 | 0.00045 |
| 0.45 | 0.3334 | 0.0771 | 0.01447 | 0.00057 |

从表4可以看出，用0.4 g铁、0.25 g锡、1.2 g钨作为助熔剂时，燃烧效果最佳、测定值最接近标准值且标准偏差较小，所以实验选择助熔剂用量为Fe(0.4 g)+Sn(0.25 g)+W(1.2 g)。

2.3方法检出限

样品的检出限按照3倍空白标准偏差来确定，检测下限为检出限的3倍，检出限及检测下限见表5。

表5检出限和定量限

Table 5 Detection limits and quantitative limits /%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 标准偏差 | 检测下线 | 检出限 |
| C | 0.00065 | 0.006 0 | 0.0020 |
| S | 0.00004 | 0.0004 | 0.00012 |

2.4标准物质验证

实验选取4种标有碳和硫含量的铬矿有证标准物质，按照实验方法进行测定，结果与标准值进行比对(见表6)。

表6 准确度验证

Table 6 Accuracy verification /%

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | C | | S | |
| 标准物质编号 | GBW07819 | GBW07820 | GBW07819 | GBW07820 |
| 测定值 | 0.1237 | 0.3298 | 0.0223 | 0.0762 |
| 标准值 | 0.1254 | 0.3272 | 0.024 0 | 0.076 0 |
| 绝对差值 | 0.0023 | 0.0026 | 0.002 0 | 0.0002 |

国家标准中规定硫含量大于0.015%时，允许误差为0.006%，硫含量的差值均小于国家标准方法的允许差。碳含量的误差与硫含量基本一致。从表6可以看出，方法的准确度较高。

**2.5加标回收实验**

向样品中添加标准物质GBW07819 (*ω*C=0.1254%)，GBW07820 (*ω*S=0.076%)，添加三个不同的水平浓度(添加浓度为样品浓度的0.5、1、1.5倍)，得到加标回收率，加标回收率在要求范围内。数据见表7。

表7碳含量回收率测定

Table 7 Determination of carbon and sulfur content recovery /%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 碳含量加标回收率 | | | | 硫含量加标回收率 | | | |
| 测定总量 | 测定值 | 加标量 | 回收率 | 测定总量 | 测定值 | 加标量 | 回收率 |
| 1# | 0.0170 | 0.0108 | 0.00627 | 98.9 | 0.0101 | 0.00602 | 0.00380 | 107 |
| 0.0230 | 0.0108 | 0.0125 | 97.6 | 0.0140 | 0.00602 | 0.00760 | 105 |
| 0.0296 | 0.0108 | 0.0188 | 100 | 0.0175 | 0.00602 | 0.0114 | 101 |
| 2# | 0.998 | 0.653 | 0.348 | 99.1 | 0.0298 | 0.0192 | 0.0104 | 102 |
| 1.344 | 0.653 | 0.696 | 99.3 | 0.0407 | 0.0192 | 0.0209 | 103 |
| 1.675 | 0.653 | 1.044 | 97.9 | 0.0500 | 0.0192 | 0.0313 | 98.4 |

由表7结果表明,所测元素加标回收率在97.6%~107%，均在合理的范围之内，结果满意。

**2.6方法重复性验证**

实验室采集各种元素不同浓度的2个样品，按照实验方法进行处理后，对样品进行6次测定，通过计算相对标准偏差，验证方法的重复性，见表8。

表8 重复性验证

Table 8 Repetitive verification /%

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | C | | S | |
| 1# | 2# | 1# | 2# |
| 测定值 | 0.0122 0.0121 0.0119 0.0126 0.0124 0.0120 | 0.333 0.337 0.333 0.329 0.331 0.334 | 0.0398 0.0406 0.0404 0.0403 0.0406 0.0400 | 2.561 2.549 2.515 2.576 2.504 2.520 |
| 平均值 | 0.012 | 0.333 | 0.040 | 2.54 |
| 标准偏差 | 0.00024 | 0.00263 | 0.000297 | 0.02597 |
| 相对标准偏差 | 2.0 | 0.77 | 0.86 | 1.1 |

结果表明，相对标准偏差在0.77%~2.0%，证明方法的重现性较好。

3 结论

采用纯铁、纯钨、纯锡作为混合助熔剂在坩埚中熔融，用红外吸收池吸收同时测定碳和硫元素，具有检测效率高(碳和硫同时测定)，方法检出限低(最低检出限达到2.2 µg/g)，检测周期短及方法应用范围广等优点。

填补了国内关于铬矿及其精矿检测的空白，为测定铬矿中碳含量提供依据，同时为研究铬矿中碳含量在冶炼过程中和大气环境的影响奠定了基础。

参考文献

[1]曾祥婷,元春华,许虹,等.世界铬矿开发现状及投资建议[J].中国矿业(ChinaMiningMagazine),2015,24(8):16-22.

[2]秦立俊,乔柱,石慧,王恒,徐师,刘亚军.高温热水解-离子色谱法测定铬矿中氟含量[J].中国无机分析化学*(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry)*,2017,7(2):6-9.

[3]全国生铁及铁合金标准化技术委员会.GB/T24224-2009 铬矿石 硫含量的测定 燃烧-中和滴定法、燃烧-碘酸钾滴定法和燃烧-红外线吸收法[S].北京;中国标准出版社,2009.

[4]王恒,夏新媛,乔柱,等.高频燃烧-红外吸收法测定铬矿中高硫含量[J].铁合金*(Ferro-alloys)*，2016,54（3）:39-42.

[5]徐本平.红外吸收光谱法测定钒铝合金中的碳和硫[J].中国无机分析化学*(ChineseJournalof InorganicAnalyticalChemistry)*,2013,3(2):66-70.

[6]王隽,邓军华,王伟,等.红外吸收法测定铝锰铁中碳和硫[J].铁合金*(Ferro-alloys)*,2013,44(4):40-42.

[7]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]. 冶金分析*(Metallurgical Analysis)*, 2017,37(9):33-38.

收稿日期：2017-11-07 修回日期：2018-01-20

作者简介：吕新明，男，高级工程师/硕士生导师，主要从事矿产品、化工品检测与研究。E-mail:ciqlxm@163.com