

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.009

# 全自动红外吸收光谱法测定硫化矿矿石中全硫量

李杰阳

(云南锡业股份有限公司 卡房分公司, 云南 个旧 661000)

**摘要** 近年来,随着全自动红外测硫仪的快速发展,仪器性能的升级优化,加之对固体矿物质种类和高硫含量检测技术有了新的技术突破。因此将全自动红外测硫仪应用于硫化矿矿石中全硫量的测定,采用国家硫矿石标准样品中不同段的硫含量(标准值),建立标准工作曲线,再结合实际样品校正该曲线,建立了一种用全自动红外吸收光谱法测定硫化矿矿石中全硫量的检测方法。方法的主要特点是包括样品称量在内的整个测试过程由计算机控制自动完成,自动化程度极高,分析时间短,结果准确、可靠。选取当地不同矿物特性的 8 个样品,测定的相对标准偏差  $RSD(n=11)$  均小于 2.5%,样品加标回收率为 86.2%~117%,与化学法(空气或氧气燃烧-碘量法)测定结果对照,测定结果都在允许误差范围内,完全能够满足日常硫化矿矿石中全硫含量的检测要求。

**关键词** WS-S808 全自动红外吸收光谱法;硫化矿;全硫量

中图分类号:O657.33;TH744.12

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0040-05

## Automatic Infrared Absorption Spectrometry for Determination of Total Sulfur in Sulfide Ore

LI Jieyang

(Kafang Branch of Yunnan Tin Co., Ltd., Gejiu, Yunnan 661000, China)

**Abstract** In recent years, with the rapid development of automatic infrared sulfur detector, the upgrading and optimization of instrument performance, coupled with the solid mineral species and high sulfur content detection technology has a new technical breakthrough. Based on the standard working curve of different sections of the national standard sample of sulfur ore, a method of measuring the total sulfur content of sulfide ore by automatic infrared absorption spectroscopy has been established. The main feature of the method is that the whole test process including sample weighing is automatically completed by computer control, with high degree of automation, short analysis time, accurate and reliable results. The relative standard deviation  $RSD(n=11)$  tested by this method were all less than 2.5%, the recovery of sample addition was 86.2%—117%, compared with the results of chemical method (Combustion of Air or Oxygen-Iodimetry), the analysis results were all within the allowable error range and could fully meet the detection requirements of total sulfur content in sulphide ore.

**Keywords** WS-S808 full automatic infrared absorption spectrometry; sulfide ore; total sulfur content

收稿日期:2020-06-07 修回日期:2020-07-19

作者简介:李杰阳,男,工程师,主要从事矿石分析研究。E-mail:lijieyang18@qq.com

引用格式: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 Jieyang. Automatic Infrared Absorption Spectrometry for Determination of Total Sulfur in Sulfide Ore[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 40-44.

## 前言

结合云南个旧某有色金属矿采选单位的实际矿物特性,大致可分为入选原矿和金属矿产品两大类型的硫化矿,既有锡铜原矿、单铜原矿、多金属钨铜原矿,也有硫精矿、硫铁矿、锡粗精矿、铜精矿,共计 7 种。其中,硫精矿、硫铁矿以含硫含铁为主,矿物组成较简单、干扰元素少且含量低,是重要的化学矿物原料,系化工部 100 种重要化工产品之一,最重要的工业用途是制造硫酸;多金属钨铜原矿及其金属产品之一的钨精矿,主成分不一,但性质结构简单,其含全硫量低;而其余锡铜原矿、单铜原矿、锡粗精矿、铜精矿,主成分不一,性质结构较复杂、干扰元素多且含量不低,含硫量跨度大。矿石中的硫离子在一定湿度的空气中极易受潮,硫的价态极易与氧离子等结合形成新的化合态,存在变价风险,特别是高硫量的样品较明显,尤其是硫铁矿、硫精矿,原因是此类型矿石中硫主要以  $\text{FeS}_2$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  形态存在。所以,在取好样品后,要严格按照试样要求及时进行加工制样和化验分析工作,才能得到硫化矿矿石中硫的准确含量结果<sup>[1]</sup>。

国家标准方法中的空气燃烧-碘量法<sup>[2-3]</sup>属于化学分析方法,存有较高操作风险(烫伤),电耗大,工效低下,以及对各项基本工作要求严格,操作条件较苛刻,结果稳定性差等缺陷,已不再适应现代的工业生产需要。WS-S808 全自动红外测硫仪,具有分析测速快、各项操作简单、风险低、结果稳定性好、准确率高、自动化程度高等优点,已在煤炭、化工、石油、铁矿石等行业应用比较成熟,目前在有色金属矿业上的应用未见报道<sup>[2-7]</sup>。因此,本文对 WS-S808 全自动红外测硫仪分析硫化矿矿石中全硫量的检测方法进行了实验研究,结果表明,该方法在 1 250 ℃ 中熔解试样,不用任何助燃剂下,就能实现硫化矿矿石中硫的充分燃烧,自动测定出检测结果,完全能够满足某单位硫化矿样品中全硫含量的检测要求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器、试剂及材料

WS-S808 全自动红外测硫仪(长沙远光瑞翔科技有限公司),吹气流量 1.0~1.2 L/min,抽气流量 2.0 L/min,气封流量 2.0~2.5 L/min;分析天平(梅特勒-托利多仪器公司);无油空气压缩机;无水高氯酸镁(AR171,粒状);专属坩埚;变色硅胶(AR,粒状);高温棉;硫酸铅(AR)。

### 1.2 主要样品

铜精矿标准样品 ZBK 338、ZBK 340,硫精矿标准样品 ZBK 312A、ZBK 327(山东济南众标科技有限公司);铜精矿 YSS021-2004、硫精矿(云南锡业研究院公司);当地产的管理样品及种类不一的若干个试样。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 分析试样的处理

一般来说,分析试样的最小质量与试样中最大颗粒的直径成正比,而试样最后的细度应便于熔样,越细越好,但考虑在试样处理上所花费的成本,以选用能达到预期准确度的最节约的采样量为原则<sup>[8]</sup>。因此,在确保样品总质量,试样研磨至通过 0.075 mm 的细筛即可,即样品粒度应不大于 0.075 mm,并在 100~105 ℃ 烘 2 h 后置于干燥器中,冷至室温,才能确保最终分析结果的准确性。

#### 1.3.2 样品测定

仪器(天平)至少预热 15 min,最好是 30 min 后在室温下开始称量(若使用内置天平操作,设置为开始测试后再升温,避免称量误差)。通常,样重在 0.100 0~0.120 0 g 为佳。

内置天平操作:在测试界面中点击“添加试样”,输入试样总数量(包括废样)和起始坩埚位置,然后在对应孔位放好空坩埚,单击“称空坩埚”,接着输入所有样品信息(样品名称和样品重量),等所有空坩埚称完后再单击“称样重”,并根据屏幕提示依次放入待测的样品,所有样品放完后再单击“开始测试”,程序将自动加温到 1 250 ℃ 后自动分析所有试样。

外置天平操作:在测试界面中点击“添加试样”,输入试样总数量(包括废样)和起始坩埚位置,然后在对应孔位放好已载有试样的坩埚(在其他天平上称好样重),接着输入所有样品信息(样品名称和样品重量),所有样品放完后再单击“开始测试”,程序将自动加温到 1 250 ℃ 后自动分析所有试样。

测试结束,试样分析结果自动显示并存储,点击“退出测试窗口”,30 min 后关闭软件界面窗口(确保降至 600 ℃ 及以下,降低仪器的热损耗率),关闭计算机主机,显示器,再关闭仪器主机电源开关,最后关闭总电源。

若中途希望停止本次测试或插入试样,可以点击“停止测试”按钮。点击“停止测试”按钮后并不会停止控温,只有在退出测试窗口后才会停止控温。但是在所有试样测试完成后,会根据系统设置,在等待一段时间后自动降温到 600 ℃,降温后需要点击“开始测试”按钮才会再次升温到目标温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 称样量的选择

称样量的多少要看样品是否充分燃烧、转化和红外测硫仪中红外池的长度。称样量过少,误差增大;而称样量过多,硫燃烧可能不充分,影响测试结果的准确性。按 0.030 0、0.050 0、0.080 0、0.100 0、0.120 0、0.150 0、0.180 0、0.200 0 g 8 种称样量,分别对某单位 7 种类型的硫化矿样品测定后,结果表明:称样量在 0.100 0~0.150 0 g 内测试结果最好,分析时间合理,称样量越重时,越有扫尾现象,其耗时加长,故实验称样量选择 0.100 0~0.120 0 g。

### 2.2 熔样温度的选择

硫化矿矿石中硫充分燃烧的理想温度是 1 250~1 300 °C,要保证空气流量适宜,并让试样平铺满坩埚

内,以确保燃烧充分。原因是温度太低,试样熔解不好,二氧化硫气体析出不完全,转化率低,空气流过快过慢、过大过小都会影响吸收效果,特别是高硫量吸收不完全,使分析结果严重偏低。考虑高温下对仪器内部结构的热侵蚀作用,通过 6 个标准样品进行实验后,结果表明:分析试样 1 250 °C 的高温下,在空气流中燃烧分解,不用任何助燃剂,就能达到硫化矿矿石中硫的充分燃烧。

### 2.3 标准物质验证

选取 6 种标有硫量的有证标准物质,分别用新、旧专属坩埚,按分析步骤进行测定,测定结果与标准值进行比对,见表 1。

结果表明:分析结果都在国家标准允许误差范围内,准确率较高。专属坩埚在完好清洁下,可反复多次使用。

表 1 准确度验证

Table 1 Accuracy verification

/%

项目		铜精矿	铜精矿	硫精矿	硫精矿	铜精矿	硫精矿
		ZBK 338	ZBK 340	ZBK 312A	ZBK 327	YSS021-2004	
测定值	新坩埚	22.81	24.03	28.19	30.14	1.03	37.25
	旧坩埚	22.96	23.91	28.37	30.07	1.05	37.06
标准值		22.87	23.92	28.40	29.95	1.04	37.21
绝对误差	新坩埚	-0.06	0.11	-0.21	0.19	-0.01	0.04
	旧坩埚	0.09	-0.01	-0.03	0.12	0.01	-0.15
国标允许误差		0.40	0.40	0.40	0.40	0.10	0.45

### 2.4 硫化矿矿石中硫的稳定性考察

硫在自然界中的常见化合价有-2、0、+4、+6 价,有时也会存在-1 价,如二硫化亚铁,化学式  $\text{FeS}_2$ ,稳定性最好的是+6 价,属于较活泼非金属单质。硫的化合价以-1 价存在时,在一定湿度的空气中极不稳定(极易受潮),硫的价态极易与氧离子等结合形成新的化合态。通过抽取一定时间内当地实际样品(绝大多数是硫铁矿和硫精矿),分别按全自动红外吸收光谱法和化学法(空气燃烧-碘量法)进行测定,结果见表 2。

表 2 中,样品编号以年月日及序号表示,如编号为 19.05.07.001 是 2019 年 5 月 7 日 001 号分析样品,实验日期为 2020 年 4 月 25 日。根据实验可知,某单位 7 种类型的硫化矿样品中硫的含量,最低的是多金属钨铜原矿,  $w_S \leq 5.00\%$ ; 低中含量的是锡铜原矿、单铜原矿和锡粗精矿,  $3.00\% \leq w_S \leq 20.00\%$ ; 中高含量的是硫精矿、硫铁矿、铜精矿,  $20.00\% \leq w_S \leq 40.00\%$ 。结果表明,硫化矿矿石中硫离子确实存在变价风险,特别是高含量硫的样品较明显。所以,在取好样品后,要严格按照试样要求,及时进行加工制样和测定,并对制备好的样品放入烘箱中,在 100~105 °C

烘 2 h 后置于干燥器中,冷至室温,方能进行分析。

表 2 硫的测定结果

Table 2 Analysis results of sulfur

/%

样品编号	全自动红外吸收光谱法测定			化学法测定
	不烘	在 50 °C 烘 2 h	100 °C 烘 2 h	
19.05.07.001, 硫铁矿	35.29	36.10	36.20	36.73
19.05.07.002, 硫精矿	34.36	35.31	35.35	35.72
19.05.07.003, 硫铁矿	35.20	36.06	36.48	36.89
19.05.07.004, 硫精矿	31.13	32.12	31.92	32.66
19.11.04.005, 硫精矿	28.64	30.13	30.62	31.01
19.08.14.006, 硫精矿	32.25	33.54	33.61	34.02
19.11.05.007, 硫铁矿	35.20	36.41	36.36	36.56
20.04.17.008, 硫精矿	31.22	31.16	31.29	31.40
20.04.17.009, 硫精矿	31.17	31.21	31.46	31.13
20.04.17.010, 硫铁矿	36.77	36.82	37.37	37.32
20.04.17.011, 硫铁矿	36.81	36.71	37.02	36.75
20.04.15.012, 硫铁矿	37.60	37.77	38.00	38.14
20.04.03.013, 硫铁矿	37.76	38.31	38.29	38.07
20.03.18.014, 硫铁矿	35.22	35.14	35.20	35.51
20.04.02.015, 铜精矿	28.21	28.48	28.98	28.79
20.04.13.016, 铜精矿	33.93	34.03	34.40	34.09
20.04.10.017, 锡粗精矿	16.18	16.43	16.51	16.38
20.03.18.018, 锡粗精矿	16.29	16.69	16.65	16.59
20.04.14.019, 锡铜原矿	14.36	14.48	14.58	14.39
20.04.14.020, 单铜原矿 1#	11.08	10.97	11.00	10.96
20.04.14.021, 单铜原矿 2#	4.20	4.33	4.42	4.37
20.04.14.022, 多金属钨铜原矿	1.47	1.51	1.39	1.48

2.5 精密度实验

按某单位 7 种类型的硫化矿样品,选取 8 个不

同硫含量的试样,按实验方法进行测定,每个试样独立测定 11 次,结果见表 3。

表 3 精密度验证  
Table 3 Precision Verification(n=11)

样品	测定值硫的百分含量												平均值	标准偏差	相对标准偏差 /%
锡铜原矿	13.91	13.91	13.89	13.87	13.89	13.85	13.95	13.97	13.81	13.93	13.85	13.89	0.047 2	0.34	
单铜原矿 1#	3.77	3.77	3.81	3.83	3.79	3.87	3.77	3.81	3.79	3.87	3.79	3.81	0.053 1	1.4	
单铜原矿 2#	10.35	10.41	10.45	10.41	10.39	10.37	10.49	10.45	10.47	10.49	10.41	10.43	0.149 7	1.4	
多金属钨铜原矿	0.94	0.92	0.92	0.89	0.92	0.91	0.94	0.92	0.89	0.92	0.92	0.92	0.019 7	2.1	
锡粗精矿	16.60	16.82	16.86	16.68	16.72	16.80	16.76	16.60	16.60	16.58	16.78	16.71	0.116 3	0.70	
铜精矿	27.85	27.78	27.82	27.79	27.75	27.70	27.67	27.84	27.79	27.77	27.83	27.78	0.056 8	0.20	
硫精矿	29.29	29.23	29.27	29.11	29.25	29.03	29.09	29.23	29.19	29.25	29.07	29.18	0.090 9	0.31	
硫铁矿	35.42	35.52	35.84	35.72	35.80	35.72	35.80	35.56	35.44	35.83	35.46	35.65	0.220 4	0.62	

从表 3 中可看出,方法的相对标准偏差 RSD(n=11)均小于 2.5%,能满足日常硫化矿中硫的检测要求。

2.6 加标回收实验

在上述 8 个不同硫含量的试样中加入 0.5~2.6 倍的硫量(硫酸铅,ω<sub>S</sub>=10.34%),按实验方法

进行测定,结果见表 4。

从表 4 中可看出,样品加标回收率为 86.2%~117%,能满足日常硫的检测要求。在制作标准工作曲线时,寻找不到锡粗精矿和铜精矿组成成分与实际样品相近的硫矿石标准样品。

表 4 加标回收实验  
Table 4 Standard addition recovery experiment

样品	分析样重/mg		试样中硫量/mg	硫加入量/mg	测得硫量/mg	回收硫量/mg	回收率/%
	试样重	硫酸铅重					
锡铜原矿	54.6	52.4	7.58	5.42	12.78	5.20	95.9
	52.5	58.7	7.29	6.07	13.24	5.95	98.0
单铜原矿 1#	85.1	22.2	3.23	2.30	5.50	2.27	98.7
	67.2	42.4	2.55	4.38	6.71	4.16	95.0
	54.8	52.7	2.08	5.45	7.36	5.28	96.9
单铜原矿 2#	51.8	54.9	5.36	5.68	10.73	5.37	94.5
	51.0	61.6	5.27	6.37	11.41	6.14	96.4
多金属钨铜原矿	95.2	11.0	0.88	1.14	2.06	1.18	104
	99.5	7.5	0.92	0.78	1.69	0.77	98.7
	101.2	14.9	0.93	1.54	2.38	1.45	94.2
锡粗精矿	51.9	54.8	8.67	5.67	14.06	5.39	95.1
	50.2	62.5	8.38	6.46	13.95	5.57	86.2
铜精矿	42.1	74.6	11.70	7.71	19.16	7.46	96.8
	42.1	66.0	11.70	6.82	19.66	7.96	117
	29.3	74.9	8.14	7.74	16.46	8.32	107
	22.3	85.4	6.19	8.83	15.11	8.92	101
硫精矿	41.2	67.3	12.02	6.96	18.66	6.64	95.4
	28.3	76.2	8.26	7.88	15.75	7.49	95.1
	19.4	94.7	5.66	9.79	14.87	9.21	94.1
硫铁矿	30.9	76.4	11.00	7.90	18.87	7.87	99.6
	20.8	88.2	7.41	9.12	16.24	8.83	96.8

2.7 对比实验

抽取某单位 20 个不同硫含量的试样,用全自动红外吸收光谱法和化学法(空气燃烧-碘量法),以及

外(仲裁)单位用化学法(氧气燃烧-碘量法)测定结果进行比对,结果见表 5。

从表 5 中可看出,本方法测定结果准确、可靠。

表5 测定结果

Table 5 Analysis results /%

样品编号	本方法 测定值	化学法 测定值	外单位化学法 测定值	燃烧法- 允许误差
原矿 1#	14.93	14.78	14.68	0.50
原矿 2#	4.31	4.27	4.41	0.20
原矿 3#	10.87	10.76	10.96	0.50
硫铁矿 4#	34.93	35.09	35.50	0.80
硫铁矿 5#	38.61	37.88	38.24	0.80
硫铁矿 6#	38.12	37.98	38.58	0.80
硫铁矿 7#	36.98	37.29	37.64	0.80
硫铁矿 8#	37.09	37.31	37.16	0.80
硫精矿 9#	31.57	31.75	32.04	0.80
硫精矿 10#	31.40	31.78	32.00	0.80
硫铁矿 11#	36.27	36.64	36.73	0.80
硫铁矿 12#	35.53	35.83	35.72	0.80
硫铁矿 13#	36.69	36.39	36.89	0.80
硫精矿 14#	32.08	32.11	32.66	0.80
原矿 15#	8.95	9.14		0.30
原矿 16#	3.72	3.69		0.20
铜精矿 17#	24.75	25.01		0.80
铜精矿 18#	23.41	23.19		0.80
锡粗精矿 19#	16.35	16.27		0.50
锡粗精矿 20#	15.96	16.01		0.50

### 3 结论

介绍了采用全自动红外吸收光谱法测定硫化矿矿石中全硫量的检测方法,实验结果表明,试样在 1 250 ℃ 的高温空气中燃烧分解,不用任何助燃剂就能实现硫的充分燃烧,使用简便,容易掌握,自动得出检测结果,降低了对化验员的要求;同时,具有操作风险低、结果稳定性好、准确率高、自动化程度高、检测含量范围宽、处理量大、适合批量化测试等优点,完全能够为实验室提供硫化矿样品中硫的准确数据。

#### 参考文献

- [1] 谢雄标. 硫精矿中有效硫含量测定误差分析[J]. 现代矿业, 2013(4):137-138.  
XIE Xiongbiao. Error analysis of determination of available sulfur in sulfur concentrate [J]. Modern Mining, 2013(4):137-138.
- [2] 张锦柱, 杨保民, 王红, 等. 工业分析化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998:91, 138-139.  
ZHANG Jinzhu, YANG Baomin, WANG Hong, et al.

- Industrial analytical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998:91, 138-139.
- [3] 孙淑媛, 孙龄高, 殷齐西, 等. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990:132-136.  
SUN Shuyuan, SUN Linggao, YIN Qixi, et al. Handbook of analysis of ores and nonferrous metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990:132-136.
- [4] 王树加, 周肇秋, 吴梁鹏, 等. 氧弹燃烧-离子色谱法测定生活垃圾干燥基中氯和硫的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3):9-13.  
WANG Shujia, ZHOU Zhaoqiu, WU Liangpeng, et al. Determination of Cl and S in dry basis waste by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3):9-13.
- [5] 张炜华, 李跃平. 高频红外吸收光谱法测定铝土矿赤泥中总碳和总硫含量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(增刊1):12-16.  
ZHANG Weihua, LI Yueping. Determination of total carbon and total sulfur in bauxite red mud by high frequency infrared absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(S1):12-16.
- [6] 吕新明. 高频燃烧-红外吸收法同时测定铬矿石中碳和硫含量的研究[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3):19-22.  
LYU Xinming. The study of carbon and sulfur content in chromium ores was also measured by high frequency combustion-infrared absorption method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3):19-22.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫铁矿中硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法: SN/T 3598—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.  
The State General Administration of Quality Supervision. Pyrite determination of sulfur content—High frequency combustion infrared absorption method: SN/T 3598—2013[S]. Beijing: China Standard Press, 2013.
- [8] 刘珍. 化验员读本: 上册[M]. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2003:64, 69-72.  
LIU Zhen. Reader for laboratory technicians; First book[M]. 4<sup>th</sup> Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:64, 69-72.