

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.012

高频燃烧红外吸收法测定萤石中的硫

冯丽丽¹ 王成林² 管嵩¹ 宋飞¹ 岳振艺¹ 张庆建^{3*} 齐小花⁴

(1. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266500; 2. 惠泽(南京)环保科技有限公司, 南京 211100;
3. 青岛理工大学, 山东 青岛 266520; 4. 中国检验检疫科学研究院 北京 100176)

摘要 为快速准确测定萤石中硫含量, 通过优化样品预处理的温度与时间、最佳称样量、助熔剂及加入量等参数, 选择 740 °C 灼烧 5 min 的方法去除样品中水分, 称样量 0.2 g, 0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+0.2 g 锡粒+1.6 g 钨粒为熔样条件, 利用高频燃烧红外碳硫分析仪快速测定萤石中的总硫含量。通过对萤石有证标准物质的测定以及与 X 射线荧光光谱标准方法测定结果的比对, 对方法的准确度进行验证, 方法的标准偏差在 0.98%~5.3%, 结果表明方法准确度高、精密度高, 能够快速测定萤石中的硫含量。

关键词 红外吸收光谱法; 萤石; 硫测定

中图分类号: O659.2 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2023)05-0484-06

Determination of Sulfur in Fluorite by High Frequency Combustion Infrared Absorption

FENG Lili¹, WANG Chenglin², GUAN Song¹, SONG Fei¹,
YUE Zhenyi¹, ZHANG Qingjian^{3*}, QI Xiaohua⁴

(1. Technical Center for Qingdao Customs, Qingdao, Shandong 266500, China;
2. Huize (Nanjing) Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 211100, China;
3. Qingdao University of Technology, Qingdao, Shandong 266520, China;
4. China Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract In order to determine the sulfur content of fluorite quickly and accurately, the parameters of sample pretreatment were discussed and optimized, such as temperature and time, optimal sampling weight, selection and addition dose of flux. The method of burning at 740 °C for 5 min was selected to remove the water in the sample. The melting conditions were 0.2 g of sample, 0.5 g of pure iron, 0.2 g of tin particles and 1.6 g of tungsten particles. A method for the rapid determination of total sulfur in fluorite by high frequency combustion infrared carbon-sulfur analyzer was discussed. The accuracy of this method was verified by the determination of certified reference materials of fluorite and the comparison with the determination results of standard methods of X-ray fluorescence spectrometry. The standard deviation of this method was between 0.98% and 5.3%. The results show that this method has good accuracy and high precision, and could quickly determine the sulfur content in fluorite.

Keywords infrared absorption method; fluorite; sulfur

收稿日期: 2022-08-08 修回日期: 2022-09-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0108905); 海关总署科研计划项目(2020HK250)

作者简介: 冯丽丽, 女, 高级工程师, 主要从事矿产品分析研究。E-mail: 15192782920@163.com

* 通信作者: 张庆建, 男, 教授, 主要从事固体废物属性鉴别与资源化研究。E-mail: zqjianli@163.com

引用格式: 冯丽丽, 王成林, 管嵩, 等. 高频燃烧红外吸收法测定萤石中的硫[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 484-489.
FENG Lili, WANG Chenglin, GUAN Song, et al. Determination of Sulfur in Fluorite by High Frequency Combustion Infrared Absorption[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 484-489.

萤石又称氟石,属于卤族物矿物。它的主要成分是氟化钙,是氟化学工业的基本原料,可直接应用于钢铁、陶瓷、玻璃、水泥等工业。由其生产的氢氟酸广泛用于炼铝、原子能、航天、航空等工业,对国家安全、国民经济和社会发展有重要影响。萤石是不可再生资源,1999 年我国将萤石列为战略资源,2001 年起实施出口配额制度^[1]。萤石资源主要分布在亚洲的中国、蒙古,北美洲的墨西哥、美国,非洲的南非、肯尼亚和欧洲的西班牙、法国等^[2-3]。

萤石中的硫含量是一项关键指标,目前萤石中硫测定的方法有碘量法^[4]和管式炉燃烧-碘酸钾滴定法^[5],碘量法不适用于含有多硫化物的样品的测定,管式炉法对实验装置要求较高并且分析过程长、操作繁琐;其他方法有 X 射线荧光光谱法^[6],X 荧光光谱法制备分析样品比较繁琐,专业性较强,整体实验过程时间较长。另外一些文献中也有电感耦合等离子体原子发射光谱法^[7]等测定萤石中硫含量的报道,这些方法都存在前处理繁琐、二次污染的问题。

目前,高频燃烧红外吸收光谱法测定矿物中的

硫是一种比较普遍的方法^[8-13],但利用高频红外碳硫法测定萤石中的硫元素至今未见报道,本文建立了高频燃烧红外吸收法测定萤石中硫的方法,并对方法进行优化,建立的方法能够快速准确测定萤石中的硫含量,为萤石质量控制提供分析手段。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

CS5000 碳硫分析仪(聚光科技股份有限公司)、LE84E 天平(梅特勒公司),陶瓷坩埚。

助熔剂:纯铁、钨、锡(>99.9%,380~830 μm,重庆研瑞仪器有限公司)。

干燥剂(高氯酸镁,830~1 700 μm)、吸收剂(碱石棉,830~1 700 μm)。载气(氧气):99.99%,压力 0.25 MPa,流量 3.5 L/min。

动力气(氮气):99.99%,压力 0.4 MPa,流量 300 mL/min。

1.2 标准样品

萤石标准物质中硫含量信息如表 1 所示。

表 1 萤石标准物质说明

Table 1 Description of fluorite certified reference materials

| 编号 | 标准号 | S/% | 研制单位 |
|-----|--------------|-------|------------------|
| 1# | GBW07250 | 0.029 | 冶金工业部武汉钢铁公司钢铁研究院 |
| 2# | GBW07251 | 0.090 | 冶金工业部武汉钢铁公司钢铁研究院 |
| 3# | GBW07252 | 0.043 | 冶金工业部武汉钢铁公司钢铁研究院 |
| 4# | GBW07253 | 0.045 | 冶金工业部武汉钢铁公司钢铁研究院 |
| 5# | GBW07254 | 0.011 | 冶金工业部武汉钢铁公司钢铁研究院 |
| 6# | GBW(E)070103 | 0.028 | 山东计量院 |
| 7# | GBW(E)070104 | 0.107 | 山东计量院 |
| 8# | GBW(E)070105 | 0.079 | 山东计量院 |
| 9# | GBW(E)070162 | 0.155 | 中材地质工程勘查研究院测试中心 |
| 10# | GBW(E)070164 | 0.198 | 中材地质工程勘查研究院测试中心 |

1.3 实验方法

1.3.1 坩埚的预处理

将坩埚放入马弗炉于 1 000~1 100 °C 灼烧 4 h,去除其吸附的水分和杂质以及有机污染物,降低瓷坩埚的空白值,冷至室温,置于干燥器中备用。

1.3.2 试样预处理

萤石样品和萤石标准物质使用前均需在 105 °C 干燥 2 h,如果测试过程出现拖尾现象则需将样品放在马弗炉中 740 °C 灼烧 5 min。

1.3.3 仪器的准备和曲线校正

按照厂家说明书检查、更换试剂并执行一次系统漏气检查,做空白校正,观察基线稳定情况,待仪器稳定后按表 2 设定仪器参数并创建硫的分析方

法,做 3~5 次空白实验并进行空白校正,分析 3~5 次标准样品进行曲线漂移校正,设定校正系数,分析标准检查样,确认校正系数设置正确。

表 2 仪器参数

Table 2 Instrument parameters

| 参数 | 设定值 |
|----------|------|
| 截止电平/% | 2.00 |
| 积分延迟时间/s | 0 |
| 最短分析时间/s | 20 |
| 最长分析时间/s | 45 |
| 吹氧时间/s | 15 |

1.3.4 试样分析

将预处理好的试样准确称量后置于已铺好纯铁助溶剂的坩埚中,加入锡粒、钨粒上机测试萤石样品。

2 结果与讨论

2.1 试样预处理

高频红外碳硫仪是利用二氧化硫在红外线 $7.4 \mu\text{m}$ 处有较强吸收带这一特性,通过测量气体吸收后光强变化量,分析二氧化硫气体浓度,间接确定被测样品中硫的含量^[9]。水汽的红外吸收特征峰的波长位置与二氧化硫的红外吸收特征峰位置相近,直接影响硫的分析结果,会造成硫分析曲线拖尾及结果偏高^[11],水分去除前后测定硫的峰形和测定结果有明显差别,如图 1 所示,未灼烧为水分去除前未灼烧样品的吸收曲线图,灼烧后为将样品于 $740 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5 min 去除水分后的吸收曲线。

如图 1 所示,如果样品有拖尾现象说明有萤石样品中含有水,萤石中的水包括湿存水和结晶水,其中湿存水在 $100\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 2 h 去除,结晶水于 $200\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下去除。本方法用萤石标准样品 GBW07250

$\omega(\text{S})=0.029\%$ 为实验样品, $400\sim 740 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5~35 min 的处理方法去除样品中的水分,测试结果如表 3 所示。

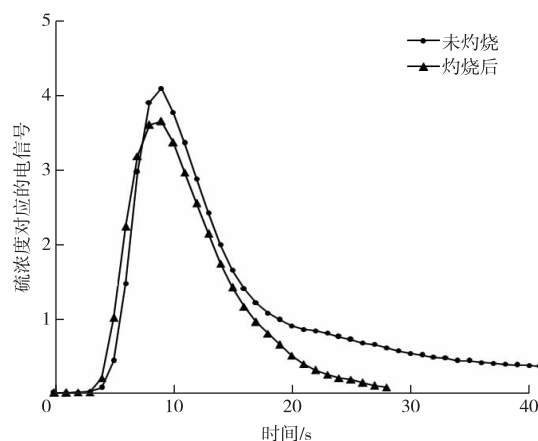


图 1 样品灼烧前后硫分析峰形对比图

Figure 1 Comparison diagram of sulfur determination peak type before and after burning.

表 3 灼烧温度与灼烧时间对硫测定的影响

Table 3 Effects of burning temperature and time on sulfur determination

| 时间/min | 400 $^\circ\text{C}$ 测定/% | 500 $^\circ\text{C}$ 测定/% | 600 $^\circ\text{C}$ 测定/% | 700 $^\circ\text{C}$ 测定/% | 740 $^\circ\text{C}$ 测定/% |
|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 5 | 0.057 | 0.046 | 0.039 | 0.035 | 0.029 |
| 10 | 0.038 | 0.036 | 0.035 | 0.031 | |
| 15 | 0.037 | 0.034 | 0.033 | 0.037 | |
| 20 | 0.036 | 0.034 | 0.035 | 0.037 | |
| 25 | 0.033 | 0.030 | 0.031 | | |
| 30 | 0.033 | 0.030 | 0.030 | | |
| 35 | 0.035 | 0.030 | 0.033 | | |

由表 3 可以看出将萤石样品 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 25 min、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 25 min、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 10 min、 $740 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5 min 这四个条件都可以完全消除试样中的水分对测定结果的影响,综合考虑实验选定 $740 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 5 min 的方法去除样品中水分的干扰。

2.2 称样量选择

称样量的多少直接影响样品的燃烧情况,考察了称样量 $0.1\sim 0.6 \text{ g}$ 的多个条件,结果表明称样量在 $0.1\sim 0.5 \text{ g}$ 均不影响结果的测定,当称样量达到 0.6 g 时检测结果开始降低,为了提高工作效率和节约助熔剂加入量,实验选择称样量为 0.2 g 。

2.3 助溶剂及用量选择

萤石是低导电、低导磁性样品,因而在高频交变磁场中吸收的能量较小,加热升温速度较慢,加入纯铁助熔剂能增加其导电、导磁性,并且使其升温速度加快;加入的钨助熔剂容易被氧化,其氧化过程中释放大量的热,使样品熔体燃烧充分,另外钨氧化燃烧

后产生氧化钨,氧化钨的生成有利于二氧化硫的释放;锡助熔剂可以增加样品的包裹性和流动性,有利于二氧化硫的释放,并且防止溅跳^[12]。用萤石标准样品 GBW07253 ($\omega(\text{S})=0.045\%$) 考察了上面三种助熔剂的二元或三元组合方式。

组合一: 0.5 g 纯铁 + 0.2 g 样品 + 1.6 g 钨粒

熔样情况及现象: 坩埚壁从熔解面到坩埚最上端有橙红色痕迹,熔融表面凹凸不平,如图 2 所示,标准样品测定结果 $\omega(\text{S})=0.029\%$ 。

组合二: 0.5 g 纯铁 + 0.2 g 样品 + 0.2 g 锡粒

熔样情况及现象: 坩埚内壁上有黑灰色飞溅小点,熔融表面凹凸不平,如图 3 所示,样品测定结果 $\omega(\text{S})=0.023\%$ 。

组合三: 0.2 g 样品 + 0.2 g 锡粒 + 1.6 g 钨粒

熔样情况及现象: 坩埚壁从熔解面到坩埚最上端有灰色粉末状痕迹,并伴有蓝黑色点状飞溅物,坩埚最上边缘有一圈蓝色痕迹,如图 4 所示,样品测定结果 $\omega(\text{S})=0.032\%$ 。



图 2 0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+1.6 g 钨粒熔样正面、剖面图

Figure 2 Front and profile of molten sample under the condition of 0.5 g iron+0.2 g sample+1.6 g tungsten flux.



图 3 0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+0.2 g 锡粒熔样正面、剖面图

Figure 3 Front and profile of molten sample under the condition of 0.5 g iron+0.2 g sample+0.2 g tin granules.



图 4 0.2 g 样品+0.2 g 锡粒+1.6 g 钨粒熔样正面、剖面图

Figure 4 Front and profile of molten sample under the condition of 0.2 g sample+0.2 g tin granules+1.6 g tungsten flux.

组合四:0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+0.2 g 锡粒+1.6 g 钨粒

熔样情况及现象:坩埚内壁无飞溅物,坩埚最上边缘有一圈蓝色痕迹,熔融表面光滑平整无气泡,样

品测定结果 $\omega(\text{S})=0.045\%$ 。

综合以上熔样情况以及测定结果,选择 0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+0.2 g 锡粒+1.6 g 钨粒为最佳熔样条件(图 5)。



图 5 0.5 g 纯铁+0.2 g 样品+0.2 g 锡粒+1.6 g 钨粒熔样正面、剖面图
Figure 5 Front and profile of molten sample under the condition of 0.5 g iron+0.2 g sample+0.2 g tin granules+1.6 g tungsten flux.

2.4 精密度和准确度实验

称取预处理后的萤石标准样品,置于灼烧好并已经铺好 0.5 g 纯铁助熔剂的坩埚中,再称入 0.2 g

锡粒、1.6 g 钨粒助熔剂,进行平行 9 次测定,计算其相对标准标准偏差,结果表明该方法精密度好,准确度高,结果如表 4 所示。

表 4 准确度和精密度实验

Table 4 Accuracy and precision test ($n=9$)

| 标准样品 | 测定值/% | | | | | | 平均值/% | | | 标准值/% | RSD/% | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| GBW07254 | 0.011 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.012 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 5.3 |
| GBW070103 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.028 | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.029 | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 2.4 |
| GBW070105 | 0.079 | 0.079 | 0.078 | 0.080 | 0.078 | 0.079 | 0.079 | 0.080 | 0.080 | 0.079 | 0.079 | 0.98 |
| GBW070162 | 0.155 | 0.154 | 0.158 | 0.156 | 0.158 | 0.157 | 0.157 | 0.158 | 0.157 | 0.157 | 0.155 | 0.99 |

2.5 方法比对

按照实验测定方法及操作条件,对多个试样连续测

定 3 次,并与 X 荧光光谱法测定结果进行比对,结果如表 5 所示,该方法与 X 射线荧光光谱法分析结果一致。

表 5 高频燃烧红外碳硫吸收光谱法与 X 荧光光谱法比对

Table 5 Comparison between high frequency combustion infrared carbon & sulfur absorption method and X-ray fluorescence spectrometry

| 标准样品 | 高频红外吸收法测定/% | | | 平均值/% | 标准值/% | X 荧光光谱法测定/% |
|--------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| GBW07252 | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.043 | 0.043 |
| GBW07251 | 0.091 | 0.092 | 0.089 | 0.090 | 0.090 | 0.092 |
| GBW(E)070104 | 0.112 | 0.107 | 0.107 | 0.109 | 0.107 | 0.105 |
| GBW(E)070164 | 0.195 | 0.203 | 0.199 | 0.199 | 0.198 | 0.201 |

3 结论

分别对不同硫含量的萤石样品进行了分析,通过对样品的预处理条件、样品称样量、助熔剂的选择和用量进行优化,确定了高频燃烧红外碳硫仪测定萤石中硫含量的方法,该方法精密度高、准确度高,

检测过程简便快捷,对萤石中硫含量的快速测定具有指导意义。

参考文献

- [1] 王振亮,鲁瑞君,林天亮,等. 浅谈世界萤石资源现状及萤石产业发展方向[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(3):

- 3-8.
WANG Zhenliang, LU Ruijun, LIN Tianliang, et al. The present situation of fluorite resources in the world and the development direction of fluorite industry[J]. Chinese Journal of Non-metallic Mining Industry, 2013(3): 3-8.
- [2] 陈石义,张寿庭.我国氟化工产业中萤石资源利用现状与产业发展对策[J].资源与产业,2013,15(2):79-82.
CHEN Shiyi, ZHANG Shouting. Utilization of fluorite resources in China's fluoro-chemical industry and its development strategy [J]. Resources and Industries, 2013, 15(2): 79-82.
- [3] 刘金优,杨琛,杨宇红,等.碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中的氟化钙含量[J].中国无机分析化学,2021,11(1): 44-48.
LIU Jinyou, YANG Chen, YANG Yuhong, et al. Determination of CaF_2 content in fluorite by alkaline fusion-distillation-titration method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(1): 44-48.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.萤石硫化物含量的测定碘量法:GB/T 5195.4—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Fluorite-determination of sulfide content-iodometric method; GB/T 5195.4—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.萤石总硫含量的测定管式炉燃烧-碘酸钾滴定法:GB/T 5195.5—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Fluorite-determination of total sulfur content-tubular furnace combustion-potassium iodate titration method; GB/T 5195.5—2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.萤石中多种成分的测定 X 射线荧光光谱法:SN/T 2764—2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Fluorite-determination of various components-x-ray fluorescence spectrometric method; SN/T 2764—2011[S]. Beijing: China Standard Press, 2011.
- [7] 高亮.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中硫[J].冶金分析,2013,33(9):49-52.
GAO Liang. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy determination of sulfur in fluorite [J]. Metallurgical analysis, 2013, 33(9): 49-52.
- [8] 冯丽丽,宋飞,张庆建,等.高频燃烧红外吸收法测定铅精矿中的硫[J].中国无机分析化学,2021,11(6): 46-50.
FENG Lili, SONG Fei, ZHANG Qingjian, et al. Sulfur determination in lead concentrate by high frequency combustion infrared absorption method [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 46-50.
- [9] 吴炳智,崩正好.高频红外碳硫分析仪测定铁矿物硫含量[J].化工技术与开发,2011,40(2):40-43.
WU Bingzhi, KUAI Zhenghao. Determination of iron mineral sulfur content by high frequency infrared carbon-sulfur analyzer [J]. Chemical Technology and Development, 2011, 40(2): 40-43.
- [10] 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 Yidan, LI Hui, ZHANG Jiankang, 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.
- [11] 余清,王艳,任春生,等.高频燃烧红外吸收法测定铬矿石及精矿中的硫[J].金属矿山,2007(9):74-89.
YU Qing, WANG Yan, REN Chunsheng, et al. Measurement of sulfur in chromium ores and concentrates by high frequency combustion infrared-adsorption method[J]. Metal Mine, 2007(9): 74-89.
- [12] 武映梅,戴清明,彭娟.高频燃烧炉红外吸收法测定铁矿石中的硫含量[J].南方冶金,2011(3):21-24.
WU Yingmei, DAI Qingming, PENG Juan. Determination of sulfur content in iron ore by high frequency combustion furnace infrared absorption method [J]. Southern Metallurgy, 2011(3): 21-24.
- [13] 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.