

高频红外吸收法测定锑精矿中的硫含量*

Determination of Sulfur in Antimony Concentrate by the High Frequency IR-absorption Spectrometry

蔡东方, 袁爱萍, 覃 然, 唐艳霞, 汪静玲

CAI Dong-fang, YUAN Ai-ping, QIN Ran, TANG Yan-xia, WANG Jing-ling

(广西出入境检验检疫局, 广西南宁 530021)

(Guangxi Entry-Exit Inspection and Quarantion Bureau, Nanning, Guangxi, 530021, China)

摘要:采用高频红外吸收法测定硫化锑精矿和氧化锑精矿中的硫含量。确定出最佳分析条件是用 1.50g 钨粒 + 0.50g 锡粒 + 0.60g 纯铁作助溶剂。硫化锑精矿称样量为 0.00500g, 氧化锑精矿称样量为 0.20000g, 分析时间以 65s 较为适宜。 $RSD_{(硫化锑)} = 1.31\%$ ($n = 8$), $RSD_{(氧化锑)} = 2.03\%$ ($n = 8$)。

关键词:高频红外吸收 硫 锑精矿

中图法分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)S0-0437-02

Abstract: The method of high frequency IR-absorption spectrometry used to determine the sulfur in antimony sulfide concentrates and antimony oxide concentrates is introduced in this article. By this method the best analytical conditions determined are that the dosage of flux is 1.50g of tungsten granular, 0.50 g of tin granular and 0.60g of pur iron filings, the sample weight of antimony sulfide concentrates and antimony oxide concentrates is 0.00500g and 0.20000g, the analysis time is 65s. The relative standard deviation of antimony sulfide concentrates and antimony oxide concentrates was 1.31% and 2.03% ($n = 8$).

Key words: high frequency IR-absorption spectrometry, sulfur, antimony concentrate

在自然界中约有 120 多种锑矿物和含锑矿物, 锑主要以 4 种形式存在, 即(1)自然化合物与金属互化物; (2)硫化物及硫盐类; (3)卤化物或含卤化物; (4)氧化物。锑矿是一种重要的矿产资源, 我国随着经济建设的高速发展, 锑矿需求量巨大, 近年出现短缺情况, 广西从俄罗斯进口锑精矿已有几年时间。对锑精矿进行快速准确检测, 是商检部门更好地服务地方经济所面临的难题。锑精矿中硫含量测定是常规要求检测的项目, 国家标准规定硫的测定用硫酸钡重量法和燃烧中和滴定法^[1], 前者方法经典, 但分析周期长, 耗时繁琐; 后者测定较快, 但装置复杂, 系统误差较大, 受人为因素干扰大。本文采用高频红外吸收法测定氧化和硫化锑精矿中的硫含量, 测量快速准确, 测量范围宽, 操作简便, 能很好地满足检测

和在线分析的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

METALYT CS 100/1000 RF 高频红外碳硫分析仪(德国 ELTRA 公司出品)。钨粒: 硫含量小于 0.0002%, 粒度 0.8~1.4mm。锡粒: 硫含量小于 0.0003%, 粒度 0.4~0.8mm。纯铁: 纯度大于 99.8%, 硫含量小于 0.002%, 粒度 0.8~1.68mm。锑矿石标样: GBW07279(地质矿产部武汉综合岩矿测试中心提供)。锑矿石标样: GBW07280(地质矿产部武汉综合岩矿测试中心提供)。专用瓷坩埚: 25mm×25mm(在高于 1200℃ 的高温炉中灼烧 4h 或通氧灼烧至空白值为最低)。

1.2 仪器工作条件

载气为氧气, 纯度大于 99.5%, 压力为 1.5bar。动力气为氮气, 纯度大于 99.5%, 压力为 4bar。分析时间为 65s。

收稿日期: 2006-08-12

作者简介: 蔡东方(1968-), 男, 主任科员, 主要从事分析测试工作。

* 国家质检总局科研项目(2004IK079)内容之一, 受广西大型仪器网资助。

1.3 实验方法

在仪器正常运行状态下,先燃烧数个锑精矿样品使仪器达到系统平衡,再分别准确称取 0.0500g 锑矿石标样 5 份于预先已放入 0.50g 锡粒的瓷坩埚中,加入纯铁 0.60g,再覆盖钨粒 1.50g,将瓷坩埚放入高频感应炉的坩埚托上进行测定。取 2~3 个重复性好的数据,根据测定值和标样值,按自动校正程序校正仪器系数。然后按照同样的测定方法对待测锑精矿样品进行测定,重复 2 次取平均值。

2 结果与分析

2.1 助熔剂的选择

助熔剂的选择是影响测定结果的一项重要因素,使用纯铁、锡粒、钨粒进行的实验结果表明,只用钨粒时,样品不能彻底燃烧,硫释放不完全;用钨粒和纯铁组合时,样品也不能燃烧充分,熔样表面有坑洞;钨粒和锡粒组合,燃烧后熔样表面不光滑,用量少时表面产生裂纹;而纯铁、锡粒、钨粒组合时,熔样表面光滑,样品燃烧充分,硫释放完全,出峰较快,分析结果稳定。3 种助熔剂的最佳组合及用量为:1.50g 钨粒+0.50g 锡粒+0.60g 纯铁。以此组合对 8 份硫化锑精矿和氧化锑精矿样品进行精密度试验的结果表明,硫化锑精矿测硫的相对标准偏差为 1.31% ($n=8$),氧化锑精矿测硫的相对标准偏差为 2.03% ($n=8$)。详见表 1。

2.2 称样量的选择

经过大量实际样品检测表明,硫化锑精矿含硫量较高,含锑量在 60% 左右的样品,硫含量一般在 20%~25%,称样量过多,会超出仪器测量区域,也会引起燃烧反应过激而喷溅,不利于硫的稳定释放,且分析时间拖长,应适当减少称样量;氧化锑精矿含硫量较低,含锑量在 40% 左右的样品,硫含量一般

表 1 样品检测结果

样品	测定值(%)									标准偏差	相对标准偏差(%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值		
硫化锑精矿	29.186	28.478	29.347	29.568	29.607	29.052	29.628	29.414	29.258	0.38494	1.31
氧化锑精矿	0.2626	0.2449	0.2532	0.2477	0.2510	0.2518	0.2521	0.2515	0.2518	0.00512	2.03

表 3 标样测定结果对照

样品	测定值(%)							平均值	标准值(%)
	1	2	3	4	5	6			
锑矿石标样(GBW07279)	2.2478	2.2493	2.2498	2.2526	2.2501	2.2603	2.2516	2.25	
锑矿石标样(GBW07280)	1.0072	1.0194	1.0194	1.0259	1.0237	1.0300	1.0209	1.02	

小于 1%,称样量过少,相对误差增大,适当增加称样量,能够提高测定结果的精密度。本试验确定,硫化锑精矿称样量在 0.00500g,氧化锑精矿称样量在 0.20000g 较为适宜。

2.3 分析时间

硫化锑精矿和氧化锑精矿含硫量不同,完全燃烧释放硫所需要的分析时间也不同,硫化锑精矿含硫量高,分析时间长于氧化锑精矿,为使测定操作一致,以硫化锑精矿所需分析时间为统一分析时间,对两种矿的测定都能满足要求。因此,选择分析时间 50s、60s、65s、70s 分别对同一样品进行测定,结果(表 2)表明,分析时间 50s 和 60s 时硫未能释放完全,结果偏低;65s、70s 时硫已释放完全,测定结果没有太大变化,因此分析持续时间选择 65s 即可。硫的燃烧释放随分析时间变化情况见图 1。

表 2 不同分析时间硫化锑精矿硫含量测定结果

序号	分析时间(s)	测定值(%)
1	50	27.673
2	60	28.048
3	65	29.277
4	70	29.359

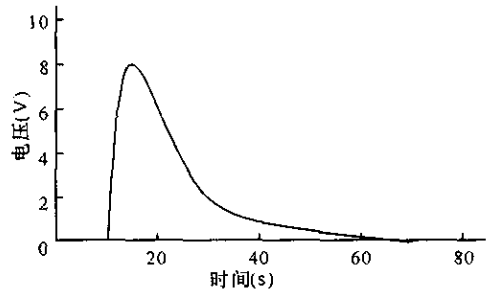


图 1 硫的燃烧释放曲线

2.4 准确度和精密度

按实验方法,称取锑矿石标样(GBW07279)和(GBW07280)各 6 份进行测定的结果见表 3。

1.3 样品的采集

用聚乙烯瓶采集尿样约 100ml, 尽快测量比重, 然后加硝酸使其酸浓度为 1%(V/V), 保存于 4℃ 冰箱中。

1.4 仪器工作条件

波长 217.6nm, 狭缝 0.5nm, 灯电流 9.6mA, 氦气流量 0.2L/min, 原子化阶段停气, 塞曼效应扣背景。石墨炉条件: 干燥 90~100℃, 30s; 灰化 1000℃, 25s; 原子化 2100℃, 3s; 清洗 2700℃, 3s。

1.5 标准曲线制备

取 3~5 份正常人尿液混合后, 加硝酸酸化备用, 按表 1 制备标准系列。按仪器工作条件进样 10 μ l 测定各管的吸光度, 各管的吸光度减去“0”管的吸光度后制备标准曲线。

表 1 制备铈标准曲线的标准系列

管号	铈浓度 (μ g/L)	铈标准液 (ml)	水 (ml)	基体改进剂 (ml)	混合尿 (ml)
0	0	0	0.80	0.20	1.00
1	20	0.04	0.76	0.20	1.00
2	40	0.08	0.72	0.20	1.00
3	60	0.12	0.68	0.20	1.00
4	80	0.16	0.64	0.20	1.00
5	100	0.20	0.60	0.20	1.00

1.6 尿样测定

尿样充分混匀后, 取 1.0ml 于具塞离心管中, 加基体改进剂 0.20ml, 加水 0.80ml, 混匀, 同时制备试剂空白管。按仪器工作条件进样 10 μ l 测定吸光度。样品的吸光度减去试剂空白吸光度后, 由标准曲线求得样品铈的浓度。

2 结果与分析

2.1 灰化温度选择

对灰化温度从 800~1200℃ 进行的试验结果表明, 灰化温度在 1000℃ 时吸光度最大, 1100℃ 开始下降, 所以本试验灰化温度采用 1000℃。

2.2 原子化温度选择

对原子化温度从 1900~2400℃ 进行的试验结

果表明, 原子化温度大于 2000℃ 后趋于稳定。本实验采用原子化温度为 2100℃。

2.3 基体改进剂浓度选择

实验结果表明, 在含有 80 μ g/L 铈的尿样中, 铜含量在 500~1500mg/L 时吸光度是稳定的, 考虑到尿液成份的复杂性, 本实验的测试样品中铜浓度采用 1000mg/L 作为基体改进剂。

2.4 线性范围与检出限

实验用混合尿液加铜基体改进剂制备的标准曲线测试样品中铈的浓度为 0~100.0 μ g/L, 得到的回归方程为 $Y = 0.003112 + 0.01286x$, $r = 0.9990$ 。检出限为 1.75ng/ml。

2.5 回收率与精密度实验

取一混合尿进行加标回收试验的结果显示, 铈的回收率为 101.0%~102.8% (铈加入量为 20~100 μ g/L)。

取混合尿进行 6 次重复测定的标准偏差为 0.0065, 相对标准偏差为 2.2%。

2.6 尿样保存

尿样用聚乙烯瓶采集酸化后于冰箱中保存至第 1 天、第 7 天、第 14 天进行测定的结果无明显差异。说明酸化尿样于 4℃ 冰箱中至少可以保存 2 周。

2.7 实例应用

本方法应用于某化工厂接触三氧化二铈工人的尿铈测定, 铈浓度为 12.1~387.7 μ g/L, 同时测定非接触人员 30 人尿中铈的含量 (0.05~3.70) μ g/L。接触人员尿铈浓度明显高于非接触人员。

3 结束语

本实验以混合尿匹配基体制作标准曲线, 以铜作为基体改进剂, 建立了尿铈的石墨炉原子吸收测定方法, 并应用于接触三氧化二铈作业工人的尿样测定, 还与非接触人群进行了比较。结果得出接触三氧化二铈人员的尿铈浓度明显高于非接触人员。本方法简便、准确, 可以用于铈作业工人尿铈测定。

(上接第 438 页)

从表 3 可以看出, 测定结果与标准值相符, 结果准确。

3 结束语

本试验采用高频红外碳硫分析仪测定氧化铈精

矿和硫化铈精矿中的硫含量, 测量时间短、操作简便, 准确度和精密度都达到了化学分析的要求。

参考文献:

- [1] GB/T15080.8-1994. 铈精矿化学分析方法——硫量的测定[S].