

应用元素分析仪测定铅锌矿中的高含量硫

徐国栋, 葛建华, 王凤玉*, 程江

(中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 目前对铅锌矿中高含量硫的测定主要采用传统的重量法和容量法,但由于铅锌矿基体复杂,干扰较多,造成操作步骤繁琐;而采用湿法仪器分析又受制于样品的前处理等问题使得测定结果的准确度较差。本文建立了应用元素分析仪测定铅锌矿中的高含量硫(1.0%~32.0%)的分析方法。将样品磨制成粒度小于0.075 mm的粉末,样品制备时加入高纯二氧化硅作为稀释剂以降低铅锌矿的含硫量,仪器测量时加入线状氧化铜作为添加剂以提高硫的氧化效果,优先选用与实际测定样品相同性质的铅锌矿国家标准物质 GBW 07287(硫的标准值为 10.76%)建立标准曲线以减小基体效应。方法精密性(RSD, $n=12$)小于1%,实际样品分析的测定值与重量法的相对误差小于1%。本方法比化学分析方法的操作简单,几乎没有干扰;比湿法仪器分析方法的样品前处理步骤少,待测元素硫的损失少,测定结果可靠度高。

关键词: 铅锌矿; 高含量硫; 元素分析仪; 高纯二氧化硅; 线状氧化铜

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** B

在自然界已发现上百种铅锌矿物和含铅锌矿物,大多数是以硫化物、碳酸盐、硫酸盐等形式存在,其中以硫化物形式存在的占90%以上。硫作为铅锌矿中重要的伴生有用评价指标,其测定方法主要有重量法^[1]、容量法^[1]、高温燃烧法^[2-4]和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[5]。重量法测定精度高,范围相对较广,但操作繁琐,分析流程长,劳动强度大。由于铅锌矿基体复杂,干扰较多,使用容量法的准确度和精密度很难把握。高温燃烧法用于测定矿石中的低含量硫时结果较为准确,但对于铅锌矿中的高含量硫的准确度和精密度较差。近年来应用 ICP-AES 分析硫化矿物中的高含量硫的报道不断出现^[6-8],该方法需要将硫化矿物中的硫全部以 SO_4^{2-} 形式转移至溶液中上机测定,但部分 SO_4^{2-} 会与 Pb^{2+} 生成 PbSO_4 沉淀,使得硫的测定结果偏低。

使用元素分析仪可以测定地质样品中的碳、硫、氯等非金属元素,其中测定硫的原理是采用高温氧化法将样品完全分解,所有含硫化合物分解转化为 SO_2 ,用非色散红外(NDIR)检测器进行测量。元素

分析仪已被广泛应用于煤炭、石油、土壤和沉积物^[9-10]等样品的分析,但在矿石样品中的应用较少。本文采用高纯二氧化硅粉末作为稀释剂,线状氧化铜作为添加剂,建立了使用元素分析仪测定铅锌矿中的高含量硫的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

Multi EA2000 型元素分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司);F-6000 型马弗炉(美国 Thermo 公司);BSA124S 型电子天平(德国赛多利斯公司)。

混匀器;线状氧化铜(分析纯);高纯二氧化硅(分析纯);高纯氧气(99.99%);瓷舟(在 1200℃ 灼烧 4 h 后,冷却后放入干燥器中备用)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将铅锌矿样品磨制成粒度小于 0.075 mm 的粉末,然后与稀释剂高纯二氧化硅按一定比例混合,置于混匀器上进行混匀,制成用于检测的样品。稀释的比例由铅锌矿样品的含硫量和称样量决定,稀释

收稿日期: 2013-11-04; 修回日期: 2015-02-08; 接受日期: 2015-03-05

基金项目: 西藏华钰股份有限公司资助项目(20121129)

作者简介: 徐国栋, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: xgd1230@163.com。

通讯作者: 王凤玉, 工程师, 主要从事 X 射线衍射分析和岩石矿物分析工作。E-mail: wangfu59@163.com。

后的铅锌矿样品含硫量应在标准曲线线性范围内。

1.2.2 样品测量

将元素分析仪升温至 1350℃, 打开气瓶阀门, 氧气压力控制在 0.30 MPa, 通入氧气, 流量控制在 2.80 L/min, 抽气泵速度为 2.40 L/min, 炉温稳定后称取稀释后的铅锌矿样品于瓷舟中, 均匀铺开, 加入约 0.50 g 线状氧化铜, 将瓷舟推入炉中, 控制时间为 5.00 min, 测得稀释后的样品的总硫含量。

1.2.3 硫含量测量结果换算公式

元素分析仪测定稀释后铅锌矿样品中总硫的含量并非其实际硫的含量, 需要根据样品的稀释倍数进行换算, 公式如下:

$$m_3 w_3 = \frac{m_3 m_1 w_1}{m_1 + m_2} + \frac{m_3 m_2 w_2}{m_1 + m_2}$$

式中: m_1 —稀释制样时二氧化硅的称样量; w_1 —稀释剂二氧化硅的含硫量; m_2 —稀释制样时样品的称样量; w_2 —样品的含硫量; m_3 —稀释后样品测量时的称样量; w_3 —稀释后的样品用仪器测量的含硫量。

由于稀释剂二氧化硅的含硫量几乎为零, 因此 $m_3 m_1 w_1 / (m_1 + m_2)$ 可以忽略不计, 而 $(m_1 + m_2) / m_2$ 为固定值(铅锌矿样品的稀释倍数, 用 a 表示), 所以铅锌矿样品的含硫量可表示为: $w_2 = a w_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

绘制标准曲线所选用的标准物质需要满足: ①标准物质的含硫量与样品接近; ②标准物质的基体与样品基体相似。因此本方法优先选用与实际样品相同性质的铅锌矿标准物质 GBW 07287(硫的标准值为 10.76%) 建立标准曲线, 以此减小基体效应的影响。按 1.2.1 节样品制备方法将铅锌矿标准物质与高纯二氧化硅(稀释剂)按一定比例混匀, 分别称取稀释后的标准物质 100、120、140、160、180 mg 于瓷舟中, 均匀铺开, 加入约 0.50 g 线状氧化铜, 按 1.2.2 节样品测量方法进行操作, 建立标准曲线方程为 $y = 814.72x - 17464$, 线性相关系数为 0.9991。

2.2 样品处理条件的选择

2.2.1 称样量

元素分析仪采用直接固体进样的方式进行测量, 因此称样量对测定结果有较大的影响。称样量过小, 称样误差大, 取样代表性不强, 测定结果的精密度和稳定性较差; 称样量过大, 试样分解不充分, 测量过程中有拖尾现象, 尤其是铅锌矿样品易出现熔融现象, 硫释放不完全, 导致测定结果偏低。考虑

样品的均匀性问题, 对于粒度小于 0.075 mm 的样品, 确定最小取样量为 100 mg, 同时各类矿石国家标准物质证书中强调该标准物质最小取样量同样为 100 mg^[1]。综上所述, 并考虑铅锌矿样品的含硫量的高低及释放速度、样品稀释倍数和瓷舟的容量, 确定本法称样量以 100 ~ 250 mg 为宜。

2.2.2 添加剂

在高温燃烧分析中, 加入样品中的添加剂被用来影响反应温度, 减弱燃烧反应, 补偿基体影响或者使难燃烧化合物的样品完全氧化^[10]。铅锌矿中的硫大部分是以硫化物形式存在, 少部分以硫酸盐形式存在, 高温燃烧过程中较易于释放与转化, 但同时会产生熔融现象, 硫释放不完全, 导致测定结果偏低。铅锌矿中的高含量铅在高温燃烧反应过程中会生成氧化铅, 而氧化铅在高温下升华并且堆积在燃烧管内和气路当中乃至颗粒过滤器中, 它部分吸收分析气体导致测量结果偏低, 并且不具有重复性, 同时会导致元素分析仪污染。

为了解决铅锌矿中的高含量硫氧化不完全和高含量铅的影响而导致结果偏低且重复性不好的问题, 本文对线状氧化铜、五氧化二钒、三氧化钨 3 种添加剂的效果进行了研究。由表 1 测定结果可知, 三氧化钨的加入对分析过程和测定结果没有任何影响, 但当加入线状氧化铜和五氧化二钒时, 硫的测定结果得到预期的效果, 且分析过程中硫释放速度快, 无拖尾现象。考虑到五氧化二钒的毒性, 本法选用线状氧化铜作为添加剂。

表 1 添加剂种类对铅锌矿样品中硫含量测定结果的影响
Table 1 Effect of additives on the analytical results of sulfur in lead-zinc ore

添加剂	硫的含量(%)			RSD (%)	
	6 次分次测定值				
线状氧化铜	14.35	14.31	14.28	14.31	0.3
	14.31	14.39	14.25		
五氧化二钒	14.33	14.24	14.37	14.33	0.4
	14.40	14.27	14.29		
三氧化钨	12.25	13.10	13.00	12.53	2.5
	12.40	12.55	12.85		

2.3 方法精密度

选择 3 个不同水平的铅锌矿样品(采自西藏扎西康铅锌多金属矿山 V 号矿体), 每个样品重复测定 12 次, 由测定结果计算方法的精密度(RSD)小于 1%(表 2)。

表2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

样品编号	硫的含量(%)			RSD (%)	
	12次分次测定值		平均值		
样品1	20.32	20.37	20.25	20.32	0.4
	20.21	20.39	20.25		
	20.40	20.24	20.38		
	20.23	20.42	20.35		
样品2	13.34	13.24	13.35	13.33	0.6
	13.41	13.22	13.42		
	13.24	13.44	13.28		
	13.34	13.37	13.29		
样品3	9.85	9.79	9.80	9.86	0.6
	9.90	9.85	9.91		
	9.87	9.95	9.88		
	9.93	9.79	9.80		

2.4 方法比对试验

用本法和重量法分别对3个铅锌矿样品的含硫量进行测定,由表3结果可知,两种方法的测定值一致,相对偏差小于1%,该方法准确可靠。

表3 元素分析仪法与重量法测定结果比对

Table 3 Comparison of analytical results of sulfur determined with Elemental Analyzer and gravimetry

样品编号	硫的测定值(%)		相对偏差 (%)
	本法(元素分析仪)	重量法	
样品1	20.32	20.40	0.4
样品2	13.33	13.25	0.6
样品3	9.86	9.77	0.9

3 结语

本文通过添加高纯二氧化硅稀释剂,降低了铅锌矿样品的含硫量,选用铅锌矿标准物质 GBW 07287 建立标准曲线,实现了采用元素分析仪准确测定铅锌矿中的高含量硫,同时也为使用该类仪器测定其他类型矿石样品中的高含量硫提供了一定的参考。

在分析过程中也发现,由于添加高纯二氧化硅对铅锌矿样品进行稀释,所产生的误差同样被放大,因此要求操作细心,包括称样量力求准确,样品与高纯二氧化硅稀释均匀,且稀释倍数尽量减小。同时由于铅锌矿中的有害元素(例如:硫、铅和砷等)因高温燃烧会以气体形式排出,因此采用该方法分析时要保持室内通风或通过管路将废气直接排到室外。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011.
The Editorial Commission of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition; Volume III)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.
- [2] 庄艾春,肖红新. 红外碳硫仪测定矿石中高含量硫探讨[J]. 岩矿测试,2009,28(1):79-80.
Zhuang A C, Xiao H X. Determination of High-content Sulfur in Ores by Infrared Carbon-Sulfur Analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1): 79-80.
- [3] 赵淑云,王成,葛钰玮,等. 高频燃烧-红外碳硫吸收仪快速测定含铜烧结物料中的高含量硫[J]. 岩矿测试,2010,30(3):353-356.
Zhao S Y, Wang C, Ge Y W, et al. Rapid Determination of High Content Sulfur in Copper Sinters by High Frequency-Infrared Carbon-Sulfur Absorption Spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 353-356.
- [4] 王小松,陈曦,王小强,等. 高频燃烧-红外吸收光谱法测定钼矿石和镍矿石中的高含量硫[J]. 岩矿测试,2013,32(4):581-585.
Wang X S, Chen X, Wang X Q, et al. Determination of High Content Sulfur in Molybdenum Ore and Nickel Ore Using High Frequency Combustion-Infrared Absorption Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 571-585.
- [5] 马新荣,王蕾,温宏利,等. 电感耦合等离子体光谱法测定黄铁矿和黄铜矿中的铜铁硫[J]. 岩矿测试,2011,30(6):756-760.
Ma X R, Wang L, Wen H L, et al. Determination of Fe, Cu and S in Pyrite and Chalcopyrite Samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 756-760.
- [6] 杨慎荣,葛童,李清彩,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硫化物矿石中的硫[J]. 分析测试技术与仪器,2010,16(4):250-252.
Yang S R, Ge T, Li Q C, et al. Determination of Sulfur in Sulfide Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2010, 16(4): 250-252.
- [7] 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.
- [8] 李清昌, 薛静. ICP-AES 测定矿物中硫的前处理方法的比较[J]. 有色矿冶, 2013, 29(1): 57-62.
- Li Q C, Xue J. Pretreatment Method Contrast of Determination of Sulfur in Mineral by ICP-AES[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2013, 29(1): 57-62.
- [9] 程思海, 陈道华, 王飞. 元素分析法快速测定海洋地质样品中的硫[J]. 化学分析计量, 2010, 19(3): 32-35.
- Cheng S H, Chen D H, Wang F. Rapid Determination of Sulfur Content in Marine Sediment by Elemental Analyzer[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2010, 19(3): 32-35.
- [10] 程思海, 陈道华, 雷知生. 使用元素分析仪测定海洋沉积物中的硫化物[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 63-66.
- Cheng S H, Chen D H, Lei Z S. Determination of Sulfide in Sediments by Elemental Analyzer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(1): 63-66.

Determination of High-content Sulfur in Lead-Zinc Ore by Elemental Analyzer

XU Guo-dong, GE Jian-hua, WANG Feng-yu*, CHENG Jiang

(Chengdu Geological Survey Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

Abstract: High-content sulfur in lead-zinc ore is commonly determined by gravimetric and volumetric methods. However, these methods are tedious and not easy to use due to the complex matrices involved. Wet chemical instrument analysis is also not suitable due to the chemical treatment and poor accuracy. The analytical method of high-content sulfur in lead-zinc ore (1.0% - 32.0%) was established by Elemental Analyzer. The samples were grinded to particle size less than 0.075 mm, The content of sulfur in lead-zinc was reduced through adding high pure silica when the samples were prepared, and the effect of oxidation sulfur was improved through adding the linear copper oxide when the samples were determined. The standard curve for the method was established with national reference material GBW 07287 (the content of sulfur is 10.76%) which has similar composition to the actual samples, in order to eliminate the matrix effect. The RSD ($n = 12$) is less than 1%, the relative error of the measured values is less than 1% between the proposed method and gravimetric method. This method is simple, quick, and easy to grasp, with minor interference compared with the gravimetric method. Moreover, the sample preparation was simpler than established methods and there was less sulfur loss. The result was reliable compared with wet instrument analysis. The method is also accurate without pollution, and suitable to determine the high-content sulfur in other ores.

Key words: lead-zinc ore; high-content sulfur; Elemental Analyzer; high pure silica; linear copper oxide