

高频红外碳硫分析仪测定铜精矿中硫含量

朱海燕, 尹文梅, 杨晶丽, 王永莉, 刘俊
(广西金川有色金属有限公司检测中心, 广西防城港 538002)

[摘要] 本文采用高频红外碳硫分析仪测定铜精矿中的硫含量,明确最佳仪器条件参数,同时对铜精矿试样的称样量、助熔剂加入量等进行研究。实验结果表明,高频红外碳硫仪可定量测定铜精矿样品中硫含量,其相对标准偏差为0.30%~0.51%,其结果与燃烧-滴定法测量结果吻合较好。采用高频红外碳硫分析仪测定铜精矿中硫含量,有效缩短了硫分析检测时长,实现了铜精矿中硫元素的快速测定,且精密度和准确度较高,满足生产控制要求。

[关键词] 高频红外碳硫分析吸收法; 铜精矿; 纯铁助熔剂; 钨助熔剂

[中图分类号] O657.33 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)03-0063-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.011

0 引言

铜精矿的化学成分主要为铜、铁、硫、硅等,还含有砷、汞、铅、氟、铝等杂质元素。铜精矿中硫的含量通常为10%~40%。在铜冶炼生产中,铜精矿中的硫反应生成二氧化硫,通过烟气制酸生成工业硫酸^[1]。因此,在铜冶炼生产过程中,快速、准确地测定铜精矿中硫含量,有助于指导实际生产,同时也可作为铜冶炼工艺生产、节约资源、环境保护、提高铜精矿回收率等提供数据支持。

硫含量是铜精矿的一项技术指标,目前铜精矿化学分析方法中,重量法和燃烧-滴定法^[2]是测定硫含量的经典方法,但存在分析操作流程繁琐、分析时间长等问题。此外,矿石中硫含量的测定方法还有X射线荧光光谱法^[3]、电感耦合等离子体发射光谱法^[4]、高频红外碳硫分析吸收法等^[5]。X射线荧光光谱法对样品基体、形态和含量要求较高,标准曲

线绘制难度较大;电感耦合等离子体发射光谱法需要进行样品预处理、消除基体干扰等步骤,操作流程较复杂。而高频红外碳硫分析仪采用固体直接进样,高温燃烧分解试样,通过红外吸收检测试样中具体的硫含量,该方法具有操作简单、准确快速、灵敏度高等特点^[6],在多种矿产品含硫量的测定中已经有了广泛的应用。

本文通过相关实验建立了高频红外碳硫分析仪测定铜精矿中硫含量的方法,明确了仪器参数,对助熔剂加入量进行了探讨,通过硫酸钾和铜精矿标准样品绘制标准曲线,实现铜精矿中硫含量的快速、准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所用仪器包括:高频红外碳硫仪(配有高硫检测池和低硫检测池),分析天平(0.1 mg),专用碳硫坩埚。

实验所用试剂包括:氧气(纯度99.9%),纯铁(粒度<1.25 mm,C含量<0.000 5%,S含量<0.000 5%),钨助熔剂(粒度0.42 mm(40目),C含量<0.000 5%,S含量<0.000 5%)。

1.2 实验方法

样品经过加工后,于105℃温度下烘干后,密封。选择铜精矿标准样品,称取0.050~0.070 g样品于坩埚中,准确输入样品质量,在样品表面均匀覆盖约0.4 g铁粉,再加入1.5~2.0 g钨助熔剂,将坩

[收稿日期] 2024-10-25

[作者简介] 朱海燕(1992—),女,甘肃武威人,本科,中级工程师,主要从事有色产品分析技术工作。

[引用格式] 朱海燕,尹文梅,杨晶丽,等.高频红外碳硫分析仪测定铜精矿中硫含量[J].绿色矿冶,2025,41(3):63-67.

ZHU Haiyan, YIN Wenmei, YANG Jingli, et al. Determination of sulfur content in copper concentrates by a high frequency infrared carbon sulfur determinator[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3): 63-67.

坩放入高频红外碳硫仪中,选择相应的分析通道,进行测定,根据标准样品测定值与标准值进行校准,待测定值满足不确定度要求后,重复此操作进行样品的测定。仪器工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

参数	分析 时间/s	分析流量/ (L·min ⁻¹)	吹氧流量/ (L·min ⁻¹)	分析压力/ MPa	总氧压力/ MPa
数值	40	3.5	2	0.08	0.18

2 结果与讨论

2.1 分析时间的选择

分析时间是影响硫含量测定值的重要参数,根据样品燃烧释放速度确定。样品经过高温燃烧后产生的二氧化硫气体通过红外检测池,仪器根据红外光对二氧化硫吸收强度的变化来绘制曲线,硫吸收曲线显示硫释放过程中吸光度变化,同时显示硫的含量。因此,通过观察吸收曲线的变化,可以确定燃烧过程中二氧化硫的释放情况,从而选择分析时间。铜精矿标准样品的硫吸收曲线如图1所示。

由图1可知,硫吸光度在11s左右达到峰值;当分析时间为20s时,分析曲线趋于平稳;当分析时间为40s时,硫完全释放。因此,根据分析曲线的峰值,确定分析时间为40s。同时,为了避免较长时间的拖尾影响分析结果,设置了硫截止值,当吸光度达到设定截止值后会截去后面的数据,硫截止值是一个比较值,因铜精矿样品含量较高,设置硫截止值为0.00030%,使其不影响样品分析。

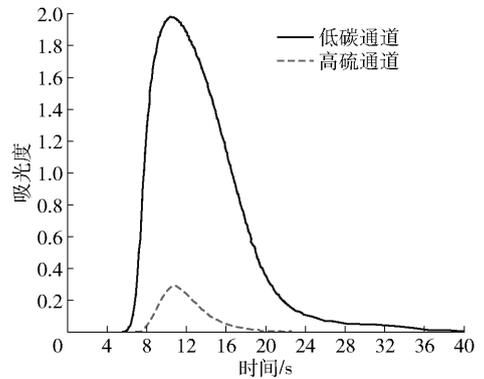


图1 硫吸收曲线

2.2 标准物质的选择及校正

本文选用国家有证标准物质铜精矿或硫铁矿建立标准曲线,标准物质的硫含量与实际样品硫含量相符,且标准物质的硫含量范围可以覆盖铜精矿样品的分析要求。铜精矿中硫含量较高,故选择高硫通道进行标准曲线的建立,校准方法可以选用单点或多点校准。

2.3 称样量试验

铜精矿中硫含量较高,样品称样量的大小直接影响样品是否充分燃烧、吸收等。采用铜精矿标准样品(ZBK337,硫含量25.05%)进行测试,分别称取0.010g、0.020g、0.030g、0.040g、0.050g、0.060g、0.070g、0.080g、0.10g样品,根据实验结果分析硫的质量与称样量的关系。

由表2可以看出,称样量为0.01~0.10g,硫含量的测定结果与标准值接近,说明硫均能充分燃烧、吸收,满足测量需求。同时,当称样量为0.070g时,相对标准偏差最小,数据稳定性较高,满足分析要求;当样品硫含量较高时,可适当减少称样量来保证数据稳定性。

表2 称样量影响试验

试验 编号	称样量/ g	测定值/%					平均值/ %	标准误差 SD/%	相对标准误 差 RSD/%		
1	0.010	25.35	25.27	25.56	24.68	24.70	24.33	24.94	24.98	0.44	1.75
3	0.020	24.51	24.79	23.90	24.61	24.51	25.07	24.97	24.62	0.39	1.57
4	0.030	25.96	24.24	24.59	25.12	25.82	24.96	25.00	25.10	0.62	2.46
5	0.040	24.84	24.50	25.29	25.23	25.81	24.81	24.73	25.03	0.44	1.77
6	0.050	25.39	25.41	24.71	25.41	24.53	24.87	25.37	25.10	0.38	1.53
7	0.060	25.46	24.51	24.57	24.91	25.60	24.91	24.62	24.94	0.43	1.74
8	0.070	24.84	24.93	25.29	25.01	24.66	25.06	24.81	24.94	0.20	0.81
9	0.080	24.53	25.21	24.63	24.65	24.61	25.27	24.93	24.83	0.31	1.23
10	0.100	24.89	25.33	24.76	24.66	25.06	24.60	25.19	24.93	0.28	1.11

在铜精矿标准样品(ZBK337)的均匀性检验中,硫的最小称样量为20 mg,因此称样量为0.070 g,满足铜精矿标准标准样品的均匀性和不确定度要求。

2.4 校正曲线的建立

选用不同梯度含量的铜精矿标准物质,按照拟定的实验方法进行测定(表3),分析标准样品的测定值后,根据标准值和测定值进行线性回归,建立铜精矿中硫分析曲线。

表3 标准曲线的建立

标准样品	标准值/%	测定值/%	校正后数据/%
硫酸钾	10	8.04	9.92
	10	8.06	9.97
硫酸钾	15	11.81	14.84
	15	12.14	15.25
ZBK326 硫铁矿	19.68	15.87	20.38
	19.68	15.80	20.24
ZBK 338 铜精矿	22.87	17.82	23.09
	22.87	17.59	22.88
GBW(E)070196 铜精矿 135#	24.91	18.75	24.40
	24.91	18.96	24.90
GBW(E)070194 铜精矿 110#	33.81	24.93	33.36
	33.81	24.78	33.20
GBW(E)070198 铜精矿 111#	35.39	25.95	34.79
	35.39	25.79	34.50
ZBK 325 硫铁矿	39.52	29.71	40.43
	39.52	29.72	40.29

根据表3标准物质的测定结果,测定值与标准值相差较大,这是因为此时的测定值未进行任何校正,是仪器根据前置板变化量测定的原始结果,但是不同梯度的测定值基本呈线性,因此可以根据标准值和测定值绘制硫校准曲线(图2)。通过仪器软件算法自动拟合标准曲线后,校正后硫校准曲线的标准方差为0.011,满足分析要求。

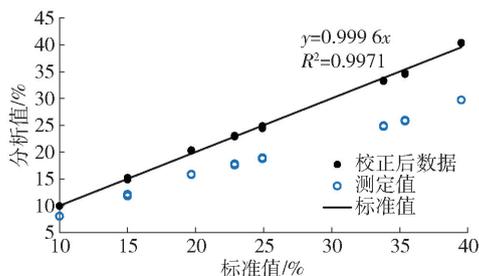


图2 硫校准曲线

如图2所示,根据校正后数据绘制的硫校准曲线线性回归良好,线性回归系数大于0.99,满足硫标准曲线的线性要求。

2.5 助熔剂的选择及加入量

在高频红外碳硫分析中,化学反应的进行伴随着能量从一种形式到另一种形式的转变,这种转变通常是以热或功的形式进行。高频燃烧炉工作时,需要在燃烧样品中添加助熔剂以使其充分燃烧,因此助熔剂必不可少。助熔剂选用导电导磁材料,加入一定量的助熔剂,一方面可提高样品的熔点,使样品易于燃烧;另一方面助熔剂在燃烧过程中具有氧化放热作用,有助于提高样品燃烧温度,且助熔剂与样品燃烧熔融时形成流体,挥发物不会吸附二氧化碳和二氧化硫,且流体对坩埚无浸蚀作用,以免在燃烧过程中坩埚开裂、渗漏。

2.5.1 纯铁助熔剂加入量实验

纯铁是一种很好的助熔剂,1 g 纯铁完全燃烧所释放的热量可以使熔渣温度升到5 505 ℃;另外,加入铁粉,可以加大样品的电磁感应能力,有利于高频感应燃烧,由于铁粉的加入量是样品重量的6~10倍,使得大多数样品的基体效应都统一到铁的背景上来,很好地消除不同样品基体对测定结果的影响。

进行纯铁加入量实验,选用铜精矿标准物质,固定钨助溶剂的加入量为1.7 g,称样量为0.07 g,加入不同质量的纯铁助熔剂进行实验,观察样品中硫含量的变化,结果如图3所示。

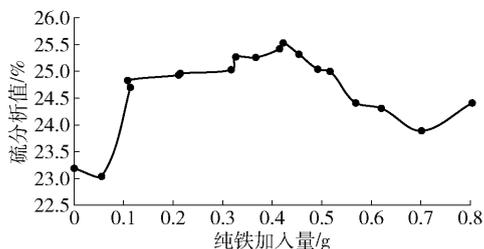


图3 纯铁加入量实验结果

由图3可知,不加入纯铁助熔剂时,样品测定值偏低;当纯铁加入量为0.32~0.52 g时,硫完全燃烧释放,硫测定值较高,且相对稳定。所以,确定纯铁的加入量约为0.4 g。

2.5.2 钨助熔剂加入量实验

钨助溶剂的发热值高,氧化温度低,熔融状态好,可覆盖样品防止飞溅,有利于样品中碳、硫充分氧化、释放,且空白值低,氧化生成的氧化物有利于

减少硫的吸附,生成的氧化物尘容易清扫。

进行钨助熔剂加入量实验,选用铜精矿标准样品,固定纯铁溶剂的加入量为 0.4 g,称样量为 0.07 g,加入不同质量 0~2.5 g 的钨助熔剂进行实验,观察样品中硫含量的变化。结果如图 4 所示。

由图 4 可知,不加入钨助熔剂时,样品测定值偏低,硫无法完全吸收;当加入钨助熔剂后,测定结果明显上升;当钨助熔剂的加入量为 1.5~2.0 g 时,硫完全燃烧释放,硫测定值稳定。因此,确定钨助熔剂的加入量为 1.7 g 左右。

2.6 方法精密度

分别选取铜精矿标准样品和正常分析样品按照

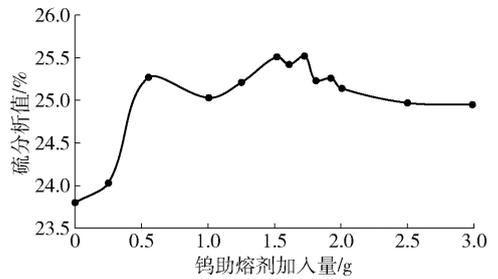


图 4 钨助熔剂加入量实验结果

拟订的实验方法进行重复测定 7 次,计算精密度,结果见表 4。

由表 4 可以看出,铜精矿标样和日常铜精矿样品的 RSD 均小于 1%,为 0.30%~0.51%,说明测

表 4 精密度试验

样品名称	标准值/%				测定值/%				平均值/%	RSD/%
	1	2	3	4	1	2	3	4		
铜精矿标样 ZBK337	25.05	25.25	25.02	25.03	25.13	24.97	24.98	25.21	25.08	0.45%
铜精矿管理样	28.50	28.45	28.56	28.46	28.32	28.41	28.15	28.23	28.37	0.50%
铜精矿样品 1	32.01	31.95	32.14	32.01	32.05	32.24	32.15	32.08	32.09	0.30%
铜精矿样品 2	35.32	35.37	35.24	35.01	35.46	35.18	34.99	35.08	35.19	0.51%

定精密度良好,满足分析要求。

2.7 方法准确度

2.7.1 不同方法比对

在选定的测定条件下,选择不同含量、不同批次的铜精矿实际试样,按照拟订的实验方法,并与燃烧-滴定法测定结果进行对照,评价方法准确度,结果见表 5。

表 5 高频红外碳硫测定与燃烧-滴定法结果对比

样品编号	燃烧-滴定	红外碳硫	差值/%
	法结果/%	结果/%	
FQ22-00052	13.65	13.53	0.12
Q22-00055	31.67	31.45	0.22
K22-00062	35.05	35.24	-0.19
FQ22-00055	30.44	30.14	0.30
Q22-00058	30.52	30.65	-0.13
62100776 综合样	32.00	31.85	0.15
62100997 1#	34.61	34.43	0.18
FQ21-00062	24.44	24.61	-0.17
FQ22-00048	35.25	35.62	-0.37
FQ22-00049	14.86	14.99	-0.13

由表 5 可以看出,高频红外碳硫仪测定值与燃烧-滴定法测定值的差值均在允差范围内,未发现明显偏差,说明高频红外碳硫仪测定结果与燃烧-

滴定法吻合较好。

2.7.2 标准样品结果验证

在选定的测定条件下,按照拟订的实验方法,选择不同批次的铜精矿标准物质进行测定,根据测定结果和标准值进行方法准确度评价,结果见表 6。

表 6 标准样品分析结果

样品批号	硫分析结果			
	标准值/ %	结果/ %	差值/ %	不确定 度/%
铜精矿标样 ZBK337	25.05	25.21	-0.16	0.4
GBW(E)070194 铜精矿 110#	33.81	33.60	0.21	0.5
GBW(E)070198 铜精矿 111#	35.39	35.43	-0.04	0.5
GBW(E)070196 铜精矿 135#	24.91	24.83	0.08	0.4

从表 6 可看出,高频红外碳硫分析结果与标准值的差异均在允许误差范围,测量结果准确度满足分析要求。

2.8 方法检出限

采用与样品同量的助熔剂当作空白样品,按照拟订的实验方法连续测定 11 次,计算检出限,结果见表 7。

由表 7 可知,检出限为 3 倍标准偏差,即检出限为 0.000 03%,满足分析要求。

表7 检出限试验

样品 名称	硫测定值/%												三倍标准 偏差/%
	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	
空白	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	0.000 01	0.000 02	0.000 03	0.000 03	

3 结论

采用高频红外碳硫仪测定铜精矿中硫含量,结果与燃烧-滴定法数据吻合较好。该方法可实现快速测定铜精矿中硫元素含量,能有效缩短制样和分析时间,具有分析速度快、检测成本低等优点,同时,该方法精密度高,准确度好,可以指导生产实践,具有一定的推广应用价值。

[参考文献]

[1] 万双,郭飞飞,李先和,等.高频燃烧红外吸收法测定铜精矿中硫的助熔剂探讨[J].冶金分析,2016,

36(3):73-76.

[2] 田琼,黄健,种志光,等.波长色散X射线荧光光谱法测定铜精矿中铜铅锌硫镁砷[J].岩矿测试,2011,30(3):353-356.

[3] 李海涛,焦立为,殷新,等.ICP-AES测定铜精矿中的硫[J].光谱实验室,2011,28(5):2612-2614.

[4] 林振兴,应晓浒,陈少鸿.高温燃烧红外吸收法快速测定铜精矿中的硫[J].有色金属,2004,56(1):108-109.

[5] 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,2011,30(3):353-356.

[6] 张彦甫,蒋晓光,韩峰.高频燃烧红外吸收法测定高硫铜磁铁矿中硫含量[J].冶金分析,2015,35(6):44-48.

Determination of Sulfur Content in Copper Concentrates by a High Frequency Infrared Carbon Sulfur Determinator

ZHU Haiyan, YIN Wenmei, YANG Jingli, WANG Yongli, LIU Jun
(Guangxi Jinchuan Nonferrous Metals Co., Ltd, Fangchenggang 538002, China)

Abstract: In this paper, the sulfur content in copper concentrate was determined by high frequency infrared carbon sulfur determinator, and the optimum instrument condition parameters were determined. At the same time, the sample weight and flux addition of copper concentrate samples were studied. The experimental results show that the high frequency infrared carbon sulfur determinator can quantitatively determine the sulfur content in copper concentrate samples, and the relative standard deviation is 0.30% - 0.51%. The results are in good agreement with the results of combustion-titration method. Using high frequency infrared carbon sulfur determinator to determine the sulfur content in copper concentrate, can effectively shorten the time of sulfur analysis and detection, and realize the rapid determination of sulfur. The precision and accuracy are high, which meets the requirements of production control.

Key words: high frequency infrared carbon sulphur absorption method; copper concentrates; pure iron flux; tungsten flux