

超声浸提-电感耦合等离子体原子发射光谱法 直接测定煤中各种形态硫

唐琦, 阿拉木斯, 张志强, 石成纲, 双龙*

(内蒙古地矿科技有限责任公司(自然资源部呼和浩特矿产资源检测中心), 呼和浩特 010031)

摘要: **目的** 建立超声浸提-电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定煤中各种形态硫的方法。**方法** 采用煤试样在盐酸介质、硝酸介质中使用超声连续浸提, 离心分离, 残渣用艾士卡试剂熔融, 电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定煤中硫酸盐硫、硫化铁硫和有机硫含量。**结果** 硫质量浓度在 1.00~100.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内时浓度与响应强度线性关系良好, 相关系数 0.9997, 检出限为 0.20 $\mu\text{g/mL}$ 。本方法用于多种不同煤质样品中各种形态硫检测, 测定值的相对标准偏差 ($n=7$) 为 0.63%~4.55%, 加标回收率为 85.5%~109.8%, 测定结果与标准方法对比无显著性差异。本方法实现一种同时直接测定煤中各种形态硫的分析方式, 减少了间接法中其他组分对待测物质测定的影响, 避免因采用不同方法对煤中形态硫的测定带来的系统误差, 具有检出限低、准确度高、操作简便的优点。**结论** 本方法缩短了检测时间, 提高了检测效率, 能够满足批量煤样品中各种形态硫含量的快速准确测定, 值得推广。

关键词: 超声浸提; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 直接测定; 煤中硫; 形态分析

0 引言

煤炭是世界上广泛使用的化石燃料, 我国煤炭含量丰富, 在能源消费比例中占举足轻重的地位^[1]。然而煤中硫是煤的有害元素, 煤中硫通常以有机硫和无机硫的形态存在^[2], 煤中无机硫与有机硫所占比例决定了高硫煤的清洁利用方向^[3]。一般高硫煤中以黄铁矿硫为主, 低硫煤中以有机硫为主, 只有少数特殊高硫煤中的硫以有机硫为主。通常煤中硫酸盐硫含量都较低, 风化或氧化过的含黄铁矿高的煤中硫酸盐硫含量较高^[4]。煤在燃烧过程中形成的二氧化硫和三氧化硫会形成酸雨, 对环境造成很大的破坏。硫化铁硫含量高的煤, 会因氧化放出大量热量发生自燃。煤中硫对于炼焦、燃烧等都是有害杂质, 会使钢铁热脆、设备遭到腐蚀。所以煤中各种形态硫含量是评价煤质的重要指标之一, 快速准确测定煤中各种形态硫含量至关重要^[5]。

硫的方法有质量法、库仑法、高温燃烧中和法、高频燃烧红外吸收法、离子色谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱等^[6-10]。盐酸分解-质量法测定煤中硫酸盐硫低含

量样品时精密度和准确度较低。重铬酸钾氧化滴定法测定煤中硫化铁硫时, 腐殖酸被滴定, 结果偏高^[11]。原子吸收法间接测定硫化铁硫时线性范围较窄, 稀释倍数大, 工作繁琐。煤中有机硫采用间接法误差大, 低有机硫易出现负值。本方法采用电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定煤中各种形态硫含量, 具有检出限低、准确度高、操作简便的优点。直接测定待测溶液中硫的含量, 减少了间接法中其他组分对待测物质含量的影响, 减少了因采用不同方法对煤中形态硫的测定带来的系统误差, 结果准确可靠, 能够为煤质勘探及煤的脱硫工艺等提供快速、准确的分析结果。

1 材料与方法

1.1 仪器设备与试剂

全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Avio 550Max型, 美国铂金埃尔默); 电子天平(AL204型, 瑞士梅特勒-托利多); 东森超声波清洗机(深圳市品凰科技有限公司); 高速离心机(GHT210型, 湖南湘仪实验室仪

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2024FX13)。

第一作者: 唐琦, 地质实验测试工程师, 研究方向为岩石矿物、煤质、水质、土壤和环境的检测和方法研究。

* 通信作者: 双龙, 硕士, 地质实验测试正高级工程师, 研究方向为岩石矿物、土壤、水系沉积物、煤质、环境、食品、生物等样品分析方法。E-mail: 43046580@qq.com

器开发有限公司); 控温箱式电阻炉(SX2-4-10型, 山东龙口电炉制造厂); 控温电热板(GHP600型, 四川奥普乐仪器有限公司); 优级纯盐酸、硝酸(浙江尚能化学试剂有限公司); 优级纯氧化镁、碳酸钠(天津光复化学试剂有限公司); 硫和铁单元素标准溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$ (国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 煤中各种形态硫的测定

1.2.1 硫酸盐硫的测定

准确称取粒度小于 0.2 mm 的空气干燥煤试样(1.0000 \pm 0.0002)g 置于 100 mL 高速离心管中加入几滴无水乙醇润湿, 再加入 5 mol/L 盐酸 50 mL 充分搅拌^[11], 置于已放入水的超声波清洗机中, 于频率 40 kMz 超声 30 min, 超声波清洗器中水温控制在(40 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 。取出, 在离心机于 4000 r/min 离心 10min。将上清液收集于 200 mL 容量瓶中, 向残渣中加入约 50 mL 去离子水充分搅拌清洗沉淀后, 于离心机于 4000 r/min 离心 5 min, 重复清洗两次, 将清洗液与上述清液定容于容量瓶中摇匀, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪直接测定硫酸盐硫的含量。

1.2.2 硫化铁硫的测定

向测定硫酸盐硫的残渣中加入 1:7 稀硝酸 50 mL 充分搅拌^[11], 置于已放入水的超声波清洗机中, 于频率 40 kMz 超声 30 min, 超声波清洗器中水温控制在(60 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 。取出, 在离心机于 4000 r/min 离心 10 min。将上清液收集于 250 mL 容量瓶中, 向残渣中加入约 50 mL 去离子水充

分搅拌清洗沉淀后, 于离心机于 4000 r/min 离心 5 min, 重复清洗三次, 将清洗液与上述清液定容于容量瓶中摇匀, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪直接测定硫化铁硫的含量。

1.2.3 有机硫的测定

将测定硫化铁硫后的煤样残渣经干燥后与艾士卡试剂(2.0 \pm 0.1)g 置于瓷坩埚中, 仔细混合均匀, 再覆盖艾士卡试剂(1.0 \pm 0.1)g 在试料上面。将装有试料的坩埚移入通风良好的箱式电阻炉中, 在 1~2 h 内从室温逐渐加热到 850 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 1~2 h。将坩埚取出冷却至室温, 将坩埚中的灼烧物仔细搅松、捣碎, 然后把灼烧物转移到 500 mL 烧杯中。用热水冲洗坩埚内壁, 将洗液收入烧杯, 再加入 100 mL 刚煮沸的去离子水, 充分搅拌^[12]。向溶液液中缓慢加入 1:1 盐酸溶液 50 mL, 盖上表面皿, 置于已放入水的超声波清洗机中, 于频率 40 kHz 超声 30 min, 超声波清洗器中水温控制在(60 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$, 冷却至室温移入 250 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释定容摇匀, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪直接测定有机硫含量。

2 结果与分析

2.1 谱线的选择

硫元素的分析谱线有 180.669、181.975、182.563、189.965 nm 等^[13-14], 以煤样品待测溶液为对象, 比较 4 条分析谱线下元素硫的背景当量浓度(BEC)、响应强度和信噪比, 结果见表 1。

表 1 硫元素不同分析谱线下仪器响应值

分析谱线 λ/nm	BEC/(mg/L)	响应强度/(cts/s)	信噪比
S 180.669	0.56	4044.1	68.7
S 181.975	0.78	2359.5	42.6
S 182.563	1.90	890.6	15.3
S 189.965	2.35	919.7	15.9

由表 1 可知: 当分析谱线为 S 180.669 的响应强度最高、BEC 最低, 但受到 Ca 180.718 谱线干扰较大, 而 S 181.975 的谱线响应强度较高、BEC 较低、信噪比较高, 同时该分析谱线处基线平稳, 干扰最小, 因此试验选择硫的分析谱线为 S 181.975 nm。

2.2 仪器条件的优化

以煤样品待测溶液为对象, 蠕动泵流速为 1.50 mL/min 下比较了 1100、1200、1300、1400 W; 1500 W 射频功率下煤中硫的测定值, 观测方式为径向观测, 高度 15 mm, 结果显示: 仪器响应强度为 1857.3 Cts/s、1922.5 Cts/s、2100.1 Cts/s、2214.9 Cts/s、2359.5 Cts/s 响应强度随着射

频功率的增大而升高, 背景响应无明显升高, 因此方法选择的射频功率为 1500 W。比较等离子体气流量为 8、10、12、15、17 L/min 测定结果稳定性, 测定 7 次, 结果显示 RSD 值分别为 2.05%、1.45%、1.09%、0.92%、0.90%, 从性能和经济综合考虑, 选择等离子体气流量为 15 L/min。以辅助气流量和雾化气分别为 0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80 L/min 下测定硫元素的响应强度, 结果显示: 当辅助气流量为 0.30 L/min 雾化气流量为 0.60 L/min 时, 硫的响应强度最高。因此选择等离子体功率 1500 W、进样泵速 1.50 mL/min、等离子体气流量 15 L/min、辅助气流量 0.30 L/min、雾化气流量

0.60 L/min 的条件下测定煤中各种形态硫。

2.3 标准曲线和检出限

硫标准溶液系列:准确移取硫单元素标准溶液,使用各形态硫试剂空白溶液稀释至 100 mL 容量瓶中配制成为 0.00、1.00、5.00、10.00、20.00、50.00、75.00、100.0 $\mu\text{g/mL}$ 硫标准溶液系列。以硫质量浓度为横坐标,对应的响应强度为纵坐标绘制标准曲线。结果显示:硫质量浓度在 1~100.0 $\mu\text{g/mL}$ 内浓度与响应强度呈线性关系,相关系数为 0.9997。按照方法制备各形态硫的试剂空白溶液各 11 份并测定,计算标准偏差(s),以 $3s$ 计算检出限:硫酸盐硫检出限为 0.004%;硫化铁硫检出限为 0.005%;有机硫检出限为 0.005%。

2.4 浸提条件的优化

合理的浸提时间和浸提温度是测定结果准确的前提,也是实验效率的保证^[13-14]。以煤样品为待测对象比较 5、10、20、30、40、50 min 超声浸提时间下煤中硫酸盐硫和硫化铁硫的测定值(超声功率 400 W,超声温度 25 $^{\circ}\text{C}$),测定结果见图 1 和图 2。

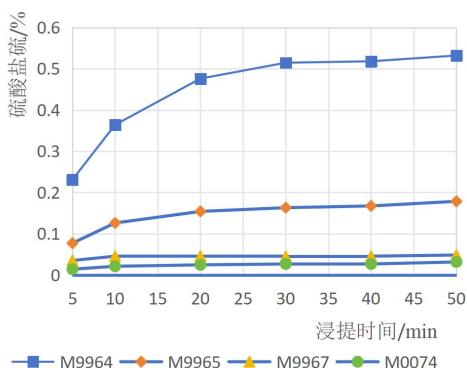


图 1 不同超声浸提时间硫酸盐硫的测定值

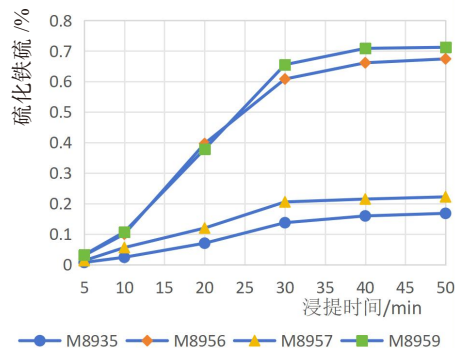


图 2 不同超声浸提时间硫化铁硫的测定值

由图 1 和图 2 可知:随着超声时间的增加硫酸盐硫和硫化铁硫的测定值呈逐渐升高的趋势,煤样中硫酸盐硫和硫化铁硫在超声浸提 30 min 后趋于平稳,因此选择超声浸提时间为 30 min。

以煤样品为待测对象比较 20、30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 、

70、80 $^{\circ}\text{C}$ 超声浸提温度下煤中硫酸盐硫和硫化铁硫的测定值(超声功率 400 W,超声时间 30 min),测定结果见图 3 和图 4。

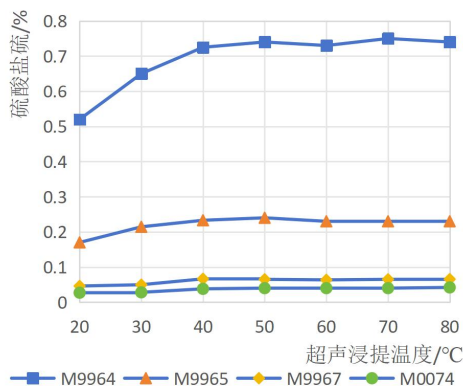


图 3 不同超声浸提温度硫酸盐硫的测定值

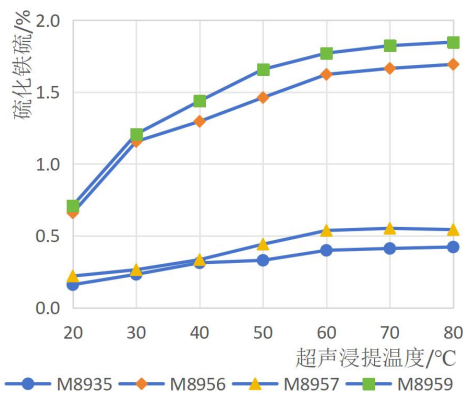


图 4 不同超声浸提温度硫化铁硫的测定值

由图 3 和图 4 可知:随着超声温度的升高硫酸盐硫和硫化铁硫的测定值逐渐升高,煤样中硫酸盐硫在超声温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上时测定值趋于稳定,硫化铁硫在超声温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 以上测定值趋于稳定。因此选择测定煤中硫酸盐硫时超声浸提温度控制在(40 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$,测定硫化铁硫时超声浸提温度控制在(60 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 。

2.5 精密度和准确度试验

本方法对不同种类煤的测定适用性进行验证,按照试验方法测定鄂尔多斯、通辽、锡林郭勒盟地区的煤质样品,每个煤平行测定 7 份,计算测定值的相对标准偏差,每个样品做加标回收实验,计算加标回收率。同时采用国家标准方法对该批次样品进行测定平行测定 7 份,计算测定值的相对标准偏差,结果见表 2。

由表 2 可知:不同种类的煤采用本实验方法的测定值与标准方法的测定值具有较高的一致性。本方法测定煤中硫酸盐硫相对标准偏差 RSD: 0.63%~4.55%,加标回收率: 88.5%~109.8%,与标准方法测定煤中硫酸盐硫的相对偏差: -5.13%~4.65%;本方法测定煤

中硫化铁硫相对标准偏差 RSD: 1.38%~3.52%, 加标回收率: 89.4%~106.1%, 与标准方法测定煤中硫化铁硫的相对偏差: -4.19%~3.24%; 本方法测定煤中有机硫相对标准偏差 RSD: 0.72%~3.56%, 加标回收率: 85.5%~108.3%, 与标准方法测定煤中有机硫的相对偏差: -6.01%~2.05%, 两种方法的测定值进行 t 检验, t 值小于 $t_{0.05,11}=2.20$, 结果表明本方法和标准方法比较无显著性差异。

表 2 方法精密度和准确度

项目	样品号	本方法			标准方法		相对偏差 RE/%	t 值
		测定平均值/%	相对标准偏差 RSD/%	加标回收率/%	测定平均值/%	相对标准偏差 RSD/%		
硫酸盐硫	M9964	0.735	0.63	95.2	0.721	1.56	1.92	2.07
	M9965	0.233	1.33	93.2	0.226	2.25	3.05	2.11
	M9967	0.064	1.34	107.5	0.066	3.13	3.08	1.61
	M0074	0.038	2.38	94.5	0.040	3.54	5.13	2.14
	M8935	0.024	3.24	105.4	0.023	4.44	4.26	1.40
	M8956	0.027	2.02	88.5	0.026	4.16	3.77	1.48
	M8957	0.041	1.75	103.8	0.040	3.55	2.47	1.13
	M8959	0.082	2.76	109.8	0.079	2.86	3.73	1.69
	M1168	0.022	3.40	98.7	0.021	4.08	4.65	1.58
	M1169	0.020	3.97	93.4	0.021	3.94	4.88	1.57
	M1170	0.245	1.87	92.5	0.238	2.31	2.90	1.76
	M1171	0.020	4.55	102.0	0.021	4.42	4.88	1.38
硫化铁硫	M9964	0.255	1.75	104.7	0.262	1.53	2.71	2.10
	M9965	0.428	1.96	97.5	0.441	2.15	2.99	1.85
	M9967	0.397	2.23	96.4	0.414	3.14	4.19	1.94
	M0074	0.485	2.07	91.3	0.499	2.26	2.85	1.67
	M8935	0.399	2.25	94.4	0.404	3.11	1.25	0.58
	M8956	1.653	2.85	95.9	1.634	2.05	1.16	0.59
	M8957	0.537	2.25	89.4	0.553	2.36	2.94	1.62
	M8959	1.771	2.11	93.5	1.723	2.49	2.75	1.52
	M1168	0.724	3.52	99.2	0.738	4.55	1.92	0.60
	M1169	0.188	1.52	106.1	0.182	2.59	3.24	1.96
	M1170	0.963	1.38	99.9	0.993	3.67	3.07	1.39
	M1171	0.627	2.78	98.2	0.646	3.23	2.99	1.26
有机硫	M9964	0.323	2.98	108.3	0.343	4.35	6.01	2.02
	M9965	0.293	2.14	99.3	0.307	3.76	4.67	1.92
	M9967	0.300	1.98	90.0	0.313	2.99	4.24	2.11
	M0074	0.204	2.71	92.5	0.215	3.67	5.25	2.05
	M8935	0.432	0.72	85.5	0.441	2.19	2.06	1.59
	M8956	1.081	1.22	96.7	1.103	1.76	2.01	1.68
	M8957	0.576	1.55	87.5	0.585	4.33	1.55	0.60
	M8959	0.585	3.56	94.7	0.579	3.85	1.03	0.35
	M1168	0.473	2.34	98.8	0.467	2.93	1.28	0.61
	M1169	0.221	2.98	89.2	0.232	3.25	4.86	1.97
	M1170	0.885	2.40	95.8	0.867	2.72	2.05	1.02
	M1171	1.241	1.35	98.1	1.233	1.77	0.65	0.52

2.6 干扰元素的影响

对于煤质样品中常见的主要元素硅、铝、铁、锰、钛、钾、钠、钙和镁对煤中形态硫的测定的影响,在各形态硫测定溶液中加入 100 $\mu\text{g/mL}$ 水平的硅、铝、铁和钙, 10 $\mu\text{g/mL}$ 水平的钾、钠、镁、锰和钛进行干扰试验,结果表明这些主要元素在该水平下对煤中形态硫的测定无影响。对于文献中提出的煤中各种形态硫测定时的注意问题^[15],对大量煤质样品测定煤中硫化铁硫时同时测定待测液中铁和硫的含量并计算硫化铁硫的含量,结果具有高度的一致性,直接测定硫化铁硫与测定铁换算所得硫化铁硫结果相对相差在-8.43%~9.07%,表明在 1:7 稀硝酸和 60 $^{\circ}\text{C}$ 超声浸提共同作用下硫化铁浸提较为完全,浸提过程没有大量硫逸出或是有机硫进入到溶液中干扰测定。

3 讨论与结论

本方法采用电感耦合等离子体原子发射光谱法直接测定不同类型煤中各种形态硫与标准方法比较:该方法操作简单、分析快速、灵敏度高、精密度好、准确度高,可以满足批量样品的快速准确测定。解决了传统分析方法测定煤中硫酸盐硫时灵敏度低、耗时长,测定硫化铁硫时干扰大、工作量大,不能直接测定有机硫和差减法测定有机硫准确度差的技术难点。本方法采用同一仪器设备对煤中各种形态硫进行直接测定,减少了因采用不同方法和不同仪器设备对煤中硫的测定带来的系统误差,检测结果更为准确可靠,可为煤质勘探、普查、煤的洗选加工等项目的开展提供检测技术支持。

参考文献

- [1] 蒲晓亚,杨丽娟.煤中硫分和灰分含量的区域分析[J].煤炭加工与综合利用,2022,(2):80-83.
- [2] 李伟,诸晓锋,沈国新,等.煤中硫的赋存形态及加热时二氧化硫生成规律研究[J].选煤技术,2022,50(3):

50-56.

- [3] 秦云虎,杨柳,吴蒙,等.我国高硫煤资源勘查工作思路探讨[J].中国煤炭地质,2022,34(3):183-186.
- [4] 金权,李梅,孙功成,等.超声辅助 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$ 脱除宁东煤中硫分和灰分研究[J].煤炭转化,2020,43(1):72-80.
- [5] 张聪.煤泥、煤矸石和末原煤的动力学分析及污染物排放特性分析[D].北京:华北电力大学,2019.1-64.
- [6] 漆寒梅,周言凤,陈利娟,等.硫酸钡重量法测定硫条件实验探讨[J].中国无机分析化学,2021,11(4):31-34.
- [7] 张晨.燃烧-中和滴定法测定锌精矿焙砂中的硫[J].中国无机分析化学,2016,6(3):47-49.
- [8] 张炜华.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(S1):12-16.
- [9] 黄建,赵晓强,孟嗣杰,等.离子色谱法测定土壤有效硫含量[J].中国土壤与肥料,2021,(4):347-353.
- [10] 查立新,马玲,刘洪青,等.全谱直读电感耦合等离子体发射光谱法测定地球化学样品中的微量硫[J].光谱实验室,2011,9(28):2679-2683.
- [11] 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.GB/T 215—2003煤中各种形态硫的测定方法[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [12] 中华人民共和国海关总署.SN/T5304—2021煤中全硫、磷的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].大连:中国海关出版社,2021.
- [13] 碧玉,阳兆鸿,陈祝炳,等.超声浸提-电感耦合等离子体原子发射光谱内标法测定离子型稀土矿区土壤中有效硫[J].冶金分析,2020,40(3):57-61.
- [14] 杨青,孙晓慧,黄尧,等.超声浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰性土壤中的有效磷[J].分析测试技术与仪器,2024,30(3):196-202.
- [15] 辛宇,郭薇.煤中各种形态硫测定应注意的问题[J].内蒙古煤炭经济,2013,(6):73+75.