

文章编号: 0254-5357(2010)02-0139-04

# 高频燃烧-红外碳硫仪用于农用地土壤质量调查样品中碳硫的快速测定

张明杰, 戴雪峰, 陆丁荣, 王杰  
(浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

**摘要:** 应用高频燃烧-红外碳硫分析仪测定农用地土壤质量调查样品中碳、硫的含量, 解决了土壤样品中碳、硫测定过程中存在的基体影响和低电磁感应等问题。对样品称样量、助熔剂的加入量、氧气流量等测定条件进行优化试验, 用国家一级标准物质验证了方法准确度和精密度, 相对误差(RE) 小于10%, 相对标准偏差(RSD,  $n=8$ ) 总碳小于2%, 硫小于9%。方法能够满足农用地土壤质量调查样品的分析质量要求。

**关键词:** 碳; 硫; 高频燃烧-红外吸收法; 农用地土壤

中图分类号: O613.71; O613.51; O657.33; S151.93 文献标识码: B

## Rapid Determination of Carbon and Sulfur in Farmland Soil Samples by High Frequency-Infrared Carbon-Sulfur Analyzer

ZHANG Ming-jie, DAI Xue-feng, LU Ding-rong, WANG Jie  
(Zhejiang Institute of Geology & Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

**Abstract:** A method for rapid determination of carbon and sulfur in farmland soil samples by high frequency-infrared absorption spectrometry was reported in this paper. The analytical conditions such as sample amount, flux added, oxygen flow rate, etc. have been tested and optimized. The accuracy and precision of the method were tested and accuracy of RE < 10%, precision of < 2% RSD for total carbon ( $n=8$ ) and < 9% RSD for sulfur ( $n=8$ ) were obtained. The method solves the problems such as matrix effect and low electromagnetic response in the determination of carbon and sulfur in soil samples. The method has been applied to the determination of carbon and sulfur in farmland soil samples with satisfactory results.

**Key words:** carbon; sulfur; high frequency-infrared absorption spectrometry; farmland soil

碳、硫是土壤样品的常规分析项目。随着我国农用地质量调查工作的不断深入与扩大, 多目标地球化学样品和基本农田质量调查样品都对碳、硫的检测有较高的要求, 一是要求检测速度快, 二是要求检测质量高。

碳的测定通常在高温下通入氧气, 使样品中的碳生成  $\text{CO}_2$ , 然后采用非水容量法、重量法、电导

法、库仑法、火花光源光谱法及红外吸收法等技术进行检测; 硫的测定大多采用氧化铝色层分离-硫酸钡重量法、燃烧滴定法、燃烧库仑法、还原蒸馏-次甲基蓝光度法以及直读真空光谱法、气相色谱法等<sup>[1-6]</sup>。这些方法虽然可以部分满足我国土地质量调查工作的要求; 但分析速度和分析质量仍然不能令人满意。高频燃烧-红外吸收法由于具有快

收稿日期: 2009-05-14; 修订日期: 2009-07-23

基金项目: 浙江省地质勘查科研项目资助(200803)

作者简介: 张明杰(1963-), 男, 浙江天台人, 工程师, 主要从事地质样品分析。E-mail: zhengcj60@163.com。

速、准确、操作简便及碳、硫同时测定等诸多优点,已日渐成为测定试样中碳、硫含量的主要方法,并已制定了有关物料中碳、硫分析的国际标准(ISO)和国家标准<sup>[7-10]</sup>。红外吸收法的依据是物理原理,其最大特点是不消耗化学试剂,没有化学分析冗长繁琐的操作,人为因素(误差)小;虽然一次性投资较高,但分析成本低,对环境无污染,在进行批量分析时,有较好的综合经济效益。红外吸收法已被广泛应用于实际样品中碳、硫的测定<sup>[11-12]</sup>,与传统的电导法等技术相比,其检出限和精密度具有明显的优势。本文将红外吸收法应用于农用地土壤质量调查样品中碳、硫的测定,方法准确度和精密度能够满足测定要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

HF2500 型高频感应燃烧炉和 CS878A 型红外碳硫分析仪(四川旌科仪器制造有限公司),输出功率 2.5 kW,振荡频率 18 MHz。AL104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

陶瓷坩埚(低碳硫): $\Phi 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ , 1200℃灼烧。

钨粒 [ $w(\text{C}) < 0.001\%$ ,  $w(\text{S}) < 0.0005\%$ ]; 锡粒 [ $w(\text{C}) < 0.001\%$ ,  $w(\text{S}) < 0.0002\%$ ]; 纯铁屑 [ $w(\text{C}) < 0.001\%$ ,  $w(\text{S}) < 0.001\%$ , 粒度  $< 1.25\text{ mm}$ ]。

氧气(纯度不小于 99.5%)。

干燥剂:高效变色干燥剂和无水高氯酸镁(优级纯)。碱石棉。

土壤成分标准物质:GBW 07401 ~ GBW 07408、GBW 07423 ~ GBW 07430。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

土壤成分标准物质为粉末状(粒径  $< 74\text{ }\mu\text{m}$ ),容易吸水,会干扰硫的测定,应将样品在 105℃烘箱中干燥 1 h,然后放入干燥器中备用。

#### 1.2.2 分析方法

开机预热并检漏后,将坩埚置于电子天平上,清零,取约 0.4 g 纯铁助熔剂于坩埚内,清零,再准确称取 0.0500 g 的校正标准样品于坩埚中,样品的质量自动输入计算机。取下坩埚,在标准样品表面覆盖一小勺约 1.7 g 钨粒。

操作 HF2500 型高频感应燃烧炉分析样品。仪器内部时间设定为:清洗时间 50 s,预热时间

0 s,加热时间 20 s,分析时间 40 s。最终以碳、硫的质量分数( $w$ )形式显示分析结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 称样量的选择

由于土壤样品属于不产生电磁感应的样品,称样量的多少直接影响样品是否能充分燃烧、转化、干扰成分的消除等。选择合适的称样量,方可准确测定土壤样品中的总碳(TC)和硫<sup>[11]</sup>。

用土壤标准物质 GBW 07408 [ $w(\text{TC})$  为  $1.93\% \pm 0.13\%$ ,  $w(\text{S})$  为  $0.0126\%$ ] 进行试验。分别称取该标准样品 15、30、50、70、90、120 mg 于 6 个坩埚内并加入 1.7 g 钨粒。根据实验结果分别绘制总碳、硫的测定值与称样量关系图。从图 1 可以看出,样品称样量对总碳的测定影响不大。从图 2 中可看出,称样量较小时,硫的测定结果偏高;称样量在 40 ~ 70 mg 时,硫的结果接近标准值;称样量再增加,则测得结果偏低。

根据以上试验,考虑到一次取样同时测定总碳和硫,选择称样量在 40 ~ 60 mg。

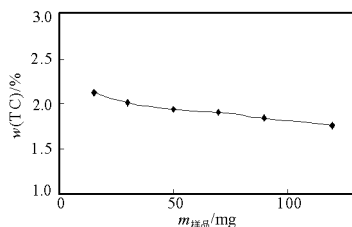


图1 称样量对总碳测定的影响

Fig.1 Effect of sample dosage on analytical results of total carbon

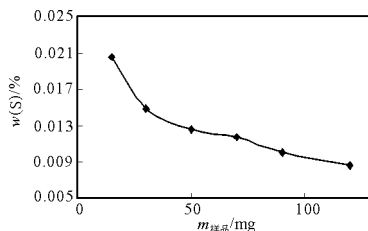


图2 称样量对硫测定的影响

Fig.2 Effect of sample dosage on determination of sulfur

### 2.2 助熔剂的选择及加入量

助熔剂的选择关系到土壤样品在燃烧过程中是否能完全释放出碳和硫<sup>[11]</sup>。本文将从助熔剂的种类、加入次序、添加量进行研究。

纯铁屑:高电磁感应性金属,通过高频感应产生较大的涡电流和较多的焦耳热,提高炉温,使样品完全燃烧。

钨粒:高熔点金属,也能感应产生涡电流,氧化燃烧放出热量,可使纯铁氧化燃烧平稳,不飞溅。 $WO_3$ 的生成有利于 $SO_2$ 的释放。

锡粒:能提高熔渣的流动性,降低熔渣凝固点,有利于碳、硫释放;缺点是易形成粉尘,影响硫的测定。一般不建议加入。

为了减少试剂空白和降低测试成本,操作简便,经试验确定,依次加入纯铁、样品、钨粒的组合比较合理。钨粒的主要作用使燃烧温度提高,保证试样在高温下迅速分解<sup>[11]</sup>。参考文献[11],样品称样量在40~60 mg时,使用1.7 g钨粒。

本实验在固定钨粒1.7 g的条件下,进行铁屑加入量试验。采用土壤标准物质 GBW 07424 [ $w(TC)$ 为 $1.57\% \pm 0.16\%$ , $w(S)$ 为 $0.027\% \pm 0.0024\%$ ],加入次序为纯铁屑、样品和钨粒。结果见表1。可以看出,纯铁屑加入量在0.3~0.6 g,总碳和硫的测定值接近标准值。称样量为50 mg时,选择助熔剂纯铁屑的加入量为0.4 g。

表1 纯铁助熔剂加入量对总碳、硫测定的影响

Table 1 Effect of pure iron flux dosage on determination of total carbon and sulfur

纯铁加入量 $m_{\text{纯铁}}/\text{g}$	样品质量 $m_{\text{样品}}/\text{g}$	$w_B/\%$	
		TC	S
0.1	0.0525	1.53	0.023
	0.0500	1.52	0.022
0.2	0.0503	1.52	0.023
	0.0504	1.52	0.024
0.3	0.0500	1.56	0.025
	0.0507	1.56	0.025
0.4	0.0530	1.57	0.027
	0.0501	1.57	0.027
0.5	0.0506	1.56	0.025
	0.0520	1.56	0.026
0.6	0.0499	1.57	0.026
	0.0503	1.57	0.027
0.7	0.0517	1.62	0.028
	0.0517	1.62	0.027

## 2.3 氧气流量

氧气流量对测定结果有影响。流量过大,会使熔样飞溅;流量过小,会使样品和助熔剂燃烧不充

分,最终都会造成测定结果偏低。氧气流量在2 L/min时效果较好,氧气分压为0.4~0.6 MPa。

## 2.4 方法检出限

采用直接测量法:取经过预处理、灼烧的坩埚按1.2.2节的分析方法,连续平行测定样品12次,按结果的3倍标准偏差(3s)计算检出限。从表2可以看出,方法检出限为总碳0.0014%,硫0.00015%。行业标准DZ/T 0130.5—2006<sup>[10]</sup>方法检出限要求为总碳0.1%,硫0.005%,表明方法可以满足该标准的要求。

表2 方法检出限

Table 2 Detection limits of the method

测量次数	$w_B/\%$	
	TC	S
1	0.003	0.0005
2	0.004	0.0005
3	0.003	0.0005
4	0.004	0.0006
5	0.003	0.0005
6	0.004	0.0006
7	0.003	0.0006
8	0.003	0.0006
9	0.003	0.0005
10	0.004	0.0006
11	0.003	0.0006
12	0.003	0.0006
平均值	0.0033	0.00056
标准偏差 s	0.00047	0.00005
3s	0.0014	0.00015

## 2.5 方法准确度

选择土壤标准物质 GBW 07402、GBW 07403、GBW 07408,采用本方法进行总碳和硫的测定,结果见表3,相对误差(RE)均小于10%。

表3 方法准确度

Table 3 Accuracy test of the method

标准物质 编号	样品质量 $m_{\text{样品}}/\text{g}$	$w_B/\%$				相对误差 RE/%	
		测定值		标准值		RE/%	
		TC	S	TC	S	TC	S
GBW 07402	0.0633	0.74	0.023	0.75	0.021	-1.3	9.5
GBW 07403	0.0560	0.54	0.0118	0.55	0.0123	-1.8	-4.1
GBW 07408	0.0655	1.93	0.0137	1.93	0.0126	0.0	8.7

## 2.6 方法精密度

选择土壤标准物质 GBW 07408、GBW 07424、GBW 07426、GBW 07430 进行总碳、硫的分次测定

( $n=8$ ),结果见表4,相对标准偏差(RSD)为总碳小于2%,硫小于9%。

表4 方法精密度

Table 4 Precision test of the method

测定 次数	GBW 07408		GBW 07424		GBW 07426		GBW 07430	
	TC	S	TC	S	TC	S	TC	S
1	1.93	0.0125	1.57	0.023	1.51	0.0157	0.97	0.0252
2	1.91	0.0119	1.55	0.023	1.49	0.0151	0.99	0.0257
3	1.92	0.0138	1.55	0.028	1.51	0.0158	1.01	0.0255
4	1.93	0.0148	1.59	0.027	1.52	0.0166	1.03	0.0247
5	1.94	0.0138	1.61	0.027	1.51	0.0163	1.01	0.0266
6	1.92	0.0155	1.59	0.026	1.51	0.0144	0.98	0.0250
7	1.88	0.0136	1.57	0.028	1.49	0.0156	1.00	0.0254
8	1.95	0.0141	1.58	0.026	1.51	0.0166	0.99	0.0253
平均值	1.92	0.0138	1.58	0.026	1.51	0.0158	1.00	0.0254
标准值	1.93	0.0126	1.57	0.027	1.50	0.0154	1.00	0.0261
RSD/%	1.10	8.38	1.31	7.69	0.70	4.81	1.91	2.22

### 3 结语

采用高频燃烧-红外吸收法测定农用地土壤中碳和硫的含量,具有操作简单、快速、适用范围广、对环境无污染等特点,方法准确度和精密度能满足农用地土壤质量调查样品的分析质量要求。

### 4 参考文献

[1] 唐诗雄. 读者园地[J]. 理化检验:化学分册,2000,36(11):518.

[2] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991.

[3] 邓玉霞,黄江忠,乔祥元,田英炎. 高频燃烧-电导法测定铁合金中碳和硫[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(7):291-292.

[4] 余丽萍,曾凡昌,刘纯凡. 电弧燃烧炉-电导法测定稀土金属及合金中碳的含量[J]. 江西冶金,1996,16(6):43-44.

[5] 王应民,李丰,曹华兴. 氟钼酸钾中微量碳的测定[J]. 理化检验:化学分册,1999,35(3):108-109.

[6] 周雅平,王启民. 直读光谱对低碳铬铁中碳,硅,磷,硫的测定[J]. 现代仪器使用与维修,1998(6):46.

[7] GB/T 8647.9—1988,镍化学分析方法;高频感应炉燃烧红外吸收法测定硫量、碳量[S].

[8] GB/T 6730.61—2005,铁矿石碳和硫含量的测定;高频燃烧红外吸收法[S].

[9] GB/T 8648.14~15—1988,钴化学分析方法;高频感应炉燃烧红外吸收法测定硫量、碳量[S].

[10] DZ/T 0130.5—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范第5部分:多目标地球化学调查(1:250000)样品化学成分分析[S].

[11] 史世云,温宏利,李冰,何红蓼,吕彩芬. 高频燃烧-红外碳硫仪测定地质样品中的碳和硫[J]. 岩矿测试,2001,20(4):267-271.

[12] 王颖娥. 红外法测定富镧混合稀土中碳和硫[J]. 理化检验:化学分册,2000,36(5):228.

## 2009年度地质科技十大进展 (排名不分先后)

### 鸟类起源研究取得重大进展

项目主要完成单位:中国科学院古脊椎动物与古人类研究所  
祁连山冻土区发现天然气水合物

项目主要完成单位:中国地质科学院矿产资源研究所

### 大型气田天然气成藏机理与富集规律研究

项目主要完成单位:中国石油勘探开发研究院廊坊分院

### 矿产勘查中地球化学异常评价新指标及其应用研究

项目主要完成单位:中国地质科学院地球物理地球化学  
勘查研究所

### 西藏冈底斯东段铜多金属资源评价与新方法

#### 技术研究

项目主要完成单位:中国冶金地质总局

### 基于北斗一号卫星系统的地质灾害监测技术研究

项目主要完成单位:中国地质环境监测院

### 新型节水钻探工艺与设备研究

项目主要完成单位:中国地质大学(武汉)

### 鄂尔多斯盆地北部地浸砂岩型铀矿时空定位和成矿机理研究

项目主要完成单位:核工业北京地质研究院

### 华北平原地下水污染调查与评价

项目主要完成单位:中国地质科学院水文地质  
环境地质研究所

### 南秦岭主要构造岩带形成时代研究新进展

项目主要完成单位:中国地质科学院地质研究所