

# 高频燃烧红外吸收法测定黑龙江典型鳞片石墨矿区浮选流程样品中固定碳

肖芳<sup>1,2,3</sup>, 赵恒勤<sup>1,2,3</sup>, 高小飞<sup>\*1,2,3</sup>, 毛香菊<sup>1,2,3</sup>, 孙启亮<sup>1,2,3</sup>, 倪文山<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南郑州 450006; 3. 西北地质科技创新中心, 陕西西安 710054)

**摘要:**鳞片石墨矿浮选流程样品中的固定碳含量是确定浮选实验条件以及浮选实验所能达到选矿指标的重要依据。由于矿样中的碳酸盐、有机物, 以及残留在样品表面的碳酸盐浮选药剂、有机浮选药剂等都会对固定碳含量的测定产生干扰, 所以实验先将样品在高温下灼烧除去其中的有机碳, 用酸将碳酸盐中的碳转化为二氧化碳挥发除去, 然后以铁屑和钨锡混合助熔剂进行助熔, 以人工配制的石墨矿校准物质绘制校准曲线, 建立了高频燃烧红外吸收法测定鳞片石墨矿浮选流程样品中固定碳含量的方法。对称样量、灼烧温度、灼烧时间、酸处理条件和助熔剂用量进行了优化, 确定实验条件如下: 称样量为 0.04000~0.1200 g, 灼烧温度为 470℃, 灼烧时间为 60 min, 采用王水(1+4)分解样品中碳酸盐; 采用 0.5 g 铁屑和 0.8 g 钨锡混合助熔剂进行助熔。在选定的实验条件下, 固定碳质量在 1.51~36.24 mg 范围内与其对应红外吸收信号的积分面积呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9992, 方法检出限为 0.0053%, 定量限为 0.015%。将实验方法应用于黑龙江典型鳞片石墨矿浮选流程样品的原矿、粗精矿、中矿、尾矿中固定碳含量的测定, 测定值与行业标准 JC/T 1021.5—2007 中的烧碱石棉吸收重量法基本一致, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为 0.83%~2.7%。按实验方法对鳞片石墨矿选流程中任意 3 个流程样品(原矿、粗精矿、中矿和尾矿)中的固定碳含量进行测定, 将其测定值代入浮选流程样品中元素的质量守恒定律公式计算得到第 4 个流程样品中固定碳的含量, 将第 4 个流程样品中固定碳含量的测定值与其计算值相比可得到第 4 个流程样品中固定碳的回算率, 结果表明, 固定碳的回算率为 98.4%~105%。

**关键词:**鳞片石墨矿; 浮选流程样品; 固定碳; 高频燃烧红外吸收法; 回算率

中图分类号: O659.2; TF03<sup>+</sup>3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)04-0008-07

近年来, 石墨碳作为工业原料被广泛运用于电子通讯、航空航天、生物医药、环保、新能源等战略性新兴产业。石墨矿中的总碳量包括有机碳中的碳、碳酸盐中的碳和石墨碳(工业指标称为固定碳)。石墨碳含量是石墨矿被开采、加工和利用的重要指标<sup>[1]</sup>。根据结晶程度不同, 石墨矿可分为鳞片石墨矿和土状石墨矿, 鳞片石墨矿的固定碳含量低, 但由于疏水性强, 具有天然可浮性, 一般采用浮选方法进行选矿。科研工作者对鳞片石墨矿进行浮选方法的

探索时, 需要根据原矿、精矿、中矿、尾矿等浮选流程样品中固定碳的含量来计算回收率, 然后通过回收率确定最佳实验方法和实验条件, 所以浮选流程样品中固定碳含量的准确测定对选矿实验的方法和条件选择具有重要的指导意义。

目前, 测定石墨矿中低含量固定碳的经典方法有非水滴定法<sup>[1-3]</sup>和烧碱石棉吸收重量法<sup>[4]</sup>。非水滴定法不仅装置复杂, 分析时间长, 且滴定终点较难判断, 已难以满足生产要求; 烧碱石棉吸收重量法装

收稿日期: 2019-10-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(201806149); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190186; DD20189263)

作者简介: 肖芳(1986—), 女, 助理工程师, 硕士, 主要从事无机元素分析测试技术、标准分析方法及标准物质的研究; E-mail: 447332136@qq.com

\* 通讯联系人: 高小飞(1982—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事无机元素分析测试技术和标准分析方法的研究; E-mail: 250978980@qq.com

置复杂、操作繁琐,且对于碳酸盐含量较高的石墨原矿和有机碳含量高的样品测试结果误差较大<sup>[5]</sup>。近年来,高频红外吸收法<sup>[5-13]</sup>以其燃烧温度高、分析速度快、准确度高、操作简单等优点逐渐在碳含量测定方面展现了巨大优势。由于高频红外吸收法测定的是总碳量,因此,测定前,需先将样品在高温下灼烧除去其中的有机碳,然后用酸将碳酸盐中的碳转化为二氧化碳挥发除去,最后用高频燃烧碳硫分析仪再进行测定,从而得到样品中固定碳的含量。

本文以黑龙江鸡西柳毛、鹤岗云山两个典型鳞片石墨矿区的浮选流程样品为研究对象,将样品在马弗炉中于 470℃ 灼烧 60 min,然后用王水(1+4)分解样品,以 0.5 g 铁屑助熔剂和 0.8 g 钨锡助熔剂进行助熔,采用人工配制石墨矿校准物质绘制校准曲线以拓宽固定碳含量的测定范围,实现了高频燃烧红外吸收法对鳞片石墨矿浮选流程样品中固定碳含量的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与主要试剂

CS844 型高频红外碳硫分析仪(美国力可公司);碳硫分析仪专用瓷坩埚(置于马弗炉中于 1000℃ 灼烧 1.0 h,冷却后放入干燥器中备用);铁屑(碳质量分数不大于 0.0008%),钨锡助熔剂(碳质量分数不大于 0.0008%);氧气纯度大于 99.99%;盐酸、硝酸均为分析纯;实验用水为去离子水。

### 1.2 仪器工作条件

炉子模式为恒温;载气流量为 1.0 L/min;氧气流量为 3.0 L/min;燃烧功率为 85%;吹扫时间为 10 s;积分延迟为 2 s;积分时间为 50 s。

### 1.3 石墨矿校准物质的配制

现有的低含量固定碳的石墨矿标准物质只有 GBW03118(固定碳质量分数标准值为 2.91%)、GBW03119(固定碳质量分数标准值为 9.91%)、GBW070030(E)(固定碳质量分数标准值为 9.86%)。由于缺少质量分数为 30%左右的鳞片石墨粗精矿标准物质,实验采用人工配制鳞片石墨矿校准物质来绘制校准曲线以拓宽固定碳含量的测定范围。配制的原则是保证配制的校准物质和石墨选矿流程样品的矿物组成相近,方法如下:将鳞片石墨矿浮选粗精矿样品(固定碳质量分数为 16%,依据 JC/T 1021.5—2007 中规定的烧碱石棉吸收重量法多次测定后定值)和固定碳标准值为 86.98%的鳞片石墨粗精矿标准物质 GBW(E)070035 按一定质

量配比,合成固定碳参考值为 30.20% 的人工石墨矿校准物质,备用。

### 1.4 实验方法

称取 0.04000~0.1200 g(保留 4 位有效数字)烘干样品( $0 \leq w < 10\%$ ,称取 0.1000~0.1200 g; $10\% \leq w \leq 20\%$ ,称取 0.1000 g 左右; $20\% < w \leq 30\%$ ,称取 0.04000~0.07000 g)于坩埚中,置于马弗炉中,炉门保持微开状态,从低温升至 470℃ 后灼烧 1 h,取出冷却。顺着坩埚壁滴加适量水将样品润湿,然后再缓慢、少量多次滴加王水(1+4)至样品无气泡冒出,再过量 2~3 滴。然后将坩埚置于 150℃ 电热板上加热至干,在此过程中多次向样品中滴加水,以洗涤样品中残留的酸,样品烘干、冷却后,加入 0.5 g 铁屑、0.8 g 钨锡助熔剂,在选定的实验条件下,在高频红外碳硫分析仪上进行测定,同时做空白样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 称样量

称样量的大小直接关系到样品的分析过程及测定结果准确度的好坏。当称样量较小时,样品的代表性较差,测试结果误差较大;当称样量较大时,二氧化碳的生成和释放速度变慢,使积分时间延长,产生拖尾现象,燃烧时容易出现喷溅和燃烧不充分的现象,另外称样量较大时,会产生较多的炉灰,增加炉头的清理频次。

以人工配制的石墨矿校准物质为研究对象,分别试验了不同称样量对固定碳测定结果的影响,结果如图 1 所示;当称样量小于 0.03000 g 时,固定碳的测定值高于参考值;当称样量在 0.04000~

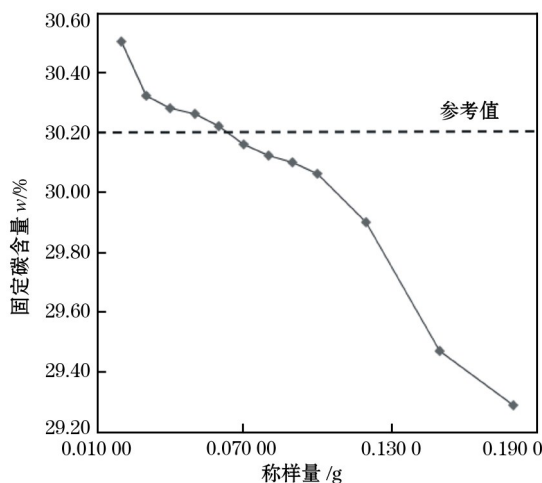


图 1 称样量对测定结果的影响

Fig. 1 Influence of sample mass on the determination results

0.1200 g 之间时,测定结果较稳定,测定值与参考值基本一致;当称样量大于 0.1500 g 时,高频燃烧过程中样品出现喷溅现象,且测定过程中碳的红外吸收峰出现拖尾现象,测定值小于参考值。因此,实验选择称样量在 0.04000~0.1200 g 之间。

## 2.2 灼烧温度和灼烧时间

鳞片石墨矿的浮选采用煤油或者柴油作捕收剂,常用 2<sup>#</sup>油或 4<sup>#</sup>起泡剂,含有粘土、石英、云母、长石等硅酸盐矿物时,需加入水玻璃、糊精、淀粉纤维素等抑制脉石矿物和分散矿浆,这些含碳浮选药剂会残留在样品中,干扰选矿流程样品中固定碳含量的准确测定。

实验选择用高温灼烧的方法来去除样品中有机碳及残留的有机浮选药剂。而且,灼烧温度的高低和灼烧时间的长短都会影响对样品中有机碳的去除效果。灼烧温度低或灼烧时间短,有机碳、有机浮选药剂可能会去除不完全,造成固定碳测定结果偏高;灼烧温度过高或灼烧时间过长,固定碳可能会被氧化,造成固定碳测定结果偏低。本文以人工配制的石墨矿校准物质为研究对象,分别对样品的灼烧温度和灼烧时间进行了优化。

在称样量为 0.07000 g、灼烧时间为 1 h 条件下对灼烧温度进行了优化。结果表明:当灼烧温度低于 350℃时,校准物质中固定碳的测定值略高于参考值;当灼烧温度在 450~550℃之间时,校准物质中固定碳的测定值与参考值相符,测定结果稳定。综合考虑,实验选择灼烧温度为 470℃。

在称样量为 0.07000 g、灼烧温度为 470℃条件下对灼烧时间进行了条件优化。结果表明:当灼烧时间在 10~30 min 之间时,校准物质中固定碳的测定值较参考值偏高,原因可能是灼烧时间过短,导致样品中有机碳、有机浮选药剂未能被完全除去;当灼烧时间在 40~80 min 之间时,校准物质中固定碳的测定值与参考值相符,且测定结果稳定。综合考虑,实验选择灼烧时间为 60 min。

## 2.3 酸的种类

由于鳞片石墨矿的矿物成分复杂、种类繁多,对其进行浮选时,有时为了调整矿浆 pH 值还需要加入如石灰、碳酸钠等调整剂。所以,石墨矿本身含有的碳酸盐和残留药剂中的碳酸盐都会对固定碳的测定结果造成影响。分解样品中碳酸盐常用的试剂有盐酸、硝酸<sup>[3,5,7,8,10,12]</sup>、王水<sup>[6,9,11]</sup>,以人工配制的石墨矿校准物质为研究对象,分别采用盐酸(1+4)、硝酸(1+4)、王水(1+4)3种不同的酸分解样品进行

试验,测定结果如图 2 所示。

由图 2 可见:采用盐酸(1+4)和硝酸(1+4)分解样品时,固定碳的测定结果较参考值偏高;采用王水(1+4)分解试样时,固定碳的测定结果与参考值最相符。这可能是因为盐酸、硝酸仅可溶解碳酸盐、硫化物和可溶性铁、黄铁矿等矿物,而王水(1+4)除具备硝酸、盐酸的溶解能力之外,还能溶解砷、锑、铋等多硫化物,对于成分较为复杂的石墨矿,能更彻底的分解矿物<sup>[6]</sup>。所以实验选择王水(1+4)分解试样。

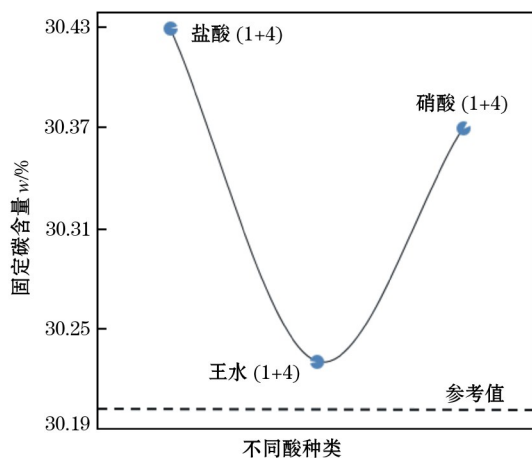


图 2 不同酸种类对固定碳测定结果的影响  
Fig. 2 Effect of different acid types on the determination results of fixed carbon

## 2.4 王水体积分数

王水体积分数的大小直接影响对样品中碳酸盐中碳的去除效果。王水体积分数过低,碳酸盐会分解不完全,造成测定结果偏高,另外,王水体积分数过低时,试剂用量则相应增加,会导致样品蒸干时间变长;王水体积分数过高,对于碳酸盐含量高的样品,反应剧烈,易发生喷溅,会造成测定结果偏低。

以人工配制的石墨矿校准物质为研究对象,分别试验了王水(1+19)、王水(1+9)、王水(1.5+8.5)、王水(1+4)、王水(1+3)、王水(3+7)、王水(2+3)对固定碳测定结果的影响,如图 3 所示。从图 3 可以看出,当王水体积分数为王水(1+4)、王水(1+3)、王水(3+7)、王水(2+3)时,测定值趋于稳定,且最接近参考值。综合分析,实验选择王水(1+4)除去样品中碳酸盐中的碳。

## 2.5 助熔剂用量

高频燃烧红外碳硫分析仪是通过高频感应炉实现样品燃烧的,样品的燃烧状况直接影响样品测定结果的准确度。石墨样品一般不具有导磁性,需通

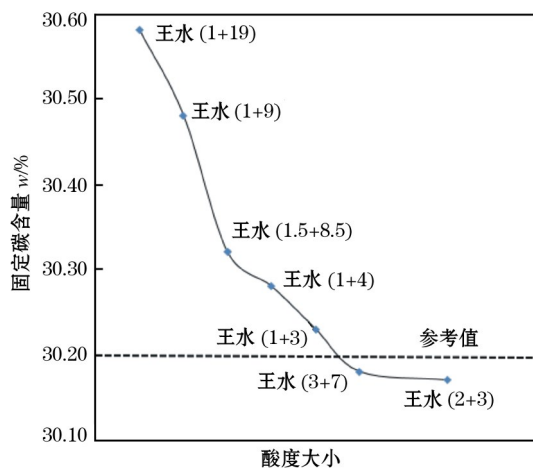


图3 王水体积分数不同对固定碳测定结果的影响  
Fig. 3 Influence of volume fraction of aqua regia on determination results of fixed carbon

过加入铁屑增强样品的电磁感应;钨是高熔点金属,容易被氧化,具有发热值高、反应快速、空白值低的特点,且钨燃烧后生成的三氧化钨在 900℃ 以上有显著的升华现象,三氧化钨的挥发、逸出可增加二氧化碳的扩散速度,使样品中的碳充分氧化;锡的主要作用是助熔,起到发热和稳燃的作用。所以,实验选择铁屑和钨锡助熔剂进行助熔。

以人工配制石墨矿校准物质为研究对象,在称样量为 0.07000g 的条件下,对铁屑和钨锡助熔剂的用量进行了优化。结果表明:铁屑与钨锡助熔剂的用量分别为 0.5g-0.5g、0.5g-0.8g、0.5g-1.0g 时,固定碳的测定值与参考值一致,且测定结果稳定;当铁屑助熔剂和钨锡助熔剂的用量分别为 0.5g-1.3g、0.5g-1.5g 时,固定碳的测定值略低于参考值,原因可能是如果助熔剂用量过大,高温燃烧时,已熔化为液态的助熔剂与样品接触的体积会变大,导致样品被氧化后产生的二氧化碳不能完全逸出;而且助熔剂用量过大,样品燃烧过程中会出现比较剧烈的喷溅、产灰明显增多等现象,这些会降低燃烧管的使用寿命、增加炉头的清灰频次。所以,对于 0.07000g 样品,实验选择加入 0.5g 铁屑、0.8g 钨锡助熔剂进行助熔。

## 2.6 校准曲线与检出限

称取不同质量的人工配制石墨矿校准物质,采用与样品预处理相同的步骤,进行单标准物质校准试验。分别准确称取 0.00500、0.01000、0.02000、0.04000、0.06000、0.08000、0.1000、0.1200g (对应样品中固定碳的质量分别为 1.51、3.02、6.04、

12.08、18.12、30.20、36.24 mg) 的校准物质,按照实验方法进行测定。结果表明:固定碳质量在 1.51~36.24 mg 范围内与其对应红外吸收信号的积分面积呈线性关系,线性回归方程为  $y=0.27x+1.71 \times 10^{-4}$ ,相关系数  $r$  为 0.9992。校准曲线如图 4 所示。

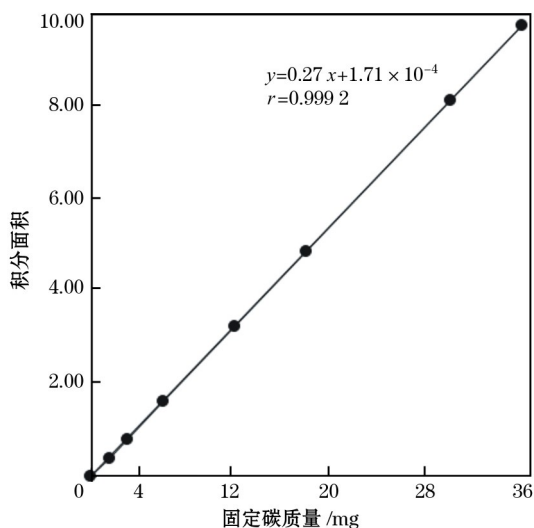


图4 固定碳质量与积分面积的校准曲线  
Fig. 4 Calibration curve of fixed carbon mass and integral area

依次在灼烧过的碳硫分析仪专用瓷坩堝中加入 0.5g 铁屑和 0.8g 钨锡助熔剂,按照实验方法平行测定 11 份,以 3 倍空白标准偏差计算方法的检出限为 0.0053%,以 10 倍空白标准偏差计算方法的定量限为 0.015%。

## 2.7 方法精密性试验

按实验方法对人工配制石墨矿校准物质(称样量为 0.05000g)连续测定 12 次,相对标准偏差(RSD)为 0.40%,RSD 小于《地质矿产实验室测试质量管理规范》<sup>[14]</sup> 中第 3 部分“岩石矿物样品化学成分分析”对重复分析结果精密性允许限规定的 1.62%。

## 3 样品分析

按照实验方法和选定的仪器工作条件,对黑龙江鸡西柳毛、鹤岗云山两个地区的鳞片石墨矿浮选流程样品中固定碳进行测定,RSD 在 0.83%~2.7% 之间,同时采用建材行业标准 JC/T 1021.5—2007 中的烧碱石棉吸收重量法进行方法对照试验,结果见表 1。由表 1 可知,采用实验方法测定鳞片石墨矿浮选流程样品中固定碳的结果与烧碱石棉吸收重量法基本一致。

表 1 黑龙江典型矿区鳞片石墨矿浮选流程样品固定碳的测定结果

Table 1 Determination results of fixed carbon in flake graphite mine flotation process samples from typical mine areas in Heilongjiang Province

样品 Sample	实验方法 Proposed method		烧碱石棉吸收重量法测定值 Found by soda asbestos asorption gravimetric method $\omega/\%$
	测定值 Found $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD ( $n=6$ )/%	
尾矿 GS-1	0.33	1.2	0.29
尾矿 GS-2	0.92	1.7	0.83
原矿 GS-3	3.32	0.92	3.23
中矿 GS-4	15.14	2.4	15.03
原矿 GS-5	7.52	0.83	7.38
中矿 GS-6	18.13	2.3	18.03
中矿 GS-7	13.30	2.1	13.24
粗精矿 GS-8	23.38	2.0	23.20
粗精矿 GS-9	27.94	2.0	27.75
粗精矿 GS-10	30.23	2.7	30.11

## 4 在浮选流程中的应用

原矿与其经浮选后形成的粗精矿、中矿和尾矿矿物组成一致,只是各矿种配比发生了变化,浮选流程样品中所有元素均遵循质量守恒定律,故石墨矿浮选流程样品中固定碳的含量也遵循质量守恒定律,如式(1)所示。

$$m_{\text{原矿}} \times \omega_{\text{原矿}} = m_{\text{粗精矿}} \times \omega_{\text{粗精矿}} + m_{\text{中矿}} \times \omega_{\text{中矿}} + m_{\text{尾矿}} \times \omega_{\text{尾矿}} \quad (1)$$

式中: $m_{\text{原矿}}$ 为原矿质量,g; $\omega_{\text{原矿}}$ 为原矿中固定碳的质量分数,%; $m_{\text{粗精矿}}$ 为粗精矿质量,g; $\omega_{\text{粗精矿}}$ 为精矿中固定碳的质量分数,%; $m_{\text{中矿}}$ 为中矿质量,g; $\omega_{\text{中矿}}$ 为中矿中固定碳的质量分数,%; $m_{\text{尾矿}}$ 为尾矿质量,g; $\omega_{\text{尾矿}}$ 为尾矿中固定碳的质量分数,%。

由式(1)可知,分别称量石墨矿浮选流程样品中原矿、粗精矿、中矿和尾矿的质量,根据式(1),由 $\omega_{\text{原矿}}$ 、 $\omega_{\text{粗精矿}}$ 、 $\omega_{\text{中矿}}$ 、 $\omega_{\text{尾矿}}$ 任意3个流程样品中固定碳含量的测定值可以计算出第4个流程样品中固定碳的含量。故采用实验方法对任意3个石墨矿浮选流程样品中固定碳的含量进行测定,带入式(1)计算得到第4个流程样品中固定碳的计算值,将第4个流程样品中固定碳的测定值与计算值相比可得到第4个流程样品中固定碳的回算率。

按照实验方法,对黑龙江典型鳞片石墨矿区浮选流程中原矿、粗精矿、中矿和尾矿样品中固定碳进行测定,结果表明,浮选流程样品中固定碳的回算率分别为98.4%、103%、98.2%和105%,见表2。

表 2 石墨矿浮选流程样品中固定碳的回算率实验结果

Table 2 Test results of back-calculation rate of fixed carbon in graphite mine flotation process samples

样品 Sample	质量 Mass/ g	测定值 Found $\omega/\%$	计算值 Calculated value $\omega/\%$	回算率 Back-calculation rate/%
原矿	300	8.03	8.16	98.4
粗精矿	65.2	28.3	27.5	103
中矿	23.3	9.12	9.29	98.2
尾矿	212	2.47	2.36	105

## 参考文献:

- [1] 代建强,姚永生,张亚增.重铬酸钾氧化-非水滴定法测定石墨矿中固定碳[J].冶金分析,2015,35(12):23-27.  
DAI Jian-qiang, YAO Yong-sheng, ZHANG Ya-zeng. Determination of fixed carbon in graphite ore by potassium dichromate oxidation-nonaqueous titration[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 23-27.
- [2] 伍耀林.红外吸收与非水滴定法测定硅酸盐岩石总碳的分析与比较[J].东华理工大学学报:自然科学版,2017,40(4):391-394.  
WU Yao-lin. Analysis and comparison of total carbon in silicate rocks by infrared absorption and non-aqueous titration[J]. Journal of East China University of Technology: Natural Science Edition, 2017, 40(4): 391-394.
- [3] 何雪梅,王明军,沙艳梅.石墨矿中固定碳的分析与探讨[J].中国非金属矿工业导刊,2014(3):27-29,43.  
HE Xue-mei, WANG Ming-jun, SHA Yan-mei. Fixed carbon graphite ore in the comparative analysis method[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2014(3): 27-29, 43.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.JC/T 1021.5—

- 2007 非金属矿物和岩石化学分析方法 第 5 部分 石墨矿化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [5] 巩海娟,赵淑洁,王岚,等.高频红外碳硫分析仪测定石墨样品中固定碳研究[J].世界地质,2012,31(3):603-607. GONG Hai-juan, ZHAO Shu-jie, WANG Lan, et al. Research on determination of fixed carbon in graphite sample using high frequency IR-absorption spectrometry[J]. Global Geology, 2012, 31(3): 603-607.
- [6] 王小强,梁松,杨惠玲,等.红外碳硫仪测定低含量石墨矿石中固定碳的探讨[J].河南科学,2014,32(8):1411-1414. WANG Xiao-qiang, LIANG Song, YANG Hui-ling, et al. Determination of the low content fixed carbon in graphite mines using high frequency IR-absorption spectrometric method[J]. Henan Science, 2014, 32(8): 1411-1414.
- [7] 霍成玉,赵玉卿,霸慧文,等.高频红外碳硫分析仪测定晶质石墨中的固定碳[J].当代化工,2016,45(7):1553-1554. HUO Cheng-yu, ZHAO Yu-qing, BA Hui-wen, et al. Determination of fixed carbon in graphite by high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(7): 1553-1554.
- [8] 邹芳.高频红外法测定碳酸盐型石墨矿中固定碳的研究[J].矿物岩石,2014,34(3):14-18. ZOU Fang. Determination of fixed carbon in carbonate type graphite ore by high frequency infrared spectroscopy [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2014, 34(3): 14-18.
- [9] 范福南,王春福.大理岩型石墨矿中固定碳的测定方法[J].岩矿测试,1996,18(2):135-138. FAN Fu-nan, WANG Chun-fu. Method for determination of fixed carbon in marble graphite mines[J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 18(2): 135-138.
- [10] 石华,刘炅,陈建帮.碳酸盐型石墨中固定碳的分析方法研究[J].中国非金属矿工业导刊,2016(1):21-22. SHI Hua, LIU Dao, CHEN Jian-bang. Carbonate type graphite analysis method of fixed carbon in research[J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2016(1): 21-22.
- [11] 谭海华,任冬,段柏秀,等.高频红外燃烧法测定鳞片石墨矿中固定碳的研究[J].世界有色金属,2016(21):51-53. TAN Hai-hua, REN Dong, DUAN Bai-xiu, et al. Determination of the fixed carbon in flake graphite ore using high frequency infrared combustion[J]. World Nonferrous Metals, 2016(21): 51-53.
- [12] 张宏丽,高小飞,王盘喜,等.高频燃烧-红外吸收光谱法测定槽探样品中固定碳的含量[J].理化检验:化学分册,2017,36(1):52-56. ZHANG Hong-li, GAO Xiao-fei, WANG Pan-xi, et al. Determination of fixed carbon in trenching samples by high frequency combustion-infrared absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 36(1): 52-56.
- [13] 张庸,杨丽,詹秀嫣,等.高频燃烧红外吸收法测定镍基高温合金中碳的助熔剂影响探讨[J].冶金分析,2016,36(1):52-56. ZHANG Yong, YANG Li, ZHAN Xiu-yan, et al. Influence of fluxing agent on determination of carbon in nickel-based superalloy by high frequency combustion infrared absorption[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(1): 52-56.
- [14] 中华人民共和国国土资源部.DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].北京:中国标准出版社,2006.

## Determination of fixed carbon in floatation process samples from typical flake graphite mine area in Heilongjiang Province by high frequency combustion infrared absorption method

XIAO Fang<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Heng-qin<sup>1,2,3</sup>, GAO Xiao-fei<sup>\*1,2,3</sup>, MAO Xiang-ju<sup>1,2,3</sup>  
SUN Qi-liang<sup>1,2,3</sup>, NI Wen-shan<sup>1,2,3</sup>

- (1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;  
2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;  
3. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The fixed carbon content in floatation process sample of flake graphite is an important basis for determining the floatation conditions and the indexes that can be achieved in floatation experiments. The carbonates and organic matters in sample, as well as the carbonate floatation agents and organic floatation agents re-

maintaining on sample surface will cause interference with the determination results of fixed carbon content. Therefore, the organic carbon in sample was firstly removed by burning at high temperature. Meanwhile, the carbon in carbonates was converted into carbon dioxide for evaporation and removal using acids. Then, a mixture of iron filings and tungsten-tin flux was used to facilitate the melting. The calibration curve was established with the artificially prepared calibration materials of graphite ore. The determination method of fixed carbon content in the flake graphite flotation process samples by high frequency combustion infrared absorption was established. The sample mass, burning temperature, burning time, acid treatment conditions and flux dosage were optimized. The following experimental conditions were selected: the sample mass was 0.04000-0.1200 g; the burning temperature was 470 °C; the burning time was 60 min; the carbonates in sample was decomposed using aqua regia (1+4); 0.5 g of iron filings and 0.8 g of tungsten-tin flux was used to facilitate the melting. Under the selected experimental conditions, the mass of fixed carbon in the range of 1.51-36.24 mg had a good linear relationship with the integral area of its infrared absorption signal, and the correlation coefficient was 0.9992. The limit of detection was 0.0053%, and the limit of quantification was 0.015%. The proposed method was applied to the determination of fixed carbon content in raw ores, coarse concentrates, middlings and tailings of flotation process samples of typical flake graphite ore in Heilongjiang Province. The found results were basically consistent with those obtained by the caustic soda asbestos gravimetry in industrial standard method (JC/T 1021.5-2007). The relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) were between 0.83% and 2.7%. The contents of fixed carbon in three random floatation process samples of flake graphite (raw ores, coarse concentrates, middlings and tailings) were determined according to the experimental method. The determination value was substituted into the law of conservation of mass to calculate the fixed carbon content in the fourth process sample. The determination value of fixed carbon content in the fourth process sample was compared with the calculated value to obtain the back-calculation rate. The results showed that the back-calculation rates for the fixed carbon content in the fourth process sample were between 98.4% and 105%.

**Key words:** flake graphite mine; flotation process sample; fixed carbon; high frequency combustion infrared absorption method; back-calculation rate