

王勇, 李子敬, 刘林, 等. 攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量测定方法优化[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 524–532. DOI: [10.15898/j.ykcs.202306270081](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202306270081).

WANG Yong, LI Zijing, LIU Lin, et al. Optimization of Sulfur Determination in Vanadium-Titanium Magnetite Ore in the Panxi Area[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 524–532. DOI: [10.15898/j.ykcs.202306270081](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202306270081).

## 攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量测定方法优化

王勇, 李子敬, 刘林\*, 李国伟

(攀西钒钛检验检测院, 国家钒钛制品质量检验检测中心, 四川攀枝花 617000)

**摘要:** 硫是钒钛磁铁矿中重要的质量和环保指标, 准确测定其含量对后续工艺控制和污染评价具有重要意义。攀西地区钒钛磁铁矿中硫赋存形态多样且含量范围宽, 采用高频燃烧红外吸收法测定硫时, 部分矿区样品易出现积分延迟、低硫精密度差的问题。本文结合扫描电镜技术及红外碳硫仪的程序升温功能, 通过大量实验, 得出钒钛磁铁矿中硫化物形态及含量的差异是造成上述问题的主要原因, 并通过优化仪器分析功率、助熔剂及添加顺序、样品质量等分析条件, 实现高频燃烧红外吸收法对攀西地区钒钛磁铁矿中 0.0004%~1.52% 硫的测定。优化后的实验条件如下: 样品质量 0.30g、助熔剂为 0.30g 铁粒、0.20g 铜粒和 1.0g 钨粒, 助熔剂和样品的添加顺序为铁粒—铜粒—样品—钨粒, 分析功率 95%。采用不同硫含量的钒钛磁铁矿标准物质建立标准曲线, 硫的质量分数为 0.0004%~0.200% 时(低硫), 标准曲线线性方程为  $y=1.0028x-1.35\times10^{-6}$  ( $r=0.9998$ ); 硫的质量分数为 0.201%~1.52% 时(高硫), 标准曲线线性方程为  $y=1.0062x-1.49\times10^{-6}$  ( $r=0.9998$ ), 方法检出限为 0.0004%。采用本方法对标准物质及攀西地区钒钛磁铁矿实际样品进行测定, 标准物质硫含量测定值在标准值的允许范围内, 相对标准偏差(RSD) 为 0.72%~1.40%; 实际样品硫含量测定值的 RSD 为 0.40%~0.67%。

**关键词:** 攀西地区; 钒钛磁铁矿; 硫; 高频燃烧红外吸收法; 方法优化

### 要点:

- (1) 针对攀西地区钒钛磁铁矿中硫存在形态的差异, 部分样品易出现积分延迟, 通过优化仪器分析功率等关键分析参数解决了上述问题, 实现硫的准确测定。
- (2) 针对攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量波动大造成硫测定精密度差的问题, 通过对助熔剂和样品质量进行优化, 方法精密度小于 2.0%。
- (3) 由于攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量范围宽, 用不同硫含量的钒钛磁铁矿标准样品建立多点标准曲线, 满足了 0.048%~1.36% 硫的测定, 而且拓宽硫测定范围(0.0004%~1.52%), 尤其是低含量硫的测定。

中图分类号: O657.33; O613.51

文献标识码: B

钒钛磁铁矿是一种多金属元素的复合矿, 是以含铁、钒、钛为主的共生铁矿<sup>[1-2]</sup>。攀西地区是中国钒钛磁铁矿的主要分布地区之一, 主要存在四大矿区: 攀枝花矿区、红格矿区、白马矿区、太和矿区<sup>[3]</sup>, 硫化物镶嵌的钛磁铁矿和脉石之中, 存在形式多样<sup>[4-7]</sup>。硫在钒钛磁铁矿中的分布是以磁黄铁

矿、黄铁矿和黄铜矿为主<sup>[8-10]</sup>, 其中硫含量范围宽(0.048%~1.36%), 波动大<sup>[11-13]</sup>, 这是影响钒钛磁铁矿中硫准确测定的主要因素之一。与此同时, 硫是评价钒钛磁铁矿产品质量等级的一项重要指标, 准确测定其中硫含量, 不但有利于控制后续产品质量<sup>[14-15]</sup>, 而且对钒钛磁铁矿综合开发利用<sup>[16]</sup>及污

收稿日期: 2023-10-27; 修回日期: 2024-01-16; 接受日期: 2024-05-10

基金项目: 四川省市场监督管理局科技计划项目(SCSJZ2022019)

第一作者: 王勇, 高级工程师, 从事产品质量检验领域研究工作。E-mail: [414089420@qq.com](mailto:414089420@qq.com)。

通信作者: 刘林, 工程师, 从事产品质量检测检验工作。E-mail: [1457254358@qq.com](mailto:1457254358@qq.com)。

染评价<sup>[17]</sup>具有重要意义。

地质样品中硫含量测定方法常有燃烧碘量法<sup>[18]</sup>、燃烧-离子色谱法<sup>[19]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[20]</sup>、高频燃烧红外吸收法<sup>[21]</sup>等。上述方法中,除高频燃烧红外吸收法外,均需要借助化学手段对样品进行消解、分离等前处理,此过程操作步骤繁琐,容易引入污染或损失。高频燃烧红外吸收法除了具有样品前处理简单外,还有检出限低、测定快速、成本低等优势,目前广泛用于萤石<sup>[22]</sup>、钨精矿<sup>[23]</sup>、镍铅锌矿<sup>[24]</sup>、铝土矿<sup>[25]</sup>、污泥<sup>[26]</sup>等地质样品中硫的测定。但针对钒钛磁铁矿中硫含量的测定鲜有报道,主要是因为钒钛磁铁矿的矿物组成复杂,硫含量范围宽,测定精密度较差。罗琼辉等<sup>[27]</sup>采用铁和钨为助熔剂,用高频燃烧红外吸收法测定钒钛磁铁矿中硫含量,对系统空白、助熔剂种类及加入量、精密度进行研究,为钒钛磁铁矿中硫的测定提供了借鉴,但对硫的测定范围尤其是低硫未作深入讨论。张高庆等<sup>[28]</sup>采用纯铁、钨锡作助熔剂,高频燃烧红外吸收法测定钒钛高炉渣中硫含量,研究了功率、助熔剂选择对硫测定的影响,并对方法检出限作了研究,未提及方法测定上限。

钒钛高炉渣属于高炉冶炼废渣,它与钒钛磁铁矿(原矿)的矿物组成、性质存在一定差异,因此不能直接适用于钒钛磁铁矿中硫的测定。本项目组用高频燃烧红外吸收法对攀西地区钒钛磁铁矿中的硫进行测试发现,部分矿区样品易出现积分延迟现象和低含量精密度较差的问题,针对此类现象和问题,可能需要从样品中硫的矿物形态及组成进一步研究。本文结合扫描电镜(SEM)<sup>[29]</sup>及红外碳硫仪程序升温技术,研究攀西地区钒钛磁铁矿中硫的赋存形态,为助熔剂和分析功率优化提供依据。实验通过优化仪器分析功率、助熔剂配比及添加顺序、样品称量等关键分析参数,以钒钛磁铁矿标准物质绘制仪器多点标准曲线,建立了高频燃烧红外吸收法测定攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器工作条件

EVO 18型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM,德国Zeiss公司);CS844红外碳硫分析仪(美国Leco公司),配有低硫、高硫检测器;氧气流量3.0L/min,分析功率0~100%,最长积分时间300s。

### 1.2 标准物质和主要试剂

根据与被测样品性质相似、基体相近的原则,

实验选择硫含量不同的标准物质如下:钒钛磁铁矿标准物质(攀钢集团攀枝花钢铁研究院研制):GBW07224(硫含量标准值0.687%±0.008%);GBW07225(硫含量标准值0.556%±0.008%);GBW07226(硫含量标准值0.570%±0.008%);GSB04-3421-2017(硫含量标准值1.52%±0.03%);GBW07227(硫含量标准值0.687%±0.008%);YSBC19736-2017(硫含量标准值0.205%±0.005%)。钒钛磁铁矿标准物质(钢研纳克检测技术股份有限公司研制):GBW(E)070192(硫含量标准值0.382%±0.007%);GBW(E)070191(硫含量标准值0.259%±0.006%)。钒钛磁铁矿标准物质(济南众标科技有限公司研制):GBW(E)070130(硫含量标准值0.016%±0.02%);GBW(E)070129(硫含量标准值0.014%±0.02%);GBW(E)070128(硫含量标准值0.118%±0.006%)。

高纯锡粒:硫含量≤0.0005%(质量分数),高纯铜粒:硫含量≤0.0005%(质量分数),高纯钨粒:硫含量≤0.0005%(质量分数),氧气纯度:99.999%;陶瓷坩埚(预先在850℃的马弗炉中灼烧4~6h)。

样品采集与制备按照《铁矿石取样和制样方法》(GB/T 10322.1—2014)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 空白试验

待仪器稳定后,向陶瓷坩埚中加入0.30g铁粒、0.20g铜粒、1.0g钨粒,按1.1节仪器工作条件进行三次独立空白试验,当三次空白测定值的相对标准偏差(RSD)≤0.1%,即达到仪器空白控制要求。

#### 1.3.2 样品测试

样品测试前,选择与样品中硫含量相近的钒钛磁铁矿标准物质,采用单点或多点校正法对标准曲线漂移校准。然后于陶瓷坩埚中依次加入0.30g铁粒、0.20g铜粒、0.30g样品(精确至0.1mg),用1.0g钨粒覆盖于样品表面,按1.1节仪器工作条件测定样品中硫含量,仪器根据标准曲线,计算出样品中硫的质量分数。对于批量样品测试,可采用每5批样品测试后用钒钛磁铁矿标准物质进行质量控制,以确保测定结果准确。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钒钛磁铁矿中硫的形态研究

采用SEM对攀西地区四大矿区生产的钒钛磁铁矿进行分析<sup>[30]</sup>。图1a为1000倍下,标尺尺寸为20μm白马矿区钒钛磁铁矿SEM图,可以看出钒钛磁铁矿形貌是由很多不规则颗粒组成,利用能谱

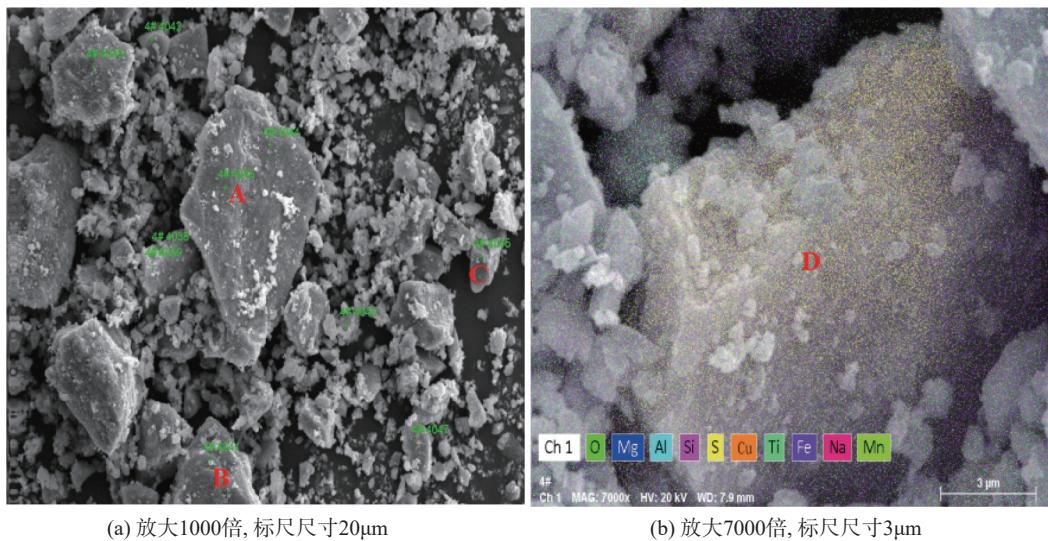


图1 不同放大倍数下白马矿区钒钛磁铁矿的SEM图像

Fig. 1 SEM images of vanadium-titanium magnetite in Baima mining area under different magnification.

对图1a中选取点(4# 4038~4# 4047)扫描,从能谱结果中O、Fe、Ti、S等元素的质量比,可以推测点A、C点主要是钛铁矿(TiFeO),B点主要为硫铁矿( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ )。对B点进一步放大至7000倍,标尺尺寸为3 $\mu\text{m}$ (图1b),用能谱扫描D区域元素成分,由Fe和S的质量比可推测D区域矿物主要为磁黄铁矿(FeS)与黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )的复合体。

按照上述方法对其他三个矿区钒钛磁铁矿进行鉴别,可知攀西地区钒钛磁铁矿中硫主要为磁黄铁矿(FeS)与黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )的复合体,根据文献研究结果<sup>[6,11]</sup>,可能含有少量黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )。进一步用碳硫仪程序升温模式对某矿区钒钛磁铁矿样品进行测

试,从硫的释放曲线(图2)可以看出,有三种不同熔点的硫化物分别释放,根据各硫化物熔点推测图2中1、2、3号峰位可能是黄铜矿(熔点950℃)、黄铁矿(熔点1171℃)、磁黄铁矿(熔点1194℃)中硫化物在高频加热炉中燃烧分解产生的 $\text{SO}_2$ 信号。综上实验可知,由于不同矿区钒钛磁铁矿中的硫化物形态差异,当采用高频燃烧红外吸收法测定硫含量时,由于不同硫化物熔点差异,导致二氧化硫出峰时间不同,这是造成硫积分延迟和低硫精密度差的主要原因。因此,为使样品中硫化物在高频燃烧时快速释放,解决上述问题,需对方法中的分析功率及助熔剂等条件进行优化。

## 2.2 碳硫仪分析功率对硫测定的影响

由于不同矿区钒钛磁铁矿中硫化物含量差异,所需的分析功率也不尽相同。按照实验方法,使红外碳硫仪以12℃/min的升温速率,从起始分析功率为40%(对应硫的积分时间为0s)程序升温至最大终止分析功率100%(最大积分时间300s),分别对攀枝花矿、红格矿、白马矿、太和矿生产的钒钛磁铁矿进行测定,硫的释放曲线见图3a。可以看出,攀枝花、红格、白马矿区中的硫比太和矿区中的硫先释放,根据2.1节讨论结果可知,太和矿中硫化物可能以磁黄铁矿为主,而其他三个矿区硫化物以黄铁矿为主。

为使不同矿区样品中硫化物在短时间内集中释放出二氧化硫,需要对分析功率进行优化。分别选择分析功率为80%、85%、90%、95%、100%,考察分析功率对硫释放的影响,结果表明,随着分析功率的升高,硫的释放速度也随之增加。图3b(纵坐标数值

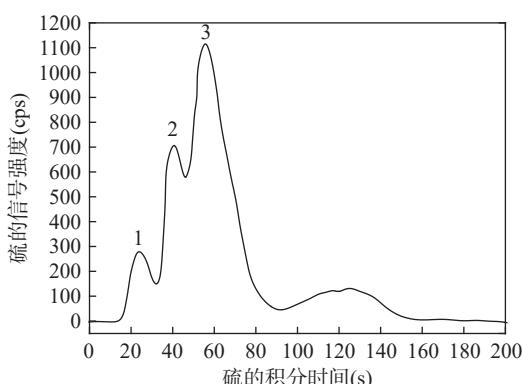


图2 碳硫仪程序升温模式下钒钛磁铁矿中析出的不同硫化物

Fig. 2 Different sulfides precipitated in vanadium-titanium magnetite ore under programmed heating mode of carbon sulfur analyzer.

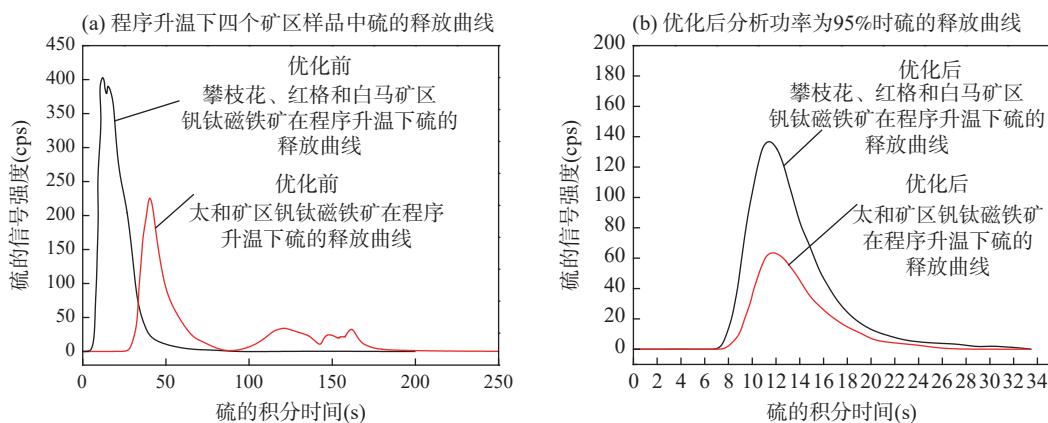


图3 不同矿区钒钛磁铁矿中硫的释放曲线

Fig. 3 Release curves of sulfur in vanadium-titanium magnetite ores from different mining areas.

与图3a相同)为分析功率95%时各矿区硫的释放曲线,可以看出四大矿区样品中的硫在10~20s内集中释放完全,硫的积分延迟几乎消失,因此实验选择95%的分析功率。

### 2.3 助熔剂对钒钛磁铁矿中硫测定的影响

#### 2.3.1 助熔剂的选择及用量

助熔剂能让样品在高频炉中充分燃烧,硫氧化为二氧化硫,进而被检测器定量测定。曾磊等<sup>[31]</sup>对高频燃烧红外吸收法测定无机固体材料碳、硫所用的助熔剂进行了归纳总结,助熔剂主要有铁粒、钨粒、锡粒,部分材料可以用到铜粒;聂高升等<sup>[21]</sup>对高频红外碳硫仪测定地球化学样品中硫的研究指出:铁是高电磁感应金属,能产生较大的涡电流和焦耳热;钨属于高熔点金属,使铁平稳燃烧,不飞溅;锡能提高熔渣的流动性,但容易产生粉尘。

综上研究结果,实验选择铁粒、钨粒、铜粒为助熔剂,设计三因素三水平正交试验确定最佳配比,用钒钛磁铁矿标准物质(GBW07225)考察助熔剂的影响,样品量为0.30g(精确至0.1mg)。对正交试验数据采用直观分析法,统计助熔剂对硫测定值的标准

偏差(SD)见表1,可以看出 $SD_{Cu} > SD_{Fe} > SD_w$ ,因此,铜粒和铁粒对硫测定的影响较大。为进一步探讨铜粒和铁粒的质量变化对硫测定的影响,实验固定样品质量(0.30g)、铁粒(0.5g)、钨粒(1.0g),其他条件保持不变,铜粒质量在0、0.10、0.20g范围变化,结果表明当铜粒质量大于0.20g时,硫的测定值趋于稳定;同理,铁粒质量由0、0.30、0.60g变化,结果表明当铁粒的质量大于0.30g时,硫的测定值趋于稳定。综上所述,实验采用铁粒0.30g+铜粒0.20g+1.0g钨粒为助熔剂。

#### 2.3.2 助熔剂的添加顺序

助熔剂配比确定后,为探究助熔剂加入顺序对硫测定的影响,实验选择钒钛磁铁矿标准物质GBW(E)070192通过改变助熔剂加入顺序,观察硫的测定值及陶瓷坩埚内样品和助熔剂的燃烧情况(表2)。可以看出,按铁粒+铜粒+样品+钨粒的顺序测定硫的数据最稳定且准确度较好。因此,实验确定助熔剂最佳添加顺序为:铁粒+铜粒+样品+钨粒。

### 2.4 样品称样量的影响

样品质量对硫测定结果的准确度和精密度也有

表1 助熔剂选择实验

Table 1 Selection test of flux.

铜粒助熔剂				铁粒助熔剂				钨粒助熔剂				
质量(g)	硫含量分次测定值(%)			质量(g)	硫含量分次测定值(%)			质量(g)	硫含量分次测定值(%)			
	平均值(%)				平均值(%)				平均值(%)			
0	0.521	0.537	0.535	0.531	0	0.521	0.545	0.544	0.537	0.521	0.554	0.557
0.1	0.545	0.552	0.557	0.551	0.3	0.537	0.554	0.553	0.548	0.537	0.558	0.544
0.2	0.544	0.553	0.557	0.551	0.6	0.535	0.558	0.557	0.550	0.535	0.545	0.553
SD <sub>Cu</sub> (%)	—			SD <sub>Fe</sub> (%)	—			0.007	SD <sub>w</sub> (%)	—		

表2 助熔剂添加顺序对硫测定的影响

Table 2 The influence of flux addition sequence on sulfur measurement.

助熔剂添加顺序	硫含量测定值 (%)	SD (%)	硫含量测定平均值 (%)	硫含量标准值 (%)	样品及助熔剂在坩埚内燃烧情况
铁粒+样品+铜粒+钨粒	0.372 0.381 0.373	0.005	0.375	0.382	坩埚内熔渣表面较平滑, 坩埚壁有少量飞溅残渣
铁粒+铜粒+样品+钨粒	0.379 0.381 0.380	0.001	0.380	0.382	坩埚内熔渣表面平滑, 坩埚壁飞溅残渣较少
钨粒+铜粒+样品+铁粒	0.377 0.383 0.382	0.003	0.381	0.382	坩埚内熔渣表面有少许鼓包, 坩埚壁飞溅残渣较多且坩埚有开裂现象
钨粒+样品+铜粒+铁粒	0.374 0.378 0.382	0.004	0.378	0.382	坩埚内熔渣表面有少许鼓包, 坩埚壁飞溅残渣较多且坩埚有开裂现象
铜粒+铁粒+样品+钨粒	0.382 0.379 0.370	0.006	0.377	0.382	坩埚内熔渣表面较平滑, 坩埚壁有少量飞溅残渣

一定影响。为探究最佳样品质量, 实验选择2个不同含量的钒钛磁铁矿标准物质[GBW07224、GBW(E)07130], 保持其他分析条件不变, 通过改变样品质量(0.10、0.20、0.30、0.40g), 硫含量的测定值及相对偏差( $n=5$ )为, GBW07224: 0.684%(0.2%)、0.686%(0.2%)、0.688%(0.2%)、0.685%(0.3%); GBW(E)07130: 0.012%(7.1%)、0.014%(5.9%)、0.015%(3.0%)、0.015%(3.6%)。从上述数据可以发现, 样品质量对于高硫样品GBW07224硫的准确度和精密度影响较小, 对于低硫样品GBW(E)07130的影响较大。当样品质量小于0.20g时, 硫的测定数据准确度和精度均较差; 当样品质量大于0.30g时, 硫的测定数据准确度和精密度均满足测定要求。因此实验选择样品质量为0.30g。

## 2.5 标准曲线和方法检出限

采用不同硫含量的钒钛磁铁矿标准物质GBW(E)070129、GBW(E)070128、GBW(E)070191、GBW07226、GSB04-3421-2017, 建立多点标准曲线。结果表明, 硫的质量分数在0.0004%~0.200%时(低硫), 线性方程为 $y=1.0028x-1.35\times10^{-6}$ ,  $r=0.9998$ ; 硫的质量分数在0.201%~1.52%时(高硫), 线性方

程为 $y=1.0062x-1.49\times10^{-6}$ ,  $r=0.9998$ 。按1.3.1节方法测定空白11次, 空白标准偏差( $s$ )为0.00015, 根据检出限计算公式 $LOD=t_{(n-1,0.99)}\times s$ , 查询 $t$ 分布 $t_{(n-1,0.99)}=2.746$ , 计算得到方法检出限为0.0004%(质量分数)。

## 3 样品分析

对来自4个矿区的钒钛磁铁矿样品及2个钒钛磁铁矿标准物质, 按1.3.2节方法进行重复测定。从表3中的重复测定数据( $n=7$ )可以看出, 样品及标准物质平行测定数据的稳定性(相对偏差,  $SD<0.01$ )和精密度( $RSD<2.0\%$ )均较好, 标准物质测试结果在允许误差范围内。

## 4 结论

针对高频燃烧红外吸收法测定攀西地区钒钛磁铁矿中硫含量时, 出现硫积分延迟和低硫精密度差的问题, 实验优化了仪器分析功率、助熔剂选择及放置顺序、样品质量, 解决了上述问题。同时采用不同硫含量的钒钛磁铁矿标准物质建立多点标准曲线, 方法测定范围为0.0004%~1.52%。优化后的方法, 不但满足现阶段0.048%~1.36%硫的测定, 而且进

表3 不同矿区钒钛磁铁矿样品及标准物质重复测定结果( $n=7$ )Table 3 Repeated measurement results of vanadium-titanium magnetite ore samples from different mining areas and standard materials ( $n=7$ ).

钒钛磁铁矿样品	硫含量分次测定值 (%)							硫含量平均值 (%)	SD (%)	RSD (%)
	1#(攀枝花矿)	2#(红格矿)	3#(白马矿)	4#(太和矿)	YSBC19736-2017	GBW07227				
0.287 0.284 0.286 0.288 0.286 0.288 0.290	0.308 0.311 0.312 0.309 0.307 0.311 0.310	0.326 0.324 0.325 0.325 0.323 0.325 0.327	1.38 1.39 1.39 1.37 1.38 1.39 1.38	0.204 0.203 0.206 0.208 0.204 0.204 0.211	0.441 0.443 0.442 0.443 0.448 0.449 0.447	0.287 0.310 0.325 1.38 0.206 0.445	0.287 0.310 0.325 1.38 0.206 0.445	0.002 0.002 0.001 0.008 0.003 0.003	0.67 0.58 0.40 0.55 1.4 0.72	

一步拓宽了低硫测定范围,对攀西地区以外的钒钛磁铁矿可参照此方法。

对于部分特殊矿区的样品,本实验未进行深入

分析,尤其对攀西矿区以外的钒钛磁铁矿中硫化物的详细分布特征及每种硫化物定量检测,还需要进一步开展深入研究。

## Optimization of Sulfur Determination in Vanadium-Titanium Magnetite Ore in the Panxi Area

WANG Yong, LI Zijing, LIU Lin\*, LI Guowei

(Panxi Institute of Vanadium and Titanium Inspection and Testing, National Quality Supervision and Inspection Center of Vanadium and Titanium Products, Panzhihua 617000, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) For the differences in sulfur forms in vanadium-titanium magnetite ore in the Panxi area, some samples are prone to integration delay. The experiment solved this problem by optimizing key analysis parameters such as instrument analysis power, and achieved accurate measurement of sulfur.
- (2) For the poor precision of sulfur determination caused by large fluctuation of sulfur content in vanadium-titanium magnetite ore in the Panxi area, the precision of the method is less than 2.0% by optimizing the quality of flux and sample.
- (3) Due to the wide range of sulfur content in vanadium-titanium magnetite ore in the Panxi area, standard samples with different sulfur contents in vanadium-titanium magnetite ore were used to establish multi-point standard curves in the experiment, which not only meet the current measurement of sulfur with 0.048%–1.36%, but also further expand the sulfur measurement range (0.0004%–1.52%), especially for the measurement of low sulfur.

**ABSTRACT:** Sulfur is an important quality and environmental indicator in vanadium-titanium magnetite ore, so the accurate measurement of sulfur is of great significance for subsequent process control and pollution evaluation. There are some problems such as integration delay and poor precision in low sulfur when measuring sulfur in vanadium-titanium magnetite ore with the high-frequency combustion infrared absorption method. To solve the problems, scanning electron microscope (SEM) and infrared absorption carbon-sulfur analyzer with programmed heating function were used, and the analysis conditions such as power, flux and addition sequence, and sample mass were optimized. The optimized experimental conditions were as follows: analysis power of 95%, iron particle flux of 0.30g, copper particle flux of 0.20g, and tungsten particle flux of 1.0g, sample mass of 0.30g. The order of addition is iron-copper-sample-tungsten. The optimized method was used to measure sulfur content, and the results of sulfur in the standard sample were within the allowable error, with satisfactory accuracy. The relative standard deviation (RSD) in samples was 0.40%–0.67%, with satisfactory precision. The range of the method was 0.0004%–1.52%, and the detection limit was 0.0004%.

**KEY WORDS:** Panxi area; vanadium-titanium magnetite ore; sulfur; high-frequency combustion infrared absorption method; method optimization

## 参考文献

- [1] 王勋, 韩跃新, 李艳军, 等. 钒钛磁铁矿综合利用研究现状[J]. 金属矿山, 2019, 48(6): 33–37.  
Wang X, Han Y X, Li Y J, et al. Research status on comprehensive development and utilization of vanadium-titanium magnetite[J]. Metal Mine, 2019, 48(6): 33–37.
- [2] 肖仪武. 钒钛磁铁矿矿石基因特性及其对选铁的影响[J]. 矿产综合利用, 2021, 42(5): 198–201.  
Xiao Y W. Ore genetic characteristics of vanadium-titanium magnetite and its influence for mineral processing[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021, 42(5): 198–201.
- [3] 梅燕, 单永奎, 何科瀚. 攀西钒钛磁铁矿分布特征及采矿选矿技术[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2023, 37(1): 58–65.  
Mei Y, Shan Y K, He K H. Distribution features of vanadium-titanium magnetite in Panxi regions and its mining and beneficiating techniques[J]. Journal of Xichang College (Natural Science Edition), 2023, 37(1): 58–65.
- [4] 张贵山, 邱红信, 彭仁, 等. 扬子板块西缘攀西地区白草矿区黄铁矿标型元素特征及其指示意义[J]. 地球科学与环境学报, 2021, 43(2): 262–275.  
Zhang G S, Qiu H X, Peng R, et al. Characteristics of pyrite typomorphic elements in Baicao mining area of Panzhihua—Xichang region, the western margin of Yangtze Plate, China and their indication[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2021, 43(2): 262–275.
- [5] 钟祥, 史志新, 高健. 攀西地区白马钒钛磁铁矿工艺矿物学探讨[J]. 冶金分析, 2021, 41(10): 29–35.  
Zhong X, Shi Z X, Gao J. Discussion on process mineralogy of Baima vanadium-titanium magnetite in Panxi area[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(10): 29–35.
- [6] 薛忠言, 曾令熙, 刘应冬. 太和钒钛磁铁矿中硫化物的工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2019, 40(3): 78–81.  
Xue Z Y, Zeng L X, Liu Y D. Process mineralogy of the sulfide in the Taihe vanadium-titanium magnetite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019, 40(3): 78–81.
- [7] 邱红信, 张贵山, 温汉捷, 等. 攀西会理县白草钒钛磁铁矿床磁黄铁矿矿物学特征及成因[J]. 矿物学报, 2021, 41(3): 245–257.  
Qiu H X, Zhang G S, Wen H J, et al. Mineralogical characteristics and genesis of pyrrhotite in the Baicao V-Ti magnetite deposit in the Huili area of the Panzhihua—Xichang rift[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(3): 245–257.
- [8] 罗金华, 武昭好, 李俊翰, 等. 红格钒钛磁铁矿中硫化物的矿物学特征研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3): 57–61.  
Luo J H, Wu S Y, Li J H, et al. Mineralogical characteristics of sulfide in Hongge vanadium titanomagnetite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36(3): 57–61.
- [9] 张贵山, 邱红信, 温汉捷, 等. 攀西红格钒钛磁铁矿矿田富钴硫化物中钴的地球化学特征及其地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(6): 1740–1752.  
Zhang G S, Qiu H X, Wen H J, et al. Geochemical characteristics and geological significance of cobalt in cobalt-rich sulfide of Hongge V-Ti magnetite ore field, Panxi[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2021, 51(6): 1740–1752.
- [10] 吴宁. 攀西某钒钛磁铁精矿浮选脱硫实验[J]. 矿产综合利用, 2022, 43(3): 126–131.  
Wu N. Experimental study on the flotation desulfurization of vanadium titanium magnetite concentrate in Panxi[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022, 43(3): 126–131.
- [11] 李潇雨, 周满庚, 王婧, 等. 攀西钒钛磁铁矿硫族元素工艺矿物学研究[J]. 中国矿业, 2016, 25(1): 118–124, 134.  
Li X Y, Zhou M G, Wang Q, et al. Craft mineralogy research of chalcogens in Panxi vanadium-titanium magnetite[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(1): 118–124, 134.
- [12] 李磊, 金建文, 肖仪武, 等. 影响攀西某磁铁矿精矿品质的矿物学因素分析[J]. 矿产综合利用, 2021, 42(4): 193–196.  
Li L, Jin J W, Xiao Y W, et al. Researches of mineralogical factors affecting the quality of a magnetite concentrate in Panxi area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021, 42(4): 193–196.
- [13] 钟祥, 陈福林, 史志新, 等. 矿物自动分析系统在攀西某矿区钒钛磁铁矿工艺矿物学上的应用[J]. 冶金分析, 2022, 42(7): 62–70.  
Zhong X, Chen F L, Shi Z X, et al. Application of

- advanced mineral identification and characterization system in the process mineralogy of vanadium-titanium magnetite in a mining area in Panxi [J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(7): 62–70.
- [14] 翟雨可,常自勇,王晓莉,等.攀西地区钒钛磁铁矿石弱磁选工序前浮选硫钴的探讨[J].金属矿山,2022,51(11): 107–114.  
Zhai Y K, Chang Z Y, Wang X L, et al. Discussion on the flotation recovery of sulfur and cobalt before low intensity magnetic separation of vanadium and titanium magnetite ore in Panxi area [J]. Metal Mine, 2022, 51(11): 107–114.
- [15] 刘志雄.白马钒钛磁铁矿提质降杂研究及工业实践[J].钢铁钒钛,2022,43(3): 104–110.  
Liu Z X. Research and industrial practice on improving quality and reducing impurities of Baima vanadium-titanium magnetite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(3): 104–110.
- [16] 冀成庆,杨耀辉,徐璐,等.攀西钒钛磁铁矿伴生硫资源综合利用及其低碳发展意义[J].矿产综合利用,2023,44(4): 19–26.  
Ji C Q, Yang Y H, Xu L, et al. Comprehensive utilization of associated sulfur resources of Panxi vanadium titanium magnetite and its significance for low-carbon development [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(4): 19–26.
- [17] 张耀,孙刚,王琪,等.钒钛磁铁矿区农用地污染特征及风险评价[J].环境科学与技术,2022,45(5): 217–225.  
Zhang Y, Sun G, Wang Q, et al. Pollution characteristics of farmland in vanadium-titanium magnetite mining area and relevant health risk assessment [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(5): 217–225.
- [18] 田松,徐华,唐碧玉,等.燃烧-碘量法测定金矿石中的硫含量[J].矿产与地质,2023,37(1): 191–196.  
Tian S, Xu H, Tang B Y, et al. Determination of sulfur content in gold ore sample by combustion-iodine analysis method [J]. Mineral Resources and Geology, 2023, 37(1): 191–196.
- [19] 乐胜锋,王宁,刘伟丽,等.管式炉燃烧-离子色谱法测定石墨烯粉体中氟、氯、溴、硫元素的含量[J].理化检验(化学分册),2023,59(1): 79–83.  
Le S F, Wang N, Liu W L, et al. Determination of fluorine, chlorine, bromine and sulfur elements in grapheme powder by ion chromatography with tube furnace combustion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(1): 79–83.
- [20] 石友昌,陈贵仁,赵萌生,等.酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法和燃烧-红外吸收法测定不同类型地球化学样品中的硫[J].岩矿测试,2022,41(4): 663–672.  
Shi Y C, Chen G R, Zhao M S, et al. Determination of sulfur in different types of geochemical samples by ICP-OES with acid dissolution and combustion-infrared absorption spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 663–672.
- [21] 聂高升,石友昌,阿米娜·胡吉,等.高频红外碳硫仪测定区域地球化学样品中的硫[J].中国无机分析化学,2023,13(11): 1215–1220.  
Nie G S, Shi Y C, Amina H, et al. Determination of sulfur in regional geochemistry samples by high-frequency infrared carbon and sulfur analyzer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1215–1220.
- [22] 冯丽丽,王成林,管嵩,等.高频燃烧红外吸收法测定萤石中的硫[J].中国无机分析化学,2023,13(5): 484–489.  
Feng L L, Wang C L, Guan S, et al. Determination of sulfur in fluorite by high frequency combustion infrared absorption [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 484–489.
- [23] 石象,罗燕生.高频燃烧红外吸收法测定钨精矿中硫含量[J].中国钨业,2022,37(6): 75–79.  
Shi X, Luo Y S. Determination of sulfur contents in tungsten concentrate by high frequency combustion infrared absorption method [J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(6): 75–79.
- [24] 耶曼,李婧,马怡飞,等.高频红外碳硫仪快速测定镍铅锌矿石中的硫含量[J].岩矿测试,2022,41(4): 680–687.  
Ye M, Li Q, Ma Y F, et al. Rapid determination of sulfur in nickel-lead-zinc ore by high-frequency infrared carbon and sulfur analyzer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 680–687.
- [25] 费发源,马兴娟,范志平,等.高频燃烧红外吸收光谱法测定一水硬铝石型高硫铝土矿中的硫[J].湿法冶金,2022,41(6): 558–561.  
Fei F Y, Ma X J, Fan Z P, et al. Determination of sulfur in diaspore bauxite containing sulfur by high frequency

- combustion-infrared absorption spectrometry[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(6): 558–561.
- [26] 董礼男, 周莉莉, 朱春要, 等. 高频感应燃烧红外吸收法测定轧钢含油污泥中硫含量[J]. 中国测试, 2022, 48(10): 68–72.  
Dong L N, Zhou L L, Zhu C Y, et al. Determination of sulfur contents in rolling oily sludge by high frequency induction combustion infrared absorption method[J]. China Measurement & Testing Technology, 2022, 48(10): 68–72.
- [27] 罗琼辉, 郑浩, 赵朝辉. 高频燃烧-红外吸收光谱法测定钒钛磁铁矿中硫的含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2023, 59(10): 1218–1220.  
Luo Q H, Zheng H, Zhao C H. Determination of sulfur content in vanadium titanium magnetite by high-frequency combustion infrared absorption spectroscopy[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(10): 1218–1220.
- [28] 张高庆, 王录锋. 高频燃烧红外吸收法测定钒钛高炉渣中硫[J]. 冶金分析, 2022, 42(4): 14–18.  
Zhang G Q, Wang L F. Determination of sulfur in vanadium-titanium bearing slag by high frequency combustion infrared absorption method[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(4): 14–18.
- [29] 惠博, 杨耀辉, 陈伟, 等. 安康地区某钒钛磁铁矿工艺矿物学研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(6): 88–93, 123.  
Hui B, Yang Y H, Chen W, et al. Study on process mineralogy of a titanium magnetite in Ankang area[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(6): 88–93, 123.
- [30] 王立平, 杨明灵, 赵海珍, 等. 承德钒钛磁铁矿钒和钛物相的联测分析方法[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 84–89.  
Wang L P, Yang M L, Zhao H Z, et al. Determination method of vanadium and titanium phases for Chengde vanadium titanium magnetite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(1): 84–89.
- [31] 曾磊, 陈倩倩, 刘攀, 等. 高频燃烧红外吸收法在无机固体材料碳/硫分析标准中的应用[J]. 冶金分析, 2023, 43(5): 32–45.  
Zeng L, Chen Q Q, Liu P, et al. Application of high frequency combustion infrared absorption method for analysis standard of carbon and sulfur in inorganic solid material[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(5): 32–45.