

高频燃烧 红外吸收法测定大气粉尘中碳硫

宋君武, 王虹*, 杨建光, 李桂荣

(核工业集团公司二〇二厂理化检测中心, 内蒙古 包头 014035)

摘要: 使用美国 LecoCS-344 碳硫测定仪以 W-Fe 为助熔剂测定大气粉尘中碳硫含量。考察了空白值、助熔剂、分析时间对碳硫释放的影响, 并应用 microsoft Excel 2000 软件处理试验数据, 最终得到粉尘样品中碳硫含量。方法快速准确, 测定范围为 0.1%~3%, 相对标准偏差优于 7%。

关键词: 大气粉尘; 碳; 硫; 高频燃烧-红外吸收法

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2002)03-0170-04

当今世界, 环境保护愈来愈受到公众的重视, 有关这方面的科研工作也日益走向深入, 迫切需要尽快建立相应的分析方法。今年初, 我检测中心受包头市环境监测站委托进行大气粉尘中碳硫含量的测定。

试样中碳的测定传统上通常利用高温通氧生成 CO_2 , 然后采用容量法、重量法、电导法、库仑法、红外吸收法等方法进行检测。硫的测定多采用氧化铝层分离-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、高频感应炉燃烧-红外吸收光谱法以及直读真空光谱法、气相色谱法等^[1~3]。近年来新发展起来的高频燃烧-红外吸收法由于具有快速、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 ISO 标准^[4,5]。

包头市环境监测站委托的大气粉尘样品是沾附在玻璃纤维滤膜上的。本文使用美国 LecoCS-344 碳硫测定仪测定玻璃纤维滤膜(以下简称滤膜)及沾附有大气粉尘的玻璃纤维滤膜(以下简称粉尘滤膜)中的碳硫含量, 通过条件试验确定了最佳试验条件, 考察了空白值、助熔剂、分析时间对碳硫释放的影响, 并应用 microsoft Excel 2000 软件处理试验数据^[6], 最终得到粉尘样品中碳硫含量。方法快速准确, 测定范围为 0.1%~3%, 相对标准偏差优于 7%。

1 试验部分

作者简介: 宋君武, 男, 1968-, 大学, 工程师, 主要从事实验室管理及科研项目开发工作。

* 通讯联系人。 收稿日期: 2002-05-09; 收到修改稿日期: 2002-06-14。

1.1 主要仪器及试剂

LecoCS-344 碳硫测定仪: 力克公司(美国);

纯铁助熔剂: $C \leq 0.0010\%$, $S \leq 0.0010\%$, 屑状, 太原钢铁有限公司钢铁研究所;

钨粉: $C \leq 0.0008\%$, $S \leq 0.0008\%$, 0.355 mm, 株洲硬质合金厂;

标钢: 根据试样中碳硫含量选择适当的标钢, 力克公司(美国);

氧气: 99.995%, 北京南亚气体制品有限公司;

氩气: 99.9%, 昌福工业气体厂;

陶瓷坩锅: $\varnothing 25 \times 25$ mm, 醴陵市金利坩埚瓷厂;

马弗炉: 能升温至 1300℃。

1.2 试验方法

在仪器预热稳定并校正完毕后, 在电子天平上称取粉尘滤膜及滤膜各 0.1 g, 将质量输入到信息中心, 各加入 0.5 g 纯铁和 1.5 g 钨粉。将坩锅放在感应炉机械手支架上, 按分析键, 仪器将自动分析、显示并打印出滤膜及粉尘滤膜中的碳硫含量。用 Excel 2000 软件进行数据处理, 得出粉尘试样中碳硫含量的分析结果。

2 结果与讨论

2.1 仪器的校正

红外吸收法是一种基于标准的相对方法, 因此标钢的选择至关重要, 原则上应选取与被测试样含

量相近、性质相似的标钢进行仪器校正。由于没有粉尘中碳硫的标样, 因此我们选择与粉尘中碳、硫释放情况相似的不锈钢进行仪器校正。

我中心所有不锈钢标样碳含量最高为 0.8860%, 硫含量为 0.1280%, 而粉尘滤膜中碳含量约在 1.2%~1.5%, 硫含量约在 0.4%~0.5%, 因此不能用常规方法进行校正。我们采用如下方法校正: 称取 $W = 0.20\text{ g}$ 标钢, 准确到 0.0001 g, 以 $W/2$ 的数值手动输入质量, 用其分析结果进行校正。这样, 红外检测器检测到的是两倍于标钢浓度的碳硫变化量, 分析结果显示的也是碳硫标准值的两倍。使用这种方法能在没有合适标准的情况下仍可通过单点校正来校正仪器。

2.2 陶瓷坩埚及助熔剂空白值的影响

陶瓷坩埚在 1300 °C 下灼烧 20 min, 空白值小于 0.0008%。因为我们进行分析的粉尘滤膜碳硫的仪器测定值分别大于 1% 及 0.4%, 经计算得出的粉尘样品中的碳硫含量分别大于 12% 及 4%, 所以对于这种高碳、高硫分析, 灼烧过的坩埚及助熔剂的空白值可忽略不计。

2.3 助熔剂的选择及用量

粉尘滤膜导电能力较差, 因此需加入助熔剂以形成涡旋磁场, 使试样快速升温燃烧。通常高频感应炉使用的助熔剂有钨、铁、锡、铜以及它们相互组合的多元助熔剂。我们分别选择 W-Fe、W-Sn、W 做助熔剂进行试验, 试验结果显示: 单独加 1.0~1.5 g W、0.5~1.0 g Fe、1.0~1.5 g W-Sn 时试样燃烧不好, 有气孔, 且燃烧过程中有飞溅。下列四种情况: (1) 试样+ 2.0~2.5 g W; (2) 试样+ 0.5 g Fe+ 1.5 g W; (3) 试样+ 1.5 g W-Sn+ 0.5 g Fe; (4) 0.5 g Fe+ 试样+ 1.5 g W, 测定结果一致, 且试样撕碎与否测定结果一致, 试样熔化好, 无气孔、无飞溅, 板流值达 420 mA, 但情况 (1) 有时出现拖尾现象。本试验选择 (2) 试样+ 0.5 g Fe+ 1.5 g W 的加入量及加入顺序。试样+ 纯铁+ 钨粉的加入顺序还可防止铁屑燃弧打火。

2.4 称样量的选择

根据仪器的线性范围, 确定滤膜及粉尘滤膜的称样量为 0.100 g。用电子天平准确称样 0.001 g, 然后手动输入称样量。试验表明, 在选定的试验条件下, 0.100 g 试样能充分燃烧释放完全。

2.5 碳硫释放曲线

按实验选定的条件, 仪器可打印出每 1/4s 碳硫

释放情况, 绘制成积分曲线。如图 1 所示。

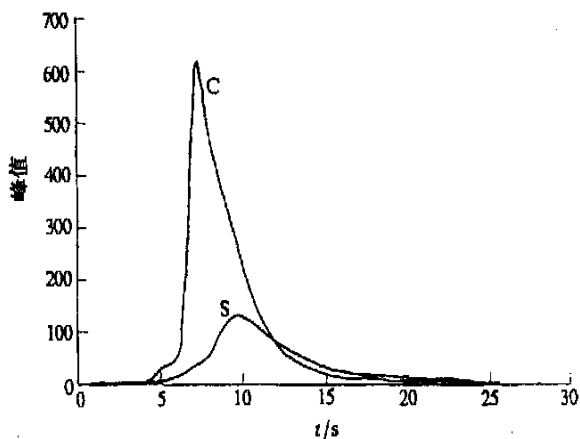


图1 碳、硫释放曲线

Fig. 1 Releasing graph of carbon and sulfur

由图 1 可见, 碳在 30 s 内释放完全。因此碳释放时间选择 30 s 是合适的。

2.6 分析结果的验证

由于目前没有粉尘中碳硫的标样, 因此需对分析结果验证。我们对分析完试样的坩埚加入助熔剂后再次进行分析, 分析结果均远小于空白值, 可以说明试样中碳硫已释放完全。

2.7 分析结果的计算

我们所分析的粉尘试样是沾附在一张玻璃纤维滤膜上的, 滤膜含碳量约为 0.25%, 含硫量约为 0.07%, 试样采集前滤膜的质量约为 0.3~0.4 g, 采集试样后粉尘滤膜的质量在 0.4~0.5 g 左右(试样采集前后滤膜及粉尘滤膜的质量均由包头市环境监测站准确给出)。我们分析得到的是粉尘滤膜中的碳硫含量, 因此还必须通过计算得出粉尘中的碳硫含量。

LecoCS-344 碳硫测定仪碳硫分析结果的给出过程是这样的: 由红外检测器检测仪器燃烧过程中释放出的总碳、总硫量, 信号放大后传输到 A/D 板进行模数转换, 得到原始数据, 经线性化、噪音消除、积分、池温及流量、斜率校正后除以输入的样品质量(即重量校正), 再经空白校正后于信息中心显示出碳、硫的百分含量。简而言之, 就是仪器用检测到的总碳、总硫量除以输入的样品质量, 将得到的结果以百分含量的形式最后显示出来。

在我们分析的样品中, 仪器是用检测到的粉尘滤膜的碳硫含量除以输入的称样量, 得到并显示碳硫的百分含量。用公式 (1) 表示为:

$$C(S)\% = \frac{W_{膜} \times Conc_{膜} + W_{样} \times Conc_{样}}{W_{膜} + W_{样}} \times 100$$

(1)

式中: $C(S)\%$ 为仪器显示的碳(硫)分析结果; $W_{膜}$ 为滤膜的质量; $W_{样}$ 为粉尘试样的质量; $Conc_{膜}$ 为滤膜中的碳(硫)含量; $Conc_{样}$ 为粉尘试样中的碳(硫)含量. 因此我们可以以此为依据计算粉尘试样中碳硫的含量.

在本试验中, 仅已知滤膜及粉尘滤膜的质量, 由分析可得到滤膜及粉尘滤膜的碳硫含量, 因此要得到粉尘试样中碳硫含量需进行大量繁琐的计算. 本文利用 microsoft Excel 2000 软件进行数据处理, Excel 软件具有强大的计算及函数功能和便捷的图表生成能力, 本文使用其计算及函数功能. 具体应用如下:

在 A1 到 A14 单元格中依次输入样品编号、滤膜质量(g)、粉尘滤膜质量(g)、粉尘质量百分比(%)、滤膜质量百分比(%)、滤膜含碳量(%)、滤膜含硫量(%)、称样量(g)、滤膜实际质量(g)、粉尘实际质量(g)、碳显示值(%)、硫显示值(%)、碳分析结果(%)、硫分析结果(%); 在 B1 单元格中输入样品编号, 在 B2、B3 单元格中依次输入滤膜及粉尘滤膜的质量, 在 B4 单元格中输入“= (B3-B2)/B3”, 在 B5 单元格中输入“= B2/B3”, 在 B6、B7 单元格中依次输入测得的滤膜平均碳硫含量, 在 B8 单元格中输入称样量, 在 B9 单元格中输入“= B8*B5”, 在 B10 单元格中输入“B8*B4”, 在 B11、B12 单元格中依次输入碳硫分析结果的仪器显示值, 在 B13 单元格中输入“= ((B11*B8-B6*B9)/B10)*100”, 在 B14 单元格中输入“= ((B12*B8-B7*B9)/B10)*100”. 全部数据输入后, B13、B14 单元格显示的就是粉尘试样中碳硫的分析结果. 如果想同时处理几组数据, 可先

将 B1~ B14 区域复制到 C1~ C14, D1~ D14, …… , H1~ H14 等区域, 再把相应的数据分别输入 C1~ C14, D1~ D14, …… , H1~ H14 等单元格即可. 如想进一步利用此表格计算某样品分析的相对标准偏差, 可在输入几组测定值后在 A15~ A20 单元格分别输入“碳平均值”、“碳标准偏差”、“碳相对标准偏差”、“硫平均值”、“硫标准偏差”、“硫相对标准偏差”; 在 B15 单元格输入函数“= AVERAGE(B13:H13)”, 在 B16 单元格输入函数“= STDEV(B13:H13)”, 在 B17 单元格输入公式“= B16/B15”, 在 B18 单元格输入函数“= AVERAGE(B14:H14)”, 在 B19 单元格输入函数“= STDEV(B14:H14)”, 在 B20 单元格输入公式“= B19/B18”即可.

3 样品分析

包头市环境监测站的工作人员根据 GB/T 15432-1995《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》规定^[7], 通过具有一定切割特性的采样器恒速抽取定量体积的空气, 使空气中颗粒小于 100 μm 的悬浮颗粒物被截留在已恒重的玻璃纤维滤膜(天津市工商经济开发公司提供)上这种方法采集得到了一批大气粉尘试样.

按试验方法分别对 10-26# 试样(2001 年 10 月 26 日于包头市环境监测站楼顶采集)和 10-29# 试样(2001 年 10 月 29 日于包头市二 0 二厂办公楼顶采集)进行分析, 并将滤膜、粉尘滤膜的分析结果以及计算出的粉尘试样中碳硫含量列于表 1、表 2 和表 3.

表 1 滤膜分析结果
Table 1 Determination results t of filter film

(%)

		单次测定值		平均值	RSD
C	0.230 7	0.247 6	0.242 3	0.247 7	4.2
	0.257 0	0.258 9	0.249 5		
S	0.068 3	0.069 7	0.069 8	0.069 7	1.4
	0.069 7	0.071 2	0.069 7		

表 2 粉尘滤膜分析结果

Table 2 Determination results of filter film with airborne dust

样品编号(10-29#)			样品编号(10-26#)		
称样量(g)	碳分析结果(%)	硫分析结果(%)	称样量(g)	碳分析结果(%)	硫分析结果(%)
0. 103		0. 46	0. 106	2. 13	0. 46
0. 103	1. 39	0. 48	0. 106	2. 16	0. 44
0. 103	1. 44	0. 49	0. 102		0. 46
0. 104	1. 40	0. 47	0. 107	2. 11	0. 42
0. 105	1. 43	0. 46	0. 107	2. 36	0. 45
0. 105	1. 45	0. 44	0. 102	2. 30	0. 44

表 3 粉尘试样分析(计算) 结果

Table 3 Determination results of filter film sample

样品编号	滤膜质量(g)	粉尘滤膜质量(g)	单次测定值(%)						平均值(%)	RSD(%)
10-29	3 486. 3	3 854. 9	C	12. 2	12. 7	12. 3	12. 6	12. 9	12. 5	2. 3
			S	4. 1	4. 3	4. 4	4. 2	4. 1	4. 2	4. 3
10-26	3 525. 5	4 149. 9	C	12. 8	13. 0	12. 6	14. 3	13. 9	13. 3	5. 6
			S	2. 6	2. 5	2. 7	2. 4	2. 6	2. 6	4. 2

样品分析结果显示, 应用高频燃烧-红外吸收法分别测定滤膜及粉尘滤膜中碳、硫含量, 再通过现代计算机技术计算大气粉尘中碳、硫含量, 其方法快速准确, 适用范围宽, 相对标准偏差碳为 2. 3 % ~ 5. 6 % , 硫为 4. 2 % ~ 4. 3 % , 完全能满足环保试样的分析要求.

参考文献

[1] 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 难熔金属和稀散金属冶金分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992, 277-286.

[2] Dombrovskii v p, etc. Zavod[J]. Lab. , 1983, 49(7) : 24-26.

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

[4] ISO4935: 1989 Steel and iron— Detemination of sulfur content— Infra-red absorption method after combustion in an induction furnace.

[5] ISO9556: 1989 Steel and iron— Determination of total carbon content— Infrared absorption method after combustion in an induction furnace.

[6] 张之果. Excel 软件在实验室数据处理中的应用[J]. 冶金分析, 1998, 18(1) : 46-48.

[7] GB/T 15432-1995. 环境空气总悬浮颗粒物的测定 重量法.

Determination of Carbon and Sulfur in Suspended Particulates by HF-Combustion Infrared Absorptiometry

SONG Jun-wu, WANG Hong, YANG Jian-guang, LI Gui-rong

(The Physical and Chemical Testing and Measuring Centre China National Nuclear Industry Corp. 202 Factory, Baotou 014035, China)

Abstract: Tungsten and iron chip as flux the carbon and sulfur in suspended particulates can be successfully determined at the same time by the HF-combustion IR absorption spectrometric method. The influence of black value and flux and analysis time is examined. Virtue of this method is rapid and accurately. Carbon and sulfur in range of 0. 1 % ~ 3 % can be determined accurately. The relative standard deviation is less than 7% .

Key words: suspended particulates; carbon; sulfur; HF- combustion IR absorption spectrometric method

Classifying number: O657. 33