X荧光熔融法测定烧结矿和球团矿中5种组分*

李 敏,周景涛,房尧宇,吕 露

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 利用硼酸盐熔融样品可以消除样品矿物效应、基体效应的特点,制备了烧结矿、球团矿试样的熔融片,使用X荧光光谱仪最佳工作条件及系列标准样品,建立了校准曲线,以钴作为Fe的内标元素,对烧结矿、球团矿中TFe、CaO、SiO_2、MgO、P等5种组分同时进行了测定。试验结果表明,5种组分的相对标准偏差(RSD,n = 11)为0.50% ~4.10%,测定值与认定值基本相同,能够有效地指导现场生产。

关键词: 熔融制样; X荧光光谱法; 烧结矿; 球团矿; 组分

中图分类号: TG115.3+33 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2019)05-0093-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.05.026

Determination of Five Components in Sinter and Pellet with X-ray Fluorescent Measurement

Li Min, Zhou Jing-tao, Fang Yao-yu, Lv Lu

(*Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, it is introduced the characteristics that mineral effect and matrix effect of samples might be eliminated by melting samples with borate so that the fused beads of sinter and pellet samples were prepared. The calibration curves were established with optimum working conditions of X-ray fluorescence spectrometer and series of standard samples. The cobalt is as the internal standard element of Fe to simultaneously determine such five components as TFe, CaO, SiO_2, MgO and P in sinter and pellet. The test results showed that the relative standard deviation (RSD, n = 11) of the five components was 0.50% ~4.10% as well as the measured values were basically the same as certified values, which could effectively guide site productions.

Key words: fusion sample preparation; X-ray fluorescent spectrometry; sinter; pellet; component

烧结矿、球团矿作为炼铁的主要原料,其成分的变化直接影响到后续生产工艺和高炉顺产,其中TFe、CaO、SiO_2、MgO、P含量的多少在冶铁工艺过程中至关重要,所以对其定量分析是非常必要的。目前,对烧结矿、球团矿各元素的分析有湿法化学分析,电感耦合等离子发射光谱分析、及X-荧光光谱法等多种方法。湿法化学分析由于样品处理过程复杂,试剂使用较多,分析时限较长,单次单元素分析等特点,无法满足现场生产的节奏,已较少应用于现场快速分析;电感耦合等离子发射光谱分析适合微量元素的分析,对常量元素分析的精度较差;X-荧光光谱法不仅适合常量分析,同时适合微量分析,并

* 收稿日期: 2019-04-25

作者简介: 李 敏(1985-),男,内蒙古呼和浩特市人,助理工程师,现从事铁前原燃料检测技术工作。

且具有分析速度快,检测线性范围宽,多元素同时测定等优势,已广泛应用于冶金、地质、化工、环保、生物等领域,并逐步应用于铁矿石的分析中。但是,X-荧光光谱法又有一定的局限性,对于成分复杂的试样,采用压片法分析时,由于内部的矿物效应、物理效应差异较大,会使分析结果的准确性较差;而采用熔融法处理成分复杂的样品,可有效消除铁矿石种类之间的基体效应和样品粒度均一性不佳的情况,极大提高分析准确度,同时熔融制样可缩短分析时间、降低人员工作量,在实际生产过程中进行常量和微量分析时有较高的实用性。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作条件

MXF-2400型X射线荧光光谱仪(日本岛津公司);TR-AUTO-Bead-1000M熔融炉(日本岛津公司)。

1.2 X射线荧光光谱仪测量条件

表1 各元素的分析条件

元素	2θ /(°)	晶体	电压 /kV	电流 /mA	脉冲高度分布
FeK_a	57.52	LiF	40	70	10~180
CaK_a	113.17	LiF	40	70	35~150
SiK_a	108.98	PET	40	70	30~140
MgK_a	45.19	TAP	40	70	20~90
PK_a	141.1	GE	40	70	5~105

1.3 主要试剂

无水四硼酸锂(分析纯)、偏硼酸锂(分析纯)、碳酸锂(分析纯)、溴化锂(10%水溶液)、钴粉(三氧化二钴:混合溶剂=1:10)。

1.4 样品玻璃片制备

准确称取(0.700 0±0.000 2) g试样,(6.000 0±0.000 2) g四硼酸锂,(1.000 0±0.000 2) g碳酸锂和(1.000 0±0.000 2) g钴粉试剂倒入50 mL烧杯中,用玻璃棒将其搅拌均匀后倒入黄-铂金坩埚,加入10%的溴化锂溶液6~8滴(约0.3~0.4 mL),于熔融炉中升温至1 050 ℃时,启动摇摆、旋转程序,继续熔融15 min后,静止1~2 min后,停止加热,打开炉盖进行降温至600~650 ℃(约10 min),再取出坩埚,放在石棉垫上,冷却至室温后,将熔片倒在干净的滤纸上,标识后,放入干燥器内备用。

1.5 校准曲线用玻璃片的制备

选取含量范围适宜、且呈梯度变化的烧结矿、球团矿标准样品至少7个,按照1.4制备玻璃熔片,用各成分含量(w_B)与X射线荧光强度(I)绘制校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品制备方法

压片法和熔片法是X射线荧光光谱分析最常用的两种制样方法。一般对于物相结构不尽相同的矿物,常采用熔融制样法,消除基体的粒度效应和矿物效应[1]。

由于烧结矿、球团矿随着生产工艺的调整,物料组分经常会有所不同,压片制样时颗粒效应对组分的测定也有一定的影响,为了保证结果的准确可靠,本方法采用熔融片法进行样品的制备。

2.2 熔剂的选择及组成比例

四硼酸锂和碳酸锂的混合溶剂是良好的碱性熔剂,碳酸锂在高温有氧状态下,不仅降低熔融体酸性,使其黏度变小,熔融效果增强,玻璃化程度提高,而且能将金属铁预氧化,可防止样品集结,产生气体及沸腾少,样品不损失[2],对烧结矿、球团矿物料适应性良好。因此,本文选用四硼酸锂和碳酸锂混合熔剂进行熔融片的制备。

具体的四硼酸锂和碳酸锂混合熔剂的组成比例按照2:1、6:1、5:2、1:1进行了试验。由试验效果可得出,四硼酸锂:碳酸锂=2:1比例成片后仍有部分气泡,而且坩埚在冷却后,内壁上出现由于样品飞溅导致的颗粒状的附着物,造成试样损失,影响测定结果,同时给坩埚清洁带来不便。

混合溶剂在6:1、5:2、1:1三种比例的熔片效果均很好,表面光洁,无气泡、融解试样过程无飞溅现象,但是后期熔融片保存发现,熔剂比例为1:1的熔融片易吸水,保留时间短,基本为1个月左右,熔剂比例为6:1和5:2的效果基本一致,但鉴于碳酸锂试剂的消耗量较大,所以选择6:1作为混合熔剂比例。

2.3 稀释比

试样与熔剂的稀释比对X射线荧光光谱仪测量的元素强度有较大影响[3]。本方法分别选取试样与混合熔剂的质量比为1:7、1:9、1:10、1:11、1:13,在相同试验条件下,对主元素Fe,微量元素P的荧光强度进行了测定,计算铁和磷的荧光强度的

相对标准偏差，以相对标准偏差与稀释比例做趋势图，见图 1。

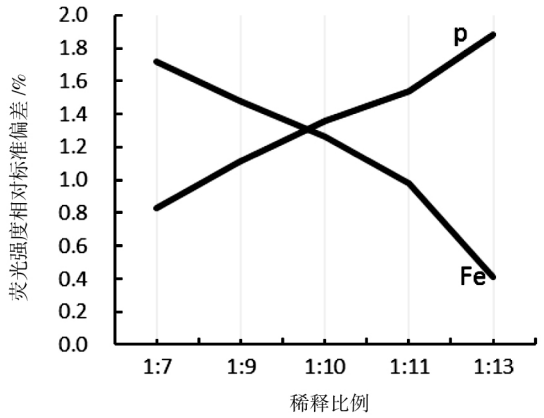


图 1　试样与溶剂比例

由图 1 分析可知，试样熔融时稀释时对 Fe、P 两种元素的测定精密度具有较大的影响。随着稀释比例的增加，高含量元素的精密度逐渐增加，但低含量元素因为荧光强度的降低，精密度变大。两者的交叉点处于 1∶10 附近，所以选择 1∶10 的比例可以兼顾两者的精密度。

2.4　内标元素

烧结矿、球团矿的主元素铁含量较大，在分析检测时，很容易与其它共存元素产生吸收增强效应，使铁的分析结果失真。在试验中选用与铁元素原子序数相邻、化学性质相近的钴作为内标元素，用铁分析线强度和钴内标线强度的比值作为铁含量的校准函数制作校准曲线，有效的消除了铁元素与其它共存元素间的吸收增强效应[4]。

2.5　校准曲线的绘制

输入各标准样品待测组分含量，待仪器逐一测定标准样品强度并对标准曲线进行元素校正后，绘制关于各成分含量（w_B/%）与 X 射线荧光强度（I）的校准曲线，见表 2。

表 2　校准曲线方程及线性相关系数

组分	含量范围/%	校准曲线方程	相关系数
TFe	38 ~ 70	$y = 22.380\,9x + 1.056\,3$	0.999 9
SiO_2	1 ~ 17	$y = 0.995\,5x - 0.327\,0$	0.999 8
CaO	0.02 ~ 17.00	$y = 0.219\,0x - 0.223\,1$	0.999 9
MgO	0.06 ~ 4.00	$y = 6.772\,4x - 0.218\,7$	0.999 8
P	0.006 ~ 0.280	$y = 0.143\,8x - 0.014\,7$	0.999 9

表 2 校准曲线方程中，y 为组分含量 w_B/%，x 为校正后的计数率，kcps。

2.6　精密度试验

取同一试样 XB04001，在同一条件下熔融 10 个玻璃熔片，按照试验条件进行检测，计算各组分测定结果的相对标准偏差（RSD/%），见表 3。

表 3　XB04001 试样的精密度试验结果

组分	TFe	CaO	SiO_2	MgO	P
平均值（w_B）/%	57.660	8.360	5.430	1.740	0.088
RSD（n = 10）/%	3.09	2.86	4.10	3.11	0.50

由表 3 可以看出，各组分测定结果的 RSD 均小于 5%，说明精密度良好。

2.7　正确度试验

选取 YSBC 28777—2008 烧结矿石的标准样品，采用熔融方式进行了样品的制备后进行检测，结果见表 4。从表 4 可见，测定值与认定值具有较好的一致性，满足公司生产要求。

表 4　样品测定结果（w_B）　　%

成分	认定值	测定值	测定误差	生产允许误差
TFe	55.49	55.52	0.03	0.50
CaO	11.66	11.64	0.02	0.45
MgO	2.83	2.81	0.02	0.30
SiO_2	4.85	4.83	0.02	0.20
P	0.045	0.044	0.001	0.006

3　优点

（1）解决在实际生产过程中由于原料变料导致烧结矿、球团矿基体发生变化后组分分析需要使用化学方法进行测定的问题。

（2）可同时进行常量组分分析和微量组分分析，建立的校准曲线的线性范围可以满足烧结矿、球团矿中的准确分析，分析时限较短，分析流程简化，对操作人员的要求较低，精度也满足实际生产需求。

（3）相比化学分析，可大量减少酸、碱和有毒化学试剂的使用，对环境更为友好，符合国家提倡的绿色发展要求。

4　结束语

本方法采用熔融法进行样品的制备，除拥有消除了矿物效应和基体效应优点的同时，加入钴元素

（下转第 98 页）

址。在第二台物理机服务器安装 everRun Enterprise 软件时要选择更换 PM,加入系统,初始化数据其余同第一台物理服务器步骤相同。

(5) 创建 windows 虚拟机。用管理机通过浏览器输入安装 everRun Enterprise 时预设的管理 IP 地址访问 everRun 系统。输入默认用户名及密码登录,激活授权文件。在管理菜单资源选项中创建虚拟光驱,并利用虚拟光驱上传操作系统 ISO 镜像文件。选中管理菜单资源选项的虚拟并选择创建按钮,根据向导输入名称、保护方式、要安装的操作系统、配 VCPU 和内存、选择卷大小、配置网络完成虚拟机创建,最后在虚拟机中安装 windows 操作系统。

(6) 在 windows 虚拟机上安装罗克韦尔软件并做配置。本方案采用两台安装 windows2012 系统的虚拟机作为 RSviewSE HMI 服务器并做冗余配置,三台 windows10 虚拟机安装 SE 软件及客户端授权做操作员站配置,三台 windows10 虚拟机安装 SE、studio5000 软件及开发版授权作为工程师站用于开发上位项目及对下位及进行组态、编程,最有一台 windows10 虚拟机安装 Rslinx 软件及授权作为第三方通讯数据采集站。

(7) 对虚拟机做备份。通过创建快照可以保存特定时间的虚拟机所选卷的映像。将快照文件导出到管理机的网络共享文件中作为备份文件。可以通过快照文件创建虚拟机,所创建的虚拟机保存了创建快照文件时虚拟机的状态,从而起到了虚拟机备份的作用。

3 工业数据中心的使用效果

在后期的使用过程中,在管理机上通过 everRun 可用性控制台以浏览器的方式从远程完成 everRun 系统的管理和监控,可有效的实现对工业数据中心的检查、维护。在功能上完全实现了传统实体物理机服务器及客户机的全部功能。同时简化了硬件网络,节省空间、减少了故障点。冗余的实体物理机又为系统的可靠性增添了一份保障。罗克韦尔工业数据中心 R2000 于 2018 年 4 月在包钢 1#高炉正式投入使用至今一年多时间,该系统运行稳定可靠。

4 结束语

罗克韦尔的工业数据中心是虚拟机技术在工业领域应用的新一代产品,该产品采用了在高性能的冗余物理服务器上利用虚拟化技术建立与传统服务器、客户机相同功能的虚拟机。虚拟机在物理服务器上以文件的形式存在,摆脱了工业应用软件对操作系统及实体物理机的完全依赖。旧的物理机损坏,更换新的物理机后将虚拟机移植到新机上,虚拟机仍然可用,不必升级工业软件。随着计算机技术的发展,各自动化生产商对上位系统都推出了自己的虚拟机解决方案。罗克韦尔工业数据中心在我厂 1#高炉的成功使用,是虚拟机技术用于工业领域的又一成功案例。

参 考 文 献

[1] 任永杰,单海涛. KVM 虚拟化技术实战与原理解析 [M]. 北京: 机械工业出版社,2013.

[2] 邓李. ControlLogix 系统实用手册 [M]. 北京: 机械工业出版社,2008.

(上接第 95 页)

作为铁元素测定的内标元素,解决了烧结矿、球团矿在熔融制样对铁元素测定不稳定的问题。

参 考 文 献

[1] 钟坚海. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定铝矿石中 15 种组分 [J]. 冶金分析,2018,38(11):24 - 29.

[2] ClaisseF,BlanchetteJS 著. 硼酸盐熔融的物理与化学 [M]. 卓尚军,译. 上海: 华东理工大学出版社,2006.

[3] 亢德华,于媛君,邓军华,等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定微晶铸石中 6 种组分 [J]. 冶金分析,2018,38(8):32 - 36.

[4] 崔黎黎. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中主次成分 [J]. 冶金分析,2009,29(12):21 - 24.