

X - 射线荧光光谱法在铁矿石分析中的应用

苏 峥

(邢台钢铁公司 质量控制部, 河北 邢台 054027)

摘要: 介绍了用偏硼酸锂 (33 %) 和四硼酸锂 (67 %) 混合助熔剂熔融制样, 加补钴粉做内标, 采用 X - 射线荧光光谱法定量测定铁矿石中的 TFe, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, P, S 含量, 经大量实验数据证明: X - 射线荧光光谱法完全符合误差要求、精密度高、准确可靠, 不仅大大缩短了分析时间、提高了工作效率, 而且降低了劳动强度。

关键词: X - 射线荧光光谱; 铁矿石; 熔融法; 分析

中图分类号: TG 115.3

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 5008 (2005) 03 - 0044 - 02

APPLICATION OF X - RAY FLUORESCENCE SPECTRUM IN IRON ORE ANALYSIS

SU Zheng

(Quality Control Department, Xingtai Iron and Steel Company, Xingtai, Hebei, 054027)

Abstract: With x - ray fluorescence spectrum analysis the content of TFe, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, P, S in iron ore is determined in quantity. It is proved based on a large quantity of data that it is of high precision, accuracy and reliability, being within the required tolerance. With it the analysis time shortened, work efficiency raised, labor strength lowered.

Key Words: X - ray fluorescence spectrum; iron ore; melting method; analysis

1 前言

随着仪器分析的迅速发展, X - 射线荧光仪被广泛应用于冶金原料——各种铁矿石成分, 是荧光分析技术在冶金分析领域里的一项重要应用。铁矿石是重要的冶金工业基础原料, 评价其质量指标主要是依据 TFe, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, P 的含量。常规测定方法主要是传统的化学方法, 用 X - 射线荧光光谱法测定铁矿石组成尚未见报道。利用 X - 射线荧光仪, 采用偏硼酸锂和四硼酸锂混合助溶剂、氧化钴粉做内标在 1100 ℃ 下熔融制样, 使用具有一定梯度的标样制作工作曲线、均匀性好的试样做类标样, 所得样品分析结果准确可靠, 操作简便快速, 缩短了分析周期。

2 实验部分

2.1 实验仪器

ARL 9800XP 型 X - 射线荧光光谱仪 (瑞士公司生产)

BFF - 1 型 熔融炉 (澳大利亚)

收稿日期: 2005 - 04 - 21

95 % ~ 5 % 的铂 - 金坩埚

2.2 化学药品及试剂

偏硼酸锂 (33 %) 和四硼酸锂 (67 %) 混合助熔: 33 67

硝酸锂: 分析纯

氧化钴: 分析纯

溴化锂: 分析纯 (40 %)

2.3 仪器工作条件

管电压: 40 kV

管电流: 70 mA

P10 气体: 90 % Ar₂ + 10 % CH₄混合气体

P10 气体流量: 20 mL/min

P10 气体压力: 0.02 MPa

2.4 实验方法

依次准确称取预先在 550 ℃ 灼烧过的混合助溶剂 10.0 g (称准至 0.0005 g)、试样 0.7000 g、氧化钴粉 0.5000 g、硝酸锂 1.000 g, 在瓷坩埚中充分混匀, 转移至铂金坩埚中, 然后滴加 40 % 溴化锂溶

液 5 滴,放入 105 的烘干箱内干燥 5 min,取出放入 1100 熔融炉中熔融 13 min,摇摆速度设为“5”档。浇铸后,冷却 4 min,再进行鼓风 4 min,风速设为“7”档,即可制成玻璃体熔片待测。

2.5 分析条件

各元素的分析条件列于表 1。

表 1 各元素的分析条件

分计元素	分析谱线	谱线类型	分析晶体	探测器	准直器/°	2	计数时间
TFe	FeK _{1,3}	Goniometer	LiF200	FPC	0.15	52.80	20
Co	CoK _{1,2}	Goniometer	LiF200	FPC	0.15	—	20
Ca	CaK - m	Monochromater	LiF200	FPC	—	—	40
Mg	MgK - m	Monochromater	AX06	FPC	—	—	40
Si	SiK - m	Monochromater	PET	FPC	—	—	40
Al	AlK - m	Monochromater	PET	FPC	—	—	40
Br	BrL ₁	Goniometer	PET	FPC	0.25	136.38	20
P	PK _{1,2}	Goniometer	Ge111	FPC	0.60	140.93	20
S	SK _{1,2}	Goniometer	Ge111	FPC	0.60	110.63	20

3 结果与讨论

3.1 工作曲线的制作

根据待测试样的大致浓度范围,选用 9 块铁矿石标样制作工作曲线,并在其中选取 5 块标样作为漂移校正样,分析范围分别是: TFe 44.73 % ~ 71.79 %, CaO 0.081 % ~ 11.34 %, MgO 0.038 % ~ 4.18 %, SiO₂ 0.36 % ~ 18.22 %, Al₂O₃ 0.080 % ~ 4.11 %, P 0.022 % ~ 0.278 %, S 0.015 % ~ 1.50 %。按上述实验方法制成熔融玻璃片,按上述分析条件对各元素进行强度测量。其中, Co 对 Fe 做内标, Br 对 Al 做校正,以强度对浓度回归制作工作曲线,回归分析结果见表 2。

表 2 回归分析结果

组分	TFe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S
数学模型	LT	LT	LT	LT	LT	LT	LT
曲线	一次线	一次线	一次线	一次线	一次线	一次线	一次线
SEE	0.1987	0.0410	0.0360	0.1641	0.0752	0.0020	0.0110

TFe 分析工作曲线见图 1。

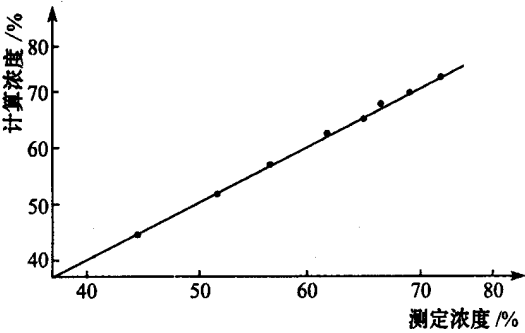


图 1 TFe 分析工作曲线

3.2 精密度试验

同一试样熔制玻璃片 6 块,在上述条件下每块分别测定 2 次,以检验制样和测定方法的重现性,所得结果见表 3。

表 3 精密度试验

组分	TFe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S
1	64.52	2.08	2.21	4.91	0.62	0.010	0.077
2	64.49	2.11	2.30	5.09	0.59	0.010	0.074
3	64.58	2.16	2.24	5.11	0.58	0.011	0.069
4	64.51	2.15	2.26	4.98	0.63	0.010	0.077
5	64.45	1.98	2.19	4.92	0.61	0.011	0.075
6	64.50	2.03	2.19	5.00	0.57	0.010	0.073
7	64.39	2.18	2.13	5.10	0.59	0.011	0.070
8	64.53	2.12	2.22	5.07	0.56	0.011	0.068
9	64.33	1.99	2.31	4.94	0.61	0.011	0.077
10	64.37	2.05	2.25	4.89	0.63	0.010	0.076
11	64.60	2.11	2.26	5.01	0.61	0.011	0.074
12	64.61	2.07	2.12	5.07	0.62	0.011	0.071
AVG	64.49	2.08	2.22	5.01	0.60	0.011	0.073
SD	0.090	0.064	0.059	0.080	0.023	0.0005	0.0032
RSD	0.14	3.08	2.68	1.60	3.83	4.45	4.38

由表 3 可以看出, TFe 的 RSD 值小于 0.5 %,其它元素的 RSD 值均小于 5 %,故该方法的精密度能够满足生产分析的要求,且重现性较好。

3.3 准确度试验

为了得到准确的分析结果,采用 10 块试样,用化学分析方法定值后,与仪器测量值进行比较,作为监控试样对仪器的工作曲线进行校正(表 4)。

表 4 化学分析值与 X - 射线荧光分析值对比

试样	TFe		CaO		MgO		SiO ₂		Al ₂ O ₃		P		S	
	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法	化学法	X 射线法
1	63.61	63.61	2.26	2.30	5.67	5.76	4.69	4.71	0.68	0.61	0.010	0.010	0.030	0.027
2	64.12	64.28	2.08	2.11	5.41	5.33	1.74	1.71	0.61	0.63	0.011	0.010	0.020	0.023
3	65.16	65.28	2.07	2.04	2.31	2.39	5.25	5.17	0.29	0.35	0.014	0.013	0.880	0.872
4	64.82	64.81	1.02	0.88	2.89	2.75	1.46	1.49	0.52	0.56	0.011	0.013	0.614	0.596
5	64.30	64.37	1.34	1.48	1.44	1.54	3.85	3.80	0.49	0.47	0.013	0.011	0.444	0.426
6	64.09	64.02	1.29	1.28	2.13	2.14	3.59	3.67	0.51	0.57	0.015	0.019	0.080	0.088
7	63.00	63.15	2.21	2.09	2.14	2.34	5.47	5.39	0.56	0.50	0.010	0.013	0.034	0.040
8	65.75	65.72	1.04	1.13	2.82	2.91	3.20	3.26	0.51	0.55	0.011	0.012	0.271	0.280
9	65.60	65.86	1.68	1.57	2.04	1.97	3.50	3.59	0.63	0.70	0.015	0.013	0.496	0.512
10	64.28	64.13	1.99	1.93	2.08	2.12	5.83	5.77	0.54	0.61	0.010	0.010	0.277	0.261

(下转第 43 页)

织中都有珠光体，但 16Mn 有较大的淬火倾向。焊接这类钢，要采取措施防止近缝区裂纹，注意防止或减轻它们由于化学成分不同，特别是碳及碳化物形成元素含量的不同所引起界面组织和力学性能的不稳定性。采取工艺措施能使近缝区在温度接近受焊钢材的马氏体点时促使马氏体转变发生，同时尽量消除熔池中溶解的氢。

焊接接头在低于马氏体点后缓慢冷却，可以使马氏体转变，预热和后热能够缓和条件，并可以消除或减少焊接应力。在某些情况下，可考虑采用奥代体焊条或堆焊隔离层来提高焊缝金属的塑性和减轻氢在 HAZ 区的富集。

3 焊接材料的选择

(1) 为了达到焊缝与母材的机械性能相等，在选择焊接材料时，应该从母材的机械性能方面考虑选择影响强度等级的焊接材料。

(2) 当焊接材料的化学成分与母材的化学成分相同时，则焊缝金属的性能将表现为强度特别高，而塑性、韧性很低，这对焊接接头的抗裂性能和使用性能都是非常不利的。

在选择焊接材料时，必须同时考虑到熔合比和冷却速度的影响，焊缝的化学成分不仅取决于焊接材料，与母材的熔入量和熔合比有很大关系，焊缝组织的过饱和度与冷却速度有很大关系。

3.1 16Mn 钢板自身焊接材料的选择

焊接 16Mn 重要结构的工件时，按照强度要求应选用 E5016、E5017，这种碱性焊条的延性和韧性较高，抗裂性好；对于厚度小、坡口窄或对强度要求较高的工件，可选用 E4316、E4317，也可选用 E5001、E5003 等焊条，这些碱性焊条可以满足对焊缝力学性能的要求。

3.2 16Mn 钢板与 Q235 钢板焊接焊条材料的选择

选用与合金含量较低即 Q235 钢板一侧的母材相匹配的珠光体焊接材料 E4315 并要保证力学性

能，其接抗强度不低于两种材质强度规定值的较低者，即 Q235 钢板的强度。

如果不允许或现场无法进行焊前预热和焊后热处理，可以选用奥氏体焊接材料，或者选用 H08A、H08MnA 焊丝，以利用奥氏体良好的塑性和韧性且排除扩散氢的来源，从而有效降低焊缝和近缝区产生的冷裂缝。

4 焊接工艺

(1) 由于 16Mn 的淬硬性强一些，低温施焊时，当环境温度低于 - 10 时应考虑采取预热措施（表 1）。

表 1 不同环境温度下 16Mn 钢自身焊接的预热温度

板厚/mm	预热温度		
< 16	不低于 - 10	不预热， - 10	以下预热 100 ~ 150
16 ~ 24	不低于 - 5	不预热， - 5	以下预热 100 ~ 150
24 ~ 40	不低于 0	不预热， 0	以下预热 100 ~ 150
> 40	均预热 100 ~ 150		

(2) 16Mn 钢板与 Q235 钢板焊接。16Mn 钢板与 Q235 钢板焊接时在满足工艺的条件下，16Mn 钢板与 Q235 钢板尽量采用小的线能量。一般选用气焊焊接焊缝融合得好，但应注意以下问题：

用中性焰或微碳化焰焊接，以避免合金元素烧损，可采用 H08Mn 或 H08MnA 焊丝，对于一些工作条件要求不苛刻的焊件可采用 H08A 焊丝。

焊接过程中应避免中途停顿，火焰应始终笼罩熔池，不做横向摆动。尤其在焊缝收尾时，火焰必须缓慢离开熔池，以防止合金元素烧损，避免焊缝内产生气孔、夹渣等缺陷。

焊接结束时，应立即用火焰将接头加热至暗红色（600 ~ 650 ），然后缓慢冷却，以减少焊接应力促使有害气体氢的扩散，从而提高接头的力学性能。

冬季环境温度较低时，在焊前焊件的被焊区要用气焊火焰稍微加热；定位焊时，焊点断面尺寸应大些，焊点应加长些，以免焊缝产生裂纹。

（上接第 45 页）

4 结论

通过以上分析方法的研究与应用，说明该分析方法能够较理想地应用于实际生产。与传统的化学分析方法相比，X - 射线荧光分析法克服了因铁矿石全分析成分多且分析流程时间长而不能及时报出

分析结果影响生产的情况，不仅操作简便、快速、准确，而且消除了人为误差，使分析结果更加客观公正，经济效益和社会效益显著。

参考文献：

[1] 高新华，丁志强．射线荧光分析技术在冶金分析中的应用[J]．钢铁，2001，36(3)：64 - 68．