

小波变换在铁矿热重矿物分析曲线处理的应用

陈颖娜¹, 应海松^{*1}, 王于鹤², 李斐真³, 李雪莲¹, 余春晖¹

(1. 北仑出入境检验检疫局, 浙江宁波 315800; 2. 中国社会科学院经济研究所, 北京 100836;

3. 宁波大学, 浙江宁波 315211)

摘要:小波变换是化学计量学中的一门新兴技术,目前在仪器分析的波谱解析中已有诸多应用。而热重分析是一种广泛应用于材料领域的分析方法,只要物质受热发生质量变化,都可采用热重分析。因此可应用于材料热稳定性、矿物分析等,但有时热重分析的曲线会因某种未知因素干扰而难以分辨。利用 MATLAB 的小波工具箱解析铁矿石热重曲线,采用 Daubechies 小波的 5 阶 2 层分解,对热重曲线进行噪声滤除,并采用小波导数变换分离重叠峰,最终达到提高热重分辨率的目的。

关键词:小波变换;铁矿;热重分析;MATLAB;应用

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2016)10-0030-04

热重分析是一种在程序温度控制下,测量物质的物理性质和化学性质随温度变化的技术。除常规热重法(TG 或 TGA)外,差热分析法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)等也属于热重分析的范畴,所得到的 TG 和 DTA、DSC 曲线,不仅能体现材料受热过程中的失重百分率、失重起始温度、最大失重速率时的温度,而且还能获得释放或吸收热量的表观活化能、反应级数等信息及其确切数值。每种矿物有其固定的分解温度,因此加热时会产生特征温度曲线及其质量差。利用这一差值可以求算矿物对应的某一矿物组分含量。铁矿石热重分析可以获得铁矿石矿物中各种水的附存形式,即根据铁矿石矿物差热曲线的特征温度和矿物自身的性质,可以得到游离水、结晶水和结构水的相关信息,可得到一些矿物的首次烘干、中间灼烧和末次灼烧温度参数^[1],因此利用热重分析也可以测定一些铁矿的矿物组成。然而,热重曲线有时也会存在噪声或重叠峰,干扰了矿物分析的准确性,利用小波变换技术可以滤除铁矿矿物分析的热重曲线噪声、分离重叠峰,软件可采用 MATLAB 小波工具箱^[2]。目前,热重分析在铁矿中仅在灼烧减量测定^[3]、铁矿还原性能^[4]、烧结性能^[5]及其焙烧动力学^[6]研究等方面有所报道。本研究尝试利用小波分析在铁矿热重分析的热重曲线进

行去噪、重叠峰分离,操作人员只需掌握小波变换和 MATLAB 的一些基本技能,无需编制复杂的软件,就能达到提高实验精度的效果,方法简便易用。

1 主要仪器及参数

采用 DSC/TGA 差热/热重同步分析仪(梅特勒-托利多公司),该分析仪可同步进行 TGA 和 DTA 测定,即同步差热(SDTA),并且把 SDTA 转化为 DSC,得到焓变值,配全自动进样器,可将分解气体同步进行质谱(MS)或傅里叶变换红外(FTIR)联用,进一步鉴定分解产物。

仪器参数为:温度范围为室温~1 100 °C;温度准确度,±1 °C;温度精确度不小于 0.2 °C;温度重复性,±0.2 °C;线性升温速率,0.1~1 505 °C/min;线性降温速率,0.1~20 °C/min;冷却方式为水浴槽冷却;天平称量范围,0~1 000 mg;天平灵敏度,0.1 μg;最大坩埚容量不小于 50 μL;分辨率 0.005 °C;动态空白曲线重复性,10 μg;传感器为 R 型热电偶(Pt-Pt/Rh13%),量热准确度±2%。工作气氛为氮气。

2 小波变换信噪分离

2.1 MATLAB 及其热重曲线形成

采用一维离散小波变换将铁矿石热重曲线所含

收稿日期:2016-02-17

作者简介:陈颖娜(1978—),女,工程师,主要从事化矿金检验;E-mail:bl.chyn@nbciq.gov.cn

* 通讯联系人:应海松(1965—),男,研究员,主要从事化矿金检验;E-mail:yhsciq@aliyun.com

的噪声进行滤除,以某一乌克兰进口粉铁矿为例,说明噪声滤除过程。将该乌克兰粉铁矿从室温至 1 000 °C 进行扫描,形成差热曲线数据,首先打开 MATLAB 波工具箱的一维离散 GUI(可视)界面,然后从热重分析仪导出的差热曲线数据加载到 MATLAB^[7],得图 1 曲线。该曲线为热重曲线转换而来,曲线中的倒峰很清晰地体现出该产地铁矿失重信息,即从 400 °C (16 步长)左右起,铁矿石因释放结晶水、结合水而失重,直至 1 200 °C (48 步长)左右止,该曲线包含一定的噪声,尤其是基线。图中横坐标为步长,1 个步长为 25 °C。

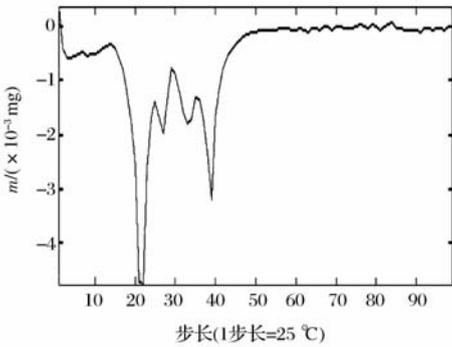


图 1 某乌克兰粉铁矿差热曲线

Fig. 1 DTA curve of iron ore from Ukraine

2.2 小波选择及其滤噪

小波变换噪声滤除是一种很好的滤波工具,由于在小波分析中可选小波的种类很多,选用何种小波则需要进行比较测试,最终选出最合适的小波。本例采用 Daubechies 小波 (db),阶数选择 5,进行 2 层分解,得图 2 的分解结果。

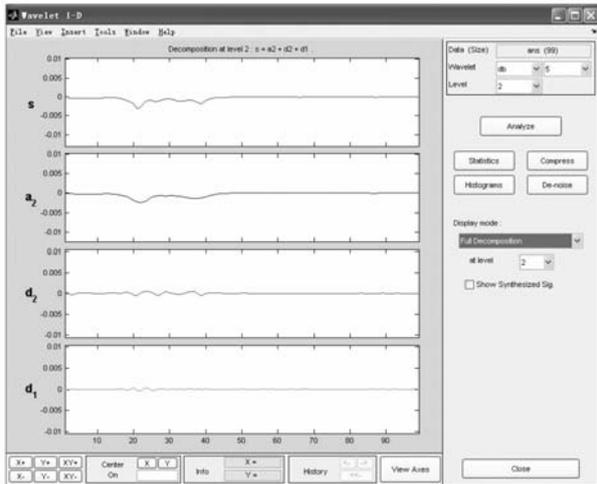


图 2 差热曲线小波分解结果

Fig. 2 The result of DTA curve after analysis

图 2 中 d1、d2 为分解后的高频部分,也就是噪声部分;a2 为低频部分;s 为原始曲线。将图 2 的高频部分设定滤噪阈值,继续去噪得图 3 结果,图 3 中 d1、d2 均分别设定阈值(即虚线),阈值设定的合理性将直接影响滤噪的质量。将原始曲线和去噪后曲线进行比较,观察到滤噪效果良好,见图 4。对于本例,也可以选择 db 小波不同的阶数及其分解层数,并比较滤噪效果,最终选择最佳参数。

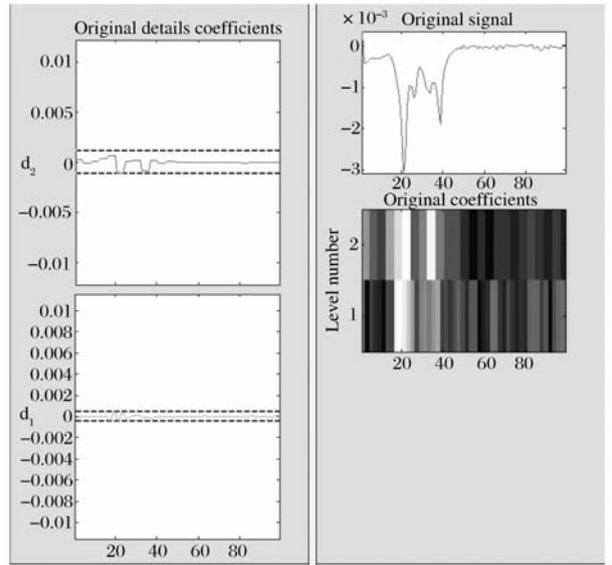


图 3 去噪阈值设定

Fig. 3 Set up of de-noise threshold

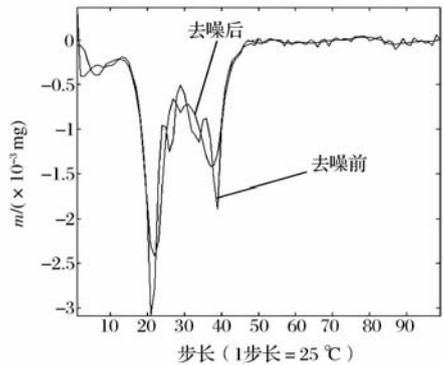


图 4 去噪前后差热曲线比较

Fig. 4 Comparison of DTA curve before and after de-noise

2.3 小波作图的命令行方式

上述案例也可以采用 MATLAB 的命令行方式,以观察差热曲线的一维小波变换,选择观察范围为尺度 1 至 48 的离散小波变换,同样采用 db5 小波,进行作图,则可以在命令行键入命令:

```
>> c=cwt(p,1:48,'db5','plot');
```

>> meshc(c)

可观察到上述 2.2 同样图示结果。

3 小波导数变换分离重叠峰

热重分析最原始的曲线是一条失重曲线,在温度上升过程中,某些矿物的特征参数得以显现。为了使失重曲线能作为定量计算的依据,可以将上述原始失重曲线进行一阶或二阶导数变换^[8],得图 5 结果,导数变换是小波分析的一种基本功能。

图 5 的上图为最原始的热重曲线,它仅仅是一条失重曲线;中图为一阶导数变换图,虽然非常清晰地显现出矿物特征失重峰,但在该导数图中,至少有 4 个峰有不同程度的重叠,这 4 个峰的峰值分别对应 525.77、701.14、857.70、100.43 °C;下图为二阶导数图,二阶导数可以触发或关闭热重仪的控制器,方便仪器自动控制。本例仅对一阶导数变换加以利用,可以用重叠峰分离软件对热重曲线一阶导数变换后的曲线进行处理,如 Peakfit 软件,该软件能方便将重叠峰分离^[9],然后分别将分离的峰单独计算峰面积,最终得到矿物失重的质量,从左到右 4 种矿物峰面积分别为 0.663 25、0.181 5、0.219、0.398 75 mg。如需进行定量分析,则需要预先配制标准物质,建立校准曲线。

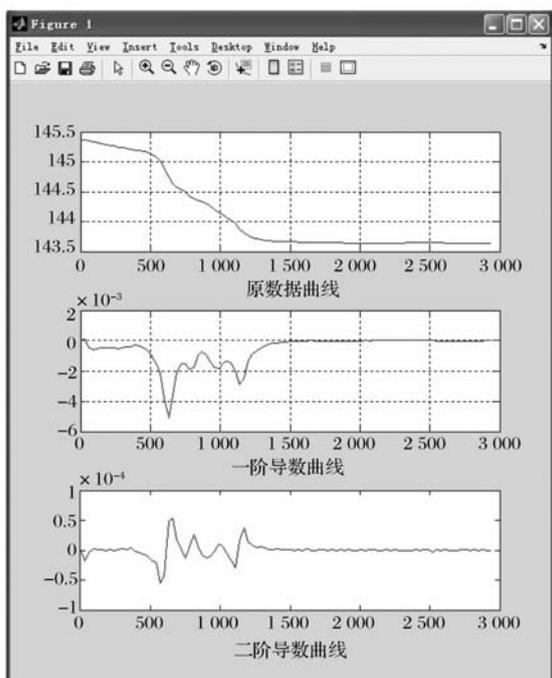


图 5 热重曲线的导数变换

Fig. 5 Derivative transform of thermogravimetric curve

4 结语

虽然目前的热重/差热分析仪的软件多已含有导数变换、噪声滤除等功能,但作为一种信号数据处理工具,小波变换不失为一种良好的技术。结合 MATLAB 的小波工具箱,甚至结合其他谱处理软件,一切原始的数据曲线处理均变得非常方便,且可靠性强。利用矿物热重图谱手册或结合热重与红外等仪器联用,可以判定 TDA 曲线峰位所对应的矿物,可进行铁矿石矿物定性分析;利用热重或差热分析鉴定矿物,将获得的 DTA 曲线与纯矿物的校准曲线比较,可以方便地鉴定铁矿的矿物组成。

参考文献:

- [1] 应海松,李斐真. 铁矿石检验系列丛书—铁矿石取制样及物理检验[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [2] 刘振海. 分析仪器使用与维护丛书—热分析仪器[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 陈贺海,张爱珍,余清,等. 铁矿石灼烧减量测试新方法—热重分析法[J]. 岩矿测试,2010,29(4):399-405. CHEN He-hai, ZHANG Ai-zhen, YU Qing, et al. A new method for the determination of loss on ignition in iron ores-thermogravimetry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 399-405.
- [4] 郭豪,张建良,祁成林,等. 热重法铁矿粉还原性能的研究[J]. 矿冶工程,2008,28(6):80-83. GUO Hao, ZHANG Jian-liang, QI Cheng-lin, et al. Study on reduction behavior of iron-ore fine by thermogravimetry[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6): 80-83.
- [5] 郭兴敏,张茂茂,张梅,等. TG-DSC 法对莱钢进口铁矿粉烧结性能的研究[J]. 钢铁,2004,39(8):34-37. GUO Xing-min, ZHANG Yun-mao, ZHANG Mei, et al. Study of TG-DSC method on sintering performance of iron ores imported in Laiwu steel[J]. Iron and Steel, 2004, 39(8): 34-37.
- [6] 周政,李艳军,陈炳炎,等. 铁矿石焙烧动力学研究现状及发展[J]. 金属矿山,2015(8):100-105. ZHOU Zheng, LI Yan-jun, CHEN Bing-yan, et al. Present situation and prospects of research on kinetics study of iron ore roasting[J]. Metal Mine, 2015(8): 100-105.
- [7] 飞思科技产品研发中心. MATLAB 6.5 辅助小波分析与应用[M]. 北京:电子工业出版社,2003.
- [8] 应海松,张会红. 基于 MATLAB 的电化学滴定曲线导数变换的实现[J]. 冶金分析,2010,30(10):16-19. YING Hai-song, ZHANG Hui-hong. Realization of derivative transformation for titration curve of electro-

chemistry with MATLAB[J]. Metallurgical Analysis, 2010,30(10):16-19.

- [9] 龚武,谭秉和,邵光均. 用普通 X 射线荧光光谱仪进行铁价态的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析,1998,18(6):734-738.

GONG Wu, TAN Bing-he, SHAO Guang-di. Determination of the valence of iron by conventional XRF spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1998, 18(6):734-738.

Application of wavelet transform in curve processing for thermo-gravimetric analysis of iron ore

CHEN Ying-na¹, YING Hai-song^{*1}, WANG Yu-he², LI Fei-zhen³
LI Xue-lian¹, YU Chun-hui¹

(1. Beilun Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Ningbo 315800, China;
2. Institute of Economics of the Chinese Academy of Social Sciences, Beijing 100836, China;
3. Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The wavelet transform is an emerging technology in chemometrics, and it has been used in wave spectrum analysis of instrumental determination. The thermo-gravimetric analysis (TGA) is a kind of analysis method which is widely used in material fields. As long as there is mass change in heating of materials, TGA can be used. Therefore, TGA is always applied to the thermal stability and mineral analysis of materials. Sometimes, however, the TGA curve is hardly distinguished due to the interference of unknown factors. The wavelet tool box in MATLAB was used to analyze the TGA curve of iron ores. The noise was filtered and removed by 5-order 2-layer resolution of Daubechies wavelet. The overlapping peaks were separated by wavelet derivative transform. Finally, the resolution ratio of TGA curve could be improved.

Key words: wavelet transform; iron ore; thermo-gravimetric analysis; MATLAB; application

《化学分析计量》征订启事

《化学分析计量》为双月刊,公开发刊,国际刊号为 ISSN 1008-6145,国内统一刊号为 CN 37-1315/O6,国防科技工业应用化学一级计量站(中国兵器工业集团第五三研究所)主办,1992年创刊,中国科技核心期刊,美国 CA 收录期刊(2009年入选千种表),中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国石油化工行业优秀期刊,中国兵器工业优秀期刊,华东地区优秀期刊。主要报道分析测试、化学计量专业最新技术和学术成果,包括标准物质的研制,分析测试方法,分析和计量仪器设备的设计、研制、使用和维修,相关专业法规、标准、管理经验探讨,技术发展趋势分析和预测,专业研究综合评述,优秀企业介绍等。主要栏目:标准物质、分析测试、计量管理、仪器设备、经验交流和综述。

《化学分析计量》2017年全年定价90元,国内邮局发行代号为24-138,中国国际图书贸易总公司办理国外订阅,国外发行代号为4794 BM,同时本社自办发行。

通信地址:山东省济南市天桥区田家庄东路3号 邮政编码:250031

订阅网址:www.cam1992.com/zzs 电子信箱:anamer@126.com

微信公众号:chem_1992 作者读者QQ群:205995600

联系电话:0531-85878278,85878132,85878148,85878224 传真:0531-85947355