

激光诱导击穿光谱技术对铁矿石中磷硫碳的快速定量表征

郭飞飞¹, 徐鹏¹, 崔飞鹏², 李晓鹏², 刘佳¹, 沈学静^{*1}

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

摘要:激光诱导击穿光谱(LIBS)技术分析 P、S、C 元素时, 分析波长一般在 165~200 nm 之间, 为真空紫外线光谱区, 定量分析存在一定难度。根据铁矿石样品特性和分析元素的特点, 采用 LIBS 技术对压片处理(压力为 20 t、恒压时间 10 s)的铁矿石标准物质中 P、S、C 元素进行了定量表征。最终选定样品室环境为抽真空充氩气(Ar)、样品室真空度为 50 Pa、激发的剥蚀条件为 20 个预剥蚀、30 个剥蚀, 并绘制了 P、S、C 元素定量表征的校准曲线, 线性相关系数分别为 0.998、0.997、0.998, 由此建立了基于 LIBS 技术的铁矿石成分定量表征方法。采用实验建立的表征方法对铁矿石标准物质中 P、S、C 进行了定量分析, 标准物质 GSB03-2023-2006 中 P、S 的测试结果, 标准物质 GSB03-2855-2012 中 P、S、C 的测试结果分别与认定值相符。结果表明, LIBS 技术可以对铁矿石中 P、S、C 元素实现快速的定量表征。

关键词:激光诱导击穿光谱(LIBS); 铁矿石; 磷; 硫; 碳; 定量表征

中图分类号: O433.5⁺4; O657.38

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)12-0094-05

黑色金属矿产资源作为钢铁生产的主要原料, 是钢铁工业健康持续发展的基石, 其中铁矿资源占黑色金属矿产资源的 90% 以上^[1]。由于国内铁矿资源有限, 我国需要采用进口铁矿石的方式解决资源不足的问题, 必须对进口铁矿石进行严格检验, 为钢铁工业的稳定发展奠定基础^[2]。其中元素监控是铁矿石检验的一项重要工作。铁矿石中元素分析方法有传统的经典湿法^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4]、X 射线荧光光谱法^[5]。其中 X 射线荧光光谱法对轻元素(如 C 等)测试效果差, 其他方法需要使用大量化学试剂, 且分析时间相对较长。

铁矿石中 P、S 属于有害元素, 是铁矿石等级划分的重要依据^[6], 元素 C 是判断铁矿石固废的重点元素。激光诱导击穿光谱(LIBS)具有快速、无接触、前处理简单等优点, 近些年在矿石分析领域有一些报道^[7-10], 但是由于 P、S、C 元素的分析波长一般在 165~200 nm 之间, 为真空紫外光谱区, 在光谱分析中其检测难度较大, 还未见对矿石中低含量元素 P、S、C 元素的报道。本文采用激光诱导击穿光谱技术(LIBS), 探讨了样品室环境、真空度和激发的

剥蚀条件对实验结果的影响, 并绘制了定量表征的校准曲线, 建立了基于 LIBS 技术的铁矿石中 P、S、C 元素的定量表征方法。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

LIBSOPA 200 激光诱导击穿光谱原位统计分布分析仪(钢研纳克检测技术股份有限公司), 仪器结构示意图见图 1。仪器采用 Continuum Surelite III(Q 开关激光器)激光器, Paschen-Runge 光路, 1064 nm 波长, 检测器为光电倍增管, 三维步进样品台, 样品室充氩(氩气体积分数 $\varphi \geq 99.99\%$), 氩气气压控制在 5900 Pa; 脉冲能量 200 mJ。

1.2 实验样品

实验中的矿石样品均为粉末状铁矿石标准物质, 为了减少测试的不稳定因素, 使用粉末压片机将样品进行压片处理, 压片条件为压力 20 t、恒压时间 10 s。铁矿石标准物质见表 1, 其中标准物质 GSB03-2023-2006 和 GSB03-2855-2012 用来验证定量分析方法的准确度, 其他 12 个矿石标准物质用来

收稿日期: 2020-05-14

基金项目: 国家重点研发计划资助(2017YFB1103900)

作者简介: 郭飞飞(1985—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事材料分析工作; E-mail: guofeifei@ncschina.com

* 通讯联系人: 沈学静(1974—), 女, 教授级高级工程师, 博士, 从事冶金与材料分析及设备开发工作; E-mail: shenxuejing@ncschina.com

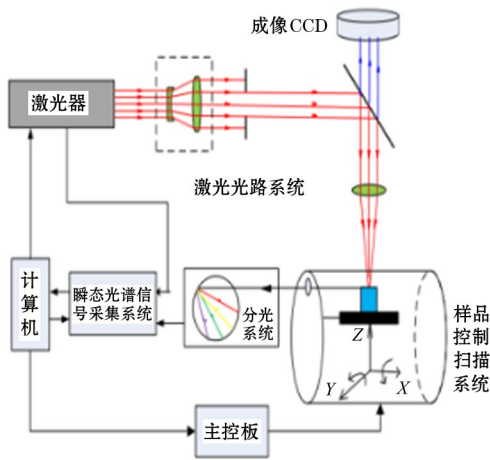


图1 LIBSOPA 200 结构示意图

Fig. 1 Structural sketch of LIBSOPA 200

表1 铁矿石标准物质

Table 1 Certified reference material of iron ores

标准物质编号 Certified reference material No.	$w/\%$		
	P	S	C
YSBC28742b-2011	0.083	0.029	0.071
GSB03-1804-2005	0.376	0.023	
GSB03-1805-2005	0.074	0.234	
GSB03-1806-2005	0.073	0.021	
GSB03-2025-2006	0.034	0.0071	
GSB03-2027-2006	0.0013	0.0028	
GSB03-2853-2012	0.119	0.258	0.31
GSB03-2854-2012	0.016	0.107	0.119
GSB03-2857-2012	0.073	0.442	0.204
YSBC14729	0.037	0.02	
ZBK321	0.039	0.637	
YSBC19721-2011	0.0049	0.013	
GSB03-2023-2006	0.078	0.02	
GSB03-2855-2012	0.036	0.439	0.227

绘制校准曲线。

1.3 实验方法

为了实现对真空紫外光谱区 P、S、C 的有效探测,本文所用 LIBS 系统配有密闭样品仓,可实现在不同气压及气体环境下的 LIBS 探测分析。将待分析铁矿石样品置于密闭样品仓中,高能脉冲激光聚焦于样品表面进行激发,形成等离子体,等离子体光线经过分光之后被多通道高灵敏度的光电倍增管同时探测,得到与材料原位置相对应的元素原始信息,从而实现对 P、S、C 的快速定量表征。

2 结果与讨论

2.1 样品室环境

系统选用的 P、S、C 元素的分析谱线波长分别

为 178.3、180.7、193.1 nm,均在 200 nm 以下,属于真空紫外光谱区,定量分析有一定的难度,而仪器的检出能力是测试的关键因素。铁矿石样品在 LIBS 分析时测试环境会影响等离子体状态,从而影响元素的检出能力。因此,实验对样品室的测试环境进行了选择,见表 2,在大气(Air)环境下和抽真空充氩气(Ar)环境下对同一样品的 P、S、C 的净强度结果进行比对。结果表明,样品室抽真空充氩气后 P、S、C 的检测净强度提高了几倍到几百倍,显著提高了仪器的检出能力。

表2 不同分析环境下元素净强度对比结果

Table 2 Comparison results of net intensity in different analytical environments

元素 Element	大气 Air	Ar
P	26	9265
S	228	5136
C	14492	20039

2.2 样品室真空度

LIBS 测试铁矿石样品时,样品室需要抽真空后再充入氩气。样品室真空度过高需要花费较长的时间才能达到要求,影响实际测试效率。真空度过低可能会影响待测元素的测试精密度。实验将真空度由高到低分为 4 个等级,样品室抽真空后气压分别为 50、80、110、140 Pa,对铁矿石标样 GSB03-2853-2012 按不同真空度等级分别进行 10 次平行测试,结果的相对标准偏差(RSD)见表 3。由表 3 可见,随着真空度的降低,P、S、C 元素测定值的相对标准偏差随之增大,因此,提高测试环境的真空度环境有效提高了 P、S、C 元素的测试精密度,实验选择样品室抽真空后气压值为 50 Pa。

表3 真空度对 P、S、C 结果相对标准偏差的影响(n=10)

Table 3 Effect of vacuum degree on RSD of the determination results of P, S and C %

元素 Element	50 Pa	80 Pa	110 Pa	140 Pa
P	4.0	6.8	7.3	9.2
S	5.1	5.7	6.2	11.2
C	3.3	5.9	7.0	7.4

2.3 剥蚀条件

待测样品表面的状态,会直接影响分析结果的准确性,因此一般进行分析前需要将样品表面进行预处理。由于压片后的铁矿石样品很难进行表面处

理,预剥蚀是在实验过程中对样品进行表面预处理的一种有效手段。本文中选取 20 个脉冲对样品进行预剥蚀以去除样品表面油污对测试结果的影响。铁矿石样品均匀性相对较差,实验中采用 270 个激发脉冲取平均的手段来减小样品不均匀性带来的误差,即每个测试结果由 9 个(3×3)测试点的测试数据进行平均,每个测试点激发 30 个脉冲对样品进行剥蚀,软件将 270 个数据进行统计得出最终结果。

2.4 LIBS 定量表征方法的建立

本文在优化选定的实验条件基础上,对 12 个铁矿石标准物质进行测定,以待测元素的强度为横坐标,以待测元素的浓度为纵坐标绘制校准曲线,结果见表 4。结果表明铁矿石中 P、S、C 的线性范围(质量分数)分别为 0.0013%~0.376%、0.0028%~0.258%、0.071%~0.31%,线性相关系数均大于 0.99,可满足常规铁矿石的检测需求。

表 4 校准曲线相关参数

Table 4 Related parameters of the calibration curve

元素 Element	分析谱线 Analytical line/nm	线性范围 Linear range w/%	线性相关系数 Correlation coefficient	曲线方程 Curve equation
P	178.3	0.0013~0.376	0.998	$Y=0.1008X^2+0.2137X-0.0094$
S	180.7	0.0028~0.258	0.997	$Y=-0.2255X^2+0.9968X-0.0351$
C	193.1	0.071~0.31	0.998	$Y=0.2692X^2+0.3817X+0.0290$

3 LIBS 技术对矿石中 P、S、C 元素的定量分析

根据实验方法对铁矿石标准物质 GSB03-2023-2006 和 GSB03-2855-2012 分别进行 5 次平行测试,

见表 5。将方法测定值与标准物质认定值进行比较,发现 P 和 S 元素的误差(误差值为测定值与认定值之差的绝对值)满足标样证书中扩展不确定度的要求,C 元素虽然较差,但结果可做参考。实验结果表明文中通过 LIBS 方法可以对铁矿石 P、S 进行准确

表 5 LIBS 对铁矿石标准物质的定量分析结果

Table 5 Quantitative analysis results of iron ore certified reference materials by LIBS

标准物质 CRM	项目 Item	P	S	C	w/%
GSB03-2023-2006	测定值	0.083,0.079,0.086,0.078,0.089	0.020,0.017,0.016,0.018,0.020		
	平均值	0.083	0.018		
	认定值	0.078	0.02		
	误差	0.005	0.002		
	扩展不确定度	0.006	0.002		
GSB03-2855-2012	测定值	0.037,0.034,0.034,0.041,0.040	0.445,0.421,0.440,0.441,0.435	0.238,0.266,0.217,0.250,0.232	
	平均值	0.037	0.436	0.241	
	认定值	0.036	0.439	0.227	
	误差	0.001	0.003	0.014	
	扩展不确定度	0.001	0.006	0.004	

测定,C 元素结果可作参考。

4 结语

本文首次利用激光诱导击穿光谱技术建立了铁矿石中真空紫外线光谱区元素 P、S、C 的定量表征方法,扩展了 LIBS 在铁矿石分析领域的应用范围。文章利用 LIBS 技术具有前处理简单、分析快速、微损的优点,对铁矿石标准物质中 P、S、C 元素进行了定量分析表征,测试结果与标样证书中规定的认定值和扩展不确定度基本相符,为实现铁矿石定量分析提供了一种快速的表征手段。虽然目前 LIBS 技

术在铁矿石分析领域还处于研究阶段,但相信随着技术的高速发展和人类对分析速度的高追求,LIBS 技术会在铁矿石分析领域发挥作用。

参考文献:

- [1] “黑色金属矿产资源强国战略研究”专题组.我国黑色金属资源发展形势研判[J].中国工程科学,2019,21(1):97-103.
Task group for the strategic research on great power of ferrous metal mineral resources,Research on development situation of ferrous metal resources in China[J].Strategic

- Study of CAE,2019,21(1):97-103.
- [2] 柳乾相,仇存,郭建芳.进口铁矿石检验中存在的主要问题及对策研究[J].化工管理(Chemical Enterprise Management),2019(30):35-36.
- [3] 王鹏辉,金留安.钼蓝分光光度法联合测定铁矿石中磷和二氧化硅[J].冶金分析,2019,39(3):58-64.
WANG Peng-hui, JIN Liu-an. Combined determination of phosphorus and silicon dioxide in iron ore by molybdenum blue spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(3): 58-64.
- [4] 杨利峰,刘国军,王建新,等.ICP-AES法测定铁矿石中全铁、磁性铁、五氧化二钒、二氧化硅、氧化铈和磷[J].化学分析计量,2018,27(6):72-76.
YANG Li-feng, LIU Guo-jun, WANG Jian-xin, et al. Determination of total iron, magnetic iron, antimony pentoxide, silicon dioxide, antimony oxide and phosphorus in iron ore by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(6): 72-76.
- [5] Mohammad Wasim, Arfan Tariq, Munib Ahmed Shafique, et al. Characterization and differentiation of iron ores using X-ray diffractometry, k(0) instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 323(1): 179-187.
- [6] 中华人民共和国工业和信息化部,全国铁矿石与直接还原铁标准化委员会.YB/T 4267—2011 铁矿石产品等级的划分[S].北京:冶金工业出版社,2012.
- [7] 张鹏,孙兰香,于海斌,等.Voigt函数拟合的LIBS谱线自吸收校正方法在磷矿镁元素分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2020,40(1):266-270.
ZHANG Peng, SUN Lan-xiang, YU Hai-bin, et al. A LIBS spectral self-absorption correction method using voigt profile fitting for the application of magnesium analysis in phosphorus ore[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(1): 266-270.
- [8] 陆运章,汪家升,李威霖,等.用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中Si和Mg[J].中国激光,2009,36(8):2109-2114.
LU Yun-zhang, WANG Jia-sheng, LI Wei-lin, et al. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(8): 2109-2114.
- [9] CHENG Xiao, YANG Xin-yan, ZHU Zhi-hao, et al. On-stream analysis of iron ore slurry using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2017, 56(33): 9144-9149.
- [10] Yaroshchik Pavel, Death David L, Spencer Steven J. Quantitative measurements of loss on ignition in iron ore using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least squares regression analysis[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(12): 1335-1341.

Rapid and quantitative characterization of phosphorus, sulfur and carbon in iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy

GUO Fei-fei¹, XU Peng¹, CUI Fei-peng², LI Xiao-peng²

LIU Jia¹, SHEN Xue-jing^{*1}

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: When phosphorus, sulfur and carbon elements are analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the analysis wavelength is generally between 165 and 200 nm, which is the vacuum ultraviolet spectrum area, and there are certain difficulties in quantitative analysis. According to the characteristics of iron ore samples and the characteristics of the analysis elements, phosphorus, sulfur and carbon in iron ore certified reference materials which were tablet pressed (pressure was 20 t, constant pressure time was 10 s) was quantitatively characterized by LIBS technology. The final selection of the sample chamber environment was evacuated and filled with argon (Ar), and the vacuum degree of the sample chamber was 50 Pa. The ablation conditions for excitation were 20 pre-ablation and 30 ablation. The calibration curve of quantitative characterization of phosphorus, sulfur and carbon were drawn with the linear correlation coefficients of 0.998, 0.997, and 0.998 respectively. Thus, a quantitative characterization method for composition in

iron ore was established based on LIBS technology. Phosphorus, sulfur and carbon in the iron ore certified reference material was analyzed quantitatively by the proposed characterization method. The analysis results of phosphorus, sulfur in the certified reference material of GSB03-2023-2006 were consistent with the certified values. The analysis results of phosphorus, sulfur and carbon in the certified reference material of GSB03-2855-2012 were consistent with the certified values. The results showed that LIBS could realize rapid quantitative characterization for phosphorus, sulfur and carbon in iron ore.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); iron ore; phosphorus; sulfur; carbon; quantitative characterization

《工业计量》征文通知

《工业计量》杂志创刊于 1991 年,由冶金自动化研究设计院、中国计量协会、北京钢研柏苑出版有限责任公司主办,是国内外公开发行的、我国工业计量领域的综合性科技期刊。现为中国计量协会会刊。

本刊面向科研及生产一线,理论和实践相结合,欢迎广大计量工作者踊跃投稿,同时欢迎单位集体组稿,以单位专栏形式刊登。

《工业计量》杂志为更好地加强计量学术交流,成立有“工业计量理事会”,成员理事由各级计量协会、学会、全国各地计量机构、科研院所、大专院校及从事相关产业生产制造的企事业单位组成。欢迎相关单位加入理事会,可不定期设立理事单位专栏。

一、征文范围

凡涉及到计量工作的内容均可。介绍先进的计量测试技术、推广国内外工业计量领域的新成果和新方法、交流计量管理经验、探讨计量法规与理论。常规主要栏目有计量测试与检定、计量装置及应用、信息化技术与控制、计量管理、测量不确定度、计量工作者论坛、实践经验等。特色专栏有产业计量、能源计量、流量计量、称重计量、企业专栏等。

二、征文要求

(1) 论文内容应具有实用性和创新性,未公开发表过。

(2) 来稿应层次清楚,结构严谨,文字简练,术语准确,数据可靠,采用法定计量单位。

(3) 论文字数一般不超过 6000 字,每篇论文需要提供 200 字左右的摘要和 3~5 个关键词,参考文献在文章中标注文献号。

(4) 论文版式:采用 word 文件,5 号字宋体,通栏排。(可登录本刊网站 <http://www.gyjl.com.cn>,点击“作者在线投稿”点击“论文模板”查看版式要求)。

三、投稿方式及注意事项

(1) 网站投稿:本刊网站 <http://www.gyjl.com.cn>,点击“作者在线投稿”注册并投稿。

(2) 咨询电话:010-62182517 咨询邮箱:gj@gyjl.com.cn

(3) 来稿文责自负,请勿一稿多投。