

等离子熔炼富集物 Fe-PGM 合金的取样方法研究

刘 伟, 李 勇, 刘 文, 金云杰, 林 波, 罗 仙, 宋增凯

(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室项目, 昆明 650106)

摘 要: 对等离子熔炼 Fe-PGM 合金物料的取制样方法进行了研究。物料经破碎至 40 目, 混匀, 均分为 12 个网格, 每个网格钎取 20 g 样品, 混合得到 240 g 大样, 大样进一步研磨至 150 目得到分析样品。经物料均匀性检验和取样代表性分析, 表明取样方法可满足物料取样和分析要求。

关键词: 分析化学; Fe-PGM 合金; 取样; 制样

中图分类号: O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0057-04

Study on Sample Preparation and Sampling Method for Analysis of Plasma Smelting Fe-PGM Alloy

LIU Wei, LI Yong, LIU Wen, JIN Yunjie, LIN Bo, LUO Xian, SONG Zenkai

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory Advanced Technologies for
Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A sample preparation and sampling method for analysis of plasma smelting Fe-PGM alloy was studied. The alloy was crushed to 40 mesh size, homogeneously mixed, divided into 12 grids. From every grid, a sample of 20 g was taken, and then mixed together to produce a large sample weighing 240 g which was subjected to the fine grind process to give an analytical sample. Homogeneity and representativeness tests show that the sampling method meets the analytical requirements for Fe-PGM alloy.

Key words: analytical chemistry; plasma smelting; Fe-PGM alloy; sampling; preparation

铂族金属(PGM)以其性能特殊和资源珍稀而著称。中国的铂族金属用量居世界前列, 但矿产资源严重短缺, 凸显铂族金属二次资源循环利用的重要性^[1]。以铁为捕集剂, 采用等离子熔炼可回收汽车尾气净化废催化剂等二次资源中的铂族金属, 其富集产物 Fe-PGM 合金是铁基含铂族金属的合金固溶体^[2]。Fe-PGM 合金是等离子熔炼富集的产品, 又是铂族金属精炼生产的原料^[3], 其铂、钯、铑含量的准确测定具有十分重要的意义。

分析测定称取的试样量一般仅为零点几克至几克, 要求这么少的试样所获得的分析结果能代表整批物料的平均组成, 就必须要求试样有较高的代表性和均匀性, 否则, 无论分析仪器如何精密, 分析工作如何完善, 所得结果将失去应有的意义。因此,

在工业分析中, 从大批物料中选取少量的原始试样, 取样的代表性需得到保证; 原始试样需制成均匀的分析试样, 均匀性是测定结果稳定可靠的前提。

随着分析检测技术的飞速发展及其文献的大量报道, 分析取样相关的理论研究、应用技术也时有报道^[4-10], 相应的标准规范^[11-13]也在发布和实施。但是, 由于贵金属二次资源的多样性和取样条件的复杂性, 国际上还没有建立统一的取样标准, 系统科学的取样资料也少见报道。

本文以等离子熔炼 Fe-PGM 合金取制样为例, 在成分分析的基础上, 应用统计理论评价物料的均匀性; 结合实际工作中的误差要求和成熟的经验公式, 确定最佳的取样份数和取样量。在此基础上制定 Fe-PGM 合金分析试样的取制样规则, 为大批量

收稿日期: 2015-09-24

基金项目: 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室项目(SKL-SPM-201541)。

第一作者: 刘 伟, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析应用与研究。Email: liuweiyinkm@sina.com

物料的取制样提供理论探索和方法借鉴。

1 实验部分

1.1 实验仪器、设备和材料

XEPOS III型 X 荧光能谱仪(ED-XRF),德国斯派克公司;RS200 型振动盘式研磨仪,德国莱驰公司;颚式破碎机、锤式破碎机、振动筛、筒式球磨机、取样钎、标准筛等均为常规设备;塑料盆、塑料自封袋等为常规取样用品。

1.2 实验步骤和方法

1.2.1 物料破碎、混匀

等离子熔炼炉一个批次产出的 Fe-PGM 合金通常在 100~200 kg 之间,冷却后形成硬脆的块状合金。块状合金全部用颚式破碎机破碎成小块,再用锤式破碎机破碎成细粒,用 40 目(筛孔直径 0.425 mm)振动筛筛分,用收尘罩收尘。筛上物返回再次破碎,直到全部通过 40 目筛。将合金细粒连同收尘一起,转入筒式球磨机中,球磨混合 2 h,转入直径

800 mm,高 400 mm 的大塑料盆中,称重。

1.2.2 取样

在物料均匀性检查的基础上确定取样分数。将盆中物料划成相对均匀的网格,进行均匀性检查。在每个网格中部用取样钎取样品,混合后获得大样。

1.2.3 制样

大样用振动盘式研磨仪研磨成粉末,全部过 150 目筛(筛孔直径 0.104 mm),混合均匀,平均分为 4 份,供不同用途。

2 结果与讨论

2.1 物料均匀性检验

随机取 12 份样品,每份 50 g,分别研磨至 150 目,随机抽取一份用 ED-XRF 测定 12 次,统计主成分 Fe、Si 和 Pd 的标准偏差 s_1 (份样内待测成分的标准偏差),结果见表 1。其余 11 份样品分别用 X 荧光能谱仪测定,统计主成分 Fe、Si 和 Pd 的标准偏差 s_2 (份样间待测成分的标准偏差),结果见表 2。

表 1 一份样品的 ED-XRF 测定结果

Tab.1 Results of one sample determined by ED-XRF (n=12)

元素	随机抽取样品测定值/%	平均值/%	标准偏差 s_1 /%
Pd	1.228, 1.236, 1.231, 1.233, 1.241, 1.239, 1.242, 1.233, 1.230, 1.244, 1.242, 1.246	1.237	0.0060
Fe	80.11, 79.98, 80.25, 80.13, 80.36, 80.31, 80.21, 80.04, 79.95, 79.84, 80.12, 80.03	80.11	0.15
Si	10.58, 10.87, 10.94, 10.68, 10.78, 10.92, 10.86, 10.92, 10.86, 10.72, 10.69, 10.77	10.80	0.11

表 2 11 份样品 ED-XRF 测定结果

Tab.2 Results of 11 samples determined by ED-XRF /%

元素	11 份样品测定值	平均值	标准偏差 s_2
Pd	1.233, 1.226, 1.234, 1.239, 1.242, 1.251, 1.243, 1.224, 1.247, 1.245, 1.223	1.237	0.0097
Fe	80.09, 79.83, 80.05, 79.92, 80.32, 79.83, 79.94, 79.68, 80.00, 80.22, 80.24	80.01	0.20
Si	10.68, 10.92, 10.84, 10.93, 10.55, 11.13, 10.86, 10.83, 10.47, 10.80, 10.86	10.81	0.18

采用方差分析法判断物料均匀性^[14-15]。若统计量 $F=(s_2/s_1)^2$ 小于临界值 F_a ,认为测定元素在样品中是均匀分布的。物料均匀有利于降低取样误差。根据表 1、2 的测定结果分别计算其 F ,结果列于表 3。

表 3 样品的均匀性检验结果

Tab.3 Data of homogeneity test for the sample

元素	s_1 /%	s_2 /%	F	$F_{a0.05(11, 12)}$	均匀性
Pd	0.0060	0.0097	2.61	2.79	合格
Fe	0.15	0.20	1.78	2.79	合格
Si	0.11	0.18	2.68	2.79	合格

由表 3 可知,统计量 F 均小于 F_a ,判定物料是均匀的。

2.2 取样方案的确定

2.2.1 份样量的确定

必要份样量的计算按切乔特经验公式:

$$Q \geq Kd^2 \tag{1}$$

式(1)中, Q 为采取份样的最低质量, kg; d 为物料最大颗粒的直径, mm; K 为样品均匀度常数,样品均匀度越差, K 越大,通常 K 值在 0.02~1 之间。本实验中,Fe-PGM 合金粒的均匀性较好,取 $K=0.1$, $d=0.425$ mm,按式(1)计算得份样的最低质量 Q 应

不少于 18.06 g。

2.2.2 取样份数的确定

混合后的 Fe-PGM 合金粒为静态物料，整批物料中被测成分的总体平均值 μ 与抽样平均值 X 存在以下关系^[16]：

$$\mu = X \pm t \times \sigma / n^{1/2} \quad (2)$$

式(2)中， X 为 n 个份样中被测成分的平均值； t 为与份样数 n 和置信水平(一般为 95%)相关的概率度； σ 为各个份样之间被测成分含量标准偏差的估计值，常用实测值的标准偏差 s 代替。设取样允许误差 $\Delta = \mu \pm X$ ，则取样份数 N 的计算公式为：

$$N = (t \times s / \Delta)^2 \quad (3)$$

表 2 中 11 个份样的 Pd 平均含量为 1.237%，标准偏差 s 为 0.0097，设交易双方给定取样的相对允许差为 0.5%， $\Delta = 1.237 \times 0.5\% = 0.006185$ ， $s = 0.0097$ ，置信度均为 0.95。按式(3)计算，此类物料的取样份数 N 为：

设 $n = \infty$ ，查表 $t = 1.960$ ，计算得 $N = 9.45 \approx 9$ ；
 设 $n = 9$ ，查表 $t = 2.262$ ，计算得 $N = 12.59 \approx 13$ ；
 设 $n = 11$ ，查表 $t = 2.201$ ，计算得 $N = 11.92 \approx 12$ ；
 设 $n = 12$ ，查表 $t = 2.179$ ，计算得 $N = 11.68 \approx 12$ ；
 设 $n = 13$ ，查表 $t = 2.160$ ，计算得 $N = 11.48 \approx 11$ 。

迭代计算值与设定值接近，所以此类物料每批次的取样份数不能少于 12。

2.2.3 取样代表性分析

取样代表性取决于取样量和取样份数。

从经济性考虑，取样量应尽量少；从样品代表性考虑，取样量不能少于临界值 Q 。由切乔特经验公式可以得知，份样最小采取量 Q 与物料的均匀程度 K 负相关、与物料颗粒直径 d 正相关，与物料总质量无关。

取样份数越多越有代表性，但所耗人力、物力将大大增加，实际工作中应以满足要求为原则。物料越不均匀，标准偏差 s 越大，要求的取样份数 N 越大；对分析结果的准确度要求越高，即允许误差 Δ 越小，要求的取样份数 N 越大。对特定物料， Δ 和 s 为固定值，增加份样数 n ，则概率度 t 值变小。通过迭代计算， n 和 t 之间的相关性会趋于稳定，此时的 N 值即为最小取样份数。在允许误差 Δ 固定的情况下，通过破碎、搅拌等预处理手段使物料混匀，即降低标准偏差 s ，可以减少取样份数。

由表 1 和表 2 可以看出，12 份样品中，随机抽取 1 份样品的主要成分 Pd、Fe、Si，ED-XRF 测定

11 次的结果与其他 11 份样品测定一次的结果一致，可以得出，经过预处理的物料均匀性好，此方法所抽取的样品具有代表性。

2.2.4 取样方案

最终确定取样份数为 12 份，按此份数确定取样方案：将盆中物料划 3 横 2 竖，形成 12 个相对均匀的网格；按大于份样的最低质量 18 g 计，每个网格中部用取样钎取样品约 20 g，混合后获得约 240 g 大样。图 1 为取样流程示意图。图 2 为取样网格布点示意图。

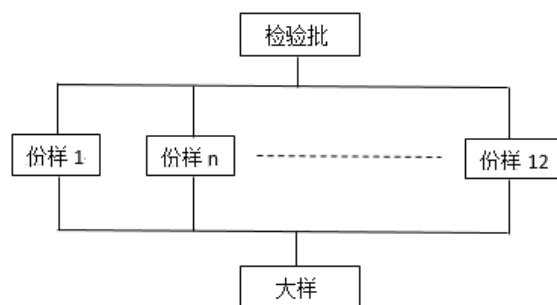


图 1 取样流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the sampling procedure

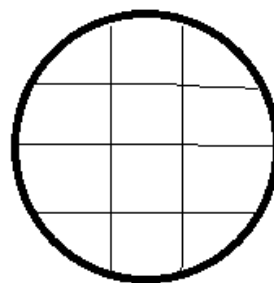


图 2 取样的网格布点示意图

Fig.2 Sketch map of mesh points for the sampling

2.3 试样的制备

取得的大样粒度为 40 目，不能直接用于分析。需研磨至更细的粉末以供分析检测使用。

由于 Fe-PGM 合金比重大，硬度大，研磨前需在大样中添加少量的无水乙醇。将大样用振动盘式研磨仪研磨成粉末，干燥，全部过 150 目筛，混合均匀。所得样品均分为 4 份，每份约 60 g，转入干燥、洁净、可密闭的瓶子或样品袋中，标注样品名称、质量、检测项目、取制样人员及时间。图 3 为制样流程示意图。

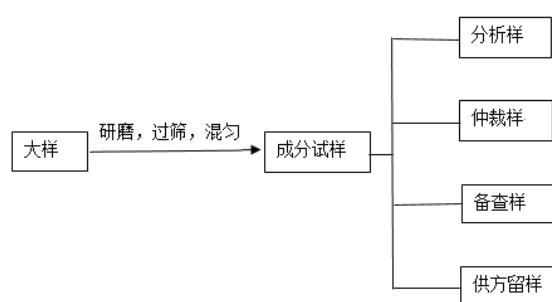


图 3 制样流程示意图

Fig.3 Schematic diagram of the sample preparation procedure

3 结论

本文通过理论计算和实验测定, 确定了取样份数和取样量, 建立了等离子熔炼富集物 Fe-PGM 合金的取样方法。每批次 Fe-PGM 物料经破碎至 40 目, 混匀, 均分为 12 个网格, 每个网格钎取 20 g 样品, 混合得到 240 g 大样, 大样进一步研磨至 150 目得到分析样品。物料均匀性检验和取样代表性分析表明, 本取样方法可满足物料取样和分析要求。

参考文献:

- [1] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国的铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-90.
HE X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum group metals secondary resource and recycling industries in China[J]. Precious metals, 2013, 34(21): 82-90.
- [2] 赵怀志. 铂族金属二次资源等离子体冶金产物的物相分析[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 314-318.
ZHAO H Z. Analysis of phases in metallurgical products of plasma treating PGMs secondary resources[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 1998, 8(2): 314-318.
- [3] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE X T, LI Y, WU X L, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious metals, 2016, 37(1): 1-5.
- [4] 董守安, 裴锦平, 李振亚, 等. 废催化剂中铂族金属分析的取样研究[J]. 冶金分析, 1998, 18(5): 25-28.
DONG S A, PEI J P, LI Z Y, et al. Study on sampling of the spent catalyst in platinum group metal analysis[J]. Metallurgical analysis, 1998, 18(5): 25-28.
- [5] 高志, 何锡文, 张贵珠, 等. 粒状物质的微观均匀度及其对取样误差的影响分析[J]. 分析化学, 1999, 27(4): 373-377.
GAO Z, HE X W, ZHANG G Z, et al. Micro-homogeneity of particulate material and its effect on the sampling errors[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 1999, 27(4): 373-377.
- [6] 高志, 何锡文, 李一峻. 分析化学取样理论研究进展[J]. 分析化学, 2000, 28(4): 497.
GAO Z, HE X W, LI Y J, et al. Development of theoretical studies on sampling for analytical chemistry[J]. Chinese journal of analytical chemistry, 2000, 28(4): 497.
- [7] 蔡北雁. 矿石化学分析样品制样精确度探讨[J]. 中国高新技术企业, 2008, 11: 29.
- [8] 胡晓静, 黄大亮, 刘文庆, 等. 进口铜冶炼渣的取样及其分析试样的制备[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(8): 635-638.
HU X J, HUANG D L, LIU W Q, et al. On the sampling of imported copper metallurgical slag and preparation of analytical sample[J]. PTCA B: chem anal, 2007, 43(8): 635-638.
- [9] 王自钧. 贵金属废料的取样方法[J]. 再生资源研究, 1993(1): 35-38.
- [10] 王明杰. 固体废物取样、制样方法研究[J]. 上海环境科学, 1995, 14(6): 6-9.
WANG M J. Study on method of sampling and preparation of solid waste[J]. Shanghai environmental sciences, 1995, 14(6): 6-9.
- [11] 中国有色金属工业总公司标准计量研究所. 散装重有色金属浮选精矿取样、制样通则: GB/T 14260-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [12] 金川集团有限公司. 散装浮选镍精矿取样、制样方法: GB/T 25952-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [13] 化学工业部化工矿山设计研究院. 硫铁矿和硫精矿采样与样品制备方法: GB/T 2460-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [14] 胡晓燕. 标准样品的均匀性检验及判断[J]. 冶金分析, 1999, 19(1): 41-44.
- [15] 任传婷. 汽车催化剂分析用标准物质的研制[D]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2013.
- [16] 赵中一, 金继红. 分析测试中取样单元数的确定[J]. 大学化学, 2010, 25(4): 84-85.