

X 射线荧光光谱法测定以镍和钴为主的多金属矿中主次成分

曾美云, 邹棣华, 李小丹, 杨小丽

(中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430205)

摘要:以镍、钴为主的多金属矿分析, 因基体复杂、缺乏标样等因素, 研究报道相对较少。实验建立了以熔融法制样, X 射线荧光光谱法(XRF)测定以镍、钴为主的多金属矿中主量组分(SiO_2 、 Al_2O_3 、TFE(以 Fe_2O_3 形式表示)、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO)及矿化元素(Ni、Co)的方法。重点研究了熔融制样熔剂、熔剂和样品稀释比、氧化剂、预氧化温度和时间、熔融温度和时间、基体效应校正等影响因素, 并进行了方法指标测试。研究表明, 采用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 - LiF ($m:m:m=4.5:1:0.4$)混合熔剂, 以 LiNO_3 为氧化剂, 熔剂和样品 20:1 的稀释比, 在 650°C 预氧化 4 min, 1050°C 熔融 9 min, 能制得较好的熔片。对样品进行精密度考察, 各组分测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.49%~6.2%, 按照实验方法对镍钴矿石标准物质进行分析, 测定值与认定值一致。

关键词: X 射线荧光光谱法; 镍; 钴; 多金属矿; 熔融制样; 主次组分

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)04-0051-06

镍、钴都是银白色磁性金属, 因性质相似, 常共生或伴生在同一矿床中, 镍、钴作为非常重要的有色金属原材料, 已广泛用于不锈钢、高温合金钢、高性能特种钢、电镀、电池等关键材料和高技术领域, 镍钴合金是一种永磁材料, 用于电子遥控、原子能工业和超声工艺等领域。镍矿和钴矿中主次成分的测定通常有滴定法^[1-2]、分光光度法^[3-4]、原子吸收光谱法^[5-7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8-10]、能量色散 X 射线荧光光谱法^[11]等。以上的分析方法, 多以单成分测定为主, 或测定时需将样品溶于酸或碱中, 前处理比较繁琐, 耗时较长, 影响工作效率。X 射线荧光光谱法因其分析速度快、前处理简单、多元素同时分析、重现性好等特点, 已逐渐用于一般岩石样品分析^[12-13]和矿石样品分析^[14-16], 而以镍、钴为主的多金属矿分析方面, 因多金属矿基体复杂, 缺乏标样等因素, 研究报道相对较少。本文采用熔融制样, 人工配制标准物质, 重点研究了熔融制样熔剂、熔剂和样品稀释比、氧化剂、预氧化条件、熔融温度和时间、基体效应校正等影响因素, 实现了 X 射线荧光光谱法测定镍、钴为主的多金属矿中 12 种主次组

分。该方法为多金属矿中主量及矿化元素准确、快速分析提供一种新方法, 为建立 X 射线荧光光谱标准方法提供基础, 该方法将逐步在地质、冶金实验室推广应用。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

Axios 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司), 端窗铍靶 X 光管, 功率 4 kW, SuperQ 5.0 软件; HMS-I-MZ 型高频熔样机(成都多林公司); 铂金坩埚(95% Pt+5% Au); 分析天平, 感量 0.0001 g; 101-2AB 型电热鼓风机干燥箱(天津泰斯特)。XRF 的测量条件见表 1, 测定 Fe、Ni 元素时, 加入了 $\text{Al}(200\ \mu\text{m})$ 滤光片。

1.2 主要试剂

碘化铵(AR); 硝酸锂(AR); 溴化锂溶液: 500 g/L; 混合熔剂(AR); 氧化钴(高纯); 镍钴矿标样 GBW07283、铜镍钴矿标样 GBW07368; 镍矿石标样 GBW07145、GBW07146、GBW07147、GBW070110、GBW070112、GBW070115、GBW070116; 多金属结核标样 GBW07249、GBW07295、GBW07296。

收稿日期: 2017-08-28

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(121201009000150002)

作者简介: 曾美云(1981—), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向为岩石矿物分析及标准化研究; E-mail: ld_2002@sina.com

表 1 仪器的测量条件

Table 1 Measuring conditions of the instrument

元素 Element	分析线 Analytical line	晶体 Crystal	准直器 Collimator/ μm	探测器 Detector	电压 Voltage/kV	电流 Current/mA	$2\theta/(\circ)$	背景 Background/ (\circ)	PHD 范围 PHD range
Si	KA	PE 002	550	Flow	30	120	109.140 2	1.964 2	23~78
Al	KA	PE 002	550	Flow	30	120	144.902	-1.284 2	22~78
Fe	KA	LiF 200	150	Duplex	60	60	57.523 6	0.794 2	12~72
Ca	KA	LiF 200	150	Flow	30	120	113.110 2	-0.85	14~70
Mg	KA	PX1	550	Flow	30	120	22.44	2.348 8	12~80
K	KA	LiF 200	150	Flow	30	120	136.735 4	-0.814 4	30~73
Na	KA	PX1	550	Flow	30	120	27.110 6	-1.841 8	13~75
Ti	KA	LiF 200	150	Flow	40	90	86.147 4	0.805 8	11~72
P	KA	Ge 111	550	Flow	30	120	141.084 6	-1.279 6	14~78
Mn	KA	LiF 200	150	Duplex	60	60	62.979 4	0.941 2	15~72
V	KA	LiF 200	150	Duplex	40	90	76.949 5	-0.838	12~71
Ni	KA	LiF 200	150	Duplex	60	60	48.667 8	0.772 2	18~70
Co	KA	LiF 200	150	Duplex	60	60	52.8	0.808	12~69
Cr	KA	LiF 200	150	Duplex	40	90	69.364 2	-0.755 2	14~73
Br	KA	LiF 200	150	Scint.	60	60	29.969 2	0.674 2	20~78

1.3 样品的制备

称取 6.0000 g 混合熔剂,先向铂金坩埚里加入一半混合溶剂,熔剂的中间留一凹陷部分,然后称取 1.0 g 固体硝酸锂于混合溶剂的凹陷处,同样在硝酸锂中间留一凹洞,将 0.3000 g 样品倒入凹洞中,将样品和固体硝酸锂搅匀,注意不要使其接触到坩埚底部,最后把剩余的混合溶剂覆盖在样品最上层;加 8~12 滴 500 g/L 溴化锂溶液。将铂金坩埚放于熔样机上,在 650 $^{\circ}\text{C}$ 预氧化 4 min,1050 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 9 min,根据熔融过程中熔融体流动性,可加少量碘化铵助于脱模,熔融成型后,进行铸模,熔融玻璃体脱模后冷却至室温即可取出待测。

1.4 校准样品的选择与制备

镍钴多金属矿国家标准物质较少,只有镍钴矿 GBW07283 和铜镍钴矿 GBW07368 两个,无法建立满足要求的校准曲线;日常分析中待测元素含量分布广泛,校准样品的选择需尽可能覆盖元素测定范围。除了现有的标准物质外,将镍钴矿 GBW07283、铜镍钴矿 GBW07368;镍矿石 GBW07145、GBW07146、GBW07147、GBW070110、GBW070112、GBW070115、GBW070116;多金属结核 GBW07249、GBW07295、GBW07296 和高纯氧化钴按照一定比例混合配制了不同含量梯度的 X 射线荧光光谱校准用镍钴多金属矿系列标准物质,保证校准曲线至少由 20 个标准点绘制而成,镍、钴为主多金属矿标准物质系列各组分含量范围见表 2。

表 2 校准样品中各组分含量范围

Table 2 Content ranges of the components in calibration samples

组分 Component	含量范围 Content range $w/\%$	组分 Component	含量范围 Content range $w/\%$
SiO ₂	3.77~54.89	Na ₂ O	0.028~3.03
Al ₂ O ₃	0.21~13.37	TiO ₂	0.008~12.66
Fe ₂ O ₃	3.21~52.66	P ₂ O ₅	0.014~0.73
CaO	0.10~11.62	MnO	0.068~41.57
MgO	2.00~41.03	Ni	0.005~3.22
K ₂ O	0.19~2.16	Co	0.005~3.00

2 结果与讨论

2.1 熔剂选择

常用的熔剂有四硼酸锂、偏硼酸锂、四硼酸钠、偏磷酸钠、偏磷酸锂。其中四硼酸锂、偏硼酸锂、四硼酸钠与偏硼酸锂以不同比例混合的混合熔剂是最常用的熔剂,大部分的样品都可以被熔融^[17]。硼酸的锂盐相对于钠盐来说,质量吸收系数要低一点,有利于轻元素的分析,制成的熔体流动性能比较好,熔融温度较高,而且不含有待测元素钠。试验了不同配比的硼酸盐对同一标准样品的熔融效果,发现不合适配比的硼酸盐会导致熔融失败,样片碎裂,不成型,不易脱模,重复性差,有的测定结果完全不对;经多次试验发现,熔剂中加入一定量的氟化锂作为助熔剂,熔融体更容易倒入模具。试验表明,四硼酸锂-偏硼酸锂-氟化锂混合熔剂

($m : m : m = 4.5 : 1 : 0.4$) 的混合熔剂熔样效果好, 熔融体流动性较好, 易脱模, 表面光滑, 无气泡, 测定结果准确且重复性好。

2.2 熔剂和样品稀释比选择

熔剂与样品要以一定的比例混合才能制成均匀的圆形玻璃片。熔剂与样品稀释比太小, 熔片容易破裂, 导致熔样失败, 且易腐蚀坩埚; 熔剂与样品稀释比太大, 分析强度降低, 背景强度相对增高, 不利于轻元素和低灵敏度元素的测定。通过试验比较了不同的稀释比例时, 同一样品的熔融效果及各待测元素的强度及背景强度等, 结果表明, 熔剂与以镍、钴为主多金属矿样品的稀释比为 20 : 1 时熔样效果较好, 熔片表面光滑平整, 容易脱模, 各待测元素强度及稳定性较好。

2.3 脱模剂选择

脱模剂能调节熔融玻璃体表面张力, 使玻璃片表面更光洁。试验比较了溴化锂、碘化钾、碘化铵 3 种脱模剂及用量, 在熔融过程中发现, 有的样品在冷却过程中容易炸裂, 且有气泡。此时, 可根据熔融过程中熔融体流动性, 加少量碘化铵助于脱模, 但加入量不宜太多, 脱模剂量多, 表面张力变大, 熔融物不易靠重力自动铺平整, 易出现样片收缩现象。研究发现, 熔融前加入 8~12 滴 500 g/L 溴化锂溶液, 在熔样机摆动成型和铸模前分别加入 10 mg 左右固体碘化铵熔样效果最好。

2.4 预氧化条件的选择

多金属矿在高温熔融状态下如果不进行充分的预氧化, 将会对铂金坩埚造成严重腐蚀。每一种氧化剂在某一温度范围具有氧化活性, 激活温度受许多因素的影响, 如氧化介质的类型和浓度、基体、样品的性质等。氧化剂的加入量既要保证试样氧化完全, 使之在熔融过程中不损坏坩埚, 又要让各元素的 X 射线荧光强度值尽量最大。试验对比了不同的预氧化剂(硝酸锂、硝酸钠、硝酸铵、硝酸钾等)、加入方式、预氧化温度(400~700 °C)及预氧化时间(2~6 min)的预氧化效果。结果表明: 镍、钴为主多金属矿样品以硝酸锂作氧化剂, 在 650 °C 预氧化 4 min 能使样品得到较好的氧化, 同时坩埚底部在熔样后基本无变化, 坩埚腐蚀现象很微弱。

2.5 熔融温度及时间选择

熔融温度太低或太高对熔样过程都有影响, 温度太低样品熔融不完全, 太高则坩埚损害严重, 同时熔剂蒸发损失较多。经多次试验比较同一样品熔融

效果、待测元素的 X 射线荧光强度, 同时保证易挥发元素稳定而不损失, 综合考虑确定镍、钴为主多金属矿熔融条件为 1050 °C 熔融 9 min。

2.6 基体效应与谱线重叠校正

熔融制样虽然消除了颗粒度、不均匀性和矿物效应, 减少了基体效应, 但多金属矿基体复杂, 伴生元素多, 仍需要进行基体效应和元素间谱线干扰校正。本法使用理论系数法等校正基体效应。所用 super Q 软件的数学校正公式见式(1):

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k) \quad (1)$$

式中: C_i 为校准样品中分析元素 i 的含量(在未知样品的分析中, 为基体校正分析后分析元素 i 的含量); D_i 为分析元素 i 的校准曲线截距; L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素 m 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率(或与内标线的强度比值); Z_j 、 Z_k 为共存元素的含量; N 为共存元素的数目; α 、 β 、 δ 、 γ 为校正基体效应的因子; i 为分析元素; j 、 k 为共存元素; m 为干扰元素。

2.7 检出限

各组分的检出限按公式(2)计算, 结果见表 3。

$$DL = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景的计数时间。

表 3 方法检出限
Table 3 Detection limit $\mu\text{g/g}$

组分 Component	检出限 DL	组分 Component	检出限 DL
SiO ₂	38	Na ₂ O	134
Al ₂ O ₃	185	TiO ₂	69
Fe ₂ O ₃	272	P ₂ O ₅	48
CaO	80	MnO	35
MgO	79	Ni	22
K ₂ O	97	Co	20

2.8 方法精密度

选择 3 个不同含量的镍钴矿样品重复熔融 12 次进行测定, 并将测定结果进行统计, 精密度结果见表 4, 可见大部分组分的相对标准偏差(RSD)不大于 5.0%。

表 4 方法精密度

Table 4 Precision of the method

组分 Component	样品 1 Sample 1		样品 2 Sample 2		样品 3 Sample 3	
	测定值 Found	RSD/ %	测定值 Found	RSD/ %	测定值 Found	RSD/ %
	w/%		w/%		w/%	
SiO ₂	53.8	1.3	47.85	1.2	50.32	1.9
Al ₂ O ₃	12.0	3.0	10.33	2.9	11.08	3.0
Fe ₂ O ₃	8.4	0.55	7.62	0.63	5.64	0.87
CaO	4.5	0.68	9.35	0.49	12.65	0.82
MgO	9.5	0.77	4.84	1.7	5.75	2.0
K ₂ O	2.1	3.9	5.72	3.2	6.23	3.6
Na ₂ O	1.5	2.4	0.74	3.3	0.80	2.3
TiO ₂	0.7	1.3	0.81	1.6	0.97	2.0
P ₂ O ₅	0.16	2.3	0.36	6.2	0.45	4.6
MnO	0.1	1.5	0.01	5.0	0.01	5.0
Ni	0.108	1.6	0.967	0.52	0.0118	2.7
Co	1.42	0.57	0.0157	2.2	0.0088	0.93

2.9 方法正确度

选择没有参加回归的标准物质镍矿石标样 GBW07147、多金属结核标样 GBW07295,按照建立的熔样程序熔片进行测定,测定值与认定值基本一致,满足实验室质量管理规范^[18]的要求,结果见表 5。

3 结语

本文采用熔片法建立了 X 射线荧光光谱法测定镍、钴为主多金属矿中主成分及矿化元素(镍、钴)的方法。在熔样过程中,尤其要注意熔剂、氧化剂、样品的加入方式,在本文的实验条件下熔融制样能有效减少坩埚腐蚀,使样品得到充分的氧化,熔样效果好,这种加入方式对其他难熔融的复杂矿种有一定借鉴意义;校准曲线采用人工混合配制不同含量梯度

表 5 以镍、钴为主的多金属矿正确度验证结果

Table 5 Trueness results of nickel and cobalt polymetallic ore

组分 Component	GBW07147			GBW07295		
	认定值	测定值	相对误差	认定值	测定值	相对误差
	Certified w/%	Found w/%	Relative deviation/%	Certified w/%	Found w/%	Relative deviation/%
SiO ₂	46.85	46.55	-0.64	15.45	15.50	0.32
Al ₂ O ₃	8.65	8.56	-1.04	5.20	5.40	3.85
Fe ₂ O ₃	14.69	14.71	0.14	10.87	10.85	-0.18
CaO	4.7	4.7	0.43	2.67	2.66	-0.37
MgO	14.45	14.46	0.04	3.03	3.01	-0.66
K ₂ O	1.55	1.58	1.94	1.08	1.11	2.78
Na ₂ O	0.90	0.96	6.67	2.56	2.60	1.56
TiO ₂	0.68	0.67	-2.06	1.37	1.35	-1.46
P ₂ O ₅	0.19	0.18	-3.11	0.58	0.59	1.72
MnO	0.14	0.14	-0.70	31.88	31.75	-0.41
Ni	1.020	1.022	0.24	1.020	1.023	0.29
Co	0.0262	0.0268	2.29	0.290	0.291	0.34

的镍、钴多金属矿校准样品组成,解决了标准物质缺乏的问题,并进行理论系数法校正基体效应,建立的方法精密度和正确度满足实验室质量管理规范的要求。该方法目前已应用于实际生产中,大大地提高了工作效率,为镍、钴多金属矿中主量及矿化元素分析提供一种准确、快速的新方法,为建立 X 射线荧光光谱标准方法提供基础。

参考文献:

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析: 第 3 分册[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 90-133.
 [2] 韩平学. EDTA 直接滴定测定镍[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(B08): 42-43.

HAN Ping-xue. Determination of nickel by EDTA direct titration method[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(B08): 42-43.

[3] 李波, 孙宝莲, 周恺, 等. 丁二酮肟光度法测定红土镍矿中的镍[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(10): 1867-1870.
 LI Bo, SUN Bao-lian, ZHOU Kai, et al. Determination of nickel content in laterite nickel ores by dimethylglyoxime spectrophotometry[J]. Rare Metal Materilas and Engineering, 2012, 41(10): 1867-1870.
 [4] 于建忠, 朱虹, 孙丽丽. 多波长分光光度法同时测定钴精矿中钴和镍[J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 35-37.
 YU Jian-zhong, ZHU Hong, SUN Li-li. Simultaneous determination of cobalt and nickel in cobalt concentrate by multi-wavelength spectrophotometry[J]. Metallurgical A-

- nalysis, 2006, 26(2): 35-37.
- [5] 朱国忠, 徐艳燕, 庞燕. 连续光源火焰原子吸收光谱法测定氧化镍中钴铜锌铁钙镁[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 48-52.
ZHU Guo-zhong, XU Yan-yan, PANG Yan. Determination of cobalt, copper, zinc, iron, calcium and magnesium in nickel oxide by continuum source flame atomic absorption spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 48-52.
- [6] 黎金盛, 王成刚, 张广文, 等. 原子吸收光谱法快速测定镍钴合金镀液中镍、钴的含量[J]. 广东化工, 2016, 43(18): 164-165.
LI Jin-sheng, WANG Cheng-gang, ZHANG Guang-wen, et al. Rapid determination of nickel and cobalt in nickel alloy plating solution by atomic absorption spectroscopy [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(18): 164-165.
- [7] 冯学珠, 唐清华, 张秀香, 等. 火焰原子吸收光谱法连续测定钴矿中 Co, Ni 和 Cu[J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 36-37.
FENG Xue-zhu, TANG Qing-hua, ZHANG Xiu-xiang, et al. Successive determination of trace Co, Ni and Cu in cobalt ore by flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2003, 23(3): 36-37.
- [8] 王国新, 许玉宇, 王慧, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中镍钴铜[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 572-575.
WANG Guo-xin, XU Yu-yu, WANG Hui, et al. Determination of Ni, Co and Cu in laterite-nickel ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(5): 572-575.
- [9] 荚江霞, 陆军, 陆尹. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍铁合金中 7 种元素[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 58-63.
JIA Jiang-xia, LU Jun, LU Yin. Determination of seven elements in nickel-iron alloy by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 58-63.
- [10] 王艳君, 蒋晓光, 李卫刚, 等. ICP-AES 法测定红土镍矿中镍、钙、钛、锰、铜、钴、铬、锌与磷的含量[J]. 分析试验室, 2012, 31(9): 50-53.
WANG Yan-jun, JIANG Xiao-guang, LI Wei-gang, et al. Determination of Ni, Ca, Ti, Mn, Cu, Co, Cr, Zn and P in laterite-nickel ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(9): 50-53.
- [11] 李岩, 董秀文, 赵军峰, 等. 能量色散 X 荧光光谱法测定红土镍矿中镍等化学成分[J]. 分析科学学报, 2014, 30(2): 191-196.
LI Yan, DONG Xiu-wen, ZHAO Jun-feng, et al. Investigation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry for determination of chemical composition of lateritic nickel ores [J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(2): 191-196.
- [12] 李国会, 卜维, 樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105-110.
LI Guo-hui, BU Wei, FAN Shou-zhong. Determination of twenty major, minor and trace elements in silicate by XRF spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(1): 105-110.
- [13] 李小莉, 吴良英, 王力强, 等. X 射线荧光光谱法分析碳酸盐时两种制样方法的比较[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(6): 664-668.
LI Xiao-li, WU Liang-ying, WANG Li-qiang, et al. Comparative study on the 2 methods for preparation of sample discs in XRFS analysis of carbonates [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(6): 664-668.
- [14] 李小莉. 熔融制片-X 射线荧光光谱法测定锰矿样品中主次量元素[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 238-240.
LI Xiao-li. Determination of major and minor elements in manganese ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(3): 238-240.
- [15] 李红叶, 许海娥, 李小莉, 等. 熔融制片-X 射线荧光光谱法测定磷矿石中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 379-381.
LI Hong-ye, XU Hai-e, LI Xiao-li, et al. Determination of major and minor components in phosphate ores by X-ray fluorescence spectrometry with fused bead sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(4): 379-381.
- [16] 杨小丽, 李小丹, 杨梅. X 射线荧光光谱法测定以钨和钼为主的多金属矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2013, 33(8): 38-42.
YANG Xiao-li, LI Xiao-dan, YANG Mei. Determination of major and minor components in tungsten and molybdenum polymetallic ore by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(8): 38-42.
- [17] 卓尚军. 硼酸盐熔融的物理与化学[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2006: 8-16.
- [18] 中华人民共和国国土资源部. DZ/T 0130. 3—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第三部分 岩石矿物样品化学成分分析[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

Determination of major and minor components in nickel and cobalt polymetallic ore by X-ray fluorescence spectrometry

ZENG Mei-yun, ZOU Di-hua, LI Xiao-dan, YANG Xiao-li

(Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

Abstract: There are relatively few reports on the analysis of nickel and cobalt polymetallic ores due to the complexity of matrix and lack of standard sample. Nickel and cobalt polymetallic ore sample was prepared by fusion sample preparation method. The contents of main components (SiO_2 , Al_2O_3 , TFe (expressed in the form of Fe_2O_3), CaO, MgO, K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 and MnO) and mineralization elements (Ni and Co) were determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Several influencing factors were studied, including the flux for fusion sample preparation, the dilution ratio between flux and sample, the oxidizer, the pre-oxidation temperature and time, fusion temperature and time, and the correction of matrix effect. Moreover, the index test of method was conducted. It was found that the sample could be well prepared under the following conditions: the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 -LiF ($m : m : m = 4.5 : 1 : 0.4$) was used as mixed flux; the LiNO_3 was selected as oxidizer; the dilution ratio between flux and sample was 20 : 1; the pre-oxidation temperature and time was 650 °C and 4 min; the fusion temperature and time was 1050 °C and 9 min, respectively. The precision of sample was investigated. The relative standard deviations (RSD) of determination results of each component were between 0.49% and 6.2%. The standard substance of nickel-cobalt ore was determined according to the experimental method, and the found results were consistent with the certified values.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; nickel; cobalt; polymetallic ore; fusion sample preparation; major and minor component