

电感耦合等离子体发射光谱仪法测定镍物相

朱琳, 赵玉卿, 石华

(青海省地质矿产测试应用中心, 青海 西宁 810000)

摘要: 本文探讨了镍矿石中镍的化学物相分析方法。该方法用乙酸铵-亚硫酸钠中性溶液浸取硫酸镍, 用柠檬酸浸取氧化镍, 再用饱和溴水浸取硫化镍, 最后残渣中测定硅酸镍。硫酸镍、氧化镍、硫化镍、硅酸镍均在10%王水介质中, 于电感耦合等离子体发射光谱仪上测定, 分别计算硫酸镍、氧化镍、硫化镍、硅酸镍量。所用分析方法的检测结果表明其分量总和与单独分析的镍总量相对偏差允许限均未超过10%, 满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130.3-2006)的规定。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 镍; 物相分析

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.05.015

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 05-0105-06

镍是一种银白色金属, 具有良好的机械强度和延展性, 难熔耐高温, 具有很高的化学稳定性, 在空气中不被氧化, 是一种十分重要的有色金属原料^[1]。镍是国民经济、社会发展、国防工业建设以及科学技术发展必不可少的基础材料和重要的战略物资, 广泛应用于冶金、化工、建筑、机械制造、电池、电镀、航天等领域^[2-4]。因此, 合理开发与利用有限的镍矿资源, 开发新的高效、经济的提取工艺是当前我们必须面对的问题。

本文主要探讨镍的化学物相分析方法, 通过电感耦合等离子体发射光谱仪测定镍矿石中镍的总量和硫酸盐镍、氧化物镍、硫化物镍、硅酸盐镍的含量, 使镍物相分析提速提质, 快速准确地服务于镍矿资源综合利用研究时的检测工作。

1 试剂、仪器及方法

1.1 试剂、仪器、试验样品

1.1.1 试剂

分析所用试剂及部分试剂的配制要求见表1。

表1 分析所用试剂及配制要求

Table 1 Reagents for analysis and preparation requirements

序号	试剂名称	配制要求
1	盐酸	$\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$
2	硝酸	$\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/mL}$
3	氢氟酸	$\rho(\text{HF}) = 1.49 \text{ g/mL}$
4	高氯酸	$\rho(\text{HClO}_4) = 1.76 \text{ g/mL}$
5	氨水	$\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.91 \text{ g/mL}$
6	乙酸	$\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.05 \text{ g/mL}$
7	溴素	$\rho(\text{Br}_2) = 3.12 \text{ g/mL}$
8	饱和溴水	过量溴素溶于蒸馏水中
9	王水	盐酸 + 硝酸 = (3+1), 新鲜配制
10	王水 (1+1)	王水 + 蒸馏水 = (1+1), 新鲜配制
11	乙酸铵	分析纯
12	亚硫酸钠	分析纯
13	柠檬酸	分析纯
14	抗坏血酸	分析纯
15	乙酸铵浸取液	称取 5 g 乙酸铵、1 g 亚硫酸钠溶于 100 mL 水中, 用氨水和乙酸调至中性
16	柠檬酸浸取液	称取 210.14 g 柠檬酸溶于 1000 mL 水中
17	镍标准溶液	市售
	(1000 $\mu\text{g/mL}$)	
18	高纯氩气	氩气含量 $\geq 99.999\%$

收稿日期: 2019-11-20; 改回日期: 2019-12-31

基金项目: 青海省科技成果转化专项 (2019-SF-139); 青海学者资助, 青人社厅函 [2019]48 号

作者简介: 朱琳 (1987-), 女, 工程师, 主要从事分析测试工作。

1.1.2 仪器及工作条件

仪器: iCAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪; 光源: 氩等离子体光源, 射频功率 1150 W; 氩气压力: 0.6~0.8 MPa; 泵速: 2.50 r/min; 室温: 20℃ ±3℃; 辅助气体流量: 0.2 L/min; 雾化器流量: 0.8 L/min; 观测高度: 14 cm。

1.1.3 试验样品

试验中采用镍样品为青海省格尔木市夏日哈木铜镍矿矿石, 数量为 3 件, 依次编号为: 1~3 号样品。依据 DZ/T 0130.2-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 2 部分: 岩石矿物分析试样制备》^[5]。物相分析试样过 0.149 mm 筛, 不烘样。

1.2 分析方法

1.2.1 系列标准溶液配制

分别取 20 mL、10 mL、1 mL、镍标准溶液 (1000 μg/mL) 至 100 mL 容量瓶中, 再分别加入 20 mL 王水 (1+1), 用水稀释至刻度, 摇匀, 得到镍标准工作溶液 200 μg/mL、100 μg/mL、10 μg/mL。

取 10 mL 已配置好的 10.0 μg/mL 镍标准工作溶液至 100 mL 容量瓶中, 再加入 20 mL 王水 (1+1), 用水稀释至刻度, 摇匀, 得到镍标准工作溶液 1.00 μg/mL。

分别取 10 mL、1 mL 已配置好的 10.0 μg/mL 镍标准工作溶液至 100 mL 容量瓶中, 再分别加入 20 mL 王水 (1+1), 用水稀释至刻度, 摇匀, 得到得到镍标准工作溶液 0.10 μg/mL、0.01 μg/mL。系列镍标准工作溶液见表 2。

表 2 镍标准工作溶液 / (μg·mL⁻¹)

Table 2 Standard working solution of nickel

标准点	标准点	标准点	标准点	标准点	标准点	标准点	标准点
点	1	2	3	4	5	6	7
Ni	0.00	0.01	0.10	1.00	10.0	100	200

1.2.2 校准曲线绘制

测定前, 根据待测元素性能和仪器性能, 进行氩气流量、射频发生器功率等测量条件优化, 在 231.6 nm 处测定各种标准溶液的强度值, 以质

量浓度 (μg/mL) 为横坐标, 相应的强度值为纵坐标, 绘制工作曲线。

1.2.3 镍总量分析方法

称取 0.1000 g 样品, 精确至 0.0002 g 于 30 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 用几滴蒸馏水润湿, 加入 5.0 mL 硝酸, 5.0 mL 氢氟酸, 1.0 mL 高氯酸, 将聚四氟乙烯烧杯置于 150℃ 的电热板上恒温 2 h, 升温至 250℃, 蒸发至高氯酸烟冒尽。趁热加入 5 mL 王水 (1+1), 在电热板上加热, 微热 5~10 min 至溶液清亮, 取下冷却; 将溶液转入 25.0 mL 聚乙烯试管中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 澄清待测。

按照仪器工作条件分别测定系列标准溶液和样品溶液。

试样中镍的含量 ω (ug/g) 按照公式 (1) 计算。

$$\omega(B) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{m} \times 10^{-4} \quad (1)$$

式中:

ω (B) - 试样中硫酸镍、氧化镍、硫化镍、硅酸镍的含量, 10⁻²;

ρ₁- 由校准曲线查得测定试样中元素的浓度, μg/mL;

ρ₀- 空白试样的浓度, μg/mL;

m- 称取试样的质量, g;

V- 试样的定容体积, mL。

1.2.4 相态分离方法

(1) 硫酸镍的分离

称取 0.5000 g 试样 (精确至 0.0001 g) 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 乙酸铵浸取液室温振荡 30 min。用中速滤纸 (定量) 过滤, 用水洗涤沉淀及残渣 5 次~7 次, 滤液用 100 mL 烧杯承接, 在电热板 (120±5) °C 上加热蒸发至约 1~2 mL, 用 10 mL 王水 (1+1) 提取定容至 50 mL 容量瓶中摇匀待测。

(2) 氧化镍的分离

将分离硫酸镍的残渣连同滤纸一起移入原锥形瓶中, 加入 100 mL 柠檬酸浸取液和 0.2 g 抗坏

血酸室温振荡 60 min。用中速滤纸（定量）过滤，用水洗涤沉淀及残渣 5~7 次，滤液用 100 mL 烧杯承接，在恒温电热板（120±5）℃上加热蒸发至大约 80 mL 后，定容至 100 mL 容量瓶中，摇匀后分取 5~50 mL 容量瓶中加 10 mL 王水（1+1），定容后摇匀待测。

（3）硫化镍的分离

将分离氧化镍的残渣移入原锥形瓶中，加入 50 mL 饱和溴水室温振荡 60 min。用中速滤纸（定量）过滤，用水洗涤沉淀及残渣 5~7 次，滤液用 100 mL 烧杯承接，在恒温电热板（120±5）℃上加热至溴素冒尽，用 10 mL 王水（1+1）提取，定容至 50mL 容量瓶中摇匀待测。

（4）硅酸镍的分离

将分离硫化镍的残渣连同滤纸一起放入瓷坩埚中，置于高温炉中灰化，在 600℃ ±20℃ 灼烧 40 min。取出，冷却，将残渣转入 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 5 mL 氢氟酸、5 mL 盐酸、1 mL 高氯酸放在电热板（200±5）℃上加热至高氯酸白烟冒尽，取下冷却，加入 10 mL 王水（1+1），定容至 50mL 容量瓶中摇匀待测。

1.2.5 镍含量测定

与标准溶液相同的条件下分别测量校准溶液系列、空白溶液和样品溶液（1.2.4 节中（1）~（4）），测定强度值，在工作曲线上查出镍元素的质量浓度 ρ （ $\mu\text{g/mL}$ ）。测定和计算方法同 1.2.3。

2 结果及讨论

2.1 样品处理重点

硫酸镍类矿物能溶于水或含中性盐并有还原剂存在的水溶液中。用乙酸铵-亚硫酸钠中性溶液浸取硫酸镍时，镍的硫化物及其他矿物不溶，加入亚硫酸钠的目的是为了防止硫化镍的氧化。由于一些酸性矿物的酸度能使某些含镍硅酸盐溶解，因此浸取一定要保持中性。柠檬酸能使镍的氧化

物溶解，加入少量抗坏血酸，其他形态的镍矿物不溶。饱和溴水分离硫化物中的镍是较简便的方法。由于溴和水作用产生的氢溴酸和次溴酸会导致某些含镍硅酸盐的溶解，因此，一般用新配制的饱和溴水可防止硅酸镍矿物的溶解^[6]。

2.2 硅酸镍分离时残渣灰化温度的确定

硅酸镍矿物的分离时，将分离硫化镍的残渣连同滤纸一起放入瓷坩埚中，置于高温炉中灰化，温度的选择直接影响硅酸镍的含量，为此进行了灰化温度试验。残渣灰化温度试验结果见表 3。

表 3 残渣灰化温度试验结果

温度 /℃	灰化效果
300	灰化不完全
400	灰化不完全
500	灰化不完全
600	40min 反应完全
700	40min 反应完全
800	40min 反应完全

表 3 表明残渣灰化温度在 600℃ 较为合适。

2.3 准确度控制

2.3.1 镍总量准确度控制

依据 DZ/T 0130.3-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分：岩石矿物样品化学成分分析》^[7]，用标准物质的分析结果相对误差允许限作为准确度控制指标。

标准物质（或标准物质中某组分）的分析结果相对误差允许限（YB）为：

$$Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C = \frac{1}{\sqrt{2}} C \times (14.37 X_0^{-0.1263} - 7.659) \quad (2)$$

式中：

Y_C- 重复分析试样中某组分的相对偏差允许限，%；

X₀- 标准物质（或标准物质中某组分）的标准值；

C- 某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数（C 值为 0.67）。

当标准物质（或标准物质中某组分）的分析

结果与标准值的相对误差小于等于允许限 (YB) 时为合格; 大于允许限 (YB) 时为不合格。

根据公式 (2), YB 计算结果见表 4。

表 4 标准物质相对误差允许限

Table 4 Allowable limit of relative error of certified reference materia

标准物质	GBW07145	GBW07147	GBW07148	GBW07149
X ₀ /%	0.11	1.02	5.93	9.01
\bar{X} /%	0.11	1.01	5.94	9.03
相对误差 /%	0.00	-0.98	0.17	0.22
YC/%	7.59	4.47	2.56	2.16
C	0.67	0.67	0.67	0.67
YB/%	5.37	3.16	1.81	1.53

其中 \bar{X} 为 10 次测定的平均值; X₀ 为标准物质的标准值, YB 为标准物质相对误差允许限。

由表 4 可知, 经过分析, 四件标准物质的相对误差允许限均符合 DZ/T 0130.3-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分: 岩石矿物样品化学成分分析》中对准确度的要求。证明了分析方法的准确性。

2.3.2 各相态回收试验

按试验方法对各相态加入不同浓度水平的标准物质进行测定, 计算表回收率, 结果见表 5。

表 5 回收试验结果

Table 5 Test results of recovery

相态	测定值 /%	加标量 /%	测定总量 /%	回收率 /%
硫酸镍	0.011	0.01	0.02	90
		0.10	0.11	99
氧化镍	0.034	0.01	0.043	90
		0.20	0.232	99
硫化镍	4.03	2.00	6.05	101
		5.00	8.99	99.2
硅酸镍	0.15	0.10	0.24	90
		1.00	1.17	102

由表 5 可知, 各相态加标回收率在 90% ~ 102% 之间, 说明此方法有较好的准确度。

2.4 精密度控制

精密度做如下要求:

依据岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限的数学模型作为重复分析结果精密度的允许限 (YC)。重复分析结果的相对偏差小于等

于允许限 (YC) 时为合格, 大于允许限 (YC) 时为不合格。

物相分析除铁外, 其余矿种的各项重复分析相对偏差允许限可放宽 50% 执行。当该元素物相分析总量 (X) 分别大于 3%、0.2% ~ 3% 和小于 0.2% 时, 其分量总和与单独分析的总量的相对偏差允许限 (YC) 分别不得超过 10%、20% 和 30%。即:

当 $X > 3\%$ 时, $YC < 10\%$;

$0.2\% < X < 3\%$ 时, $YC < 20\%$;

$X < 0.2\%$ 时, $YC < 30\%$ 。

岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限的数学模型为:

$$YC=C \times (14.37X^{-0.1263}-7.659) \quad (3)$$

式中:

Y_c- 重复分析试样中某组分的相对偏差允许限, %;

\bar{X} - 重复分析试样中某组分平均质量分数, %;

C- 某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数;

C 值为 0.67。

根据公式 (3), Y_c 计算结果见表 6。其中 \bar{X} 为 10 次测定的平均值; Y_c 为重复分析试样中某组分的相对偏差允许限。

表 6 相对偏差允许限计算结果

Table 6 Calculation results of relative deviation tolerance

相态含量 /%	1 号样品 \bar{X}	2 号样品 \bar{X}	3 号样品 \bar{X}
硫酸镍	0.0012	0.0021	0.046
氧化镍	0.0037	0.037	0.039
硫化镍	0.087	1.52	4.02
硅酸镍	0.016	0.12	0.15
分量总和	0.11	1.68	4.26
C	0.67	0.67	0.67
单独分析的总量	0.11	1.67	4.29
分量总和 YC /%	7.59	3.88	2.88
总量 YC /%	7.59	3.89	2.87

由表 6 可知, 经过分析, 三件样品的相对偏差允许限均符合 DZ/T 0130.3-2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范 第 3 部分: 岩石矿物样品化

学成分分析》中对精密度的要求。证明了分析方法的可靠性。

2.5 检出限与测定范围

2.5.1 方法检出限

连续分析10个样品空白，计算其相对标准偏差，以3倍标准偏差为方法检出限，统计结果见表7。

表7 方法检出限结果统计

Table 7 Method statistics of depection limit

	硫酸镍 /%	氧化镍 /%	硫化镍 /%	硅酸镍 /%
方法检出限	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004

2.5.2 测定下限

以10倍检出限作为本标准的测定下限，统计结果见表8。

表8 测定下限结果统计

Table 8 Statistics of determination lower limit

	硫酸镍 /%	氧化镍 /%	硫化镍 /%	硅酸镍 /%
测定下限	0.004	0.004	0.004	0.004

2.5.3 测定上限

选取标准物质GBW07149按照本方法进行分析，根据分析结果将本试验的测定上限确定为 9×10^{-2} 。

3 结 论

(1) 本文进行了镍矿石的化学物相分析方法的研究探讨，通过采用电感耦合等离子体发射光谱法测定镍总量和各相浸取液中的镍，得到了符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求的分析结果。

(2) 方法研究过程中对样品处理重点进行了梳理，并对影响测定结果的残渣灰化温度进行了试验，确定了600℃为较佳温度，进一步保证了测定结果的稳定性和准确性。

(3) 本文所探讨方法分析快速准确，已为青海省内镍矿找矿和勘查开发提供了技术支持，并形成了青海省地方标准DB63/T 1728-2019。

参考文献：

- [1] 余良晖. 国内外镍资源供需格局分析 [J]. 矿产保护与利用, 2019(01):155-162.
- Yu L H. Analysis of nickel resource supply and demand Pattern at home and abroad [J]. Mineral Protection and Utilization, 2019(01):155-162.
- [2] 李艳军, 于海臣, 王德全, 等. 红土镍矿资源现状及加工工艺综述 [J]. 金属矿山, 2010(11): 5-9.
- Li Y J, Yu H C, Wang D Q, et al. Overview of the status quo and processing technology of red nickel deposits [J]. Metal Mine, 2010(11): 5-9.
- [3] 及亚娜, 孙体昌, 蒋曼. 红土镍矿提镍工艺进展 [J]. 矿产保护与利用, 2011(2): 43-49.
- Ji Y N, Sun C C, Jiang M. Progress in nickel extraction process from laterite nickel ore [J]. Mineral Protection and Utilization, 2011(2): 43-49.
- [4] Li G, Shi T, Rao M, et al. Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate [J]. Minerals Engineering, 2012, 32: 19-26.
- [5] DZ/T 0130.2-2006, 地质矿产实验室测试质量管理规范 第2部分：岩石矿物分析试样制备 [S]. 北京：中华人民共和国国土资源部, 2006.
- DZ/T 0130.2-2006, Standard for quality Control of Laboratory Testing of Geology and Mineral Resources - Part 2: Preparation of rock and mineral analysis samples [S]. Beijing: Ministry of Land and Resources, PRC, 2006.
- [6] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析第三分册 [M]. 北京：地质出版社, 2011.111-113.
- Editorial Committee of Rock mineral Analysis. Volume iii of Rock Mineral Analysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:111-113.
- [7] DZ/T 0130.3-2006, 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分：岩石矿物样品化学成分分析 [S]. 北京：中华人民共和国国土资源部, 2006.
- DZ/T 0130.3-2006, Standard for quality Control of Geological and Mineral Laboratory Testing - Part 3: Chemical composition analysis of rock and mineral samples [S]. Beijing: Ministry of Land and Resources, PRC, 2006.

(下转 76 页)

选试验研究 [J]. 试矿产综合利用, 2011(3): 21-24.
 Feng Q C, Wen S M, Bai S J, et al. Experimental study on flotation of refractory argillaceous copper ore in Xinjiang [J]. Comprehensive Mineral Utilization, 2011(3) : 21-24.
 [7] 武薇, 童雄. 氧化铜矿的浮选及研究进展 [J]. 矿冶, 2011(2): 5-9.
 Wu W, Tong X. Flotation and research progress of oxidized copper ore [J]. Mining & Metallurgy, 2011(2) : 5-9.
 [8] 汤雁斌. 难选氧化铜矿石选矿综述 [J]. 铜业工程, 2011(5): 10-13.
 Tang Y B. A Review of the mineral processing of refractory

copper oxide ores [J]. Copper Engineering, 2011(5) : 10-13.
 [9] 胡岳华, 邱冠周, 袁诚, 等. 孔雀石/菱锌矿浮选溶液化学研究 [J]. 有色金属, 1996(2): 40-44.
 Hu Y H, Qiu G Z, Yuan C, Wang D Z. et al. Chemical study on the flotation solution of malachite/Calzonite [J]. Nonferrous Metals, 1996(2) : 40-44.
 [10] 熊堃, 文书明, 先永骏. 赤铜矿型氧化铜矿浮选试验研究 [J]. 矿冶, 2011, 20 (3): 26-29.
 Xiong K, Wen S M, Xian Y J. Experimental study on flotation of chalcopyrite oxide copper mine [J]. Mining and metallurgy, 2011, 20 (3) : 26-29

Study on Sulphidization Flotation Characteristics of Copper Oxide Minerals in Dishui, Xinjiang

Xiong Kun, Zuo Kesheng, Zheng Guishan

(College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an Shaanxi, China)

Abstract: The main copper minerals of XinJiang DiShui copper mine are cuprite, malachite and chrysocolla. Sulphidization flotation characteristics of copper oxide minerals were studied by free energy calculation of sulfurization reaction of copper oxide minerals, sulphidization flotataion expeirments, XRD analysis of rough concentrate in different flotation periods and flotation rate calculation of copper ore, cuprite, malachite and chrysocolla. The results of flotation test and XRD analysis show that the rough recovery of copper ore, cuprite, malachite and chrysocolla are 71.91%、61.48%、92.90% and 86.22%, respectively. The flotation rate constants k of copper ore, cuprite, malachite and chrysocolla are 0.152, 0.104, 0.284 and 0.210. Cuprite is the main oxide copper mineral in DiShui copper ore, and the reason for the low flotation recovery of DiShui copper ore is that cuprite is the most difficult oxide copper mineral to sulfide and flotation.

Keywords: Cuprite; Malachite; Chrysocolla; Sulphidization flotation; Flotation rate

////////////////////////////////////
 (上接 109 页)

Determiration of Nickel Phase by ICP-AES

Zhu Lin, Zhao Yuqing, Shi Hua

(Qinghai Application Center of Geological Exploration, Qinghai, Xining, China)

Abstract: The sample was impregnated with nickel sulfate in a neutral solution of ammonium acetate-sodium sulfite, nickel oxide in citric acid, nickel sulfide in saturated bromine water, and nickel silicate was determined in the final residue. Nickel sulfate, nickel oxide, nickel sulfide, and nickel silicate were all measured on an inductively coupled plasma emission spectrometer in 10 % aqueous medium, and the amounts of nickel sulfate, nickel oxide, nickel sulfide, and nickel silicate were calculated respectively. The results show that the permitted limit of the relative deviation between the sum of its components and the total amount analyzed separately does not exceed 10 %, which meets the requirements of the "Geological and Mineral Laboratory Test Quality Management Code"(DZ/T 0130.3 -2006).

Keywords: ICP-AES; Nickel; Phase analysis