

X 射线荧光光谱法测定粗氢氧化钴中钴、锰、铜的含量

叶淑爱¹ 郑锦云² 肖彦亮¹ 董清木¹ 林伟靖¹ 曾明朗¹
赖添岳¹ 陈小玲¹ 吴雪萍¹ 王琪琳¹ 戴言羽¹

(1. 厦门海关技术中心, 福建 厦门 361026;

2. 厦门厦钨新能源材料股份有限公司, 福建 厦门 361026)

摘 要 为了加快进口粗氢氧化钴的通关时效, 缓解买卖双方的贸易纠纷, 需要一种准确快速的获得粗氢氧化钴中钴、锰、铜含量的检测方法, 采用高温熔融制成玻璃片的前处理方式, 通过 X 射线荧光光谱法测定粗氢氧化钴中钴、锰、铜的含量。重点考察混合熔剂、试样与熔剂稀释比、熔融温度、熔融时间、氧化剂、内标物等影响因素。通过一系列实验获得的最佳条件为以氧化铈为内标物, 以四硼酸锂-偏硼酸锂(质量百分比 1:1)为混合熔剂, 试样与熔剂稀释比为 1:30, 硝酸锂(220 g/L)为氧化剂, 溴化锂(600 g/L)为脱模剂, 在 1 050 °C 下熔融 6 min 制成试样片, 并且采用高纯物质人工配制校准标准样品制定标准曲线。实验结果表明, 钴、锰和铜的测定范围(质量分数)分别为 10%~60%, 0.1%~12%, 0.1%~12%, 方法具有较好的准确度和精密度, 能快速、准确测定粗氢氧化钴中钴、锰、铜的含量, 并且应用于实际粗氢氧化钴样品的检测, 取得了满意的结果。

关键词 粗氢氧化钴; 钴; 锰; 铜; X 射线荧光光谱法; 熔融制样

中图分类号: O657.34 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)02-0165-06

Determination of Cobalt, Manganese and Copper in Crude Cobalt Hydroxide by X-ray Fluorescence Spectrometry

YE Shu'ai¹, ZHENG Jinyun², XIAO Yanliang¹, DONG Qingmu¹, LIN Weijing¹, ZENG Minglang¹,
LAI Tianyue¹, CHEN Xiaoling¹, WU Xueping¹, WANG Qilin¹, DAI Yanyu¹

(1. Xiamen Customs Technology Center, Xiamen, Fujian 361026, China;

2. XTC New Energy Materials(Xiamen)Co., Ltd., Xiamen, Fujian, 361026, China)

Abstract In order to speed up the time of customs clearance of imported crude cobalt hydroxide and ease the trade disputes between the buyer and the seller, it is needed to accurately and quickly obtain the content of cobalt, manganese and copper in crude cobalt hydroxide. So a method for determination of cobalt, manganese and copper in crude cobalt hydroxide by X-ray fluorescence spectrometry was developed. At the same time, the pretreatment method of high temperature melting is used to make glass sheets. Several

收稿日期: 2022-03-09 **修回日期:** 2022-04-02

基金项目: 海关技术规范制(修)订项目(2020B256)

作者简介: 叶淑爱, 女, 高级工程师, 主要从事矿产品检验研究。E-mail: 84593996@qq.com

引用格式: 叶淑爱, 郑锦云, 肖彦亮, 等. X 射线荧光光谱法测定粗氢氧化钴中钴、锰、铜的含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 165-170.

YE Shu'ai, ZHENG Jinyun, XIAO Yanliang, et al. Determination of Cobalt, Manganese and Copper in Crude Cobalt Hydroxide by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 165-170.

influencing factors were investigated, including the mixed flux, the dilution ratio between sample and flux, the melting temperature and time, the oxidant, and the internal standard substance. It was found that the sample could be well prepared under the following conditions: ytterbium oxide as internal standard substance, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($m : m = 1 : 1$) as mixed flux, dilution ratio between sample and flux was $1 : 30$, LiNO_3 (220 g/L) as oxidant, LiBr (600 g/L) as release agent, melting at $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ for 6 min to make sample sheet. The calibration standard samples were manually prepared with high purity materials to make standard curves. The experimental results show that the determination range (mass fraction) of cobalt, manganese and copper is $10\%\text{--}60\%$, $0.1\%\text{--}12\%$, $0.1\%\text{--}12\%$, respectively. The method has good accuracy and precision, can quickly and accurately determine the content of cobalt, manganese and copper in crude cobalt hydroxide. It has been applied to the detection of practical crude cobalt hydroxide samples with satisfactory results.

Keywords crude cobalt hydroxide; cobalt; manganese; copper; X-ray fluorescence; fusion sample preparation

钴是一种重要的新能源材料,我国是世界上最主要的精炼钴生产国和钴消费国之一,但是我国钴精矿的储量仅占全球总储量的 1.1% ,因此钴原料大量依靠进口^[1]。粗氢氧化钴作为钴金属的一种重要来源,是含钴矿物或含钴废料经过预处理、浸出、除杂、过滤、沉钴、洗涤、干燥等湿法富集工艺处理得到的一种产品,是生产三氧化二钴、氯化钴、硫酸钴等工业含钴产品的原材料。近年来随着新型电池材料产业的高速发展,国内钴产品需求量持续增加,作为原材料的粗氢氧化钴需求量也在持续增加,但其主要依靠进口,由于供需关系的不平衡,粗氢氧化钴的价格逐渐升高,由此产生的贸易纠纷不断增加,因此迫切需要一种准确快速的测量粗氢氧化钴的主成分的检测方法。然而目前粗氢氧化钴的钴含量的测定一般采用 YS/T 1157.1—2016^[2] 电位滴定法,该方法步骤繁琐,检测周期长,且其他杂质元素采用化学法或电感耦合等离子体发射光谱法测定^[3],总的检测时间长,耗费的人工多。波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)具有分析元素多(常用的 F~U)、浓度范围广($1\ \mu\text{g/g}\sim 100\%$),分析精密度高,简单

快速等特点,广泛应用于金属、矿产、岩石等^[4-10]样品的检测,目前也有关于钴精矿及钴镍矿的报道^[11-12],但在氢氧化钴分析的应用中并不多见,本文提出将氢氧化钴直接烘干至恒重再采用玻璃熔融制样 X 射线荧光光谱法测定样品中钴、锰、铜等元素含量的新方法,采用人工配制标样,研究各种熔融条件,得到最佳的实验条件,该方法能简便、准确、快速地测定粗氢氧化钴中钴、锰、铜的含量,结果理想。

1 实验方法

1.1 仪器及工作条件

AXIOS^{mAX} 型 X 射线荧光光谱仪(帕纳科公司),端窗铑靶 X 光管,功率 $3.6\ \text{kW}$; AnalyMate V4D 高频熔融制样仪(北京鑫国利业科技有限公司);黄铂金坩埚($\omega_{\text{Pt}}95\% + \omega_{\text{Au}}5\%$,天津耀安公司);Mettler AT261 Delta Range 型电子天平(瑞士 Mettler 公司);瓷坩埚 $30\ \text{mL}$ 。

各元素 2θ 角度和背景校正根据扫描结果进行设置。所有元素均在真空条件下测量,其测量条件见表 1。

表 1 仪器的测量条件

Table 1 Measuring conditions of the instrument

分析线	晶体	实际 $2\theta/^\circ$	准直器 $L/\mu\text{m}$	探测器	电压 E/kV	电流 I/mA	测量时间 t/s
Co $K\beta$	LiF200	47.451 4	300	SC	60	50	64
Yb $L\alpha$	LiF200	49.044 6	300	SC	60	50	32
Cu $K\alpha$	LiF200	45.004 2	150	SC	60	50	32
Mn $K\alpha$	LiF200	62.985 8	150	FLOW	60	50	32

1.2 样品和主要试剂

粗氢氧化钴样品:来源于厦门厦钨新能源材料股份有限公司。

混合溶剂:四硼酸钠-四硼酸锂(质量比 $65 : 35$)、四硼酸锂-偏硼酸锂(质量比 $1 : 1$)、四硼酸锂-

偏硼酸锂(质量比 $67 : 33$),都经过 $600\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 $2\ \text{h}$,置于干燥器中备用。

硝酸锂溶液($220\ \text{g/L}$,分析纯),溴化锂溶液($600\ \text{g/L}$,分析纯),三氧化二钴、氧化锰、氧化铜、氧化镍、氧化钪均为高纯试剂。

1.3 样品制备

准确称取 $(9 \pm 0.000\ 2)$ g 混合熔剂、 $(0.3 \pm 0.000\ 2)$ g 已在 105 ℃烘干至恒重的样品和 $(0.3 \pm 0.000\ 2)$ g 内标物,置于铂金坩埚中,用玻璃棒搅匀,加入 1 mL 硝酸锂溶液(220 g/L)和 15 滴溴化锂溶液(600 g/L),置于高频熔融炉中,先在 700 ℃下预热 3 min 后,升温至 1 050 ℃熔融 6 min,倒入模具中冷却成玻璃熔片,待冷却后置于 X 射线荧光光谱仪中测定。

2 结果与讨论

2.1 样品熔融条件的选择

高温熔融制得玻璃样片的效果主要取决于熔剂、试样与熔剂稀释比、熔融温度和时间、氧化剂、脱模剂等因素。通过对一系列样品熔融条件的考察,以便得到最佳的实验条件。

2.1.1 混合熔剂的选择

分别采用本实验室常用的四硼酸锂-偏硼酸锂(质量比 67 : 33)、四硼酸锂-偏硼酸锂(1 : 1)、四硼酸钠-四硼酸锂(35 : 65)等三种混合熔剂对相同质量的粗氢氧化钴进行熔融制样,具体实验效果见表

2。从表 2 中可以看出,四硼酸锂-偏硼酸锂(1 : 1)混合熔剂的熔融效果最好,可以快速完全熔融样品,容易脱模,且熔片表面光滑均匀。因此选择四硼酸锂-偏硼酸锂(1 : 1)混合熔剂。

表 2 混合熔剂的实验效果

Table 2 Experimental results of mixed flux

熔剂类型	实验效果
四硼酸锂-偏硼酸锂(67 : 33)	熔融时间长,熔融黏稠,样品无法完全熔融干净
四硼酸钠-四硼酸锂(35 : 65)	熔融时间长,熔融较黏稠,倒模不干净,容易残留
四硼酸锂-偏硼酸锂(1 : 1)	快速熔融,流动性好,容易脱模,熔片表面光滑均匀

2.1.2 试样与熔剂稀释比的选择

选定混合熔剂后考察试样与熔剂稀释比对熔融效果的影响。因粗氢氧化钴样品质轻体积大,考察试样与熔剂质量比分别 1 : 10、1 : 20、1 : 30 对熔融效果的影响,具体实验结果见表 3。从表 3 中可以看出,1 : 30 的试样与熔剂稀释比熔融速度快,熔融完全,易于倒模,且大小与厚度合适,便于测量。因此选择 1 : 30 的稀释比,即 0.3 g 样品搭配 9.0 g 四硼酸锂-偏硼酸锂(1 : 1)混合溶剂。

表 3 不同稀释比的实验效果

Table 3 Experimental results of different dilution ratios

试样质量/g	熔剂质量/g	试样/熔剂稀释比	实验效果
0.3	3	1 : 10	熔融速度慢,有未熔融的颗粒,倒模无法成完整的玻璃片
0.6	6	1 : 10	熔融速度慢,时间长,有未熔融的颗粒,倒模较黏稠,倒不干净
0.3	6	1 : 20	熔融速度较慢,倒模容易出现缺角
0.6	12	1 : 20	熔融速度较慢,总的样品量太大,倒模较黏稠,容易溢出模具
0.3	9	1 : 30	熔融速度快,流动性好,易于倒模,大小与厚度合适

2.1.3 脱模剂的选择及用量

熔融的样品有黏附性,为避免熔片黏附在坩埚上不易倒模,需要选择合适的脱模剂,并且脱模剂的使用不能影响试样的检测结果。通常使用的脱模剂有溴化锂、溴化钾、碘化胺和碘化钠等。使用脱模剂的原则是用尽可能少的脱模剂使玻璃样片倒模干净,通过实验发现,粗氢氧化钴熔融液体比较黏稠,溴化锂对该试样的脱模效果最好,且浓度越高,使用量越少,因此选择溴化锂为脱模剂,浓度为 600 g/L,使用量为 15 滴。脱模剂的使用量与

坩埚表面的光滑度有关,较光滑的坩埚可减少脱模剂的使用量。

2.1.4 熔融温度和时间选择

对同一试样,保持其他条件不变,分别比较了在不同温度和熔融时间的情况下,同一样品的熔融效果,实验效果见表 4。从表 4 中可以发现,1 050 ℃熔融的样品流动性好,熔样完全,熔片表面光滑无气泡,而熔融时间越长熔样效果越好,但时间太长导致不易脱模,因此选择 1 050 ℃作为熔融温度,熔融时间为 6 min。

表 4 不同熔融温度 and 时间的实验效果

Table 4 Experimental results of different melting temperatures and time

熔融温度/℃	实验效果	熔融时间/min	实验效果
1 000	样品较黏稠,流动性差,熔样不完全	4	熔样不完全,底部有小颗粒
1 050	样品流动性好,熔样完全,熔片表面光滑,无气泡,易倒模	6	熔样完全,样片表面光滑
1 100	熔样完全,熔片容易开裂	8	样品较黏稠,不易倒模

2.1.5 氧化剂的选择

为防止试样中还原性的物质在熔融过程中腐蚀黄铂金坩埚,需要加入一定量的氧化剂。粗氢氧化钴样品由于其主含量钴以氢氧化物存在,二价钴与三价钴并存,使得样品具有一定还原性,因此,需要加入氧化剂。常见的氧化物包括硝酸锂、硝酸铵、五氧化二钒等,在选择氧化剂时,应使其本身不会对样品中待测元素含量造成干扰。经过一系列实验发现硝酸锂和五氧化二钒对熔融作用差不多。因硝酸锂可采用溶液形式加入,具有不用称量的优势,所以选择硝酸锂作为氧化剂,浓度为 220 g/L。

2.1.6 内标物的选择

内标法是将一定重量的纯物质作为内标物加到被分析样品混合物中,分别测定内标物和待测元素的信号,再根据相对应的信号比值及相对校正因子来计算被测组分的含量。内标法可以有效消除基体效应,提高了测定的准确性与稳定性。选择内标物的原则是内标元素不能是试样中可能含有的成分,并且其谱线的波长应与待测元素接近。

通过筛选,将镱元素和铒元素作为待选内标物,这两者都属于镧系元素,未发现在粗氢氧化钴样品中含有。通过实验验证,镱和铒都可以作为钴的内标物,虽然铒的 2θ 与钴的 2θ 很接近,但不影响其作为内标物的作用。选择铒作内标物,钴选择 $K\alpha$ 线,选择镱作内标物,钴选择 $K\beta$ 线,另外氧化铒的价格比氧化镱的价格高三倍以上,因此综合考虑,选择氧

化镱作为内标物。

2.2 校准曲线

粗氢氧化钴目前没有在售的有证标准物质,所以本法采用人工配制标准玻璃片的方式制作标准工作曲线,经过一系列实验,发现样品基体中存在的镁、铝、硅、铁、镍及硫等元素在玻璃样片测试中对钴、锰、铜的影响不大,且采用内标法对主成分钴进行校正,因此最终人工配制标准曲线不考虑基体影响,只配制钴、锰、铜三元素的梯度标准点。

氢氧化钴中锰和铜的含量较低,制作低浓度的玻璃片时称取的氧化铜和氧化锰量很少,因分析天平的精密度可能引起误差,因此先将锰和铜与混合熔剂按 0.5:9 的稀释比(质量比)熔融制片,相当于把锰和铜稀释 20 倍,然后研磨成粉末状再称样。

本文采用的标准工作曲线各成分配制的含量范围见表 5,钴采用内标法建立标准曲线,并加入理论 α 系数校正,不同型号的仪器可根据实际情况选择合适的校正系数。三种成分的工作曲线分别见图 1~3,由图中可以看出,人工配制的标准曲线稳定,曲线的相关系数均大于 0.999,能够满足日常分析需求。

2.3 方法检出限

使用空白测试的方式求得方法检出限,熔融 11 个未加试样的玻璃熔片进行空白实验,求得每种元素的 11 次检测结果的均方根 RMS,再取 2.5 倍 RMS 作为方法检出限,本文的方法检出限结果见表 6。

表 5 校准样片分析组分的含量范围

Table 5 Concentration ranges for components in calibration samples

样片 编号	称样量/g			成分含量/%		
	四氧化三钴	氧化铜	氧化锰	钴	铜	锰
std0	0	0	0	0	0	0
std1	0.008 00	0.030 00	0.050 00	1.96	7.99	10.53
std2	0.021 00	0.060 00	0.075 00	5.14	15.98	15.80
std3	0.042 00	0.021 00	0.036 00	10.28	5.59	7.58
std4	0.084 00	0.012 00	0.024 00	20.56	3.20	5.06
std5	0.105 00	0.006 00	0.015 00	25.70	1.60	3.16
std6	0.126 00	0.003 00	0.006 00	30.84	0.80	1.26
std7	0.150 00	0.001 50	0.003 00	36.71	0.40	0.63
std8	0.210 00	0.001 00	0.001 50	51.39	0.27	0.32
std9	0.240 00	0.000 50	0.000 50	58.74	0.13	0.11
std10	0.300 00	0	0	73.42	0	0
std11	0.180 00	0.005 00 *	44.05	0.067	0.053	
Std12	0.180 00	0.002 00 *	44.05	0.027	0.021	

注:校准曲线工作范围可以根据实际样品浓度配制。带“*”的标样片称样量为氧化锰和氧化铜各称取 0.500 0 g 加入 9.000 0 g 混合熔剂制成玻璃片后再研磨成粉末状的标准样,以减少高浓度低称量带入的误差。

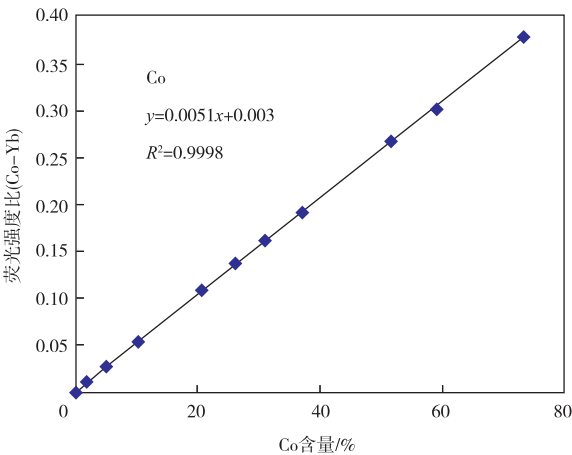


图 1 钴标准曲线图
Figure 1 Standard curve of cobalt.

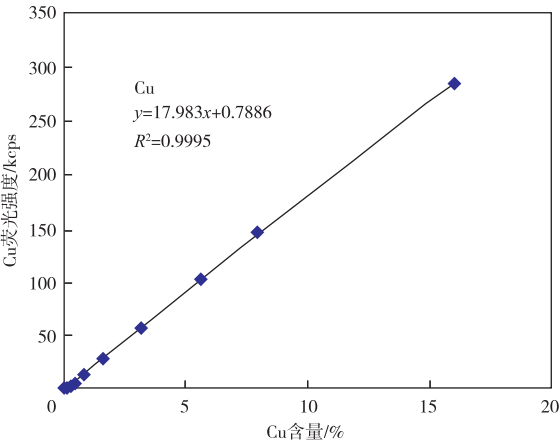


图 2 铜标准曲线图
Figure 2 Standard curve of copper.

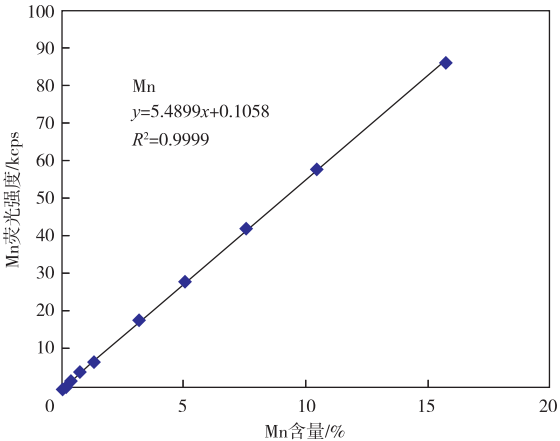


图 3 锰标准曲线图
Figure 3 Standard curve of manganese.

表 6 方法检出限

Table 6 Detection limit of the proposed method /%			
元素	Co	Cu	Mn
检出限	0.035	0.011	0.075

2.4 方法准确度

以厦门厦钨新能源材料股份有限公司提供的实际四个不同品味样品进行不同方法的比对,分别采用 XRF 法和电位滴定法、ICP-AES 法进行检测,检测结果如表 7 所示,从表 7 中可以看出不同检测方法的检测结果比较一致,说明 XRF 法检测粗氢氧化钴中钴、锰、铜是准确有效的检测方法。

表 7 不同检测方法检测结果的比对

Table 7 Comparison of detection results with different detection methods

样品编号	方法	钴/%	铜/%	锰/%
样品 1	电位滴定法、ICP 法	35.78	0.93	3.32
	XRF 法	35.86	1.04	3.28
样品 2	电位滴定法、ICP 法	45.86	0.30	2.48
	XRF 法	45.46	0.33	2.61
样品 3	电位滴定法、ICP 法	36.78	0.93	3.33
	XRF 法	36.92	0.90	3.21
样品 4	电位滴定法、ICP 法	30.86	0.91	4.86
	XRF 法	30.92	0.87	5.01
钴检测方法:YS/T 1157.1—2016 电位滴定法				
铜、锰检测方法:YS/T 1157.2—2016 ICP-AES 法				

2.5 方法精密度

以同一样品在相同的条件下熔融制样 11 次,获得的 11 个样片进行检测,验证该方法的精密度,结果见表 8。数据显示该方法的精密度是可靠的。

表 8 方法精密度

Table 8 Precision of the proposed method /%

成分	含量均值	标准偏差	相对标准偏差
Co	35.91	0.051	0.14
Cu	0.90	0.005	0.56
Mn	3.18	0.009	0.29

3 结论

采用波长色散 X 射线荧光光谱法(熔融玻璃片法)测定粗氢氧化钴中钴、铜、锰的含量,具有前处理简单、实验流程短、产生危废残留少、自动化程度高、分析准确、重现性好等优点。通过人工配备标准样片,解决了标准物质缺失的问题,并且可根据实际测量范围配制浓度梯度范围。通过一系列实验,得到最佳的实验条件为:混合熔剂为四硼酸锂-偏硼酸锂(1:1)混合熔剂 9 g,熔融温度为 1 050 ℃,熔融时间为 6 min,试样与熔剂稀释比为 1:30,脱模剂为溴化锂(600 g/L),氧化剂为硝酸锂(220 g/L),氧化镱为内标物。在该最佳实验条件下熔融得到的熔片大小厚度合适,表面光滑,测得的钴、铜、锰含量与电位滴定法、ICP-AES 法测定的结果基本一致。该方

法钴、锰和铜的含量测定范围(质量分数)分别为10%~60%,0.1%~12%,0.1%~12%,满足实际样品的检测范围,其准确度和精密度可靠,为进口粗氢氧化钴的快速通关,为生产企业、第三方检测公司提供一个快速有效的检测方法。

参考文献

- [1] 杨卉芃,王威.全球钴矿资源现状及开发利用趋势[J].矿产保护与利用,2019,39(5):41-48.
YANG Huipeng, WANG Wei. Global cobalt resources status and exploitation trends[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 41-48.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部.粗氢氧化钴化学分析方法第1部分:钴量的测定 电位滴定法:YS/T 1157.1—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
Ministry of Industry and Information Technology. Methods for chemical analysis of crude cobalt hydroxide, part 1: determination of cobalt content potentiometric titration method: YS/T 1157.1—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [3] 蒋国芬.三元素氢氧化物中镍钴锰含量的测定[J].中国无机分析化学,2017,7(3):42-45.
JIANG Guofen. Determination of Ni, Co and Mn content in ternary hydroxides[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 42-45.
- [4] 郭敏,刘敏慧,蒋小良,等.X射线荧光光谱法测定进口煤炭中磷氟氯砷汞[J].山东化工,2021,50(20):98-99.
GUO Min, LIU Minhui, JIANG Xiaoliang, et al. Determination of phosphorus, fluorine, chlorine, arsenic and mercury in imported coal by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(20): 98-99.
- [5] 褚宁,蒋晓光,吴享文,等.三元硝酸盐预氧化熔融制样-波长色散X射线荧光光谱法测定钴精矿中钴、铜、铅、铁、铝、钙和镁[J].中国无机分析化学,2021,11(3):47-55.
CHU Ning, JIANG Xiaoguang, WU Xiangwen, et al. Determination of zinc, copper, lead, iron, aluminum, calcium and magnesium in zinc sulfide concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with ternary nitrate preoxidation and fusion sample preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 47-55.
- [6] 耿楠,李君瑶.熔融制样X射线荧光光谱法测定碳酸盐岩样品中的主次成分[J].分析测试技术与仪器,2018,24(4):231-235.
GENG Nan, LI Junyao. Determination of major and minor components in carbonate rock samples by fused bead-X-Ray fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24(4): 231-235.
- [7] 张东雯,任娟玲,杨蒙,等.熔片-X射线荧光光谱法测定焙烧钼精矿中钼、铅和铜[J].中国钼业,2021,45(1):49-52.
ZHANG Dongwen, REN Juanling, YANG Meng, et al. Determination of molybdenum, lead and copper in roasted molybdenum concentrate by fuse-X-ray fluorescence spectrometry[J]. China Molybdenum Industry, 2021, 45(1): 49-52.
- [8] 周春宝,于梦佳,黄秋萍,等.X荧光熔片法测定多种地质样品的工作曲线的建立[J].化工管理,2019(28):32-34.
ZHOU Chunbao, YU Mengjia, HUANG Qiuping, et al. The establishment of the working curves for the determination of various geological samples by X-ray fluorescence splicing method[J]. Chemical Enterprise Management, 2019(28): 32-34.
- [9] 赵亚男,王小强,余文丽,等.X射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主次量组分[J].中国无机分析化学,2021,11(4):25-30.
ZHAO Yanan, WANG Xiaoqiang, YU Wenli, et al. Determination of major and minor components in limestone and dolomite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 25-30.
- [10] 马景治.X射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J].分析测试技术与仪器,2020,26(1):61-66.
MA Jingzhi. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2020, 26(1): 61-66.
- [11] 封亚辉,侯建军,潘生林,等.波长色散X射线荧光光谱法测定钴精矿中钴、铜和锰[J].中国无机分析化学,2021,11(4):13-18.
FENG Yahui, HOU Jianjun, PAN Shenglin, et al. Determination of cobalt, copper and manganese in cobalt concentrate by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 13-18.
- [12] 曾美云,邹棣华,李小丹,等.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[J].冶金分析,2018,38(4):51-56.
ZENG Meiyun, ZOU Dihua, LI Xiaodan, et al. Determination of major and minor components in nickel and cobalt polymetallic ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(4): 51-56.