

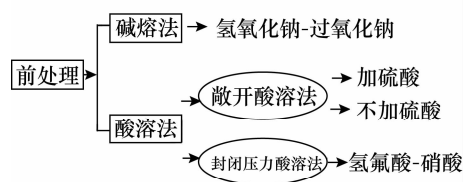
文章编号: 0254 - 5357(2014)01 - 0012 - 08

# 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素——四种前处理方法的比较

吴石头<sup>1,2</sup>, 王亚平<sup>1\*</sup>, 孙德忠<sup>1</sup>, 温宏利<sup>1</sup>, 许春雪<sup>1</sup>, 王伟<sup>1</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 稀土元素在矿石中有多种不同的赋存形式, 主要有离子吸附型和矿物晶格型, 稀土不同赋存形态对其本身准确分析测定有很大的影响。本文从稀土元素在矿石中不同赋存形态的角度出发, 探讨了不同前处理方法对稀土准确测试结果的影响, 采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)敞开酸溶、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)敞开酸溶、氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶、氢氧化钠-过氧化钠碱熔四种方法对离子吸附型和矿物晶格型两类赋存类型的稀土矿石样品进行前处理, 电感耦合等离子体发射光谱法测定其中的 15 种稀土元素。结果表明: 对于离子吸附型的稀土矿石标准物质(GBW 07161、GBW 07188), 四酸敞开酸溶法测定的结果明显偏低, 15 种稀土元素大都偏低 10% ~ 20%, 五酸敞开酸溶法、封闭压力酸溶法和碱熔法的测定值与标准值吻合; 而对于稀土以离子化合物及类质同象置换的形式赋存于矿物晶格中的白云鄂博轻稀土矿石样品, 三种酸溶法结果较碱熔法均偏低, 其中四酸敞开酸溶法偏低最多, 约偏低 20% 左右, 五酸敞开酸溶法和封闭压力酸溶法偏低 5% ~ 15%。本文提出, 对于离子吸附型稀土矿, 五酸敞开酸溶法和封闭压力酸溶法可以代替传统操作复杂的碱熔法, 但对于稀土以离子形式赋存于矿物晶格型的稀土矿, 目前最合适的前处理法是传统的碱熔法。



**关键词:** 离子吸附型稀土矿; 矿物晶格型稀土矿; 稀土元素; 酸溶; 碱熔; 电感耦合等离子体发射光谱法  
**中图分类号:** P618.7; O614.33; O657.31 **文献标识码:** A

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)优越的分析特性,使其广泛应用于地质矿产分析测试中<sup>[1-4]</sup>,目前是稀土元素(REEs)的主要分析测试手段。ICP-AES具有动态线性范围宽、多元素同时测定等优点<sup>[5-7]</sup>,我国已经建立了一系列以ICP-AES为主体的稀土国家标准分析方法<sup>[8]</sup>,如GB/T 17417.1~17417.2—2010、GB/T 14506.29—2010、GB/T 18882.1—2008等。在地质样品分析过程中,样品前处理方法的选择不仅与元素本身化学性质有关,还要考虑其分析操作的难易程度,并且其直接影响到元素的准确分析测定。对于稀土矿样品,前处理方法有敞开酸溶法<sup>[9-12]</sup>、封闭压力酸溶<sup>[13-14]</sup>、碱

熔法<sup>[15-18]</sup>等。酸溶过程中由于氢氟酸的引入易形成稀土氟化物沉淀,对稀土含量高的样品易造成测试结果偏低;封闭压力酸溶由于在高压下长时间溶解,有助于难溶性稀土氟化物等副产物的完全分解,但实验周期较长。目前对于稀土矿样品主要采用碱熔法处理,但碱熔法的过程复杂、空白值高、总盐度大,且易产生较大的基体干扰<sup>[19]</sup>。

自然界中稀土矿石有多种不同的类型,不同类型稀土矿石中稀土元素的赋存形式不同。通常元素的赋存形式对准确分析测定有很大的影响,对于难以打开矿物结构的样品采用强酸、高压条件消解法或碱熔法进行处理。我国的稀土矿主要有两大类,

收稿日期: 2013-03-11; 接受日期: 2013-03-22

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201211078-05); 中国地质大调查项目(12120113021500)

作者简介: 吴石头, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: wushitou111@hotmail.com。

通讯作者: 王亚平, 研究员, 主要从事标准物质研制和分析化学、环境地球化学领域的研究。E-mail: wypsm@yeah.net。

分别为南方离子吸附型中、重稀土矿和北方矿物晶格型轻稀土矿。对于南方离子吸附型中、重稀土矿通常采用酸溶法处理样品,而北方矿物晶格型轻稀土矿主要采用碱熔法。目前尚未有关于这两类稀土矿前处理方法对比的报道。本文从稀土在矿石中不同赋存形态的角度出发,采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)和盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)两种敞开酸溶、氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶、氢氧化钠-过氧化钠碱熔融四种样品前处理方法,分解4个稀土矿样品,这4个样品代表了我国两类主要的稀土赋存形式,其中2个国家标准物质(GBW 07161和GBW 07188)采自南方离子吸附型稀土型矿床,2个北方轻稀土矿(BY-1、SS-1)采自白云鄂博矿物晶格型轻稀土矿。应用ICP-AES对15种稀土元素进行定量分析,探究用不同溶矿方法对不同赋存状态的稀土元素测试结果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品描述

据标准物质证书描述,国家一级标准物质GBW 07161的候选物样品采自江西省龙南县足洞稀土矿床,GBW 07188的候选物样品采自广东省寨背顶稀土矿床,二者均为典型离子吸附型中、重稀土矿,硅酸盐岩基体。编号为BY-1、SS-1的两个样品采自白云鄂博稀土矿区,为典型的矿物晶格型轻稀土富集型矿石,BY-1为白云岩基体,SS-1为闪石基体。

### 1.2 仪器及工作条件

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司),高灵敏度CCD检测器,高盐雾化器,WinLab32 ICP操作软件,仪器工作条件见表1。

高纯氩气(质量分数>99.99%)。

表1 ICP-AES 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the ICP-AES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1300 W	进样速率	1.5 mL/min
冷却气流量	15 L/min	进样时间	25 s
辅助气流量	0.2 L/min	观察高度(垂直观测)	15 mm
雾化气压力	1.15 MPa	重复测量次数	3

### 1.3 标准溶液及主要试剂

稀土单元元素标准储备溶液均用高纯氧化物配

制,其浓度为1 g/L。标准工作溶液由储备溶液逐级稀释,稀土元素的标准溶液根据其性质及光谱干扰情况分为8组,元素组合和浓度见表2,均为10%王水介质。

表2 组合标准溶液中稀土元素的浓度

Table 2 Concentration of REEs in calibration standard solution

标准溶液编号	稀土元素	稀土元素浓度 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
STD1	La, Ce, Sm, Eu, Ho, Tm, Yb, Lu, Y, Sc	10
STD2	Tb, Pr, Nd, Gd, Dy, Er	10
STD3	La, Ce, Y	25
STD4	La, Ce, Y	50
STD5	La, Ce, Y	100
STD6	Pr, Nd	25
STD7	Pr, Nd	50
STD8	Pr, Nd	100

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸均为优级纯,过氧化钠、氢氧化钠均为分析纯。

二次去离子水(电阻率>18 M $\Omega\cdot\text{cm}$ )。

### 1.4 实验方法

每种前处理方法都带3个全流程空白,每个样品做3次平行实验。由于稀土元素的含量较高,所采用的ICP-AES分析仪器(Optima 8300,美国PerkinElmer公司最新型仪器)分辨率很高,故在样品前处理过程中未进行稀土与其他元素的分离实验。

方法一:盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)敞开酸溶。

称取试料0.1 g(精确至0.1 mg)于聚四氟乙烯坩埚中,试样粒径小于74  $\mu\text{m}$ ,几滴水湿润,加入3 mL盐酸和2 mL硝酸,于110 $^{\circ}\text{C}$ 加热2 h,取下坩埚盖,加入3 mL氢氟酸及1 mL高氯酸,在电热板上放置过夜。第二天从室温升至130 $^{\circ}\text{C}$ 加热2 h,取下坩埚盖,升温至210 $^{\circ}\text{C}$ ,待高氯酸冒尽,取下冷却,加入1.5 mL 50%的盐酸,加热溶解盐类后再加入0.5 mL 50%硝酸,移至10 mL比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,上机待测。

方法二:盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)敞开酸溶。

称取试料0.1 g(精确至0.1 mg)于聚四氟乙烯坩埚中,试样粒径小于74  $\mu\text{m}$ ,几滴水湿润,加入3 mL盐酸和2 mL硝酸,于110 $^{\circ}\text{C}$ 加热2 h。取下坩埚盖,加入3 mL氢氟酸、1 mL高氯酸和0.5 mL 50%硫酸,在电热板上放置过夜。第二天从室温升至

130℃加热2 h,取下坩埚盖,升温至210℃,待高氯酸冒尽,取下冷却,加入1.5 mL 50%盐酸加热溶解盐类后再加入0.5 mL 50%硝酸,移至10 mL比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,上机待测。

方法三:氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶。

称取试料0.025 g(精确至0.01 mg)于封闭溶解器的聚四氟乙烯内罐中,加入1 mL氢氟酸、0.5 mL硝酸,于烘箱中190℃保温48 h。冷却,取出聚四氟乙烯内罐于电热板上200℃蒸发至干。加入0.5 mL 50%硝酸蒸发至干,此步骤再重复一次。加入2.5 mL硝酸,于烘箱中150℃保温4 h,取出冷却,移至25 mL比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,上机待测。

方法四:氢氧化钠-过氧化钠碱熔融。

称取试料0.2 g(精确至0.1 mg)至刚玉坩埚中,试样粒径小于74 μm,3 g氢氧化钠打底,2 g过氧化钠平铺于试料之上,于马弗炉中低温升至高温熔矿(500℃左右,7~8 min),冷却后用100 mL 80℃的去离子水提取,慢速定量滤纸过滤,20 g/L氢氧化钠溶液洗涤沉淀物多次,沉淀与滤纸一同转入80℃的20 mL盐酸中,捣碎滤纸,定容至50 mL,干过滤至洁净塑料瓶中,取1 mL于10 mL比色管中,去离子水定容至10 mL,上机待测。

方法五:元素弱酸提取态。

称取试料1.000 g于250 mL离心杯中,加入40 mL配制好的0.11 mol/L醋酸,塞上瓶塞,在(22±5)℃下振荡提取16 h。在离心机3000 r/min情况下离心20 min,从固体滤渣中分离提取物,将上层液体移取至聚乙烯容器中,上机待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析线选择及仪器检出限

ICP-AES法分析谱线的选择要综合考虑元素的检出限、共存元素干扰、背景干扰和线性范围,对高含量元素主要考虑的因素是线性范围,对低含量元素还要考虑检出限和共存元素干扰等因素。15种稀土元素选择的分析线波长,见表3。仪器检出限以10%王水标化曲线溶液零点的12次测定值的3倍标准偏差所对应的浓度值给出,见表3。多数稀土元素的仪器检出限达到 $10^{-9}$ 。

### 2.2 稀土标准物质样品前处理方法综合评价

#### 2.2.1 四种样品前处理方法比较

稀土矿石标准物质GBW 07161和GBW 07188,经三种酸溶方法溶矿后,得到的样品溶液较清澈,没

有明显的不溶物残渣,各稀土元素具体的分析结果分别见表4和表5。

表3 稀土元素的分析谱线和仪器检出限

Table 3 Analytical spectral lines of REEs and detection limits of the instrument

稀土元素	分析波长 λ/nm	仪器检出限 /(ng·g <sup>-1</sup> )	稀土元素	分析波长 λ/nm	仪器检出限 /(ng·g <sup>-1</sup> )
La	408.672	3	Dy	353.170	2
Ce	418.659	16	Ho	345.600	10
Pr	422.293	15	Er	349.910	6
Nd	406.109	12	Tm	313.126	2
Sm	442.434	20	Yb	328.937	1
Eu	412.970	2	Lu	261.542	1
Gd	335.047	4	Y	360.073	9
Tb	350.917	6			

表4 四种溶样方法前处理GBW 07161样品的ICP-AES分析结果

Table 4 Analytical results of REEs in GBW 07161 with four sample pretreatment methods by ICP-AES

稀土元素	GBW 07161 w/(μg·g <sup>-1</sup> )				
	标准值	碱熔法	氢氟酸-硝酸 封闭压力酸溶法	五酸敞开 酸溶法	四酸敞开 酸溶法
La	2362±145	2283	2466	2375	2086
Ce	187.2±8.1	190.2	177.25	188.3	124.75
Pr	447±25	469.2	461.76	452.88	395.55
Nd	1595±86	1619	1570.5	1594	1411
Sm	284.6±25.9	270.5	295.55	290.95	309.9
Eu	64.77±3.62	62.11	66.17	68.49	57.78
Gd	225.6±26.0	225.7	233.2	231.85	164.1
Tb	34.60±2.21	31.67	38.83	41.3	31.36
Dy	183±17	173.4	182.8	196.05	158.75
Ho	35.70±4.01	-	-	-	-
Er	96.2±8.7	108.4	100.37	112	100.75
Tm	13.22±1.14	12.43	11.99	13.91	17.25
Yb	87.82±10.53	85.71	82.14	87.42	76
Lu	11.96±0.88	12.19	11.38	12.78	11.16
Y	976.38±47.24	919.9	960.4	987.4	860.05

从分析的数据来看,碱熔法、氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶和五酸敞开酸溶法均可达到理想的结果;但四酸敞开酸溶法测定结果偏低,这可能是由于消解过程中生成了难溶性氟化稀土物,赶酸过程中未完全分解,造成了测定结果偏低。元素Ho因为接近仪器检出限,且谱线受到其他元素(如Ti等)的干扰严重,测定结果不可靠,未给出分析结果。

#### 2.2.2 硫酸加入对分析结果的影响

从2.2.1节分析结果来看,对于离子吸附型稀土

样品,五酸敞开酸溶法和四酸敞开酸溶法分析测试的结果存在差异,二者的区别在于硫酸引入与否。通常由于硫酸沸点高,引入少量硫酸可提高赶酸温度。

表 5 四种溶样方法前处理 GBW 07188 样品的 ICP - AES 分析结果

Table 5 Analytical results of REEs in GBW 07188 with four sample pretreatment methods by ICP-AES

稀土元素	GBW 07188				
	标准值	碱熔法	氢氟酸 - 硝酸 封闭压力酸溶法	五酸敞开 酸溶法	四酸敞开 酸溶法
La	1961 ± 170	1867	1927	1813.5	1704
Ce	431.5 ± 32.6	405.3	371.15	340.4	309.77
Pr	736.7 ± 33.1	804.75	784.5	736.2	629.87
Nd	3429 ± 85	3255.5	3384.5	3349	3065
Sm	1724 ± 86	1540	1656	1670.5	1337
Eu	18.91 ± 1.47	18.77	20.19	20.12	18.46
Gd	2169 ± 86	2170	2352	2244	2027
Tb	467.6 ± 34	455.9	455.9	452.35	479.57
Dy	3223 ± 261	3099	3150	3072	2807
Ho	(558)	570.95	595.15	577.45	527.2
Er	1749 ± 87	1780.5	1807	1756	1706
Tm	271.4 ± 8.8	275.35	293.45	284.3	267.4
Yb	1844 ± 176	1690.5	1799	1778	1628
Lu	263.82 ± 17.59	230.1	240.15	231.1	217.4
Y	17007 ± 787	17265	18230	17290	15616

五酸(引入硫酸)与四酸(未引入硫酸)两种酸溶法的分析结果如图 1 所示。从图 1 可以看出四酸敞开法的测定结果与五酸敞开法相比偏低。通常情况下,酸溶法过程中为了使样品完全分解,特别是对于硅酸盐结构,会引入氢氟酸,但对于稀土样品,引入氢氟酸会易生成难溶性稀土氟化物,造成结果偏低。本实验中四酸敞开酸溶法的测定结果偏低,原因可能是消解过程中少量的稀土以难溶氟化物存在,并未进入溶液中。五酸敞开酸溶法的测定结果很好,分析原因,由于引入少量硫酸,硫酸的沸点(338℃)远高于高氯酸(203℃),有效地提高赶酸过程的温度,有利于难溶性氟化稀土物分解。这里只加入了很少量的硫酸,过多的硫酸可能会导致上机时雾化效率降低。对于离子吸附型稀土矿,五酸敞开酸溶法由于其操作简单,可在一定条件下代替操作复杂的碱熔法。

### 2.2.3 氢氟酸 - 硝酸封闭压力酸溶方法的适用性

酸溶法对于稀土样品有一定的局限性,由于引入氢氟酸,易生成难溶性稀土氟化物,但封闭压力酸溶法在高温、高压下长时间(48 h)溶样,能保证大多数难溶元素的完全分解,有利于样品及其生成的副

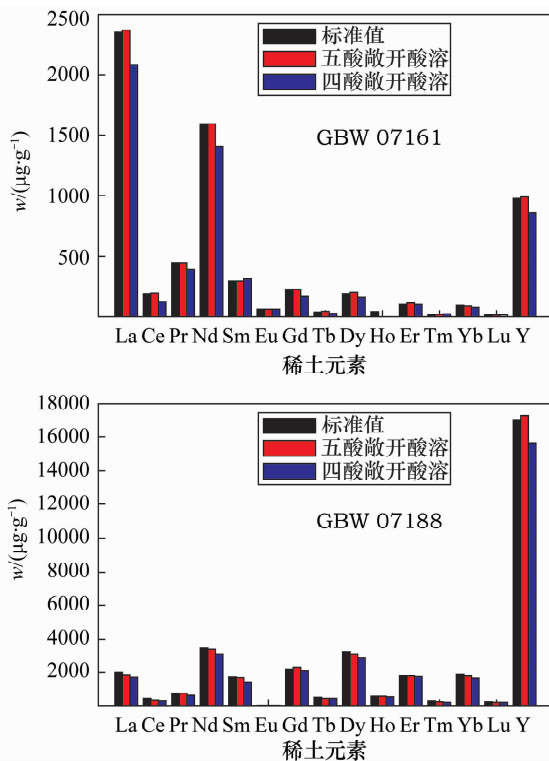


图 1 硫酸的引入前后稀土元素的 ICP - AES 分析结果

Fig. 1 Analytical results of REEs with the introduction and non-introduction of sulfuric acid to system by ICP-AES

产物全部分解,并且步骤中的二次复溶的过程可有效地破坏难溶性稀土氟化物。封闭压力酸溶过程中酸不挥发,而在系统内反复回流,很少量的酸即可完成样品分解,同时易挥发元素在密封条件下不会损失,对环境污染大大降低。

对离子吸附型稀土样品进行前处理时,封闭压力酸溶法也可在一定条件下代替传统操作复杂的碱熔法。但封闭压力酸溶的缺点是称样量少,易受到样品不均匀性影响,整个实验周期较长。

## 2.3 白云鄂博轻稀土矿石样品四种前处理方法的综合评价

### 2.3.1 四种样品前处理方法的比较

采用上述的四种不同的前处理方法对白云鄂博轻稀土矿石样品(BY - 1 和 SS - 1)进行溶样。三种酸溶方法溶矿后,样品溶液较清澈,但均有少量的不溶物残渣,具体的分析结果见表 6 和表 7。从分析的数据上看,四酸敞开酸溶、五酸敞开酸溶和封闭压力酸溶的测定结果均低于传统碱熔法的测试结果。Tb、Dy、Ho 和 Tm 这四个稀土元素,因为接近仪器检出限,且谱线受到其他元素的干扰,测定结果不可靠,均未给出。

表 6 四种溶样方法前处理样品 BY - 1 的稀土元素 ICP - AES分析结果

Table 6 Analytical results of REEs in BY-1 sample with four sample pretreatment methods by ICP-AES

稀土元素	BY - 1			
	碱熔法	氢氟酸 - 硝酸 封闭压力酸溶法	五酸敞开 酸溶法	四酸敞开 酸溶法
La	9501 ± 40	8000 ± 168	8749 ± 13	8057 ± 22
Ce	15513 ± 63	13773 ± 642	13623 ± 25	12943 ± 26
Pr	1218 ± 11	1173 ± 46	1150 ± 55	1116 ± 2
Nd	3712 ± 18	3089 ± 155	3079 ± 4	3224 ± 5
Sm	485.77 ± 3.6	488.2 ± 22.7	459 ± 0.9	403 ± 0.9
Eu	57.42 ± 0.22	53.76 ± 1.90	50.72 ± 0.22	48.52 ± 0.09
Gd	63.5 ± 4.97	79.59 ± 1.60	76.77 ± 0.31	69.82 ± 0.78
Tb	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-
Er	15.84 ± 2.67	14.83 ± 3.10	19.30 ± 0.44	13.7 ± 0.32
Tm	-	-	-	-
Yb	16.7 ± 0.27	6.18 ± 0.18	5.08 ± 0.05	3.51 ± 0.09
Lu	3.14 ± 0.45	2.28 ± 0.19	2.62 ± 0.04	2.39 ± 0.04
Y	131.2 ± 0.71	127.4 ± 3.49	113.8 ± 1.42	116.1 ± 0.93
Sc	63.06 ± 0.40	55.33 ± 1.61	53.18 ± 0.51	53.13 ± 0.19

注：“-”表示未给出分析结果；分析结果以“平均值 ± 标准偏差”的形式给出，下表同。

表 7 四种溶样方法前处理样品 SS - 1 的稀土元素 ICP - AES分析结果

Table 7 Analytical results of REEs in SS-1 samples with four sample pretreatment methods by ICP-AES

稀土元素	样品 SS - 1			
	碱熔法	氢氟酸 - 硝酸 封闭压力酸溶法	五酸敞开 酸溶法	四酸敞开 酸溶法
La	5471 ± 45	4958 ± 59	4589 ± 76	4187 ± 35
Ce	12870 ± 118	11033 ± 127	11817 ± 188	9902 ± 92
Pr	1411 ± 17	1227.4 ± 10	1203 ± 12	1185 ± 11
Nd	5639 ± 44	4498 ± 40	4889 ± 79	4771 ± 42
Sm	758 ± 6	628.6 ± 10.5	631 ± 9.5	614.8 ± 6.15
Eu	78.36 ± 0.41	72.30 ± 0.49	72.97 ± 1.14	60.42 ± 0.50
Gd	88.39 ± 9.62	114.6 ± 0.86	107.7 ± 1.53	62.1 ± 1.05
Tb	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-
Er	35.91 ± 4.99	28.65 ± 1.43	32.97 ± 0.64	20.15 ± 0.11
Tm	-	-	-	-
Yb	8.20 ± 0.29	8.45 ± 0.03	7.35 ± 0.14	5.65 ± 0.02
Lu	7.05 ± 2.88	7.16 ± 0.18	6.16 ± 0.17	4.76 ± 0.02
Y	151.07 ± 1.38	134.37 ± 1.14	128.87 ± 1.73	117.7 ± 0.30
Sc	122.7 ± 0.78	110.87 ± 0.95	94.97 ± 2.09	97.61 ± 0.60

### 2.3.2 四种样品前处理方法的评价

从 2.3.1 节分析结果来看,对于矿物晶格型稀土矿样品,四酸敞开酸溶、五酸敞开酸溶和封闭压力酸溶的测定结果均低于传统碱熔法的测试结果,其中四酸敞开酸溶法的测定结果最低,封闭压力酸溶和五酸敞开酸溶的测定结果相差不大。考虑到碱熔法为国家标准方法,方法的可靠性已经确认,其结果应最接近真实值。四酸敞开酸溶法、五酸敞开酸溶法和封闭压力酸溶法的结果均偏低,分析原因可能是由于白云鄂博稀土矿本身特有的矿物结构(氟碳酸铈镧结构)所致,该结构难于用简单的酸溶法打开。对于白云鄂博稀土矿石样品,由于三种酸溶法的测定结果都偏低太多,不适合采用,最合适的溶矿方法为碱熔法。

### 3 矿物赋存形态对样品前处理方法的选择

为了进一步探究矿物赋存形态对样品中稀土测定的影响,进行了元素弱酸提取态提取实验,弱酸提取态通常是指被较弱的静电吸附而附着在表面的可被离子交换释放的元素以及被碳酸盐吸附的元素。实验操作步骤见 1.4 节的方法五,分析结果见表 8。

从数据结果来看,对于标准物质 GBW 07161 和 GBW 07188,稀土的弱酸提取态(离子交换态和碳酸盐结合态)分别占稀土总量的约 99%、55%。据标准物质证书描述,这两个标准物质的候选物分别采自我国南方的江西省龙南县和广东省寨背顶稀土矿区,是典型的中、重稀土富集型,结合弱酸提取态的数据,标准物质 GBW 07161 为离子吸附型稀土矿,稀土呈离子状态被吸附于某些矿物的表面或颗粒间;标准物质 GBW 07188 的弱酸提取态占稀土总量的 55%,结合标准物质中钇的含量很高,其可能为离子吸附型稀土矿与钇丰度高的稀土矿石的均匀混合物。

对于白云鄂博稀土矿样品 SS - 1 和 BY - 1,弱酸提取态所占比例与标准物质 GBW 07161 和 GBW 07188 完全不同,分别仅占总量的 0.8%、0.1%,结合白云鄂博稀土矿区背景及文献[21 - 24]可知稀土是以离子化合物形式赋存于矿物晶格中或以类质同象置换的形式存在于矿物中。白云鄂博稀土矿以氟碳酸铈镧和独居石为主,通常对于这两类矿物结构很难用普通的酸溶消解方法完全打开,这也是造成酸溶处理的分析结果偏低的主要原因。在前处理这类样品时酸溶法是不适合的。

离子吸附型稀土矿,稀土以简单的静电吸附赋存,对于这类样品无论是酸溶法还是碱熔法,很容易将稀土溶出,酸溶法由于引入了氢氟酸,过程中易生成难溶性稀土氟化物,通过加入少量的硫酸提高赶酸时的温度,使得采用改进的五酸敞开酸溶法处理得到了理想的结果。

表 8 四个样品稀土元素弱酸提取态的 ICP-AES 分析结果  
Table 8 Analytical results of the weak acid extraction of REEs in four different samples by ICP-AES

稀土元素	$w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					
	GBW 07161			GBW 07188		
	提取态	标准值	提取态所占比例 /%	提取态	标准值	提取态所占比例 /%
La	2309	2361.98	97.8	1242.33	1961.21	63.3
Ce	63.67	187.24	34	82.47	431.47	19.1
Pr	407.9	446.96	91.3	359.13	736.65	48.8
Nd	1566.67	1594.58	98.2	1445.67	3429.2	42.2
Sm	278.07	284.59	97.7	588.43	1724.8	34.1
Eu	65.58	64.77	101.3	0.17	18.91	0.9
Gd	212.4	225.58	94.2	878.83	2169	40.5
Tb	34.97	34.6	101.1	215.03	467.61	46
Dy	170.73	182.97	93.3	1357.67	3223.81	42.1
Ho	35.24	35.71	98.7	308.17	558.72	55.2
Er	103.17	96.2	107.2	1035.33	1749	59.2
Tm	14.26	13.22	107.9	174.23	271.44	64.2
Tb	82.34	87.82	93.8	1171.33	1844.22	63.5
Lu	11.55	11.96	96.6	161.53	263.82	61.2
Y	952.3	976.38	97.5	10796.67	17007.84	63.5
总和	6307.85	6604.55	95.5	19817.01	35857.7	55.3

稀土元素	样品 SS-1			样品 BY-1		
	提取态	碱熔值	提取态所占比例 /%	提取态	碱熔值	提取态所占比例 /%
	La	54.65	9501	0.6	11.64	5471
Ce	117.47	15513	0.8	13.04	12870	0.1
Pr	11.32	1218	0.9	5.07	1411	0.4
Nd	31.72	3712	0.9	6.36	5639	0.1
Sm	10.09	485.77	2.1	1.18	758	0.2
Eu	1.76	57.42	3.1	0.29	78.36	0.4
Gd	7.26	63.5	11.4	3.34	88.39	3.8
Tb	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-
Er	0.6	15.84	3.8	0.05	35.91	0.1
Tm	-	-	-	-	-	-
Tb	0.61	16.7	3.6	0.16	8.2	2
Lu	0.03	3.14	0.9	0.04	7.05	0.6
Y	10.64	131.2	8.1	0.89	151.07	0.6
总和	244.82	30780.63	0.8	32.27	26640.68	0.1

注:“-”表示低于仪器检出限。

## 4 结语

四种不同的前处理方法消解两类不同的稀土矿石样品,对于中国南方离子吸附型稀土矿,稀土以简单的离子吸附形式赋存,稀土易于溶出,传统的四酸敞开酸溶法,在处理过程中易生成难溶性稀土氟化物,造成结果偏低,加入少量的硫酸后,能有效地提高赶酸时的温度,利于难溶性稀土氟化物完全打开。封闭压力酸溶法在高温、高压下长时间溶样,能保证大多数难溶元素的完全分解,步骤中的二次复溶的过程可有效地破坏难溶性稀土氟化物,可达到满意的结果。故在处理离子吸附型稀土样品时,改进后的五酸敞开酸溶法和密闭酸溶法可一定条件下代替传统的碱熔法。

对于白云鄂博轻稀土矿,稀土以离子化合物形式或以类质同象置换形式赋存于矿物晶格中。五酸敞开酸溶法和封闭压力酸溶法结果均偏低,可能是由于普通的酸溶法较难打开矿物本身牢固的结构,故目前对于矿物晶格型稀土矿石,最合适的前处理方法是碱熔法。

对于地质样品分析来说,样品的前处理方法是保证分析结果准确、精密度高的关键步骤,它的选择不仅与待测元素的种类、含量有关,更与样品的矿物结构和赋存状态有关,对于易于打开的矿物结构可采用操作简单的酸溶法,对于难于打开的矿物结构应选用更强的酸溶法或碱熔法。

## 5 参考文献

- [1] 费浩,王树安,黄进初,张弘澍. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡青铜中镉镍铈[J]. 冶金分析, 2009,29(5): 56-58.
- [2] 富玉,刘金霞,王彦芬,黄志荣. 无滤共沉淀富集-等离子体原子发射光谱法测定痕量稀土元素[J]. 分析实验室,2007,26(3): 91-94.
- [3] Navarro M S, Ulbrich H H, Andrade S, Janasi V A. Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: Tests with reference materials and granitic rocks [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344(3): 40-45.
- [4] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 140-144.
- [5] Beata Z, Katarzyna P, Barbara F, Marzena P, Andrzej K, Rafal S. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(12): 2373-

- 2390.
- [6] Premadas A. Cation exchange chromatographic group separation and ICP-AES determination of rare earth elements and yttrium in refractory minerals zircon, ilmenite, rutile, columbite-tantalite, garnet, and sillimanite [J]. *Atomic Spectroscopy*, 2003, 24(4): 149-158.
- [7] Serpil Y K, Eftade O G, Aysun D, Semra G T. Determination of major and rare earth elements in bastnasite ores by ICP-AES [J]. *Analytical Letters*, 2004, 37(13): 2701-2709.
- [8] 刘文华, 刘鹏宇. 稀土元素分析[J]. 分析试验室, 2002, 21(3): 89-108.
- [9] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品 54 种组分[J]. 岩矿测试, 2011, 30(1): 75-78.
- [10] 张杰, 于永丽, 戚淑芳, 于媛君. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定轻稀土元素[J]. 冶金分析, 2009, 29(4): 20-23.
- [11] 陈道华, 张欣. 等离子体发射光谱法直接测定海洋沉积物中的微量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 61-63.
- [12] Borai E H, Eid M A, Aly H F. Determination of REEs distribution in monazite and xenotime minerals by ion chromatography and ICP-AES [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372(7): 537-541.
- [13] 张保科, 温宏利, 王蕾, 马生凤, 巩爱华. 封闭压力酸溶-盐酸提取-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中的多元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 737-744.
- [14] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 孙德忠, 王淑贤, 李松. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价[J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.
- [15] Marina T, Ian J, Kym E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1992, 95(5): 35-62.
- [16] 田晓任, 张宏志. ICP-AES 法同时测定岩石、矿物、土壤等样品中十五种稀土元素的方法研究[J]. 光谱实验室, 1996, 13(5): 57-63.
- [17] GB/T 17417.1~17417.2—2010, 稀土矿石化学分析方法; 第1部分: 稀土分量测定[S].
- [18] Fedyunina N N, Seregina I F, Bolshov M A, Okina O I, Lyapunov S M. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 713(11): 97-102.
- [19] Frederico G P, Rainério E J, Tatiana D S. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICPMS: A critical review [J]. *Analytical Letters*, 2012, 45(12): 1537-1556.
- [20] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第三分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 446-483.
- [21] 高海洲. 白云鄂博矿区稀土稀有矿产资源综合评述(一)[J]. 包钢科技, 2009, 35(5): 1-6.
- [22] 曹荣龙, 朱寿华, 王俊文. 白云鄂博铁——稀土矿床的物质来源和成因理论问题[J]. 中国科学, 1994, 24(12): 1298-1307.
- [23] 罗明标, 杨枝, 郭国林, 李伯平, 刘峰, 刘维. 白云鄂博铁矿石中稀土的赋存状态研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(11): 57-61.
- [24] 张培善, 陶克捷. 中国稀土矿主要矿物学特征[J]. 中国稀土学报, 1989, 3(3): 1-6.

# Determination of 15 Rare Earth Elements in Rare Earth Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: A Comparison of Four Different Pretreatment Methods

WU Shi-tou<sup>1,2</sup>, WANG Ya-ping<sup>1\*</sup>, SUN De-zhong<sup>1</sup>, WEN Hong-li<sup>1</sup>, XU Chun-xue<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. National Research Centre for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Rare earth elements (REEs) in ore have many different forms, mainly ion adsorption and mineral lattice types. The occurrence state of rare earth elements has a great impact on accurate analysis. In this study, the effects of different pretreatment methods in REEs analysis are discussed from the perspective of REEs occurrence states in ore. Four pretreatment methods including HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> under normal pressure (the open acid digestion), HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under normal pressure (the open acid digestion, adding sulfuric acid), HF-HNO<sub>3</sub> in confining pressure (the pressurized acid digestion) as well as NaOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alkali fusion were conducted for REEs ores. 15 rare earth elements were determined by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The results of the open HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> acid digestion for the two National Standard Substances (GBW 07161, GBW 07188) which are ion adsorption-type rare earth ores, are significantly lower, mostly 10% – 20% lower than certified values. Meanwhile, the results from the pressurized acid digestion, the open HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid digestion and alkaline fusion are in agreement with certified values. For the two Baiyun Ebo REEs ore samples (SS-1 and BY-1) which are mineral lattice-type, results from all three acid digestions are lower than those from alkaline fusion. The results of the open HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> acid digestion are the lowest, approximately 20% lower than those from alkaline fusion, and results of the open HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid digestion and the pressurized acid digestion essentially are as low as approximately 5% – 15%. In summary, for ion adsorption-type rare earth ores, the the open HCl-HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid digestion and pressurized acid digestion could replace the traditional alkaline fusion, while for mineral lattice-type rare earth ores, the most suitable pretreatment method is still alkaline fusion.

**Key words:** ion adsorption-type rare earth ore; mineral lattice-type rare earth ore; rare earth elements; acid digestion; alkali fusion; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry