

曾江萍, 王家松, 朱悦, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中 15 种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 789-797.

ZENG Jiangping, WANG Jiasong, ZHU Yue, et al. Determination of 15 Rare Earth Elements in Uranium Ore by Open Acid Dissolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 789-797.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202112070197】

# 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中 15 种稀土元素

曾江萍<sup>1,2,3</sup>, 王家松<sup>1,2</sup>, 朱悦<sup>4</sup>, 张楠<sup>1,3\*</sup>, 王娜<sup>1,2</sup>, 吴良英<sup>1</sup>, 魏双<sup>1</sup>

1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;
2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170;
3. 中国地质调查局海岸带地质环境重点实验室, 天津 300170;
4. 天津市地质矿产测试中心, 天津 300191)

**摘要:** 研究铀矿石中的稀土元素特征可以判断其成矿流体物质来源、成岩构造环境和物化条件等, 因此准确测定铀矿石中稀土元素的含量显得尤为重要。目前测定稀土元素主要采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 样品处理多采用封闭酸溶法, 而敞开酸溶法应用不多, 主要原因是敞开酸溶时常加入高氯酸, 溶样温度难以将稀土氟化物完全分解而造成测定结果偏低, 但在溶样过程中引入硫酸, 利用硫酸的高沸点则能完全分解稀土氟化物。基于此原理, 本文采用硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸四酸体系对铀矿石样品进行敞开酸溶, 采用在线加入铈内标的方式, 建立了 ICP-MS 法测定铀矿石中 15 种稀土元素的方法。结果表明: 溶样时加入硫酸能完全溶解铀矿石样品, 溶液澄清, 15 种稀土元素的相对标准偏差(RSD)在 0.54%~5.98%之间, 回收率在 96.0%~106.0%之间。将本方法应用于分析岩石国家标准物质(GBW07103、GBW07104、GBW07122), 其测定值与标准值一致, 相对误差在-8.33%~7.24%之间, 表明本方法测定稀土元素是可行的。

**关键词:** 铀矿石; 稀土元素; 硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸敞开酸溶; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

- (1) 敞开酸溶法是一种简单、快速的方法, 用硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸溶解铀矿石样品, 使用电感耦合等离子体质谱法可同时测定其中 15 种稀土元素。
- (2) 溶样时加入硫酸, 利用硫酸的高沸点解决了稀土元素溶样不彻底的问题。
- (3) 稀土元素测定结果较为满意, 适合大批量样品的同时测定, 与封闭酸溶法相比更具时间优势。

中图分类号: O657.31 文献标识码: B

稀土元素之间的地球化学性质极其相似并且十分稳定, 在各种地质作用过程中, 不易受到热液作用、变质作用和风化作用的影响, 其分布特征包含并

保存着地质体成因、演化等多方面的信息, 因此能够判断成岩的物源、沉积环境和构造背景等<sup>[1-3]</sup>。铀资源是中国重要的战略资源和能源矿产, 研究铀

收稿日期: 2021-12-07; 修回日期: 2022-02-17; 接受日期: 2022-03-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(中国地质调查局天津地质调查中心)”(DD20190472); 中国地质调查局地质调查项目“国家地质大数据汇聚与管理(中国地质调查局天津地质调查中心)”(DD20190382)

第一作者: 曾江萍, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: zengjiangping@163.com。

通信作者: 张楠, 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: nan5460@126.com。

矿中稀土元素的不同分配,利用稀土元素的分馏作用可追踪和探讨铀地质体的形成和发展,如铀矿的成因、形成方式、分异演化等<sup>[4-7]</sup>。通过 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值可以反映轻重稀土元素间的分异情况, $\delta\text{Ce}$ 和 $\delta\text{Eu}$ 异常可用于推断成矿物质的聚集环境,可见不同的铀矿石稀土元素配分模式显示了不同的铀矿成矿作用<sup>[8]</sup>。因此,准确测定铀矿中的稀土元素含量显得尤为重要。

稀土元素的测试内容可分为总量和分量的测定。总量测定的方法包括容量法<sup>[9-10]</sup>、重量法<sup>[11-12]</sup>和分光光度法<sup>[13]</sup>等,这些方法的分离富集过程时间较长且操作繁琐;分量测定的方法包括原子吸收光谱法<sup>[14]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[15-17]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[18-20]</sup>和X射线荧光光谱法(XRF)<sup>[21-23]</sup>等,除原子吸收光谱法是测定单一稀土含量外,其他方法均可同时测定多种稀土元素。目前,稀土元素的测定方法以ICP-MS为主,该方法不仅能同时快速测定多种元素,而且适合基体复杂的样品分析,具有检出限低、精密度高、消除干扰能力强等优势。前处理方法通常有碱熔和酸溶,现已有很多文献<sup>[24-28]</sup>对矿石中的稀土元素进行了研究,多数采用封闭酸溶法。如王琳琳等<sup>[26]</sup>采用稀王水-硝酸-氢氟酸高压密闭溶样,测定了辉钼矿中15种稀土元素含量,相对标准偏差(RSD)为2.1%~6.7%;戴雪峰等<sup>[27]</sup>加入硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸溶解铜铅锌矿石样品,在封闭消解杯中处理后,再加硫酸冒烟,盐酸提取,稀释后用ICP-MS法测定稀土元素,RSD为1.2%~7.6%。目前,采用敞开酸溶法测定稀土元素的文献较少,主要是因为该方法中使用的高氯酸冒烟,温度较低,对部分样品存在分解不完全的情况。但当加入硫酸冒烟,不仅可以提升溶样温度,而且可以完全分解某些矿石。如李丽君等<sup>[28]</sup>采用硝酸-氢氟酸-硫酸体系敞开酸溶消解样品、王水提取,建立了测定高岭土中15种稀土元素的分析方法,RSD为0.7%~5.9%。此外,已有研究铀矿床稀土元素地球化学特征的文獻<sup>[8,29-30]</sup>提及的稀土元素测定采用的均是封闭酸溶法,但关于敞开酸溶测定铀矿石中稀土元素尚未见文献报道。

基于此现状,本文建立了敞开酸溶ICP-MS法测定铀矿石中稀土元素的分析方法。即采用硝酸-氢氟酸-高氯酸溶样,加入硫酸以提高溶样温度,用王水溶液提取,稀释后用ICP-MS测定,采用在线加入铈作内标补偿基体效应和信号漂移,建立了一种快速、有效地测定铀矿石中稀土元素的检测技术。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(X-Series II型,美国ThermoFisher公司)。仪器主要工作条件为:射频功率1350W,扫描方式为跳峰,采样锥孔径1.0mm,截取锥孔径0.8mm,冷却气流速15.4L/min,辅助气流速0.8L/min,雾化气流速0.86L/min,数据采集时间36s。以10ng/mL的<sup>7</sup>Li、<sup>59</sup>Co、<sup>115</sup>In、<sup>238</sup>U混合标准溶液进行仪器条件最佳化选择。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

稀土元素国家液体标准样品GSB 04-1789-2004( $\rho = 100\mu\text{g}/\text{mL}$ );铈内标标准溶液浓度为10ng/mL,介质为2%硝酸;调谐液浓度为10ng/mL,介质为2%硝酸,包含Li、Co、In、U等代表性元素。

硝酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸,均为优级纯。

实验用水为去离子水,电阻率在 $18.0\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

### 1.3 实验样品

铀矿石国家一级标准物质GBW04102、GBW04103、GBW04104、GBW04108:均由核工业北京化工冶金研究院制备,候选物来自中国华南地区不同地质背景或矿化区采集的样品,包含了一定梯度范围的稀土元素含量(La含量在8.36~40.81 $\mu\text{g}/\text{g}$ )。

岩石国家一级标准物质GBW07103、GBW07104、GBW07122:均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所制备。

铀矿石标准物质用于方法精密度实验、方法比对及验证方法的正确性;岩石标准物质用于方法准确度实验。

### 1.4 实验方法

碱熔法能有效地分解样品,但会引入大量盐类影响测定,并且易造成空白值偏高;封闭酸溶法溶解样品能力较强,用酸量小,但溶样时间较长且成本较高;敞开酸溶法操作简单,但用酸量较大。为了缩短溶样时间且能同时测定大批量样品,选择敞开酸溶的方法更为适合。本文对比了以下两种敞开酸溶方法。

(1)方法一:硝酸-氢氟酸-高氯酸敞开酸溶

称取 $0.10\pm 0.0200\text{g}$ 样品于聚四氟乙烯烧杯中,用少量去离子水润湿,依次加入5mL氢氟酸、10mL硝酸、1mL高氯酸,于电热板上 $120^\circ\text{C}$ 加热2h,将温度升至 $180^\circ\text{C}$ 继续加热,待高氯酸烟冒尽,加入5mL 50%的王水提取,待盐类溶解后取下,冷却,用水定



表2 同位素及质谱干扰

Table 2 Isotope and mass spectrum interference

| 分析元素 | 同位素 | 质谱干扰基团                                  | 分析元素 | 同位素 | 质谱干扰基团 |
|------|-----|---|------|-----|--------|
| La   | 139 | -                                       | Dy   | 163 | -      |
| Ce   | 140 | -                                       | Ho   | 165 | -      |
| Pr   | 141 | -                                       | Er   | 166 | -      |
| Nd   | 146 | <sup>130</sup> BaO                      | Tm   | 169 | -      |
| Sm   | 147 | -                                       | Yb   | 172 | -      |
| Eu   | 153 | <sup>137</sup> BaO                      | Lu   | 175 | -      |
| Gd   | 157 | <sup>140</sup> CeOH, <sup>141</sup> PrO | Y    | 89  | -      |
| Tb   | 159 | <sup>143</sup> NdO                      |      |     |        |

注：表中“-”表示不存在质谱干扰。

### 2.3 方法检出限

按照本方法制备12份全流程空白溶液,以测定结果标准偏差的3倍所对应的浓度值作为方法的检出限,稀土元素的检出限为0.002~0.033 μg/g。本文方法与已报道的碱熔法、酸溶法的检出限对比如图1所示。郭振华等<sup>[35]</sup>采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸五酸溶样测定了磷矿石中的稀土元素,对比该分析方法检出限,除La和Er外其余元素的检出限相差不大,造成La和Er相差较大的原因可能是测定过程中仪器间的信噪比不同造成的;再对比碱熔法<sup>[36]</sup>,大多数稀土元素酸溶法的检出限明显低于碱熔法,因为碱熔法引入的盐类较多,造成某些稀土元素的空白较高,可见酸溶法具有更优的检出限。

表3 岩石标准物质中稀土元素含量测定

Table 3 Determination of rare earth elements in rock reference materials

| 稀土元素 | GBW07103(n=4) |                |             | GBW07104(n=4) |                |             | GBW07122(n=4) |                |             |
|------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
|      | 标准值<br>(μg/g) | 测定均值<br>(μg/g) | 相对误差<br>(%) | 标准值<br>(μg/g) | 测定均值<br>(μg/g) | 相对误差<br>(%) | 标准值<br>(μg/g) | 测定均值<br>(μg/g) | 相对误差<br>(%) |
| La   | 54±4          | 55.82          | 3.37        | 22±2          | 21.92          | -0.36       | 2.9±0.4       | 3.11           | 7.24        |
| Ce   | 108±7         | 111.4          | 3.15        | 40±3          | 41.70          | 4.25        | 7.8±1.0       | 8.02           | 2.82        |
| Pr   | 12.7±0.8      | 13.12          | 3.31        | 4.9±0.4       | 4.92           | 0.41        | 1.25±0.15     | 1.31           | 4.80        |
| Nd   | 47±4          | 48.01          | 2.15        | 19±2          | 19.30          | 1.58        | 6.5±1.4       | 6.74           | 3.69        |
| Sm   | 9.7±0.8       | 10.16          | 4.74        | 3.4±0.2       | 3.44           | 1.18        | 2.1±0.2       | 2.21           | 5.24        |
| Eu   | 0.85±0.07     | 0.87           | 2.35        | 1.02±0.05     | 1.08           | 5.88        | 0.91±0.15     | 0.87           | -4.40       |
| Gd   | 9.30±0.7      | 9.19           | -1.18       | 2.70±0.4      | 2.66           | -1.48       | 2.8±0.3       | 2.72           | -2.86       |
| Tb   | 1.65±0.09     | 1.66           | 0.61        | 0.41±0.05     | 0.39           | -4.88       | 0.57±0.08     | 0.56           | -1.75       |
| Dy   | 10.2±0.4      | 10.05          | -1.47       | 1.85±0.17     | 1.79           | -3.24       | 3.5±0.5       | 3.64           | 4.00        |
| Ho   | 2.05±0.17     | 2.08           | 1.46        | 0.34±0.03     | 0.32           | -5.88       | 0.85±0.14     | 0.84           | -1.18       |
| Er   | 6.5±0.3       | 6.53           | 0.46        | 0.85±0.13     | 0.87           | 2.35        | 2.3±0.4       | 2.41           | 4.78        |
| Tm   | 1.06±0.09     | 1.09           | 2.83        | 0.15±0.05     | 0.14           | -6.67       | 0.37±0.10     | 0.39           | 5.41        |
| Yb   | 7.4±0.5       | 7.45           | 0.68        | 0.89±0.13     | 0.85           | -4.49       | 2.4±0.4       | 2.45           | 2.08        |
| Lu   | 1.15±0.09     | 1.17           | 1.74        | 0.12±0.03     | 0.11           | -8.33       | 0.39±0.06     | 0.38           | -2.56       |
| Y    | 62±5          | 61.06          | -1.52       | 9.3±1.2       | 9.12           | -1.94       | 20±3          | 20.33          | 1.65        |

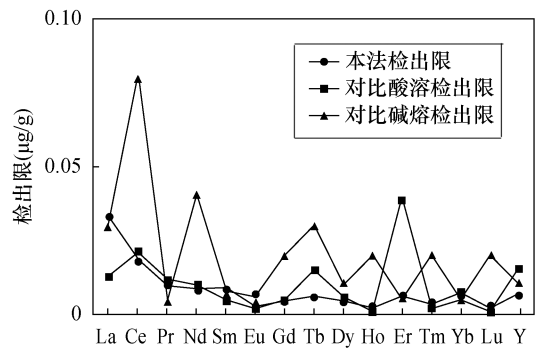


图1 方法检出限

Fig. 1 Detection limits of the method

### 2.4 方法准确度和精密度

由于铈矿石标准物质中没有提供稀土元素的标准值,实验过程中用岩石标准物质GBW07103、GBW07104、GBW07122进行方法的验证,测定结果见表3。可以看出,岩石标准物质稀土元素的测定值与标准值接近,相对误差在-8.33%~7.24%之间,结果满足DZ/T 0130—2006规范中的分析技术要求,表明本文的实验方法能够用于测定稀土元素。

选择铈矿石国家一级标准物质GBW04102、GBW04103、GBW04104、GBW04108分别进行12次平行测定,计算各稀土元素的相对标准偏差(RSD)在0.54%~5.98%之间,结果满足DZ/T 0130—2006规范中的分析技术要求,说明采用本文方法分析的准确性较高。

球粒陨石标准化的铀矿石稀土曲线见图2,从图中可以看出稀土曲线平滑,符合铀矿石稀土元素分配的一般特征,说明本文方法测定稀土元素可靠,从而可以根据稀土曲线形态判定矿床与铀矿石之间的关系。

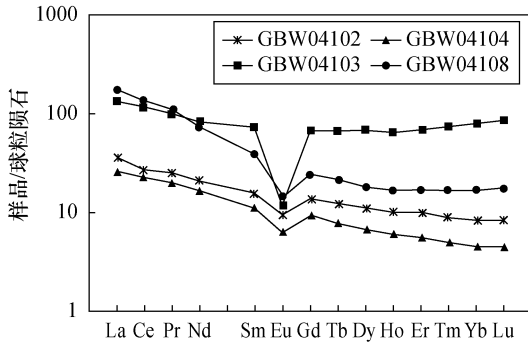


图2 球粒陨石标准化的铀矿石稀土元素配分曲线  
Fig. 2 Chondrite-normalized average REE distribution curves of uranium ore

另外,通过加标回收试验来验证方法的正确性。表4测定结果显示,铀矿石标准物质 GBW04108 中15种稀土元素的加标回收率为96.0%~106.0%,表明本文方法稳定、准确。

表4 标准物质 GBW04108 加标回收试验  
Table 4 Recovery tests of reference material GBW04108

| 稀土元素 | 原始值 (μg/g) | 加入量 (μg/g) | 加标后测定值 (μg/g) | 回收率 (%) |
|------|------------|------------|---------------|---------|
| La   | 40.96      | 40.00      | 82.23         | 103.2   |
| Ce   | 81.83      | 100.0      | 183.21        | 101.4   |
| Pr   | 10.09      | 10.00      | 19.98         | 98.9    |
| Nd   | 34.53      | 50.00      | 84.56         | 100.1   |
| Sm   | 6.00       | 5.00       | 11.12         | 102.4   |
| Eu   | 0.84       | 1.00       | 1.82          | 98.0    |
| Gd   | 5.13       | 5.00       | 10.04         | 98.2    |
| Tb   | 0.83       | 1.00       | 1.79          | 96.0    |
| Dy   | 4.62       | 5.00       | 9.73          | 102.2   |
| Ho   | 0.93       | 1.00       | 1.98          | 105.0   |
| Er   | 2.82       | 5.00       | 7.69          | 97.4    |
| Tm   | 0.43       | 0.50       | 0.96          | 106.0   |
| Yb   | 2.88       | 2.00       | 4.95          | 103.5   |
| Lu   | 0.45       | 0.50       | 0.96          | 102.0   |
| Y    | 25.01      | 20.00      | 44.46         | 97.3    |

### 2.5 不同溶样方法比对

封闭酸溶法是传统的分析稀土元素的前处理方法,将方法二与封闭酸溶法进行比对,选择

GBW04103 和 GBW04104 进行试验,表5结果表明两种方法的测定值均很接近,说明采用方法二测定铀矿石中稀土元素是可靠的。

表5 不同溶样方法比对实验结果  
Table 5 Comparison of analytical results with different sample pretreatment methods

| 稀土元素 | GBW04103       |                  | GBW04104       |                  |
|------|----------------|------------------|----------------|------------------|
|      | 本文方法测定值 (μg/g) | 高压密闭酸溶测定值 (μg/g) | 本文方法测定值 (μg/g) | 高压密闭酸溶测定值 (μg/g) |
| La   | 31.30          | 31.52            | 6.11           | 6.18             |
| Ce   | 69.87          | 69.97            | 13.88          | 13.96            |
| Pr   | 9.19           | 9.18             | 1.89           | 1.85             |
| Nd   | 37.44          | 37.35            | 7.65           | 7.57             |
| Sm   | 11.11          | 11.19            | 1.73           | 1.69             |
| Eu   | 0.67           | 0.68             | 0.36           | 0.35             |
| Gd   | 13.71          | 13.66            | 1.89           | 1.84             |
| Tb   | 2.51           | 2.49             | 0.29           | 0.30             |
| Dy   | 16.88          | 16.96            | 1.65           | 1.62             |
| Ho   | 3.65           | 3.69             | 0.34           | 0.35             |
| Er   | 11.42          | 11.33            | 0.91           | 0.89             |
| Tm   | 1.94           | 1.98             | 0.13           | 0.12             |
| Yb   | 13.65          | 13.81            | 0.77           | 0.75             |
| Lu   | 2.22           | 2.21             | 0.11           | 0.11             |
| Y    | 107.2          | 108.8            | 10.41          | 10.35            |

### 3 结论

本文建立了硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸混合酸体系溶解铀矿石样品,ICP-MS测定15种稀土元素的方法,与硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸法相比,由于在溶样过程中加入硫酸能有效地提升溶解温度,利于将难溶性的稀土氟化物完全分解,解决了仅加入高氯酸冒烟时造成稀土元素偏低的问题,实现了敞开酸溶法测定稀土元素的可能。通过方法比对及加标回收实验对方法进行验证,本文方法能保证分析结果的准确性。

在测定过程中选择适宜的同位素并进行干扰校正,通过在线加入铈内标,弥补了基体抑制效应和校正了灵敏度漂移。从岩石国家标准物质的结果来看,本文方法具有较理想的检出限水平和精密度,适合推广用于大批量铀矿石中稀土元素的同时测定。

### 4 参考文献

[1] 余超. 辽北清原地区英云闪长岩年代学、地球化学特征及其地质意义[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(1): 18-29.

- Yu C. Geochronological and geochemical characteristics of the tonalite and its geological implication in the Qinyuan area, northern Liaoning Province [J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(1): 18-29.
- [2] 马风华, 张勇, 潘进礼, 等. 六盘山盆地白垩系马东山组泥页岩稀土元素地球化学特征及地质意义 [J]. 地质论评, 2021, 67(1): 209-217.
- Ma F H, Zhang Y, Pan J L, et al. Geochemical characteristics of rare earth element and their geological significance of mud-shale in Cretaceous Madongshan Formation, Liupanshan Basin [J]. Geological Review, 2021, 67(1): 209-217.
- [3] 吴兴源, 刘晓阳, 周佐民, 等. 卢旺达 Gatumba 地区花岗伟晶岩的地质、地球化学特征及其成因研究综述 [J]. 地质调查与研究, 2020, 43(1): 42-54.
- Wu X Y, Liu X Y, Zhou Z M, et al. Overview on geological, geochemical features and genesis of the granitic pegmatites in Gatumba area, Rwanda [J]. Geological Survey and Research, 2020, 43(1): 42-54.
- [4] 郑玉文, 陈友良, 常丹, 等. 若尔盖铀矿田 510-1 铀矿床稀土元素地球化学特征 [J]. 四川冶金, 2019, 41(6): 13-18.
- Zheng Y W, Chen Y L, Chang D, et al. REE geochemical characteristics of the 510-1 uranium deposit in the Zoige uranium orefield [J]. Sichuan Metallurgy, 2019, 41(6): 13-18.
- [5] 胡妍, 胡永兴, 张翔, 等. 鄂尔多斯盆地西南缘镇原地区砂岩型铀矿元素地球化学特征及地质意义 [J]. 现代地质, 2020, 34(6): 1153-1165.
- Hu Y, Hu Y X, Zhang X, et al. Geochemical features and geological significance of sandstone-type uranium deposit in Zhenyuan area, southwestern Ordos Basin [J]. Geoscience, 2020, 34(6): 1153-1165.
- [6] 李杰, 黄宏业, 刘子杰, 等. 向阳坪铀矿床沥青铀矿微区原位 LA-ICP-MS U-Pb 年龄及稀土元素特征 [J]. 地质科技通报, 2021, 40(1): 90-99.
- Li J, Huang H Y, Liu Z J, et al. *In-situ* U-Pb dating of pitchblende and the REE characteristics using LA-ICP-MS in Xiangyangping uranium deposit [J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2021, 40(1): 90-99.
- [7] 李强, 马绍春. 云南东川大梁子铀矿床微量、稀土元素地球化学特征及其意义 [J]. 铀矿地质, 2019, 35(3): 151-156.
- Li Q, Ma S C. Geochemical characteristics and significance of trace and rare earth elements of Daliangzi uranium deposit in Dongchua, Yunnan [J]. Uranium Geology, 2019, 35(3): 151-156.
- [8] 余关美, 时国. 赣中相山铀矿田基底变质岩稀土元素特征及其地质意义 [J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2015, 38(4): 350-357.
- Yu G M, Shi G. Characteristics of rare earth elements and the geological significance of the basement metamorphic rocks in Xiangshan uranium ore field in central Jiangxi Province [J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science), 2015, 38(4): 350-357.
- [9] 孙志峰, 张志刚, 张翼明, 等. 镓铁合金中稀土总量的测定——EDTA 容量法 [J]. 稀土, 2010, 31(1): 77-79.
- Sun Z F, Zhang Z G, Zhang Y M, et al. Determination of total rare earth contents in Dy-Fe alloy with EDTA volume method [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(1): 77-79.
- [10] 龙旭东, 高立红, 张红, 等. EDTA 滴定法测定稀土铝中间合金中稀土总量 [J]. 冶金分析, 2020, 40(4): 70-75.
- Long X D, Gao L H, Zhang H, et al. Determination of total rare earths in intermediate alloy of rare earth aluminum by EDTA titration [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(4): 70-75.
- [11] 刘叶平, 李艳峰, 高立红, 等. 重量法测定镧镍合金中稀土总量 [J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 24-29.
- Liu Y P, Li Y F, Gao L H, et al. Determination of total rare earth content in lanthanum-nickel alloy by gravimetric method [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 24-29.
- [12] 徐思婷, 施平. 草酸盐重量法测定有机溶液中稀土氧化物总量 [J]. 材料研究与应用, 2017, 11(1): 55-58.
- Xu S T, Shi P. Determination of total rare earth oxide contents in organic solution with oxalate gravimetric method [J]. Materials Research and Application, 2017, 11(1): 55-58.
- [13] 夏峰林, 孔雪艳, 史秀梅. 分光光度法测定高放废液中的稀土总量 [J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(5): 371-377.
- Xia F L, Kong X Y, Shi X M. Determination of total rare earth in HLLW by spectrophotometry [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, 42(5): 371-377.
- [14] 李志明. 原子吸收光谱法测定痕量钨 [J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(2): 91-94.
- Li Z M. Determination of trace europium by atomic absorption spectrometry [J]. Analysis and Testing

- Technology and Instruments, 2003, 9(2): 91-94.
- [15] 孙朝阳, 杨凯, 代小吕, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定岩石中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(4): 48-52.
- Sun C Y, Yang K, Dai X L, et al. Determination of rare earth elements in rock by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(4): 48-52.
- [16] Shirai N, Toktaganov M, Takahashi H, et al. Multielemental analysis of Korean geological reference samples by INAA, ICP - AES and ICP - MS [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303: 1367-1374.
- [17] Zhao W, Zong K Q, Liu Y S, et al. An effective oxide interference correction on Sc and REE for routine analyses of geological samples by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Journal of Earth Science, 2019, 30(6): 1302-1310.
- [18] 胡璇, 刘万超, 石磊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定赤泥中6种稀土元素[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(11): 1304-1307.
- Hu X, Liu W C, Shi L. ICP-AES determination of 6 rare earth elements in red mud [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(11): 1304-1307.
- [19] 陈绯宇, 张少夫, 温世杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钇铁合金中14种稀土杂质元素[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(6): 121-124.
- Chen F Y, Zhang S F, Wen S J. Determination of 14 rare earth elements in yttrium - iron alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(6): 121-124.
- [20] Serpil Y K, Eftade O G, Aysun D, et al. Determination of major and rare earth elements in bastnasite ores by ICP-AES [J]. Analytical Letters, 2004, 37(13): 2701-2709.
- [21] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 35-40.
- Li X L, Zhang Q. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(7): 35-40.
- [22] 周伟, 曾梦, 王健, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 298-305.
- Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 298-305.
- [23] 任旭东, 聂成宏, 王振江, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定稀土铝中间合金中稀土元素[J]. 冶金分析, 2020, 40(3): 62-67.
- Ren X D, Nie C H, Wang Z J, et al. Determination of rare earth elements in rare earth-aluminum intermediate alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(3): 62-67.
- [24] 董学林, 何海洋, 储臻, 等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 620-630.
- Dong X L, He H Y, Chu Q, et al. Determination of rare earth elements in barite-associated rare earth ores by alkaline precipitation separation - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 620-630.
- [25] 梁亚丽, 杨珍, 阿丽莉, 等. ICP-MS法测定钼矿石中伴生锂、镓和稀土元素[J]. 吉林大学学报(理学版), 2021, 59(2): 427-434.
- Liang Y L, Yang Z, A L L, et al. Determination of associated lithium, gallium and rare earth elements in molybdenum ore by inductively coupled mass spectrometry method [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2021, 59(2): 427-434.
- [26] 王琳琳, 王力, 霍亮, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中稀土元素[J]. 世界地质, 2020, 39(3): 731-736.
- Wang L L, Wang L, Huo L, et al. Determination of rare earth element in molybdenite by ICP - MS [J]. Global Geology, 2020, 39(3): 731-736.
- [27] 戴雪峰, 蒋宗明, 杨利华. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铜铅锌矿中稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1): 26-29.
- Dai X F, Jiang Z M, Yang L H. Determination of rare earth elements in copper, lead and zinc ores by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 26-29.
- [28] 李丽君, 王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中的15种稀土元素[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(6): 689-692.

- Li L J, Wang N. Determination of 15 rare earth elements in kaolin by ICP-MS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(6): 689-692.
- [29] 张国玉, 王正其, 梁良. 相山、下庄铀矿田稀土元素特征对比[J]. *矿物岩石*, 2006, 26(1): 64-68.
- Zhang G Y, Wang Z Q, Liang L. Correlation of REE features between Xiangshan and Xiazhuang uranium ore fields[J]. *Mineral Petrology*, 2006, 26(1): 64-68.
- [30] 刘斌, 陈卫锋, 方启春, 等. 相山铀矿田成矿流体特征: 来自微量、稀土元素地球化学证据[J]. *岩石学报*, 2019, 35(9): 2774-2786.
- Liu B, Chen W F, Fang Q C, et al. Characteristics of ore-forming fluids in the Xiangshan uranium ore-field: Constraints from trace elements and rare earth elements[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(9): 2774-2786.
- [31] 吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 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[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 12-19.
- Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 12-19.
- [32] 兰明国, 陆迁树, 张先昌. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定岩石和土壤中稀土元素的影响[J]. *冶金分析*, 2018, 38(6): 31-38.
- Lan M G, Lu Q S, Zhang X C. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in rock and soil by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 31-38.
- [33] 龚仓, 丁洋, 陆海川, 等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等 28 种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 340-348.
- Gong C, Ding Y, Lu H C, et al. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 340-348.
- [34] 尹庆红, 祝秀江, 栾进华, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定页岩中稀土元素含量[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(3): 23-27.
- Yin Q H, Zhu X J, Luan J H, et al. Determination of rare earth elements in shale by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(3): 23-27.
- [35] 郭振华, 何汉江, 田凤英. 混合酸分解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中 15 种稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(1): 25-28.
- Guo Z H, He H J, Tian F Y. Determination of rare earth elements in phosphate ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry with mixed acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 25-28.
- [36] 吴葆存, 于亚辉, 闫红岭, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 39-45.
- Wu B C, Yu Y H, Yan H L, et al. Determination of rare earth elements in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 39-45.

## Determination of 15 Rare Earth Elements in Uranium Ore by Open Acid Dissolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

ZENG Jiangping<sup>1,2,3</sup>, WANG Jiasong<sup>1,2</sup>, ZHU Yue<sup>4</sup>, ZHANG Nan<sup>1,3\*</sup>, WANG Na<sup>1,2</sup>, WU Liangying<sup>1</sup>, WEI Shuang<sup>1</sup>

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China;

3. Key Laboratory of Coast Geo-Environment, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

4. Tianjin Geological and Mineral Testing Center, Tianjin 300191, China)



## HIGHLIGHTS

- (1) The open acid dissolution method is simple and fast. Nitric acid, hydrofluoric acid, perchloric acid, and sulfuric acid were used to dissolve the uranium ore sample, and 15 rare earth elements were simultaneously determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry.
- (2) Sulfuric acid was added when dissolving the sample, and the high boiling point of sulfuric acid solved the problem of incomplete dissolution of rare earth elements.
- (3) The results of rare earth element content is satisfactory. The proposed method is suitable for simultaneous determination of large quantities of samples, and has a time advantage compared with the high-pressure closed acid-dissolution method.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Studying the characteristics of rare earth elements in uranium ore can determine the source of the ore-forming fluids, the mineralization environment, and the physical and chemical conditions. It is particularly important to accurately determine the content of rare earth elements in uranium ore. At present, rare earth elements are mainly determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). High-pressure closed acid-dissolution is commonly used. The open acid dissolution method is rarely used because perchloric acid is routinely used to dissolve samples, and the temperature is relatively low, which may cause incomplete decomposition of some samples.

**OBJECTIVES:** In order to solve the problem that the rare earth elements have contents lower than real values in open acid dissolution.

**METHODS:** The tetracid system of nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid-sulfuric acid was used in the open acid dissolution method. ICP-MS with Rh as internal standard was used to determine 15 rare earth elements in uranium ore.

**RESULTS:** The relative standard deviation (RSD) of the 15 rare earth elements was between 0.54% and 5.98%, and the recovery was between 96.0% and 106.0%. Applying to national rock standard materials (GBW07103, GBW07104, GBW07122), the measured values were consistent with the standard values, and the relative error (RE) was between -8.33% and 7.24%, indicating that this method was effective for the determination of rare earth elements.

**CONCLUSIONS:** The method has simple operation, accurate and reliable results, and is suitable for the determination of rare earth elements in large quantities of uranium ore.

**KEY WORDS:** uranium ore; rare earth elements; nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid-sulfuric acid open acid dissolution; inductively coupled plasma-mass spectrometry