

张楠, 郑智慷, 王家松, 等. 常压密闭微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 366-374. DOI: 10.15898/j.ykcs.202301110004.

ZHANG Nan, ZHENG Zhikang, WANG Jiasong, et al. Determination of 15 Rare Earth Elements in Phosphate Ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Atmospheric Pressure Closed Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 366-374. DOI: 10.15898/j.ykcs.202301110004.

常压密闭微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的稀土元素

张楠^{1,2,3}, 郑智慷^{1,2}, 王家松^{1,2}, 曾江萍^{1,3*}

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)

摘要: 磷矿石中的稀土元素测定方法主要使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 样品处理方式主要采用敞口混合酸溶和碱熔。传统的酸溶和碱熔处理矿石样品时间较长, 试剂加入量大, 操作过程较为繁琐, 且易造成环境污染。微波消解直接向样品释放能量, 工作效率高, 且易挥发元素被保留在消化溶液中, 防止挥发造成结果偏差及环境污染。本文采用微波消解对磷矿石进行处理, 并在二次消解过程中加入饱和硼酸络合溶矿过程中产生的不溶物氟化钙, 在线加入铑和铼双内标的方式, 建立了 ICP-MS 测定磷矿石中 15 种稀土元素的方法。结果表明: 二次消解过程中加入饱和硼酸能有效地络合沉淀, 彻底溶解样品, 经上机测定后 15 种稀土元素的相对标准偏差(RSD)在 0.68%~4.52% 之间, 回收率在 93.1%~106.6% 之间, 方法检出限为 0.003~0.029 $\mu\text{g/g}$ 。选取两个磷矿石样品, 用本方法与混合酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-硫酸)酸溶方法进行对比试验, 相对标准偏差在-5.82%~5.99% 之间, 表明本方法测定稀土元素是有效可行的。对于样品的前处理方法, 酸溶、碱熔和微波消解都有各自的特点, 微波密封消解能避免一些能形成易挥发组分的损失并且外源性污染少。本方法拓展了测定磷矿石中稀土元素的样品前处理方法, 操作性强, 是对现行方法的有益补充。

关键词: 磷矿石; 稀土元素; 微波消解; 饱和硼酸; 络合; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 采用二次微波消解溶解磷矿石样品, 能避免一些易挥发组分的损失和减少外源性污染, 防止挥发造成测定结果偏差及环境污染。
- (2) 二次微波消解时加入络合剂饱和硼酸, 络合溶样过程中产生的难溶氟化物使样品得到充分溶解。
- (3) 测定过程中用 ^{103}Rh 和 ^{185}Re 作内标元素补偿基体效应和灵敏度漂移, 稀土元素的方法检出限为 0.003~0.029 $\mu\text{g/g}$ 。

中图分类号: O657.63; O614.33

文献标识码: B

磷的主要矿物为磷灰石, 磷灰石的化学成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, 包含了地壳中 95% 的磷^[1]。中国磷矿资源比较丰富, 已探明的资源储量仅次于摩洛哥和美国, 居世界第三位。同时, 磷矿石伴生着

收稿日期: 2023-01-11; 修回日期: 2023-04-06; 接受日期: 2023-06-15

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质矿产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)”(DD20230272)

第一作者: 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。

通信作者: 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。

稀土元素,是获取稀土资源的重要途径,而且磷矿石中的稀土元素有示踪作用,并可反映矿质和流体来源等,因而稀土元素地球化学行为可以为成岩、成矿等地质问题提供依据^[2]。因此,建立快速、准确地测定磷矿石中稀土元素(REEs)含量的方法具有重要意义。

在现代仪器分析方法中,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前测定稀土元素最有效、最广泛的方法,主要是因为ICP-MS适合基体复杂的样品分析,具有灵敏度高、线性范围宽、精密度好、可多元素同时测定等优势^[3-4]。样品前处理方法通常有碱熔^[5-9]、酸溶^[10-21]、微波消解^[22-27]等。微波消解具有样品制备时间短、环境污染小的优势。本文作者采用微波密闭消解样品,应用ICP-MS法测定海泡石中15种稀土元素已于2018年发表^[27]。该方法是采用硝酸-氢氟酸溶矿,然后进行微波消解,再赶去氢氟酸,避免氢氟酸与稀土元素生成难溶的氟化物。测定磷矿石中稀土元素的样品前处理方法主要采用敞口混合酸溶法^[28-29]和碱熔法^[30]。碱熔法对矿石样品的分解效果好,但碱熔过程中会带入大量的Na元素,从而导致盐度过高,进而造成基体干扰及锥孔堵塞,这就需要较多的手工操作进行基体分离(如过滤、反复洗涤等)。敞口酸溶法溶解矿石,需要加入硫酸或高氯酸,这会带来更多的环境污染并对操作人员的防护要求高。微波消解处理磷矿石也有相关报道,磷矿石经过微波消解后测定其中的主量元素^[31-32],而采用微波消解ICP-MS测定磷矿石的稀土元素还未见报道。磷矿石中含有大量的钙元素,在使用氢氟酸的溶矿过程中更易产生难溶的氟化物,这些氟化物对测定稀土元素含量有一定的影响。

因此,本文在前期研究的基础上,采用饱和硼酸络合去除沉淀,应用ICP-MS法测定磷矿石中15种稀土元素,并与混合酸分解方法^[28]进行了对比试验。采用双内标进行质谱干扰校正,弥补了基体抑制效应和校正灵敏度漂移,检出限低,建立了一种微波消解ICP-MS测定磷矿石中稀土元素的方法。

1 实验部分

1.1 仪器和工作参数

MARS6高通量密闭微波消解系统(美国CEM公司)。

电感耦合等离子体质谱仪(X-Series II型,美国ThermoFisher公司),用含质量浓度为10.0ng/L的Li、Co、In、U的调谐液进行仪器条件最佳化选择,使仪

器灵敏度、氧化物离子产率、双电荷离子产率等各项指标达到测定要求。仪器的主要工作参数见表1。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

Table 1 Working parameters for ICP-MS instrument.

工作参数	实验条件	工作参数	实验条件
射频功率	1350W	采样锥(镍锥)孔径	1.0mm
反射功率	2.0W	截取锥(镍锥)孔径	0.8mm
冷却气(氩气)流速	15.2L/min	采样深度	110mm
辅助气(氩气)流速	0.8L/min	数据采集时间	36mm
雾化气(氩气)流速	0.85L/min	扫描方式	跳峰

1.2 标准溶液和主要试剂

稀土元素混合标准溶液:将稀土元素混合标准储备溶液(1.000g/L,国家标准物质研究中心研制)逐级稀释,介质为2%的硝酸。

铈、铕内标标准溶液:10ng/mL,介质为2%硝酸。

调谐液:10ng/mL,介质为2%硝酸,包含Li、Co、In、U等代表性元素。

盐酸、硝酸、氢氟酸:均为微电子级;硫酸、高氯酸:均为优级纯;硼酸(99.998%)。

去离子水(电阻率在18.0MΩ·cm以上)。

1.3 实验样品

磷矿石国家一级标准物质GBW07210、GBW07211(化学工业部化学矿产地质研究所研制)。实验样品来自中国湖南省矿化区采集的样品,命名为P1和P2。湖南省磷矿资源丰富,具有一定的代表性。

磷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。

1.4 样品前处理

磷矿石样品经过破碎、缩分等工序制备成粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$ 的样品,在干燥器中保存,备用。

称取0.2g磷矿石样品于微波消解罐中。用少量去离子水润湿后,于通风橱中缓慢加入3mL盐酸、3mL硝酸、2mL氢氟酸,混匀。按照表2所列的升温程序于微波消解仪中消解,待运行结束后冷却。

表2 微波消解升温程序

Table 2 Temperature program of microwave digestion.

消解步骤	升温时间 (min)	保持时间 (min)	目标温度 (°C)	功率 (W)
1	5	2	100	1400
2	5	5	150	1400
3	5	30	180	1400
4	5	10	120	1400

注:第4步为加入饱和硼酸后二次消解步骤。

溶液中含有白色沉淀,第二步加入 2mL 饱和硼酸溶液后(能完全络合氟化钙)再置于微波消解仪中进行络合反应。冷却后用去离子水定容至 100mL 容量瓶中,摇匀,按仪器工作条件进行稀土元素的测定。

2 结果

2.1 方法检出限

按照本试验方法制备出 12 份全流程的空白溶液,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 0.003 ~ 0.029 $\mu\text{g/g}$,结果见表 3。郭振华等^[28]采用混合酸(盐酸-硝酸-氢氟酸-硫酸)酸溶处理样品测定了磷矿石中的稀土元素,对比该分析方法检出限,本法除 Ce 的检出限略高外, Nd、Er 的检出限低于郭振华等^[28]检出限,其余元素的检出限与郭振华等^[28]检

出限相差不大。产生以上原因可能是测定过程中仪器间的信噪比不同造成的。

2.2 方法精密度和加标回收实验

选择 GBW07210、GBW07211 两种磷矿石国家一级标准物质分别进行 12 次平行测定,计算方法的平均值和精密度(表 4)。稀土元素的相对标准偏差(RSD)在 0.68% ~ 4.52% 之间,表明方法的精密度较好,能够满足 DZ/T 0130—2006 规范中的分析要求。

由于磷矿石标准物质中缺少稀土元素的定值,本实验通过加标回收实验来验证本方法的准确性。选择 GBW07210、GBW07211 两种磷矿石标准物质进行加标回收实验。磷矿石标准物质中 15 种稀土元素的加标回收率为 93.1% ~ 106.6%(表 4),表明本方法稳定、准确。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limit of the method.

稀土元素	内标	本文方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	文献 ^[28] 方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	稀土元素	内标	本文方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	文献 ^[28] 方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)
⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	0.016	0.016	¹⁵⁹ Tb	¹⁸⁵ Re	0.007	0.015
¹³⁹ La	¹⁰³ Rh	0.015	0.013	¹⁶³ Dy	¹⁸⁵ Re	0.007	0.006
¹⁴⁰ Ce	¹⁰³ Rh	0.029	0.021	¹⁶⁵ Ho	¹⁸⁵ Re	0.003	0.001
¹⁴¹ Pr	¹⁰³ Rh	0.009	0.012	¹⁶⁶ Er	¹⁸⁵ Re	0.006	0.039
¹⁴⁶ Nd	¹⁰³ Rh	0.003	0.010	¹⁶⁹ Tm	¹⁸⁵ Re	0.006	0.002
¹⁴⁷ Sm	¹⁰³ Rh	0.009	0.008	¹⁷² Yb	¹⁸⁵ Re	0.007	0.005
¹⁵¹ Eu	¹⁰³ Rh	0.004	0.002	¹⁷⁵ Lu	¹⁸⁵ Re	0.004	0.001
¹⁵⁷ Gd	¹⁸⁵ Re	0.008	0.005				

表 4 磷矿石标准物质中稀土元素的测定值和精密度

Table 4 Determination values and precision of REEs in phosphate rock reference materials.

稀土元素	GBW07210					GBW07211	
	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	加入量 ($\mu\text{g/g}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)	平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
La	11.51	10.00	22.21	103.3	2.28	30.25	3.22
Ce	21.73	20.00	42.56	102.0	1.36	27.64	1.98
Pr	2.86	2.00	4.97	102.3	1.83	6.31	1.53
Nd	12.33	10.00	22.46	100.6	1.97	25.42	2.66
Sm	2.95	2.00	4.86	98.2	2.08	5.20	4.52
Eu	0.82	1.00	1.76	96.7	2.16	1.12	1.28
Gd	3.05	5.00	7.89	98.0	1.57	5.26	3.55
Tb	0.60	1.00	1.51	94.4	1.36	0.96	1.13
Dy	4.11	5.00	8.87	97.4	2.65	7.32	2.78
Ho	0.86	1.00	1.97	105.9	2.41	1.41	2.32
Er	2.76	2.00	4.51	94.7	0.68	4.57	3.69
Tm	0.41	0.50	0.97	106.6	3.38	0.70	4.12
Yb	2.67	2.00	4.35	93.1	2.05	4.32	1.47
Lu	0.43	0.50	0.98	105.4	1.78	0.72	3.21
Y	38.57	40.00	80.42	102.4	1.38	71.31	1.12

3 讨论

3.1 基体效应与内标元素的选择

磷矿石中磷和钙的含量较高,高基体对稀土元素测定的影响,是随着基体浓度的增加,各待检测信号值逐渐下降。测定过程中加入内标可以监控和校正信号的短期与长期漂移,对基体效应有补偿作用。主要选择与待测元素质量数相近且样品中含量极低的元素作为内标,因此本实验选用¹⁰³Rh和¹⁸⁵Re作为内标。当加入内标后,各待检测信号值趋于稳定。

3.2 饱和硼酸加入前后测定结果对比

实验对比了加入饱和硼酸前后 GBW07210、GBW07211 中的稀土元素含量变化。从测定结果(表5)可以看出,未加入饱和硼酸稀土元素的含量要低于加入饱和硼酸的含量。加入饱和硼酸前后溶液中稀土元素的相对偏差在 7.84%~14.6% 之间,主要是因为磷矿石中含有高含量的钙,经过消解后钙与氢氟酸产生不溶物氟化钙,导致稀土元素测试结果偏低。加入饱和硼酸后进行二次消解,饱和硼酸络合了溶液中的氟化钙后得到透明溶液。

3.3 二次消解保持时间对比试验

本文使用 GBW07210、GBW07211 标样进行二次消解保持时间对比试验。由测定结果(表6)可以看出,当二次消解保持时间达到 10min 和 20min 时,溶液中的稀土元素测定值的相对偏差在 0~1.19% 之间,说明二次消解时间达到 10min 时溶液中的稀土元素测定值趋于稳定,饱和硼酸与氟化钙进行了充分的络合反应。

3.4 实际样品方法对比

选取两个磷矿石样品 P1(P₂O₅ 含量 29.62%)、P2(P₂O₅ 含量 26.95%)进行两种方法对比试验。分别按照本实验流程和混合酸(盐酸+硝酸+氢氟酸+硫酸)酸溶方法制样后,上机测定。由测定结果(表7)可以看出,本方法与混合酸酸溶方法的相对偏差在 -5.82%~5.99% 之间,两种方法测定结果的球粒陨石标准化稀土分配曲线(图1)较为平滑,且吻合较好,具明显的 δEu 负异常,符合磷矿石稀土元素分配曲

表5 未加饱和硼酸和加入饱和硼酸条件下稀土元素的测定结果对比

Table 5 Comparison of determination results for REEs before and after adding saturated boric acid.

稀土元素	GBW07210 测定值(μg/g)		GBW07211 测定值(μg/g)	
	未加饱和硼酸	加饱和硼酸	未加饱和硼酸	加饱和硼酸
La	8.08	11.51	18.42	30.25
Ce	14.10	21.73	15.66	27.64
Pr	1.87	2.86	4.27	6.31
Nd	8.61	12.33	14.20	25.42
Sm	2.15	2.95	3.14	5.20
Eu	0.45	0.82	0.68	1.12
Gd	2.16	3.05	3.15	5.26
Tb	0.38	0.60	0.57	0.96
Dy	2.91	4.11	5.02	7.32
Ho	0.51	0.86	0.82	1.41
Er	1.91	2.76	2.71	4.57
Tm	0.23	0.41	0.40	0.70
Yb	1.82	2.67	3.02	4.32
Lu	0.28	0.43	0.36	0.72
Y	23.53	38.57	52.75	71.31

表6 二次消解保持时间不同条件下稀土元素测定结果对比

Table 6 Comparison of determination results for REEs under different conditions of secondary digestion holding time.

稀土元素	GBW07210 测定值(μg/g)			GBW07211 测定值(μg/g)		
	消解时间 5min	消解时间 10min	消解时间 20min	消解时间 5min	消解时间 10min	消解时间 20min
La	10.23	11.51	11.31	26.55	30.25	30.53
Ce	19.4	21.73	21.35	23.71	27.64	27.16
Pr	2.43	2.86	2.91	5.34	6.31	6.15
Nd	10.52	12.33	12.54	22.78	25.42	24.82
Sm	2.36	2.95	2.87	4.52	5.20	5.26
Eu	0.69	0.82	0.84	0.93	1.12	1.08
Gd	2.57	3.05	3.07	4.37	5.26	5.31
Tb	0.55	0.60	0.58	0.82	0.96	0.98
Dy	3.76	4.11	4.07	6.58	7.32	7.47
Ho	0.73	0.86	0.88	1.37	1.41	1.42
Er	2.57	2.76	2.78	3.26	4.57	4.61
Tm	0.34	0.41	0.41	0.55	0.70	0.72
Yb	2.38	2.67	2.71	3.68	4.32	4.41
Lu	0.36	0.43	0.41	0.66	0.72	0.74
Y	32.71	38.57	37.62	63.72	71.31	73.56

表7 两种前处理方法条件下稀土元素的测定结果对比

Table 7 Comparison of determination results for REEs under two pretreatment methods.

稀土元素	样品 P1			样品 P2		
	本文方法测定值 ($\mu\text{g/g}$)	混合酸溶测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)	本文方法测定值 ($\mu\text{g/g}$)	混合酸溶测定值 ($\mu\text{g/g}$)	相对偏差 (%)
La	22.71	23.56	-3.74	16.51	15.88	3.82
Ce	35.63	34.85	2.19	28.34	28.01	1.16
Pr	5.87	6.01	-2.39	3.82	3.93	-2.88
Nd	26.03	25.12	3.50	14.45	13.98	3.25
Sm	6.62	6.48	2.11	3.39	3.58	-5.60
Eu	1.52	1.47	3.29	1.01	1.04	-2.97
Gd	5.97	5.85	2.01	3.56	3.68	-3.37
Tb	1.12	1.11	0.89	0.64	0.67	-4.69
Dy	6.64	6.46	2.71	4.05	3.87	4.44
Ho	1.33	1.27	4.51	0.87	0.86	1.15
Er	3.67	3.45	5.99	2.26	2.28	-0.88
Tm	0.59	0.56	5.08	0.35	0.37	-5.71
Yb	3.61	3.82	-5.82	2.48	2.55	-2.82
Lu	0.57	0.55	3.51	0.38	0.36	5.26
Y	35.88	37.24	-3.79	21.16	20.81	1.65

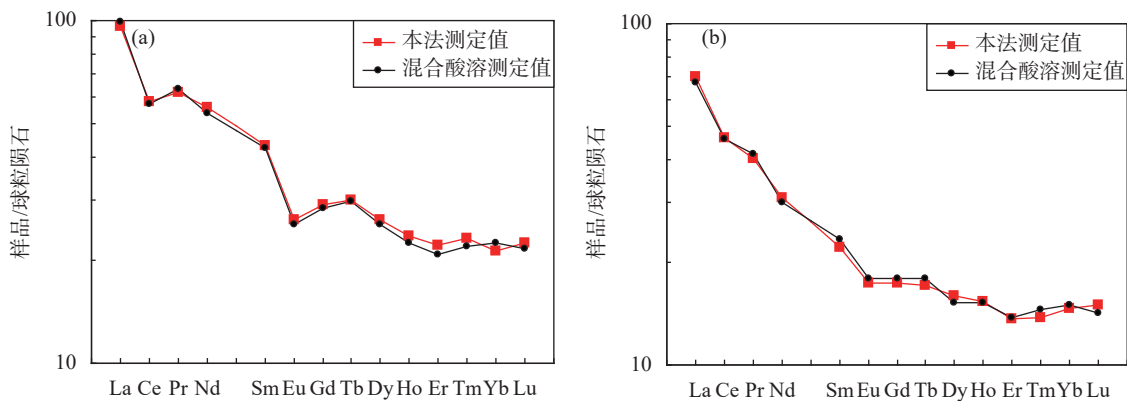


图1 样品 P1(a) 和样品 P2(b)球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线

Fig. 1 Chondrite-normalized average distribution curves of REEs in (a) sample P1 and (b) sample P2.

线图的一般特征。进而可以根据磷矿石球粒陨石标准化稀土分配曲线图的形态来判定矿床与磷矿石之间的关系。

4 结论

建立了一种在微波消解体系中,采用盐酸-硝酸-氢氟酸消解磷矿石,直接用 ICP-MS 测定磷矿石中 15 种稀土元素的分析方法。二次消解过程中,加入

饱和硼酸络合氟化钙,使磷矿石溶解完全,解决了测试结果偏低的问题。通过方法对比及加标回收试验对方法进行验证,验证了分析结果的准确性。测定过程中用 ^{103}Rh 和 ^{185}Re 作内标元素补偿基体效应和灵敏度漂移,从磷矿石国家标准物质的结果来看,本方法具有理想的检出限水平和精密度,能较好地满足磷矿石样品中稀土元素的快速测定需求,为磷矿石中稀土元素分析提供借鉴。

Determination of 15 Rare Earth Elements in Phosphate Ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Atmospheric Pressure Closed Microwave Digestion

ZHANG Nan^{1,2,3}, ZHENG Zhikang^{1,2}, WANG Jiasong^{1,2}, ZENG Jiangping^{1,3*}

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

2. North China Geological Science and Technology Innovation Center, Tianjin 300170, China;

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

HIGHLIGHTS

- (1) Two steps of microwave digestions were used to dissolve phosphorus ore samples, to avoid the loss of some volatile components and reduce exogenous pollution, which prevented deviation of results caused by volatilization and environmental pollution.
- (2) During the second microwave digestion, a complexing agent saturated boric acid was added to combine the insoluble fluoride produced during the sample dissolution process, allowing the sample to be fully dissolved.
- (3) During the determination process, ¹⁰³Rh and ¹⁸⁵Re were used as internal standard elements to compensate for matrix effects and sensitivity drift. The detection limit of the rare earth element method was 0.003-0.029 μg/g.

ABSTRACT: It takes a long time to treat ore samples by traditional alkali fusion and acid dissolution, and it is easy to cause environmental pollution. Microwave digestion directly releases energy to the sample with high efficiency, and volatile elements are retained in the digestion solution to prevent volatilization from causing deviation of results and environmental pollution. In this experiment, 0.2g of phosphate rock sample was taken and placed in a microwave digestion tank. 3mL hydrochloric acid, 3mL nitric acid, and 2mL hydrofluoric acid were added and then dissolved in the microwave digestion instrument. Then, 2mL of saturated boric acid solution was added for a further microwave digestion. After cooling, the sample was diluted in a 100mL volumetric flask with deionized water. Online addition of rhodium and rhenium as dual internal standards for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) determination of rare earth elements in phosphate rock was performed. The relative standard deviation (RSD) of 15 rare earth elements was between 0.68% and 4.52%, the recovery was between 93.1% and 106.6%, and detection limit was between 0.003-0.029 μg/g. Two phosphate ore samples were selected and compared with the mixed acid dissolution method. The relative standard deviation was -5.82%-5.99%.

KEY WORDS: phosphate ore; rare earth elements; microwave digestion; saturated boric acid; complexation; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 韩兴国, 李凌浩, 黄建辉. 生物地球化学概论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 245-253.
Han X G, Li L H, Huang J H. Introduction to biogeochemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 245-253.
- [2] 郭江峰, 姚多喜, 陈健, 等. 重庆龙潭组煤中稀土元素地球化学及地质成因分析[J]. 地学前缘, 2016, 23(3): 51.
Guo J F, Yao D X, Chen J, et al. Geochemistry of the rare earth elements of coals from the Longtan Formation in Chongqing and its geological implication[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(3): 51.
- [3] 尹明, 李家熙. 岩石矿物分析(第四版: 第二分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 105-115.
Yin M, Li J X. Rock and Mineral Analysis (The fourth edition: Volume II) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 105-115.
- [4] 李冰, 周建雄, 詹秀春. 无机多元素现代仪器分析技术[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1878-1916.
Li B, Zhou J X, Zhan X C. Modern instrumental analysis of inorganic multi-elements[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(11): 1878-1916.
- [5] 周凯红, 张立峰, 李佳. 电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿石中15种稀土元素总量及其分量[J]. 冶金分析, 2022, 42(8): 87-95.
Zhou K H, Zhang L F, Li J. Determination of total amount of fifteen rare earth elements and its component in Bayan Obo ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(8): 87-95.
- [6] 杨惠玲, 杜天军, 王书勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和稀散元素[J]. 冶金分析, 2022, 42(5): 8-14.
Yang H L, Du T J, Wang S Q, et al. Determination of rare earth and scattered elements in metallic ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(5): 8-14.
- [7] 杨小丽, 李小丹, 邹隼华. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 56-62.
Yang X L, Li X D, Zou D H. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 56-62.
- [8] 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.
- [9] 王家松, 王力强, 王娜, 等. 偏硼酸锂熔融分解锆英砂的实验条件优化研究[J]. 华北地质, 2022, 45(4): 48-52.
Wang J S, Wang L Q, Wang N, et al. Optimization of experimental conditions for melting decomposition of zircon sands by lithium metaborate[J]. North China Geology, 2022, 45(4): 48-52.
- [10] 辛文彩, 朱志刚, 宋晓云, 等. 应用电感耦合等离子体质谱测定深海富稀土沉积物中稀土元素方法研究[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(9): 92-96.
Xin W C, Zhu Z G, Song X Y, et al. On pretreatment method for the determination of rare earth elements in deep sea REY-rich sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(9): 92-96.
- [11] 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.
- [12] 李正鹤, 黄金松, 王佳翰. 工作碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中的稀土元素[J]. 化学世界, 2021, 11(4): 660-666.
Li Z H, Huang J S, Wang J H. Determination of rare earth elements in marine sediments by alkali fusion inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical World, 2021, 11(4): 660-666.
- [13] 曾江萍, 王家松, 王娜, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铋矿石中的稀土元素[J]. 华北地质,

- 2021, 44(4): 80–84.
- Zeng J P, Wang J S, Wang N, et al. Determination of rare earth elements in antimony ore by open acid dissolution-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *North China Geology*, 2021, 44(4): 80–84.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀土矿中16种稀土元素含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(6): 28–32.
- Su C F. Determination of 16 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(6): 28–32.
- [17] 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 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.
- [18] 张亚峰, 冯俊, 唐杰, 等. 基于五酸溶样体系-ICP-MS同时测定地质样品中稀土等46种元素[J]. *质谱学报*, 2016, 37(2): 186–192.
- Zhang Y F, Feng J, Tang J, et al. Simultaneous determination of species of micro, trace and rare earth elements by ICP-MS based on the system of five-acids dissolution of sample[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2016, 37(2): 186–192.
- [19] 程祎, 李志伟, 于亚辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铌、钽、锆、铪和16种稀土元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(7): 782–787.
- Cheng Y, Li Z W, Yu Y H, et al. ICP-MS determination of Nb, Ta, Zr, Hf and 16 rare earth elements in geological samples with high pressure closed digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(7): 782–787.
- [20] 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 J P, Wang J S, Zhu Y, 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.
- [21] 王佩佩, 李霄, 宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(2): 235–240.
- Wang P P, Li X, Song W Q. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(2): 235–240.
- [22] 王贵超, 刘荣丽, 王志坚, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定深海沉积物中稀土总量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(7): 627–632.
- Wang G C, Liu R L, Wang Z J, et al. Determination of total content of rare earths in deep-sea sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry after microwave digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(7): 627–632.
- [23] 张宏丽, 高小飞, 姚明星, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定赤泥中稀土总量及分量[J]. *稀土*, 2019, 7(3): 96–101.
- Zhang H L, Gao X F, Yao M X, et al. Microwave dissolving-inductively coupled plasma mass spectrometric determination of total and individual REE in red mud[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 7(3): 96–101.
- [24] 黄金松, 李正鹤, 王佳翰. 微波消解-ICP-MS测定海洋沉积物中的稀土元素[J]. *化学试剂*, 2021, 43(4): 515–519.
- Huang J S, Li Z H, Wang J H. Determination of rare earth elements in marine sediments by microwave digestion ICP-MS[J]. *Chemical Reagents*, 2021, 43(4): 515–519.
- [25] 李银花, 赵雨薇, 刘曙, 等. 微波消解-高分辨电感耦合

- 等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定原油中22种微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(6): 94-102.
- Li Y H, Zhao Y W, Liu S, et al. Determination of 22 trace elements in crude oil by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(6): 94-102.
- [26] 沈健, 赵雨薇, 王兵. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)法测定煤炭中35种痕量金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(2): 26-34.
- Shen J, Zhao Y W, Wang B. Determination of 35 trace metal elements in coal by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(2): 26-34.
- [27] 张楠, 徐铁民, 吴良英, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海泡石中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 644-649.
- Zhang N, Xu T M, Wu L Y, et al. Determination of rare earth elements in sepiolite by ICP-MS using microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 644-649.
- [28] 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.
- [29] 倪文山, 刘长森, 姚明星, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定磷灰石中稀土元素分量和总量[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 69-73.
- Ni W S, Liu C S, Yao M X, et al. Determination of the total amount of rare earth elements and its component in apatite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 69-73.
- [30] 李明来, 王良士, 彭新林, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷矿石中微量稀土元素[J]. *冶金分析*, 2011, 30(1): 47-50.
- Li M L, Wang L S, Peng X L, et al. Determination of trace rare earth elements in phosphate ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 30(1): 47-50.
- [31] 李海, 杨朝帅, 余亚美, 等. 微波消解-磺基水杨酸光度法测定磷矿石中铁[J]. *冶金分析*, 2017, 37(1): 61-65.
- Li H, Yang C S, Yu Y M, et al. Determination of iron in phosphate ore by sulfosalicylic acid spectrophotometry with microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(1): 61-65.
- [32] 彭桦, 张屹璇, 余慧茹, 等. 微波碱熔消解快速测定磷矿石和磷精矿中二氧化硅[J]. *云南化工*, 2022, 49(9): 37-39.
- Peng H, Zhang Q X, Yu H R, et al. Rapid determination of silica in phosphate rock and phosphate concentrate by microwave alkaline melting and digestion[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2022, 49(9): 37-39.