

于汀汀, 王蕾, 郭琳, 等. 酸溶-电感耦合等离子体发射光谱测定不同类型铍矿中的主次量元素方法优化[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 923-933. doi: 10.15898/j.ykcs.202308060123.

YU Tingting, WANG Lei, GUO Lin, et al. Determination of 9 Major and Minor Elements in Beryllium Ore by ICP-OES with Acid Dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 923-933. doi: 10.15898/j.ykcs.202308060123.

酸溶-电感耦合等离子体发射光谱测定不同类型铍矿中的主次量元素方法优化

于汀汀¹, 王蕾¹, 郭琳¹, 安子怡¹, 臧慧媛², 马生凤^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 首钢工学院, 北京 100144)

摘要: 铍矿石是中国的紧缺金属矿产之一, 已在多领域有广泛应用, 但其组分复杂, 铍含量差别较大, 且常与其他金属矿物伴生, 给分析测试带来诸多挑战, 制约了铍矿产的勘查开发。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)目前用于分析铍矿石仅针对单一类型样品, 且存在基体干扰、分解不完全等不足, 需建立适用于多种类型的铍矿石样品、仪器分析溶液基体干扰小的多元素同时测定方法。本文选用绿柱石、香花石、日光榴石样品, 比较了电热板、高压密闭、微波消解、不同种类消解酸和提取酸等8种酸消解条件对铍矿石的分解效果, 优化了称样量、加酸量、消解时间和仪器测定参数, 建立了ICP-OES测定铍矿石中铝铍钙铁钾钠镁锂锰9种主次量元素的分析方法。结果表明, 电热板消解的混合酸为硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸最佳, 提取酸为盐酸优于硝酸或王水, 高压密闭法不能完全消解绿柱石Al、Ca、Mg元素, 微波法对绿柱石Mg元素消解效果较差。通过优化现有方法的混合酸消解条件和仪器测定条件, 建立的方法对精矿样品也能准确测定, 仪器测定溶液的基体简单。本方法Be元素检出限0.0001%, 低于铍矿石边界品位, 其他元素检出限均优于现有的标准方法, 主量元素精密密度(RSD)均<5%, 经标准物质验证, 准确度满足铍矿石测定需要。该方法适用于不同类型和不同含量铍矿石样品的多元素同时分析。

关键词: 铍矿石; 电感耦合等离子体发射光谱法; 酸消解; 仪器测定参数; 多元素同时分析

要点:

(1) 选用铍矿石标物、绿柱石、日光榴石、香花石不同种类及含量的铍矿石样品开展条件实验。

(2) 比较用电热板、高压密闭、微波消解和不同种类酸共8种酸溶条件消解样品的效果。

(3) 本方法溶液基体简单, 对含铍4.5%的精矿与碱熔法测定铍结果一致。

中图分类号: P585.3

文献标识码: B

中国探明储量的铍矿资源中富矿少, 矿石品位低, 氧化铍品位大多为0.02%~0.15%, 导致选矿成本高, 因此铍是紧缺金属矿产。铍元素属于碱土金属元素之一^[1], 广泛应用于飞机、工业等领域^[2-5], 主要含铍矿物有: 绿柱石、硅铍石、金绿宝石、羟硅

铍石、日光榴石和香花石等^[6-8], 主要矿物种类为硅酸盐, 其次为磷酸盐。铍矿石作为稀有元素矿石, 组分复杂, 铍含量差别较大, 常与其他金属矿物伴生或含有其他杂质^[9]。准确测定铍矿石中的主要元素及伴生元素, 是实现铍矿资源及各有用元素综合

收稿日期: 2023-08-06; 修回日期: 2023-08-28; 接受日期: 2023-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产多元素同时分析技术和标准化”

第一作者: 于汀汀, 硕士, 工程师, 主要从事地质样品的无机成分分析。E-mail: yutingting4770@outlook.com。

通信作者: 马生凤, 硕士, 正高级工程师, 主要从事电感耦合等离子体发射光谱/质谱测试方法研究。

E-mail: mashengfeng@mail.cgs.gov.cn。

利用的重要保证。

国家标准分析方法关于铍矿石仅有 GB/T 17414—2010 两个测定铍矿石中铍量的方法,行业标准仅有 YS/T 254—2011 测定铍精矿中部分元素的方法,均使用分光光度法、重量法等传统化学方法且单元素分析^[10],化学试剂用量大,测定干扰因素多,步骤繁琐冗长,检测的元素种类少,检测效率低,缺少对铍矿石的多元素分析技术,影响了对铍矿资源综合利用的支撑。随着近年来电感耦合等离子体发射光谱/质谱(ICP-OES/MS)技术的发展^[11-12],使用 ICP-OES 可同时测定复杂基体中的多元素含量,方法快速准确、干扰少、检测范围宽^[13-17],可以在深入研究的基础上,替代传统化学法及原子吸收光谱法^[18]。使用 ICP-OES/MS 检测铍矿石中不同含量的多种稀有元素及伴生元素,已有文献报道。

铍矿石常用分解方法有酸溶法和碱熔法^[19]。碱熔法可以分解成分复杂的矿石^[20-21],但步骤繁杂,熔融样品使仪器带入大量的钠盐基体,溶液总盐度高,检测精密度较低。已有报道表明,常规的硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶法很难将铍矿完全分解,已有针对其他矿石的研究选择不同的酸溶前处理体系,如溶矿复溶时增加双氧水,或改用盐酸复溶,可能将复杂难溶金属矿石分解完全^[22]。氢氟酸-高氯酸等组成的混合酸对简单的硅酸盐铍矿石可以很好地分解,但对含有绿柱石等具有强化学稳定性的矿物,则分解不完全^[23]。李志伟等^[24]采用氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸-硫酸分解样品,以 3~4 滴氢氟酸+5% 硫酸+5% 过氧化氢提取,应用 ICP-OES 测定了稀有金属矿中不同含量的铍、钽、铊、锂、铍等元素;赵学沛等^[25]采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸混合酸消解试样,酒石酸-稀盐酸-双氧水定容,用 ICP-OES 测定稀有金属矿中的铍、钽、铊、锡等元素;但加入酒石酸会增加样品溶液的黏度,仪器测试样品的稳定性也会降低,从而影响精密度^[26]。综上所述,现有研究对较高含量或复杂的铍矿石,仪器测定时多含有大量钠盐基体或酒石酸、双氧水等;且大多数学者应用敞口酸溶 ICP-OES 法测定铍等元素通常采用三酸或四酸分解样品,多是测定尾矿、原矿及部分中矿样品中的较低含量的铍及伴生元素^[24];此外,已有报道都集中于对单一类型铍矿石的分析方法开发,影响了方法的适用范围。

针对上述分析方法的不足,需建立适用于多种类型的铍矿石样品、仪器分析溶液基体干扰小的多元素同时测定方法。结合文献研究成果,本文以绿

柱石、香花石、日光榴石三种铍矿为研究对象,通过酸溶消解前处理,比较了电热板消解、高压密闭消解、微波消解、不同种类消解酸和提取酸等 8 种不同混合酸溶矿体系对铍矿石的分解效果,优化 ICP-OES 仪器参数,建立了铍矿石中铝、铍、钙、铁、钾、钠、镁、锂、锰 9 种主次量元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

AVIO500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 美国 PerkinElmer 公司),仪器测量条件参照: ICP 功率 1250W,冷却气流速 15.0L/min,辅助气流速 0.2L/min,雾化气流速 0.6L/min,其他仪器参数使用仪器默认条件。

Millipore 纯水系统(美国 Millipore 公司),实验用水为纯水系统生产的去离子水。

MARS6 型微波消解仪(美国 CEM 公司),消解条件研究中使用微波仪程序升温消解样品。

1.2 标准溶液和主要试剂

单元素标准储备液: Ca、K、Mg、Na、Al、Be、Fe、Li、Mn 浓度均为 1000 μ g/mL,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

硝酸为痕量金属级;盐酸、氢氟酸均为 BVIII 级;高氯酸、硫酸均为优级纯。

实验用水为去离子水。

1.3 实验样品

实验所用标准物质: GBW07150(铍矿石,海南省万宁县滨海锆英石砂矿,铍含量 0.022%)、GBW07183(稀有稀土矿石,铍含量 1.09%);铍矿石样品 BeA(绿柱石精矿,采购于五矿矿业股份有限公司,铍含量约 5.10%);铍矿石样品 BeC(含绿柱石,采集于西藏自治区,铍含量约 0.033%);铍矿石样品 RGL(日光榴石,采集于内蒙古自治区,铍含量约 4.70%,伴生锰等元素);铍矿石样品 XHS(香花石,采集于湖南省,铍含量约 0.014%,达到边界品位,伴生锂元素)。

1.4 样品处理方法

消解条件 1: 准确称取 0.1g(精确至 0.0001g)试样,置于聚四氟乙烯坩埚中,用少量去离子水润湿试样,加 2mL 硝酸、3mL 盐酸、5mL 氢氟酸、1mL 高氯酸,盖上盖子,置于带孔电热板上分段加热: 120 $^{\circ}$ C 溶解 2h 后,升温至 150 $^{\circ}$ C 继续溶解 2h,期间不时摇动坩埚,取下坩埚盖,电热板升温至 195 $^{\circ}$ C,待冒高氯酸浓烟数分钟后,再用 10% 王水吹洗赶烟 2 次。待高

氯酸浓烟冒尽后,取下坩埚,稍冷后再补加 50% 盐酸 4mL 提取,置于电热板上缓慢加热使残留盐类完全溶解,冷却后在塑料比色管中用去离子水定容至 25mL,摇匀。此溶液即为待测分析溶液。

消解条件 2: 消解步骤同条件 1,提取酸采用 50% 硝酸 4mL。

消解条件 3: 消解步骤同条件 1,提取酸采用 50% 王水 4mL。

消解条件 4: 加 2mL 硝酸、3mL 盐酸、5mL 氢氟酸、1mL 硫酸消解,其他步骤同消解条件 1。

消解条件 5: 加 0.5mL 高氯酸、5mL 氢氟酸消解,蒸发至近干,再加 5mL 氢氟酸蒸干冒烟,10% 王水吹洗赶烟 2 次,其他步骤同消解条件 1。

消解条件 6: 加 0.5mL 硫酸、5mL 氢氟酸消解,蒸发至近干,再加 5mL 氢氟酸蒸干冒烟,10% 王水吹洗赶烟 2 次,其他步骤同消解条件 1。

消解条件 7: 准确称取 0.1g(精确至 0.0001g)试样,置于高压密闭聚四氟乙烯坩埚中,用少量去离子水润湿试样,加 1mL 硝酸、3mL 氢氟酸,盖上盖子装入高压密闭反应釜中,置于 195℃ 烘箱消解 1500min,冷却后于电热板 165℃ 赶净氢氟酸,再加 0.5mL 硝酸吹洗赶酸 2 次。待氢氟酸赶净后,取下坩埚,稍冷后再补加 50% 盐酸 4mL 提取,盖上盖子装入高压密闭反应釜中,置于烘箱 155℃ 复溶 300min,冷却后在塑料比色管中用去离子水定容至 25mL,摇匀。

消解条件 8: 样品置于微波消解罐中,微波消解功率 1600kW,微波消解仪分步缓慢升温至 200℃,保持 50min;复溶时微波消解仪分步缓慢升温至 150℃,保持 20min,其他步骤同消解条件 7。

1.5 样品测定方法

点燃 ICP-OES 等离子体,待仪器稳定 30min 后,利用已建立的分析方法,以校准空白溶液为零点,将待测的各元素配制成混合标准工作溶液,介质均为

8% 的盐酸,以多个梯度水平的标准工作溶液建立校准曲线。试样测定时,同时测定实验室样品空白溶液、同流程制备的内部质量控制标准物质溶液,测定每个样品中间用空白溶液清洗系统。

2 结果与讨论

2.1 铍矿石酸消解条件的优化

为使方法适用于多种不同类型的铍矿石,选用 GBW07183 标准物质、绿柱石精矿 BeA、日光榴石 RGL、香花石 XHS 四个样品,优化消解方式、混合酸的类型、提取酸的类型,在上述 1.4 节样品处理条件的基础上,优化的条件参数列于表 1,其他分解条件同上述,根据样品基体成分配制基体一致的标准工作溶液建立校准曲线,ICP-OES 测定。

部分实验结果见图 1。①电热板消解提取酸为硝酸时,XHS 样品的 Be 测定值明显偏低,RGL 样品的 Na 重复性差,表明使用硝酸提取时硝酸不能完全络合香花石中低含量的 Be 和日光榴石中低含量的 Na;②电热板消解提取酸为王水时,RGL 样品的 Na 重复性差,表明王水不能完全络合日光榴石中低含量的 Na;③当消解酸中有硫酸时,RGL 样品的 Na 元素明显偏低,表明硫酸不利于消解日光榴石的中低含量的 Na;④高压密闭消解测定 GBW07183 的 Al、Mg 明显偏低,BeA 的 Al、Ca、Mg 明显偏低,RGL 的 Na 明显偏低,表明高压密闭法酸溶方法溶解绿柱石时,不能完全消解样品结构中的 Al、Ca、Mg;⑤微波消解测定 GBW07183 的 Mg 明显偏低、K、Ca、Na 略有偏低,RGL 样品的 Na 明显偏低,表明微波消解酸溶方法不能完全消解一些铍矿石样品中的 Mg、K、Ca、Na;⑥但由于日光榴石样品 Na 含量很低接近仪器检出限,也有可能是仪器灵敏度影响的结果。

根据上述实验结果,对于酸消解前处理条件得出以下结论:①简单基体的样品用氢氟酸-硫酸或氢

表 1 不同酸消解方式、混合酸类型、提取酸类型的条件优化

Table 1 Condition optimization of different acid digestion modes, mixed acid types and extracting acid types.

消解方式	混合酸类型	提取酸类型
电热板消解	硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸	50% 盐酸
		50% 硝酸
		50% 王水
高压密闭消解	硝酸-盐酸-氢氟酸-硫酸 氢氟酸-高氯酸 氢氟酸-硫酸	50% 盐酸
		50% 盐酸
		50% 盐酸
微波消解	硝酸-氢氟酸	50% 盐酸

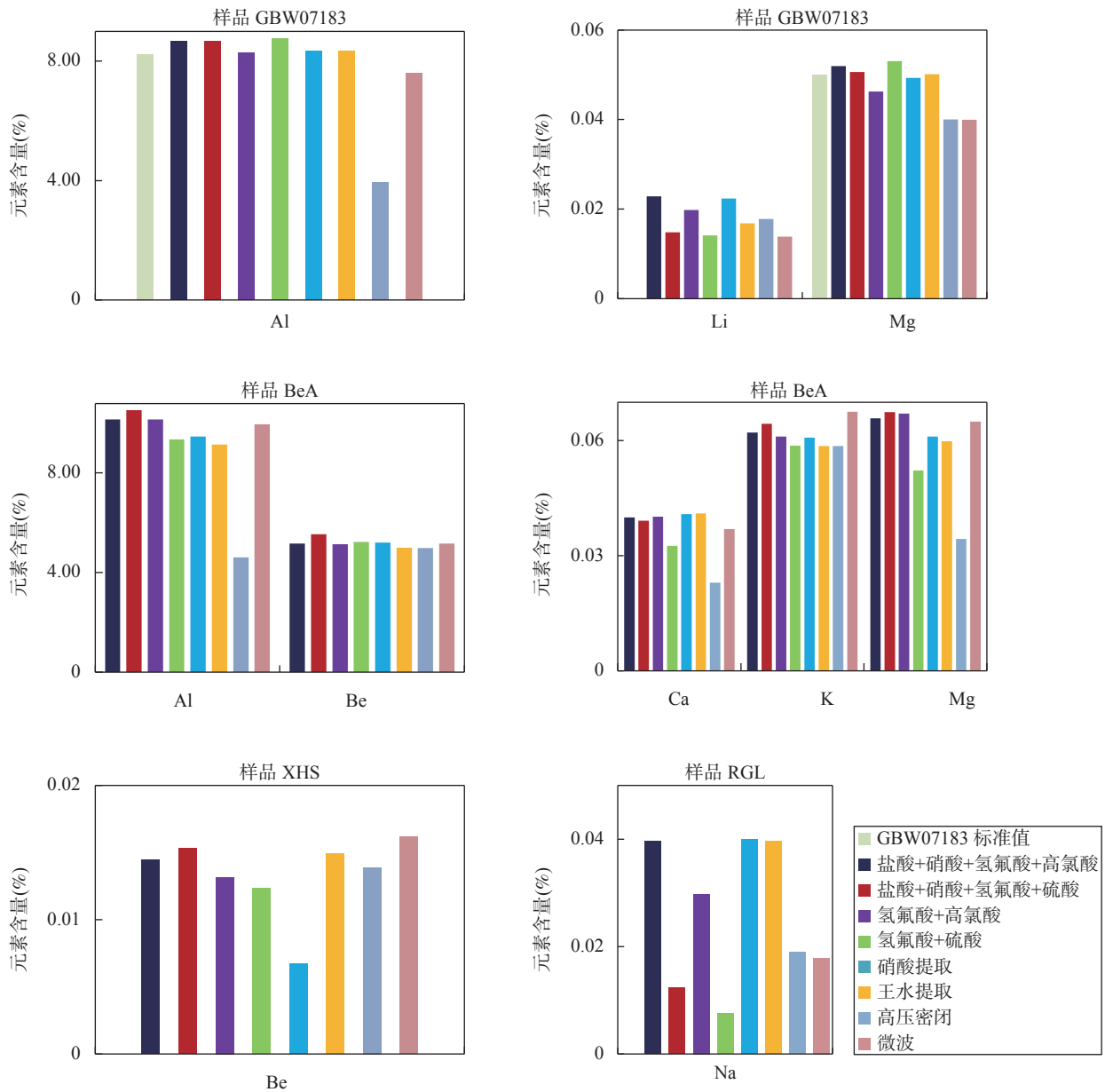


图1 8种不同酸消解条件的部分结果

Fig. 1 Partial analytical results for 8 different acid digestion conditions.

氟酸-高氯酸两种酸即可完全分解,与文献 [23] 一致; ②溶矿过程中加入硫酸,实验中发现赶酸时硫酸比高氯酸更难挥发,加高氯酸赶酸时残留更少,受聚四氟乙烯坩埚耐受温度的影响,无法增加赶酸温度,未挥发的酸会留在溶液中导致上机溶液含有硫酸基底带入仪器 [27],加硫酸的条件检测结果没有明显优势; ③提取酸 50% 硝酸对香花石样品的 Be 提取效果不好,可以用 50% 盐酸或 50% 王水提取; ④绿柱石结构中的 Al 用高压密闭消解效果很差, Ca 也存在消解不佳的问题,此外高压密闭和微波消解对绿柱石的 Mg 消解效果亦不佳。考虑到方法的适用及简

便,确定消解条件为:四酸混合(硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸),电热板分解,50% 盐酸提取作为酸消解前处理条件。

在上述初步确定的酸消解条件下,增加优化条件:选用 GBW07183 国家标准物质开展实验,称样量为 0.05g、0.2g(溶样酸量同步减半或加倍);加入的混合酸等比减半;溶矿时间每阶段 0.5h、1h,适当调试仪器后测定。部分元素结果见图 2(Mg、Li、Mn 含量低,未在图中列出):改变称样量时,结果无明显差异,但称样量大时消耗酸量也多,为保证样品代表性,选择称样量 0.1g;溶样混合酸等比减半后,各元素结

果无明显变化,但实际操作中酸量减半溶样过程中很容易蒸干,也不利于复杂基体样品的应用,因此仍选用原加酸量;溶样时间每阶段减少为1h时结果没有明显变化,溶样0.5h各元素都有不同程度偏低,说明逐步升温时每阶段消解1h即可将样品消解完全,但实际应用中升温速度过快,混合酸在聚四氟坩埚中反应剧烈易迸溅。

综上确定实验参数为:称样量0.1g(精确至0.0001g),混合酸加入量2mL硝酸、3mL盐酸、5mL氢氟酸、1mL高氯酸,电热板消解时间120℃下2h,150℃下2h。此酸溶条件消解提取后的上机溶液透明澄清,没有不溶残渣,适用于分解这三类铍矿石样品。

2.2 ICP-OES 仪器测定条件

根据铍矿石的组成和标准物质的各元素含量,初步确定ICP-OES可分析元素,配制各单元素的标准系列浓度,每个元素选择2~4条谱线,根据各元

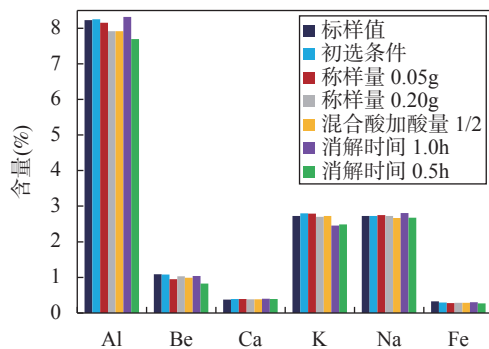


图2 GBW07183 不同称样量、加酸量、消解时间的混合酸消解测定结果

Fig. 2 Analytical results of GBW07183 under mixed acid digestion of different sample amounts, acid quantity and digestion time.

表2 ICP-OES 测定元素选择的谱线

Table 2 Spectral lines selected for elements measured by ICP-OES.

待测元素	分析谱线 (nm)	曲线最高点 (mg/L)	标准曲线计算公式	线性相关系数 R^2
Al	308.215	300	$y=1206x+2272$	0.9996
Be	234.861	200	$y=60577x+73675$	0.9994
Ca	317.933	300	$y=12505x+20413$	0.9996
Fe	259.939	400	$y=10389x+18792$	0.9999
K	766.490	200	$y=2466x+1564$	0.9998
Na	589.592	200	$y=9528x+18859$	0.9990
Mg	285.213	30.0	$y=17119x+2840$	0.9999
Li	670.784	100	$y=63464x+124949$	0.9990
Mn	257.610	300	$y=44063x+116324$	0.9994

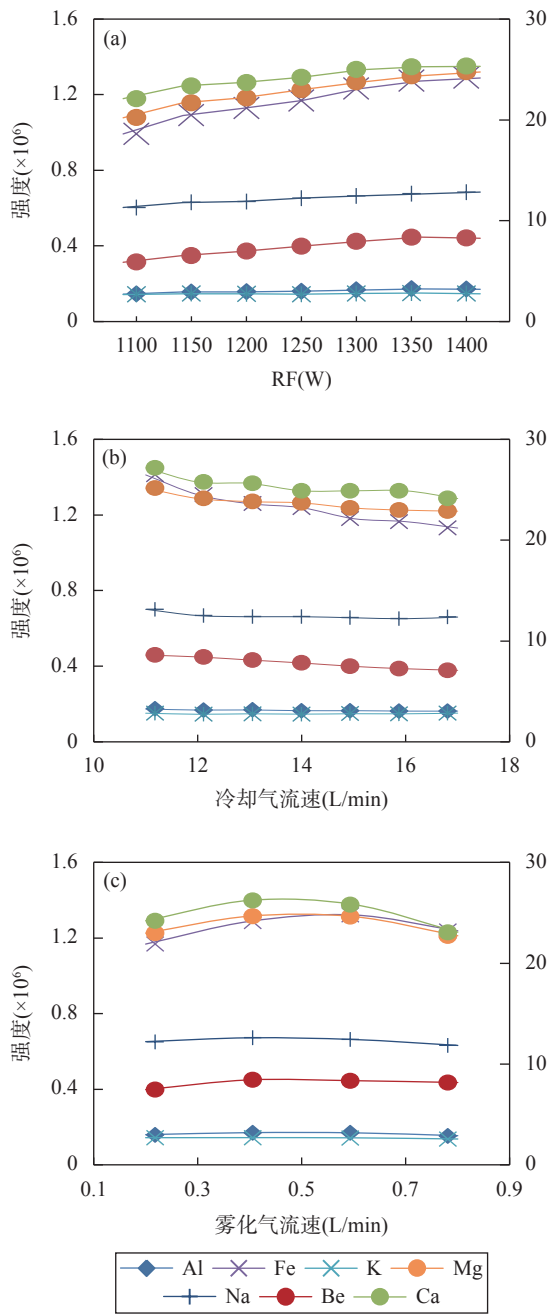
素分析测定结果、线性范围、检查谱线干扰与背景扣除情况,确定最终所用谱线的波长列于表2。配制6个浓度梯度的混合标准溶液标化仪器,选定的各元素谱线的标准曲线线性相关系数均 ≥ 0.999 。测定中若元素含量超过曲线最高点样品,用空白溶液稀释。

图3是ICP功率、冷却气流量、雾化气流量与测定元素的强度关系。用标准曲线溶液调试仪器参数,将功率由1100W调制1400W(间隔50W),可见测定元素强度均随功率增加而增加(其中Ca和Be元素纵坐标为次坐标轴);将冷却气流速由11L/min调至17L/min(间隔1L/min),测定元素强度均随冷却气增加而降低;将雾化气流速由0.2L/min调至0.8L/min(间隔0.2L/min),测定元素强度均随雾化气增加先增加后降低。强度越高时,空白的背景越高,测定重复性受到影响。综合考虑仪器的使用寿命,本方法设定仪器参数为:功率1250W,冷却气流速15L/min,雾化气流速0.6L/min。仪器状态每天都可能发生变化,不同型号不同状态的仪器,需结合仪器情况调整,本研究中的仪器参数可供参考。

2.3 方法检出限、精密度、准确度

按照样品优化后的前处理和测定条件,平行制备11个流程空白样品,以分析结果的3倍标准偏差计算方法检出限,以10倍标准偏差计算方法定量限,结果见表3,Be的检出限低于铍矿石Be边界品位0.014%^[28],其他元素检出限均优于现有的标准方法,可以满足铍矿石样品分析检测。平行测定7个GBW07183,计算相对标准偏差(RSD),结果见表3,均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ 0130.3—2006)中4.3.3节的精密度要求。

铍矿石一级国家标准物质GBW07183和GBW07150测定结果见表4。GBW07183铍元素标准值为1.088%,本方法测定值为1.082%,相对误差



a—ICP 功率与元素强度关系；b—冷却气流速与元素强度关系；c—雾化气流速与元素强度关系。

图3 ICP 功率、冷却气流速、雾化气流速与测定元素的强度
Fig. 3 ICP power, cooling gas flow rate, atomization gas flow rate and element intensity.

为-0.55%；GBW07150 铍元素标准值为 0.022%，本方法测定值为 0.021%，相对误差为-4.55%。可见，建立的方法对不同品位的铍矿石均适用，各元素相对误差均小于 DZ 0130.3—2006 中 4.3.3 节的控制指标 Y_B ，准确度满足铍矿石测定要求。

2.4 实际样品测定结果

由于现有铍矿石一级国家标准物质 Be 含量最

表 3 方法检出限、定量限和精密度

Table 3 Detection limit, quantitative limit and precision of the method.

待测元素	方法检出限 (%)	定量限 (%)	RSD (%)	Y_C (%)
Al	0.002	0.007	2.37	3.35
Be	0.0001	0.0004	3.87	6.57
Ca	0.003	0.01	3.36	8.56
Fe	0.001	0.003	4.70	8.94
K	0.001	0.003	3.46	4.98
Na	0.003	0.01	2.73	5.00
Mg	0.001	0.003	4.68	13.22
Li	0.0001	0.0003	4.09	17.74
Mn	0.006	0.02	6.48	16.57

高只有 1% 左右，选择野外采集的绿柱石精矿，用碱熔法测定含量较高的元素(Al、Be、Fe、Na)^[29]，与建立的酸溶分析方法进行对比，结果见表 5。 Y_B 为 DZ 0130.3—2006 中的相对误差允许限，测定结果与碱熔法一致，相对偏差均小于 Y_B ，准确度满足要求，表明本方法可以适用于铍精矿样品分析。

用三个野外采集的不同类型的铍矿石实际样品，各平行测试 3 次计算精密度，结果见表 6。样品 BeC 为含绿柱石低品位铍矿石，Be 测定平均值为 0.033%，RSD 为 2.47%；样品 XHS 为香花石边界品位铍矿石，Be 测定平均值为 0.014%，RSD 为 2.74%；样品 RGL 为日光榴石精矿铍矿石，Be 测定平均值为 4.702%，RSD 为 2.56%。三种样品的各元素 RSD 均小于《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求的 Y_C ，建立的混合酸酸溶 ICP-OES 分析方法对三种不同类型铍矿石实际样品分析测定稳定性好，可适用于绿柱石、香花石、日光榴石等多种类型的铍矿石，对边界品位样品和精矿样品均适用。

3 结论

针对绿柱石、香花石、日光榴石三种不同类型的铍矿石样品，比较了电热板、高压密闭、微波消解、不同种类消解酸和提取酸等 8 种酸消解条件的分解效果。结果表明：电热板消解优于高压密闭和微波消解；混合酸为硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸时，优于硝酸-盐酸-氢氟酸-硫酸组合；提取酸用盐酸优于硝酸或王水。用铍矿石国家标准物质优化了称样量、加酸量、消解时间等参数，确定消解条件为：称样量 0.1000g，2mL 硝酸-3mL 盐酸-5mL 氢氟酸-1mL 高氯酸混合电热板 120℃ 分解 2h，150℃ 分解 2h，赶净高氯酸后 4mL 50% 盐酸提取，定容至 25mL，采用

表 4 国家一级标准物质 GBW07183 和 GBW07150 测定方法准确度结果

Table 4 Accuracy of the method by determining the first class standard materials GBW07183 and GBW07150.

待测元素	GBW07183				GBW07150			
	标准值 (%)	测定值 (%)	相对误差 (%)	Y_B (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	相对误差 (%)	Y_B (%)
Al	8.230	8.251	0.25	2.37	7.865	7.716	-1.89	2.42
Be	1.088	1.082	-0.55	4.64	0.022	0.021	-4.55	11.04
Ca	0.372	0.383	3.13	6.10	0.416	0.428	3.00	5.94
Fe	0.329	0.320	-2.75	6.28	0.359	0.355	-0.93	6.15
K	2.723	2.756	1.20	3.54	3.404	3.406	0.07	3.29
Na	2.723	2.728	0.22	3.54	3.553	3.561	0.20	3.24
Mg	0.050	0.052	3.74	9.42	0.043	0.041	-4.98	9.70
Li	/	0.011	/	/	/	0.0006	/	/
Mn	0.015	0.016	6.46	11.85	0.023	0.021	-8.13	10.95

注: “/”表示没有提供标准值。

表 5 建立的酸溶方法与碱熔结果对比

Table 5 Comparison of analytical results by acid digestion and alkali fusion.

待测元素	碱熔法测定值 (%)	酸溶法测定值 (%)	相对偏差 (%)	Y_B (%)
Al	9.359	9.149	-2.24	3.18
Be	4.480	4.525	1.00	4.23
Fe	0.374	0.389	4.01	8.61
Na	0.361	0.390	8.03	8.68

表 6 绿柱石、香花石、日光榴石实际样品测定结果

Table 6 Analytical results of beryl, balsamite and heliogramet actual samples.

待测元素	样品 BeC			样品 XHS			样品 RGL		
	测定平均值 (%)	RSD (%)	Y_C (%)	测定平均值 (%)	RSD (%)	Y_C (%)	测定平均值 (%)	RSD (%)	Y_C (%)
Al	8.314	2.81	3.34	9.176	0.81	3.20	0.348	0.63	8.76
Be	0.033	2.47	14.45	0.014	2.74	16.98	4.702	2.56	4.16
Ca	0.314	2.38	8.97	15.129	1.44	2.54	1.360	0.92	6.16
Fe	0.305	3.59	9.04	7.933	2.09	3.40	18.503	1.63	2.28
K	1.711	2.11	5.77	1.076	1.12	6.58	0.069	5.06	12.48
Na	2.236	1.97	5.32	0.948	0.81	6.81	0.040	0.54	13.92
Mg	0.018	0.74	16.21	0.734	1.60	7.28	0.187	2.55	10.10
Li	0.863	2.75	6.98	1.942	1.57	5.56	0.011	9.08	17.74
Mn	0.043	11.61	13.72	1.324	4.84	6.21	12.954	1.51	2.74

ICP-OES 测定。同时根据铍矿石的元素产出特点,确定了各元素的最佳测定谱线。经与碱熔法对比,建立的混合酸酸溶法也可以适用于铍精矿,仪器测定溶液基体简单干扰少。

该方法 Be 元素检出限 0.0001% 低于铍矿石边界品位,其他元素检出限均优于现有的标准方法,主量元素精密度 (RSD) 均 < 5%, 经标准物质验证,准

确度满足铍矿石测定需要。建立的混合酸酸溶 ICP-OES 同时测定铍矿石中多种主次量元素的分析方法,对多元素同时进行快速绿色的定量分析,可应用于绿柱石、香花石、日光榴石三种不同类型铍矿石,同时适用低品位铍矿和铍精矿,有效地提高了分析效率,弥补了相关研究的不足,为铍矿石的研究勘查利用提供必要的方法技术支撑。

Determination of 9 Major and Minor Elements in Beryllium Ore by ICP-OES with Acid Dissolution

YU Tingting¹, WANG Lei¹, GUO Lin¹, AN Ziyi¹, ZANG Huiyuan², MA Shengfeng^{1*}

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

2. Shougang Institute of Technology, Beijing 100144, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Different kinds and contents of beryllium ore samples were selected in the experiment, including standard substance, beryl, helvite and hsianghualite samples.
- (2) Digestion effects on beryllium ore under eight different acid digestion conditions were compared, such as digestion on electric heating board, high pressure sealing, microwave digestion, different kinds of acid digestion and extraction acid.
- (3) The solution matrix of this method is simple, and the result of the concentrate sample with 4.5% beryllium is in accordance with the alkali fusion method.

ABSTRACT

BACKGROUND: Beryllium ore is one of the scarce metal minerals in China. Beryllium ore is widely used mineral resources, but it has complex components, and is always concomitant with other metallic minerals. Accurate determination of primary and secondary elements in beryllium ore is significant for its comprehensive utilization. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) has been used in elemental analysis of beryllium ore. However, there are some disadvantages: It is considered that beryllium concentrate is difficult to completely decompose by acid dissolution; determination of beryllium concentrate by alkali fusion has serious matrix interference; the existing research focuses on analysis of a single type of beryllium ore.

OBJECTIVES: To establish a multi-element simultaneous determination method, which is suitable for various types of beryllium ore samples and has little interference with the matrix of instrumental analysis solution.

METHODS: Beryl, hsianghualite and helvite samples were selected in the experiment. Digestion effect on beryllium ore under eight different acid digestion conditions were compared, such as digestion on electric heating board, high pressure sealing, microwave digestion, different kinds of acid digestion and extraction acid. The weight of the sample, the volume of the acid, the digestion time and instrument measurement were optimized. At the same time, according to beryllium ore's mode of occurrence of elements, the best spectrum lines of each element were determined.

RESULTS: (1) The results show that the best mixed digested acid on electric heating board is nitric acid-hydrochloric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid. The best extracted acid is hydrochloric acid, which is better than nitric acid or aqua regia. The high-pressure sealing method cannot completely dissolve Al, Ca and Mg elements of beryl, and the microwave method has poor effect on the digestion of Mg elements of beryl.

(2) The digestion conditions are determined. Weigh the sample of 0.1000g into polytetrafluoroethylene crucible, moisten the sample with a small amount of deionized water, and add 2mL nitric acid-3mL hydrochloric acid-5mL hydrofluoric acid-1mL perchloric acid; cover and place the crucible on electric heating plate;

decomposing at 120°C for 2h, then 150°C for a further 2h; remove the lid and boil away perchloric acid at 190°C; extract with 4mL 50% hydrochloric acid and add deionized water to 25mL. The solution is determined by ICP-OES. The detection limit of Be is 0.0001%, which is lower than the boundary grade of beryllium ore. The detection limit of other elements is better than the existing standard method, and the precision RSD of each major element is <5%. By verification of standard materials, the accuracy of the method meets the needs of beryllium ore determination. The analysis accuracy and precision of three real beryllium ore samples from fields is satisfying.

(3) By optimizing the conditions of mixed acid digestion and instrument determination of the existing method, the established method can also accurately determine concentrate sample, and the matrix of the solution is simple to be determined by the instrument.

CONCLUSIONS: In this study, a mixed acid decomposition ICP-OES method for simultaneous determination of 9 elements including Al, Be, Ca, Fe, K, Na, Mg, Li and Mn in beryllium ore has been established, which can be applied to different types and contents of beryllium ore. The established method provides necessary technical support for the research and exploration of beryllium ore.

KEY WORDS: beryllium ore; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; acid digestion; instrument measurement parameters; simultaneous analysis of multiple elements

参考文献

- [1] 林博磊,尹丽文,崔荣国,等.全球铍资源分布及供需格局[J].国土资源情报,2018(1):13-17.
Lin B L, Yin L W, Cui R G, et al. Global beryllium resources distribution and supply and demand pattern[J]. Land and Resources Information, 2018(1): 13-17.
- [2] Ashley K. Measurement of ultra-trace beryllium in occupational hygiene samples by extraction and fluorescence detection[J]. Journal of Chemical Health & Safety, 2011, 18(5): 26-33.
- [3] Agrawal A, Cronin J P, Agrawal A, et al. Extraction and optical fluorescence method for the measurement of trace beryllium in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(6): 2066-2071.
- [4] 郑莉芳,刘新宇,鲍帅平,等.稀有金属铍的性能研究进展[J].稀有金属,2023,47(2):292-302.
Zheng L F, Liu X Y, Bao S P, et al. Research progress on properties of rare metal beryllium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2023, 47(2): 292-302.
- [5] 梁飞,赵汀,王登红,等.中国铍资源供需预测与发展战略[J].中国矿业,2018,27(11):6-10.
Liang F, Zhao T, Wang D H, et al. Supply and demand forecast and development strategy of beryllium resources in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(11): 6-10.
- [6] 毛素荣,李光明,钟乐乐,等.铍的选矿研究现状和展望[J].有色金属(选矿部分),2022(6):17-24.
Mao S R, Li G M, Zhong L L, et al. Present situation and prospect of mineral processing of beryllium[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(6): 17-24.
- [7] 胡欢,王汝成,车旭东,等.关键金属元素铍的原位分析技术研究进展[J].岩石学报,2022,38(7):1890-1900.
Hu H, Wang R C, Che X D, et al. Research progress of *in situ* analysis technology of key metal element beryllium[J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(7): 1890-1900.
- [8] 贾福东,张长青,化志新,等.云南麻花坪钨铍矿床蓝柱石的鉴定特征及成分与成因分析[J].光谱学与光谱分析,2020,40(10):3185-3192.
Jia F D, Zhang C Q, Hua Z X, et al. Identification characteristics, composition and genesis of euclase in Mahuaping tungsten-beryllium polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(10): 3185-3192.
- [9] 李娜,高爱红,王小宁.全球铍资源供需形势及建议[J].中国矿业,2019,28(4):69-73.
Li N, Gao A H, Wang X N. Global beryllium supply and demand trends and its enlightenment[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(4): 69-73.
- [10] 王应平,秦红艳,段玲敏,等.铬天青S差示光度法测定铍精矿、绿柱石中氧化铍量[J].云南化工,2023,50(3):80-82.
Wang Y P, Qin H Y, Duan L M, et al. Determination of

- beryllium oxide in beryllium concentrate and beryl by chromazurol S differential spectrophotometry[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(3): 80–82.
- [11] Manousi N, Kabir A, Furton K G, et al. Dual lab-in-syringe flow-batch platform for automatic fabric disk sorptive extraction/back-extraction as a front end to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(38): 12943–12947.
- [12] 贾雷, 左修源. 四酸密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铀矿中的铯和钍[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 469–474.
- Jia L, Zuo X Y. Determination of rhenium and scandium in uranium ores by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with tetraacid confinement ablation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5): 469–474.
- [13] Vievard J, Amoikon T L, Coulibaly N A, et al. Extraction and quantification of pesticides and metals in palm wines by HS-SPME/GC-MS and ICP-AES/MS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 393: 133352.
- [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] 郝冬梅, 张翼明, 许涛, 等. ICP-MS法测定稀土铈钽矿中铍、铀、铌、钽、锆、钨量[J]. *稀土*, 2010, 31(5): 67–69.
- Hao D M, Zhang Y M, Xu T, et al. Determination of beryllium, uranium, niobium, tantalum, zirconium and hafnium in rare earth-niobium-tantalum mineral by ICP-MS[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(5): 67–69.
- [16] Zeng Y, Yokoyama Y, Hirabayashi S, et al. A rapid and precise method of establishing age model for coral skeletal radiocarbon to study surface oceanography using coupled X-ray photos and ICP-AES measurement[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2022, 533: 23–28.
- [17] 窦向丽, 张旺强, 黑文龙, 等. 敞开酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤钒矿中钒铁铝磷[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 673–679.
- Dou X L, Zhang W Q, Hei W L, et al. Determination of vanadium, iron, aluminum and phosphorus in stone coal vanadium ore by ICP-OES with open acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 673–679.
- [18] Erickson B. Product review: ICP-AES remains competitive[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(5): 211A–215A.
- [19] 向吉锋, 孔亚君. ICP法测定铍矿中氧化铍含量[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2014, 34(4): 21.
- Xiang J F, Kong Y J. Determination of beryllium oxide in beryllium by inductively coupled plasma[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2014, 34(4): 21.
- [20] 常学东. 测定稀有金属矿中锂、铍、铌、钽的方法选择[J]. *新疆有色金属*, 2016, 39(3): 64–66.
- Chang X D. Determination method selection of lithium, beryllium, niobium and tantalum in rare metal ores[J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 2016, 39(3): 64–66.
- [21] 杨萍, 陈云红. ICP-AES法测定矿石中的BeO[J]. *分析实验室*, 2002, 21(5): 16–17.
- Yang P, Chen Y H. Determination of BeO in ores by ICP-AES[J]. *Analytical Laboratory*, 2002, 21(5): 16–17.
- [22] 高晶晶, 刘季花, 张辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋沉积物中稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 425–429.
- Gao J J, Liu J H, Zhang H, et al. Determination of rare earth elements in the marine sediments by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 425–429.
- [23] 戴长文, 何小姣. 碱熔-等离子体发射光谱法测定铍矿石中铍[J]. *世界有色金属*, 2020(4): 163–164.
- Dai C W, He X J. Determination of beryllium in beryllium ore by alkali fusion ICP-AES[J]. *World Nonferrous Metals*, 2020(4): 163–164.
- [24] 李志伟, 赵晓亮, 李珍, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定稀有多金属矿选矿样品中的铈钽和伴生元素[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(6): 594–600.
- Li Z W, Zhao X L, Li Z, et al. Determination of niobium, tantalum and associated elements in niobium-tantalum ore by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with open acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(6): 594–600.
- [25] 赵学沛. 多种酸溶矿 ICP-AES 测定稀有金属矿中锂铍铌钽锡[J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(11): 1714–1718.
- Zhao X P. Determination of lithium, beryllium, niobium and tantalum in rare metal ores by four acid soluble ICP-AES[J]. *Chemical Research and Application*, 2017, 29(11): 1714–1718.
- [26] 吴刚. 酸溶法、碱熔法 ICP-AES/MS 分析测定矿石中

- 的稀有元素[D]. 保定: 河北大学, 2018: 21-25.
- Wu G. Determination of rare elements in the minerals with acid-leaching method and alkali-fusion method by ICP-AES/MS[D]. Baoding: Hebei University, 2018: 21-25.
- [27] 徐洪柳. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定尼日利亚铌钽锂矿石中的铌、钽、锂[J]. [中国无机分析化学](#), 2020, 10(3): 33-38.
- Xu H L. Determination of niobium, tantalum and lithium in niobium-tantalum-lithium ore from nigeria by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. [Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry](#), 2020, 10(3): 33-38.
- [28] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社, 2014: 226.
- The Editorial Committee of “Mineral Resources Industry Requirements Manual”. Mineral Resources Industry Requirements Manual[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 226.
- [29] 《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: 303-315.
- The Editorial Committee of “Rock and Mineral Analysis”. Rock and Mineral Analysis (The 4th Edition, Volume III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 303-315.