

张欣, 孙红宾, 安子怡, 等. 酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤系样品中稀土元素的方法研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 903-914. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070127.

ZHANG Xin, SUN Hongbin, AN Ziyi, et al. Determination of Rare Earth Elements in Coal-related Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Acid Dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 903-914. doi: 10.15898/j.ykcs.202308070127.

酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤系样品中稀土元素的方法研究

张欣, 孙红宾, 安子怡, 秦婧, 赵九江, 于汀汀, 王蕾
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 煤和含煤岩系在特定地质条件下可以富集稀土等金属元素。煤及矸石燃烧后产生的飞灰, 其金属元素富集度更高, 有望成为稀土等关键矿产的替代来源之一。针对煤系样品有机物含量高、基体组成复杂等问题, 本文通过溶样方式、消解酸体系、浸提液、质谱干扰及扣除等条件实验研究, 利用高压密闭酸溶法和半密闭酸溶法建立了分别适用于煤和煤系样品中稀土元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法。结果表明, 硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶法能够实现煤中稀土元素的准确测定, 但对煤飞灰和煤矸石的稀土元素回收率不稳定, 不同样品稀土回收率在 37%~123% 之间。在原有消解酸体系中, 加入硫酸和高氯酸或改用盐酸复溶, 均不能有效地提高稀土元素的回收率。五酸半密闭酸溶可以实现煤飞灰、煤矸石等煤系样品中稀土元素的完全分解。利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)技术对煤系样品中元素的赋存状态进行了初步解析, 揭示了高铝矿物是造成煤矸石等煤系样品中稀土元素溶出率低的主要原因, 为实验方案的制定和优化提供了理论依据。利用标准物质和实际样品开展了方法验证, 所建方法具有良好的精密度(相对标准偏差为 0.05%~9.98%)和正确度(相对误差为-10.2%~7.62%), 检出限低, 可以实现煤系样品中稀土元素的多元素准确测定, 适用于大批量样品中稀土元素的分析测试。

关键词: 煤; 煤矸石; 煤飞灰; 稀土元素; 高压密闭酸溶; 半密闭酸溶; 电感耦合等离子体质谱法

- 要点:**
- (1) 硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶质谱法可以实现煤中 15 种稀土元素的同时测定。
 - (2) 采用五酸半密闭酸溶法可将煤矸石、煤飞灰等煤系样品中的稀土元素完全分解。
 - (3) 高铝矿物是造成煤矸石等煤系样品中稀土元素溶出率低的主要原因。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

煤在特定地质条件下可以富集多种关键金属在内的有益元素, 形成煤系关键金属矿床^[1]。近年来, 在煤中陆续发现了高度富集的镓^[2]、锗^[3]、铀^[4]、金^[5]、铌等稀有金属元素^[6-7]和稀土元素(REY)^[8-9]。这些高度富集的金属元素, 将成为强化战略资源储备的重要物质基础和来源^[10]。稀土元素因其在新能源、新材料、军工、航空航天、电子设备等高科技领域和现代工业中具有不可替代的用途而受到国内外学者的广泛关注^[11-12]。中国是稀土资源大国, 但随着传统稀土矿床的不断消耗, 国内稀土资源也日益紧缺^[13]。二十世纪末, Bragg等^[14]在美国煤中发现了稀土元素的高度富集。中国四川华蓥山煤田^[15]、古叙煤田^[8]、渝东南煤田^[9]等陆续有稀土富集型煤的报道。Seredin等^[16]研究表明, 稀土元素也在一些煤层附近的围岩中富集。煤矸石作为采煤矿渣, 也常用于混烧发电, 是稀土元

收稿日期: 2023-08-07; 修回日期: 2023-08-27; 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”; 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ-2022-04)

作者简介: 张欣, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质样品的无机成分分析研究。E-mail: zhangx@mail.cgs.gov.cn。

素富集的潜在来源。煤飞灰是指从燃煤过程产生的烟气中收捕下来的细微固体颗粒物,又称粉煤灰或烟道灰。研究表明^[16-17],煤飞灰对稀土元素的富集度高于原煤和炉渣,是稀土资源的潜在替代来源。中国是煤炭消费大国,每年燃煤发电产生数亿吨飞灰^[18]。从煤及其副产品中提取稀土等有益元素,将成为绿色能源利用的新热点^[19]。为实现煤系样品中稀土元素的综合利用,首先需要客观地评估煤系样品中稀土元素的含量水平。为此,建立一套适用于煤系样品中稀土元素的多元素定量分析方法具有重要的现实意义。

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、线性范围宽、多元素同时分析等优点,被广泛应用于地质样品中微量元素的测定。然而,煤、煤矸石、煤飞灰等煤系样品基质复杂,样品分解和质谱干扰是煤系样品中稀土元素分析的难点。煤系样品含有大量有机组分和无机矿物。有机物的消解方法通常有灰化-碱熔法^[20]、灰化-酸溶法^[21]、微波消解法^[22]和高压密闭酸溶法^[23]。碱熔法基体效应大,需要对样品进行分离富集处理后测定,过程繁琐。灰化-酸溶法易造成样品损失或污染。微波消解法虽然溶样效果较好,但批次处理样品件数过少,分析效率不高,不适用于批量样品的前处理。高压密闭消解法用酸量少,空白值低,容易将有机物分解完全。朱健等^[23]、马亮帮等^[24]利用该方法开展了煤中稀土元素的实验研究,但涉及的稀土元素少、研究对象简单。本文分别采用高压密闭酸溶法和半密闭酸溶法开展了煤系样品中稀土元素的方法研究,并结合X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)技术对煤系样品中元素的赋存状态进行了初步解析,拟为样品前处理实验方案的制定和优化提供理论依据。

1 实验部分

1.1 标准溶液和主要试剂

1.1.1 标准溶液

钡(Ba)和15种稀土元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)的单元素标准储备液(购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$)。直接分取单元素标准储备液配制以下3组多元素标准储备溶液:①La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Y;②Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu;③Ba,质量浓度均为20.0 $\mu\text{g/mL}$,介质为5%的硝酸,使用时逐级稀释到所需质量浓度。

内标元素溶液:Rh和Re单元素标准储备液(购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$),逐级稀释成质量浓度为10 ng/mL 的混合溶液,介质为5%的硝酸。

单元素干扰溶液:分取单元素标准储备液配制单元素干扰溶液,各元素质量浓度为: $\rho(\text{Ba})=1\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Ce})=1\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Pr})=1\mu\text{g/mL}$, $\rho(\text{Nd})=1\mu\text{g/mL}$,介质为5%的硝酸,用以求干扰校正系数 k 。

质谱调谐液:分取单元素标准储备液(购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$)配制Li、Co、In、Ce、U混合溶液,各元素质量浓度为1 ng/mL ,介质为5%的硝酸。

1.1.2 主要试剂

硫酸、高氯酸为优级纯,盐酸为BV-III级,氢氟酸和硝酸为Trace Metal级。实验用水为GB/T 6682—2008规定的一级水。

1.2 仪器及工作参数

电感耦合等离子体质谱仪(PE300D型,美国PerkinElmer公司),仪器工作条件见表1。使用质谱调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、RSD(%)、氧化物产率(%)、双电荷(%)及分辨率等各项指标达到最优状态。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

Table 1 Working parameters of ICP-MS.

工作参数	设定值	工作参数	设定值
ICP 功率	1400W	超锥孔径	1.1mm
冷却气流速	16.0L/min	跳峰	3点/质量
辅助气流速	1.2L/min	停留时间	20ms/点
雾化气流速	0.85L/min	扫描次数	30次
取样锥孔径	1.0mm	测量时间	38s

1.3 标准物质和样品

实验所用标准物质包括:中国国家标准物质GBW11158(烟煤)和美国国家标准与技术研究院标准物质SRM1635a(亚烟煤)。

煤矸石样品(编号:MGS1、MGS2、MGS3)和煤飞灰样品(编号:MFH1、MFH2、MFH3),均为自制标样,15种稀土元素的参考值均为10家以上实验室定值结果。

实际样品:在内蒙古黑岱沟煤矿采集的煤样M1及煤矸石GS1,在胜利煤矿采集的煤样M2、M3,在火力发电厂收集的煤飞灰样品FH1,按照GB/T 14505—2010的要求对样品进行加工制备,样品加工粒径小于74 μm 。

1.4 实验方法

1.4.1 高压密闭酸溶法

准确称取 25mg 或 50mg(精确至 0.01mg)样品于聚四氟乙烯内罐中,分别加入 1.5mL 硝酸和 1.5mL 氢氟酸,放置过夜。加盖后装入钢套密封,放入烘箱于 195℃ 加热 30h。冷却后取出内罐,置于电热板上 165℃ 蒸至近干,再加入 0.5mL 硝酸蒸至近干,重复操作此步骤一次。加入 3mL 50% 硝酸,密封后在 155℃ 烘箱中保持 5h。冷却后取出内罐,将样品溶液转移至塑料瓶中,用水定容至 25mL 或 50mL,摇匀。随同样品同时做空白试验和标准物质验证试验。

1.4.2 半密闭酸溶法

准确称取 100mg(精确至 0.1mg)样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 3mL 盐酸、5mL 硝酸、3mL 氢氟酸、2mL 高氯酸,1mL 50% 硫酸,盖盖在电热板上加热分解,直至溶液透亮(可根据样品情况适量补加硝酸),掀开盖子,升温至 200℃ 蒸发至近干,分两次用 50% 盐酸吹洗坩埚内壁,分别蒸发至高氯酸烟冒尽,取下稍冷后加入 10mL 50% 盐酸,于 120℃ 电热板保温加热 20min,冷却后用水定容至 100mL,摇匀。随同样品同时做空白试验和标准物质验证试验。

1.5 ICP-MS 测定

仪器等离子体点燃后至少稳定 10min,用质谱调谐液进行仪器条件优化。内标溶液在测定时通过

三通在线引入,选择合适的分析同位素、内标和干扰扣除方式(表 2),采用标准曲线法计算各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 消解样品量的确定

煤系样品含有大量氧、氮、硫等杂环类有机物,含水量低,在消解过程中极易生成氮、硫氧化物气体^[24]。如果样品量太大,必须加大酸量以保证样品分解完全,在消解过程中有机物被氧化分解会产生大量气体,使密闭消解罐中的压力瞬时增大,易引起反应失控,产生不安全因素。关于密闭酸溶称样量的问题,何红蓼等^[25]开展了详尽的实验研究,结果表明常规地质样品取样量在 25~50mg 时效果较好;宋兴等^[26]在测定煤中锂时选择称样量为 30mg。本实验密闭消解罐体积为 15mL,选择煤的称样量为 50mg,煤矸石、煤飞灰等其他煤系样品的称样量为 25mg。半密闭酸溶法借鉴煤灰中稀土元素的测定方法^[27],选择称样量为 100mg,既可保证样品能够完全分解,又可提高样品代表性。

2.2 溶样体系结果分析

2.2.1 高压密闭酸溶法

在 ICP-MS 多元素分析中,选用合适的样品前处理方式十分重要。朱健等^[23]对比了高压密闭酸溶法和微波消解法分解煤中微量元素的效果,结果表明高压密闭酸溶法的精密度和正确度更佳,用酸

表 2 分析同位素及干扰信息

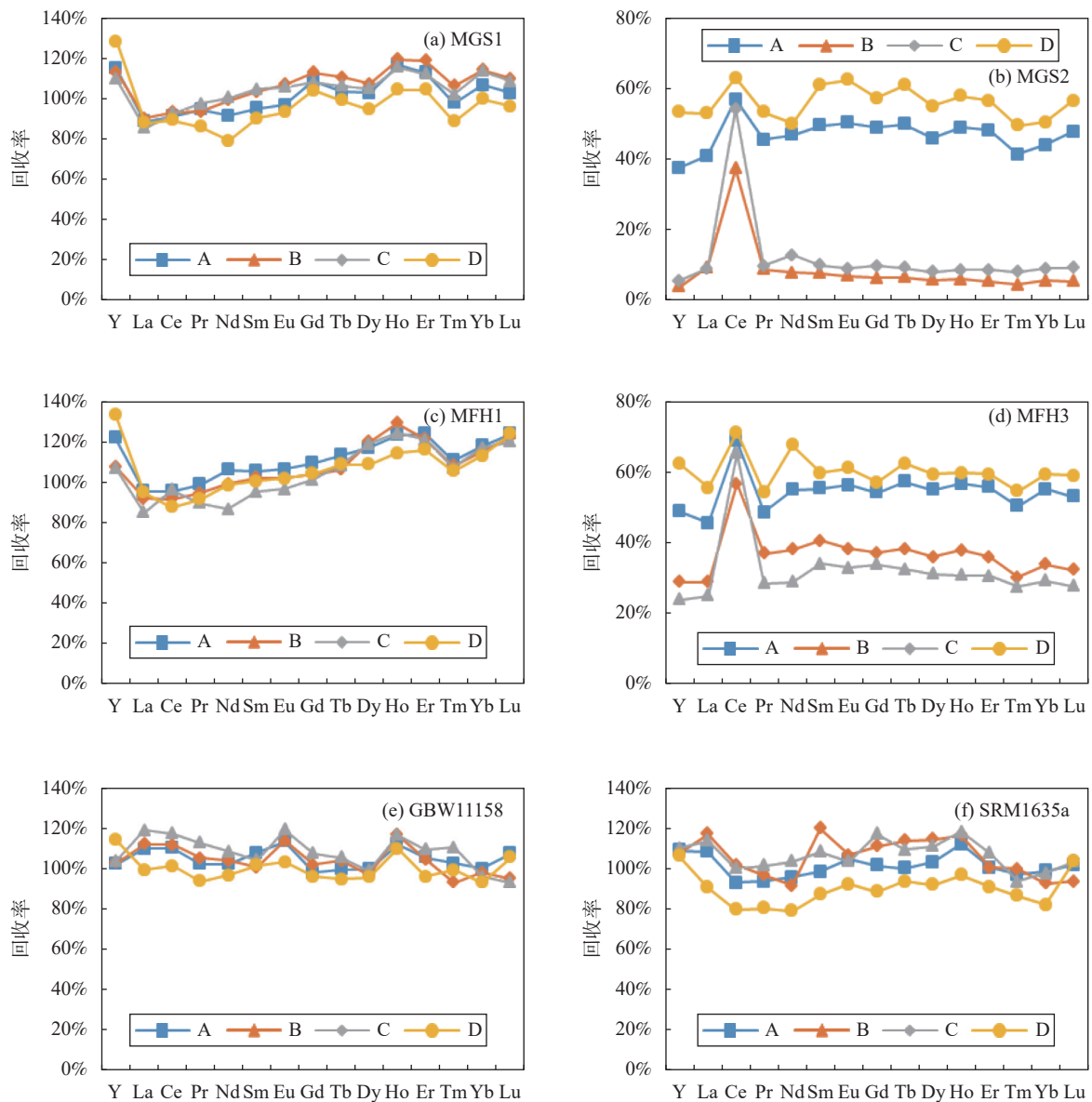
Table 2 Isotope and interference information.

分析同位素	内标	干扰校正公式	干扰注释	监测同位素
⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	/	/	/
¹³⁸ Ba	¹⁰³ Rh	$-0.000901 \times {}^{139}\text{La} - 0.002838 \times {}^{140}\text{Ce}$	/	/
¹³⁹ La	¹⁸⁷ Re	/	/	/
¹⁴⁰ Ce	¹⁸⁷ Re	/	/	/
¹⁴¹ Pr	¹⁸⁷ Re	/	/	/
¹⁴² Nd	¹⁸⁷ Re	$-0.125653 \times {}^{140}\text{Ce}$	/	/
¹⁵² Sm	¹⁸⁷ Re	$-0.012780 \times {}^{157}\text{Gd}$	¹³⁶ Ba ¹⁶ O	¹³⁶ Ba
¹⁵³ Eu	¹⁸⁷ Re	/	¹³⁷ Ba ¹⁶ O	¹³⁷ Ba
¹⁵⁸ Gd	¹⁸⁷ Re	$-0.004016 \times {}^{163}\text{Dy}$	¹⁴² Ce ¹⁶ O, ¹⁴¹ Pr ¹⁶ OH, ¹⁴² Nd ¹⁶ O	¹⁴² Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴² Nd
¹⁵⁹ Tb	¹⁸⁷ Re	/	¹⁴³ Nd ¹⁶ O	¹⁴³ Nd
¹⁶⁴ Dy	¹⁸⁷ Re	$-0.047902 \times {}^{166}\text{Er}$	¹⁴⁸ Nd ¹⁶ O	¹⁴⁸ Nd
¹⁶⁵ Ho	¹⁸⁷ Re	/	/	/
¹⁶⁶ Er	¹⁸⁷ Re	/	¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O	¹⁵⁰ Nd
¹⁶⁹ Tm	¹⁸⁷ Re	/	/	/
¹⁷⁴ Yb	¹⁸⁷ Re	$-0.005865 \times {}^{178}\text{Hf}$	/	/
¹⁷⁵ Lu	¹⁸⁷ Re	/	/	/

注: 干扰注释栏中的多原子离子干扰需采用求干扰系数的方法进行校正; “/”表示无此项。

量更少,操作简捷,更适用于大批量样品的测试。酸溶体系中酸种类的选择和用量直接影响样品的分解效率。实验发现,单独加入 3mL 硝酸或 2mL 硝酸与 1mL 过氧化氢,均不能将样品分解完全。加入 1.5mL 硝酸与 1.5mL 氢氟酸,可以将煤样完全分解,部分煤飞灰和煤矸石样品底部有少量不溶物,加大酸量仍不能将其彻底溶解。实验结果(图 1)表明,该法能够准确测定煤中的稀土元素,各元素回收率在

93%~113% 之间。对于煤飞灰和煤矸石,不同样品的回收率不尽相同,稀土回收率在 37%~123% 之间。为提高煤飞灰和煤矸石中稀土元素的回收率,在硝酸-氢氟酸基础上,分别加入硫酸和高氯酸,实验结果显示这两种酸体系均不能有效地提高稀土元素的分解效率,还会因为酸量的加大增加溶液上机时的背景值。改变浸提液,使用 50% 盐酸复溶,稀土元素回收率无明显变化。为解决此类样品稀土元素溶出率



A—1.5mL 硝酸+1.5mL 氢氟酸消解; B—1.5mL 硝酸+1.5mL 氢氟酸+0.5mL 硫酸消解; C—1.5mL 硝酸+1.5mL 氢氟酸+0.5mL 硫酸+0.5mL 高氯酸消解; D—1.5mL 硝酸+1.5mL 氢氟酸消解, 50% 盐酸复溶。

A—Digested with 1.5mL nitric acid and 1.5mL hydrofluoric acid; B—Digested with 1.5mL nitric acid, 1.5mL hydrofluoric acid and 0.5mL sulfuric acid; C—Digested with 1.5mL nitric acid, 1.5mL hydrofluoric acid, 0.5mL sulfuric acid and 0.5mL perchloric acid; D—Digested with 1.5mL nitric acid and 1.5mL hydrofluoric acid, and redissolved by 50% hydrochloric acid.

图1 不同酸体系中稀土元素的回收率

Fig. 1 Recovery rates of REY under different digestion systems.

低的问题, 本文进一步开展了五酸半密闭酸溶消解方法的实验研究。

2.2.2 半密闭酸溶法

在高压密闭实验中, 通过加入3种混合酸体系仍发现有部分煤飞灰和煤矸石样品中的稀土元素没有溶解完全。酸量的加大和种类的增多在高压密闭状态下更容易引起反应失控, 对外部钢套的腐蚀也更为显著。半密闭酸溶对不同酸体系的包容性更强, 相比敞开酸溶的分解效率更高。混合酸消解溶液在带盖的聚四氟乙烯坩埚中可以达到回流的效果, 使难溶化合物的化合键更容易打开^[28]。兰国明等^[29]研究表明, 敞开混合五酸法(硝酸-氢氟酸-盐酸-硫酸-高氯酸)能够实现岩石和土壤中稀土元素的准确测定。对于煤矸石、煤飞灰等煤系样品, 应适量增加硝酸和高氯酸的用量, 以去除样品中含有的大量有机物, 再利用混合酸作用消解硅酸盐等矿物结构中的稀土元素。实验结果(表3)表明, 采用该法可以准确测定煤飞灰、煤矸石等煤系样品中的稀土元素, 结果满足分析要求。

2.3 质谱干扰与校正

ICP-MS测定稀土元素时存在的干扰主要有氧化物干扰、同质异位素干扰、多原子离子干扰和物理干扰。对于氧化物干扰, 可以通过质谱调谐将

CeO/Ce的产率降至2%以下。通过在线加入内标可以降低由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起的物理干扰, 同时可有效校正分析信号的短期和长期漂移, 并对基体效应有明显补偿作用^[30]。对于同质异位素干扰, 通过在线方式进行干扰校正(表2)。在编制分析方法时, 根据分析同位素和干扰同位素的关系, 推导出干扰校正公式并将其输入分析程序, 计算机通过同时测定的其他相关同位素数据自动在线校正, 例如¹⁴²Nd受¹⁴²Ce的重叠干扰, 可以通过测定¹⁴⁰Ce间接计算出¹⁴²Ce的干扰贡献。多原子离子是ICP-MS测定稀土元素的主要干扰^[31], 主要表现为钡氧化物和氢氧化物对轻稀土元素的干扰以及轻稀土元素氧化物和氢氧化物对重稀土元素的干扰^[32]。对于多原子离子干扰, 可以通过测定较高含量的干扰元素纯溶液, 求出干扰系数 k , 离线对分析结果进行校正。需要离线校正的干扰如下: Ba对Sm, Ba对Eu, Ce对Gd, Pr对Gd, Nd对Gd, Nd对Tb, Nd对Dy, 以及Nd对Er的干扰。干扰计算公式为:

$$\rho_{\text{待测}} = \rho_{\text{测定值}} - k \times \rho_{\text{干扰}}$$

式中: $\rho_{\text{待测}}$ 为样品中待测元素的真实质量浓度; k 为干扰系数; $\rho_{\text{测定值}}$ 为样品中待测元素的直接测定质量浓度; $\rho_{\text{干扰}}$ 为样品中干扰元素的质量浓度。

表3 不同溶样方式稀土元素的分析结果

Table 3 Determination results of certified reference materials by different digestion systems.

样品编号	溶样方式	稀土元素含量(μg/g)														
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MGS1	参考值	33.6	54.9	108	13.6	55.8	11.2	3.10	9.60	1.48	7.70	1.33	3.60	0.54	3.30	0.51
	半密闭法	36.1	49.3	106	13.0	53.8	10.7	3.03	9.58	1.41	7.34	1.27	3.62	0.53	3.42	0.48
	高压密闭法	38.3	54.4	111	13.4	56.9	11.5	3.18	9.71	1.39	7.36	1.38	3.72	0.55	3.44	0.49
MGS2	参考值	51.9	82.0	158	17.5	63.3	11.5	1.90	10.0	1.70	9.80	1.90	5.40	0.90	5.60	0.80
	半密闭法	49.3	79.6	149	16.5	59.2	11.5	1.96	10.1	1.72	9.74	1.79	5.41	0.83	5.51	0.78
	高压密闭法	29.2	48.6	108	9.76	37.3	6.80	1.14	5.53	0.93	5.43	1.06	3.11	0.51	3.30	0.49
MGS3	参考值	21.5	36.8	67.6	7.30	24.1	4.20	0.80	3.80	0.70	3.90	0.77	2.20	0.35	2.20	0.34
	半密闭法	19.8	32.3	58.7	6.66	23.3	3.92	0.80	3.41	0.63	3.70	0.69	2.09	0.33	2.17	0.30
	高压密闭法	7.00	13.1	42.8	2.56	9.65	1.65	0.31	1.28	0.22	1.35	0.27	0.79	0.13	0.88	0.13
MFH1	参考值	51.0	80.3	164	20.7	81.3	15.4	3.60	12.5	2.00	10.0	1.80	5.00	0.77	4.70	0.68
	半密闭法	49.8	82.7	164	19.7	77.4	15.0	3.47	12.4	1.89	9.96	1.77	5.04	0.77	4.65	0.65
	高压密闭法	60.2	88.6	174	21.0	83.1	16.3	3.85	13.3	2.04	11.4	2.16	6.04	0.91	5.78	0.80
MFH2	参考值	68.2	114	210	23.6	86.2	15.9	2.75	13.7	2.34	13.0	2.37	6.80	1.07	7.00	1.04
	半密闭法	68.2	111	205	23.1	83.5	16.0	2.76	13.3	2.31	13.3	2.46	7.38	1.15	7.73	1.09
	高压密闭法	78.0	92.8	202	18.8	71.0	14.5	2.57	12.7	2.15	13.1	2.64	7.85	1.28	8.45	1.21
MFH3	参考值	52.3	110	193	21.3	75.1	13.0	2.47	11.1	1.82	10.3	1.97	5.60	0.90	5.70	0.90
	半密闭法	54.1	104	189	20.8	72.3	13.3	2.52	10.7	1.84	10.3	1.91	5.75	0.89	5.81	0.82
	高压密闭法	38.7	96.5	187	17.6	64.2	11.3	2.11	8.83	1.40	7.66	1.49	4.22	0.65	4.22	0.60

2.4 赋存状态分析

在方法实验中发现, 高压密闭酸溶法能够完全地分解煤中的稀土元素, 但对于煤矸石、煤飞灰等样品, 稀土元素的回收率不尽相同。不同样品稀土元素回收率的差异与其赋存状态密切相关^[33]。本文采用 XRD 和 SEM 技术对煤系样品中元素的赋存状态进行了初步解析。结果表明, 煤的主要矿物成分为石英和方解石; 煤矸石 MGS1 的主要矿物成分为菱铁矿、石英、高岭石和少量方解石, MGS2 和 MGS3 的主要矿物组成为勃姆石、莫来石和高岭石; 煤飞灰 MFH1、MFH2、MFH3 的主要矿物成分为硬石膏、石灰石、石英和少量菱铁矿。

Seredin 等^[34]、Dai 等^[35]认为, 煤中稀土元素主要与矿物有关, 只有一小部分存在于有机物中。本实验所选煤样的主要矿物成分为少量石英和方解石, 其他大部分为含有大量氧、氮、硫等的杂环类有机物, 这与 Shao 等的研究结果一致^[36]。采用硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶即可破坏其中含有的少量晶体结构和大部分非晶质组分, 将稀土元素溶解完全。

煤矸石 MGS1 和 MGS2、MGS3 的主要矿物组成不同, 高压密闭酸溶法对其稀土元素溶出率也存在显著差异。结合元素总量分析结果(表 4)可知, 高铝矿物是造成稀土元素溶出率低的主要原因。杨小丽等^[37]对铝土矿中稀土元素的溶样方法研究也支持了该结论。

煤飞灰是煤的燃烧产物。煤在高温燃烧过程中产生的飞灰颗粒细小, 伴有高温燃烧后形成的球状碎屑, 矿物颗粒细小, 比表面积大, 且未见致密氧化铝晶体组成, 对比同等含铝量的煤矸石样品, 煤飞灰中的稀土元素更易分解溶出。

2.5 方法验证

2.5.1 方法检出限

按照高压密闭酸溶法(1.4.1 节方法 1)和半密闭

表 4 煤系样品中硅铝元素总量

Table 4 Total amount of silicon and aluminum elements in coal-related samples.

样品编号	煤系样品类型	Al ₂ O ₃ 含量 (%)	SiO ₂ 含量 (%)
SRM1635a	煤	1.03	—
MGS1	煤矸石	11.76	29.14
MGS2	煤矸石	26.10	30.53
MGS3	煤矸石	32.80	41.10
MFH1	煤飞灰	19.50	43.60
MFH2	煤飞灰	31.80	36.37
MFH3	煤飞灰	34.50	46.90

酸溶法(1.4.2 节方法 2)各自制备 11 份样品空白溶液进行检测, 以测定结果的 3 倍标准偏差作为方法检出限, 得到方法 1 和方法 2 检出限列于表 5。由结果可知, 方法 1 中各元素检出限在 0.01 ~ 0.03 μg/g 之间, 方法 2 中各元素检出限在 0.02 ~ 0.05 μg/g 之间。

2.5.2 方法精密度和正确度

选取煤标准物质 SRM1635a 按照高压密闭酸溶的方法进行处理, 检验该法测定稀土元素的精密度和正确度(表 6)。将 7 次分析的平均值作为测定结果, 计算相对标准偏差(RSD)和相对误差。所有元素精密度均符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法和验证指南》的要求, 有标准认定值的元素也在误差允许范围内。

采用半密闭酸溶法对煤矸石(MGS1、MGS2)和煤飞灰(MFH1、MFH3)标准样品进行分析测定, 得到方法精密度和正确度。由测定结果(表 7)可知, 测定结果的相对标准偏差(RSD)在 0.05% ~ 8.45% 之间, 精密度符合 GB/T 27417—2017 的要求。相对误差在 -10.2% ~ 7.44% 之间, 满足《地质矿产实验室测试质量管理规范 第三部分 岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3—2006)对准确度的要求。

2.5.3 实际样品测定

选择内蒙古采集的实际煤系样品 5 个, 采用高压密闭酸溶法对煤样进行前处理, 采用半密闭酸溶法对煤矸石和煤飞灰样品进行分解制备, 稀土元素的测定结果见表 8。可知黑岱沟煤(M1)中稀土元素的含量高于胜利煤矿(M2, M3), 其稀土元素总含量为 337.3 μg/g, 高于世界煤和中国煤中稀土元素的平均含量(68.4 μg/g、138 μg/g)^[38], 属于轻稀土元素富集类型。煤飞灰作为煤的燃烧产物, 其稀土元素在燃烧后更加富集。从煤飞灰中提取稀土元素是实现废物利用和循环经济的重要途径。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limits of REEs.

稀土元素	方法 1	方法 2	稀土元素	方法 1	方法 2
	检出限 (μg/g)	检出限 (μg/g)		检出限 (μg/g)	检出限 (μg/g)
Y	0.02	0.05	Tb	0.01	0.02
La	0.03	0.05	Dy	0.01	0.02
Ce	0.03	0.05	Ho	0.01	0.02
Pr	0.02	0.05	Er	0.01	0.02
Nd	0.03	0.05	Tm	0.01	0.02
Sm	0.01	0.02	Yb	0.01	0.02
Eu	0.01	0.02	Lu	0.01	0.02
Gd	0.01	0.02			

表6 煤标准物质(SRM1635a)精密度和正确度分析结果

Table 6 The analytical results of precision and accuracy of coal standard sample SARM1635a.

稀土元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	稀土元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Y	2.6	—	—	4.24	Tb	0.08	—	—	7.54
La	2.8	—	—	7.05	Dy	0.45	—	—	7.81
Ce	5.31	5.45 \pm 0.10	-2.57	6.57	Ho	0.09	—	—	8.20
Pr	0.61	—	—	8.43	Er	0.28	—	—	7.61
Nd	2.38	—	—	7.57	Tm	0.04	—	—	9.78
Sm	0.50	0.483 \pm 0.017	3.52	8.00	Yb	0.27	—	—	9.98
Eu	0.12	0.1115 \pm 0.0021	7.62	6.92	Lu	0.05	—	—	6.31
Gd	0.48	—	—	8.74					

表7 煤矸石和煤飞灰样品精密度和正确度分析结果

Table 7 The analytical results of precision and accuracy of coal gangue and coal fly ash samples.

稀土元素	MGS1				MGS2			
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Y	36.1	33.6 \pm 7.2	7.44	4.43	49.3	51.9 \pm 3.2	-5.01	1.93
La	49.3	54.9 \pm 3.3	-10.20	2.65	79.6	82.0 \pm 8.0	-2.93	0.10
Ce	106	108 \pm 7.5	-1.85	2.08	149	158 \pm 17	-5.70	0.32
Pr	13.0	13.6 \pm 0.5	-4.41	2.30	16.5	17.5 \pm 0.9	-5.71	0.18
Nd	53.8	55.8 \pm 3.8	-3.58	3.26	59.2	63.3 \pm 4.5	-6.48	0.15
Sm	10.7	11.2 \pm 0.32	-4.46	2.51	11.5	11.5 \pm 0.7	0.00	2.49
Eu	3.03	3.1 \pm 0.2	-2.26	2.26	1.96	1.9 \pm 0.1	3.16	0.82
Gd	9.58	9.6 \pm 0.8	-0.21	3.68	10.1	10.0 \pm 1.1	1.00	1.90
Tb	1.41	1.48 \pm 0.14	-4.73	5.20	1.72	1.7 \pm 0.2	1.18	0.40
Dy	7.34	7.7 \pm 0.8	-4.68	5.18	9.74	9.8 \pm 0.9	-0.61	0.47
Ho	1.27	1.33 \pm 0.10	-4.51	6.71	1.79	1.9 \pm 0.2	-5.79	0.20
Er	3.62	3.6 \pm 0.5	0.56	7.95	5.41	5.4 \pm 0.5	0.19	1.37
Tm	0.53	0.54 \pm 0.08	-1.85	8.25	0.83	0.9 \pm 0.1	-7.78	1.01
Yb	3.42	3.3 \pm 0.4	3.64	8.45	5.51	5.6 \pm 0.5	-1.61	0.45
Lu	0.48	0.51 \pm 0.07	-5.88	7.70	0.78	0.8 \pm 0.1	-2.50	0.91

稀土元素	MFH1				MFH3			
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)	RSD (%)
Y	49.8	51.0 \pm 9.2	-2.35	2.72	54.1	52.3 \pm 6.8	3.44	0.18
La	82.7	80.3 \pm 12.0	2.99	0.94	104	109.5 \pm 8.6	-5.45	3.12
Ce	164	164 \pm 27.2	0.00	0.47	189	193 \pm 18.8	-2.07	1.26
Pr	19.7	20.7 \pm 1.4	-4.83	0.34	20.8	21.3 \pm 1.5	-2.35	0.84
Nd	77.4	81.3 \pm 2.1	-4.80	0.58	72.3	75.1 \pm 4.8	-3.73	1.80
Sm	15.0	15.4 \pm 0.8	-2.60	1.01	13.3	13.0 \pm 0.8	2.31	1.71
Eu	3.47	3.6 \pm 0.2	-3.61	1.03	2.52	2.47 \pm 0.26	2.02	0.98
Gd	12.4	12.5 \pm 0.6	-0.80	1.09	10.7	11.1 \pm 0.4	-3.60	0.26
Tb	1.89	2.0 \pm 0.2	-5.50	1.12	1.84	1.82 \pm 0.05	1.10	0.73
Dy	9.96	10.0 \pm 1.9	-0.40	1.54	10.3	10.3 \pm 1.2	0.00	0.28
Ho	1.77	1.8 \pm 0.4	-1.67	2.03	1.91	1.97 \pm 0.27	-3.05	1.44
Er	5.04	5.0 \pm 0.9	0.80	0.79	5.75	5.6 \pm 0.7	2.68	1.00
Tm	0.77	0.77 \pm 0.14	0.00	0.26	0.89	0.9 \pm 0.1	-1.11	0.33
Yb	4.65	4.7 \pm 0.9	-1.06	1.28	5.81	5.7 \pm 0.7	1.93	0.05
Lu	0.65	0.68 \pm 0.11	-4.41	1.25	0.82	0.9 \pm 0.1	-8.89	0.81

表 8 煤系样品分析结果

Table 8 The analytical results of coal-related samples.

稀土元素	M1		M2		M3		GS1		FH1	
	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Y	29.6	5.89	7.36	4.30	5.75	9.43	10.5	1.41	68.2	2.16
La	72.0	4.91	7.08	4.94	2.07	3.11	7.92	2.66	111	2.22
Ce	137.1	1.81	14.4	2.01	4.93	0.13	18.3	1.07	205	2.80
Pr	14.5	0.32	1.71	1.29	0.68	0.62	1.76	6.41	23.1	3.04
Nd	49.7	1.51	6.98	1.44	3.08	1.84	5.83	4.51	83.5	3.00
Sm	8.93	2.88	1.42	3.95	0.73	1.92	1.23	5.49	16.0	1.76
Eu	1.46	2.81	0.23	12.2	0.15	0.18	0.21	1.38	2.76	1.89
Gd	7.43	6.08	1.51	14.8	0.91	12.7	1.42	6.61	13.3	3.11
Tb	1.21	4.95	0.22	5.81	0.14	5.60	0.30	1.00	2.31	4.25
Dy	6.60	5.68	1.42	2.00	0.95	1.65	2.17	2.63	13.3	3.98
Ho	1.23	5.05	0.29	1.15	0.20	0.76	0.44	0.88	2.46	3.55
Er	3.39	4.40	0.91	2.11	0.60	0.94	1.30	3.38	7.38	3.72
Tm	0.48	5.92	0.14	2.74	0.09	2.25	0.19	0.03	1.15	4.57
Yb	3.18	5.07	0.91	2.40	0.58	1.11	1.25	0.74	7.73	4.56
Lu	0.45	3.53	0.13	6.63	0.08	0.42	0.17	5.05	1.09	4.55

3 结论

针对煤、煤矸石、煤飞灰等煤系样品中 15 种稀土元素,开展了溶样方式及消解酸体系等条件实验研究,分析了 ICP-MS 测定稀土元素时存在的干扰及干扰消除方法,建立了硝酸-氢氟酸高压密闭酸溶质谱测定煤中稀土元素的分析方法和五酸半密闭酸溶质谱测定煤飞灰、煤矸石等煤系样品中稀土元素的分析方法。对标准物质和实际样品的分析表明,所建方法精密度和正确度均能够满足分析要求。利用

XRD 和 SEM 技术对煤系样品中元素的赋存状态进行了初步解析,揭示了高铝矿物是造成煤矸石等煤系样品中稀土元素溶出率低的主要原因,为实验方案的制定和优化提供了理论依据。

本文建立的两种分析方法可以实现煤系样品中稀土元素的多元素测定,适用于大批量样品中稀土元素的分析测试。对于部分高铝矿物组成的煤系样品,其痕量稀土元素的准确测定仍需开展深入研究工作。

Determination of Rare Earth Elements in Coal-related Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Acid Dissolution

ZHANG Xin, SUN Hongbin, AN Ziyi, QIN Jing, ZHAO Jiujiang, YU Tingting, WANG Lei
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The simultaneous determination of 15 rare earth elements in coal can be realized by ICP-MS with nitric acid-hydrofluoric acid high-pressure closed digestion.
- (2) Five-acid semi-closed acid dissolution method can be used to completely digest rare earth elements in coal-related samples such as coal gangue and coal fly ash.
- (3) High-alumina minerals are the main reason for the low leaching rate of rare earth elements in coal gangue.

ABSTRACT

BACKGROUND: Coal and coal-bearing rock series can enrich beneficial elements such as rare earth under specific geological conditions, forming coal-related key metal deposits. In recent years, highly enriched rare metal elements such as gallium, germanium, uranium, gold, silver and rare earth elements have been successively discovered in coal. The fly ash produced by the combustion of coal and gangue has a higher enrichment degree of rare earth and other elements. These highly enriched metal elements will become one of the alternative sources of rare earth and other strategic key metals. In order to realize the comprehensive utilization of rare earth elements in coal-related samples, it is necessary to objectively evaluate the content level of rare earth elements in coal-related samples. Therefore, it is of great practical significance to establish a set of multielement quantitative analysis methods suitable for rare earth elements in coal-related samples.

OBJECTIVES: To establish a set of analytical methods for the determination of rare earth elements in coal-related samples, and provide theoretical basis for the formulation and optimization of experimental schemes by analyzing the occurrence state of elements.

METHODS: The method research of rare earth elements in coal-related samples was carried out by using a high-pressure closed acid dissolution method and semi-closed acid dissolution method respectively. The sample mass, dissolution mode, acid decomposition system and extracting solution were analyzed experimentally. The recovery rates of rare earth elements by different methods were compared and analyzed, and the optimal dissolution method was determined. The interferences and interference elimination methods in the mass spectrometry determination of rare earth elements were discussed in detail. The occurrence state of elements in coal-related samples was analyzed by using XRD and SEM techniques, and the reason why the high-pressure closed acid dissolution method could not completely decompose coal gangue, coal fly ash and other samples was explained.

RESULTS: Through experimental analysis of conditions such as the sampling weight, the sample dissolution method, the acid digestion system, and the redissolving solution composition, an analytical method for the determination of rare earth elements in coal by ICP-MS with nitric acid-hydrofluoric acid high-pressure closed acid solution was established. The detection limits were between $0.01\mu\text{g/g}$ and $0.03\mu\text{g/g}$. This method could be used to achieve accurate determination of 15 rare earth elements in coal, but the rare earth recovery rate for coal fly ash and coal gangue was unstable, with the rare earth recovery rate ranging from 37% to 123%. Adding sulfuric acid and perchloric acid to the original acid dissolution system, and switching to hydrochloric acid solution for redissolution, cannot effectively improve the decomposition efficiency of rare earth elements. In order to solve the problem of low dissolution rate of rare earth elements in such samples, further experimental research on semi-closed acid dissolution digestion method was carried out. The analysis method of rare earth elements in coal-related samples was established by using semi-closed acid dissolution, which determined the accurate resolution of rare earth elements in coal fly ash and coal gangue samples. The detection limits were between $0.02\mu\text{g/g}$ and $0.05\mu\text{g/g}$. The occurrence state of elements in coal-related samples was preliminarily analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was revealed that high aluminum minerals were the main reason for the low dissolution rate of rare earth elements in coal-based samples such as coal gangue, which provided a theoretical basis for the formulation and optimization of experimental schemes. Method verification was carried out using standard materials and actual samples. The developed method had good precision (relative standard deviation was 0.05%-9.98%) and accuracy (relative error was from -10.2% to 7.62%).

CONCLUSIONS: The two analysis methods investigated in this paper have low detection limit, high precision and accuracy, can realize simultaneous determination of rare earth elements in coal-related samples, and are suitable for large-scale analysis and testing of rare earth elements in samples.

KEY WORDS: coal; coal gangue; coal fly ash; rare earth elements; high-pressure closed acid dissolution; semi-closed acid dissolution; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 秦身钧, 徐飞, 崔莉, 等. 煤型战略关键微量元素的地球化学特征及资源化利用[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(3): 1-38.
Qin S J, Xu F, Cui L, et al. Geochemistry characteristics and resource utilization of strategically critical trace elements from coal-related resources[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(3): 1-38.
- [2] 陈磊, 邵培, 熊武候, 等. 新疆准东煤田中侏罗统煤系镓元素的分布特征及赋存机理探讨[J]. 地学前缘, 2018, 25(4): 76-85.
Chen L, Shao P, Xiong W H, et al. Discussion on distribution and occurrence mechanism of gallium in the middle Jurassic coal-bearing strata of the Eastern Junggar Coalfield, Xinjiang[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(4): 76-85.
- [3] 魏强, 代世峰. 中国煤型锗矿床中的关键金属和有害元素: 赋存特征与富集成因[J]. 煤炭学报, 2020, 45(1): 296-303.
Wei Q, Dai S F. Critical metals and hazardous elements in the coal-hosted germanium ore deposits of China: Occurrence characteristics and enrichment causes[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 296-303.
- [4] Ren W Y, Cao Q Y, Yang L, et al. Uranium in Chinese coals: Concentration, spatial distribution, and modes of occurrence[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2022, 246: 106848.
- [5] Wang W F, Sang S X, Hao W D, et al. A cut-off grade for gold and gallium in coal[J]. Fuel, 2015, 147: 62-66.
- [6] Hao H D, Li J Z, Wang J X, et al. Distribution characteristics and enrichment model of valuable elements in coal: An example from the Nangou Mine, Ningwu Coalfield, Northern China[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 160: 105599.
- [7] Di S B, Dai S F, Nechaev V P, et al. Mineralogy and enrichment of critical elements (Li and Nb-Ta-Zr-Hf-Ga) in the Pennsylvanian coals from the Antaibao surface mine, Shanxi Province, China: Derivation of pyroclastics and sediment-source regions[J]. International Journal of Coal Geology, 2023, 273: 104262.
- [8] Wang Z, Dai S F, Zou J H, et al. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction[J]. International Journal of Coal Geology, 2019, 203: 1-14.
- [9] Zou J H, Chen H Y, Zhao L, et al. Enrichment of critical elements (Li-Ga-Nb-Ta-REE-Y) in the coals and host rocks from the Daping Mine, Yudongnan Coalfield, SW China[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 152: 105245.
- [10] 李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 658-669.
Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 658-669.
- [11] Wang W W, Peng Z K, Guo C L, et al. Exploring rare earth mineral recovery through characterization of Riebeckite type ore in Bayan Obo[J]. Heliyon, 2023, 9(3): 14060.
- [12] Hower J C, Eble C F, Backus J S, et al. Aspects of rare earth element enrichment in Central Appalachian coals[J]. Applied Geochemistry, 2020, 120: 104676.
- [13] 钟霖, 梁敏. 从出口税收政策的变化探讨我国稀土资源可持续发展的策略[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(4): 100-107.
Zhong L, Liang M. The sustainable development strategy of China's REE resources from the perspective of rare earth export taxation policy change[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4): 100-107.
- [14] Bragg L J, Oman J K, Tewalt S J, et al. U. S. Geological Survey Open-file Report[R]. 1998: 97-134.
- [15] 雒洋冰. 川东川南晚二叠世煤及凝灰岩中微量元素地球化学研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2014: 21-39.
Luo Y B. Geochemical study of trace elements in late Permian coal and tuff in Eastern and Southern Sichuan[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2014: 21-39.
- [16] Seredin V V, Dai S F, Sun Y Z, et al. Coal deposits as

- promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 31: 1–11.
- [17] Bagdonas D A, Enriquez A J, Coddington K A, et al. Rare earth element resource evaluation of coal byproducts: A case study from the Powder River Basin, Wyoming[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 158: 112148.
- [18] 邹建华, 王慧, 陈虹雨, 等. 粉煤灰中稀土元素提取利用研究进展[J]. *稀土*, 2022, 43(4): 11–19.
Zou J H, Wang H, Chen H Y, et al. Research progress of rare earth elements recovery from coal fly ash[J]. *Chinese Rare Earths*, 2022, 43(4): 11–19.
- [19] 王建新, 李晶, 赵仕宝, 等. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(12): 3834–3841.
Wang J X, Li J, Zhao S B, et al. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(12): 3834–3841.
- [20] 周君龙, 岳大磊, 唐志锟, 等. 煤及煤灰中微量元素检测前处理方法研究综述[J]. *煤化工*, 2021, 49(5): 86–90.
Zhou J L, Yue D L, Tang Z K, et al. Summary of research on pretreatment method for detection of trace element in coal and coal ash[J]. *Coal Chemical Industry*, 2021, 49(5): 86–90.
- [21] 杨金辉, 张小毅. 电感耦合等离子体质谱法测定煤中11种元素[J]. *冶金分析*, 2013, 33(9): 8–11.
Yang J H, Zhang X Y. Determination of eleven elements in coal by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(9): 8–11.
- [22] 沈健, 赵雨薇, 王兵, 等. 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, et al. 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.
- [23] 朱健, 马程程, 赵磊, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中17种金属元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2014, 50(8): 960–963.
Zhu J, Ma C C, Zhao L, et al. ICP-MS determination of 17 metal elements in coal with high-pressure closed digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(8): 960–963.
- [24] 马亮帮, 张大勇, 腾格尔, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定煤中稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(4): 27–30.
Ma L B, Zhang D Y, Tenger, et al. Determination of rare earth elements in coal by inductively coupled plasma-mass spectrometry with high-pressure closed digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(4): 27–30.
- [25] 何红蓼, 李冰, 韩丽荣, 等. 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.
He H L, Li B, Han L R, et al. Evaluation of determining 47 elements in geological samples by pressurized acid digestion-ICP-MS[J]. *Analytical Laboratory*, 2002, 21(5): 8–12.
- [26] 宋兴, 解锡超, 屠文涛, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中锂[J]. *化学试剂*, 2021, 43(12): 1707–1710.
Song X, Xie X C, Tu W T, et al. Determination of lithium in coal by high-pressure closed digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemical Reagents*, 2021, 43(12): 1707–1710.
- [27] 张浩宇, 付彪, 王娇, 等. 电感耦合等离子体串联质谱法测定煤灰中痕量稀土元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(7): 2074–2081.
Zhang H Y, Fu B, Wang J, et al. Determination of trace rare earth elements in coal ash by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(7): 2074–2081.
- [28] 孙孟华, 金倩, 陈庆芝, 等. 半密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定化探样品中的铬、镍、铜、锌、镉、铅等6种重金属[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 318–325.
Sun M H, Jin Q, Chen Q Z, et al. Determination of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium, lead in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with semi-closed acid solution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 318–325.
- [29] 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.
- [30] 孙梦荷, 苏春风, 方迪, 等. 电感耦合等离子体质谱

- (ICP-MS)法在稀土分析中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(9): 939-949.
- Sun M H, Su C F, Fang D, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in rare earth analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(9): 939-949.
- [31] 王冠, 李华玲, 任静, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32(4): 561-567.
- Wang G, Li H L, Ren J, et al. Characterization of oxide interference for the determination of rare earth elements in geological samples by high resolution ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(4): 561-567.
- [32] 冯先进, 马丽. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法在我国矿物中“四稀”元素检测的应用[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 802-812.
- Feng X J, Ma L. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the detection of rare, rare earth, rare scattering and precious elements in minerals in China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 802-812.
- [33] Dai S F, Finkelman R B, French D, et al. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation[J]. Earth-Science Reviews, 2021, 222: 103815.
- [34] Seredin V V, Dai S F. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67-93.
- [35] Dai S F, Yan X Y, Ward C R, et al. Valuable elements in Chinese coals: A review[J]. International Geology Review, 2018, 60: 590-620.
- [36] Shao L Y, Jones T, Gayer R, et al. Petrology and geochemistry of the high-sulphur coals from the upper Permian carbonate coal measures in the Heshan Coalfield, Southern China[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 55: 1-26.
- [37] 杨小丽, 李小丹, 邹棣华. 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 L 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.
- [38] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3715-3729.
- Dai S F, Zhao L, Wei Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3715-3729.