

郭琳, 于汀汀, 孙红宾, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定铍矿石中的铍及主量元素[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 356-365. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308070129](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308070129).

GUO Lin, YU Tingting, SUN Hongbin, et al. Determination of Beryllium and Major Elements in Beryllium Ores by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Lithium Metaborate Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 356-365. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308070129](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308070129).

偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定铍矿石中的铍及主量元素

郭琳, 于汀汀, 孙红宾, 朱云
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 广泛赋存在花岗伟晶岩和热液石英脉中的铍矿石是铍最重要的矿物载体, 目前铍矿石系统分析仍以传统化学法为主, 影响分析效率, 亟待开发一种简单高效的铍矿石中多元素分析方法。本文建立了一种基于偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定铍矿石中铍及主量元素的定量分析方法, 使用4:1熔剂-样品比, 950°C下熔融15min后, 通过超声提取制备溶液。偏硼酸锂熔融法能有效地分解铍矿石中的氧化物, 克服了传统酸溶或碱熔无法检测硅、钠、钾等元素的局限。本方法通过校准曲线与样品基体匹配, 加入钨作内标等措施消除基体效应, 实现了各元素(以氧化物计)低至0.003%~0.2%的检出限, 满足铍精矿质量检测需求。对绿柱石、香花石、日光榴石样品(BeO含量范围为0.14%~13.33%)测定的相对标准偏差(RSD)小于6.83%, 与混合酸溶分析方法的测定值相对偏差为0.06%~21.28%。通过标准物质GBW07150、GBW07151和GBW07183验证, 本方法精密度和准确度均符合地质矿产实验室测试质量管理规范, 适用于多种类型铍矿石样品中铍及主量元素的快速连续分析。

关键词: 铍矿石; 铍; 主量元素; 偏硼酸锂; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 高温脱水后的偏硼酸锂与铍矿石发生复分解反应, 可实现铍、钠、硅多元素同时测定。
- (2) 使用基体匹配法和内标法, 校正干扰带来的误差, 使分析结果更可靠。
- (3) 不引入过量盐类, 方法检出限优于传统碱熔法, BeO测定范围为0.3%~55%。

中图分类号: O657.31; O616 **文献标识码:** B

铍是最轻的稀有有色金属之一, 具有诸多优异性能, 被应用于多种高精尖领域。铍矿石是铍最重要的矿物载体, 中国的铍矿资源以花岗伟晶岩型和热液石英脉型矿床为主^[1-4], 此类矿床的主要组成是铍及主量元素, 其分析结果可指示矿物成矿环境、矿物组合和赋矿岩石地球化学特征等信息, 对查明铍成矿条件与原因从而指导找矿具有重要意义^[3-8], 也可核算矿石储量和品位、评价其工业用途提供依据^[9]。

在国家标准 GB/T 17414—2010 系列, 行业标准 YS/T 254—2011 系列, GJB 2513A—2018, 美国材料与试验协会 (ASTM) 标准 E2824-23、E439-23 等标准方法中, 测定铍矿石、铍精矿、铍合金中铍及主量元素仍沿用分光光度法、容量法、原子吸收光谱法等步骤繁复, 单一项目检测、测定浓度范围窄的方法, 影响分析效率。电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 具有较宽的线性范围、操作简便高效等优点, 可同时进行多元素分析, 灵敏度高, 重复性好, 基体

收稿日期: 2023-08-07; **修回日期:** 2024-02-20; **接受日期:** 2024-02-29

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”

作者简介: 郭琳, 高级工程师, 主要从事地质实验测试及标准化研究。E-mail: guolino_1@aliyun.com。

效应低,可替代铍矿石传统分析方法。使用 ICP-OES 测定合金^[10-11]、含铍量较低的铍铀伴生矿石(Be 含量为 538 $\mu\text{g/g}$)、含铍萤石矿石(Be 含量为 935 ~ 1124 $\mu\text{g/g}$)^[12-13]的相关工作已有报道,能快速可靠获取铍(氧化铍)的结果。这些方法中,样品前处理多采用混合酸分解或碳酸钠、氢氧化钠、过氧化钠碱熔,但酸溶法^[14-16]用到硫酸、酒石酸等基体会影响雾化效率,氢氟酸去除不完全会造成仪器部件损坏,且不能分析样品中的硅;而碱熔法^[12,17-18]因盐的过量引入,溶液需高倍稀释避免仪器堵塞,检出限因而增大,不利于低含量元素的分析,且不能分析样品中的钾、钠。故实际应用中,以上两种前处理方式都无法满足铍及主量元素的同时测定需求。

铍作为“亲石元素”,铍矿石多以铍硅酸盐形式产出,偏硼酸锂对硅酸盐有较强的分解能力,能有效地分解以氧化物存在的主量元素,可很好地规避以上前处理方法带来的问题。科研人员已建立众多偏硼酸锂制样的多元素分析方法应用于分析稀有元素和主量元素^[19-22],取得了不错的效果。针对铍矿石特性及前人遇到的待测元素损失或引入待测元素的问题,本文在前人研究和长期试验的基础上,用偏硼酸锂熔融,ICP-OES 检测,实现了铍矿石中的铍及主量元素铝、钙、铁、钾、镁、锰、钠、磷、硅、钛的同时测定。通过基体匹配,有效地消除基体效应,使用内标法补偿信号漂移的影响,以满足铍矿石成分复杂、含量范围跨度大的分析检测需求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1250W,冷却气流速 15.0L/min,辅助气流速 0.20L/min,雾化器气体流速 0.50L/min,泵速 1.5mL/min,曝光时间为自动,最小 5s,最大 5s。

分析天平:感量 0.01mg。KQ-250DE 台式数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。热解石墨坩埚,瓷坩埚,高温马弗炉。

1.2 主要试剂

偏硼酸锂:分析纯含结晶水偏硼酸锂经过脱水处理,研磨后备用。硝酸(优级)。盐酸(优级)。高纯水(电阻率 $>18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 仪器标准化

内标溶液为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的铕(Eu),介质为 5% 的王水。

以校准曲线零点溶液为低点,校准曲线溶液 1~3 为高点,按仪器工作条件下建立校准曲线,曲线溶液均含有与样品溶液相同浓度的偏硼酸锂和内标。

校准曲线零点溶液:称取 0.20g 偏硼酸锂,置于 50mL 容量瓶中,准确加入 2.0mL 内标溶液,用 5% 的王水溶解,定容,摇匀备用。

校准曲线溶液 1:用标准物质 GBW07103 与样品同时进行前处理,准确加入 2.0mL 内标溶液,用 5% 的王水定容,以制备的溶液作为校准曲线中 SiO_2 的高点。

校准曲线溶液 2:混合标准溶液,含 Al、Be、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、P、Ti,加入 0.20g 偏硼酸锂,准确加入 2.0mL 内标溶液,用 5% 的王水定容至 50mL 容量瓶中。其中 Al 浓度为 150 $\mu\text{g/mL}$,Be、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na 浓度均为 50 $\mu\text{g/mL}$,P、Ti 浓度均为 5 $\mu\text{g/mL}$ 。

校准曲线溶液 3:混合标准溶液,含 Ca、Fe、Mn,加入 0.20g 偏硼酸锂,准确加入 2.0mL 内标溶液,用 5% 的王水定容至 50mL 容量瓶中。其中 Ca、Fe、Mn 浓度均为 200 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.4 实验样品与实验方法

铍矿石成分分析标准物质:GBW07150、GBW07151、GBW07183。

实验用未知样品:野外采集绿柱石样品(编号:Lz-1、Lz-2、Be-kq),购买的香花石样品(编号:Be-xh)及日光榴石样品(编号:Be-rgl)。样品中 BeO 理论含量范围 $<15.7\%$,基本涵盖《矿产地质勘查规范 稀有金属类》(DZ/T 0203—2020)中规定的铍矿石品位边界到精矿品级界限。

实验方法:称取 0.20g 偏硼酸锂,置于石墨坩埚中。准确称取 0.05000g(精确至 0.01mg)样品,置于石墨坩埚内与偏硼酸锂充分混匀。石墨坩埚放入瓷坩埚内,置于已升温至 950 $^{\circ}\text{C}$ 的高温马弗炉中,熔融 15min。取出坩埚后,立即将红热的熔融物倒入盛有 30mL 5% 王水的 100mL 烧杯中。将烧杯置于超声波清洗器中促进熔块溶解,至溶液中无熔融物颗粒,约 10min。提取溶液全部转入 50mL 容量瓶中,准确加入 2.0mL 内标溶液,用 5% 的王水定容,备用。

按仪器工作条件,编制实验方法,等离子炬点燃后至少稳定 1h,绘制标准曲线,ICP-OES 通过测量特征谱线信号强度计算样品中待测元素的含量。

各元素测定结果均以氧化物计。

2 结果与讨论

2.1 样品熔融条件实验

2.1.1 样品熔融温度与时间

偏硼酸锂熔矿温度一般为 900~1000℃^[20,23-26], 文献中也有采用 1050~1100℃ 的报道^[27-28]。因偏硼酸锂熔点为 845℃, 故本实验选择在 850℃、900℃、950℃、1000℃ 下熔融 15min 分解标准物质 GBW 07151 和 GBW07183。实验结果见图 1, 可以看出不同熔矿温度下制备的溶液, 测定结果均在标准物质标准值范围内, 表明以上温度均可完全溶解两个标准物质。因 GBW07151 和 GBW07183 属于容易分解的酸性岩, 考虑到样品类型的复杂性, 同时因过高的熔融温度会引起碱金属的损失, 故本方法选用的样品熔融温度为 950℃, 略低于文献报道的常用温度 1000℃。

2.1.2 分解熔剂与样品比例

通常在硅酸盐分析中, 分解熔剂的使用量为样品质量的 2.5~7.0 倍^[23,27-28], 熔剂过多过少都会让溶解过程变慢。本实验分别以熔剂与样品比例 3:1、

4:1、5:1、6:1、7:1 来熔融标准物质 GBW07151 和 GBW07183。

在 950℃ 熔融 15min 的条件下, 熔剂与样品比例为 3:1 时, 熔融物经过超声波溶解 10min, 烧杯底能观察到细小颗粒物, 再次超声提取后, 仍能观察到细小颗粒物, 说明样品未分解完全; 熔剂与样品比例为 4:1 至 5:1 时, 测定结果与标准物质定值相当; 熔剂与样品比例继续加大时, 各元素测定结果均呈现逐渐偏低趋势, 与文献的结论^[29]吻合。

结合以上实验结果, 为避免熔剂增加造成制备溶液中离子浓度增多, 经综合考虑, 本方法分解样品时采用的熔剂与样品比例为 4:1。

2.1.3 熔融物提取时间

偏硼酸锂熔块溶解较困难, 采用骤冷淬裂超声波提取可促进熔块加速溶解^[28,30], 经过对熔块溶解情况的观察, 熔融物经过超声波溶解 5~10min 即可完全溶解, 故本方法中 0.05g 样品熔块的提取时间为 10min。

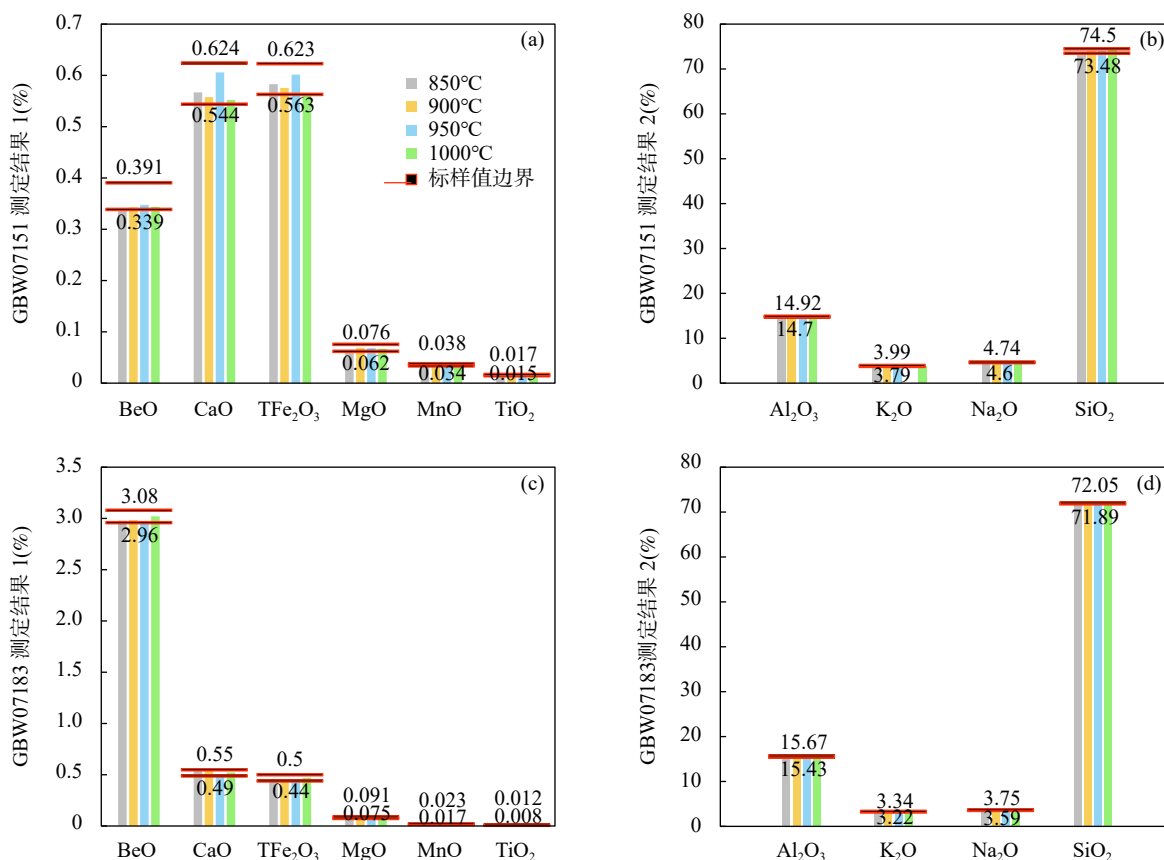


图1 四个温度下制备溶液的测定结果与标准物质标准值范围的比较

Fig. 1 Comparison of the determination results of prepared solutions at four different temperatures with the range of certified values of reference materials.

2.2 分析谱线选择

根据仪器谱线信息, 铍矿石样品中普遍含量较低的元素 Mn、P、Ti 选择强度大的谱线, 采用轴向方式观测; 对于含量跨度大的元素选择强度适中的谱线, 选用径向方式观测, 以防止高浓度元素谱线出现自吸现象。通过对各元素谱图的观察, 未发现共存元素谱线与分析谱线重叠现象, 分析元素间无明显的谱线干扰。

分析元素、内标元素谱线及观测方式见表 1。

表 1 分析元素、内标元素谱线及观测方式

Table 1 Characteristic wavelengths of analytical elements, internal standard elements and observation mode.

元素	谱线 (nm)	观测方式	元素	谱线 (nm)	观测方式
Al	308.215	径向	Mn	257.610	轴向
Be	313.107	径向	Na	589.592	径向
Ca	317.933	径向	P	213.617	轴向
Fe	259.939	径向	Si	251.611	径向
K	776.490	径向	Ti	334.940	轴向
Mg	279.553	径向	Eu	412.970	径向

2.3 基体与信号漂移干扰的消除

经偏硼酸锂熔融制备的样品溶液, 其盐度、密度等都会对 ICP-OES 进样产生影响^[23], 一定程度上干扰了各元素的测定, 虽然 ICP-OES 法中基体效应比较低, 但干扰依旧存在。保持样品溶液和标准溶液基体匹配, 是消除基体干扰的有效方法之一^[31]。

内标法通过分析元素与内标元素相对强度对分析信号的波动作补偿, 可以克服基体效应, 同时消除仪器漂移造成的影响^[31]。内标元素的选择遵从样品中含量尽可能低、与待测元素波长接近、谱线简单不干扰待测元素的原则^[23]。本实验中, 以铕 (Eu) 作为内标元素。校准曲线和制备的样品中均加入内标, 溶液中 Eu 浓度为 4μg/mL, 选用谱线 412.970nm, 径向观测, 内标元素强度与大部分被测元素强度相当。本实验用连续测定加入内标的 7 份 GBW07150 溶液结果计算相对标准偏差 (RSD) 与直接连续测定 7 份 GBW07150 溶液的结果计算 RSD 进行比较, 二者的差异示于图 2 (GBW07150 中 P₂O₅ 因含量太低未在图中示出)。由图 2 可看出, 各测定项目内标法连续测定结果的 RSD 值明显低于直接测定。内标的加入对降低检出限、提高精密度具有积极作用。

本方法的校准曲线溶液与样品溶液基体、内标浓度保持一致, 用以减少基体效应和仪器信号漂移带来的影响。

2.4 方法检出限和测定下限

以 1.4 节中的实验方法制备 12 份全流程空白溶液, 在 1.1 节中给定的工作条件下测定, 稀释倍数为 1000, 计算求得方法检出限, 测定下限为 3.3 倍方法检出限。本实验的方法检出限和测定下限见表 2。本方法检出限优于方彦霞等^[18]采用无水碳酸钠硼酸混合试剂碱熔法测定冶炼渣中铍 (0.13%, 以氧化物计)、硅 (0.86%, 以氧化物计)、铝 (0.60%, 以氧化物计)、铁 (0.54%, 以氧化物计) 的检出限, 与邝安宏等^[26]采用偏硼酸锂碱熔法测定透闪石中的主量元素的检出限相当。根据 DZ/T 0203—2020 中对铍矿石的一般工业要求, 花岗岩伟晶矿床中机选氧化铍边界品位为 0.04%~0.06%, 热液矿产中机选氧化铍边界品位为 0.04%~0.06%, 碱性长石花岗岩类矿床中机选氧化铍边界品位为 0.05%~0.07%, 本方法检测下限能满足铍矿石边界品位检出要求。根据 DZ/T 0203—2020 对绿柱石精矿质量标准要求, 一级品粉状精矿 BeO 含量应 ≥9.0%, 一级品块状精矿 BeO 含量应 ≥11.0%, 杂质 Ca 含量应 ≤0.5%, 杂质 Fe₂O₃ 含量应 ≤1.5%~2.5%, 杂质 P 含量应 ≤0.15%, 本方法检测下限能满足铍精矿质量检测的需求。

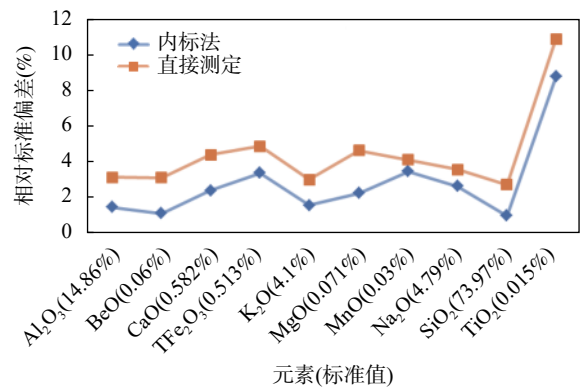


图 2 加入内标测定和直接测定的相对标准偏差比较

Fig. 2 Comparison of relative standard deviations between internal standard determination and direct determination.

表 2 方法检出限和测定下限

Table 2 Detection limit and determination limit of the method.

成分	检出限 (%)	测定下限 (%)	成分	检出限 (%)	测定下限 (%)
Al ₂ O ₃	0.06	0.20	MnO	0.005	0.02
BeO	0.01	0.03	Na ₂ O	0.03	0.10
CaO	0.02	0.07	P ₂ O ₅	0.05	0.17
TFe ₂ O ₃	0.01	0.03	SiO ₂	0.20	0.66
K ₂ O	0.02	0.07	TiO ₂	0.003	0.01
MgO	0.01	0.03			

2.5 方法精密度

采用1.4节中的实验方法,连续测定7份GBW07151溶液和7份铍矿石样品Lz-2溶液,测定结果统计见表3,样品中 P_2O_5 的测定结果均低于本方法测定下限,未参与统计。依据《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—2016),计算多次测定结果的相对标准偏差(RSD),并计算GBW07151重复分析相对偏差允许限(Y_C)。

GBW07151和Lz-2中含量 $<0.2\%$ 的项目(除 P_2O_5 外)重复分析相对偏差允许限(Y_C)均小于30%,含量在 $0.2\% \sim 3\%$ 的项目的 Y_C 均小于20%,含量 $>3\%$ 项目的 Y_C 均小于10%,符合DZ/T 0130—2016质控要求,说明重复分析结果平行性较好。

陈国娟等^[20]应用偏硼酸锂熔融测定岩屑中造岩元素,方法的RSD为 $1.13\% \sim 4.97\%$;王力强等^[24]应用偏硼酸锂熔融测定钨钼矿石钨钼及伴生元素,方法的RSD为 $1.4\% \sim 7.6\%$ 。采用本文方法,GBW07151各测定项目(除 P_2O_5 外)的RSD为 $0.51\% \sim 6.83\%$,铍矿石样品Lz-2各测定项目(除 P_2O_5 外)的RSD为 $0.61\% \sim 6.82\%$,测试结果的精密

度与前人方法接近,均能满足实际应用的要求。

2.6 方法正确度

2.6.1 标准物质中铍及主量元素测定结果

采用1.4节中的实验方法,测定国家标准物质GBW07150、GBW07151和GBW07183,以检验方法正确度。依据DZ/T 0130—2016,计算测定结果与标准值的相对误差(RE)及标准物质分析结果相对误差允许限(Y_B)列于表4中, P_2O_5 的测定结果均低于本方法测定下限,未参与统计。

标准物质中的铍及主量元素测定值与认定值的相对误差的绝对值在 $0\% \sim 8.70\%$ 之间,相对误差的绝对值均小于标准物质分析结果相对误差允许限,符合DZ/T 0130—2016质控要求,说明标准物质各元素测定值与标准值一致。

2.6.2 不同样品处理方法测定铍矿石中铍及主量元素的比较

选取4件铍矿石样品,分别用偏硼酸锂熔融与文献中报道的混合酸酸溶(氢氟酸-硝酸-盐酸-高氯酸)^[14]两种方法制备样品溶液。经ICP-OES测定,两种处理方法测定铍及主量元素的结果列于表5,用碱熔法与酸溶法数据的差值与二者平均值之比,计

表3 铍及主量元素测定结果精密度统计

Table 3 Precision statistics of determination results for beryllium and major elements.

样品编号	项目	Al ₂ O ₃	BeO	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
GBW07151	含量平均值(%)	14.77	0.36	0.58	0.58	3.85	0.070	0.036	4.65	73.91	0.016
	RSD(%)	0.52	1.31	3.86	3.80	2.02	3.16	3.38	0.93	0.51	6.83
	Y_C (%)	2.57	5.82	7.73	7.73	4.46	12.45	14.21	4.18	0.46	16.57
Lz-2 (实际铍矿石样品)	含量平均值(%)	17.53	10.52	0.15	0.74	0.20	0.068	0.12	2.18	66.09	0.032
	RSD(%)	0.62	1.59	6.14	3.67	3.89	1.85	3.02	2.22	0.61	6.82
	Y_C (%)	2.35	2.02	10.60	7.27	9.95	12.52	11.12	5.36	0.54	14.54

表4 标准物质中铍及主量元素的测定值与标准值对比

Table 4 Comparison of determination values and standard values of beryllium and major elements in standard materials.

样品编号	测定参数	Al ₂ O ₃	BeO	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂
GBW07150	测定值(%)	14.93	0.06	0.60	0.49	4.14	0.07	0.03	4.75	73.74	0.01
	标准值(%)	14.86	0.060	0.582	0.513	4.10	0.071	0.03	4.79	73.97	0.015
	相对误差(%)	0.47	-1.67	3.26	-3.70	0.98	-4.23	0.00	-0.84	-0.31	-6.67
	Y_B (%)	1.81	6.08	5.46	5.64	3.09	8.78	10.41	2.92	0.32	11.85
GBW07151	测定值(%)	14.74	0.35	0.61	0.57	3.94	0.08	0.04	4.74	74.04	0.02
	标准值(%)	14.81	0.365	0.584	0.593	3.89	0.069	0.036	4.67	73.99	0.016
	相对误差(%)	-0.47	-3.29	4.62	-3.88	1.29	8.70	-2.78	1.50	0.07	0.00
	Y_B (%)	1.81	4.10	5.46	5.44	3.14	8.83	10.05	2.95	0.32	11.71
GBW07183	测定值(%)	15.74	2.99	0.51	0.46	3.17	0.08	0.02	3.64	71.84	0.01
	标准值(%)	15.55	3.02	0.52	0.47	3.28	0.083	0.02	3.67	71.97	0.01
	相对误差(%)	1.22	-0.99	-1.92	-2.13	-3.26	-2.41	5.00	-0.82	-0.18	0.00
	Y_B (%)	1.77	2.29	5.62	5.76	3.33	8.50	11.24	3.21	0.34	12.76

表 5 碱熔法和酸溶法处理样品铍及主量元素测定结果对比

Table 5 Comparison of determination results for beryllium and major elements in samples processed using alkaline fusion and acid dissolution.

样品编号	测定参数	Al ₂ O ₃	BeO	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	TiO ₂
Be-xh	碱熔法测定值 (%)	16.97	0.14	20.99	11.55	1.33	1.21	1.61	1.34	—
	酸溶法测定值 (%)	17.27	0.11	21.20	11.37	1.27	1.17	1.64	1.24	—
	RD (%)	-1.72	19.56	-1.00	1.50	4.65	3.28	-2.33	7.52	—
Be-rgl	碱熔法测定值 (%)	0.68	12.81	1.77	26.10	0.08	0.29	16.47	—	0.026
	酸溶法测定值 (%)	0.66	13.05	1.90	26.46	0.08	0.31	16.73	—	0.021
	RD (%)	2.78	-1.85	-7.24	-1.34	-4.57	-7.40	-1.55	—	21.28
Lz-2	碱熔法测定值 (%)	17.44	10.62	0.15	0.71	0.24	0.068	0.11	2.11	0.033
	酸溶法测定值 (%)	17.38	10.55	0.13	0.71	0.26	0.066	0.12	2.29	0.029
	RD (%)	0.35	0.67	17.05	-0.06	-6.27	2.48	-2.53	-8.21	12.90
Be-kq	碱熔法测定值 (%)	19.77	0.54	0.88	0.89	4.17	0.041	0.22	2.93	0.010
	酸溶法测定值 (%)	19.59	0.49	0.92	0.92	4.27	0.038	0.23	3.10	—
	RD (%)	0.90	8.48	-3.54	-3.18	-2.35	6.73	-3.51	-5.68	—

注: 表格中的“—”为低于本方法测定下线的测定结果。

算不同方法数据的相对偏差 (RD)。表中标记“—”为低于本方法测定下线的测定结果, 无法计算相对偏差; 酸溶法无法测定 SiO₂, 样品中 P₂O₅ 的含量低于本方法测定下限, 二者未列于表中。

采用两种前处理方法, 4 件铍矿石样品测定结果的相对偏差的绝对值在 0.06% ~ 21.28% 之间, 表明两种方法的测定结果的一致性较好。

综上, 采用本方法测定标准物质的结果与标准值接近, 两种前处理方法的测定结果无明显差异, 说明偏硼酸锂熔融 ICP-OES 测定铍矿石方法可靠, 能准确测定铍矿石中的铍及主量元素。

2.7 铍矿石样品分析

选择绿柱石、香花石、日光榴石等不同类型的铍矿石样品进行分析, 图 3 展示了样品中各元素含量 (以氧化物计) 分布情况。除含量很低的 P₂O₅ 和 TiO₂ 外, 其他组分均覆盖从低到高不同含量梯度。测定结果表明, 未知样品中 BeO 含量在 0.14% ~ 13.33% 之间, 根据以往实验, 溶液中 Be 313.107nm 径向观测、含量为 200μg/mL 时, 校准曲线仍呈直线, 结合方法下限, 本方法在理论上能够测定 BeO 含量在 0.03% ~ 55% 范围的绿柱石、香花石、日光榴石等铍矿石样品, 满足 DZ/T 0203—2020 中规定的铍矿石 BeO 含量 0.04% ~ 11% 的品位、品级界定的需要。采用本方法测定铍矿石中的钙、铁、铝、硅等主量元素, 与传统碱熔法如张永盛等^[17]采用过氧化钠碱熔测定绿柱石、方彦霞等^[18]采用碳酸钠-硼酸混合溶剂测定冶炼产物等方法测得的含量范围相当或更宽。说明本方法可作为传统分析方法的

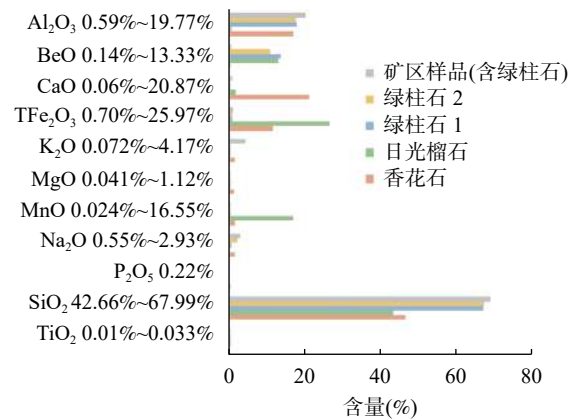


图3 未知样品各元素 (以氧化物计) 含量分布

Fig. 3 Distribution of each element content (in terms of oxide) in the unknown samples.

补充, 能够满足铍矿石中铍及主量元素分析需求。

3 结论

以偏硼酸锂为熔剂, 建立了铍矿石中铍及主量元素 ICP-OES 定量分析方法。通过实验获得最优熔矿温度、熔剂与样品质量比、熔块提取时间。本方法使用基体匹配和内标法消除基体干扰, 有效地降低检出限, 提高测量稳定性。用偏硼酸锂熔融和混合酸溶制备的多件未知样品比对结果一致, 经过标准物质验证, 多元素检测结果令人满意, 方法精密度和准确度均满足 DZ/T 0130—2016 质控要求。

本方法准确度高、线性范围宽,易于掌握,可节省分析时间和成本,适于绿柱石、香花石、日光榴石等多种不同类型、含量范围铍矿石中铍及主量元素

的同时分析。能达到一般工业铍矿石边界品位检出要求,能满足分析铍精矿中氧化铍品级与有害杂质含量的需求,可为地质找矿和选冶工作提供数据支撑。

Determination of Beryllium and Major Elements in Beryllium Ores by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Lithium Metaborate Fusion

GUO Lin, YU Tingting, SUN Hongbin, ZHU Yun

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) After high-temperature dehydration, lithium metaborate is reacted with beryl ore in a redox reaction, which can be used to produce the simultaneous determination of multi-elements such as beryllium, sodium, and silicon.
- (2) Using the matrix matching method and the internal standard method, the error caused by the interference is corrected to make the analysis results more reliable.
- (3) Excessive salts are not introduced; the detection limit of the method is better than the traditional alkali melting method; the BeO measurement range is 0.3%–55%.

ABSTRACT: At present, the systematic analysis method of beryllium ores is still dominated by the traditional chemical method, which seriously affects the analytical efficiency. It is necessary to develop a simple and efficient multi-element analysis method in beryllium ores. We establish a quantitative analysis method for beryllium and principal elements in beryllium ores based on lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) to overcome the limitations of the traditional acid solubilization or alkaline fusion that cannot detect elements such as silicon, sodium and potassium. The method involves mixing the flux and the sample in a 4 : 1 ratio, melting at 950°C for 15min, and preparing solutions through ultrasonic extraction. The matrix effect is eliminated by matrix matching and adding europium (Eu) as the internal standard. The content of beryllium oxide in the experimental sample is between 0.14% and 13.33%. The experimental results show that the precision and accuracy of this method meet the quality control requirements in the quality management specification of the geological and mineral laboratory. It is suitable for the continuous and rapid determination of beryllium and major elements in many types of beryllium ore samples such as beryl, hsianghualite and helvine.

KEY WORDS: beryllium ore; beryllium; major elements; lithium metaborate; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

参考文献

- [1] 王登红, 孙艳, 代鸿章, 等. 我国“三稀矿产”的资源特征及开发利用研究[J]. *中国工程科学*, 2019, 21(1): 119-127.
Wang D H, Sun Y, Dai H Z, et al. Characteristics and exploitation of rare earth, rare metal and rare-scattered element minerals in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 2019, 21(1): 119-127.
- [2] 李建康, 邹天人, 王登红, 等. 中国铍矿成矿规律[J]. *矿床地质*, 2017, 36(4): 951-978.
Li J K, Zou T R, Wang D H, et al. A review of beryllium metallogenic regularity in China[J]. *Mineral Deposits*, 2017, 36(4): 951-978.
- [3] 董京娉, 黄凡, 王登红, 等. 不同类型铍矿床中绿柱石的地球化学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2023, 39(7): 2153-2166.
Dong J Y, Huang F, Wang D H, et al. Geochemical characteristics and geological significance of beryl in different of beryl in different types of beryllium deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(7): 2153-2166.
- [4] 邓伟, 颜世强, 谭洪旗, 等. 我国铍矿资源概况及选矿技术研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2023, 44(1): 148-154.
Deng W, Yan S Q, Tan H Q, et al. General situation of beryllium ore resources and research status of mineral processing technology in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023, 44(1): 148-154.
- [5] 施璐, 鞠楠, 伍月, 等. 华北克拉通北缘东段新发现大喜营子铷-铍矿床[J]. *地质与资源*, 2023, 32(2): 245-248.
Shi L, Ju N, Wu Y, et al. Newly discovered Daxiyingzi Rb-Be deposit in the eastern section of the northern margin of North China Craton[J]. *Geology and Resources*, 2023, 32(2): 245-248.
- [6] 陈振宇, 李胜利, 李晓峰, 等. 冀北窟窿山火山岩型铍矿化的发现及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2023, 38(7): 1901-1914.
Chen Z Y, Li S L, Li X F, et al. Discovery and prospecting potential of volcanic beryllium mineralization in Kulongshan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 38(7): 1901-1914.
- [7] 唐俊林, 柯强, 徐兴旺, 等. 西昆仑大红柳滩地区龙门山铍铯伟晶岩区岩浆演化与成矿作用[J]. *岩石学报*, 2022, 38(3): 655-675.
Tang J L, Ke Q, Xu X W, et al. Magma evolution and mineralization of Longmenshan lithium beryllium pegmatite in Dahongliutan area, West Kunlun[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(3): 655-675.
- [8] 钱焯, 赵昌吉, 张涛, 等. 吉林中部早侏罗世 A 型花岗岩的地球化学特征及地质意义[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2021, 31(5): 562-568.
Qian Y, Zhao C J, Zhang T, et al. Geochemical characteristics and geological significance of early Jurassic A type granite[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science & Technology*, 2021, 31(5): 562-568.
- [9] 陈振宇, 李建康, 周振, 等. 硬岩型锂-铍-铷-钽资源工艺矿物学评价指标体系[J]. *岩石学报*, 2023, 39(7): 1887-1907.
Chen Z Y, Li J K, Zhou Z, et al. Study on process mineralogical evaluation index system of hard rock lithium-beryllium-niobium-tantalum mineral resources [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(7): 1887-1907.
- [10] 张盈盈, 石磊. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定铝铍中间合金中的铍[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(1): 33-36.
Zhang Y Y, Shi L. Determination of beryllium in aluminum-beryllium alloy by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(1): 33-36.
- [11] 刘军, 孙洪涛, 李晖, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铍中氧化铍的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(12): 1452-1454.
Liu J, Sun H T, Li H, et al. Determination of beryllium oxide in beryllium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(12): 1452-1454.
- [12] 杜桂荣, 赵杰, 丁红芳, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES) 测定铍轴伴生矿石中的铍[J]. *中国无机分析化学*, 2015, 5(2): 30-33.
Du G R, Zhao J, Ding H F, et al. Determination of beryllium in beryllium associated uranium ore by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic*

- Analytical Chemistry, 2015, 5(2): 30-33.
- [13] 姚钟威, 田学达, 罗义威, 等. 萤石矿石中低品位铍的测定[J]. 湿法冶金, 2021, 40(2): 174-177.
Yao Z W, Tian X Y, Luo Y W, et al. Determination of low grade beryllium in fluorite ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(2): 174-177.
- [14] 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.
- [15] 雷勇, 勾钰霞, 易建春, 等. 密闭消解-电感耦合等离子体光谱法测定稀有金属矿选冶流程样品中锂、铍、铌和钽[J]. 矿产综合利用, 2023, 44(4): 205-210.
Lei Y, Gou Y X, Yi J C, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of lithium, beryllium, niobium and tantalum in sample of beneficiation process of rare metal ore after closed digestion[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(4): 205-210.
- [16] 杨林, 邹国庆, 周武权, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稀有多金属矿中锂铍铌钽铈[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 825-830.
Yang L, Zou G Q, Zhou W Q, et al. Determination of Li, Be, Nb, Ta, Rb, Cs in rare polymetallic ores by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 825-830.
- [17] 张永盛, 谭雪英. ICP-AES 法测定绿柱石中铍硅铝铁镁钙钽和锰[J]. 分析试验室, 1993, 12(5): 61-63.
Zhang Y S, Tan X Y. Determination of Be, Si, Al, Fe, Ca, Mn, Ti, Mg in beryl by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1993, 12(5): 61-63.
- [18] 方彦霞, 齐白羽, 张彦翠, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铍冶炼过程中的铍、铁、铝和硅[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 52(1): 80-82.
Fang Y X, Qi B Y, Zhang Y C, et al. Simultaneous determination of beryllium, iron, aluminum and silicon in beryllium smelting process by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 52(1): 80-82.
- [19] 石华, 陶丽萍, 安国荣. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定碳酸盐型石墨中硅、铁、铝等9种元素[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1): 59-61.
Shi H, Tao L P, An G R. Determination of nine elements in carbonate graphite ores by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 59-61.
- [20] 陈国娟, 庄骊耕, 徐晓欣. 无水偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定岩屑样品中的造岩元素[J]. 当代化工, 2018, 47(6): 1314-1420.
Chen G J, Zhuang S G, Xu X X. Determination of rock forming elements in cuttings by melting-ICP-AES method[J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(6): 1314-1420.
- [21] 刘静, 彭展, 马慧侠, 等. 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法测定铝土矿中 K_2O 和 Na_2O 含量的研究[J]. 轻金属, 2022(2): 53-57.
Liu J, Peng Z, Ma H X, et al. Determination of K_2O and Na_2O content in bauxite by flame atomic absorption spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. Light Metals, 2022(2): 53-57.
- [22] 门倩妮, 沈平, 甘黎明, 等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铌钽铅铋[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 688-697.
Men Q N, Shen P, Gan L M, et al. Determination of rare earth elements and Nb, Ta, Zr, Hf in polymetallic mineral samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with open acid dissolution and lithium metaborate alkali fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 688-697.
- [23] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 207, 466-467.
The editorial committee of "Rock and Mineral Analysis". Rock and Mineral Analysis (The fourth edition: Vol. I)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 207, 466.
- [24] 王力强, 王家松, 魏双, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及11种伴生元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 688-697.
Wang L Q, Wang J S, Wei S, et al. Determination of W, Mo and 11 other elements in tungsten-molybdenum ores by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. Rock

- and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 688–697.
- [25] 王冠, 董俊, 徐国栋, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法结合扫描电镜能谱测定锡矿石中锡钨铋铜铁锰[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 114–124.
- Wang G, Dong J, Xu G D, et al. Determination of tin, tungsten, zinc, copper, iron and manganese in tin ore by lithium metaborate fusion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry combined with scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(1): 114–124.
- [26] 邝安宏, 胡家明. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定透辉石中的 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 [J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(3): 173–178.
- Kuang A H, Hu J M. Determination of SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in diopside by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with lithium metaborate fusion sample pretreatment[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24(3): 173–178.
- [27] 马生凤, 温宏利, 巩爱华, 等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中硅酸盐相的主成分[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 535–540.
- Ma S F, Wen H L, Gong A H, et al. Determination of major components in silicate phase of sulphide ores by ICP-AES with lithium metaborate fusion sample pretreatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(6): 535–540.
- [28] Panteeva S V, Gladkochoub D P, Donskaya T V, et al. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion[J]. Spectrochimica Acta Part, 2003, 58: 341–350.
- [29] 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[J]. North China Geology, 2022, 45(4): 48–52.
- [30] 郑建国, 周勤, 钱浩雯. 内标法在 ICP-AES 中的应用研究- I. 信号的相关性与精密度的改善[J]. 分析测试学报, 1994, 13(2): 28–34.
- Zheng J G, Zhou Q, Qian H W. Applied research of ICP-AES internal standard method- I. Correlation of signals and improving precision[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1994, 13(2): 28–34.
- [31] 叶家喻, 江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 226–227.
- Ye J Y, Jiang B L. Methods of sample analysis for regional geochemical exploration[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 226–227.