

董学林,何海洋,储溱,等. 碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 2019,38(6):620-630.

DONG Xue-lin, HE Hai-yang, CHU Qin, et al. Determination of Rare Earth Elements in Barite-associated Rare Earth Ores by Alkaline Precipitation Separation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 620-630. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201901090004]

碱熔沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石稀土矿中的稀土元素

董学林^{1,2,3}, 何海洋^{1,2}, 储溱¹, 仇秀梅¹, 唐兴敏^{1,2}

- (1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
2. 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430034;
3. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定伴生重晶石轻稀土矿中的稀土元素时, Ba以及轻稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm 等对中重稀土造成严重的质谱重叠干扰, 因此在保证矿石完全消解的同时, 若能选择合适的前处理方法实现目标元素与基体的有效分离, 将有利于减少质谱干扰。本文采用过氧化钠-碳酸钠熔融分解伴生重晶石的稀土矿样品, 熔融物用三乙醇胺溶液提取, 将沉淀过滤去除硅、铁、锰、铝等大量基体元素, 而稀土元素与钡、锶、钙等留存于沉淀中, 沉淀经盐酸溶解后再用氨水进行二次沉淀, 将稀土元素与伴生的高含量钡、锶、钙等元素分离, 分离率超过 96%, 从而极大地降低了由钡的氧化物和氢氧化物对¹⁵³Eu 等元素质量数的质谱干扰。轻稀土元素对中重稀土元素的干扰则通过测定高浓度的单元素标准溶液在 m/z 138~175 处的表观浓度来计算干扰校正系数, 对干扰量进行扣除校正。该方法通过稀土矿石标准物质 GBW07187、GBW07188 验证, 测定值与认定值的相对误差 < 10%; 应用于伴生重晶石稀土矿石实际样品分析, 相对标准偏差(RSD, $n=12$)为 0.5%~4.6%, 证明了本方法可用于分析高钡矿石中的稀土元素。

关键词: 重晶石; 稀土元素; 过氧化钠-碳酸钠熔融; 沉淀分离; 钡; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 准确定量伴生重晶石型稀土矿石中的稀土元素含量。
- (2) 碱熔提取后通过氨水二次沉淀稀土实现了与钡等共存元素的有效分离。
- (3) 采用干扰校正系数法扣除轻稀土对中重稀土的质谱干扰。

中图分类号: O657.63; P578.71 **文献标识码:** B

稀土作为我国种类不多的绝对优势资源之一, 在储量、产量和销量上居于世界第一^[1], 但是资源储量中的 2/3 以上为稀土共生(或伴生)矿, 伴生有用矿物以萤石和重晶石为主, 伴生萤石和重晶石资源储量有时甚至可以达到大型矿床的储量^[2]。为了更好地开发和利用稀土资源, 准确地分析评价稀土矿石的品位和含量是非常必要的, 因此建立复杂

基质的稀土矿石中稀土元素含量的准确定量分析方法具有重要意义。

目前稀土元素的分析方法包括重量法^[3]、分光光度法^[4]和容量法^[5]等传统化学法及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6-10]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11-20]、X射线荧光光谱法(XRF)^[21-22]等现代仪器分析法。由于各个稀土元

收稿日期: 2019-01-09; 修回日期: 2019-04-29; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: 国家重点研发计划项目“重点领域急需化学成分标准物质研究”(2016YFF020110308)

作者简介: 董学林, 硕士, 工程师, 从事岩矿分析和环境分析工作。E-mail: dongxlin109@126.com。

素在化学性质上极其相似,因此传统化学法通常只用于测定样品中稀土元素的总量或少数含量较高的单一稀土的测定,并且需要冗长的分离富集过程^[23]。XRF法测定稀土矿石中的稀土元素存在的主要问题在于缺少基体匹配的矿石标准物质,且灵敏度较低,稀土元素谱线重叠严重等,实际矿石样品的测试应用较少。ICP-OES和ICP-MS法是目前稀土元素的主要分析测试手段,其中ICP-MS法灵敏度比ICP-OES更高,且其背景低、干扰相对较少,因此广泛应用于地质样品中稀土元素的测定。

采用ICP-MS测定一般样品中稀土元素时的主要问题是轻稀土元素和钡的氧化物和氢氧化物对重稀土元素的干扰^[11,14-15,24-26]。稀土元素的质荷比(m/z)从139到175是连续的,轻稀土元素(m/z 139~155)的氧化物和氢氧化物离子可能会对 $m/z > 155$ 的重稀土元素产生干扰,而钡的氧化物离子或氢氧化物离子也会对 m/z 146~155间的一些中重稀土产生质谱重叠干扰,尤其是Eu的两个同位素¹⁵¹Eu和¹⁵³Eu分别受到¹³⁵BaO、¹³⁴BaOH和¹³⁷BaO、¹³⁶BaOH的干扰,使Eu的准确测定比较困难^[15,26-27]。对共生有高含量重晶石的稀土矿石样品,钡的含量甚至超过1%,由钡造成的质谱干扰极其严重,因此曾有研究采用离子交换树脂实现Ba与稀土元素的分离,从而消除了钡所形成的多原子离子干扰^[18,26-27]。在一般的土壤、岩石等地质样品中,稀土元素是按某一固定模式分布的,且稀土元素的氧化物、氢氧化物产率较低,通常只对一些主要的干扰如¹⁴¹PrO对¹⁵⁷Gd和¹⁴³NdO对¹⁵⁹Tb的干扰采用数学公式加以校正,而一些产率较低的多原子离子干扰则认为可以忽略^[11,28],甚至有研究认为当轻稀土(LREE)与重稀土(HREE)浓度比 < 10 时未见明显干扰^[24]。但是LREE/HREE > 50 时,多原子离子干扰则比较显著,且随着轻重稀土比例的增大而呈增大趋势^[24],平时可以忽略的一些多原子离子干扰有可能会造成严重的质谱重叠干扰^[28-29],因此测定轻稀土元素含量远高于重稀土含量的样品时需要考虑的干扰情况更加复杂。

综上所述,采用ICP-MS法测定共生重晶石且轻重稀土配分差异显著的矿石样品时必须考虑复杂的质谱干扰问题,而目前对此种基体的实际样品分析方法的研究较少。本文对采集自四川牦牛坪稀土矿床的实际矿石样品展开研究,X射线衍射(XRD)分析结果证实了该矿石样品中稀土矿物是以轻稀土元素

为主导的氟碳铈矿,同时伴生有大量的重晶石,因此采用过氧化钠-碳酸钠熔融分解样品,以三乙醇胺溶液提取,可以滤去硅、铁、锰、锌等元素,沉淀经盐酸溶解后再用氨水进行沉淀分离,可以有效除去绝大部分钡,从而极大地降低了质谱测量时由钡造成的质谱干扰,同时还对由轻稀土元素造成的中重稀土的质谱干扰进行了详细的分析,并通过选择测试质量数以及采用干扰校正系数等方式对干扰予以校正。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

稀土元素采用X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司)测试。仪器工作条件为:射频功率1200W,雾化气(Ar)流量0.86L/min,载气流量1.2L/min,冷却气流量1.5L/min,采样锥孔径1.0mm,截取锥孔径0.8mm,测量以跳峰3点/质量获取数据,扫描次数30次,停留时间10ms/通道。为减小测试过程中仪器漂移造成的测量误差,采用2ng/mL Re作为内标,通过三通与样品溶液混合进入仪器测试。为了尽量降低测试过程中由于氧化物、氢氧化物的生成而造成的质谱干扰,在开始测试前对仪器各项参数进行了调谐优化,在保证仪器灵敏度和精密度的前提下,控制仪器氧化物产率在较低水平。本文实验时以CeO/Ce氧化物产率 $< 3\%$ 为调谐指标。

干扰试验时,高含量铝、铁、钙、钠、钡等基体元素采用ICAP 6300型全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司)测试。仪器工作条件为:射频功率1150W,辅助气(Ar)流量0.5L/min,冷却气流量12L/min,雾化器压力0.25MPa,蠕动泵转速50r/min,垂直观测高度12mm,长波曝光时间15s,短波曝光时间9s,采用自动积分,积分时间1~20s。

稀土矿石样品的矿物成分分析采用德国布鲁克D8 FOCUS X射线衍射仪测试。仪器测量条件为:Cu K α 射线,Ni滤波,电压40kV,电流40mA,LynxEye192位阵列探测器,扫描步长(2θ)为 0.01° ,扫描速度每步0.1s,波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$ 。

1.2 标准溶液和主要试剂

15种稀土元素的单元素标准溶液购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,浓度均为 $1000\mu\text{g/mL}$ (介质为1mol/L硝酸),根据本研究样品中各稀土元素含量特点,通过逐级稀释分别配制成如表1所列的标准浓度系列。

表1 各稀土元素的标准系列浓度

Table 1 Concentrations of REE in calibration standard solutions

稀土元素	标准系列1 浓度 (ng/mL)	标准系列2 浓度 (ng/mL)	标准系列3 浓度 (ng/mL)	标准系列4 浓度 (ng/mL)
La	200	2000	20000	-
Ce	200	2000	20000	-
Pr	50	100	1000	2000
Nd	100	1000	2000	5000
Sm	10	50	200	500
Eu	1.0	10	50	100
Gd	1.0	10	50	100
Tb	1.0	5.0	10	50
Dy	5.0	10	50	100
Ho	1.0	5.0	10	100
Er	1.0	5.0	10	50
Tm	0.5	1.0	5.0	50
Yb	1.0	5.0	10	20
Lu	0.1	0.5	1.0	5.0
Y	50	100	200	-

过氧化钠、无水碳酸钠、盐酸、氨水、三乙醇胺均为优级纯或分析纯,实验用水为去离子水(电阻率 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 样品分解和测试方法

称取 0.2500g 样品于刚玉坩埚中,加 3g 过氧化钠和 1g 无水碳酸钠,混合搅拌均匀,再覆盖一层过氧化钠,置于已升温至 700°C 马弗炉中,此温度下熔融 $8\sim 10\text{min}$,取出稍冷却,放入预先盛有 100mL 2%三乙醇胺溶液的烧杯中,洗出刚玉坩埚,电炉上加热煮沸除去过氧化氢,用水稀释至约 200mL ,搅匀后静置沉淀。用慢速滤纸加纸浆过滤,用1%氢氧化钠

溶液洗涤烧杯及沉淀 $6\sim 8$ 次,弃去滤液。用 40mL 热的20%盐酸分次溶解沉淀至原烧杯中,所得溶液在电炉上加热煮沸,用50%氨水调节溶液pH至 $7\sim 8$,再加入浓氨水 10mL 。趁热用慢速滤纸过滤,弃去滤液,用50%氨水洗涤沉淀及烧杯 $6\sim 8$ 次,再用水洗3次。用 50mL 热的20%盐酸分次溶解沉淀,转入 250mL 容量瓶中,用水稀释定容,摇匀,上机测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的矿物组成特征

本文研究选择的两件伴生重晶石稀土矿石样品(MNP-1、MNP-2)均产自四川牦牛坪稀土矿区。四川牦牛坪稀土矿床是我国仅次于内蒙白云鄂博矿床的大型稀土矿床,矿区稀土矿石一般含稀土氧化物 $1\%\sim 5\%$,矿石中伴生有Pb、Mo、Bi、Nb以及重晶石、钡天青石、萤石等,部分地段某些伴生组分品位可达独立矿床要求,具有较大的综合利用价值^[30]。样品的XRD分析(图1)表明,两件样品主要存在石英、长石等硅酸盐矿物,稀土矿物为氟碳铈矿, MNP-1含有少量褐帘石。两件样品均伴生有萤石、重晶石,其中MNP-1伴生重晶石含量约1%, MNP-2中伴生萤石含量约6%,重晶石含量约3%。矿物成分分析结果表明,两件样品中钡含量较高。按照重晶石分析方法对样品中的钡含量进行测定,两件样品中钡含量分别达到2.02%和3.21%,因此在采用ICP-MS测定稀土含量时必须考虑由钡带来的干扰问题。

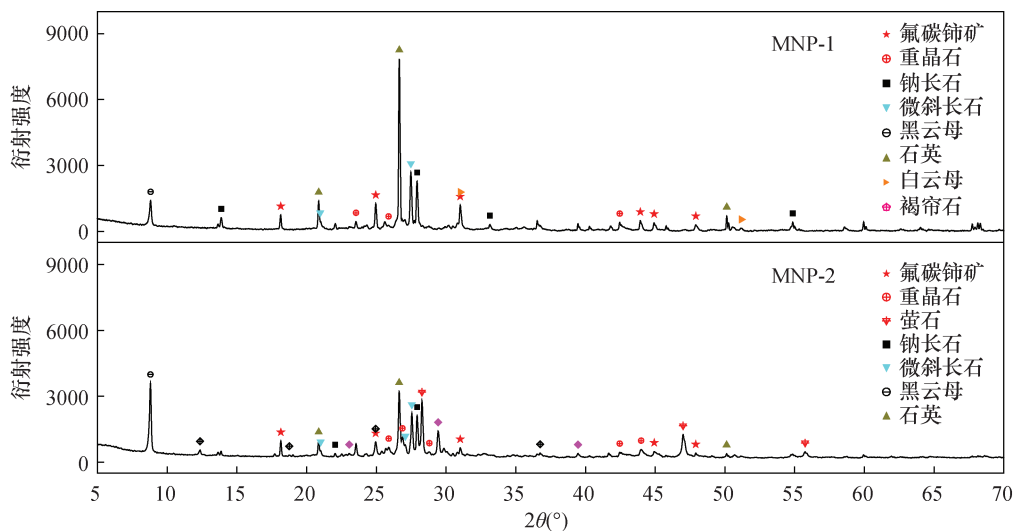


图1 稀土矿石样品的X射线粉末衍射分析图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction spectra of the samples

2.2 溶样方法的选择

吴石头等^[10]比较了盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)敞开酸溶、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)敞开酸溶、氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶、氢氧化钠-过氧化钠碱熔四种前处理方法对离子吸附型和白云鄂博式轻稀土矿两种类型稀土矿石的分解效果,认为最合适的前处理方法是传统的碱熔法,四酸敞开酸溶测试结果明显偏低;虽然五酸敞开酸溶法、封闭酸溶法也适合于离子吸附型稀土矿石的分解,但是对于稀土赋存于矿物晶格的白云鄂博式稀土矿石样品测试结果偏低。四川牦牛坪稀土矿的稀土矿物与白云鄂博稀土矿类似,均是以氟碳铈矿赋存,但是牦牛坪稀土矿石中共生有大量萤石、重晶石等,基体成分更加复杂。

为确定牦牛坪稀土矿石样品分解方案,本文采用四酸敞开酸溶法^[10]、五酸敞开酸溶法^[10]、氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶法^[10]以及过氧化钠-碳酸钠碱熔法分别对牦牛坪稀土矿石样品 MNP-2 进行了溶样实验,随后对部分稀土元素进行测定。由表2中的测定值可见,过氧化钠-碳酸钠碱熔法获得稀土元素测定值最高,而四酸敞开酸溶法获得的稀土测定值最低,这可能是由于矿石样品的不完全消解或者消解过程中生成的难溶稀土氟化物没有完全分解造成的^[10]。五酸敞开酸溶法处理样品后底部有大量的沉淀,这可能是由于样品中共生有大量的重晶石,溶样过程中引入硫酸后,钡等元素生成了硫酸盐沉淀,而稀土元素分析结果偏低明显,则可能是样品分解不完全或者是有一部分稀土被硫酸钡沉淀包裹共沉淀而造成的损失。封闭压力酸溶后的样品溶液也有少量的残渣,稀土分析结果也偏低,该现象与吴石头等^[10]报道的结果一致。事实上,几乎所有含稀土元素的矿物均可以用过氧化钠熔融分解^[31],与酸溶分解相比,其优点是熔融时间短,水浸提后可以分离除去磷酸根、硅酸根、氯酸根等阴离子。由于本次样品中含有大量的重晶石,在过氧化钠中加入碳酸钠,可以利用碳酸钠使重晶石中的硫酸钡转化成碳酸钡,从而实现伴生重晶石的稀土矿石样品的完全分解,因此本文选择采用过氧化钠-碳酸钠混合熔剂对样品进行熔融分解,样品测试结果表明该方法对样品的分解效果良好。

2.3 共存基体元素的分离

采用过氧化钠-碳酸钠混合熔剂对样品熔融分解后,分别以如下四种方式进行后续前处理。

表2 不同溶样方法处理样品 MNP-2 的稀土元素测定结果

Table 2 Analytical results of REE in MNP-2 with different sample digestion methods

稀土元素	样品 MNP-2 测定值(μg/g)			
	四酸敞开酸溶法	五酸敞开酸溶法	氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶法	过氧化钠-碳酸钠碱熔法
La	7014	7471	8153	10720
Ce	9668	11760	11287	15020
Pr	822	905	965	1278
Nd	2331	2626	2900	3567
Sm	196	243	233	300
Y	93.8	114	88.6	146

方法1:碱熔-水提取-沉淀过滤法^[10]。熔融物置于盛有100mL水的烧杯中,加热煮沸使熔块脱落后洗出坩埚后,用水稀释至约200mL,搅匀后静置沉淀。用慢速滤纸加纸浆过滤,用1%氢氧化钠溶液洗涤烧杯及沉淀6~8次,再用水洗3次。沉淀用50mL热的20%盐酸分次溶解,溶液转入250mL容量瓶中,用水稀释定容,摇匀,上机测试。

方法2:碱熔-水提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀法。熔融物置于盛有100mL水的烧杯中,加热煮沸使熔块脱落后洗出坩埚后,用水稀释至约200mL,搅匀后静置沉淀。用慢速滤纸加纸浆过滤,用1%氢氧化钠溶液洗涤烧杯及沉淀6~8次,弃去滤液。沉淀用40mL热的20%盐酸分次溶解至原烧杯中,溶液在电炉上加热煮沸后,用50%氨水调节溶液pH至7~8后,再加入浓氨水10mL。趁热用慢速滤纸过滤,弃去滤液,沉淀及烧杯用稀氨水洗涤6~8次,再用水洗3次。沉淀用50mL热的20%盐酸分次溶解,溶液转入250mL容量瓶中,用水稀释定容,摇匀,上机测试。

方法3:碱熔-三乙醇胺提取-沉淀过滤法^[31]。熔融物置于盛有100mL 2%三乙醇胺溶的烧杯中,加热煮沸使熔块脱落后洗出坩埚后,用水稀释至约200mL,搅匀后静置沉淀。后续步骤同方法1。

方法4:碱熔-三乙醇胺提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀法,即本文采用的方法。

测定结果(表3)表明不同的前处理方式对样品中共存基体元素的分离情况是不一致的,若熔融样品后用水提取,稀土元素形成氢氧化物沉淀,经过滤后沉淀用盐酸溶解,即可进行稀土元素的测定,这种方法可以将样品中的硅、铍、锌、钒、钨、钼、锶等基体

表3 残留的共存元素含量($\mu\text{g/g}$,结果均按0.25g称样量换算至样品含量)Table 3 Residual content of coexisting elements ($\mu\text{g/g}$, results were converted to sample content by 0.25g weighing amount)

共存元素	MNP-1				MNP-2			
	碱熔-水提取-沉淀过滤(方法1)	碱熔-水提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀(方法2)	碱熔-三乙醇胺提取-沉淀过滤(方法3)	碱熔-三乙醇胺提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀(方法4)	碱熔-水提取-沉淀过滤(方法1)	碱熔-水提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀(方法2)	碱熔-三乙醇胺提取-沉淀过滤(方法3)	碱熔-三乙醇胺提取-沉淀酸溶后氨水二次沉淀(方法4)
Ba	18025	296	17510	232	29310	1136	28555	1112
Al	34770	8282	3106	2793	52526	14204	5027	4486
Ca	14303	428	8026	292	111652	2980	112635	3070
Fe	90997	83757	922	859	31034	27652	442	452
K	464	ND	156	ND	427	ND	191	ND
Na	185222	487	79675	433	247129	708	114542	721
Mg	6875	265	6963	124	6890	274	6317	267
Ti	4572	4551	3523	3868	1808	1817	1499	1470
Mn	1205	924	50	51	1452	1351	128	119
Sr	175	ND	183	ND	38330	566	37460	578
Cu	46.8	2.9	4.0	3.9	65.1	2.6	1.7	1.2

以及大量的溶剂钠盐滤去^[31],但是样品中几乎全部的钡、钙、铁、镁、锰、钛、锶、大量的铝及未滤洗完全的钠、钾等元素都与稀土元素一同进入最后的溶液中。若采用三乙醇胺溶液来提取碱熔样品,在碱性溶液中三乙醇胺可以与铁、锰、铝、铜等元素形成稳定的配合物使其稳定存在于溶液中,而适量的三乙醇胺并不影响稀土氢氧化物沉淀^[31],因此沉淀过滤对铁、锰、铝、铜的分离效率可达90%以上。但是加入三乙醇胺并不能使稀土元素与钡、锶、钙等干扰元素分离。氨水沉淀也是常用于稀土元素分离的方法,数据表明用氨水二次沉淀稀土后,虽然不能分离铁、锰,但是对钡、锶、钙等元素的分离率超过96%,且二次沉淀可将过氧化钠碱熔引入的钠盐几乎完全分离。因此,将三乙醇胺提取与氨水二次沉淀相结合,可以将伴生重晶石稀土矿样品中包括钡、锶、钙、铁、铝等元素在内的绝大部分基体分离,使之对稀土元素的测定干扰极大地降低。

2.4 测定同位素及质谱干扰的消除

采用ICP-MS测定稀土元素时除了需要考虑同质异位素造成的质谱重叠干扰外,最主要问题是轻稀土以及钡的氧化物和氢氧化物对中重稀土元素的干扰,Raut等^[25]归纳了痕量稀土测定时可能存在的质谱干扰,但是对钡含量高并且轻稀土元素含量远高于重稀土元素含量的样品而言,需要考虑的质谱干扰情况更加复杂,因此在测试质量数的选择以及干扰校正方面需要详细研究。实验分别配制了高浓度的15种稀土元素以及钡的单元标准溶液,用ICP-MS测定这些单元标准溶液在 m/z 138 ~

175处的表现浓度来考察各元素的干扰情况,以此来选择受干扰最小的质量数作为测试质量数,并通过干扰校正系数对结果进行校正计算。

Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm分别选择 m/z 89、139、140、141、146、147作为测试质量数时灵敏度高,受到的干扰小,并且这些元素在样品中含量很高,由干扰造成的误差可以忽略。¹⁵⁹Tb、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁹Tm均是唯一的质量数,因此不存在选择上的问题,只需要考虑合理的干扰校正。Eu有两个天然同位素¹⁵¹Eu(47.81%)和¹⁵³Eu(52.19%),分别受到¹³⁵BaO、¹³⁴BaOH和¹³⁷BaO、¹³⁶BaOH的干扰,但是采用本文提出的氨水二次沉淀前处理方法后可以去除绝大部分样品中的钡,因此Eu受到的干扰得到了极大的降低,选择高丰度的¹⁵³Eu作为测试质量数即可。Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu各个质量数处都受到不同程度的干扰影响,在选择测试质量数时需综合考虑自然丰度值以及受到的干扰情况。

Gd一共有7个天然同位素,其中¹⁵²Gd和¹⁵⁴Gd的自然丰度值很低(0.20%、2.18%),并且还受到¹⁵²Sm(26.75%)、¹⁵⁴Sm(22.75%)的干扰;¹⁵⁵Gd和¹⁵⁶Gd分别受到非常严重的¹³⁹LaO、¹⁴⁰CeO以及¹³⁹LaOH等干扰;¹⁵⁸Gd主要受¹⁴²CeO、¹⁴²NdO干扰,此外La、Pr的氢氧化物以及¹⁵⁸Dy(0.1%)也有干扰贡献。¹⁵⁷Gd是一般样品测试时常选用的质量数^[11,14-16,24],通常只进行了¹⁴¹PrO的干扰校正,然而实验表明 m/z 157处还有¹⁴⁰CeOH、¹³⁹La¹⁸O以及Nd-C、Nd-N等干扰,虽然其产率比较低,在一般样品中可以忽略,但是对于本文选择的La、Ce等元素

远高于 Gd 的样品,其产生的干扰浓度仍相当可观。 ^{160}Gd (21.86%) 主要受 ^{144}NdO 以及 ^{160}Dy (2.34%) 的质谱重叠干扰,虽然 Ce、Pr 氢氧化物以及 SmO 也有一定的贡献,但是总体而言 ^{160}Gd 所受的干扰最小,因此选用 m/z 160 作为 Gd 的测试质量数。

Dy 的 7 个天然同位素中, ^{156}Dy 、 ^{158}Dy 、 ^{160}Dy 和 ^{161}Dy 的自然丰度值很低,而 m/z 161、162、164 处均受到严重的 Nd 氧化物的干扰, m/z 163 处虽有 ^{147}SmO 、 $^{146}\text{NdOH}$ 的质谱重叠,但是样品中 Sm 的含量远低于 Nd 的含量,而 Nd 的氢氧化物产率远低于氧化物产率^[11],故 ^{163}Dy 处受到的干扰浓度会远小于其他质量数处。

Er 也是受干扰比较严重的元素。6 个天然同位素中 ^{162}Er 、 ^{164}Er 的自然丰度很低,也受到 Dy 两个高丰度同位素的干扰,不作为测试质量数考虑。平常测试时常选用的质量数是最高丰度的 166,但是从干扰情况来看,由于样品中的轻稀土含量很高, ^{166}Er 受到严重 ^{150}NdO 干扰, ^{168}Er 和 ^{170}Er 则受 Sm 氧化物干扰以及 Yb 的同质异位素干扰。虽然 m/z 167 处同时有来自 $^{150}\text{NdOH}$ 、 $^{150}\text{SmOH}$ 以及 ^{151}EuO 的谱线重叠,但是干扰浓度小,所以选用 ^{167}Er 作为测试质量数。此外 Yb、Lu 等元素也根据受干扰情况分别选择了 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 作为测试质量数。

对选定的测试质量数处受到的干扰情况分别进行了研究,并根据测定较高含量的干扰元素单标溶液在各质量数处的等效浓度求得了各元素所受干扰的校正系数 k ,结果总结于表 4 中。

表 4 稀土元素测量质量数及干扰校正系数

Table 4 Measured m/z and the interference correction coefficient for rare earth elements

稀土元素	选择质量数	干扰元素	干扰系数(k)	稀土元素	选择质量数	干扰元素	干扰系数(k)
La	139	-	-	Dy	163	Nd	0.0005330
Ce	140	-	-			Sm	0.0036453
Pr	141	-	-	Ho	165	Nd	0.0000450
Nd	146	-	-			Sm	0.0009010
Sm	147	-	-	Er	167	Nd	0.0001986
Eu	153	Ba	0.0003837			Sm	0.0001243
		Ce	0.0000332	Eu	0.0023075		
		Pr	0.0000330	Tm	Sm	0.0001023	
		Gd	160		Nd	0.0262500	Eu
				Sm	0.0011850	Yb	Ce
Dy	0.0939759	Gd	0.0125540				
Tb	159	Ce	0.0001934	Lu	175	Ce	0.0000363
		Pr	0.0000568			Gd	0.0003113
		Nd	0.0027455	Tb	0.0151550		

为验证采用此种干扰校正系数对测试结果的准确性,配制了一个不同浓度的稀土元素混标溶液进行模拟校正测试,La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 配制浓度分别为 1000、2000、450、1000、250、50、100、50、100、25、50、25、50、10ng/mL,若不进行干扰校正获得的结果中 Gd 的相对误差达 32%,以表 4 中所列干扰系数进行校正后结果为 101ng/mL,与配制浓度吻合,证明校正方法正确。

2.5 方法检出限和准确度

按本方法步骤制备 12 份样品全流程空白溶液进行测定,以称样量为 0.25g、定容体积 250mL 换算,12 份空白溶液中 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的平均浓度($\mu\text{g/g}$)分别为:0.051、0.092、0.078、0.011、0.033、0.007、0.002、0.009、0.001、0.006、0.001、0.005、0.001、0.007、0.002,空白溶液中 La、Ce、Pr、Nd 的浓度比封闭酸溶的全流程空白^[24]稍高,这可能是由于坍塌或者试剂空白引入。计算空白结果的标准偏差(s),以(空白平均浓度 + $3s$)计算得到方法检出限($\mu\text{g/g}$)分别为:0.16、0.36、0.21、0.04、0.10、0.02、0.005、0.021、0.003、0.017、0.005、0.018、0.004、0.027、0.005 $\mu\text{g/g}$ 。虽然 La、Ce、Pr 等的检出限稍高于文献报道的封闭酸溶的检出限,但是对于轻稀土含量 > 1000 $\mu\text{g/g}$ 的稀土矿石而言,该方法足以满足测试要求。

为考察方法的准确度,按实验流程对稀土矿石标准物质 GBW07187 和 GBW07188 进行了分析。由于两件稀土矿石标准物质没有伴生重晶石矿物,

钡的含量很低,因此本实验也对标准物质进行了基体钡的加入实验,即在0.25g标准物质中加入10mg硫酸钡混匀后作为样品开展后续实验。标准物质的分析结果总结在表5中。两件稀土矿石标准物质样品的分析结果与添加干扰元素钡的样品的分析结果没有明显差异,并且与认定值吻合较好,相对误差都在10%以下,表明本方法准确可靠,样品中是否存在钡元素并不影响结果分析。

表5 标准物质分析结果

Table 5 Analytical results of REE in reference material samples

稀土元素	GBW07187			GBW07188		
	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	加钡后测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	加钡后测定值 (μg/g)
La	2132	2100	2067	1961	1817	1784
Ce	171	165	160	431	391	392
Pr	546	556	548	737	680	681
Nd	2058	1903	1947	3429	3213	3246
Sm	569	526	526	1725	1831	1821
Eu	8.26	8.32	8.23	18.9	20.5	20
Gd	790	796	791	2169	2156	2148
Tb	162	150	154	468	454	450
Dy	1046	969	972	3224	2979	2947
Ho	201	196	199	559	536	536
Er	595	604	601	1749	1769	1756
Tm	72.6	74.3	76.1	271	251	252
Yb	448	427	428	1844	1737	1706
Lu	56.7	59.9	59.2	264	243	249
Y	6300	6464	6491	17009	17130	17400

2.6 实际样品分析和方法精密度

采用该方法对两件伴生重晶石的稀土矿石样品MNP-1和MNP-2进行了测定,结果总结于表6中。两件样品12次平行分析的相对标准偏差(RSD)为0.5%~4.6%,表明实际样品测定的方法精密度良好。由于相邻稀土元素的丰度各异,它们的浓度对原子序数的关系曲线呈锯齿状,若将浓度除以平均球粒陨石中的元素丰度,再将稀土的浓度绘到归一化的球粒陨石^[32-33]上,得到一条平滑曲线,曲线是否平滑可以作为评价相对分析准确性的一种辅助手段,此方法在地质界广为应用。将本方法获得的两件稀土矿石样品稀土元素测定结果绘制球粒陨石归一化稀土配分曲线(图2),从图中可以看出,没有进行干扰校正的数据所获得的稀土配分曲线在Gd、Er等元素处出现明显的异常,而以本方法进行干扰校正之后此种异常消失,曲线更加平滑,表明校正之后的结果更加合理。

表6 实际样品分析结果

Table 6 Analytical results of rare earth elements in practical samples

稀土元素	MNP-1		MNP-2	
	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)	测定平均值 (μg/g)	RSD (%)
La	15805	1.0	10780	0.5
Ce	21023	1.4	15108	1.7
Pr	1664	2.2	1272	1.6
Nd	4934	1.4	3545	1.6
Sm	348	1.7	299	1.4
Eu	52.7	1.5	60.4	1.3
Gd	106	4.6	111	1.3
Tb	5.83	4.3	7.04	3.2
Dy	30.6	0.8	30.6	1.7
Ho	4.72	0.8	4.14	2.3
Er	11.8	1.4	8.45	1.3
Tm	1.78	0.5	1.01	1.0
Yb	11.2	1.7	5.82	3.3
Lu	1.77	3.9	0.77	3.7
Y	140	0.6	145	1.5

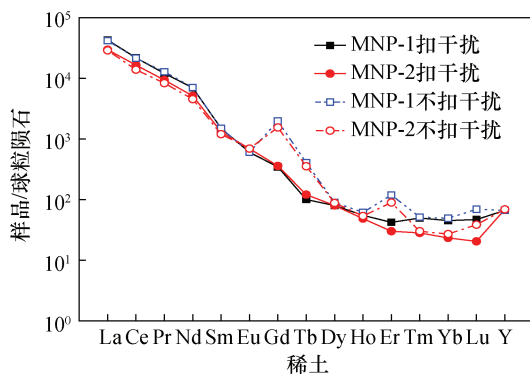


图2 样品的稀土元素球粒陨石标准化配分曲线

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of samples

3 结论

采自四川牦牛坪稀土矿区的稀土矿石样品中伴生有大量的重晶石,稀土元素主要赋存于氟碳铈矿的矿物晶格中,采用盐酸-硝酸-高氯酸-氢氟酸敞开酸溶法、盐酸-硝酸-高氯酸-硫酸-氢氟酸敞开酸溶法以及氢氟酸-硝酸封闭压力酸溶均难以实现样品的完全消解,造成稀土元素测试结果偏低,而过氧化钠-碳酸钠熔融可有效分解样品。本研究基于样品中的钡等基体元素对ICP-MS测试时有严重的干扰影响,熔融物用三乙醇胺溶液提取,沉淀过滤后可以滤去硅、铁、锰、铝、铜、钠、钾等大量基体元素,而稀土元素则与钡、锶、钙等元素留存于沉淀

中,沉淀经盐酸溶解后,再以氨水进行二次沉淀,则能实现稀土元素与伴生的高含量钡、锶、钙等元素有效分离,分离率可以达到96%以上。

轻稀土矿石样品中的轻稀土元素 La、Ce、Pr、Nd、Sm 含量远远高于重稀土元素,使得 ICP-MS 测试时中重稀土元素受到的质谱干扰情况复杂,需要合理选择测试质量数以尽量避免质谱重叠造成的结果误差,并对受到的干扰进行干扰量扣除校正。

4 参考文献

- [1] 王春梅,刘玉柱,赵龙胜,等. 我国稀土材料与绿色制备技术现状与发展趋势[J]. 中国材料进展,2018,37(11):841-847.
Wang C M, Liu Y Z, Zhao L S, et al. Current situation and development tendency on rare earth materials and its green preparation technologies in China [J]. Materials China,2018,37(11):841-847.
- [2] 季根源,张洪平,李秋玲,等. 中国稀土矿产资源现状及其可持续发展对策[J]. 中国矿业,2018,27(8):9-16.
Ji G Y, Zhang H P, Li Q L, et al. Current status of rare earth resources in China and strategies for its sustainable development [J]. China Mining Magazine,2018,27(8):9-16.
- [3] 王宝磊,吴玉锋,章启军,等. 草酸盐重量法测定荧光粉废料中稀土氧化物的总量[J]. 稀土,2016,37(5):92-96.
Wang B L, Wu Y F, Zhang Q J, et al. Determination of total rare earth oxides content in waste phosphors with oxalate gravimetric method [J]. Chinese Rare Earths,2016,37(5):92-96.
- [4] 张燕辉,杜若冰,王振兴,等. 氯乙酸缓冲体系在稀土测定中的应用研究[J]. 中国稀土学报,2013,31(5):636-640.
Zhang Y H, Du R B, Wang Z X, et al. Research on buffer solution of chloroacetic acid in rare earth detection [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths,2013,31(5):636-640.
- [5] 孙志峰,张志刚,张翼明,等. 镉铁合金中稀土总量的测定——EDTA 容量法 [J]. 稀土,2010,31(1):77-79.
Sun Z F, Zhang Z G, Zhang Y M, et al. Determination of total rare earth content in Dy-Fe alloy with EDTA volume method [J]. Chinese Rare Earths,2010,31(1):77-79.
- [6] Khorge C R, Patwardhan A A. Separation and determination of REEs and Y in columbite-tantalite mineral by ICP-OES: A rapid approach [J]. Atomic Spectroscopy,2018,39(2):75-80.
- [7] Balarama Krishna M V, Venkateswarlu G, Karunasagar D. Development of simple and robust microwave-assisted decomposition method for the determination of rare earth elements in coal fly ash by ICP-OES [J]. Analytical Methods,2017,9:2031-2040.
- [8] 艾军,陶德刚,李素芝. ICP-AES 直接测定地质样品中微量稀土元素 [J]. 武汉化工学院学报,2001,23(1):18-20.
Ai J, Tao D G, Li S Z. Direct determination of rare earth elements in geochemical samples by ICP-AES [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2001,23(1):18-20.
- [9] 胡璇,刘万超,石磊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定赤泥浸出液中稀土元素 [J]. 冶金分析,2015,35(12):46-50.
Hu X, Liu W C, Shi L. Determination of rare earth elements in leaching solution of red mud by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(12):46-50.
- [10] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中15种稀土元素——四种前处理方法的比较 [J]. 岩矿测试,2014,33(1):12-19.
Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(1):12-19.
- [11] 尹明,符廷发,袁玄晖. 感耦等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的研究 [J]. 岩矿测试,1989,8(2):81-86.
Yin M, Fu T F, Yuan X H. A study of determination of trace REE in geological samples by ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis,1989,8(2):81-86.
- [12] Vaughan M A, Horlick G. Correction procedures for rare earth element analyses in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Applied Spectroscopy,1990,44(4):587-593.
- [13] Aggarwal J K, Shabani M B, Palmer M R, et al. Determination of the rare earth elements in aqueous samples at sub-ppt levels by inductively coupled plasma mass spectrometry and flow injection ICPMS [J]. Analytical Chemistry,1996,68(24):4418-4423.
- [14] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,等. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究 [J]. 高等学校化学学报,2000,21(3):368-372.

- Hu S H, Lin S L, Liu Y S, et al. Studies on the calibration of matrix effects and polyatomic ion for rare earth elements in geological samples by ICP - MS[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3): 368 - 372.
- [15] 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.
- [16] Naga B K, Deb S B, Saxena M K, et al. Quantification of trace level rare earth elements in Al matrices by ICP - MS[J]. Radiochimica Acta, 2019, 107(3): 215 - 220.
- [17] 吴磊,刘义博,王家松,等. 高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定锰矿石中的稀土元素前处理方法研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 637 - 643.
- Wu L, Liu Y B, Wang J S, et al. Sample treatment methods for determination of rare earth elements in manganese ore by high - pressure closed digestion - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 637 - 643.
- [18] Yan X Y, Dai S F, Graham I T, et al. Determination of Eu concentrations in coal, fly ash and sedimentary rocks using a cation exchange resin and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS)[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 191: 152 - 156.
- [19] Wang Y Q, Huang X X, Sun Y L, et al. A new method for the separation of LREEs in geological materials using a single TODGA resin column and its application to the determination of Nd isotope compositions by MC - ICPMS [J]. Analytical Methods, 2017, 9(23): 3531 - 3540.
- [20] Satyanarayanan M, Balaran V, Sawant S S, et al. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(1): 1 - 15.
- [21] 袁静,沈加林,刘建坤,等. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪测定地质样品中稀土元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(2): 582 - 589.
- Yuan J, Shen J L, Liu J K, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by high - energy polarized energy - dispersive X - ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(2): 582 - 589.
- [22] 周伟,曾梦,王健,等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 298 - 305.
- Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 298 - 305.
- [23] 田春霞,刘文华,刘璟. 稀土元素分析[J]. 分析试验室, 2018, 37(2): 222 - 248.
- Tian C X, Liu W H, Liu J. Rare earth elements analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(2): 222 - 248.
- [24] 胡圣虹,李清澜,林守麟,等. 感耦等离子体质谱法直接测定碳酸盐岩中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2000, 19(4): 249 - 253.
- Hu S H, Li Q L, Lin S L, et al. Determination of ultra - trace rare earth elements in carbonate by ICP - MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2000, 19(4): 249 - 253.
- [25] Raut N M, Huang L, Lin K, et al. Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 530(1): 91 - 103.
- [26] 曹心德,尹明,王晓蓉. AG50W - x8 树脂分离去除钽的多原子离子对电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的质谱干扰[J]. 分析化学, 2001, 29(8): 890 - 893.
- Cao X D, Yin M, Wang X R. Elimination of the spectral interference from barium polyatomic ions on rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by AG50W - x8 cation exchange chromatographic separation [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2001, 29(8): 890 - 893.
- [27] 李艳玲,熊采华,黄慧萍,等. 基体分离 - 电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 87 - 92.
- Li Y L, Xiong C H, Huang H P, et al. Determination of ultra - trace rare earth elements in barite by ICP - MS after matrix separation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 87 - 92.
- [28] 尹明,李冰. 感耦等离子体质谱法在高纯稀土氧化物分析中基体谱线干扰的研究[J]. 岩矿测试, 1994, 13(2): 81 - 91.
- Yin M, Li B. Matrix - induced polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of high purity rare earth oxides [J]. Rock and Mineral Analysis, 1994, 13(2): 81 - 91.
- [29] 刘贵磊,许俊玉,温宏利,等. 动态反应池 - 电感耦合等离子体质谱法精确测定配分差异显著的重稀土元

素[J]. 桂林理工大学学报,2016,36(1):176-183.

Liu G L, Xu J Y, Wen H L, et al. Determination of heavy rare earth elements of special rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with a dynamic reaction cell[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1): 176-183.

[30] 陈从德,蒲广平. 牦牛坪稀土矿床地质特征及其成因初探[J]. 地质与勘探, 1991(5): 18-23.

Chen C D, Pu G P. Geological features and genesis of the Maoniuping rare earth element deposit, Sichuan [J]. Geology and Exploration, 1991(5): 18-23.

[31] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)

[M]. 北京:地质出版社,2011.

The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.

[32] Taylor S R, Mcclenan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution [M]. Oxford: Blackwell, 1985: 312.

[33] Yu Z S, Robinson P, McGoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2010, 25(2-3): 199-217.

Determination of Rare Earth Elements in Barite – associated Rare Earth Ores by Alkaline Precipitation Separation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

DONG Xue – lin^{1,2,3}, HE Hai – yang^{1,2}, CHU Qin¹, QIU Xiu – mei¹, TANG Xing – min^{1,2}

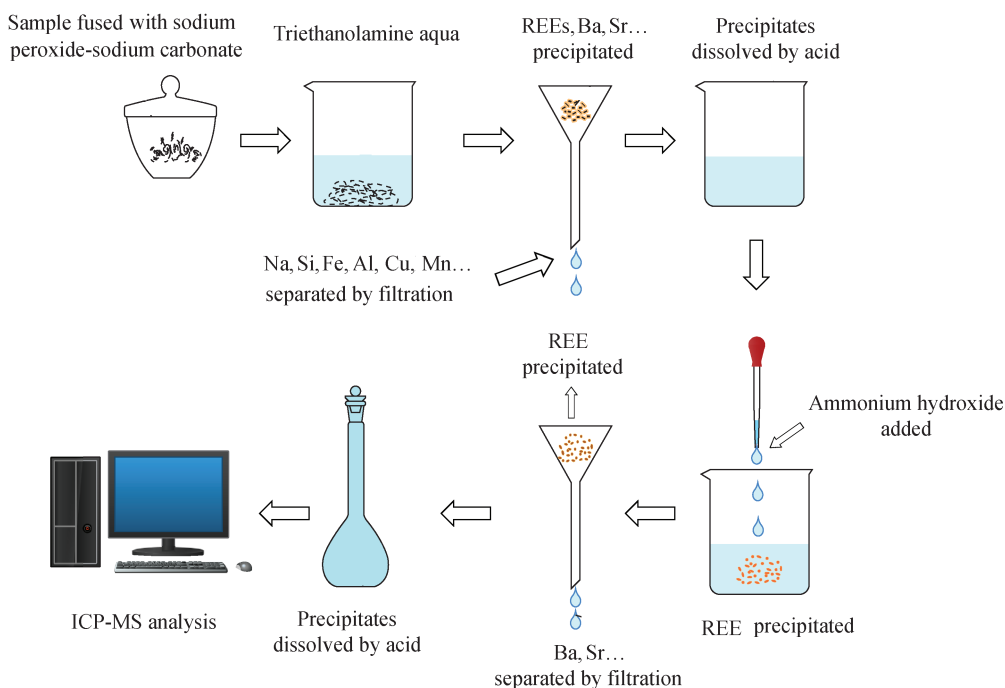
(1. Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;

2. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Land and Resources, Wuhan 430034, China;

3. School of Chemistry Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The content of rare earth elements in barite – associated rare earth ores was accurately determined.
- (2) The separation of rare earth elements from barium and other coexistent elements was realized by precipitation of ammonium hydroxide after alkali fusion.
- (3) The interference correction coefficient method was used for deducting the mass spectrum interferences of light rare earth elements on medium and heavy rare earth elements.



ABSTRACT

BACKGROUND: When inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) is used to determine the rare earth elements (REE) in the barite – associated light rare earth ores, Ba and light rare earth elements La, Ce, Pr, Nd, Sm, cause severe mass spectral overlap interference to the medium and heavy rare earths. Therefore, under the condition that complete digestion of oress, if the appropriate pretreatment method can be selected to achieve effective separation of the target elements from the matrix, it will be beneficial to reduce mass spectrum interferences.

OBJECTIVES: To reduce the mass spectrum interferences by establishing a simple and effective pretreatment method for separation of rare earth elements from barium and other coexisting elements in barite – associated rare earth ores.

METHODS: The barite – associated rare earth ores samples were fused with sodium peroxide and sodium carbonate. After dissolution of the fusion cake, the target REE and the undesired barium were precipitated in triethanolamine solution, but some matrix elements like Si, Fe, Mg, and Al in samples, and most fusion agents, were separated by filtration. The target REE were secondly precipitated in ammonium hydroxide after dissolution of the precipitates by acid, so that Ba, Sr and Ca could be separated from REE. The separation exceeds 96%, so the mass spectrum interferences caused by barium polyatomic ions were effectively reduced. In addition, the interference correction coefficients by measuring the interference concentration at m/z 138 – 175 of the high concentration lighter rare earths standard single element solution were adopted to account for the oxide and hydroxide overlap problem for the determination of middle and heavier rare earth elements.

RESULTS: The validity of the method was evaluated by analyses of rare earth ores certified reference materials and the results were in good agreement with certified values ($|\text{RE}| < 10\%$). For the actual sample analysis of the barite – associated rare earth ores, the relative standard deviations ($n = 12$) were from 0.5% to 4.6%, which proved that the method can be used to analyze rare earth elements in high – Ba ores.

CONCLUSIONS: The results demonstrate that this method is both practical and effective for rare earth elements analysis in barite – associated rare earth ores.

KEY WORDS: barite; rare earth elements; sodium peroxide – sodium carbonate melting; precipitation separation; barium; inductively coupled plasma – mass spectrometry