

分析测试

高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法 测定钨钼矿石中16种稀土元素

李小辉^{1,2*}, 韩瑞^{1,2}, 张帆^{1,2}, 来佳仪³, 张璐璐^{1,2}, 孙佳^{1,2}, 张玉艳^{1,2}

(1.河南省地质局地质灾害防治中心,河南郑州450012;

2.自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室,河南郑州450012;

3.河南省第二地质调查院有限公司,河南郑州450012)

摘要:采用高压密闭法消解样品,建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法快速测定钨钼矿石中16种稀土元素的分析方法,对样品前处理方法、称样量及消解温度等条件进行了实验,确立了最佳样品前处理条件,选用铑为内标元素补偿了基体效应和仪器漂移。考察了各元素的方法检出限、精密度和准确度等技术指标,结果表明,各元素在所测含量范围内线性关系良好,方法检出限(3 s)为0.002~0.015 μg/g。采用该方法用于国家标准物质分析,测定值与认定值基本一致,相对标准偏差RSD(n=6)为0.76%~4.21%,对实际样品进行加标回收实验,回收率为95.3%~105%。同时采用试验方法和标准方法GB/T 14352.20—2021中的碱熔方法对3个实际样品进行分析,测定结果相吻合。

关键词:高压密闭消解;电感耦合等离子体质谱法;钨钼矿石;稀土元素

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0225-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.038

Determination of 16 rare earth elements in tungsten-molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry with high pressure closed digestion

LI Xiao-hui^{1,2*}, HAN Rui^{1,2}, ZHANG Fan^{1,2}, LAI Jia-yi³, ZHANG Lu-lu^{1,2},
SUN Jia^{1,2}, ZHANG Yu-yan^{1,2}

(1.The Prevention and Control Center of the Geological Disaster of Henan Geological Bureau, Zhengzhou 450012,

China; 2.Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology of Ministry of Natural Resources,

Zhengzhou 450012, China; 3.The Second Geological Survey Institute of Henan Province Co., Ltd.,

Zhengzhou 450012, China)

Abstract: A analysis method for 16 rare earth elements in tungsten-molybdenum ores using ICP-MS was established by using high-pressure sealed method. The sample pretreatment methods, sample weight and digestion temperature were tested, and the optimal pretreatment conditions were established. Rhodium was selected as the internal standard element to compensate for matrix effects and instrument drift. The technical indicators such as method detection limit, precision, and accuracy of each element were examined, and the results showed that the linear relationship between each element within the measured content range was good, with a method detection limit (3 s) of 0.002–0.015 μg/g. The method was used for the analysis of national standard substances, and the measured values were basically consistent with the recognized values. The relative standard deviation RSD (n = 6) was 0.76%–4.21%. The actual samples were subjected to spiked recovery experiments, and the recovery rate was 95.3%–105%. And the alkali fusion method in GB/T 14352.20—2021 was used to analyze three actual samples, and the measurement results were consistent.

Key words: high pressure closed digestion; ICP-MS; tungsten-molybdenum ore; rare earth elements

稀土是重要的战略性矿产资源,被称为“工业黄金”,因具有一系列优异的光学、磁学和催化性能,成为许多高新技术产业的核心材料,在科技电子产业、航空航天、工业材料、生物医药、农业和国防等领域发挥着不可替代的作用^[1-2]。随着高新技术的发展,对稀土资源的需求也日益增长,发现和寻找稀

土矿产已成为地质找矿的热点。稀土元素在地壳中丰度极低,且经常与磷矿、萤石矿、钨钼矿等矿物伴生,尤其钨钼矿又是非常重要的金属矿产资源。因此,准确测定钨钼矿中稀土元素含量对矿产资源开发和矿床综合评价都具有十分重要的意义。

目前,稀土元素的测定方法有滴定法^[3]、重量

收稿日期:2025-07-11;修回日期:2026-03-10

基金项目:2024年度河南省自然资源科研项目(豫自然资函2024-5);2024年度河南省地质局局管科研项目(豫地科研[2024]2号)

作者简介:李小辉(1982-),女,硕士,高级工程师,研究方向为地质及环境样品分析,通讯联系人,122825954@qq.com。

0.500 0 g 样品和 3 g 氢氧化钠于银坩锅中,搅拌均匀后,覆盖 2.0 g 过氧化钠,置于 700℃ 马弗炉中熔融 20 min,取出冷却后,将坩锅置于烧杯中,加入 100 mL 热水进行提取,待提取完全后,用少量水冲洗坩锅,混合物用滤纸过滤,用 10 g/L 氢氧化钠溶液冲洗烧杯及沉淀数次,把滤纸和沉淀一起转移至原烧杯中,加入酒石酸溶液和少量水,置于电热板上加热至沸腾,冷却后,转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容。取 20 mL 上清液至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 酒石酸溶液,用水稀释定容。

方法 3:本文中 1.3 实验方法。

3 种方法的实验结果见表 2。由表 2 可以看出,方法 1 中某些稀土元素的测定结果偏低,可能由于在敞口状态下,分解温度较低,样品中部分元素不能被完全溶出。方法 2 和方法 3 中都能很好地分解样品,各元素的测定结果与认定值基本吻合,考虑到方法 2 碱熔后溶液中引入大量盐类,基体干扰严重,不利于测定。因此,实验选择高压密闭消解法作为样品前处理方法。

2.2 称样量的选择

称样量直接影响到样品中待测元素的浓度。称样量过大可能增加基体效应,还会因为过高的元素浓度可能超出仪器的线性响应范围,导致信号饱和或非线性响应,影响定量分析的准确性。称样量过低,可能导致信号低于检测限,尤其是在分析低浓度样品时,会直接影响测定结果的精密度和准确度。以标准物质 GBW 07238 为试验对象,分别称取 0.05、0.10、0.20、0.50 g 样品,按照实验方法进行消

| 元素 | GBW 07238 | | | | GBW 07240 | | | |
|----|-----------|--------|--------|--------|-----------|-------|--------|--------|
| | 认定值 | 方法 1 | 方法 2 | 方法 3 | 认定值 | 方法 1 | 方法 2 | 方法 3 |
| Sc | 3.40 | 2.840 | 3.520 | 3.470 | 1.80 | 1.510 | 1.840 | 1.780 |
| Y | 11.40 | 9.070 | 12.300 | 11.600 | 2.80 | 2.430 | 2.760 | 2.820 |
| La | 7.10 | 6.080 | 7.190 | 7.130 | 5.00 | 4.710 | 5.080 | 4.930 |
| Ce | 20.80 | 16.300 | 21.700 | 21.400 | 10.00 | 8.640 | 10.700 | 10.400 |
| Pr | 3.00 | 2.850 | 3.080 | 2.920 | 1.10 | 1.010 | 1.160 | 1.060 |
| Nd | 11.30 | 10.100 | 12.200 | 11.500 | 4.00 | 3.630 | 4.120 | 4.070 |
| Sm | 2.10 | 1.770 | 2.180 | 2.040 | 0.79 | 0.772 | 0.809 | 0.801 |
| Eu | 0.59 | 0.569 | 0.607 | 0.583 | 0.15 | 0.134 | 0.158 | 0.154 |
| Gd | 1.90 | 1.560 | 2.020 | 1.970 | 0.64 | 0.537 | 0.647 | 0.636 |
| Tb | 0.34 | 0.327 | 0.332 | 0.345 | 0.15 | 0.141 | 0.147 | 0.156 |
| Dy | 1.80 | 1.510 | 1.870 | 1.830 | 0.46 | 0.411 | 0.469 | 0.453 |
| Ho | 0.36 | 0.341 | 0.369 | 0.354 | 0.11 | 0.102 | 0.116 | 0.105 |
| Er | 1.00 | 0.974 | 1.060 | 1.030 | 0.23 | 0.238 | 0.241 | 0.234 |
| Tm | 0.14 | 0.128 | 0.135 | 0.142 | 0.04 | 0.038 | 0.043 | 0.038 |
| Yb | 1.00 | 1.060 | 1.050 | 1.020 | 0.28 | 0.263 | 0.292 | 0.274 |
| Lu | 0.16 | 0.145 | 0.163 | 0.156 | 0.06 | 0.055 | 0.065 | 0.063 |

解,考察称样量对样品分析结果的影响,结果见表 3。由表 3 可知,称样量为 0.05~0.20 g 时,各元素所测结果的相对误差均小于 10%;称样量为 0.50 g 时,溶液固容量较大,基体效应增加,导致各元素相对误差较大,无法满足相关质控要求,考虑到样品要有足够的代表性,实验选择称样量为 0.10 g。

表 3 不同称样量对测定结果的影响

| 元素 | 认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 0.05 g | | 0.10 g | | 0.20 g | | 0.50 g | |
|----|---|---|-------|---|-------|---|-------|---|-------|
| | | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% |
| Sc | 3.40 | 3.530 | 3.82 | 3.470 | 2.06 | 3.490 | 2.65 | 3.920 | 15.3 |
| Y | 11.40 | 11.800 | 3.51 | 11.900 | 4.39 | 11.900 | 4.39 | 13.600 | 19.3 |
| La | 7.10 | 6.890 | -2.96 | 7.020 | -1.13 | 6.990 | -1.55 | 6.210 | -12.5 |
| Ce | 20.80 | 19.900 | -4.33 | 20.200 | -2.88 | 21.800 | 4.81 | 17.200 | -17.3 |
| Pr | 3.00 | 3.070 | 2.33 | 3.020 | 0.67 | 2.930 | -2.33 | 2.510 | -16.3 |
| Nd | 11.30 | 11.900 | 5.31 | 11.700 | 3.54 | 10.900 | -3.54 | 10.100 | -10.6 |
| Sm | 2.10 | 2.050 | -2.38 | 2.040 | -2.86 | 2.010 | -4.29 | 1.810 | -13.8 |
| Eu | 0.59 | 0.612 | 3.73 | 0.582 | -1.36 | 0.609 | 3.22 | 0.663 | 12.4 |
| Gd | 1.90 | 1.940 | 2.11 | 1.930 | 1.58 | 1.990 | 4.74 | 2.240 | 17.9 |
| Tb | 0.34 | 0.331 | -2.65 | 0.346 | 1.76 | 0.335 | -1.47 | 0.375 | 10.3 |
| Dy | 1.80 | 1.880 | 4.44 | 1.740 | -3.33 | 1.880 | 4.44 | 2.110 | 17.2 |
| Ho | 0.36 | 0.371 | 3.06 | 0.373 | 3.61 | 0.373 | 3.61 | 0.409 | 13.6 |

续表

| 元素 | 认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 0.05 g | | 0.10 g | | 0.20 g | | 0.50 g | |
|----|---|---|-------|---|-------|---|-------|---|-------|
| | | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% | 测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RE/% |
| Er | 1.00 | 1.050 | 5.00 | 1.020 | 2.00 | 0.963 | -3.70 | 0.861 | -13.9 |
| Tm | 0.14 | 0.136 | -2.86 | 0.146 | 4.29 | 0.132 | -5.71 | 0.164 | 17.1 |
| Yb | 1.00 | 1.050 | 5.00 | 0.979 | -2.10 | 1.040 | 4.00 | 1.150 | 15.0 |
| Lu | 0.16 | 0.155 | -3.13 | 0.153 | -4.38 | 0.152 | -5.00 | 0.141 | -11.9 |

2.3 消解温度的选择

消解温度是影响样品消解效果的关键因素,以标准物质 GBW 07238 为实验对象,按照实验方法将烘箱温度分别设定为 120、140、160、180、200℃,考察消解温度对消解效果的影响,结果见表 4。结果表明,各元素的分析结果随消解温度的升高逐渐增加,当消解温度为 180、200℃时,各元素的分析结果基本稳定并与认定值接近。考虑到环保节能及安全因素,选择消解温度为 180℃。

表 4 消解温度对测定结果的影响 $\mu\text{g/g}$

| 元素 | 认定值 | 测定值 | | | | |
|----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 120℃ | 140℃ | 160℃ | 180℃ | 200℃ |
| Sc | 3.40 | 2.830 | 3.110 | 3.240 | 3.360 | 3.420 |
| Y | 11.40 | 8.760 | 9.330 | 10.100 | 11.300 | 11.400 |
| La | 7.10 | 5.380 | 6.160 | 6.640 | 7.070 | 7.130 |
| Ce | 20.80 | 16.500 | 17.300 | 19.100 | 20.400 | 21.300 |
| Pr | 3.00 | 2.020 | 2.450 | 2.810 | 3.050 | 2.980 |
| Nd | 11.30 | 8.790 | 9.420 | 9.930 | 11.100 | 11.500 |
| Sm | 2.10 | 1.430 | 1.620 | 1.840 | 2.060 | 2.110 |
| Eu | 0.59 | 0.488 | 0.531 | 0.567 | 0.593 | 0.597 |
| Gd | 1.90 | 1.370 | 1.550 | 1.710 | 1.870 | 1.930 |
| Tb | 0.34 | 0.259 | 0.285 | 0.317 | 0.341 | 0.346 |
| Dy | 1.80 | 1.320 | 1.480 | 1.610 | 1.770 | 1.820 |
| Ho | 0.36 | 0.289 | 0.311 | 0.339 | 0.362 | 0.366 |
| Er | 1.00 | 0.881 | 0.934 | 0.972 | 1.030 | 1.060 |
| Tm | 0.14 | 0.096 | 0.104 | 0.121 | 0.135 | 0.139 |
| Yb | 1.00 | 0.901 | 0.936 | 0.962 | 1.020 | 1.050 |
| Lu | 0.16 | 0.105 | 0.124 | 0.148 | 0.157 | 0.163 |

2.4 复溶酸的选择

以标准物质 GBW 07238 为研究对象,对赶酸后的样品中分别加入硝酸、盐酸、王水不同复溶酸进行复溶,考察不同复溶酸对测定结果的影响,结果见表 5。由表 5 可以看出,当复溶酸仅为硝酸或盐酸时,样品中部分元素无法完全溶出,分析结果偏低;

复溶酸为王水时,由于王水的强溶解能力对稀土氧化物有较好的溶解效果,各元素的测定值与标准物质的认定值相符。因此,实验选择王水作为复溶酸。

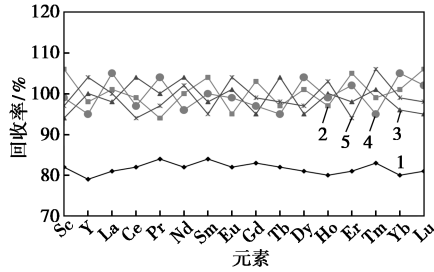
表 5 不同复溶酸对测定结果的影响 $\mu\text{g/g}$

| 元素 | 认定值 | 测定值 | | |
|----|-------|--------|--------|--------|
| | | 硝酸 | 盐酸 | 王水 |
| Sc | 3.40 | 3.130 | 2.910 | 3.460 |
| Y | 11.40 | 9.980 | 9.760 | 10.900 |
| La | 7.10 | 6.510 | 6.340 | 7.160 |
| Ce | 20.80 | 18.400 | 17.100 | 20.300 |
| Pr | 3.00 | 2.840 | 2.920 | 2.960 |
| Nd | 11.30 | 9.930 | 9.380 | 10.900 |
| Sm | 2.10 | 2.010 | 1.870 | 2.140 |
| Eu | 0.59 | 0.573 | 0.558 | 0.582 |
| Gd | 1.90 | 1.820 | 1.710 | 1.940 |
| Tb | 0.34 | 0.317 | 0.293 | 0.331 |
| Dy | 1.80 | 1.710 | 1.560 | 1.830 |
| Ho | 0.36 | 0.345 | 0.316 | 0.349 |
| Er | 1.00 | 0.894 | 0.917 | 0.989 |
| Tm | 0.14 | 0.121 | 0.114 | 0.136 |
| Yb | 1.00 | 0.937 | 0.866 | 1.060 |
| Lu | 0.16 | 0.149 | 0.127 | 0.156 |

2.5 内标元素的选择

对于矿石样品,基体成分复杂,在分析过程中,采用内标校正是非常重要的,能有效校正样品的基体效应和监控仪器信号漂移,提高结果的准确性^[23]。常用的内标元素有 Sc、Ge、Rh、In、Tl、Lu、Re 等,按照内标元素选择要求,即在样品中不含内标元素或内标含量较低,要与待测元素有相近的质量数,且受到的干扰要小。根据样品类型,实验分别考察了 Rh、Ge、In、Tl 为内标元素时,对 16 种稀土元素回收率的影响,结果见图 1。由图 1 可以看出,使用 Rh、Ge、In、Tl 4 种内标补偿方式时,16 种稀土元素

均能得到较好的回收率,且显著优于无内标校正。考虑到 Rh 在钨钼矿石中含量极低,且无同位素干扰,实验选用元素 Rh 为内标元素。



1—无内标;2—Ge;3—Ru;4—Tl;5—In

图 1 不同内标元素对回收率的影响

2.6 校准曲线及方法检出限

用质谱调谐液将仪器调到最佳状态,对 16 种稀土混合标准溶液系列进行测定,绘制校准曲线,根据本文中实验方法重复分析 12 份全流程空白溶液,以分析结果的 3 倍标准偏差计算 16 种稀土元素的检出限,结果见表 6。实验结果表明,16 中稀土元素在所测范围内,标准曲线的相关系数达到 0.999 8 以上。

2.7 精密度和准确度实验

按照实验方法对 3 个钨矿石和钼矿石有证标准样品,进行 6 次重复分析,来计算方法的精密度和准

表 6 线性方程参数和检出限

| 元素 | 线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 线性方程 | 相关系数 | 检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|----|--|---------------------------|--------|---|
| Sc | 0.060~500 | $y=133059.194x+43270.597$ | 0.9999 | 0.015 |
| Y | 0.036~500 | $y=265106.668x+495.239$ | 1.0000 | 0.009 |
| La | 0.032~500 | $y=332850.585x+560.193$ | 0.9999 | 0.008 |
| Ce | 0.032~500 | $y=309793.962x+1289.937$ | 0.9999 | 0.008 |
| Pr | 0.040~100 | $y=421890.904x+316.967$ | 1.0000 | 0.010 |
| Nd | 0.028~500 | $y=70984.508x+8770.398$ | 0.9999 | 0.007 |
| Sm | 0.024~100 | $y=63595.817x+22.340$ | 0.9998 | 0.006 |
| Eu | 0.008~100 | $y=236982.046x+37.410$ | 1.0000 | 0.002 |
| Gd | 0.020~100 | $y=78185.529x+27.551$ | 1.0000 | 0.005 |
| Tb | 0.012~100 | $y=468909.944x+129.831$ | 0.9999 | 0.003 |
| Dy | 0.008~100 | $y=113934.143x+30.201$ | 0.9999 | 0.002 |
| Ho | 0.020~100 | $y=470239.613x+28.217$ | 1.0000 | 0.005 |
| Er | 0.012~100 | $y=154722.737x+57.444$ | 0.9999 | 0.003 |
| Tm | 0.024~100 | $y=479697.992x+10.900$ | 1.0000 | 0.006 |
| Yb | 0.036~100 | $y=110087.417x+15.212$ | 1.0000 | 0.009 |
| Lu | 0.028~100 | $y=481145.434x+16.268$ | 0.9999 | 0.007 |

确度,结果见表 7。从表 7 可见,各元素的测定值与认定值的相对误差 (RE) 为 $-4.38\% \sim 5.00\%$, 相对标准偏差 (RSD) 为 $0.76\% \sim 4.21\%$ 。

表 7 精密度和准确度实验结果 (n=6)

| 元素 | GBW 07238 | | | | GBW 07239 | | | | GBW 07240 | | | |
|----|---|---|-----------|----------|---|---|-----------|----------|---|---|-----------|----------|
| | 认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RSD/ % | RE/ % | 认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RSD/ % | RE/ % | 认定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | RSD/ % | RE/ % |
| Sc | 3.40 | 3.470 | 2.76 | 2.06 | 8.40 | 8.48 | 2.12 | 0.95 | 1.80 | 1.820 | 2.21 | 1.11 |
| Y | 11.40 | 11.300 | 1.67 | -0.88 | 34.20 | 33.700 | 1.65 | -1.46 | 2.80 | 2.780 | 1.34 | -0.71 |
| La | 7.10 | 7.230 | 1.06 | 1.83 | 37.40 | 37.900 | 0.98 | 1.34 | 5.00 | 4.880 | 2.11 | -2.40 |
| Ce | 20.80 | 21.300 | 2.68 | 2.40 | 60.30 | 61.900 | 1.74 | 2.65 | 10.00 | 10.300 | 0.97 | 3.00 |
| Pr | 3.00 | 2.920 | 0.76 | -2.67 | 7.40 | 7.310 | 2.28 | -1.22 | 1.10 | 1.070 | 1.07 | -2.73 |
| Nd | 11.30 | 11.600 | 3.15 | 2.65 | 29.80 | 30.700 | 1.34 | 3.02 | 4.00 | 4.120 | 2.12 | 3.00 |
| Sm | 2.10 | 2.070 | 1.45 | -1.43 | 6.40 | 6.570 | 0.89 | 2.66 | 0.79 | 0.803 | 2.18 | 1.65 |
| Eu | 0.59 | 0.580 | 2.21 | -1.69 | 1.50 | 1.450 | 0.95 | -3.33 | 0.15 | 0.154 | 3.18 | 2.67 |
| Gd | 1.90 | 1.950 | 0.82 | 2.63 | 5.80 | 5.720 | 2.81 | -1.38 | 0.64 | 0.633 | 2.48 | -1.09 |
| Tb | 0.34 | 0.342 | 3.02 | 0.59 | 0.98 | 1.010 | 2.09 | 3.06 | 0.15 | 0.151 | 1.61 | 0.67 |
| Dy | 1.80 | 1.840 | 1.31 | 2.22 | 5.80 | 5.830 | 1.22 | 0.52 | 0.46 | 0.450 | 2.42 | -2.17 |
| Ho | 0.36 | 0.351 | 2.73 | -2.50 | 1.20 | 1.180 | 4.21 | -1.67 | 0.11 | 0.114 | 1.09 | 3.64 |
| Er | 1.00 | 1.030 | 0.98 | 3.00 | 3.20 | 3.230 | 2.03 | 0.94 | 0.23 | 0.235 | 3.16 | 2.17 |
| Tm | 0.14 | 0.141 | 2.74 | 0.71 | 0.44 | 0.460 | 0.78 | 4.55 | 0.04 | 0.042 | 1.18 | 5.00 |
| Yb | 1.00 | 1.020 | 0.96 | 2.00 | 2.80 | 2.750 | 1.29 | -1.79 | 0.28 | 0.276 | 2.63 | -1.43 |
| Lu | 0.16 | 0.153 | 2.85 | -4.38 | 0.41 | 0.420 | 2.37 | 2.44 | 0.06 | 0.062 | 2.08 | -3.33 |

2.8 加标回收实验

为验证方法的准确性,选取 2 个不同含量范围的钨钼矿石样品 1[#]和 2[#],进行加标回收实验,结果

见表 8。由表 8 可知,各元素的回收率为 95.3%~105%,说明分析方法准确可行。

表 8 加标回收实验结果

| 元素 | 1 [#] | | | | 2 [#] | | | |
|----|---|---|--|-------|---|---|--|-------|
| | 测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 测得总量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 回收率/% | 测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 测得总量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | 回收率/% |
| Sc | 16.60 | 20.00 | 36.10 | 97.5 | 29.20 | 20.00 | 49.80 | 103.0 |
| Y | 23.10 | 20.00 | 42.40 | 96.5 | 39.50 | 50.00 | 89.10 | 99.2 |
| La | 34.00 | 50.00 | 84.90 | 102.0 | 53.00 | 50.00 | 104.00 | 102.0 |
| Ce | 63.50 | 50.00 | 115.00 | 103.0 | 90.50 | 100.00 | 191.00 | 101.0 |
| Pr | 7.91 | 10.00 | 17.70 | 97.9 | 10.20 | 10.00 | 19.70 | 95.3 |
| Nd | 41.30 | 50.00 | 89.70 | 96.8 | 60.60 | 50.00 | 109.00 | 96.8 |
| Sm | 5.47 | 5.00 | 10.60 | 103.0 | 7.83 | 10.00 | 17.60 | 97.7 |
| Eu | 1.11 | 1.00 | 2.09 | 98.0 | 1.45 | 2.00 | 3.42 | 98.5 |
| Gd | 5.05 | 5.00 | 10.10 | 101.0 | 7.79 | 10.00 | 18.10 | 103.0 |
| Tb | 0.80 | 1.00 | 1.84 | 104.0 | 1.23 | 1.00 | 2.28 | 105.0 |
| Dy | 4.46 | 5.00 | 9.38 | 98.4 | 7.14 | 10.00 | 16.80 | 96.6 |
| Ho | 0.87 | 1.00 | 1.88 | 101.0 | 1.38 | 1.00 | 2.42 | 104.0 |
| Er | 3.15 | 5.00 | 8.29 | 103.0 | 5.74 | 5.00 | 10.60 | 97.2 |
| Tm | 0.56 | 1.00 | 1.52 | 96.0 | 0.78 | 1.00 | 1.76 | 98.0 |
| Yb | 3.86 | 5.00 | 8.77 | 98.2 | 5.71 | 5.00 | 10.90 | 104.0 |
| Lu | 0.48 | 1.00 | 1.51 | 103.0 | 0.67 | 1.00 | 1.64 | 97.0 |

2.9 方法比对

选取 3 个钨钼矿石样品,分别采用本方法中的酸溶法和标准方法 GB/T 14352.20—2021 中的碱熔

方法对样品进行前处理,消解后的溶液采用 ICP-MS 测定 16 种稀土元素含量,分析结果见表 9。由表 9 可知看出,2 种方法的测定结果基本一致。

表 9 不同方法比对结果

| 元素 | 3 [#] | | 4 [#] | | 5 [#] | |
|----|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 |
| Sc | 15.40 | 16.10 | 33.10 | 33.70 | 18.40 | 17.60 |
| Y | 14.50 | 15.20 | 21.20 | 20.80 | 36.50 | 35.30 |
| La | 26.20 | 25.40 | 29.60 | 30.80 | 43.00 | 42.30 |
| Ce | 44.00 | 45.40 | 59.80 | 58.20 | 90.50 | 92.00 |
| Pr | 5.57 | 5.66 | 7.24 | 7.15 | 10.60 | 10.10 |
| Nd | 21.10 | 20.60 | 27.10 | 27.70 | 40.30 | 41.40 |
| Sm | 3.76 | 3.71 | 5.04 | 4.98 | 7.86 | 7.95 |
| Eu | 0.83 | 0.84 | 1.12 | 1.17 | 1.44 | 1.41 |
| Gd | 3.67 | 3.55 | 4.87 | 4.94 | 7.29 | 7.17 |
| Tb | 0.55 | 0.56 | 0.78 | 0.77 | 1.23 | 1.29 |
| Dy | 2.75 | 2.83 | 4.19 | 4.11 | 7.03 | 7.11 |

$\mu\text{g}/\text{g}$

续表

| 元素 | 3 [#] | | 4 [#] | | 5 [#] | |
|----|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 | 本方法 | GB/T 14352.20—2021 |
| Ho | 0.53 | 0.54 | 0.79 | 0.80 | 1.38 | 1.32 |
| Er | 1.63 | 1.54 | 2.34 | 2.42 | 4.04 | 4.13 |
| Tm | 0.24 | 0.25 | 0.36 | 0.35 | 0.62 | 0.63 |
| Yb | 1.62 | 1.56 | 2.20 | 2.14 | 4.18 | 4.12 |
| Lu | 0.25 | 0.24 | 0.34 | 0.35 | 0.64 | 0.63 |

3 结论

以硝酸、氢氟酸为消解体系,采用高压密闭法对样品进行消解,建立了电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿石中16种稀土元素的分析方法,对样品前处理方式、称样量及消解温度进行了考察。通过国家标准物质、加标回收及方法比对验证了方法的准确性。方法便捷高效、绿色环保,可以有效地应用于大批量钨钼矿中稀土元素的分析。

参考文献

- [1] 陆海川,袁新,夏祥,等.微敞开体系消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中稀土元素[J].冶金分析,2024,44(2):30-39.
- [2] 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.
- [3] 叶再兴.草酸盐重量法测定锆矿石中稀土总量[J].广东化工,2024,51(6):119-121.
- [4] 龙旭东,高立红,张红,等.EDTA滴定法测定稀土铝中间合金中稀土总量[J].冶金分析,2020,40(4):70-75.
- [5] 夏峰林,孔雪艳,史秀梅.分光光度法测定高放废液中的稀土总量[J].核化学与放射化学,2020,42(5):371-377.
- [6] 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.
- [7] 梁玉仪,李兵,孔翔飞,等.高压密闭-ICP-OES法测定氟碳铈矿的15种稀土元素[J].现代化工,2021,41(11):223-227.
- [8] 王书勤,金艳妮,赵娜娜,等.电感耦合等离子体质谱法测定花岗伟晶岩中稀土和稀散元素[J].冶金分析,2023,43(12):25-32.
- [9] 杨博为,周万峰,王永鑫,等.碱熔-二次沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定贵州古陆相沉积型稀土矿中16种稀土元素及铈、钽、铪、铍的含量[J].理化检验:化学分册,2024,60(10):1012-1020.
- [10] 黄金松,李正鹤,王佳翰.微波消解-ICP-MS测定海洋沉积物中的稀土元素[J].化学试剂,2021,43(4):515-519.
- [11] 张楠,郑智慷,王家松,等.常压密闭微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的稀土元素[J].岩矿测试,2024,43(2):366-374.
- [12] 唐碧玉,张征莲,谷娟平,等.四酸消解-电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中18种元素的含量[J].理化检验:化学分册,2024,60(9):857-864.
- [13] Satyanarayanan M, Balaram 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.
- [14] 李鹰,俞晓峰,寿森钧,等.电感耦合等离子体质谱法测定岩石和水系沉积物中痕量稀土元素[J].冶金分析,2016,36(2):33-37.
- [15] 赵文志,张填昊,卢兵,等.ICP-MS法和WD-XRF法测定地质样品中稀土元素的方法研究[J].现代化工,2021,41(3):244-250.
- [16] 吴葆存,于亚辉,闫红岭,等.碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中稀土元素[J].冶金分析,2016,36(7):39-45.
- [17] 曾江萍,王家松,朱悦,等.敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铀矿石中15种稀土元素[J].岩矿测试,2022,41(5):789-797.
- [18] 张玮玮,蒋俊平,李浩,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J].岩石矿物学杂志,2021,40(3):605-613.
- [19] 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.
- [20] 陈硕,李兵,谭海军,等.高压密闭消解-ICP-OES法同时测定赤泥中主量、次量与痕量元素[J].现代化工,2021,41(5):241-244.
- [21] 袁润蕾,于亚辉,胡家祯,等.高压密闭消解-ICP-AES法在农产品分析8种元素中的应用[J].化学试剂,2023,45(10):132-137.
- [22] 李艳华,于亚辉,曹立峰,等.高压密闭消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定农作物中硒的含量[J].理化检验:化学分册,2023,59(6):690-694.
- [23] 张歌,李维栋,降林华,等.微波溶解体系电感耦合等离子质谱仪测定人体头发、尿样中铬镉铅[J].现代化工,2020,40(9):227-230. ■