

# 稀有稀散稀土元素高效测试方案

国家地质实验测试中心

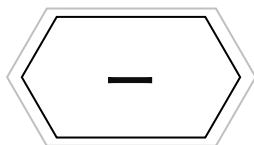
屈文俊

2017-9-23

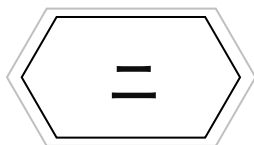


中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY

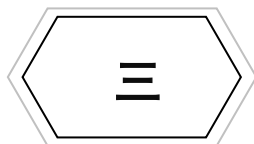
# 汇报提纲



**研究现状**



**三稀元素高效测试方案**



**典型矿石样品分析实例**



# 一、研究现状

- ◆方法研究滞后
- ◆过量使用化学试剂
- ◆单元素分析仪器
- ◆流程长，效率低



# 一、研究现状

二乙基二硫代氨基甲酸银  
光度法测定砷量

火焰原子吸收  
分光光度法测定铋量

盐酸一氯化胺底液  
极谱法测定锡量

GB/T 14352-  
2010钨、钼矿石



# 一、研究现状

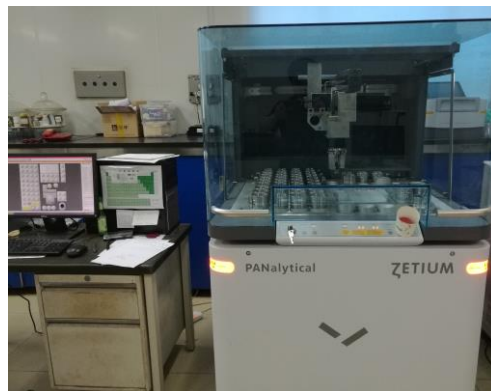
- 三大仪器是主流
- 高灵敏度
- 高精度
- 多元素同时测定



ICP-MS



ICP-AES



XRF



Microwave digestion



## 二、三稀元素高效测试方案

序号	方法名称	样品分解	解决问题	测定项目
1	混合酸分解稀土矿石, ICP-AES、ICP-MS法测定	混合酸(敞开体系或微波溶解或高压封闭体系)分解, 盐酸提取制备成溶液	稀土矿石中主量、稀有、稀散和稀土元素等, 采用特性树脂分离, 可有效消除稀土间的质谱测定干扰	Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn、P、REEs、Li、Be、Sc、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Nb、Mo、In、Cs、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U、Y
2	混合酸分解钨、铌钽、铍矿石、锂辉石等, ICP-AES、ICP-MS测定	高压密闭罐分解或微波消解, 制备成硝酸或氢氟酸体系的溶液	氢氟酸体系可以防止钨矿石、铌钽矿石中W、Nb、Ta等元素的水解。其中可测定W含量为50%的钨矿石	Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn、P、Li、Be、Sc、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Nb、Mo、In、Cs、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Th、U、Y、REEs
3	偏硼酸锂碱熔多类型矿石, ICP-AES、ICP-MS测定	经偏硼酸锂碱熔分解, 5%王水浸取制备成溶液。	可以同时测定造岩元素和多个稀有稀散稀土元素	Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti、Mn、P、REEs、Co、Sr、In、Ba、Th、Nb、Ta、Zr、Hf、Ti
4	混合酸分解硫化物矿石, ICP-AES、ICP-MS测定	用硝酸+氢氟酸高压密封罐分解, 硝酸提取制备成溶液; 硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸分解, 王水提取制备成溶液;	硫化物矿石主次痕量元素的测定	Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Li、Be、Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sb、Te、Rb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Cs、REEs、W、Tl、Pb、Bi、Th、U
5	王水分解硫化物矿石, ICP-MS测定	王水分解硫化物矿石, 制备成溶液	适应多种硫化物矿石矿物的测定	As、Ag、Cd、Hg、In、Bi
6	碳酸钠碱熔分解天青石, ICP-AES、ICP-MS测定	通过置换反应分解硫酸锶和硫酸钡, 过滤, 盐酸溶解沉淀制备成溶液;	替换重量法测定天青石中的锶钡	Sr、Ba、REEs、Nb、Ta、Zr、Hf等
7	过氧化钠碱熔分解铝土矿, ICP-MS测定	过氧化钠分解, 盐酸提取制备成溶液;	铝土矿的次痕量元素的测定	Ga、Ge、Th、U、REEs等
8	混合酸分解多类型样品, AAS、AFS法测定	混合酸分解样品, 制备成盐酸溶液	AAS测定能消除形成氢化物的金属离子的干扰, 适用于岩石矿石样品; 经过微色谱柱分离, AFS测定, 可消除干扰元素, 适合铜精矿等多类型的样品	Se

# 三、典型矿石样品分析实例



中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY

# (1) 离子吸附型稀土样品野外现场快速定性定量分析

## 主要目的

通过野外现场的定性判断

定量推测稀土原矿品位

支撑我国离子吸附型稀土找矿快速筛查

可为政府部门进行越界开采管理的技术支撑

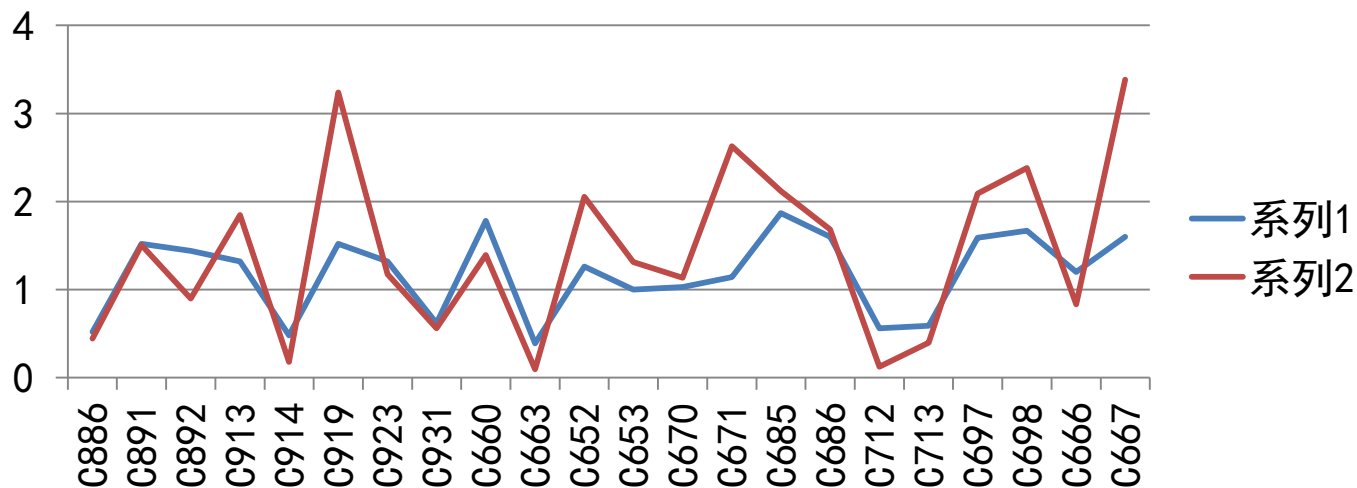




# 野外现场分析与室内精确分析对比

## 方法特点

- 便于携带, <2公斤
- 操作简单<20分钟
- 经济实用, <20万



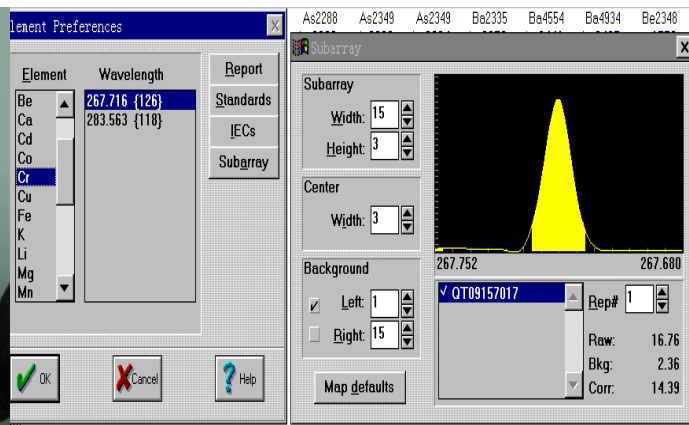
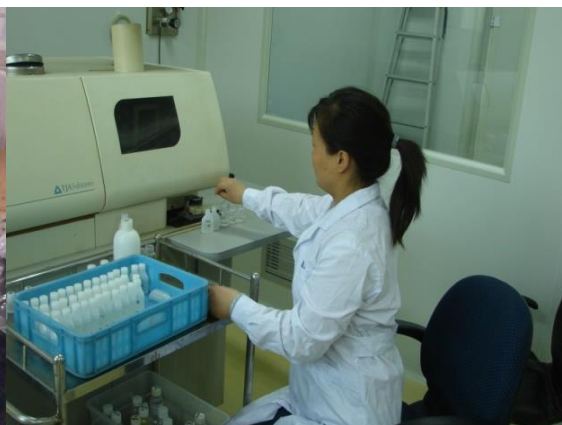
已申报国家发明专利



中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY

## (2) 离子吸附型稀土样品稀土分量定量分析方法研究及标准物质研制

主要目的：为定量评价离子吸附型稀土分单元素资源含量提供支撑



# 离子吸附型稀土样品浸泡提取实验研究

01

## 本研究拟定浸泡实验条件

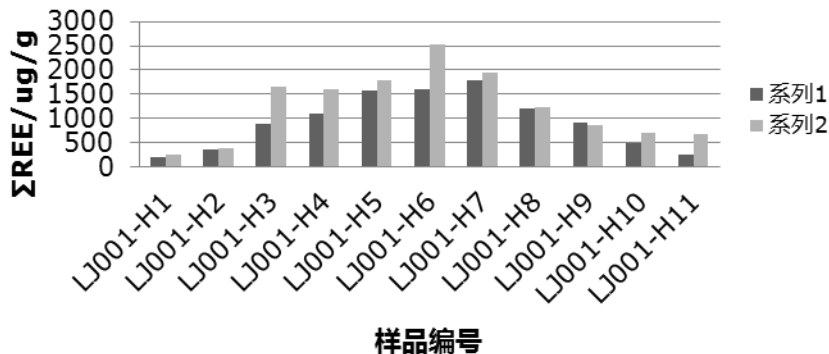
4.0g样品称样量、2.5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液作为浸泡液、固液比1:8

02

## 本研究拟定实验流程

称取4.0 g样品，加入32 mL、2.5 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液，摇晃均匀后静置24小时。  
取1 mL上清液，加入9 mL 5 % HNO<sub>3</sub>溶液稀释，上机测定溶液中稀土元素含量。

淋滤出稀土量与样品中稀土总量的比较



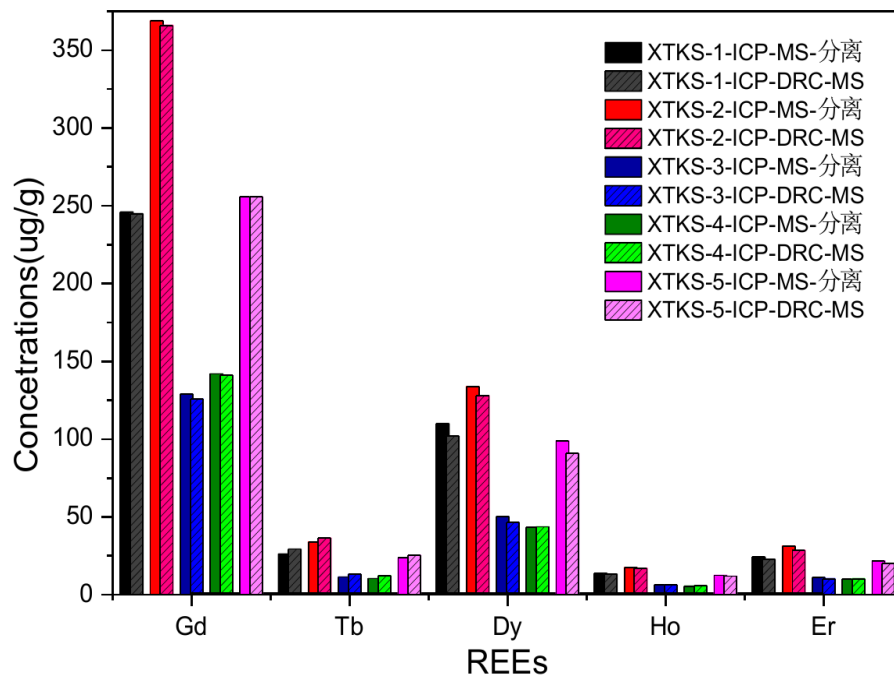
中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY

图5 淋滤出稀土量与样品中稀土总量的比较  
系列1: 淋滤出的稀土量; 系列2: 样品中稀土总量

### (3) 稀土矿石、尾矿、精矿及产品样品中稀土元素精确分析

当轻、重稀土含量差异非常大时，轻稀土Ce、Pr、Nd、Sm会对Gd、Tb、Dy和Er产生严重干扰

样品	Gd				Tb			
	ICP-MS	ICP-MS -扣干 扰	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离	ICP-MS	ICP-MS -扣 干扰	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离
XTKS-1	1316	279	245	246	58.4	21.4	29.4	26.2
XTKS-2	1423	367	366	369	66.7	24.9	36.5	34.1
XTKS-3	481	86.3	126	129	24.2	10.4	13.2	11.4
XTKS-4	527	92.4	141	142	31.3	9.24	12.3	10.4
XTKS-5	1084	356	256	256	49.6	18.4	25.6	23.7
样品	Dy				Ho			
	ICP-MS	ICP-MS -扣干 扰	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离	ICP-MS	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离	
XTKS-1	150	95.9	102	110	13.6	13.4	13.8	
XTKS-2	182	121	128	134	16.5	17.1	17.6	
XTKS-3	66.7	46.6	46.7	50.3	6.10	6.36	6.33	
XTKS-4	74.3	42.0	43.8	43.3	5.83	5.89	5.51	
XTKS-5	133	87.1	90.9	99.0	11.5	12.0	12.5	
样品	Er				Tm			
	ICP-MS	ICP-MS -扣干 扰	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离	ICP-MS	ICP-DRC -MS	ICP-MS -分离	
XTKS-1	67.2	20.8	22.8	24.3	1.83	2.06	2.05	
XTKS-2	77.4	24.9	28.6	31.5	2.28	2.63	2.68	
XTKS-3	27.8	10.4	10.3	11.1	0.76	0.88	0.89	
XTKS-4	39.8	12.0	10.3	10.1	0.87	1.02	0.92	
XTKS-5	60.9	21.6	20.0	21.9	1.56	1.86	1.94	



1) 特效树脂分离-ICP-MS测定

2) 动态反应池-ICP-MS测定



## (4) 铌钽矿石、钨矿石中三稀元素同时测定

GB/T17415《钽矿石、铌矿石化学分析方法》共有两个部分:

- 第1部分:钽量测定;
- 第2部分:铌量测定。

GB/T17415的本部分规定了丁基罗丹明B光度法测定钽、铌矿石中钽量的方法。

GB/T17415的本部分规定了硫氰酸盐光度法测定钽、铌矿石中铌量的方法

GB/T14352-2010《钨矿石、钼矿石化学分析方法》共有18个部分:

- 第1部分:钨量测定;
- 第2部分:钼量测定;
- 第3部分:铜量测定;
- 第4部分:铅量测定;
- 第5部分:锌量测定;
- 第6部分:镉量测定;
- 第7部分:钴量测定;
- 第8部分:镍量测定;
- 第9部分:硫量测定;
- 第10部分:砷量测定;
- 第11部分:铋量测定;
- 第12部分:银量测定;
- 第13部分:锡量测定;
- 第14部分:镓量测定;
- 第15部分:锗量测定;
- 第16部分:硒量测定;
- 第17部分:碲量测定;
- 第18部分:铼量测定。



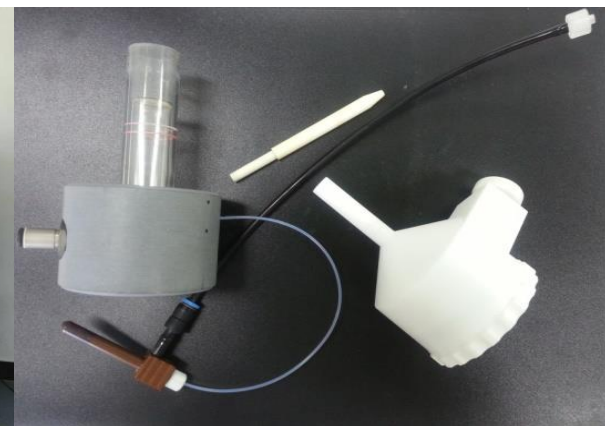
- 高温高压密封酸溶、微波分解 ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ )
- 应用耐氢氟酸进样系统，溶液直接用于仪器测定

## 不同酸度的测定结果

介质元素	10%HF,2%HNO <sub>3</sub>		5%HF,2%HNO <sub>3</sub>		3%HF,2%HNO <sub>3</sub>	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
GBW 07185-1	3792	8596	3733	8313	3733	8513
GBW 07185-2	3539	8978	3767	8518	3767	8518
GBW 07185-3	3659	8034	3665	8362	3665	8563
均值	3663	8536	3722	8398	3722	8531
推荐值	3635	8353	3635	8353	3635	8353

## 微波分解铌钽矿的条件

T (温度)	t (时间)	W (功率)
130°C	15min	1200w
160°C	15min	1200 w
190°C	25min	1200 w



中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY

# 方法特点

## 样品溶解,试剂用量少

- 高温高压密封酸溶
- **微波溶解,效率更高**

## 耐氢氟酸进样系统,操作简单

- 溶液直接用于ICP-AES、ICP-MS
- **有效避免NbTaW元素的水解**

## 动态范围宽,原矿精矿均可满足

- 从ppm至百分含量均可
- **高含量样品更能体现优势**



## (4) 铌钽矿石、钨矿石中三稀元素同时测定

称样量**200.0mg**的分析结果

加入2.0 mL的HF， 1.0mL HNO<sub>3</sub>

		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	W
GBW07154	平均值 (n=8)	43.3	85.9	17.4
	标准值	42.3+2.5	88.6+6.0	16.4+1.2
	RSD(%)	6.0	5.2	3.1
	RE(%)	2.3	-3.0	6.3
GBW07155	平均值 (n=8)	466	684	199
	标准值	430+30	700+60	200+20
	RSD(%)	6.1		3.2
	RE(%)	8.4	-2.3	-0.6
GBW07185	平均值 (n=10)	5288	10444	24.0
	标准值	5200+100	10200+20	21.4+1.8
	RSD(%)	3.7	1.9	3.3
	RE(%)	1.7	2.4	12.0

钨矿石与光度法结果比较  
(%)

样品编号	硫氰酸钾-三氯化钛光度法 %	ICP-AES %
黑钨矿石	0.13	0.13
白钨矿石	0.44	0.44
黑钨精矿	48.4	48.0
GBW07241	0.22	0.22
GBW07284	3.67	3.67





敬请批评指正！

谢谢！



中国地质调查局  
CHINA GEOLOGICAL SURVEY