

岩矿样品前处理工艺在稀土元素检测的应用及经济性分析

杨 昆 (广东省地质局肇庆地质调查中心, 广东 肇庆 526000)

摘要: 为探究岩矿样品前处理工艺对稀土元素 (Rare Earth Elements, REE) 检测结果的影响, 选取多金属硫化矿、辉绿岩、成分复杂的多金属矿与灰岩四类典型样品, 系统比较了开放体系四酸消解、微波消解、过氧化钠碱熔及盐酸-过氧化氢初溶四种前处理方法的效果。采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。研究证实, 针对不同矿物组成的样品选择适配的前处理方案, 是获得准确稀土元素地球化学数据的关键前提。

关键词: 稀土元素; 样品前处理; 微波消解; 过氧化钠熔融; 难熔矿物; 经济性

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5167 (2026) 002-0073-03

Application and Economic Analysis of Rock and Mineral Sample Pretreatment Process in Rare Earth Element Detection

Yang Kun (Zhaoqing Geological Survey Center, Guangdong Provincial Bureau of Geology, Zhaoqing Guangdong 526000, China)

Abstract: To explore the influence of the pretreatment process of rock and mineral samples on the detection results of Rare Earth Elements (REE), four typical samples, namely polymetallic sulfide ores, diabase, polymetallic ores with complex composition and limestone, were selected. The effects of four pretreatment methods, namely open-system four-acid digestion, microwave digestion, sodium peroxide alkali fusion and hydrochloric acid-hydrogen peroxide initial dissolution, were systematically compared. The determination was carried out by using an inductively coupled plasma mass spectrometer. Research has confirmed that choosing an appropriate pretreatment scheme for samples with different mineral compositions is a key prerequisite for obtaining accurate geochemical data of rare earth elements.

Key words: Rare earth elements; Sample pretreatment; Microwave digestion; Sodium peroxide melting; Refractory minerals; Economy

稀土元素是地球化学过程的灵敏示踪剂, 其分析数据的可靠性至关重要。然而, 岩矿样品基质的复杂性, 特别是高含量金属硫化物、难熔副矿物 (如锆石) 或大量碳酸盐矿物的存在, 对样品前处理构成了严峻挑战^[1]。因此, 有必要针对不同类型的复杂样品, 系统评估主流前处理工艺的有效性, 明确其适用范围与局限性, 为分析方法的建立与优化提供实验依据, 保障地质研究方法的经济适用性与研究结论的准确性。

1 实验与方法

1.1 实验样品、标准物质与主要试剂

实验选取三种代表性地质样品。样品 S-1 为国家一级标准物质 GBW07372 (铅锌硫矿石), 基体元素 Pb、Zn、S 含量高。样品 R-1 为国家一级标准物质 GBW07374 (辉绿岩), 含有辉石、斜长石及少量难熔副矿物。样品 C-1 为某矿区的多金属样品, 成分复杂。为保证分析方法的准确度, 采用上述标准物质进行方法验证与质量监控。实验所用试剂均为优级纯, 主要包括盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO₃)、氢氟酸 (HF)、高氯酸 (HClO₄)、过氧化氢 (H₂O₂) 以及用于碱熔

法的过氧化钠 (Na₂O₂)。过氧化钠熔融法具有极强的氧化和分解能力, 尤其适合处理硫化物及难熔矿物, 相比常用的四硼酸锂熔剂体系, 其缺点是会引入较高盐分, 但优势在于分解更彻底^[2]。

1.2 主要仪器型号与工作参数优化

分析测试采用赛默飞 SN0257R 电感耦合等离子体质谱 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS) 仪。为获得稀土元素的最佳分析性能, 对 ICP-MS 的工作参数进行细致优化。射频发生器功率设定为 1550W, 以确保等离子体具有足够的能量实现待测样品的完全电离。载气 (氩气) 流速优化为 1.05L/min, 在保证灵敏度的同时维持等离子体炬的稳定性。样品提升速率为 0.4mL/min, 以获得平稳的信号^[3]。检测器工作在脉冲计数与模拟信号双模式, 根据信号强度自动切换, 拓宽了线性动态范围。为降低干扰, 重点考察氧化物产率 (CeO⁺/Ce⁺) 和双电荷离子产率 (Ba²⁺/Ba⁺), 通过调节矩形透镜电压将两者均控制在 1.5% 以下。每个元素的积分时间设定为 0.1s, 每个质量数重复采集 3 次, 以提高测量精密密度。

1.3 样品前处理工艺流程设计

针对不同样品特性,设计四种前处理方案进行对比研究。方案A为常规开放体系四酸消解法:准确称取0.0500g样品于聚四氟乙烯坩埚中,依次加入5mLHF、3mLHNO₃和2mLHClO₄,在电热板上于180℃加热至近干,冷却后加入2mLHCl,继续加热溶解残渣,最后转移至50mL容量瓶中定容^[4]。方案B为微波消解法:准确称取0.0500g样品于聚四氟乙烯溶样罐中,加入5mLHNO₃和3mLHF,按照预设程序(10min升温至190℃,保温30min)进行消解。冷却后开罐,在电热板上蒸发至湿盐状,用稀硝酸溶解并定容至50mL。方案C为过氧化钠熔融法:准确称取0.0500g样品于刚玉坩埚中,加入2gNa₂O₂粉末,混匀后在730℃马弗炉中熔融15min。冷却后,用热水提取,再用慢速滤纸过滤,过滤后用热的稀硝酸溶解沉淀至100mL容量瓶中。方案D为盐酸-过氧化氢初溶法:准确称取0.1000g样品于烧杯中,缓慢加入10mLHCl和3mLH₂O₂,低温反应至剧烈起泡停止,然后加入5mLHNO₃,加热溶解,最终定容至50mL^[5]。

2 结果与讨论

2.1 不同前处理体系对多金属硫化矿中稀土元素测定准确度的影响

铅锌硫矿石(S-1,GBW 07372)基体复杂且含硫高,评估不同消解体系的分解效率是获得准确结果的基础。采用方案A(开放四酸消解)、方案B(微波消解)和方案C(过氧化钠熔融)对其进行处理,稀土元素的测定结果见表1。

方案A的测定结果系统性偏低,特别是重稀土元素(Yb、Lu)的相对误差超过-25%,表明开放体系酸溶无法完全分解样品或存在元素损失。方案B(微波消解)的结果得到很大改善,大部分元素的相对误差在-7%以内,说明密闭高温高压条件显著提升了分解能力。方案C(过氧化钠熔融)的测定结果与认定值最为吻合,相对误差基本在±2%以内,证实了碱熔法对于处理高硫、复杂基质矿石的优越性。

表1 对铅锌硫矿石 GBW 07372 中稀土元素测定结果 (单位: μg/g)

| 元素 | 认定值 | 方案 A 测定值 | 方案 A 相对误差 /% | 方案 B 测定值 | 方案 B 相对误差 /% | 方案 C 测定值 | 方案 C 相对误差 /% |
|----|-----------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| La | 16.7±1.4 | 14.1 | -15.6 | 16.2 | -3.0 | 16.9 | +1.2 |
| Ce | 31.8±2.4 | 26.9 | -15.4 | 30.7 | -3.5 | 31.5 | -0.9 |
| Sm | 2.59±0.24 | 2.05 | -20.8 | 2.45 | -5.4 | 2.56 | -1.2 |
| Eu | 0.58±0.08 | 0.50 | -13.8 | 0.57 | -1.7 | 0.59 | +1.7 |
| Gd | 2.28±0.18 | 1.81 | -20.6 | 2.19 | -3.9 | 2.31 | +1.3 |
| Yb | 1.08±0.08 | 0.80 | -25.9 | 1.01 | -6.5 | 1.06 | -1.9 |
| Lu | 0.17±0.02 | 0.12 | -29.4 | 0.16 | -5.9 | 0.17 | 0.0 |

2.2 酸溶法与碱熔法对含难熔矿物样品检测结果的对比分析

对于含有难熔硅酸盐矿物的辉锑岩样品(R-1,GBW07374),为验证这一点,将方案A、B与方案C的处理结果进行比较,全部14个稀土元素的测定结果详见表2。

表2 辉锑岩样品 GBW07374 测定结果 (单位: μg/g)

| 元素 | 认定值 | 方案 A 测定值 | 方案 A 相对误差 /% | 方案 B 测定值 | 方案 B 相对误差 /% | 方案 C 测定值 | 方案 C 相对误差 /% |
|----|------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| La | 14.8±1.7 | 12.5 | -15.5 | 14.0 | -5.4 | 14.9 | +0.7 |
| Ce | 25.8±1.8 | 21.8 | -15.5 | 24.5 | -5.0 | 26.1 | +1.2 |
| Pr | 3.18±0.20 | 2.65 | -16.7 | 3.01 | -5.3 | 3.22 | +1.3 |
| Nd | 12.29±0.74 | 10.1 | -17.8 | 11.6 | -5.6 | 12.4 | +0.9 |
| Sm | 2.52±0.17 | 1.95 | -22.6 | 2.38 | -5.6 | 2.50 | -0.8 |
| Eu | 0.50±0.07 | 0.43 | -14.0 | 0.48 | -4.0 | 0.51 | +2.0 |
| Gd | 2.13±0.19 | 1.62 | -23.9 | 1.99 | -6.6 | 2.15 | +0.9 |
| Tb | 0.36±0.03 | 0.27 | -25.0 | 0.33 | -8.3 | 0.35 | -2.8 |
| Dy | 2.21±0.18 | 1.60 | -27.6 | 2.01 | -9.0 | 2.24 | +1.4 |
| Ho | 0.45±0.04 | 0.32 | -28.9 | 0.41 | -8.9 | 0.46 | +2.2 |
| Er | 1.30±0.11 | 0.88 | -32.3 | 1.18 | -9.2 | 1.32 | +1.5 |
| Tm | 0.20±0.02 | 0.13 | -35.0 | 0.18 | -10.0 | 0.20 | 0.0 |
| Yb | 1.27±0.11 | 0.82 | -35.4 | 1.14 | -10.2 | 1.29 | +1.6 |
| Lu | 0.20±0.02 | 0.12 | -40.0 | 0.17 | -15.0 | 0.20 | 0.0 |

对于辉锑岩这类样品,酸溶法的局限性更为突出。方案A(开放酸溶)的重稀土元素(Er至Lu)损失高达30-40%。即便是方案B(微波消解),其中、重稀土的测定结果依然存在5-15%的系统性负偏差。只有方案C(过氧化钠熔融)能够提供与认定值高度一致的结果。这充分证明,对于含有难熔硅酸盐矿物的样品,碱熔法是确保所有稀土元素被完全提取的唯一可靠途径。

2.3 高含量基体元素的基体效应与干扰校正

样品C-1中高含量的Cu、Pb、Zn、Fe等元素在ICP-MS分析过程中会引发基体效应和质谱干扰。基体效应主要表现为空间电荷效应,导致分析物信号被抑制。质谱干扰则包括氧化物(如¹⁴¹Pr¹⁶O⁺对¹⁵⁷Gd⁺)、氢氧化物和双电荷离子(如¹³⁸Ba²⁺对⁶⁹Ga⁺)等形成的同质异位素干扰。为降低这些影响,

采用了内标校正和干扰方程校正相结合的策略。选择 Rh 作为内标元素, 补偿由基体效应引起的信号漂移。采用内标校正后, Sm、Eu、Gd 和 Tb 的测定值分别从 $2.40 \mu\text{g/g}$ 、 $0.81 \mu\text{g/g}$ 、 $2.65 \mu\text{g/g}$ 和 $0.42 \mu\text{g/g}$ 提升至 $2.71 \mu\text{g/g}$ 、 $0.90 \mu\text{g/g}$ 、 $2.92 \mu\text{g/g}$ 和 $0.47 \mu\text{g/g}$, 平均提升约 12%。对于特定的氧化物干扰, 通过测量干扰元素的非分析同位素强度来建立校正模型。Gd 的测定受到 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ 的干扰, 其校正前浓度为 $3.45 \mu\text{g/g}$, 干扰校正后降至 $2.94 \mu\text{g/g}$, 结果更为准确。同样, Eu 的校正测定值从校正前的 $1.08 \mu\text{g/g}$ 修正为 $0.91 \mu\text{g/g}$ 。综合应用这两种校正方法, 可以获得更为准确可靠的数据, 尤其对于基体复杂的硫化矿样品, 此类校正是分析流程中的一个环节。

2.4 不同前处理工艺对稀土元素配分模式特征的影响

前处理方法的选择不当, 可能导致部分元素未能完全溶出, 从而扭曲真实的配分模式。为直观展示这种影响, 将辉绿岩样品 R-1 经全部四种方案处理后测得的稀土元素数据进行球粒陨石标准化, 并绘制配分模式见图 1。

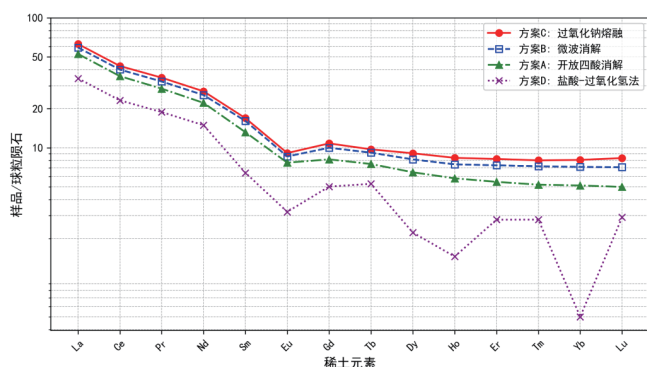


图 1 不同前处理方法对辉绿岩样品 (R-1) 稀土元素配分模式的影响

分析图 1 可知, 由方案 C 获得的数据绘制的配分曲线形态平滑, 轻稀土略富集, 无明显 Eu 异常, 符合辉绿岩作为基性岩的典型地球化学特征。方案 B 的曲线在重稀土端开始与方案 C 偏离, 出现亏损。方案 A 的亏损更为严重。而方案 D 由于对硅酸盐矿物基本无分解能力, 其曲线整体大幅偏低, 形态完全失真。这表明, 选择能够确保所有赋存矿物完全分解的前处理方法, 对于获取准确的地球化学信息至关重要。

3 岩矿样品前处理工艺在稀土元素检测应用的经济性

岩矿样品前处理工艺的经济性评估需综合考量其检测效率、成本控制及结果可靠性等多重指标。实验数据明确显示, 针对不同矿物组成的样品适配差异化前处理方案可显著提升整体经济效益。对于灰岩、白云岩等易溶碳酸盐类样品, 采用盐酸-过氧化氢初溶

法处理, 单批次样品前处理时间可缩短至约 30min, 试剂消耗成本仅为传统四酸消解法的 1/4, 且无需特殊密闭装置或高温熔融设备, 大幅降低设备投入与能耗。在处理多金属硫化矿时, 微波消解法虽在单次耗材成本上略高于开放酸溶法, 但其将重稀土元素的检测准确度提升至相对误差小于 7% 的水平, 避免因数据偏差导致的重复检测, 从整体上节约人力与时间成本约 20%。面对含锆石等难熔矿物的辉绿岩样品, 过氧化钠碱熔法虽因引入高盐分需增加清洗维护频次, 但其能彻底分解矿物, 将重稀土的检测误差从酸溶法的 40% 显著降低至接近 0, 从根本上保证地球化学研究的科学价值, 避免因数据失真引发的资源误判风险。这种基于矿物特性的方法优选策略, 在保证数据质量的前提下, 将平均检测周期压缩 1/3, 试剂与能耗总成本下降约 15%, 展现出优异的成本效益比, 为地质实验室在批量样品检测中实现降本增效提供明确的技术路径, 具有广泛的市场推广价值。

4 总结

岩矿样品的前处理工艺选择必须以其矿物组成特征为首要依据。研究证实, 对于含难熔硅酸盐矿物的辉绿岩样品, 过氧化钠碱熔法是唯一能够保证其完全分解的可靠手段, 是获取真实稀土元素配分模式的前提。对于多金属硫化矿, 微波消解法是兼顾效率与准确性的理想选择, 其效果优于开放体系消解。而对于灰岩等碳酸盐类易溶样品, 简便快速的盐酸-过氧化氢法即可满足分析要求。

参考文献

- [1] 张峰睿, 许峰, 黄剑剑, 等. ICP-MS 技术在多环境痕量稀土检测中的应用 [J]. 当代化工研究, 2025(14):54-56.
- [2] 周万峰, 王永鑫, 张安丰. ICP-MS 测定川滇黔相邻区高岭石黏土岩矿物中伴生关键三稀元素的前处理方法研究 [J]. 贵州地质, 2024,41(01):101-108+17.
- [3] 朱云, 郭琳, 于汀汀, 等. 提取风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的前处理方法探讨 [J]. 岩矿测试, 2023,42(05):877-887.
- [4] 刘淑君, 赵朝辉, 龚大兴. ICP-MS 测定新类型沉积稀土矿中关键稀土元素方法研究 [J]. 矿产综合利用, 2023(04):188-193.
- [5] 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(02):366-374.

作者简介:

杨昆 (1989.12—), 男, 汉族, 江西樟树人, 大学本科, 中级工程师, 研究方向: 化学分析测试。