

# 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定轻稀土矿石中 8 种主量稀土氧化物

于丽丽<sup>1,2,3</sup>

(1. 广东省资源综合利用研究所, 广东广州 510650; 2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东广州 510650;  
3. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东广州 510650)

**摘要:** 稀土矿种类繁多, 矿物组成复杂, 常富含 Ca、P、Fe、Ba、Si、S、Mn、Pb 等元素, 而采用熔融法制样时, 富含 Fe、Mn、Pb 等单质元素的稀土矿样会腐蚀 Pt-Au 坩埚。试验将稀土矿石与混合熔剂 [ $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{LiBO}_2) = 33 : 67$ ] 以质量比 1 : 14 (稀释比) 混合, 再加入 1 mL 500 g/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液为氧化剂, 0.2 mL 100 g/L LiBr 溶液为脱模剂, 在 1050 °C 下熔融制成均匀玻璃片, 使用波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF) 测定轻稀土矿石中  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等 8 种主量稀土氧化物。方法中稀土氧化物的检出限为 5~159  $\mu\text{g/g}$ 。实验方法用于测定两个稀土矿石标准物质 GSB04-3549-2019 (稀土总量为 4.44%) 和 GSB04-3309-2016 (稀土总量为 29.09%) 中 8 种稀土氧化物, 低品位稀土矿石标准物质 (GSB04-3549-2019) 中稀土氧化物测定结果的相对标准偏差 (RSD,  $n=7$ ) 小于 13%, 高品位稀土矿石标准物质 (GSB04-3309-2016) 中稀土氧化物测定结果的相对标准偏差 (RSD,  $n=7$ ) 小于 2%。选取 2 个轻稀土矿石样品 (稀土总量分别为 2.55% 和 24.64%), 按照实验方法进行稀土总量的加标回收试验, 回收率为 96%~100%。选取 2 个稀土矿石标准物质 GSB04-3550-2019 和 GSB04-3311-2016 以及 2 个轻稀土矿石样品, 按照实验方法测定  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 测定值与标准值或电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定值相吻合。实验方法具有较广的适应性, 能满足复杂矿物组成轻稀土矿石中主量稀土氧化物的检测。

**关键词:** 熔融制样; 波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF); 轻稀土矿石; 稀土氧化物

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)10-0037-06

由于具有 4f 电子层的稀土元素拥有独特的物理化学性质, 因此在电子信息、航空航天、新能源、新材料、节能环保等领域有着广泛的应用, 是现代工业中不可或缺的重要元素。同时稀土是不可再生的重要战略资源, 为了合理开发、充分使用稀土资源, 冶金、材料和矿物加工等领域的科研工作人员依然不断地在稀土矿石选矿、稀土冶金及稀土功能材料等领域开展深入研究<sup>[1-3]</sup>。稀土元素是稀土矿中的重要回收元素, 因此在进行选矿工艺流程时, 需要对选矿流程中的原矿、尾矿及精矿进行稀土总量的测定, 以优化选矿工艺流程, 达到资源利用最大化。目前

测定稀土矿中稀土元素含量的方法主要有重量法<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[5]</sup>、分光光度法<sup>[6]</sup>等。重量法分析稀土矿石的流程繁琐, 周期长, 分析实验过程中需要大量的化学试剂, 不利于快速批量分析。ICP-AES 能同时测定稀土矿石中的稀土元素, 但其前处理程序依然比较繁琐且试剂用量大。

X 射线荧光光谱法 (XRF) 具有样品前处理简单、分析速度快、准确度高和多元素同时测定等优点<sup>[7-8]</sup>, 在环境、矿石、功能材料领域中对稀土元素的分析开展了相应的应用研究。李小莉等<sup>[9]</sup>研究了粉

收稿日期: 2019-05-31

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目 (2019GDASYL-0105055); 广东省科技项目 (2017A070701020, 2017B030314046)

作者简介: 于丽丽 (1984—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事矿物的化学分析及 X 射线荧光光谱分析; E-mail: 421934902@qq.com

末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素,并重点探讨了基体效应和谱线重叠干扰的校正。蒋天怡等<sup>[10]</sup>研究了熔融制样-X射线荧光光谱法测定轻稀土精矿中的稀土总量。在使用X射线荧光光谱法进行定量分析时,样品制备条件影响测量结果的准确性和重现性,如粉末压片制样方法常存在粒度效应、矿物效应,用于定量分析时存在误差,而熔融制样方法能消除样品间的矿物效应和粒度效应,使样品的测量精度大大提高,适合于复杂样品的分析。

本文使用熔融制样-波长色散X射线荧光光谱法,对轻稀土矿石中8种主量稀土氧化物进行了测定。采用经国家标准方法(ICP-AES)<sup>[11]</sup>定值的稀土样品建立校准曲线,上述样品选用了不同基体类

型的轻稀土矿石,并对校准曲线进行谱线重叠和基体效应校正。由于稀土矿通常涉及到稀土的原矿、尾矿、中矿和精矿,稀土总量品位幅度变化很大,因此,本方法采用分段建立校准曲线,达到建立校准曲线的广泛适应性。结果表明,方法能满足日常检测轻稀土矿石中8种主量稀土氧化物的含量需求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

Axios<sup>MAX</sup>波长色散X射线荧光光谱仪(荷兰Panalytical公司);DY511电加热自动熔样机(上海宇索实业有限公司);SuperQ 5.0(荷兰Panalytical公司);Pt-Au坩埚及模具(95%Pt-5%Au)。X射线荧光光谱仪的测定条件见表1。

表1 分析元素的测量条件

Table 1 Measuring conditions of analyzed elements

通道 Channel	谱线 Line	晶体 Crystal	准直器 Collimator/ μm	探测器 Detector	管压 Voltage/ kV	管流 Current/ mA	检测角 Detection angle 2θ/(°)	背景偏角 Background angle 2θ/(°)	PHD
Y	Kα	LiF200	150	Scint	60	60	23.7972	0.8148	21~81
Gd	Lβ1	LiF220	150	Scint	60	60	53.5846	-0.9464	30~78
Eu	La	LiF220	150	Flow	60	60	63.5682	-0.3730	15~65
Sm	La	LiF200	300	Flow	60	60	66.2534	-0.5640	14~65
Pr	Lβ1	LiF200	300	Flow	60	60	68.2438	0.5772	13~62
Ce	Lβ1	LiF200	300	Flow	60	60	71.6280	-0.6862	12~62
Nd	La	LiF200	300	Flow	60	60	72.1436	1.9678	12~63
La	La	LiF200	300	Flow	60	60	82.9256	1.2534	11~66

### 1.2 试剂

XRF专用混合熔剂[ $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{LiBO}_2) = 33 : 67$ ];  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和LiBr均为分析纯; $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液:500g/L;LiBr溶液:100g/L;P10气体(90%Ar-10% $\text{CH}_4$ )。

### 1.3 样品制备

为了消除矿物效应和颗粒度效应对分析结果的影响,实验采用熔融制样法。稀土矿石组成复杂,常含有Fe、Mn、Pb等还原物质,因此加入 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 为氧化剂,以避免对Pt-Au坩埚的腐蚀。称取0.5000g样品(105℃烘2h)和7.0000g混合熔剂(500℃烘干)于瓷坩埚中,并用玻璃棒充分搅拌均匀,转移至Pt-Au坩埚中,加1mL  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液和0.2mL LiBr溶液,然后在设定的熔融程序下,预氧化2min,再升温至1050℃熔融8min,摇摆6min,静置2min,然后自动浇铸至Pt-Au模具中成均匀的玻璃片,并风冷5min,从模具上取下玻璃片,并在背

面贴上标签,上机选用定的测量条件进行测定。

### 1.4 标准样品的选择

通常轻稀土矿物中 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 的含量很低,稀土矿石中稀土总量可以忽略上述几种组分的含量,因此稀土矿石中稀土总量由 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的质量分数总和得出。本法选择了不同矿区不同基体类型的轻稀土矿样作为校准样品建立校准曲线,这些稀土样品通常富含Ca、P、Fe、Ba、Si、S、Mn、Pb等元素,实验采用ICP-AES对上述稀土氧化物进行定值。由于在稀土选矿工艺流程过程中通常涉及到稀土的原矿、尾矿和精矿,含量范围变化幅度较大,稀土总量通常从0.x%到60%甚至更高,若使用一条校准曲线,对于低品位的稀土样品测量误差较大,因此文中根据稀土的含量范围,分段建立校准曲线。实验过程中用于建立校准曲线的样品品位见表2。

表2 校准样品中稀土氧化物的含量范围  
Table 2 Content range of rare earth oxides in calibration samples

组分 Component	含量范围 Content range	组分 Component	含量范围 Content range
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15~13.90	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.013~1.18
CeO <sub>2</sub>	0.023~25.66	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0011~0.17
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.044~3.91	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0068~0.244
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.055~10.11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.007~0.19

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体效应及谱线重叠效应的校正

基体效应是元素分析的主要误差来源, 使用熔融制样法能够消除颗粒度、不均匀性和矿物效应的影响, 能减小基体效应。由于本法中稀释比为1:14(样品和熔剂的质量比), 一定程度上减小了基体效

应, 但是元素间的影响仍然存在, 需采用数学校正方法来校正基体干扰。本法使用理论系数法等校正方法进行基体效应校正, 使用 SuperQ5.0 软件中的综合数学公式进行基体效应校正和谱线重叠校正。

### 2.2 校准曲线

在稀土的选矿工艺流程中, 通常稀土总量的范围从  $0.x\% \sim xx\%$ , 若用一条校准曲线进行回归, 其测量的稀土氧化物含量偏差较大, 因此在进行回归时采用分段回归校准曲线。针对低品位含量的稀土样品 ( $w_{\text{REO}} < 10\%$ ), 去除稀土氧化物组分含量高的样品, 采用低品位的稀土标准样品进行回归; 针对稀土选矿过程中的高品位样品 ( $10\% \leq w_{\text{REO}} < 55\%$ ), 如稀土精矿, 在回归计算时去除校准曲线上低品位的点。在进行基体效应校正后, 稀土氧化物的校准曲线参数见表3。

表3 稀土氧化物的校准曲线参数  
Table 3 Calibration curve parameters for rare earth oxides

组分 Component	低品位稀土样品校准曲线 Calibration curve of low grade rare earth samples			高品位稀土样品校准曲线 Calibration curve of high grade rare earth samples		
	截距 Intercept	斜率 Slope	均方根 RMS	截距 Intercept	斜率 Slope	均方根 RMS
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00636	0.24544	0.03214	-0.36931	0.28723	0.25964
CeO <sub>2</sub>	-0.00991	0.24710	0.05677	-0.57344	0.30535	0.20298
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.00153	0.02254	0.02174	0.18926	0.23490	0.09876
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.01928	0.13998	0.02945	-0.29698	0.17678	0.13924
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00644	0.12024	0.00402	-0.06532	0.19201	0.01696
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00135	0.24567	0.00259	0.01195	0.20836	0.00231
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02356	0.75762	0.01546	0.03162	0.18597	0.05536
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.01767	0.00693	0.00399	-0.02287	0.01082	0.00609

### 2.3 方法检出限

根据样品中各组分含量与元素分析线的谱峰及背景的计数率、测量时间, 用式(1)计算检出限( $L_D$ )。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (1)$$

式中:  $m$  为单位含量的计数率;  $I_b$  为背景计数率;  $t_b$  为背景的计数时间。

由于样品基体的差别, 计算得到的检出限会有差别, 因此实验中选择5个不同矿物类型的低品位稀土样品, 以其检出限的平均值作为方法的检出限, 见表4。

### 2.4 精密度试验

选择稀土矿石标准物质 GSB04-3549-2019(稀土总量为4.44%)和 GSB04-3309-2016(稀土总量为29.09%), 根据样品制备方法各重复制备7个样品, 按照实验方法进行精密度考察, 结果见表5。

表4 检出限

Table 4 Detection limit		$\mu\text{g/g}$	
组分 Component	检出限 Detection limit	组分 Component	检出限 Detection limit
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
CeO <sub>2</sub>	61	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	26	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5

### 2.5 回收率试验

选取两个稀土矿石样品(稀土总量分别为2.55%和24.64%, 由 ICP-AES 测定), 并准确加入一定量的混合稀土氧化物进行加标回收试验, 结果见表6。

### 2.6 正确度试验

为了考察方法的正确性, 实验选取了2个标准物质 GSB04-3550-2019 和 GSB04-3311-2016 和两个轻稀土矿石样品(稀土氧化物含量由 ICP-AES 定值), 结果见表7。

表 5 稀土矿石标准物质的精密度试验结果 ( $n=7$ )

Table 5 Precision test results of rare earth ore CRMs

组分 Component	低品位稀土样品的校准曲线 Calibration curve of low grade rare earth samples (GSB04-3549-2019)		高品位稀土样品的校准曲线 Calibration curve of high grade rare earth samples (GSB04-3309-2016)	
	测定值 Found $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$	测定值 Found $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01	0.28	8.27	0.20
CeO <sub>2</sub>	2.20	0.27	14.41	0.24
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.25	1.8	1.54	0.23
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	0.31	4.08	0.33
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.063	3.5	0.29	0.71
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.007	13	0.066	1.9
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032	5.4	0.11	0.48
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.028	1.7	0.087	1.2

表 6 加标回收试验结果

Table 6 Results of recovery test

样品编号 Sample No.	称样量 Sample mass/g	REO 本底值 Background value of REO/mg	REO 加入量 Added of REO/mg	REO 测定总量 Total found of REO/mg	回收率 Recovery/ $\%$
DXT-01 ( $\omega_{\text{REO}}=2.55\%$ )	0.4900	12.50	10.00	22.20	97
	0.4800	12.24	20.00	31.75	96
GXT-01 ( $\omega_{\text{REO}}=24.64\%$ )	0.4500	110.88	50.00	161.15	100
	0.4000	98.56	100.00	196.55	98

表 7 稀土矿样中稀土氧化物的测定结果

Table 7 Determination results of rare earth oxides in rare earth ore samples

组分 Component	GSB04-3550-2019		YP-19-1 #		GSB04-3311-2016		YP-19-2 #	
	认定值 Certified	XRF	ICP-AES	XRF	认定值 Certified	XRF	ICP-AES	XRF
REO	9.98	9.98	0.97	1.03	51.85	51.49	55.46	55.53
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.57	2.55	0.15	0.18	13.64	13.47	16.52	16.67
CeO <sub>2</sub>	5.07	5.01	0.50	0.50	26.58	26.69	22.20	22.51
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.51	0.51	0.085	0.080	2.66	2.78	5.01	4.77
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.59	1.67	0.16	0.19	7.93	7.40	10.11	10.14
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.13	0.029	0.029	0.60	0.65	1.13	1.02
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.023	0.027	0.0065	0.0040	0.11	0.13	0.17	0.17
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.045	0.041	0.015	0.025	0.21	0.25	0.23	0.16
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.041	0.037	0.025	0	0.13	0.12	0.091	0.087

### 3 结语

熔融制样时加入氧化剂(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>),有效防止了熔融过程中还原物质对 Pt-Au 坩埚的腐蚀;通过选取几种不同轻稀土矿区选矿工艺流程中的原矿、尾矿和精矿样品作为校准样品,拓宽各稀土组分的线性范围,并有效校正基体效应和谱线重叠效应对稀土组分的测定干扰。本法可以对富含 Ca、P、Fe、Ba、Si、S、Mn、Pb 等元素基体的轻稀土矿石进行快速准确的测定。建立的方法具有较广的适应性,能

满足不同矿区轻稀土矿石的检测需求,为稀土选矿工艺流程中原矿、尾矿和精矿中稀土元素的测定提供了简便、快速和准确的方法。

方法自建立以来已完成了 100 个样品的检测任务,并用国家标准物质和湿法做内检,结果均在误差允许范围内,能满足日常稀土选矿工艺流程中样品的检测要求。但文中仅对 8 种主量稀土氧化物进行了测定,未对其他次量稀土氧化物进行测定,因此,对其他稀土元素的测定进行深入探究将成为下一步研究工作的重点。

## 参考文献:

- [1] 黄容.稀土在能源环保中的应用[J].资源节约与环保(Resources Economization & Environmental Protection), 2018(4):46.
- [2] 李会谦,杨晓剑.稀土新材料产业的发展现状及建议[J].工程技术研究(Engineering and Technological Research),2017(1):75-76.
- [3] 郭小明.稀土永磁材料的发展及应用[J].江西化工,2018(6):242-243.  
GUO Xiao-ming. Development and application of rare earth permanent magnet materials[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018(6):242-243.
- [4] 高励珍,张立峰,崔爱端,等.草酸盐重量法测定镨铁合金中稀土总量[J].稀土,2010,31(6):61-66.  
GAO Li-zhen, ZHANG Li-feng, CUI Ai-duan, et al. Determination of total rare earth content in Dy-Fe alloy with oxalate gravimetric method [J]. Chinese Rare Earths, 2010,31(6):61-66.
- [5] 宋旭东,樊小伟,陈文,等.电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中全相稀土总量[J].冶金分析,2018,38(6):19-24.  
SONG Xu-dong, FAN Xiao-wei, CHEN Wen, et al. Determination of total-phase rare earth content in ion-adsorption rare earth ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018,38(6):19-24.
- [6] 胡珊玲,邱谨,吴志芳,等.三溴偶氮胂分光光度法测定镁合金中稀土总量[J].冶金分析,2016,36(10):85-88.  
HU Shan-ling, QIU Jin, WU Zhi-fang, et al. Determination of total rare earths in magnesium alloy by tribromoarsenazo spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(10):85-88.
- [7] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等.X射线荧光光谱分析[M].北京:科学出版社,2003:1-7.
- [8] 罗立强,詹秀春,李国会.X射线荧光光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2008:1-5.
- [9] 李小莉,张勤.粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J].冶金分析,2013,33(7):35-40.  
LI Xiao-li, ZHANG Qin. Determination of fifteen rare earth elements in soil, stream sediment and rock samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2013,33(7):35-40.
- [10] 蒋天怡,吴文琪,张术杰,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定轻稀土精矿中稀土总量[J].冶金分析,2017,37(12):27-32.  
JIANG Tian-yi, WU Wen-qi, ZHANG Shu-jie, et al. Determination of total rare earths in light rare earth concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2017,37(12):27-32.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 17417—2010 稀土矿石化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2010.

# Determination of eight major rare earth oxides in light rare earth ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation

YU Li-li<sup>1,2,3</sup>

(1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China; 2. State Key Laboratory for Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China; 3. Guangdong Key Laboratory for Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The rare earth ore has a wide range of variety with complex composition and is usually rich in Ca, P, Fe, Ba, Si, S, Mn and Pb. During sample preparation by fusion sample preparation method, the rare earth ores containing simple substances of Fe, Mn and Pb will corrode the Pt-Au crucible. The rare earth ore sample was mixed with mixture flux [ $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{LiBO}_2) = 33 : 67$ ] with mass ratio of 1 : 14 (dilution ratio). Then 1 mL of 500 g/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution was added as oxidizer and 0.2 mL of 100 g/L LiBr solution was added as release reagent. The uniform glass tablet was prepared by fusion at 1050 °C. Eight major rare earth oxides in light rare earth ore (including  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) were determined by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF).

The detection limits of rare earth oxides ranged from  $5 \mu\text{g/g}$  to  $159 \mu\text{g/g}$ . The proposed method was applied for the determination of eight rare earth oxides in two certified reference materials of rare earth ore, GSB04-3549-2019 (total rare earth content was 4.44%) and GSB04-3309-2016 (total rare earth content was 29.09%). The relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) of determination results for rare earth oxides in low-grade rare earth ore (GSB04-3549-2019) were less than 13%, while the RSD ( $n=7$ ) for high-grade rare earth ore (GSB04-3309-2016) were less than 2%. Two light rare earth ore samples (total rare earth content was 2.55% and 24.64%, respectively) were selected. The recovery test of total rare earth content was conducted according to the experimental method. The found recoveries were between 96% and 100%. The contents of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in two certified reference materials of rare earth ore (GSB04-3550-2019 and GSB04-3311-2016) and two actual samples were determined according to the experimental method, and the found results were consistent with the certified values or those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The proposed method had relatively wide adaptability and it could meet the detection requirements of major rare earth oxides in light rare earth ores with complex composition.

**Key words:** fusion sample preparation; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF); light rare earth ore; rare earth oxide

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

## 《冶金分析》2020 年征订启事

国内统一刊号: CN11-2030/TF

国际标准刊号: ISSN1000-7571

国际 CODEN: YEFEET

邮发代号: 82-157

国外代号: 1579M

京海工商广字第 8276 号

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自 1981 年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国"CA"千种表中国化工类核心期刊,并为荷兰 SCOPUS 数据库、美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》、中国知网(CNKI)、万方数据资源系统、中文科技期刊数据库等国内外知名数据库所收录。

《冶金分析》为月刊,大 16 开,单期页码为 80 页,定价 30.00 元,全年 12 期,360.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

欢迎订阅! 欢迎投稿! 欢迎刊登广告!

电话: 010-62182398 地址: 北京海淀区学院南路 76 号(100081)

网址: <http://www.chinamet.cn> E-mail: [yjfx@analysis.org.cn](mailto:yjfx@analysis.org.cn)