

# 共沉淀分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定含难熔金属岩石中 12 种稀土元素

李秋莹<sup>1</sup>, 甘建壮<sup>1</sup>, 王应进<sup>2</sup>, 方海燕<sup>1</sup>, 何 姣<sup>1</sup>, 孙 祺<sup>1</sup>

(1. 贵研检测科技(云南)有限公司, 云南昆明 650106; 2. 贵研铂业股份有限公司, 稀贵金属综合利用新技术  
国家重点实验室, 云南昆明 650106)

**摘要:**准确测定稀土元素含量,对是否开采含难熔金属岩石的矿山中稀土元素具有重要指导意义。实验采用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  在  $750^\circ\text{C}$  马弗炉中熔融样品,熔融体冷却后用盐酸(1+4)转入烧杯中,往溶液中加入氨水,以样品做载体,共沉淀分离除去钠盐及能与氨水形成络氨离子的金属元素,沉淀物用稀氨水洗涤、热稀盐酸溶解,以电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定试液中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y,建立了含难熔金属岩石中 12 种稀土元素的测定方法。各元素校准曲线的线性范围为  $0.10\sim 25\mu\text{g}/\text{mL}$ ,方法的检出限  $0.20\sim 1.0\mu\text{g}/\text{g}$ 。按照实验方法测定含难熔金属岩石物料中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 等 12 种稀土元素,结果的相对标准偏差(RSD,  $n=9$ )为  $3.2\%\sim 6.2\%$ ,加标回收率为  $90\%\sim 110\%$ 。实验方法可用于含难溶金属岩石中稀土元素含量为  $0.001\%\sim 0.50\%$ (质量分数)的测定。

**关键词:**碱熔;共沉淀分离;电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);含难溶金属岩石;稀土元素

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)12-0025-06

作为世界上稀土资源最丰富的国家之一,我国目前关于矿石及土壤样品中稀土元素含量分析的报道较多,国家标准 GB/T 18882.1—2000 中采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定离子型稀土矿混合稀土中 15 种稀土氧化物的配分量<sup>[1]</sup>。然而,该标准只适用于离子型稀土矿混合稀土氧化物的稀土元素分析。国家标准 GB/T 18116.1—2000 中采用 ICP-AES 测定  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中其他稀土氧化物<sup>[2]</sup>。由于稀土矿石种类多,成分复杂,溶样、分离、富集困难,其他矿石中单一稀土元素采用 ICP-AES 分析,尚未有统一的标准。化学湿法有国家标准,但只针对纯的稀土金属及氧化物<sup>[3]</sup>。岩石、矿藏中微量及痕量 Nb、Ta、Zr、Hf、Ga 等元素测定的报道也较多<sup>[4-6]</sup>,但是由于不同地质矿藏的复杂性,也没有形成统一的标准。同时,针对含难熔金属 Nb、Ta、Si、Zr、Ti 的岩石中稀土元素的分析方法鲜见文献报道。

ICP-AES 具有简便快速、灵敏度高、检出限低、稳定性好、可同时测定多种元素等优点,在各个领域的分析中获得了越来越广泛的应用,其中也包括稀土元素的微量分析<sup>[7-10]</sup>。ICP-AES 测定稀土元素的主要优点在于检出限低、动态线性范围宽、可实现多元素连续或同时检测。在以往的稀土分析中,为了提高分析结果的准确性,消除或减小基体效应,通常采用标准加入法、基体匹配法、内标法。但标准加入法操作繁琐、低效、消耗试剂多,故一般不宜作为常规的例行分析方法;基体匹配法一般情况下很难做到与样品基体一致,而且操作繁琐;内标法不适用于基体复杂、多变的分析样品。而含难熔金属岩石物料复杂,且物料中 Si、Ti、Zr 熔点高、化学稳定性好。这给含难熔金属岩石物料中稀土元素的同时测定带来了极大的难度。通常样品前处理一般采用酸溶法和碱熔-酸化法,酸溶法虽然消解效率高,但消耗试剂量大,对于成分复杂的样品会出现溶样不完全的

收稿日期:2019-04-23

基金项目:贵研铂业研究与开发基金(GY-10-R08)

作者简介:李秋莹(1976—),女,高级工程师,大学本科,主要从事贵金属分析与仪器分析;E-mail:liqiuyun0922@163.com

现象,导致结果偏低。碱熔-酸化法可以彻底地将样品溶解完全,但大量碱及基体的存在会影响 ICP-AES 对稀土的测定。

本文采用  $\text{Na}_2\text{O}_2$  在 750 °C 马弗炉中熔融样品,共沉淀分离除去钠盐及能与氨水形成络氨离子的金属元素,富集了稀土元素,该法既能将含难熔金属岩石物料完全溶解,又能除去钠盐,并且还消除了能与氨水形成络氨离子的金属元素对稀土测定的干扰,再使用 ICP-AES 测定含难熔金属稀土岩石中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 等 12 种稀土元素,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

5300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司)。

ICP-AES 工作条件:高频功率为 1.2 kW;载气流量为 0.8 L/min;辅助气流量为 0.2 L/min;冷却气流量为 15 L/min;样品提升量为 1.5 mL/min;轴向观测;峰面积积分;预燃时间为 35 s;积分时间为 5 s。

### 1.2 主要试剂

La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 单元素标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心提供):1.00 mg/mL;混合稀土元素标准溶液:各元素质量浓度均为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,由上述各稀土单元素标准储备溶液逐级稀释而成,介质为 10%(V/V)盐酸。

$\text{Na}_2\text{O}_2$ :分析纯;盐酸:分析纯; $\text{H}_2\text{O}_2$ :分析纯;氨水:分析纯;氩气( $\varphi(\text{Ar})=99.99\%$ );实验用水均为二次蒸馏水;30 mL 聚四氟乙烯消化罐;30 mL 镍坩埚。

### 1.3 实验方法

称取 0.20~0.30 g(精确至 0.0001 g)样品至 30

mL 镍坩埚中,加入约 4 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,放入 750 °C 马弗炉中熔融 12 min,取出冷却,用盐酸(1+4)将其转入 300 mL 烧杯中,再加入 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,煮到  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解完全为止。冷却,加入 30 mL 氨水,静置 1 h 以上,进行共沉淀。

用  $\phi 11\text{cm}$  中速定量滤纸过滤沉淀物,用 3%(V/V)氨水洗烧杯 3 次,洗液倾入漏斗中,再用 3%(V/V)氨水洗漏斗及沉淀 5~8 次,保留沉淀。用移液管移取 10 mL 盐酸(1+1)淋洗共沉淀烧杯,盖上表面皿,低温加热 5 min,将上述溶液倾入漏斗中溶解富集物沉淀,再将溶解液收集于 50 mL 容量瓶中,用热盐酸(1+4)冲洗共沉淀烧杯 5 次,洗液倾入漏斗中,再用热盐酸(1+4)冲洗滤纸,至容量瓶中溶液体积约 49 mL,冷至室温。加水至刻度,混匀,待测。随同样品做试剂空白。

### 1.4 标准溶液系列的配制

于 6 个 100 mL 容量瓶中分别移入 0、0.10、1.00、5.00、10.00、25.00 mL 混合稀土元素标准溶液,加入 15 mL 盐酸,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液系列中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 的质量浓度分别为 0、0.10、1.0、5.0、10、25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶样方法

含难熔金属岩石物料复杂,且物料中 Si、Ti、Zr 熔点高、化学稳定性好。这给含难熔金属岩石物料中稀土元素的同时测定带来了极大的难度,因此要实现对含难熔金属岩石物料中稀土元素的同时测定,溶样方法的选择是关键。分别采用增压三酸(盐酸-硝酸-氢氟酸)、增压二酸(盐酸-硝酸)、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  碱熔共 3 种方法对 11-116<sup>#</sup> 含难熔金属岩石物料进行溶样,具体如表 1。试验现象发现,采用增压酸溶的

表 1 样品溶解方式

Table 1 Digestion mode of samples

溶样方式 Dissolution mode	溶样方法 Dissolution method	试验过程 Experimental process	试验现象 Experimental phenomenon
增压法	盐酸-硝酸-氢氟酸	于 30 mL 聚四氟乙烯消化罐中称入 0.25 g 样品,加入 10 mL 盐酸、2.5 mL 硝酸、6 mL 氢氟酸,盖上聚四氟乙烯消化罐盖,于 150 °C 烘箱中溶解 10 h。取出冷却后将溶解液转入 100 mL 烧杯中。	溶样后底部有残渣
增压法	盐酸-硝酸	于 30 mL 聚四氟乙烯消化罐中称入 0.25 g 样品,加入 10 mL 盐酸、3 mL 硝酸,盖上聚四氟乙烯消化罐盖,于 150 °C 烘箱中溶解 10 h。取出冷却后将溶解液转入 100 mL 烧杯中。	溶样后底部有残渣
常压法	$\text{Na}_2\text{O}_2$	按照 1.3 进行熔样	样品溶解完全,溶液清亮

方法,样品溶解后仍然有残渣,说明溶样不完全。原因可能是:(1)采用增压三酸(盐酸-硝酸-氢氟酸),稀土与氢氟酸形成氟化物难溶沉淀;(2)采用增压二酸(硝酸-盐酸)则无法将物料中 Si、Ti、Zr 充分氧化,导致化学反应不完全。而采用碱熔方法,溶样效果好,样品溶解后所得试液清亮无残渣,溶解效果较为理想,而且用时短、速度快。因此本法选择 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 碱熔法。

## 2.2 共存元素干扰

含难熔金属岩石物料中除稀土元素外,还掺杂有 Al、Si、Fe、Zr、Ti 等杂质元素。使用 ICP-AES 对部分样品处理液进行测定,结果表明:Al 最高含量

为 10%(质量分数,下同),Fe 最高含量为 10%,Si 最高含量为 5%,Zr 最高含量为 3%,Ti 最高含量为 0.5%,其他元素含量均低于 1%。为了考察各共存元素对待测元素的干扰情况,于一组 100 mL 容量瓶中分别加入 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y 标准溶液,使各元素质量浓度均为 1.00 μg/mL,分别按照表 2 和表 3 中共存元素含量,将共存元素加入至标准溶液中进行干扰试验,测定结果(已扣除基体空白)见表 2 和表 3。根据实验结果可知:在±8%的误差允许范围内,上述离子加入量的条件下,共存离子对测定元素干扰较小。因此,在本法中,共存元素不影响 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、

表 2 单元素干扰试验的测定结果

Table 2 Determination results of interference test of single element

μg/mL

干扰元素及其质量浓度 Interference element and its mass concentration	测定值 Found											
	La	Ce	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Er	Dy	Tm	Yb	Y
0	1.06	1.03	0.98	0.99	1.03	1.00	0.96	0.97	0.97	0.99	1.03	0.97
1000 μg/mL Al	1.03	0.99	1.00	0.96	1.02	1.01	0.97	0.98	0.99	0.98	0.96	0.95
1000 μg/mL Si	1.01	0.99	0.99	0.97	1.01	0.99	1.01	1.01	0.96	1.02	0.97	0.97
1000 μg/mL Fe	0.99	1.00	1.00	0.98	1.04	0.98	0.99	0.97	0.98	0.97	0.96	0.98
1000 μg/mL Zr	0.97	1.01	0.93	1.01	1.00	1.02	1.01	0.98	1.01	1.02	1.01	0.96
1000 μg/mL Ti	1.02	1.01	0.99	0.98	1.03	1.01	1.05	1.04	0.98	0.92	0.94	0.94

表 3 混合元素干扰试验的测定结果

Table 3 Determination results of interference test of mixed elements

μg/mL

元素 Element	共存元素 Coexisting ions							测定值 Found
La	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.05
Ce	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.04
Sm	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.96
Eu	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.95
Gd	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.03
Tb	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.01
Ho	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.03
Er	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			1.01
Dy	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.97
Tm	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.94
Yb	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.95
Y	1000 μg/mL Al	1000 μg/mL Si	1000 μg/mL Fe	1000 μg/mL Zr	1000 μg/mL Ti			0.92

Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 的测定。

## 2.3 稀土元素之间的影响

考察稀土元素之间的影响时,用单一稀土元素溶液(20 μg/mL,介质为 20% 盐酸),采用 ICP-AES 测定在其余 11 个稀土元素分析谱线处的干扰浓度值,测定结果均小于 0.05 μg/mL。因稀土元素含量低,它们之间的影响可以忽略。

## 2.4 分析线

ICP-AES 在分析样品时谱线的选择非常重要。分析谱线的选择直接影响到测定结果的准确性,含难熔金属岩石物料中含有 Al、Fe、Si、Zr、Ti 及稀土等共存元素,选择合适的谱线,可以避免其他元素谱线的干扰,极大地提高分析结果的准确性。为了考察这些共存元素对稀土的干扰情况,在分析测试时,

根据仪器推荐对各元素分别选择 2~5 条谱线;分别测定 10 μg/mL 混合标准溶液及待测样品溶液。剔除元素之间相互干扰的谱线,保留灵敏度高、强度适中、背景干扰小的谱线,并选择合适的背景点扣除背景。最终确定了各元素的分析线,结果见表 4。

### 2.5 校准曲线和检出限

按照仪器设定的工作条件对标准溶液系列测定,以待测元素的质量分数为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制校准曲线。在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定 11 次,以测定结果标准偏差的 3 倍计算各待测元素的检出限,以 10 倍检出限为测定下限,结果见表 5。

### 2.6 加入载体与不加载体共沉淀的情况

称取两份 0.25 g 样品,加入所测稀土元素混合标

表 4 各元素分析谱线

Table 4 Spectral line of each element

元素 Element	波长 Wavelength/nm	背景校正方式 Type of background correction
La	408.672	L0.047 R0.027
Ce	413.764	L0.028 R0.029
Sm	428.079	L0.051 R0.047
Eu	381.967	L0.028 R0.026
Gd	342.247	L0.031 R0.049
Tb	350.917	L0.026 R0.043
Ho	347.426	L0.058 R0.035
Er	349.910	L0.052 R0.033
Dy	353.170	L0.025 R0.033
Tm	346.220	L0.048 R0.032
Yb	328.937	L0.030 R0.030
Y	371.029	L0.027 R0.034

注:L为左侧背景,R为右侧背景。

表 5 校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

Table 5 Linear range, linear regression equation, correlation coefficient of calibration curve and detection limit

元素 Element	波长 Wavelength/ nm	线性范围 Linear range/ (μg/mL)	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数(r) Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ (μg/g)	测定下限 Low limit of determination/(μg/g)
La	408.672	0.10~25	$y = -4595.2 + 387700x$	0.99997	0.94	9.4
Ce	413.376	0.10~25	$y = 9530.38 + 74760x$	0.99999	0.54	5.4
Sm	428.079	0.10~25	$y = 3324.3 + 47930x$	0.99992	0.20	2.0
Eu	381.967	0.10~25	$y = -104447.5 + 861900x$	0.99998	0.80	8.0
Gd	342.247	0.10~25	$y = 12041.7 + 114100x$	0.99991	1.0	10
Tb	350.917	0.10~25	$y = 4403.6 + 66170x$	0.99993	0.62	6.2
Ho	347.426	0.10~25	$y = 7834.0 + 123100x$	0.99991	0.70	7.0
Er	349.910	0.10~25	$y = 8613.4 + 113700x$	0.99996	0.86	8.6
Dy	353.170	0.10~25	$y = 39856.8 + 361000x$	0.99992	0.62	6.2
Tm	346.220	0.10~25	$y = 11500.8 + 111600x$	0.99997	0.70	7.0
Yb	328.937	0.10~25	$y = 355330.7 + 1359000x$	0.99998	0.34	3.4
Y	371.029	0.10~25	$y = 182064.5 + 931900x$	0.99998	0.94	9.4

准溶液,烘干,加入 4g 左右 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 放入 750℃ 马弗炉中熔融 12min,取出冷却,用盐酸(1+4)转入 300 mL 烧杯中,加入 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,煮到 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解完全为止,取下冷却。一份加入 5 mL 5 mg/mL Fe 标液载体、30 mL 氨水进行共沉淀分离富集;另一份直接加入 30 mL 氨水进行共沉淀分离富集。静置 1h 以后,用 φ11 cm 中速定量滤纸过滤,接下来的处理同 1.3,结果见表 6。从表 6 可以看出,两份结果基本一致,因样品中含有的 Fe、Al、Ti、Zr 在碱性条件下都能起到载体的作用,说明样品自身所携载体的量能够使待测稀土完全得到富集,不用再另外加入载体试剂。

### 2.7 加标回收试验

按照实验方法测定含难熔金属岩石物料中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 等 12 种

表 6 载体对稀土元素测定结果的影响

Table 6 Effect of carrier on determination results of rare earth elements

元素 Element	测定值 Found	
	加 5 mL 载体 With 5 mL carrier	不加载体 Without carrier
La	0.020	0.020
Ce	0.038	0.037
Sm	0.0021	0.0023
Eu	0.0068	0.0067
Gd	0.0047	0.0049
Tb	0.0024	0.0025
Ho	0.0050	0.0051
Er	0.0010	0.0011
Dy	0.0031	0.0030
Tm	0.0027	0.0026
Yb	0.0014	0.0014
Y	0.015	0.016



稀土元素,并进行加标回收试验,结果见表 7。

表 7 加标回收试验结果  
Table 7 Results of recovery test

元素 Element	测定值 Found/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加标量 Added/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	测定总量 Total found/ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	回收率 Recovery/ %
La	0.821	0.100	0.922	101
		1.00	1.92	110
Ce	1.59	0.100	1.70	110
		1.00	2.62	103
Sm	0.179	0.100	0.281	102
		1.00	1.13	95
Eu	0.184	0.100	0.276	92
		1.00	1.13	95
Gd	0.192	0.100	0.286	94
		1.00	1.13	94
Tb	0.179	0.100	0.275	96
		1.00	1.08	90
Ho	0.160	0.100	0.251	91
		1.00	1.16	100
Er	0.106	0.100	0.196	90
		1.00	1.08	97
Dy	0.165	0.100	0.260	95
		1.00	1.09	93
Tm	0.184	0.100	0.276	92
		1.00	1.22	104
Yb	0.135	0.100	0.230	95
		1.00	1.15	102
Y	0.554	0.100	0.652	98
		1.00	1.60	105

## 2.8 精密度试验

按照实验方法测定含难熔金属岩石物料中 La、Ce、Sm、Eu、Gd、Tb、Ho、Er、Dy、Tm、Yb、Y 等 12 种稀土元素,并进行精密度试验,结果见表 8。

表 8 精密度试验结果 ( $n=9$ )  
Table 8 Results of precision test

元素 Element	测定值 Found $\omega/\%$	相对标准偏差 RSD/%
La	0.039	4.1
Ce	0.063	3.2
Sm	0.019	6.2
Eu	0.018	5.2
Gd	0.020	5.6
Tb	0.020	4.7
Ho	0.016	5.4
Er	0.012	5.9
Dy	0.020	3.5
Tm	0.017	5.6
Yb	0.018	5.6
Y	0.034	3.3

## 2.9 标准物质分析

选择含有 Zr、Ti、Si、Al、Fe 难熔金属稀有稀土矿标准物质 GBW07186、GBW07187(地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心提供),按 1.3 方法进行处理后测定,结果见表 9。

表 9 难熔金属稀有稀土矿标准物质测定结果  
Table 9 Determination results of rare earth minerals  
CRMs for refractory metals  $\omega/\%$

元素 Element	GBW07186		GBW07187	
	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified
La	0.00578	0.00590	0.204	0.213
Ce	0.0124	0.0131	0.0442	0.0476
Sm			0.0531	0.0569
Eu			0.000905	0.000826
Gd			0.0766	0.0790
Tb			0.0146	0.0161
Ho			0.0195	0.0201
Er	0.00132	0.00143	0.0624	0.0595
Dy	0.00117	0.00130	0.0967	0.105
Tm			0.00737	0.00726
Yb	0.00219	0.00227	0.192	0.184
Y	0.0120	0.0112	0.0652	0.630

## 参考文献:

- [1] 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 18882.1—2008 离子型稀土矿混合稀土氧化物化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] 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 18116.1—2000 氧化钇钬化学分析方法[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [3] 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 14635—2008 稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [4] 席永清,邱海鸥,李金莲,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中的 Zr、Hf、Sc、Th[J].分析试验室,2005,24(9):40-43.  
XI Yong-qing, QIU Hai-ou, LI Jin-lian, et al. Simultaneous determination of Zr, Hf, Sc, Th in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(9): 40-43.
- [5] 高会艳.ICP-MS 和 ICP-AES 测定地球化学勘查样品及稀土矿石中铈钽方法体系的建立[J].岩矿测试,2014,33(3):312-320.

- GAO Hui-yan, Determination of niobium and tantalum system in earth exploration samples and rare earth ores by ICP-MS and ICP-AES[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(3): 312-320.
- [6] 倪文山, 张萍, 姚明星, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中铌钽[J]. *冶金分析*, 2010, 30(8): 50-53.
- NI Wen-shan, ZHANG Ping, YAO Ming-xing, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of niobium and tantalum in ore sample after microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(8): 50-53.
- [7] 何蔓, 胡斌, 江祖成, 等. 单一稀土元素检测方法的新近进展[J]. *分析科学学报*, 2005, 21(5): 569-576.
- HE Man, HU Bin, JIANG Zu-cheng, et al. Recent progress in the detection of single rare earth elements[J]. *Journal of Analytical Science*, 2005, 21(5): 569-576.
- [8] 赵金伟, 封亚辉, 程薇, 等. 电感耦合等离子体法测定高纯氧化铕中 14 个稀土和 20 个非稀土杂质[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(5): 972-975.
- ZHAO Jin-wei, FENG Ya-hui, CHENG Wei, et al. Determination of 14 rare earth elements and 20 non rare earth impurities in high purity europium oxide by ICP-AES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(5): 972-975.
- [9] 陈世焱, 和振云. ICP-AES 和 ICP-MS 法测定光学玻璃中 15 种稀土元素[J]. *分析测试技术与仪器*, 2011, 17(4): 217-222.
- CHEN Shi-yan, HE Zhen-yun. Determination of 15 rare earth elements in optical glass by ICP-AES and ICP-MS[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2011, 17(4): 217-222.
- [10] 贺攀红, 杨珍, 荣耀, 等. 阳离子交换树脂分离富集-ICP-AES 法测定地质样品中 15 种稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(1): 33-36.
- HE Pan-hong, YANG Zhen, RONG Yao, et al. Determination of 15 rare earth elements in geological samples by cation exchange resin separation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2014, 4(1): 33-36.

## Determination of twelve rare earth elements in rock containing refractory metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with coprecipitation separation

LI Qiu-ying<sup>1</sup>, GAN Jian-zhuang<sup>1</sup>, WANG Ying-jin<sup>2</sup>, FANG Hai-yan<sup>1</sup>, HE Jiao<sup>1</sup>, SUN Qi<sup>1</sup>  
(1. Guiyan Detection Technology (yunnan) Co., Ltd., Kunming 650106, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co., Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The accurate determination of rare earth elements was of great significance for the mining of rare earth elements in mine of rock containing refractory metals. The sample was fused with sodium peroxide in muffle furnace at 750 °C. After cooling, the melt was transferred into a beaker with hydrochloric acid (1+4) followed by adding ammonia water into solution. The sample was used as carrier to remove sodium salts and metal ions which could react with ammonia to form ammonia complexation ions by coprecipitation separation. The precipitates were washed with diluted ammonia water and then dissolved with hot diluted hydrochloric acid. La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Dy, Tm, Yb and Y in the test solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Consequently, a determination method of the above twelve rare earth elements in rock containing refractory metals was established. The linear ranges of calibration curves of these elements were between 0.10 μg/mL and 25 μg/mL. The detection limits of method were between 0.20 μg/g and 1.0 μg/g. The contents of twelve rare earth elements (including La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Dy, Tm, Yb and Y) in rock samples containing refractory metals were determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD,  $n = 9$ ) of determination results were between 3.2% and 6.2%, and the recoveries were between 90% and 110%. The proposed method was applicable for the determination of rare earth elements (the mass fractions were in range of 0.001%-0.50%) in rock containing refractory metals.

**Key words:** alkali fusion; coprecipitation separation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); rock containing refractory metal; rare earth element