

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.

ZHOU Wei, ZENG Meng, WANG Jian, et al. Determination of Major and Rare Earth Elements in Rare Earth Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 298 - 305.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201706280113】

## 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

周伟<sup>1</sup>, 曾梦<sup>2</sup>, 王健<sup>1</sup>, 张磊<sup>1</sup>, 李迎春<sup>1\*</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 江西省地质矿产勘查开发局赣西北地质大队中心实验室, 江西 九江 336017)

**摘要:** 应用熔融制样 - X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析矿石样品具有定量准确、试剂用量少、重现性好等优点, 但由于目前稀土标准物质较少, 不能满足复杂稀土矿石类样品的准确定量要求。本文采用配置人工标准样品, 解决了现有稀土标准物质较少的问题, 加入高纯稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  扩展了 La、Ce、Y 的线性范围, 利用人工标准样品和现有稀土标准物质、碳酸盐标准物质制作工作曲线, 建立了 XRF 测定稀土矿石、矿化样品中 25 种主量元素和稀土元素的分析方法。针对主量元素采用理论  $\alpha$  系数法校准, 稀土元素采用经验系数法校准, 对有谱线重叠的元素进行干扰校正, 使绝大多数主量元素的相对标准偏差 (RSD,  $n = 13$ ) 小于 1.5%, 稀土元素含量在 300  $\mu\text{g/g}$  以上时 RSD ( $n = 13$ ) 在 0.69% ~ 6.94% 之间。通过未知样品考核, 主量元素、稀土元素和烧失量的加和结果为 99.41% ~ 100.63%, 满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》的一级标准。

**关键词:** 稀土矿石; X 射线荧光光谱法; 基体效应; 人工标准样品

**要点:**

- (1) 应用 X 射线荧光光谱法分析地质样品中主量、次量元素的技术优势, 解决了当前分析复杂稀土矿石类样品定量分析的问题。
- (2) 采用高纯稀土氧化物与标准物质配置人工标样, 扩展了定量方法的适用范围, 优化仪器条件使测定结果更加准确、可靠。
- (3) 稀土元素检出限低于 60  $\mu\text{g/g}$ , 对于高含量稀土元素能够满足定量分析要求。

中图分类号: O614.33; O657.31

文献标识码: B

中国是稀土资源大国, 占世界稀土矿产资源的 80%, 稀土元素对岩石形成过程、元素的迁移等研究都有一定的作用, 提供了有价值的信息<sup>[1-3]</sup>。由于稀土元素的化学性质极其相似, 因此采用传统化学法分析时需要冗长的分离富集过程<sup>[4]</sup>, 且只能测定稀土总量, 而不能测定特定元素的含量<sup>[5]</sup>。样品中

的稀土元素含量超过 0.1%, 对于这种通常概念上的微量元素, 其实已转变为常量组分, 大多采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)<sup>[6]</sup> 测定, 相对于应用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 的前处理程序比较繁琐且试剂用量大。

XRF 法具有制样方法简单、分析速度快、重现

收稿日期: 2017-04-10; 修回日期: 2018-01-09; 接受日期: 2018-05-07

基金项目: 中国地质调查局地质调查工作项目 (DD20179152)

作者简介: 周伟, 工程师, 从事 X 射线荧光光谱分析和化学分析研究工作。E-mail: zhouwei@cags.ac.cn。

通信作者: 李迎春, 高级工程师, 从事 X 射线荧光光谱分析方法研究。E-mail: liyingchun@cags.ac.cn。

性好等特点<sup>[7]</sup>,熔融制样法能消除粒度效应,降低元素间的基体效应影响,使复杂的试样也能完全熔融<sup>[8]</sup>,适合于多种固体样品中主量、微量多元的同时测定。目前XRF法分析稀土矿石类样品,主要的应用有:混合稀土氧化物中稀土分量的测定<sup>[9-11]</sup>;采用同步辐射XRF法测定稀土元素的最低浓度<sup>[12]</sup>;利用粉末压片法制备样品,通过无标定量分析软件添加与待测组分相似样品来建立标签,从而实现稀土矿物中五氧化二磷的准确测定<sup>[13]</sup>;以及在其他地质矿化类样品中测定主次量元素开展了大量的研究<sup>[5,14-17]</sup>。但应用于测定稀土矿石、矿化样品中的主、微量元素的相关报道较少。对于稀土样品的分析,存在现有的稀土国家标准物质少、稀土元素含量较低、重稀土元素谱线重叠严重等问题,从而导致了应用XRF分析稀土矿石类样品中的主量元素和稀土元素仍存在一定的困难。

鉴于此,本文通过现有的国家稀土标准样品和高纯稀土氧化物混合均匀制得的人工标准样品绘制工作曲线,扩大了自然界丰度较大的稀土元素镧、铈、钇的线性范围,应用熔融制样-波长色散XRF法测定样品,采用理论 $\alpha$ 系数的校准方法对主量元素进行校正的同时加入稀土元素的校正系数,其余元素用经验系数法来校正元素间的基体效应,对有谱线重叠的元素进行重叠干扰校正。通过对未知样品的检测和对标准样品的反测检验方法的可行性,证明了建立的测定方法可满足稀土矿化类样品分析的可靠性,可为地质评估提供满意的数据要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和测量条件

Axios型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。主要测量参数:X光管最大电压60 kV,最大电流125 mA,满功率4.0 kW,真空光路,视野光栏直径为32 mm,试样盒面罩直径32 mm。各待测元素的谱线选择和测量条件见表1。

Front-1型电热式熔样机(国家地质实验测试中心研制)。

铂金坩埚(95%铂+5%金)。石英表面皿:直径20 cm。

### 1.2 主要试剂

偏硼酸锂+四硼酸锂混合熔剂<sup>[8]</sup>(质量比22:12,购自张家港火炬仪器厂):将混合溶剂置于大表面皿中,于马弗炉中650℃灼烧2 h,待冷却转入试剂瓶,置于干燥器中保存备。

碘化锂<sup>[18]</sup>(脱模剂):优级纯,浓度为40 g/L。配制方法:称取40.0 g碘化锂溶于100 mL棕色试剂瓶中,待用。

硝酸铵(氧化剂):分析纯。

氧化镧、氧化钇、氧化铈:均为分析纯,纯度99.99%。

### 1.3 样片制备

样品及熔剂的称量:精确称取灼烧后的混合溶剂 $5.8500 \pm 0.0002$  g于30 mL瓷坩埚中,精确称取 $0.6500 \pm 0.0002$  g样品置于瓷坩埚中<sup>[16]</sup>,用玻璃棒充分搅匀(样品的要求:样品的粒径需小于200目,分取样品于纸质样品袋置于烘箱中,在105℃温度下烘样2 h。于干燥器内保存<sup>[16]</sup>)。

熔样机条件设定:熔样温度1150℃,预熔2 min,上举1.5 min,摆平0.5 min,往复4次,熔样时间约为10 min;先粗略称取0.100 g硝酸铵<sup>[8]</sup>试剂平铺于铂金坩埚中,将称量好的试剂及样品倒入铂金坩埚中,滴两滴碘化锂溶液<sup>[18]</sup>,当熔样机温度到达1150℃后,用坩埚钳将装有试样的铂金坩埚放入熔样机,启动熔样机开始熔样。待熔样机提示熔样完成后,将铂金坩埚取出,此时样品为玻璃熔融状态。观察试样底部是否有气泡,如有气泡可手动将气泡摇出<sup>[16]</sup>,将铂金坩埚置于水平冷却台待样品底部与铂金坩埚分离后吹风冷却约3 min,此时在玻璃片上贴上标签,倒出样片置于干燥器中保存,待测。

制备样片时,将稀土矿石标准物质(GBW07187、GBW07158、GBW07159、GBW07160、GBW07161)和人工配制标准样品(HC-XT-1~HC-XT-8)分别制备两套重复样片,一套用于建立标准曲线,另一套用作样品测量,检测方法的可行性。GBW07188、HC-XT-8分别重复制备10个,用于精密度的分析。岩石国家一级标准物质(GBW07122、GBW07123、GBW07124、GBW07125、GBW07104~GBW07106),碳酸盐岩石标准物质(GBW07127~GBW07136)和超基性岩石样品(DZS1、DZS2)各制备一个用于建立标准曲线。

### 1.4 样品配制及制备标准曲线的范围

在自然界中,镧、铈、钇的丰度较大,日常样品检测中这三个元素矿化的样品最为常见,因此本文重点通过人工标准物质来解决镧、铈、钇高含量样品的定量问题。在不同的稀土矿石国家标准物质(GBW07187、GBW07188、GBW07158、GBW07159、GBW07160、GBW07161)中加入不等量高纯的稀土氧化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ )扩大稀土的含量范围,

既使各人工标准基体存在差异,镧、铈、钇含量又有一定梯度。制备人工标准样片时,各高纯稀土氧化物成分的质量和各标准物质称样量见表2所示。

为满足不同类型稀土样品的测试要求,又要满足日常普通硅酸盐、碳酸盐样品的测试要求,本实验采用稀土矿石标准物质(GBW07187、GBW07188、GBW07158、GBW07159、GBW07160、GBW07161),

岩石国家一级标准物质(GBW07122、GBW07123、GBW07124、GBW07125、GBW07104 ~ GBW07106),碳酸盐岩石标准物质(GBW07127 ~ GBW07136),DZS1、DZS2和人工配制标准样品(HC - XT - 1 ~ HC - XT - 8)共33个样片作为标准样品制备标准曲线。

各元素工作曲线范围列于表3。

表1 XRF 仪器分析条件

Table 1 Working conditions of the elements by XRF

元素及谱线	分晶体	准直器 ( $\mu\text{m}$ )	探测器	电压 (kV)	电流 (mA)	$2\theta(^{\circ})$			PHD 范围
						峰值	背景 1	背景 2	
Si $K\alpha$	PE 002	550	FL	32	100	109.14	-2.3160	1.7938	26 ~ 76
K $K\alpha$	LiF 200	150	FL	32	100	136.73	-1.1730	2.2190	26 ~ 74
Ti $K\alpha$	LiF 200	150	FL	40	90	86.215	-0.6320	0.8640	26 ~ 75
Mn $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	62.998	-0.7190	0.7868	13 ~ 72
Na $K\alpha$	PX1	550	FL	32	100	27.895	-1.8910	2.1214	22 ~ 82
Mg $K\alpha$	PX1	550	FL	32	100	23.077	-1.8760	2.1788	20 ~ 78
Al $K\alpha$	PE 002	550	FL	32	100	144.98	2.9372	-1.2490	21 ~ 76
P $K\alpha$	Ge 111	550	FL	32	100	141.02	-1.3960	2.8040	23 ~ 78
S $K\alpha$	Ge 111	550	FL	32	100	110.74	-1.5160	1.4708	16 ~ 74
Ca $K\alpha$	LiF 200	150	FL	32	100	113.16	-0.8730	1.6258	28 ~ 70
Fe $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	57.530	-0.7130	0.8854	16 ~ 69
Cr $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	69.365	-0.6450	0.7386	12 ~ 73
Ni $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	48.658	-0.5890	0.8294	18 ~ 70
Y $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	23.767	0.7668	-0.7400	23 ~ 78
Rb $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	26.581	0.7720	-0.5110	22 ~ 78
Sr $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	25.121	-0.5610	0.7542	22 ~ 78
Zr $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	22.470	-0.7750	0.8758	24 ~ 78
Nb $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	21.372	-0.5870	0.4690	24 ~ 78
Cu $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	45.010	-0.6960	0.9256	20 ~ 69
Zn $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	41.796	-0.7050	0.6534	15 ~ 78
Ba $K\alpha$	LiF 200	150	FL	40	90	87.204	0.6376	-	33 ~ 71
Rh $K\alpha_c$	LiF 200	150	SC	55	66	18.447	-	-	26 ~ 78
V $K\alpha$	LiF 200	150	DUP	40	90	76.929	-0.6230	-	15 ~ 74
Br $K\alpha$	LiF 200	150	SC	55	66	29.940	-0.6830	0.9706	20 ~ 78
La $L\alpha$	LiF 200	150	FL	40	90	82.938	-0.9010	-	24 ~ 78
Ce $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	40	90	79.047	-0.8740	-	26 ~ 78
Pr $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	75.379	-0.8580	-	15 ~ 74
Nd $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	72.141	-0.9860	-	13 ~ 74
Sm $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	66.237	0.9598	-	15 ~ 73
Tb $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	58.800	0.3626	-	15 ~ 72
Dy $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	56.600	-0.8020	-	15 ~ 71
Ho $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	54.575	-0.6550	-	16 ~ 71
Er $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	52.605	0.7728	-	17 ~ 71
Yb $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	49.038	0.8474	-	18 ~ 70
Lu $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	47.417	-0.4030	-	19 ~ 70
Ta $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	44.403	0.9066	-	20 ~ 69
Eu $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	63.591	0.4858	-	15 ~ 73
Gd $L\alpha$	LiF 200	150	DUP	55	66	61.115	-0.8880	-	15 ~ 72

注:FL为流气式正比计数器,SC为闪烁计数器。DUP为流气式正比计数器和封闭式正比计数器串联使用,以提高探测效率。PHD为脉冲高度分析器。

表 2 人工标准样品的配制

Table 2 Preparation of artificial standard samples

人工标准 样品编号	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 加入量 (g)	CeO <sub>2</sub> 加入量 (g)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 加入量 (g)	国家标准 物质编号	标准物质 称样量 (g)
HC - XT - 1	0.0400	0.0500	-	GBW07159	0.5600
HC - XT - 2	0.0300	0.0400	-	GBW07160	0.5800
HC - XT - 3	0.0200	0.0300	-	GBW07187	0.6000
HC - XT - 4	0.0100	0.0200	-	GBW07158	0.6200
HC - XT - 5	-	0.0100	-	GBW07188	0.6400
HC - XT - 6	-	-	-	GBW07187	0.3250
HC - XT - 7	-	-	0.0200	GBW07188	0.3250
HC - XT - 8	0.0050	0.0050	-	GBW07161	0.6300
				GBW07188	0.6400

表 3 各元素工作曲线浓度范围

Table 3 Working range of elements concentration

主量元素	含量范围(%)	稀土元素	含量范围(μg/g)
SiO <sub>2</sub>	0.3 ~ 74.55	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5.43 ~ 890
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 ~ 19.04	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.53 ~ 2000
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07 ~ 3.49	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31 ~ 75
FeO	0.007 ~ 0.49	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.91 ~ 2500
TiO <sub>2</sub>	0.003 ~ 0.537	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	5.15 ~ 550
CaO	0.0224 ~ 55.49	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.04 ~ 3700
Na <sub>2</sub> O	0.014 ~ 0.66	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29 ~ 310
MnO	0.004 ~ 0.1	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.45 ~ 2100
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0022 ~ 0.124	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.002 ~ 6.16
MgO	0.066 ~ 20.15	CeO <sub>2</sub> *	0.0022 ~ 7.69
K <sub>2</sub> O	0.01 ~ 5.52	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.017 ~ 3.2
		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.0024 ~ 0.4
		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.91 ~ 300
		Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.44 ~ 640
		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.26 ~ 2000
		Σ RE <sub>x</sub> O <sub>y</sub> *	0.085 ~ 13.92

注:标记“\*”的元素含量单位为%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体效应及谱线重叠干扰的校正

对主量元素采用消去烧失量的理论 α 系数法,其余元素用经验系数法来校正元素间的基体效应,其中 NiO、Rb<sub>2</sub>O、SrO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>采用 Rh Kα 线康普顿散射强度作内标校正基体效应<sup>[19]</sup>。采用帕纳科公司 SuperQ3.0 软件所用的综合数学校正公式(1),通过回归,同时求出校准曲线的基体校正系数和谱线重叠干扰校正系数。

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i \left( 1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \cdot C_j} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ij} \cdot Z_j \cdot Z_k \right)$$

式中: C<sub>i</sub>为校准样品中分析元素 i 的含量(在未知样品分析中, C<sub>i</sub>为基体校正后分析元素 i 的含量; D<sub>i</sub>为分析元素 i 的校准曲线的截距; L<sub>im</sub>为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z<sub>m</sub>为干扰元素 m 的含量或计数率; E<sub>i</sub>为分析元素 i 校准曲线的斜率; R<sub>i</sub>为分析元素 i 的计数率(或与内标线的强度比值); Z<sub>j</sub>、Z<sub>k</sub>为共存元素的含量; C<sub>j</sub>为共存元素 j 的含量; N 为共存元素的数目; α、β、δ、γ 为校正基体效应的因子。

根据快速扫描的结果,对有谱线重叠干扰的元素进行谱线重叠干扰校正,表 4 列出了各稀土元素所校正的元素。

表 4 稀土元素的重叠谱线和影响元素

Table 4 Overlapping spectral lines and influencing elements of rare earth elements

待测元素	重叠谱线	校正基体元素	待测元素	重叠谱线	校正基体元素
Y	Rb Kβ <sub>1</sub>	Al, Si, Ba, Sr, Ni, Cr, Fe, Ca	Er	Tb Lβ <sub>1</sub> , Co Kα	La, Ce, Fe
La	Cs Lβ <sub>1</sub>	Si, Fe, Nd	Yb	Ni Kα	Y
Nd	Ce Lβ <sub>1</sub>	La, Sm, Al	Lu	Dy Lβ <sub>2</sub> , Ni Kβ <sub>1</sub>	La
Ce	Ba Lβ <sub>2</sub>	-	Pr	La Lβ <sub>1</sub>	La, Ce
Sm	Ce Lβ <sub>2</sub>	-	Eu	-	La, Ce
Tb	Sm Lβ <sub>1</sub>	La, Ce	Gd	Ce Lγ <sub>1</sub>	La, Nd, Dy
Ho	Gd Lβ <sub>1</sub>	Er, Yb	P	Y Lβ <sub>1</sub>	-

### 2.2 方法检出限

按照检出限的公式计算出各元素的检出限:

$$LOD = \frac{3 \sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

式中: m 为计数率; I<sub>b</sub>为背景计数率; t 为峰值及背景的测量时间。

采用较低的标准物质重复测定 12 次计算的检出限结果见表 5。因本方法考虑测定的是稀土矿化类样品中的主量元素,而稀土元素检出限均在 60 μg/g 以下,因此对于高含量稀土元素能够满足定量分析要求。

### 2.3 方法精密度和准确度

按照所建立的方法对国家标准物质 GBW07188 和人工标准样品 HC - XT - 8 分别重复制作 13 个样品,以表 1 所选测量条件测定,计算的相对标准偏差(RSD)和相对误差等测量结果列于表 6,其中绝大多数主量元素的 RSD 均小于 1.5%,稀土元素的 RSD 在 7% 以下,个别含量较低元素的精密度较差,

例如 HC - XT - 8 号样品的 CaO 标准值为 0.026% , 测定平均值为 0.021% , RSD 为 16.3% 。而对于其他高含量 CaO 样品能够实现准确定量, 例如 GBW07188 的 CaO 标准值为 0.29, 测定平均值同样为 0.29, RSD 为 1.4% 。对于 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 等存在相同情况。表 6 中的低含量结果仅作为参考数据, 在此不作讨论。

### 2.4 全分析加和结果

以本文所建立的方法测量 6 个国家一级稀土标准物质、8 个人工标准样品及 8 个未知的稀土样品, 分析结果列于表 7, 样品中主量元素、稀土元素和烧失量的加和结果均在 99.41% ~ 100.63% 之间, 所建分析方法能够满足全分析加和的要求, 符合 DZ/T0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》规定的一级标准。

表 5 分析元素的检出限

Table 5 Detection limits of elements

元素	方法检出限 (μg/g)	元素	方法检出限 (μg/g)
Na <sub>2</sub> O	56.44	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.85
MgO	44.34	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.82	CeO <sub>2</sub>	38.11
SiO <sub>2</sub>	96.03	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	44.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18.59	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.23
K <sub>2</sub> O	25.36	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.86
CaO	30.37	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.19
TiO <sub>2</sub>	20.04	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.10
MnO	8.32	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.69	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	58.19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.52	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.14
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.6	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.25

表 6 方法准确度和精密度

Table 6 Accuracy and precision tests of the method

元素	GBW07188				HC - XT - 8			
	测定平均值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)	测定平均值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	RSD (%)
Na <sub>2</sub> O	0.62	0.66	5.30	2.35	0.121	0.156	3.54	5.45
MgO	0.13	0.11	11.82	4.07	0.074	0.076	25.0	4.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.8	14.26	2.52	0.27	14.51	14.47	2.14	0.213
SiO <sub>2</sub>	66.8	66.9	0.01	0.19	73.5	73.4	0.15	0.17
K <sub>2</sub> O	5.56	5.52	1.09	0.32	4.861	4.9	0.86	0.27
CaO	0.29	0.29	0.69	1.40	0.021	0.026	2.80	16.3
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.17	4.12	1.09	0.034	0.022	3.59	7.07
MnO	0.05	0.052	7.69	1.40	0.017	0.017	7.84	2.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.28	2.24	2.05	0.30	1.13	1.13	1.90	0.14
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14	2.16	0.93	0.71	0.054	0.056	1.78	0.98
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.23	7.83	1.64	0.768	0.771	8.85	0.49
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41	0.4	2.50	0.88	0.003	0.003	5.57	69.5
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2006	2000	0.05	2.92	30	15.5	3.40	34.7
CeO <sub>2</sub>	0.0619	0.053	26.42	5.39	0.728	0.771	2.26	2.30
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *	652	550	16.55	6.94	7.93	8.07	24.17	46.2
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3645	3700	2.38	0.69	未检出	55.4	6.64	-
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	655	640	5.16	2.05	10.8	11.8	7.30	26.9
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1989	2000	1.95	1.94	25.45	35.8	13.71	38.8
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	306	300	5.60	4.13	2.57	5.4	1.02	48.1
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> *	863	890	8.58	5.40	99.5	6.2	18.49	55.2
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2063	2100	2.72	0.79	13.55	36	8.95	33.0
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2536	2500	0.80	1.16	111.9	31.9	7.47	13.4
加和	99.8	-	-	0.12	99.6	-	-	0.14

注: 标记“\*”的元素含量单位为 μg/g。

表7 全分析加和结果

Table 7 Analytical results of sam additivity

标准物质和 样品编号	烧失量 (%)	主量元素和稀土元素 测定值(%)	加和 (%)	样品编号	烧失量 (%)	主量元素和稀土元素 测定值(%)	加和 (%)
GBW07187	5.42	94.51	99.93	HC-XT-6	5.43	94.70	100.13
GBW07188	5.53	94.36	99.89	HC-XT-7	6.59	93.00	99.59
GBW07158	6.73	93.00	99.73	HC-XT-8	3.64	95.93	99.57
GBW07159	3.70	96.39	100.09	GX-TC-F2	7.48	93.15	100.63
GBW07160	3.77	96.08	99.85	GX-TC-F4	5.38	94.76	100.14
GBW07161	6.80	92.61	99.41	GX-DB-F1	5.85	94.27	100.12
HC-XT-1	3.19	96.58	99.77	GX-DB-F2	6.02	94.59	100.61
HC-XT-2	3.36	96.18	99.55	GX-DB-F3	3.55	96.55	100.10
HC-XT-3	5.00	94.90	99.90	GX-DB-F4	3.57	96.29	99.86
HC-XT-4	6.42	93.21	99.63	GX-DB-F5	3.65	96.53	100.18
HC-XT-5	5.35	94.52	99.87	XF-WX-F3	7.13	93.28	100.41

### 3 结论

通过配制人工标准样品,解决了现有国家标准物质不能满足稀土矿样品等复杂类型样品中主量元素和稀土元素的定量问题。通过加入高纯氧化镧、氧化铈和氧化钇与碳酸盐标准样品混合,配制人工标准样品扩大了La、Ce和Y的定量范围。对稀土标准物质、人工标准样品和未知稀土样品进行反测,测定结果未采用归一化处理,元素的精密度和全分析加和结果都比较理想。本方法有效地扩大了XRF方法的适用范围。

**致谢:**国家地质实验测试中心詹秀春研究员对本项研究工作给予了大力帮助,在此谨表谢意。

### 4 参考文献

- [1] Simandl G J. Geology and market-dependent significance of rare earth element resources [J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(8): 889-904.
- [2] Jordens A, Cheng Y P, Waters K E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals [J]. Minerals Engineering, 2013, 41(1): 97-114.
- [3] Simandl G J, Fajber R, Paradis S. Portable X-ray fluorescence in the assessment of rare earth element-enriched sedimentary phosphate deposits [J]. Geochemistry Exploration Environment Analysis, 2014, 14(2): 161-169.
- [4] Xie F, Zhang T A, Dreisinger D, et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions [J]. Minerals Engineering, 2014, 56(2): 10-28.
- [5] 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.

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.

- [6] 张文娟, 谢玲君, 刘鸿. ICP-AES法测定氟碳铈矿中低含量稀土总量 [J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 141-146.
- Zhang W J, Xie L J, Liu H. Determination of low content total rare earth in bastnaesite by ICP-AES [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(6): 141-146.
- [7] 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.
- Luo L Q, Zhan X C, Li G H. X-ray Fluorescence Spectrometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [8] Claisse F, Blanchette J S B (著). 卓尚军 (译). 硼酸盐熔融的物理与化学 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2006.
- Claisse F, Blanchette J S B (Authors). Zhuo S J (Translator). Physics and Chemistry of Borate Melting [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006.
- [9] Parra L M M, Greaves E D, Paz J L, et al. Simultaneous determination of rare earths by X-ray fluorescence spectrometry using a fundamental parameters method [J]. X-Ray Spectrometry, 1993, 22(5): 362-367.
- [10] 黄肇敏, 周素莲. X射线荧光光谱法测定混合稀土氧化物中稀土分量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1873-1877.
- Huang Z M, Zhou S L. Method for determination of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(9): 1873-1877.
- [11] 李可及, 肖颖. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定氟

- 碳铈矿流程样品[J]. 稀土, 2016, 37(2): 144-148.
- Li K J, Xiao Y. Determination of bastnaesite process samples by fusion X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(2): 144-148.
- [12] Legkodymov A A, Kuper K E, Nazmov V P, et al. Applying hard X-rays to determination of the minimum detection levels of rare earth element by the XRFA-SR method[J]. Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics, 2015, 79(1): 103-108.
- [13] 于丽丽, 汤玉河, 肖飞燕, 等. X射线荧光光谱无标定量测定稀土矿石中五氧化二磷[J]. 冶金分析, 2017, 37(1): 57-60.
- Yu L L, Tang Y H, Xiao F Y, et al. Determination of phosphorus pentoxide in rare earth ore by X-ray fluorescence spectrometry coupled with standard-less quantitative analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(1): 57-60.
- [14] 冯丽丽, 张庆建, 丁仕兵, 等. X射线荧光光谱法测定锆矿中10种主次成分[J]. 冶金分析, 2014, 34(7): 51-55.
- Feng L L, Zhang Q J, Ding S B, et al. Determination of ten major and minor components in zirconium ore by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(7): 51-55.
- [15] 罗学辉, 苏建芝, 汤宇磊, 等. 高倍稀释熔融制样-X射线荧光光谱法测定镍矿石中主次成分[J]. 冶金分析, 2017, 37(9): 52-56.
- Luo X H, Su J Z, Tang Y L, et al. Determination of major and minor components in nickel ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation of high dilution [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(9): 52-56.
- [16] 李迎春, 周伟, 王健, 等. X射线荧光光谱法测定高铈高钡的硅酸盐样品中主量元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 249-253.
- Li Y C, Zhou W, Wang J, et al. Determination of major elements in silicate samples with high content strontium and barium by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 249-253.
- [17] 沈亚婷, 李迎春, 孙梦荷, 等. 波长与能量色散复合式X射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2216-2224.
- Shen Y T, Li Y C, Sun M H, et al. Studies on characteristics on a combined wavelength and energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer and determinations of major, minor and trace elements in soils around a mining area [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2216-2224.
- [18] 李国会, 李小莉. X射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 1-9.
- Li G H, Li X L. Systematic study on the fusion sample preparation in X-ray fluorescence spectrometric analysis [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 1-9.
- [19] 詹秀春, 陈永君, 郑妙子, 等. 地质样品X射线荧光分析中的背景相关曲线及其应用[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 161-164.
- Zhan X C, Chen Y J, Zheng M Z, et al. Background-related curve in the X-ray fluorescence spectrometric analysis of geological materials and its application[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(3): 161-164.

## Determination of Major and Rare Earth Elements in Rare Earth Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

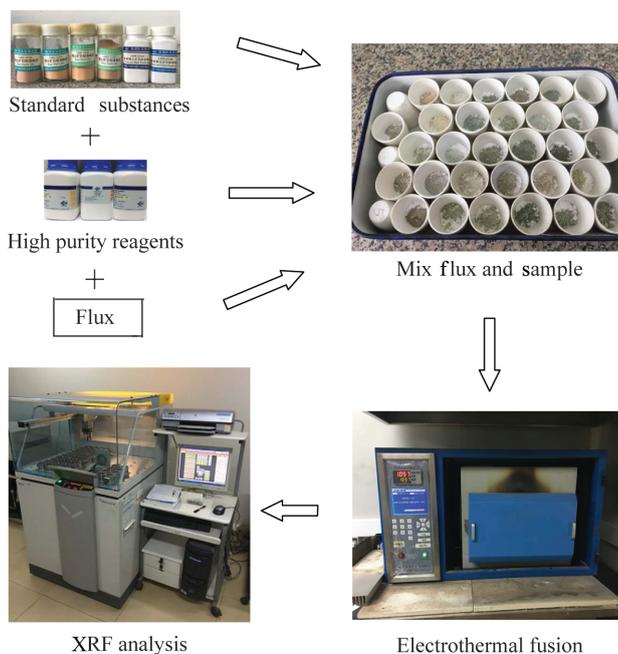
ZHOU Wei<sup>1</sup>, ZENG Meng<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>, LI Ying-chun<sup>1\*</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Ganxibei Geological Brigade, Jiangxi Bureau of Exploration & Development of Geology & Mineral Resources, Jiujiang 336017, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The technical advantages of X-ray Fluorescence Spectrometry applied in determination of major and minor elements in geological samples solves the problem regarding quantitative analysis of complex rare earth ore samples.
- (2) High-purity rare earth oxides and standard materials were used to prepare artificial standard samples, expanding the application range of quantitative methods and optimizing the instrument conditions to make the measurements more accurate and reliable.
- (3) The detection limit of rare earth elements is lower than 60  $\mu\text{g/g}$ , meeting the requirements of quantitative analysis of ores with high-content rare earth elements.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** The analysis of ore samples by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) has the advantages of quantitative accuracy, less reagent and good reproducibility. However, due to the lack of rare earth standard materials at present, the accurate quantitative requirements for complex rare earth ore samples cannot be met.

**OBJECTIVES:** To establish the analysis method for XRF determination of 25 major elements and rare earth elements in rare earth ores and mineralized samples.

**METHODS:** The use of artificial standard samples solved the problem of lack of standard materials. The linear ranges of La, Ce and Y were extended by adding high purity rare earth oxides  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A calibration line was produced using artificial standard samples, existing standard materials of rare earth and carbonate. The major elements were calibrated by a theoretical alpha coefficient method, whereas the rare earth elements were calibrated by an empirical coefficient method. Interference correction was used for elements with overlapping spectral lines.

**RESULTS:** The relative standard deviations (RSD,  $n = 13$ ) of most major elements were less than 1.5%, whereas the RSDs of rare earth elements were 0.69% - 6.94% when their concentrations were above 300  $\mu\text{g/g}$ .

**CONCLUSIONS:** The method was evaluated by unknown samples and the sums of major elements, rare earth elements and loss of ignition were 99.41% - 100.63%. The method satisfies the first criterion of Geology and Minerals Laboratory Testing Quality Management Standards.

**KEY WORDS:** rare earth ore; X-ray Fluorescence Spectrometry; matrix effect; artificial standard substances