

刘贵磊, 许春雪, 陈宗定, 等. 氟化氢铵快速分解 - 电感耦合等离子体质谱法测定含刚玉铝土矿中锂镓锆稀土等痕量元素 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 670 - 681.

LIU Gui-lei, XU Chun-xue, CHEN Zong-ding, et al. Determination of Lithium, Gallium, Zirconium, Rare Earth Elements and Other Trace Elements in Corundum-bearing Bauxite by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Rapid Decomposition of Ammonium Bifluoride [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 670 - 681.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202003120031】

氟化氢铵快速分解 - 电感耦合等离子体质谱法测定含刚玉铝土矿中锂镓锆稀土等痕量元素

刘贵磊, 许春雪, 陈宗定, 温宏利
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 铝土矿中常伴有锂、镓、锆、稀土等有用组分, 完全提取并准确测定其含量对于铝土矿资源综合评价和综合利用具有重要意义。然而铝土矿中常常含有少量刚玉, 常规的四酸、五酸和封闭压力酸溶法对其分解不完全, 导致测定结果偏低。本文采用氟化氢铵作熔剂, 高温下在旋盖 PFA 小瓶中分解样品, 通过在熔样过程中使用少量硫酸, 对不同熔矿温度、消解时间及试剂用量等因素详细考察, 确定了最佳熔矿条件 [200℃, 3h, 试样比 4:1 (称样量 50mg)], 建立了氟化氢铵分解 - 电感耦合等离子体质谱法测定含刚玉铝土矿中 37 种痕量元素的分析方法。本方法能快速、有效地分解含刚玉铝土矿, 经三种铝土矿国家标准物质 GBW07177、GBW07181 和 GBW07182 验证, 并与四酸、五酸和封闭压力酸溶法的测定结果对比, 三种标准物质中 Li、Ga、Sr、Zr、Pb 等 9 种元素的回收率分别在 95.0% ~ 115.0%、90.0% ~ 110.0% 和 90.0% ~ 110.0% 之间, 测定值与认定值相符。同时, 本方法实现了铝土矿 (Al_2O_3 含量在 42.97% ~ 90.36% 之间) 中 Al、Ti、P 等主量元素的精确分析, 进一步验证了其用来测定铝土矿中痕量元素的准确性。方法检出限为 0.002 ~ 0.43 $\mu\text{g/g}$, 与传统硝酸 - 氢氟酸密闭消解法的检出限 (0.000 ~ 0.48 $\mu\text{g/g}$) 基本相当, 精密度在 1.14% ~ 8.84% 之间, 能够满足铝土矿中痕量元素的分析要求。

关键词: 氟化氢铵; 快速分解; 电感耦合等离子体质谱法; 含刚玉铝土矿; 痕量元素

要点:

- (1) 以氟化氢铵为熔剂, 解决了四酸、五酸和封闭压力酸溶法对含刚玉铝土矿分解不完全的问题。
- (2) 确定了氟化氢铵分解含刚玉铝土矿的最佳温度、时间和试样比。
- (3) 本研究适用于铝土矿特别是高铝及含刚玉铝土矿的痕量元素分析。

中图分类号: P578.496; O657.63 **文献标识码:** A

铝土矿是生产金属铝的最佳原料, 同时其矿物中一般含有锂、镓、钒、铌、钽、钛、钪、稀土等有用组分^[1-2]。其中, 锂作为中国未来战略性新兴产业发展不可或缺的关键矿产, 铝土矿型锂是沉积型锂资源的重要而巨大的来源, 查明铝土矿中锂的赋存状态和分布规律有利于找矿预测和综合利用^[3-4]; 镓

的离子半径与铝相近, 常与铝共生, 铝土矿中镓含量通常在 0.001% ~ 0.01% 之间, 是提炼镓的主要来源之一^[5-6]; 钒、铌、钽、钛和钪等微量元素是良好的地球化学指示剂^[7-8], 可用来推测铝土矿的成矿环境; 稀土元素 (REE) 地球化学是研究铝土矿成矿机制的常用手段^[9-10]。因此, 准确测定铝土矿中痕量

收稿日期: 2020-03-12; 修回日期: 2020-04-08; 接受日期: 2020-05-13

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190323, DD20190475); 国家自然科学基金项目 (21601041)

作者简介: 刘贵磊, 博士, 助理研究员, 主要从事岩矿测试分析和标准化工作。E-mail: liuguilei2008@163.com。

元素的含量,对于铝土矿资源综合评价、研究矿床远景和综合利用具有重要意义。

铝土矿中痕量元素的常规分析方法多采用滴定法^[11]、分光光度法^[12]、原子吸收光谱法(AAS)^[13]、X射线荧光光谱法(XRF)^[14]和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[15]等。然而,滴定法和分光光度法测定周期长、过程复杂,AAS不能多元素同时分析,XRF和ICP-OES灵敏度较低,需进行预浓缩或离子交换分离。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于具有高灵敏度、低检出限以及多元素同时测定的优点,目前已发展为痕量元素分析的常用手段。完全消解是实现ICP-MS再现和精确分析铝土矿中痕量元素的先决条件^[16-17]。然而,我国的铝土矿资源以一水硬铝石([AlO(OH)])为主,且常常含有少量刚玉(Al₂O₃),属于比较难处理的样品^[18-20],完成对痕量元素如稀土元素和高场强元素(HFSE;Zr、Nb、Hf、Ta、Th和U等)的完全提取是非常困难的^[21-24]。目前,铝土矿样品的分解方法一般有混合酸溶解法和碱熔法^[11,25-26]。常用的四酸溶解法,单独氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠熔融法对含刚玉铝土矿分解不完全^[20,25];偏硼酸锂、硼砂-碳酸钠、过氧化钠或氢氧化钠-过氧化钠熔融法虽然可以解决此类铝土矿分解不完全的问题^[18-19,27],但由于受高含量的程序空白及高总盐含量(TDS)的影响^[28],较少应用于痕量元素分析。因此,探寻新的溶(熔)矿方法,实现含刚玉铝土矿中痕量元素的快速、准确分析是铝土矿化学分析的一项重要工作。

氟化铵/氟化氢铵是一种固态试剂,沸点高(260℃/239.5℃),相比于氢氟酸,具有更好的安全性及更高的分解温度。此外,超纯氟化铵/氟化氢铵可通过PFA辅助蒸发(sub-boiling)提纯或购买获得,用于ICP-MS测定时不会引入任何干扰组分。试剂本身也可通过加热分解而完全挥发,从而使最后提取液中的TDS含量较低。这些特点使氟化铵和氟化氢铵作为一种地质样品分解试剂引起了国内外学者的关注^[29-31]。1989年Ayranci^[32]以氟化铵和硫酸铵为熔剂,建立了一种快速的氧化锆分解方法。2008年Mariet等^[33]研究发现硝酸-双氧水-氟化铵与硝酸-氢氟酸-高氯酸对玄武岩和土壤具有相似的敞开酸溶消解能力。2010年Hu等^[34]利用氟化铵和硝酸,在封闭压力条件下实现了对镁铁质和长英矿物等火成岩的有效分解。2012年Zhang等^[35]以氟化氢铵为熔剂,在旋盖PFA瓶中实现了对火成岩及页岩等岩石高效、简单的分解和多元素

分析。2013年Hu等^[36]进一步在PFA瓶中系统研究了氟化铵对长英矿物GSP-2的分解能力,同时对一系列岩石矿物标准物质中的痕量元素进行了准确测定。通过在样品分解过程中引入氟化铵或氟化氢铵,不仅避免了高腐蚀性和毒性的氢氟酸的使用,而且提高了分解效率。然而,这些现象和结论大多是对硅酸盐矿物得到的,如何避免生成难溶性氟化物沉淀,进一步提高氟化铵/氟化氢铵的分解能力,实现对不同难溶矿物的有效分解,是这一领域亟待解决的问题。

最近,Zhang等^[37]研究发现,单纯使用氟化铵或氟化氢铵分解铝土矿样品,虽然可以实现除钠以外其他主量元素的准确测定,但会伴有沉淀和半透明凝胶生成,造成Zn、Sr、Y、Th和REE元素的丢失。通过在熔样过程中加入高氯酸,可以解决上述问题,并实现了痕量元素的准确测定。然而,该方法的分解温度较高(240℃),超出PFA小瓶稳定、持久的耐受温度(~230℃)^[35],且没有对最佳熔矿条件进行详细探索。此外,氟化氢铵和氟化铵具有相似的分解能力,且氟化氢铵熔点(124.6℃)低于氟化铵熔点(170℃),更易于提纯。基于此,本研究采用氟化氢铵作熔剂,通过在熔样过程中使用少量的硫酸,高温下在PFA小瓶(低压)中分解含刚玉铝土矿样品,对不同熔矿温度、消解时间及试剂用量等因素进行了详细考察,确定了最佳熔样条件,并与四酸、五酸和封闭压力酸溶法的测定结果对比,应用ICP-MS实现了含刚玉铝土矿中37种痕量元素的快速、准确分析。为铝土矿资源综合评价和综合利用提供了技术支撑。

1 实验部分

1.1 样品描述

据标准物质证书描述,国家一级标准物质GBW07177~GBW07182的候选物样品采自我国主要铝土矿产地山西和贵州,研制单位为国家地质实验测试中心。其中GBW07181和GBW07182经岩矿鉴定含有刚玉^[18]。

1.2 仪器及工作条件

NexION300D型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国PerkinElmer公司);Optima 8300型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国PerkinElmer公司)。

ICP-MS仪器工作条件:功率1500W,冷却气(Ar)流量18.0L/min,辅助气(Ar)流量1.2L/min,

雾化气(Ar)流量0.94L/min,采样锥(Ni)孔径1.0mm,截取锥(Ni)孔径0.9mm,超锥(Al)孔径1.0mm,采样深度12mm,测量方式为跳峰,扫描次数为20次,停留时间13ms。

ICP-OES仪器工作条件:射频功率1300W,冷却气流量15.0L/min,辅助气流量0.6L/min,进样速率1.5L/min,进样时间25s;垂直观测高度15mm;重复测量次数为3次。

DHG-9145A型电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司),EG20A型数显控温电热板(美国LabTech公司)。

1.3 主要试剂

优级纯氟化氢铵试剂($\geq 98.5\%$,美国Sigma-Alorich公司),分析纯氟化氢铵试剂($\geq 98\%$,国药集团化学试剂有限公司),BV-Ⅲ级盐酸(北京化学试剂研究所),BV-Ⅲ级硝酸、氢氟酸(美国Fisher Chemical公司),优级纯高氯酸(国药集团化学试剂有限公司),MOS级硫酸(无锡吴越化工有限公司),Milli-Q超纯水(电阻率大于 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.4 实验方法

方法一:硝酸-氢氟酸封闭压力酸溶。称取0.025g样品(精确至0.01mg)于聚四氟乙烯内罐中,加入1.5mL氢氟酸、0.5mL硝酸,加盖,装入封闭溶样器的外套中,于烘箱中 195°C 保温36h。冷却后开盖,取出聚四氟乙烯内罐于电热板上 165°C 蒸发至干。加入0.5mL硝酸蒸发至干,此步骤再重复一次。加入2.5mL 50%的硝酸,加盖,再次装入封闭溶样器的外套中,于烘箱中 150°C 保温5h,取出冷却,把溶液转移并以重量法用超纯水稀释至25g,摇匀,上机待测。

方法二:盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸(四酸)敞开酸溶。称取0.1000g样品(精确至0.1mg)于聚四氟乙烯坩埚中,加入3mL盐酸、2mL硝酸、3mL氢氟酸、1mL高氯酸,盖上坩埚盖,于电热板上 120°C 分解2h。洗净坩埚盖并取下,升温至 150°C 继续分解2h,然后升温至 180°C 蒸至高氯酸烟冒尽。用50%的盐酸冲洗坩埚壁,加热蒸发至干,此步骤再重复一次。取下冷却,加入5mL 50%的逆王水溶液,盖上坩埚盖,于电热板上 120°C 溶解盐类30min,取下冷却后,把溶液转移并以重量法用超纯水稀释至25g,摇匀备用。分取制备的溶液2.5mL,稀释至10mL体积,摇匀,上机待测。

方法三:盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸-硫酸(五酸)敞开酸溶。称取0.1000g样品(精确至

0.1mg)于聚四氟乙烯坩埚中,加入3mL盐酸、2mL硝酸、3mL氢氟酸、1mL高氯酸、0.5mL硫酸,盖上坩埚盖,于电热板上 120°C 分解2h。洗净坩埚盖并取下,升温至 150°C 继续分解2h,然后升温至 180°C 蒸至高氯酸烟冒尽。用50%的盐酸冲洗坩埚壁,加热蒸发至干,此步骤再重复一次。取下冷却,加入5mL 50%的逆王水溶液,盖上坩埚盖,于电热板上 120°C 溶解盐类30min,取下冷却后,把溶液转移并以重量法用超纯水稀释至25g,摇匀备用。分取制备的溶液2.5mL,稀释至10mL体积,摇匀,上机待测。

方法四:氟化氢铵分解。①准确称取50mg样品(粒径 $< 74\mu\text{m}$)和200mg氟化氢铵粉末于15mL旋盖PFA瓶中,加入几滴水湿润;②将瓶封盖,置于电烘箱中 200°C 下加热3h;③取出、冷却后,加入2.0mL硝酸和0.5mL硫酸,于电热板上缓慢升温, 180°C 下蒸发至近干;④不加硫酸,步骤③重复一次;⑤最后的熔融物用1.5mL硝酸和1.5mL超纯水提取,并于 120°C 下加热6h,得到澄清溶液;⑥最终的溶液被转移到50mL聚乙烯瓶中,并以重量法用超纯水稀释至50g。试剂空白溶液以上述同样的步骤制备。分别利用ICP-MS和ICP-OES对痕量元素和主量元素进行测定。

2 结果与讨论

2.1 氟化氢铵分解铝土矿最佳条件选择

2.1.1 熔矿温度的选择

温度是样品消解的关键因素之一。为了确定氟化氢铵分解铝土矿的最佳温度,本实验选择GBW07177(Al_2O_3 认定值71.06%)、GBW07178(Al_2O_3 认定值54.94%)和GBW07181(Al_2O_3 认定值90.36%)三种铝土矿国家标准物质,在不同温度下($170\sim 230^\circ\text{C}$)用200mg氟化氢铵分解50mg样品,并对其中具有认定值的11种次痕量元素(Li、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Pb)进行了测定,其中元素Li和Ga及相对难于提取的Sr和Zr的回收率如图1所示。元素Li和Ga在所有的分解条件下基本完全回收(回收率均在90%~110%之间),而Sr和Zr(GBW07177)则随着温度的不断升高,其回收率不断增加,直至 200°C 之后,也可实现完全回收。氟化氢铵的沸点约 239.5°C ,当消解温度高于其沸点时,氟化氢铵将从旋盖PFA小瓶中迅速挥发溢出,这将直接减弱它的消解能力^[36]。此外,旋盖PFA小瓶可以稳定、持久的耐受温度在 230°C 左右^[35]。因此,为了保证铝土矿样品的完全消解,同时考虑旋盖

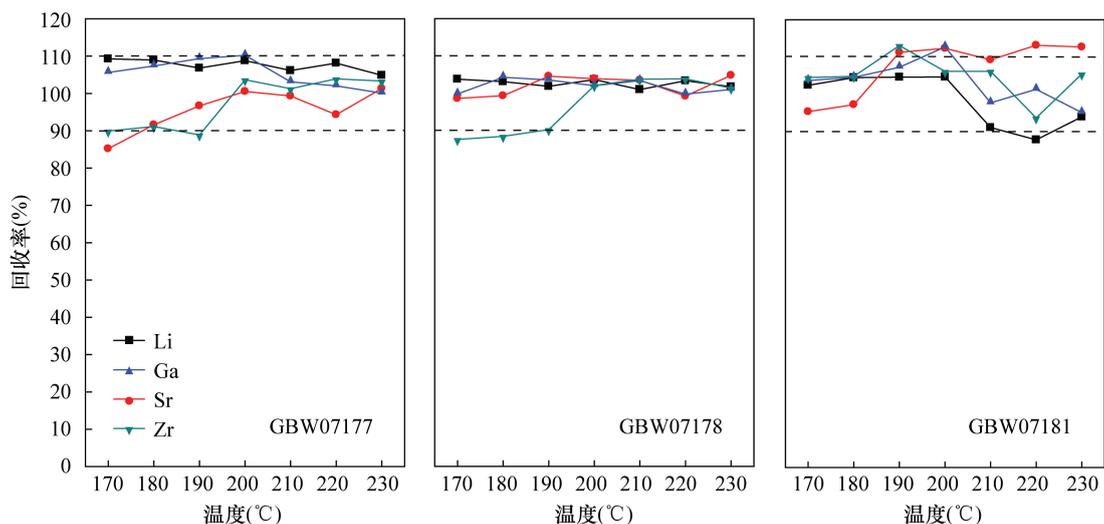


图 1 不同熔矿温度下铝土矿标准物质(GBW07177、GBW07178、GBW07181)中 Li、Ga、Sr、Zr 的回收率

Fig.1 Recovery of Li, Ga, Sr and Zr in bauxite standard materials (GBW07177, GBW07178, GBW07181) at different dissolution temperatures

PFA 小瓶的耐受温度,我们选择的最佳熔矿温度为 200°C。相较于 Zhang 等^[37]报道的高氯酸 - 氟化氢铵分解法的熔矿温度(240°C)低 40°C,且低于 PFA 小瓶可以稳定、持久操作的耐受温度。

2.1.2 消解时间的选择

时间也是决定样品消解效果的主要因素。为了确定氟化氢铵分解铝土矿的最佳时间,不同时间下(0.5 ~ 12 h)用 200mg 氟化氢铵分解 50mg GBW07177、GBW07178 和 GBW07181,并对其中具有认定值的 11 种次痕量元素进行了测定,其中元素 Li、Ga、Sr 和 Zr 的回收率如图 2 所示。元素 Li 在所有的分解条件下基本完全回收(回收率均在 90% ~

110% 之间),GBW07177 中元素 Sr、Zr 和 GBW07181 中 Sr 分解 3h 之后才可完全回收。因此,我们选择的最佳分解时间为 3h,这比传统的高压密闭酸溶法(1mL 硝酸 + 1mL 氢氟酸,190°C)快 6 倍^[17],比 Zhang 等^[37]报道的高氯酸 - 氟化氢铵分解法快 2h。此外,氟化氢铵分解法可以在旋盖 PFA 小瓶中进行,而不再使用高压密闭消解罐和氢氟酸,更加经济、安全。据文献[36]报道,氟化铵分解硅酸盐矿物的机理为 $\text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \uparrow$ 。氟化氢铵高温下可以发生分解($\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2\text{HF} + \text{NH}_3 \uparrow$),三氧化二铝和过量的氟化氢反应生成六氟合铝酸($\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{HF} \rightarrow 2\text{H}_6\text{AlF}_6$)。因此,

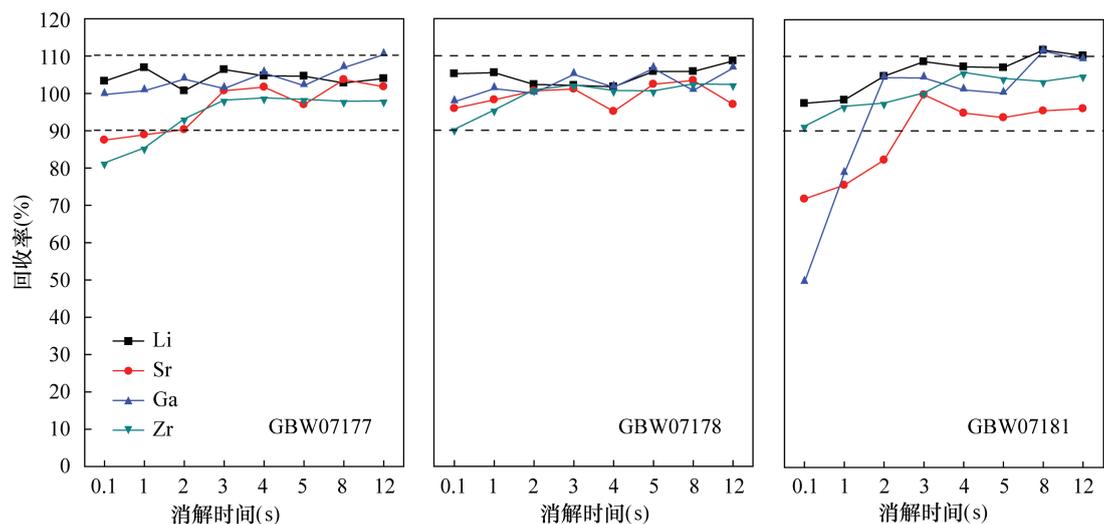


图 2 不同消解时间下铝土矿标准物质(GBW07177、GBW07178、GBW07181)中 Li、Ga、Sr、Zr 的回收率

Fig.2 Recovery of Li, Ga, Sr and Zr in bauxite standard materials (GBW07177, GBW07178, GBW07181) at different digestion time

我们推测,氟化氢铵分解铝土矿样品的机理是氟化氢铵与三氧化二铝反应转化成了六氟合铝酸氨($\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$)。

2.1.3 试样比的选择

图3为不同试样比条件下,50~800mg 氟化氢铵分解50~200mg GBW07177时11种元素的回收率。消解温度和时间分别为200℃和3h,最终的样品稀释因数均为1000倍。当样品用量为50mg时,氟化氢铵的用量至少为200mg时,才能实现11种元素的完全回收(回收率均在90%~110%之间),试样比达4:1之后,部分元素回收率变差,不能实现11种元素的完全回收。当样品用量为100mg和200mg时,无论试样比(8:1~1:4)为多少,均不能实现11种元素的完全回收。这可能是由于试剂用量低时(小于4:1),样品分解不完全,而在特定的熔样条件下(15mL旋盖PFA瓶中),试剂或样品用量高时,容易生成难溶性氟化物,从而使元素回收率出现较大偏差^[17-18,38]。因此,我们选择最佳的试样比为4:1(称样50mg)。

由上所述氟化氢铵分解铝土矿的最佳温度为200℃,时间为3h,试样比为4:1(称样量50mg)。

2.2 分析结果验证

2.2.1 不同溶(熔)矿方法对比

选用铝土矿国家标准物质GBW07177、GBW07181和GBW07182,这三种标准物质Al含量高,且GBW07181和GBW07182经查找相关文献和岩矿鉴定含有刚玉^[18]。采用硝酸-氢氟酸封闭压力酸溶(方法一)、四酸敞开放酸溶(方法二)和五酸敞开放

溶法(方法三)分解时,复溶提取后坩底均有残渣,而氟化氢铵分解(方法四)的熔融物经提取后,瓶底无残渣,四种溶(熔)矿方法下铝土矿中37种痕量元素的ICP-MS分析结果见表1。可以看出,前三种方法的测定结果较氟化氢铵分解法系统偏低,这主要是由于一水硬铝石 $[\text{AlO}(\text{OH})]$ 和刚玉(Al_2O_3)相的存在使得样品消解不完全造成的^[23-24]。此外,通过与认定值比对,其中Li、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr和Pb等9种元素,测定结果的回收率如图4所示。可以看出,前三种方法溶样时Cr、Ga、Pb等元素系统偏低,且测定值与认定值的偏差较大,GBW07177中的Ga元素回收率分别只有57.5%、27.5%和31.7%,GBW07181中的Cr元素回收率分别只有55.1%、15.1%和15.4%,GBW07182中的Pb元素回收率分别只有45.1%、71.5%和73.7%。而氟化氢铵熔样时的元素测定值无系统误差,三种标准物质中9种元素回收率分别均在95.0%~115.0%、90.0%~110.0%和90.0%~110.0%之间,说明氟化氢铵分解的熔矿方法能够完全溶解高铝及含少量刚玉的铝土矿,实现对其中痕量元素的准确测定。

2.2.2 主量元素分析结果验证

对于高铝和含刚玉相的铝土矿,实现 Al_2O_3 的完全分解是确保痕量元素准确分析的前提。为进一步验证氟化氢铵分解测定的铝土矿中痕量元素的准确性,对氟化氢铵分解的铝土矿GBW07177~GBW07182,在稀释因数为1000的情况下,利用ICP-OES对其主量元素进行了分析。其中Al、Ti和P为六种铝土矿标准物质中百分含量在几十到零点几

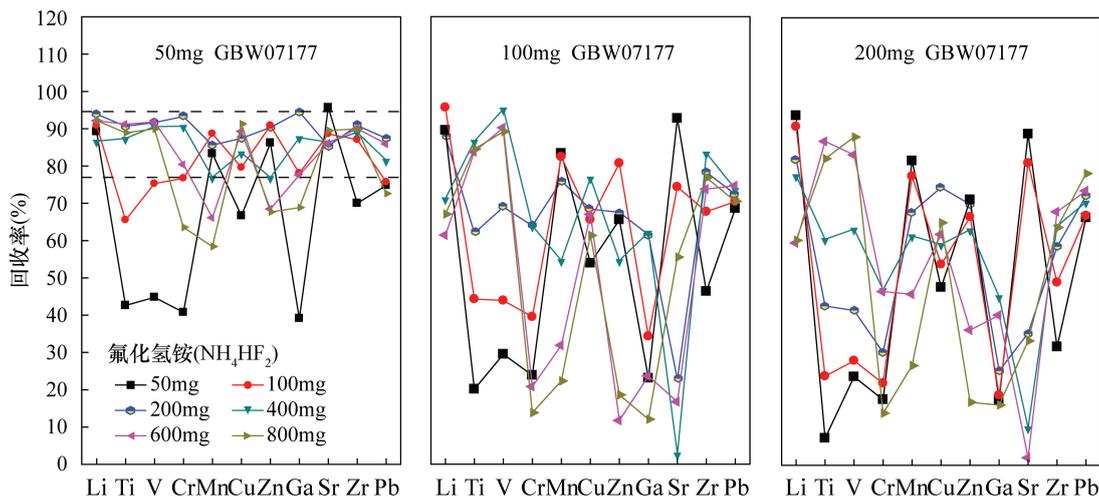


图3 氟化氢铵分解50~200mg 铝土矿标准物质(GBW07177)时11种元素的回收率

Fig.3 Recovery of 11 elements when 50-200mg of bauxite standard materials (GBW07177) decomposed by ammonium bifluoride

表 1 四种溶(熔)矿方法下铝土矿标准物质(GBW07177、GBW07181、GBW07182)中 37 种痕量元素的 ICP-MS 分析结果

Table 1 ICP-MS analytical results for determination of 37 trace elements in bauxite standard materials (GBW07177, GBW07181, GBW07182) by four sample dissolution (melting) methods

待测元素	认定值(μg/g)			方法一(μg/g)			方法二(μg/g)			方法三(μg/g)			方法四(μg/g)		
	GBW 07177	GBW 07181	GBW 07182	GBW 07177	GBW 07181	GBW 07182	GBW 07177	GBW 07181	GBW 07182	GBW 07177	GBW 07181	GBW 07182	GBW 07177	GBW 07181	GBW 07182
Li	80.6 ± 5.5	35.1 ± 4	147 ± 12	51.3	27.5	120	79.3	36.8	151	82.6	33.6	140	90.2	39.0	162
Be	/	/	/	7.20	5.43	5.18	3.78	3.81	3.71	4.25	3.33	3.60	8.86	6.83	5.52
Sc	/	/	/	6.82	4.05	5.85	50.3	45.2	44.8	51.5	42.1	42.3	62.5	48.7	46.6
V	198 ± 27	210 ± 26	216 ± 27	194	208	232	78.3	85.4	201	92.5	156	191	206	222	220
Cr	215 ± 7	267 ± 20	233 ± 17	113	147	124	75.5	40.3	75.8	86.2	41.0	74.9	231	264	223
Co	/	/	/	5.32	0.44	1.70	5.46	0.65	2.27	5.35	0.68	2.19	6.09	1.08	2.25
Ni	/	/	/	31.1	6.0	22.4	23.4	2.1	19.6	26.3	3.9	21.6	36.3	9.0	23.3
Cu	30.6 ± 3.3	19.5 ± 3.8	24.8 ± 2.4	33.9	19.0	22.8	26.0	9.8	21.6	28.1	16.6	20.0	31.8	17.6	22.7
Zn	24 ± 1.9	7.4 ± 1.2	17.7 ± 3.3	24.5	6.9	16.5	24.9	7.0	18.5	24.5	7.9	17.0	25.9	7.9	19.3
Ga	70 ± 8	82 ± 15	72 ± 11	40.2	35.6	31.2	19.2	21.3	30.5	22.2	20.1	30.5	72.3	87.0	69.9
Rb	/	/	/	7.27	1.70	6.27	7.31	1.64	6.24	7.26	1.60	6.14	7.94	1.86	6.02
Sr	691 ± 44	345 ± 12	292 ± 17	177	80	71	712	337	304	704	327	301	714	349	279
Y	/	/	/	20.5	15.0	14.2	85.5	62.2	61.4	88.5	61.7	63.3	90.0	56.4	60.4
Zr	886 ± 95	1160 ± 110	986 ± 84	838	1189	995	648	870	893	692	1056	927	914	1303	993
Nb	/	/	/	64.1	39.6	46.5	16.9	4.3	75.7	83.7	91.3	80.6	88.2	96.7	80.4
Cs	/	/	/	0.37	0.08	0.48	0.31	0.07	0.43	0.33	0.06	0.39	0.38	0.08	0.48
Ba	/	/	/	16.9	7.2	10.8	65.4	35.1	47.6	71.2	35.9	46.0	77.5	43.0	51.6
La	/	/	/	93.1	75.5	72.2	259	129	149	260	130	147	259	120	151
Ce	/	/	/	223	111	116	484	253	299	523	255	296	518	247	294
Pr	/	/	/	18.2	11.8	12.5	58.4	21.8	28.6	62.6	22.5	28.8	64.6	22.7	30.5
Nd	/	/	/	63.7	34.3	39.3	218	66	95	233	69.7	95.7	249	76.6	111
Sm	/	/	/	9.94	4.92	5.89	37.3	11.2	15.8	39.5	11.6	16.2	40.1	11.3	16.7
Eu	/	/	/	1.62	0.84	0.98	6.34	2.00	2.86	6.59	2.14	2.94	7.75	2.05	2.96
Gd	/	/	/	6.18	3.11	3.49	22.2	7.93	10.4	23.8	7.77	10.2	29.3	7.77	10.8
Tb	/	/	/	0.84	0.54	0.54	3.19	1.58	1.79	3.35	1.64	1.81	4.11	1.64	1.79
Dy	/	/	/	4.66	3.47	3.15	18.5	11.0	11.8	19.6	11.6	12.1	23.7	11.8	12.6
Ho	/	/	/	0.89	0.68	0.59	3.52	2.35	2.42	3.78	2.49	2.47	4.07	2.33	2.46
Er	/	/	/	2.46	1.85	1.68	9.71	7.15	7.16	10.6	7.45	7.52	12.3	7.45	7.54
Tm	/	/	/	0.37	0.28	0.26	1.51	1.13	1.14	1.61	1.22	1.21	1.88	1.21	1.23
Yb	/	/	/	2.64	1.75	1.65	10.7	8.12	8.10	11.4	8.59	8.41	13.1	8.61	8.45
Lu	/	/	/	0.38	0.25	0.25	1.54	1.23	1.21	1.66	1.28	1.30	1.84	1.26	1.31
Hf	/	/	/	25.3	35.7	29.9	20.4	28.1	28.3	22.9	36.1	30.9	29.5	42.9	32.6
Ta	/	/	/	2.22	0.67	2.01	0.79	0.33	3.30	6.99	6.88	7.19	8.18	9.78	7.68
Tl	/	/	/	0.06	0.01	0.03	0.06	0.01	0.04	0.06	0.01	0.04	0.07	0.01	0.03
Pb	116 ± 9	26.7 ± 5.7	35.7 ± 6.9	75.7	10.4	16.1	94.2	21.3	25.5	99.7	22.2	26.3	115	26.0	32.1
Th	/	/	/	64.9	66.4	48.8	92.4	99.2	85.5	99.9	101	90.0	109	99.5	88.9
U	/	/	/	37.5	35.8	30.0	32.9	32.4	27.9	35.4	34.3	29.6	37.0	34.3	26.9

注:“/”表示该标准物质没有提供此元素的定值。

的代表性组分,且 Al 和 Ti 作为铝土矿基本分析项目相对难以分解。因此,实验对不同温度下(200℃、210℃、220℃、230℃)三种元素的回收率进行了验证,结果如图 5 所示。可以看出,在所有的温度条件下,六种铝土矿标准物质中 Al、Ti 和 P 的元素回收率分别在 90% ~ 110%、90% ~ 110% 和 85% ~ 105% 之间,说明对于 Al₂O₃ 含量高达 90.36% (GBW07181)且含有少量刚玉的铝土矿,氟化氢铵

分解法均可实现其完全分解,再次验证了此方法用来测定含刚玉铝土矿中痕量元素的准确性。

2.3 分析方法评价

2.3.1 方法检出限

根据上述 2.1 节选择的氟化氢铵分解最佳条件,分别制备 12 份优级纯和分析纯氟化氢铵分解全过程空白,测定后计算 37 种痕量元素的平均含量,以 3 倍标准偏差同时考虑 1000 倍稀释因子所对应

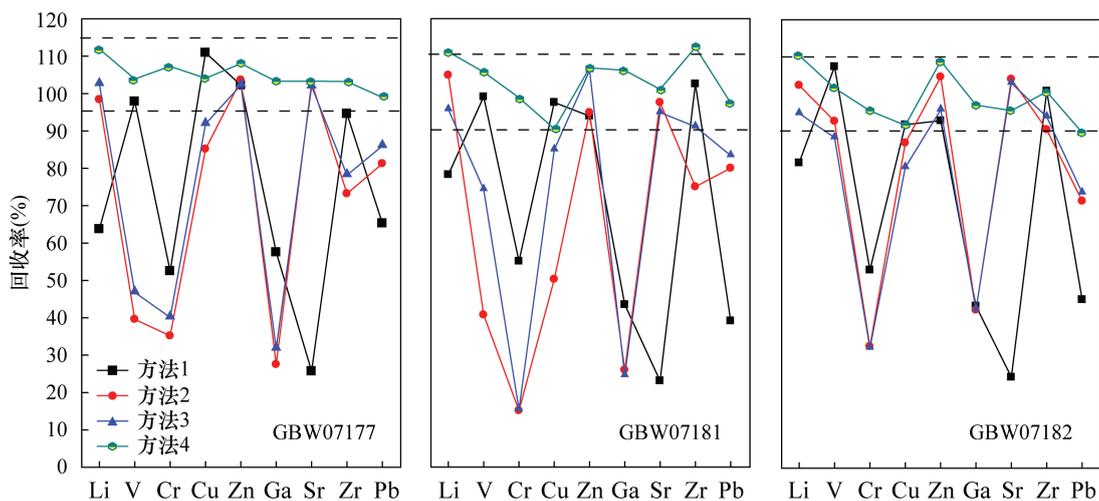


图4 不同熔矿方法下铝土矿标准物质(GBW07177、GBW07181、GBW07182)中9种元素的回收率

Fig. 4 Recovery of 9 elements in bauxite standard materials (GBW07177, GBW07181, GBW07182) under different dissolution methods

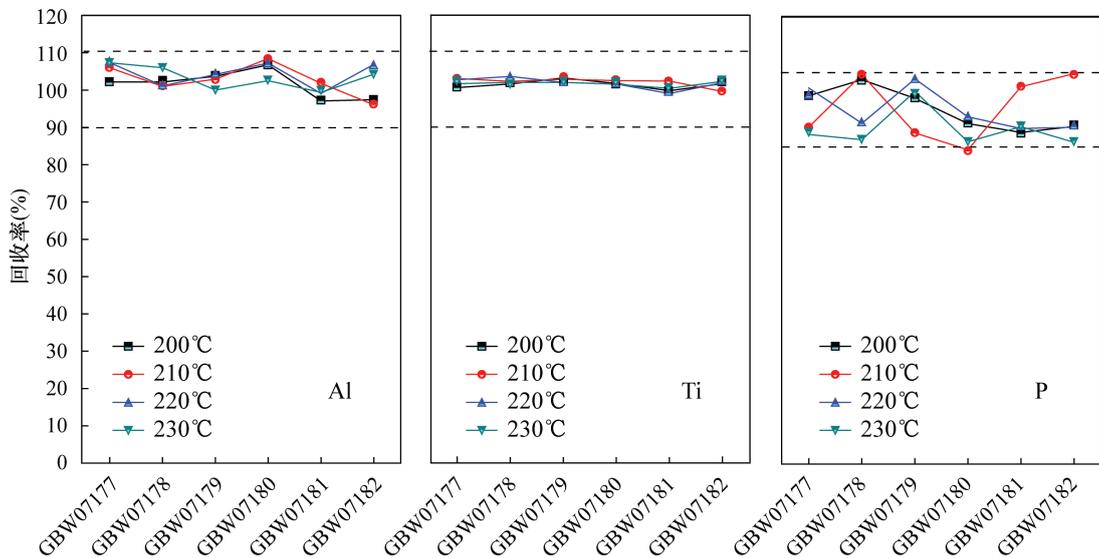


图5 氟化氢铵分解铝土矿标准物质(GBW07177 ~ GBW07182)中Al、Ti、P的回收率

Fig. 5 Recovery of Al, Ti and P in bauxite standard materials (GBW07177 – GBW07182) decomposed by ammonium bifluoride

的浓度为方法检出限 (LOD), 具体结果以及文献报道传统硝酸-氢氟酸密闭消解法的过程空白和检出限见表2。

从表2可以看出,除Cr和Ni外,分析纯氟化氢铵分解法的过程空白为0.002~0.60ng/g, 检出限为0.001~0.49μg/g, 与传统的硝酸-氢氟酸密闭消解法基本相当(过程空白0.000~0.27ng/g, 检出限0.001~0.48μg/g), 能满足地质样品中大部分痕量元素分析需求。但是,其中Sc、Cr、Ni、Ba和Pb的过程空白分别为0.30、4.62、11.73、0.32和0.31ng/g, 比传统硝酸-氢氟酸密闭消解法高约10~

320倍, 不适用于超痕量Sc、Cr、Ni、Ba和Pb的测定。优级纯氟化氢铵分解法Sc、Cr、Ni、Ba和Pb的过程空白明显减小, 但Cu的过程空白为1.48ng/g, 比传统硝酸-氢氟酸密闭消解法高约45倍, 不适用于超痕量Cu的测定。37种痕量元素的检出限在0.002~0.43μg/g之间, 除Cu、Ba和Pb外, 其他各元素的检出限与传统硝酸-氢氟酸密闭消解法基本相当。

此外, 据文献[34]报道, 商业的氟化氢铵中含有较高含量的Cr和Ni, 需按照Zhang等^[35]采用的PFA辅助蒸发装置对氟化氢铵进行提纯。纯化后高

表 2 氟化氢铵分解和传统硝酸-氢氟酸密闭消解法的过程空白和检出限

Table 2 Process blanks and detection limits for NH_4HF_2 decomposition and conventional $\text{HF}-\text{HNO}_3$ closed digestion

待测元素	分析质量 (丰度,%)	过程空白 (ng/g, n=12)			检出限 ($\mu\text{g/g}$)		
		1mL 氢氟酸		分析纯	1mL 氢氟酸-分析纯		优级纯
		1mL 硝酸 ^①	氟化氢铵	氟化氢铵	1mL 硝酸 ^①	氟化氢铵	氟化氢铵
Li	7(92.50)	0.017	0.070	0.034	0.031	0.078	0.062
Be	9(100.00)	0.000	0.002	0.003	0.004	0.008	0.010
Sc	45(100.00)	0.029	0.299	0.049	0.030	0.152	0.066
V	51(99.75)	0.229	0.018	0.019	0.231	0.016	0.013
Cr	52(83.79)	0.230	4.62	0.906	0.144	2.00	0.426
Co	59(100.00)	0.078	0.316	0.010	0.018	0.133	0.007
Ni	60(26.10)	0.036	11.73	0.222	0.072	4.87	0.079
Cu	63(69.17)	0.033	0.152	1.48	0.043	0.038	0.234
Zn	66(27.90)	0.267	0.601	0.800	0.481	0.494	0.322
Ga	71(39.90)	0.003	0.002	0.000	0.008	0.017	0.009
Rb	85(72.17)	0.007	0.028	0.022	0.013	0.019	0.023
Sr	88(82.58)	0.026	0.010	0.011	0.033	0.098	0.013
Y	89(100.00)	0.001	0.010	0.007	0.004	0.029	0.015
Zr	90(51.45)	0.088	0.074	0.069	0.100	0.234	0.072
Nb	93(100.00)	0.001	0.097	0.051	0.004	0.082	0.052
Cs	133(100.00)	0.002	0.002	0.003	0.004	0.007	0.008
Ba	138(71.70)	0.023	0.317	0.193	0.059	0.488	0.390
La	139(99.91)	0.004	0.015	0.014	0.013	0.022	0.029
Ce	140(88.48)	0.007	0.026	0.016	0.023	0.048	0.015
Pr	141(100.00)	0.001	0.003	0.003	0.005	0.006	0.005
Nd	142(27.12)	0.004	0.012	0.007	0.026	0.020	0.009
Sm	152(26.70)	0.002	0.003	0.003	0.010	0.005	0.009
Eu	153(52.20)	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.008
Gd	158(24.84)	0.001	0.003	0.003	0.006	0.007	0.012
Tb	159(100.00)	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.004
Dy	164(28.20)	0.001	0.002	0.002	0.006	0.009	0.005
Ho	165(100.00)	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003
Er	166(33.60)	0.001	0.001	0.001	0.006	0.005	0.004
Tm	169(100.00)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
Yb	174(31.80)	0.001	0.001	0.001	0.008	0.006	0.003
Lu	175(97.41)	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
Hf	180(35.10)	0.003	0.003	0.004	0.007	0.013	0.010
Ta	181(99.99)	0.010	0.007	0.010	0.033	0.014	0.028
Tl	205(70.48)	0.001	0.001	0.002	0.006	0.002	0.005
Pb	208(52.40)	0.016	0.311	0.151	0.013	0.463	0.374
Th	232(100.00)	0.001	0.010	0.005	0.004	0.041	0.009
U	238(99.27)	0.000	0.002	0.002	0.001	0.010	0.003

注: ① 数据来源于文献[39]报道的传统硝酸-氢氟酸密闭消解法过程空白和检出限。

氯酸-氟化氢铵分解法 37 种痕量元素的过程空白为 0.001 ~ 0.42 ng/g, 检出限为 0.002 ~ 0.32 $\mu\text{g/g}$ 。除 Co、Ba 和 Pb 的微小差异外, 本方法优级纯氟化氢铵的检出限与纯化后高氯酸-氟化氢铵分解法相当。镁加入法^[37]分析大多数元素的过程空白和检出限分别为 0.001 ~ 0.32 ng/g 和 0.002 ~ 0.27 $\mu\text{g/g}$, 对于地质样品中这些痕量元素的测定是可以接受的。但其中 V、Cr、Ni、Zn 的检出限分别高达 1.905、6.290、0.999 和 3.853 $\mu\text{g/g}$, 比本方法高出约 11 ~

145 倍, 本方法 Pb 的检出限比镁加入法高约 8 倍。除此之外, 两种方法的检出限也基本一致, 能满足绝大部分痕量元素分析的需求。

2.3.2 方法精密度

按照上述 2.1 节选择的氟化氢铵分解最佳条件, 独立分解 12 份铝土矿标准样品 GBW07177, 并应用 ICP-MS 测定 37 种痕量元素的含量, 分别计算各元素的相对标准偏差(RSD)。从表 3 数据可以看出 37 种元素测定结果的 RSD 在 1.14% ~ 8.90% 之间, 尤其是对于含量大于 10.0 $\mu\text{g/g}$ 的元素, 除 Gd、Dy 和 Er 外, RSD 均小于 5.0%。与文献[37]报道的高氯酸-氟化氢铵分解 ICP-MS 法测定 GBW07177 中痕量元素的 RSD 基本相当(除 Tl 元素外, RSD 为 0.8% ~ 5.8%), 其中 Be、V、Co、Ni、Cu 等 13 种元素的 RSD 稍低, 其他元素则相对稍高。同时与镁加入法^[37]的 RSD 也基本一致(除 Tl 元素外, RSD 为 1.8% ~ 6.8%), 其中 Li、Be、V、Co、Ni 等 17 种元素的 RSD 稍低, 其他元素相对稍高。

需要指出的是, 本方法的 RSD 为 12 份 GBW07177 独立测定结果计算得到的, 而文献[37]中则为 6 份测定结果的值。本方法 Cu 元素的测定值与认定值相符, 高氯酸-氟化氢铵分解法和镁加入法^[37]则比认定值分别低约 35% 和 40%。此外, 本方法大部分重稀土元素(Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的分析结果比文献中两种方法的结果高约 10% ~ 20%。本方法 RSD 均小于 10%, 能够满足铝土矿中痕量元素分析的要求。

3 结论

本文采用超纯、高沸点的氟化氢铵作熔剂, 通过在熔样过程中使用少量硫酸, 高温下在 PFA 小瓶中分解样品, 确定了最佳熔矿温度、消解时间及试剂用量, 解决了常规四酸、五酸和封闭压力酸溶法对含刚玉铝土矿分解不完全的问题, 建立了氟化氢铵快速分解 ICP-MS 测定含刚玉铝土矿中铷、镓、铟、钪等痕量元素的分析方法。

本方法分解样品完全, 较高氯酸-氟化铵/氟化氢铵分解法的熔矿温度低, 消解时间较短、效率更高, 能够快速、准确地测定高铝及含刚玉铝土矿中的痕量元素。需要说明的是, 商业分析纯氟化氢铵中 Sc、Cr、Ni、Ba 和 Pb, 以及优级纯氟化氢铵中 Cu 的含量相对较高, 当样品中这些元素的含量极低时, 无法利用本方法准确测定。利用 PFA 辅助蒸发装置对氟化氢铵提纯后来消解样品, 可以解决此类问题, 实

表3 氟化氢铵分解方法的精密度

Table 3 Method precision test for NH_4HF_2 decomposition

待测元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	待测元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	待测元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
Li	86.5	3.34	3.86	Zr	914	24.0	2.35	Dy	23.7	1.60	8.10
Be	8.81	0.12	1.39	Nb	95.2	2.41	2.10	Ho	4.10	0.29	7.05
Sc	62.5	1.57	3.31	Cs	0.36	0.03	7.22	Er	12.2	0.92	7.54
V	221	4.25	1.92	Ba	74.6	2.50	3.35	Tm	1.62	0.12	7.43
Cr	243	7.54	3.10	La	253	5.39	2.13	Yb	13.3	0.56	4.97
Co	6.00	0.19	3.21	Ce	513	5.84	1.14	Lu	1.83	0.12	6.70
Ni	36.2	0.76	2.10	Pr	61.2	1.33	2.18	Hf	28.3	0.85	3.51
Cu	31.4	0.81	2.58	Nd	234	4.66	1.99	Ta	7.96	0.26	3.58
Zn	26.8	2.53	3.30	Sm	37.4	1.17	3.14	Tl	0.064	0.004	6.32
Ga	85.3	2.45	2.88	Eu	7.48	0.58	8.90	Pb	118	3.25	2.74
Rb	7.94	0.52	8.61	Gd	29.2	1.85	5.56	Th	103	3.40	3.31
Sr	693	31.9	4.60	Tb	4.21	0.28	6.76	U	37.4	1.62	4.34
Y	90.4	2.91	3.61								

现对含刚玉铝土矿样品中上述痕量元素的准确分析。此外,本方法(或经过改进后)为其他一些难熔矿物(如铬铁矿、锡石、锶矿石等)痕量元素分析提供了思路,今后可进一步拓展在此方面的应用。

4 参考文献

- [1] 龙克树,付勇,龙珍,等. 全球铝土矿中稀土和钪的资源潜力分析[J]. 地质学报,2019,93(6):1279-1295.
Long K S, Fu Y, Long Z, et al. Resource potential analysis of REE and Sc in global bauxite [J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1279-1295.
- [2] 卢业友,杨芬. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝土矿中锂和镓[J]. 冶金分析, 2017, 37(3): 70-73.
Lu Y Y, Yang F. Determination of lithium and gallium in bauxite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 70-73.
- [3] 钟海仁,孙艳,杨岳清,等. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力[J]. 矿床地质,2019,38(4):898-916.
Zhong H R, Sun Y, Yang Y Q, et al. Bauxite (aluminum) - type lithium resources and analysis of its development and utilization potential [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 898-916.
- [4] 严爽,黄康俊,付勇,等. 铝土矿中锂同位素分离提纯方法的建立[J]. 岩矿测试,2020,39(1):41-52.
Yan S, Huang K J, Fu Y, et al. The establishment of methods for separating and purifying lithium isotopes in bauxite [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 41-52.
- [5] 金中国,周家喜,黄智龙,等. 黔北务一正一道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钪分布规律[J]. 中国地质,2015,42(6):1910-1918.
Jin Z G, Zhou J X, Huang Z L, et al. The distribution of associated elements Li, Sc and Ga in the typical bauxite deposits over the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen bauxite ore district, northern Guizhou Province [J]. Geology in China, 2015, 42(6): 1910-1918.
- [6] Lu F H, Xiao T F, Lin J, et al. Resources and extraction of Gallium; A review [J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 105-115.
- [7] 王登红,王瑞江,李建康,等. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J]. 中国地质,2013,40(2):361-370.
Wang D H, Wang R J, Li J K, et al. The progress in the strategic research survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources [J]. Geology in China, 2013, 40(2): 361-370.
- [8] Putzolu F, Papa A P, Mondillo N, et al. Geochemical characterization of bauxite deposits from the Abruzzi mining district (Italy) [J]. Minerals, 2018, 8(7): 298.
- [9] Khosravi M, Abedini A, Alipour S, et al. The Darzi—Vali bauxite deposit, West - Azarbaijan Province, Iran; Critical metals distribution and parental affinities [J]. Journal of African Earth Sciences, 2017, 129: 960-972.
- [10] Torró L, Proenza J A, Aiglsperger T, et al. Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic [J]. Ore Geology Reviews, 2017, 89: 114-131.
- [11] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:255-256.
The editorial committee of *Rock and Mineral Analysis*.

- Rock and mineral analysis (The fourth edition; Volume III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 255-256.
- [12] 胡宝珍, 罗丹明 B 萃取光度法测定铝土矿中镓的质量保证[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 95-96.
Hu B Z. Quality assurance of determination of gallium in bauxite by Rhodamine B extraction photometry [J]. Metallurgical Analysis, 2005, 25(2): 95-96.
- [13] 朱鲜红, 李德生, 张晶华, 等. 乙酸丁酯萃取火焰原子吸收光谱法测定铝土矿中微量镓[J]. 冶金分析, 2004, 24(6): 63-65.
Zhu X H, Li D S, Zhang J H, et al. Determination of micro gallium in bauxite by butyl acetate extraction and flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2004, 24(6): 63-65.
- [14] Calagari A A, Abedini A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, west Azarbaijan, Iran [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 94: 1-18.
- [15] Peh Z, Galović E K. Geochemistry of Istrian Lower Palaeogene bauxites—Is it relevant to the extent of subaerial exposure during Cretaceous times? [J]. Ore Geology Reviews, 2014, 63: 296-306.
- [16] Cotta A J B, Enzweiler J. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 36(1): 27-50.
- [17] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. Reassessment of HF/HNO₃ decomposition capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012, 36(3): 271-278.
- [18] 王琰, 孙洛新, 张帆, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 719-723.
Wang Y, Sun L X, Zhang F, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in bauxite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 719-723.
- [19] 孙红宾, 刘贵磊, 赵怀颖, 等. 偏硼酸锂熔融-ICP-AES法测定含刚玉铝土矿中主成分[J]. 分析试验室, 2017, 36(12): 1429-1434.
Sun H B, Liu G L, Zhao H Y, et al. Determination of main components in corundum-bearing bauxite by ICP-AES with lithium metaborate fusion method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(12): 1429-1434.
- [20] 杨小丽, 李小丹, 邹棣华. 溶样方法对电感耦合等离子体质谱法测定铝土矿中稀土元素的影响[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 56-62.
Yang X L, Li X D, Zou D H. Influence of sample dissolution method on determination of rare earth elements in bauxite by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(7): 56-62.
- [21] da Costa M L, da Silva Cruz G, de Almeida H D F, et al. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the Lower Amazon Basin: Evidence of genetic relationship [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 146: 58-74.
- [22] Monsels D A, van Bergen M J. Bauxite formation on Proterozoic bedrock of Suriname [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 180: 71-90.
- [23] Mongelli G, Boni M, Buccione R, et al. Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities [J]. Ore Geology Reviews, 2014, 63: 9-21.
- [24] Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: Implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity [J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 755-783.
- [25] 杨载明. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿样品中镓三种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 315-317.
Yang Z M. The comparison of three sample pretreatment methods in determination of gallium in bauxite ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(3): 315-317.
- [26] 高志军, 陈静, 陈浩风, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅酸盐和铝土矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 73-78.
Gao Z J, Chen J, Chen H F, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluorescence [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 73-78.
- [27] 胡璇, 石磊, 张炜华. 碱熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定高硫铝土矿中的硫[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 124-129.
Hu X, Shi L, Zhang W H. Determination of sulfur in high-sulfur bauxite by alkali fusion-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 124-129.
- [28] Awaji S, Nakamura K, Nozaki T, et al. A simple method for precise determination of 23 trace elements in granitic

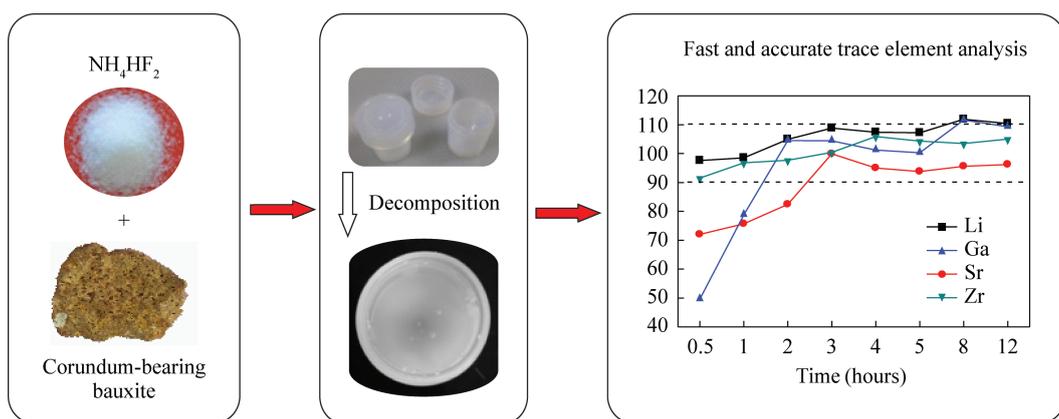
- rocks by ICP – MS after lithium tetraborate fusion [J]. Resource Geology, 2006, 56(4): 471 – 478.
- [29] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. Quantitative analysis of major and trace elements in NH_4HF_2 – modified silicate rock powders by laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 983(29): 149 – 159.
- [30] Zhang W, Hu Z C. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2019, 160: 105690.
- [31] Magaldi T T, Navarro M S, Enzweiler J. Assessment of dissolution of silicate rock reference materials with ammonium bifluoride and nitric acid in a microwave oven [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2019, 43(1): 189 – 208.
- [32] Ayranci B. A rapid decomposition method for analyzing zirconia [J]. Mineral Research and Exploration Bulletin, 1989, 109: 75 – 79.
- [33] Mariet C, Belhadj O, Leroy S, et al. Relevance of NH_4F in acid digestion before ICP – MS analysis [J]. Talanta, 2008, 77(2): 445 – 450.
- [34] Hu Z C, Gao S, Liu Y S, et al. NH_4F assisted high pressure digestion of geological samples for multi – element analysis by ICP – MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(3): 408 – 413.
- [35] Zhang W, Hu Z C, Liu Y S, et al. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in screw – top teflon vials: A new development in open – vessel digestion [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(23): 10686 – 10693.
- [36] Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, et al. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH_4F) in open vessels at an elevated digestion temperature [J]. Chemical Geology, 2013, 355: 144 – 152.
- [37] Zhang W, Qi L, Hu Z C, et al. An investigation of digestion methods for trace elements in bauxite and their determination in ten bauxite reference materials using inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(2): 195 – 216.
- [38] Yokoyama T, Makishima A, Nakamura E. Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion [J]. Chemical Geology, 1999, 157: 175 – 187.
- [39] Hu Z C, Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update [J]. Chemical Geology, 2008, 253(3 – 4): 205 – 221.

Determination of Lithium, Gallium, Zirconium, Rare Earth Elements and Other Trace Elements in Corundum – bearing Bauxite by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry with Rapid Decomposition of Ammonium Bifluoride

LIU Gui – lei, XU Chun – xue, CHEN Zong – ding, WEN Hong – li
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) NH_4HF_2 was used as a flux, which solved the problem of incomplete decomposition of corundum – containing bauxite by four – acid, five – acid and closure pressure acid dissolution methods.
- (2) The optimum temperature, time and reagent dosage of NH_4HF_2 to decompose corundum – bearing bauxite were determined.
- (3) The study was applicable to trace element analysis of bauxite, especially high – alumina and corundum – bearing bauxite.



ABSTRACT

BACKGROUND: Bauxite is often accompanied by useful components such as lithium, gallium, zirconium, and rare earth metals. Complete extraction and accurate determination of the content of these components are of great significance for the comprehensive evaluation and comprehensive utilization of bauxite resources. However, bauxite often contains a small amount of corundum, which is not completely decomposed by the conventional four - acid, five - acid and closure pressure acid dissolution methods, resulting in lower measurement results.

OBJECTIVES: To explore the new decomposition method to achieve rapid and accurate analysis of trace elements in corundum - bearing bauxite.

METHODS: A digestion technique using the solid compound ammonium bifluoride in a screw - capped PFA vial at high temperature has been developed for trace elements analysis of corundum - bearing bauxite by using a small amount of sulfuric acid during the fusion process. The factors such as different melting temperature, digestion time and reagent dosage were investigated in detail, the optimal smelting conditions (200°C, 3h, sample ratio 4 : 1) were confirmed. An analytical method for determination of 37 trace elements in corundum - bearing bauxite by inductively coupled plasma - mass spectrometry with rapid decomposition of ammonium bifluoride was established.

RESULTS: This method can be used to quickly and effectively decompose corundum - bearing bauxite, which has been verified by three national bauxite standard materials GBW07177, GBW07181 and GBW07182. The proposed method was also compared with the results of the four - acid, five - acid and closure pressure acid dissolution methods. The recoveries of nine elements such as Li, Ga, Sr, Zr and Pb in the three standard materials were from 95.0% to 115.0%, 90.0% to 110.0%, and 90.0% to 110.0%, respectively. The analytical result was in agreement with the certified values. The detection limits of the method were from 0.002 to 0.43 μg/g, which was closely equivalent to the detection limits (0.000 - 0.48 μg/g) of the traditional nitric acid - hydrofluoric acid closure digestion method. The precisions were from 1.14% to 8.84%, which qualified it to meet the analytical requirements of trace elements in bauxite.

CONCLUSIONS: This method can be used to achieve accurate analysis of major elements such as Al, Ti, and P in bauxite (Al_2O_3 content between 42.97% and 90.36%), which further verifies the accuracy of this method for the determination of trace elements in bauxite.

KEY WORDS: ammonium bifluoride; rapid decomposition; inductively coupled plasma - mass spectrometry; corundum - bearing bauxite; trace elements