

常学东, 杜晶, 孙文明, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定铍矿石中的铍和锡[J]. 岩矿测试, 2024, 43(5): 783–792. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403310073](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403310073).

CHANG Xuedong, DU Jing, SUN Wenming, et al. Determination of Beryllium and Tin in Beryllium Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Alkali Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(5): 783–792. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403310073](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403310073).

碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定铍矿石中的铍和锡

常学东, 杜晶*, 孙文明, 徐国强, 阿米娜·胡吉, 董瑞瑞
(中国地质调查局乌鲁木齐自然资源综合调查中心, 新疆 乌鲁木齐 830057)

摘要: 稀有金属矿物组成复杂, 且矿物成分多样化, 现有质谱方法对铍的测定以地质样品中或矿石样品中的低含量铍分析为主, 也很少应用于分析铍矿石中伴生的难溶锡元素。本文以新疆大红柳滩高品位铍矿石并伴生较高含量锡元素的样品为研究对象, 建立了铍矿石中难溶元素铍和锡同时测定的方法。利用高温熔融态过氧化钠强的复分解能力, 将矿物中的坚固晶格破坏, 使目标物转换为易溶盐被提取, 通过 10 倍稀释降低样品基体盐分含量, 保证长期测量的稳定性 RSD 低于 5%, 并对校准曲线进行基体匹配, 以电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定, 铍和锡在 5~2000 ng/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 检出限为铍 0.20 μg/g、锡 0.17 μg/g; 测量精密度高 (RSD ≤ 5%), 测量上限为氧化铍 5.6%, 锡 2%。本文方法线性范围宽, 适合各种高品位铍矿石中铍和锡的分析。将建立的方法应用于分析新疆大红柳滩高品位铍矿等多金属稀有金属矿, 氧化铍含量达到 0.85%、锡含量达到 0.078% 的样品测量精密度良好; 还适用于分析铍矿石中其他稀有元素锂铷铯铌钽和稀土元素。

关键词: 碱熔; 铍矿石; 铍; 锡; 电感耦合等离子体质谱法

要点:

- (1) 基于高温条件下过氧化钠强分解能力, 实现了两种难溶元素铍和锡的同时提取。
- (2) 本方法线性范围宽, 应用范围广, 解决了矿石分析方法中只分析高含量铍或锡的难题。
- (3) 通过扩展应用研究, 本方法可同时准确测定稀有金属矿中的铍锡锂铷铯铌钽和稀土等元素。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

铍是高新技术产业发展的保障性资源和战略性资源之一, 世界主要大国都将铍作为战略储备矿种^[1]。地壳中铍含量约 $4 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$, 属于稀有金属, 产量较低, 铍资源日益凸显的重要性与地球上储量的稀缺性导致其越来越向少数国家集中, 世界铍资源供应风险加大^[2-4]。中国铍矿多是综合性矿床, 其储量以共伴生为主, 如锂铷铯铌钽稀土和锡等, 对综合性矿床的综合利用具有巨大的经济价值^[5-6]。针对综合性铍矿, 开发多元素同时测定的

方法可以显著降低分析成本, 提高分析效率。

电感耦合等离子体质谱和发射光谱法 (ICP-MS/OES) 实现了多元素同时测定^[7-8], 由于稀有金属的多金属伴生特性和物理化学性质差异过大, 提取方法就成为制约多元素同时检测准确度和分析效率的关键。密闭酸溶法对铍矿石等稀有金属矿中的锂铷铯铌钽和稀土元素以及微量铍和锡等具有良好的提取效果, 但对于高含量铍和锡不佳^[9-12]。铍在矿物中的主要赋存方式为绿柱石等形式^[13], 晶格

收稿日期: 2024-03-31; 修回日期: 2024-07-10; 接受日期: 2024-07-17

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“战略性矿产勘查岩矿测试技术支撑(乌鲁木齐中心)”(DD20243023), “康西瓦一带稀有金属矿重点调查区调查评价”(DD20242747)

第一作者: 常学东, 高级工程师, 主要从事地球化学样品分析测试方法研究。E-mail: 155054377@qq.com。

通信作者: 杜晶, 高级工程师, 主要从事地球化学样品分析测试方法研究。E-mail: 584409782@qq.com。

坚固,酸溶难以破坏^[6],单质含量高于 50μg/g 的铍采用酸溶处理就会出现测定结果偏低现象,含量越高偏低越严重^[14];锡在铍矿石中赋存方式主要为锡石^[13],本质是不溶于酸尤其是硝酸,这主要是因为硝酸会将锡氧化为 SnO₂ 再次沉淀而导致测定结果偏低^[15]。当前对铍和锡等稀有金属的提取方法多为高温熔融法,提取熔剂有偏硼酸锂^[16]、氢氧化钾^[17]、氢氧化钠^[18-19]、过氧化钠^[20-24]或混合熔剂^[25-27]。以上方法多是提取测定其中一种元素或多种元素,但没有一种方法可以同时覆盖铍矿石中伴生的铍和锡两种难提取元素。针对铍矿石等稀有金属矿,有必要建立一种铍和锡同时快速准确测定的方法,为野外探矿活动及时提供数据支撑。

高温状态下的过氧化钠有超强的分解能力^[28],可以分解酸溶难以分解的稀有金属元素。李振等^[27]和雷占昌等^[20]分别用过氧化钠碱熔法提取稀有金属矿中的铍以及锡矿石中的锡,测定结果符合质量控制要求。根据已报道文献,本文以过氧化钠为熔剂,通过高温熔融分解,沸水提取,盐酸酸化,并通过稀释降低盐分含量而满足 ICP-MS 测定要求,同时又利用 ICP-MS 高灵敏度和可通过内标校正的特性,达到高倍稀释也能同时准确测定铍和锡元素的效果;通过扩展应用实验,本文方法可同时测定其他稀有金属元素,如锂铷铯铌钽和稀土元素。

1 实验部分

1.1 样品采集与加工

铍矿石样品采集 5 份(编号:铍矿石样品 1~5),均来自新疆和田大红柳滩 509 道班西一带多金属矿区。大红柳滩矿区以锂铍矿为主,并伴生有铷、铯、铌、钽、锡等矿物。该矿区 Li₂O 含量一般为 1%~4%;BeO 平均含量在 0.04%~0.06%。但在 509 道班西矿区一带的二叠系黄羊岭区域发现含锂辉石等矿物的锂铍共生矿,BeO 含量范围为 0.03%~0.87%,铍矿石多为绿柱石形式存在。本次采样区域主要为该区域的 BeO 富集区域,BeO 含量最高达到 0.85%,比现有国家一级铍矿石标准物质 GBW07151 中 BeO 含量(0.365%)高一倍以上,并伴生少量以锡石形式存在的锡元素^[6,13,29]。

每份样品在野外采集 10kg,待样品运回实验室经粗碎、细碎,对辊、混匀、缩分、球磨至全部过 74μm 尼龙筛,在 105℃ 电加热干燥箱内烘干 2h 后,放置在干燥器内冷却,备用。

1.2 仪器设备及工作条件

Thermo-iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司),主要工作条件列于表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪主要工作参数

Table 1 Main working parameters of ICP-MS instrument.

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子体气体流速	13L/min	测量模式	标准
辅助气流速	0.8L/min	测量间隔	0.2s
雾化器气体流速	0.84L/min	泵速	40r/min
分辨率模式	Normal	驻留时间	0.001s
测量方式	单点跳峰	扫描次数	50

KSW-120D 电阻炉(沈阳市节能电炉厂);FZSB-033 电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司);BT124S 型电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

1.3 标准溶液和主要试剂

铍和锡混合标准储备溶液(Be 和 Sn 浓度均为 10μg/mL):各移取铍和锡标准溶液(购自国家有色金属及电子材料分析测试中心)逐级稀释至所需浓度;铈单元素标准溶液(购自国家有色金属及电子材料分析测试中心):浓度 1000μg/mL,逐级稀释成 5ng/mL 内标使用。

过氧化钠(分析纯):购自云南景锐科技有限公司;盐酸(优级纯):购自成都科隆化学有限公司。

1.4 铍矿石样品处理

准确称取铍矿石样品 0.1000g(精确至 0.0001g)于刚玉坩埚内,加入约 1.5g 过氧化钠,搅拌均匀,再加入 0.5g 过氧化钠覆盖其上,放入升温至 700℃ 的马弗炉内,保温 10min 后(样品为深红透亮流动性液体)取出冷却,冷却后坩埚放置于洁净的 250mL 玻璃烧杯内,加入 100℃ 去离子水约 50mL,待样品剧烈反应结束后(约 20min)洗出坩埚,把玻璃烧杯置于 200℃ 电热板上保持微沸 5min 后取下冷却,然后加入 20mL 浓盐酸并轻摇样品(静置 5min 即可反应完全),把酸化后的样品转移至洁净的 100mL 玻璃容量瓶中定容并摇匀。分取此溶液 10mL 至 100mL 容量瓶中,定容摇匀,上机待测。

1.5 测试数据质量控制

样品称量、分解、提取、酸化、定容严格按照 1.4 节进行过程控制。分析样品时,以纯水稀释降低基体干扰,以流程空白对校准曲线进行基体匹配减少系统误差;以流程空白进行检出限测定,铍和锡检出限低至 0.2μg/g 以下。以国家有证标准物质进行

准确度和精密度测定, 测量误差 (RE)≤6.1%; 相对标准偏差 (RSD)≤5%。通过以上过程控制和结果控制, 证明本文方法满足地质实验室质量控制要求。

2 结果与讨论

2.1 样品基体干扰与消除

本文方法所测元素铍和锡在质谱谱线上基本没有干扰, 所受干扰皆来自过氧化钠碱熔所引入的盐分基体的干扰。本文主要从过氧化钠试剂的加入量、盐分基体对灵敏度的抑制程度和所需稀释倍数以及校准曲线的基体匹配等方面来讨论干扰消除, 以获得最佳的样品消解和测量条件。

2.1.1 过氧化钠熔剂加入量的选择

过氧化钠在高温条件下有强氧化性, 易与目标物发生剧烈的复分解反应, 生成易溶于水或酸的盐类^[15, 28]。由于目标物也有可能被难溶于酸的矿物晶格包裹, 在高温强氧化性条件下, 晶格被破坏可使目标物暴露在易发生反应的环境中。高温熔融状态的过氧化钠有强大的分解能力, 只要熔剂能达到完全熔融液体状态即可保证样品完全分解^[28]。本文通过观察法来确定过氧化钠熔剂的加入量。

由于质谱的特殊性 (离子采集和空间电荷效应), 盐分基体对检测目标元素信号影响巨大, 在满足样品分解要求的同时应选择尽量少的熔剂从而降低盐效应。实验时选择熔剂过氧化钠加入量 1.0、1.5、2.0、2.5g, 加入量在 1.0g 时, 高温熔融后有时部分样品在坩埚中呈现固体未完全熔融状态; 当加入量在 1.5g 时, 样品在熔剂中基本全部熔融成深红透亮的液体状; 继续增加至 2.0g、2.5g 时, 样品熔融状态更好。为保证样品能完全分解, 又不增加盐分太多, 故选择过氧化钠的加入量为 2.0g。

2.1.2 盐分基体对目标元素信号抑制影响与稀释倍数的确认

碱熔方法样品基体携带大量的盐分, 由于质谱

测定时对样品基体盐分含量有一定的要求, 一般盐分含量需在 0.3% 以下。消解原液定容的样品并不能直接进入质谱仪器进行测定, 必须经过稀释才能上机; 稀释倍数小, 盐分大, 信号抑制和漂移严重, 稀释倍数大, 引起测量不确定度就大, 尤其伴生元素锡含量有可能比较低, 经过高倍稀释会受到更大影响。本文方法关键是找到合适的稀释倍数, 确定稀释过程。

本文通过连续引进不同稀释倍数空白消解液, 并每隔 10min 记录一次内标回收率来验证盐分基体对检测信号的抑制程度。通过表 2 不同稀释倍数碱熔空白样品的内标回收率对比, 从 5 倍稀释到 20 倍稀释, 盐分基体对测试信号都有不同程度的抑制现象, 10 倍以下的稀释不但抑制程度过大, 而且随着样品引入时间的增加, 信号严重向下漂移。应该有三点原因造成了这种现象: ①大量的钠离子在 ICP 火焰中电离而消耗了能量, 造成 ICP 火焰温度降低, 从而影响了其他元素的电离度; ②大量的钠离子在离子通道中由于空间电荷效应排斥了其他元素, 影响了目标元素的传输效率从而造成信号降低; ③盐分在采样锥和截取锥口部堆积效应, 造成离子采集效率下降。在 10 倍稀释程度时, 虽然信号抑制达到 60%, 但在 60min 内标信号并没有单边向上或向下漂移, 保持了测量信号的稳定输出, 证明 10 倍稀释程度满足长期稳定性的测量要求。虽然 10 倍以上的稀释信号抑制程度更低, 稳定性也满足要求, 但基于低含量区样品测量不确定度的考虑, 本文方法采取 10 倍稀释为最终方案。

2.1.3 校准曲线与测试稳定性

由于盐分基体对测量信号抑制的现象不能忽视, 为保证校准曲线和样品测试条件的一致性, 需对校准曲线点进行基体匹配。本文选择在配制每个校准曲线点时加入 10mL 未经稀释的空白消解液, 来消除高盐基体对信号抑制导致的内标回收率严重下降现

表 2 稀释倍数对铍内标信号的抑制程度对比

Table 2 Comparison of inhibition degree of Rh internal standard signal by different dilution ratios.

稀释倍数	不同分析时间内标回收率 (%)					
	10min	20min	30min	40min	50min	60min
5.0 倍	21.2	20.1	18.7	17.2	15.4	12.9
7.5 倍	35.9	34.5	32.0	29.9	27.8	25.7
10 倍	39.4	40.3	38.8	41.1	39.5	39.0
15 倍	53.9	52.5	50.4	51.8	49.7	50.2
20 倍	68.4	66.7	65.9	67.2	68.3	66.8

象,以及保证校准曲线点与样品测试条件的一致性,消除系统误差,提高样品测量的准确度。

为验证盐分对铍和锡元素碱熔样品测量的长期稳定性,本文以另外的标准溶液配制两个含量为 30.0ng/mL 和 800.0ng/mL 混合标准溶液校验点,并进行基体匹配,连续进样,以铍为内标每隔 10min 测试一次高、低两个校验点的结果,计算测量误差和长期测量的精密度(RSD)。从表 3 可以看出,低含量铍和锡的测量相对误差均在 5% 以内,高含量校验点连续测定值的相对误差均在 4.0% 以内;通过 1h 内 10min 间隔的 6 次测量结果的 RSD 计算,最大值为 2.54%,证明长期高盐基体进样的测量稳定性良好,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》,满足长期测量的准确度和精密度要求。

2.2 盐酸酸化时加入盐酸量对铍和锡检测稳定性的影响

以新疆大红柳滩矿编号为“铍矿石样品 5”检测结果为例(BeO 含量 0.85%,锡含量 0.078%),消解后的样品分别加入 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0mL 盐酸进行酸化,不同盐酸加入量的样品平行消解 6 份,计算结果的相对标准偏差(RSD)。表 4 结果表明,不同盐酸加入量的检测结果平均值具有较好的一致性,

但测量精密度有较大差异。盐酸加入量达到 15.0mL 后实际样品的测量精密度 RSD 达到 2% 左右,较好地满足测定要求,继续增加盐酸加入量,精密度并没有明显提高,但为了测试结果更有保障,本实验选择加入 20.0mL 盐酸。

2.3 方法技术评价

2.3.1 方法检出限和测量范围

配制铍和锡的 7 个混合标准曲线点 0.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0、1000.0、2000.0ng/mL,以流程空白做基体匹配,进行曲线绘制(图 1),线性均在 0.999 以上。证明本文方法虽然盐分基体高,但线性依然良好,本文方法铍和锡的测定上限以单质表示时可达到 2%;如铍用氧化物表示测定上限可达到 5.6%。

按本文方法样品处理流程,平行消解 12 份空白样品分别进行测定,以 3 倍标准偏差计算各元素检出限,铍检出限为 0.2μg/g,锡检出限为 0.17μg/g。

2.3.2 方法准确度和精密度

国家一级标准物质中,铍矿石标准样品较少,没有对锡元素定值,故本文方法选择 6 个稀有金属矿标准物质 GBW07150、GBW07151、GBW07152、GBW07153、GBW07154、GBW07155,以及两个锡含

表 3 连续高盐基体进样对铍和锡元素的测定准确度影响

Table 3 Effect of continuous high salt matrix injection on accuracy of Be and Sn determination.

测量时间 间隔	混合标准溶液校验点 30ng/mL				混合标准溶液校验点 800ng/mL			
	Be 含量 (ng/mL)	相对误差 (%)	Sn 含量 (ng/mL)	相对误差 (%)	Be 含量 (ng/mL)	相对误差 (%)	Sn 含量 (ng/mL)	相对误差 (%)
10min	29.3	-2.3	30.1	0.33	807	0.88	787	-1.6
20min	30.4	1.3	30.3	1.0	799	-0.13	793	-0.88
30min	31.2	4.0	30.0	0.0	791	-1.1	806	0.75
40min	29.7	-1.0	30.2	0.67	810	1.3	794	-0.75
50min	29.5	-1.7	31.0	3.3	819	2.4	791	-1.1
60min	30.8	2.7	31.2	4.0	809	1.1	790	-1.3
RSD(%)	2.54	-	1.66	-	1.20	-	0.83	-

表 4 盐酸加入量对铍和锡检测结果的稳定性影响

Table 4 Effect of adding amount of hydrochloric acid on stability of Be and Sn determination.

组分	测定项目	盐酸加入量				
		5.0mL	10.0mL	15.0mL	20.0mL	25.0mL
BeO	测定平均值 (%)	0.84	0.87	0.86	0.85	0.86
	RSD(%)	7.2	3.3	2.0	1.9	2.2
Sn	测定平均值 (%)	0.078	0.079	0.079	0.078	0.077
	RSD(%)	8.3	4.1	2.4	2.5	2.6

注:为符合标准物质中铍和锡的结果表示形式和矿石类样品实际工作中报出要求,本文对样品测定结果铍均以 BeO、锡以单质形式展示。

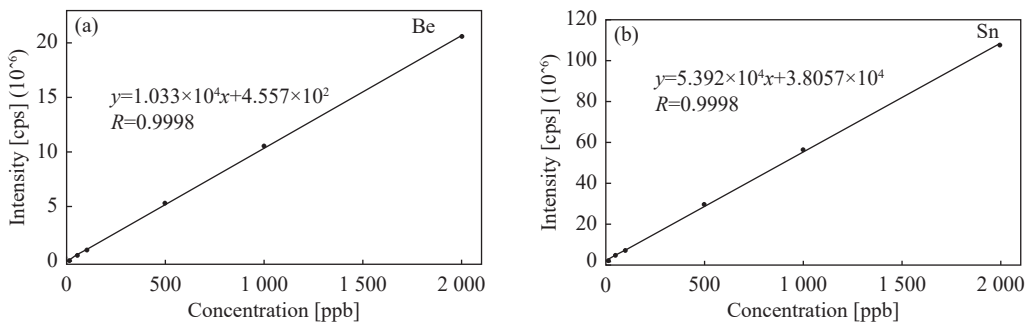


图1 铍 (a) 和锡 (b) 测定的校准曲线

Fig. 1 Calibration curves for (a) Be and (b) Sn determination.

量具有代表性的国家一级标准物质 GBW07311、GBW07282 平行消解 6 份来验证方法的准确度和精密度。对于碱熔方法强大的样品分解能力和消解后的高盐分基体, 样品本身所具有的基体差异基本可以忽略。从表 5 数据来看, 氧化铍和锡的测定值与标准值基本吻合, 精密度良好, 但 GBW07155 中铍的测定结果成系统性偏高现象, 这可能是由于本文方法和定值方法的差异性造成的, 但系统偏差量相对误差均在 6% 左右, 符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》; 微量区锡矿石中锡的测定结果相对误差在 5% 左右, 而常量区锡矿石中锡的测定结果相对误差小于 2%, 证明本文方法对不同含量锡的测量均有良好准确度。

2.3.3 方法对比

将本文方法与文献方法对比, 夏传波等^[9]采用密闭酸溶 ICP-OES/MS 法测定花岗伟晶岩中 32 种微量元素, 实现了包含铍和锡等元素的同时测定, 但该方法适用于花岗伟晶岩石中微量元素, 并不包含高品位铍矿石等样品。郭琳等^[16]采用偏硼酸锂熔融 ICP-OES 法测定铍矿石中的铍及主量元素, 虽然

BeO 检测上限达到 13.3%, 可以测定铍精矿中的超高含量铍, 但检出限为 0.01%, 远高于本文方法的检出限 0.2μg/g, 不适用于低含量铍矿石中铍的测定。本文方法铍、锡检出限为 0.2μg/g 和 0.17μg/g, 能满足矿石样品检测需要, 同时检测上限单质含量高达 2%, 转化为 BeO 为 5.6%, 适用自然界中铍矿石所有含量要求。此外, 本文采用的碱熔法操作流程简单, 时间短, 比密闭酸溶法效率更高。因此, 针对自然界中非精矿类的铍、锡共生的矿石样品, 本文方法准确可靠、效率高, 但对精矿类样品并不适用。质谱方法虽然线性范围宽, 但并不推荐测定含量过高精矿样品, 一是因为记忆效应污染设备, 造成低含量样品测量失准; 二是因为仪器本身的稳定性可能不能满足超高含量矿石样品的质控要求。

2.4 方法应用与扩展应用

2.4.1 实际样品中氧化铍和锡的测定精密度

以来自新疆大红柳滩多金属矿区 5 个不同含量的实际铍矿石样品为研究对象, 按照 1.4 节样品处理方法进行消解, 每个样品平行消解 6 次并上机测定铍和锡含量, 计算氧化铍和锡元素结果的相对标准

表 5 国家一级标准物质中铍和锡的测定结果误差

Table 5 Determination error of Be and Sn in national first-class standard materials.

标准物质 编号	BeO				Sn			
	标准值 (%)	测定值 (%)	RSD (%)	相对误差 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07150	0.060±0.006	0.060	4.1	0.0	—	—	—	—
GBW07151	0.365±0.026	0.359	2.3	-2.6	—	—	—	—
GBW07152	0.018±0.001	0.019	4.7	5.6	0.0036	0.0034	4.9	-5.6
GBW07153	0.026±0.003	0.026	3.5	0.0	0.0097±0.0005	0.0093	4.4	-4.1
GBW07154	0.033±0.002	0.033	3.9	0.0	0.0052	0.0055	3.6	5.8
GBW07155	0.033(0.032 ~ 0.009)	0.035	4.0	6.1	0.0063	0.0066	4.1	4.8
GBW07311	0.0026±0.005	0.0025	4.8	-3.8	0.037±0.0068	0.037	3.8	0.0
GBW07282	—	—	—	—	1.27±0.001	1.22	1.3	-3.9

注: “—”表示没有定值; GBW07311 中铍结果为单质。

偏差 (RSD) 来判断方法精密度。从表 6 来看, 氧化铍含量低于 0.1% 的, 测量精密度稍差, RSD 达到 5%, 而氧化铍含量大于 0.1% 的 4 个样品, RSD 都在 3% 左右, 测量精密度良好; 锡含量虽然都低于 0.1%, 但测量 RSD 均小于 5 %, 说明本文方法对于铍矿石样品中铍和锡的测量精密度良好, 符合实验室的质量控制要求。

2.4.2 方法扩展应用——其他适用于本文方法的元素测定

通过对测试条件的优化、标准物质的准确度和精密度验证以及实际样品的测量精密度验证, 本文方法已被证实适用于酸溶难以解决的铍和锡元素的测定, 为了验证用于其他元素测定的可行性, 以锂铷铯铌钽和稀土元素等稀有元素为例进行了实验。本文选择铍矿石标准物质 GBW07151、锂矿石标准物质 GBW07152 和 5 个来自新疆大红柳滩矿区的实际样品, 以此方法来验证上述元素可同时测定的可行性。由于 GBW07151 中锂铷铯铌钽含量过低没有定值, 此样品只分析稀土元素的测定结果。通过本文方法验证, 5 个实际样品中基本不含稀土元素, 稀土元素含量和流程空白测定结果接近, 所以对本次采

表 6 实际样品中氧化铍和锡的测定精密度

Table 6 Precision of BeO and Sn in actual samples.

铍矿石实际样品 编号	BeO		Sn	
	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (%)	RSD (%)
样品 1	0.052	5.0	0.021	4.3
样品 2	0.171	2.5	0.029	2.6
样品 3	0.350	3.4	0.040	3.7
样品 4	0.549	3.1	0.054	2.5
样品 5	0.850	3.0	0.078	1.2

集的铍矿石样品中伴生元素只分析锂铷铯铌钽。

通过表 7 和表 8 数据可见, 锂铷铯铌钽的测定结果良好, 精密度 $\leq 5.0\%$, 相对误差绝对值最大为 5.67%, 满足实验室质量控制要求。稀土元素测定结果的 RSD 偏高, 但基本都在 10% 以下; 相对误差有的偏大, 也基本都在不确定度范围内, 造成此种现象的原因是本实验稀释倍数比较大, 稀土元素含量相对较低导致。其中铕的测定结果精密和准确度都比较差, 这有可能是因为铕元素含量太低, 试剂空白又相对偏高所导致, 该元素定值时没有给出测量不确定度, 有可能是此类原因。

表 7 国家一级标准物质中伴生的稀有金属测定准确度和精密度

Table 7 Determination accuracy and precision of associated rare metals in national first-class standard materials.

元素	GBW07151				GBW07152			
	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	相对误差 (%)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	相对误差 (%)
Li_2O	—	—	—	—	$0.46\pm 0.01^*$	0.47	0.7	2.17
Rb_2O_3	—	—	—	—	$0.145\pm 0.011^*$	0.147	1.1	1.38
Cs_2O_3	—	—	—	—	$0.037\pm 0.003^*$	0.038	2.3	2.70
Nb_2O_5	—	—	—	—	27.0 ± 2.1	27.0	4.2	0.00
Ta_2O_5	—	—	—	—	49.4 ± 4.7	46.6	5.1	-5.67
Y_2O_3	28.9 ± 2.9	30.8	4.2	6.6	16.9 ± 1.8	16.4	2.8	-2.96
La_2O_3	7.7 ± 0.7	7.2	5.0	-6.5	5.1 ± 0.5	5.4	5.5	5.88
CeO_2	14.8 ± 1.4	14.4	4.7	-2.7	9.0 ± 0.7	8.6	5.5	-4.44
Pr_6O_{11}	2.0 ± 0.2	2.0	4.1	0.0	1.3 ± 0.3	1.4	3.9	7.69
Nd_2O_3	7.6 ± 0.7	7.8	5.4	2.6	5.0 ± 0.6	5.1	4.1	2.00
Sm_2O_3	2.7 ± 0.2	2.9	4.8	7.4	1.6 ± 0.2	1.4	6.8	-12.50
Eu_2O_3	0.15	0.12	10.2	-20.0	0.14	0.12	13.2	-14.29
Gd_2O_3	3.8 ± 0.4	4.1	5.2	7.9	2.1 ± 0.3	2.3	5.7	9.52
Tb_4O_7	0.8 ± 0.1	0.84	3.7	5.0	0.43 ± 0.05	0.46	3.8	6.98
Dy_2O_3	4.6 ± 0.5	4.9	1.9	6.5	2.5 ± 0.3	2.5	3.3	0.00
Ho_2O_3	0.87 ± 0.16	0.92	3.4	5.7	0.45 ± 0.10	0.45	5.3	0.00
Er_2O_3	2.2 ± 0.4	2.5	0.9	13.6	1.2 ± 0.2	1.3	4.3	8.33
Tm_2O_3	0.36 ± 0.06	0.36	3.9	0.0	0.18 ± 0.03	0.19	6.8	5.56
Yb_2O_3	2.5 ± 0.5	2.4	0.3	-4.0	1.3 ± 0.03	1.4	2.2	7.69
Lu_2O_3	0.31 ± 0.05	0.34	2.5	9.7	0.18 ± 0.04	0.20	4.4	11.11

注: 标注“*”数据单位为百分含量 (%)。

表 8 实际样品中伴生的稀有金属测定精密度

Table 8 Determination precision of associated rare metals in actual samples.

铍矿石实际样品 编号	Li ₂ O		Rb ₂ O ₃		Cs ₂ O ₃		Nb ₂ O ₅		Ta ₂ O ₅	
	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (μg/g)	RSD (%)	测定值 (μg/g)	RSD (%)
样品 1	0.53	2.3	0.133	1.1	0.013	1.7	92.9	2.0	42.8	3.4
样品 2	1.04	0.9	0.114	2.5	0.014	3.0	107	4.9	47.5	4.5
样品 3	1.76	1.9	0.088	1.9	0.013	1.4	117	4.9	56.7	4.1
样品 4	2.83	2.3	0.074	1.2	0.012	2	129	3.6	63.2	5.0
样品 5	4.30	2.0	0.045	3.5	0.007	1.2	152	3.6	79.6	2.2

3 结论

锂、铍等稀有金属矿成矿原因复杂, 品位差异大, 伴生元素多样化, 并且多为难溶元素, 如铍、锡、稀土元素等。密闭酸溶法可以解决稀土元素难以分解的难题, 但针对伴生锡石的铍矿石中铍和锡高品位样品的分解效果却不甚理想, 需要碱熔法来弥补酸溶法的不足。对于稀有金属矿的分析方法, 需根据成矿品位和待测元素来决定。

本文建立的过氧化钠碱熔 ICP-MS 法, 能准确

测定铍矿石等稀有金属矿中的难溶元素铍和锡; 测量精密度小于 5.0%, 相对偏差绝对值小于 6.1%, 氧化铍含量覆盖 0.018% ~ 0.85%, 锡含量覆盖 0.0036% ~ 1.27%, 可满足伴生锡石的铍矿石资源调查检测要求。同时, 测定其他伴生元素锂铈钽铷铯和稀土元素的精密度和准确度均能满足要求, 可以进行稀有金属的多元素同时测定。但由于碱熔法带来的高盐分基体干扰, 样品需要高倍稀释, 因而带来更大的测量不确定度, 低含量稀土元素的测量受到较大影响。

Determination of Beryllium and Tin in Beryllium Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Alkali Fusion

CHANG Xuedong, DU Jing*, SUN Wenming, XU Guoqiang, HOJI Amina, DONG Ruirui
(Urumqi Comprehensive Survey Center of Natural Resources, China Geological Survey, Urumqi 830057, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Based on the strong decomposition ability of sodium peroxide under a high temperature condition, the simultaneous extraction of two insoluble elements beryllium and tin was realized.
- (2) This method has a wide linear range and wide application range, and solves the problem of analyzing only high content beryllium or tin in ore analysis methods.
- (3) Through extended application research, the method can be used to simultaneously and accurately determine beryllium, tin, lithium, rubidium, cesium, niobium, tantalum, rare earth and other elements in rare metal ores.

ABSTRACT: Due to the complex composition of rare metal minerals and the diversity of mineral components, the existing mass spectrometry methods for the determination of beryllium mainly focus on the analysis of low content beryllium in geological samples or ore samples, and rarely study and analyze the associated insoluble tin element in beryllium ores. A method for simultaneous determination of insoluble elements beryllium and tin in beryllium ores with high grade beryllium ore and associated high tin content in Dahongliutan, Xinjiang was established. The strong complex decomposition ability of molten sodium peroxide at high temperature was used to destroy the solid crystal lattice in the mineral, so that the target object was converted into soluble salt and extracted. The salt content of the sample matrix was reduced by 10 times dilution to ensure the long-term measurement stability of RSD below 5%. The matrix matching of the calibration curve was performed and determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. The linear relationship between beryllium and tin was good in the concentration range of 5–2000ng/mL, and the correlation coefficients were greater than 0.999. The detection limits of beryllium and tin were 0.20 μ g/g and 0.17 μ g/g respectively. High measurement stability (RSD) $\leq$ 5%, the upper limit of measurement of beryllium oxide was 5.6%, tin was 2%. Compared with the existing methods, this method has a wide linear range and is suitable for the analysis of beryllium and tin in various high grade beryllium ores. The established method was applied to polymetallic rare metals such as high-grade beryllium ore in Dahongliutan, Xinjiang, and it was found that the precision of the samples with beryllium oxide content above 0.85% and tin content above 0.078% was good. This method is also suitable for the determination of other rare elements such as lithium, rubidium, cesium, niobium, tantalum and rare earth in beryllium ores.

KEY WORDS: alkali fusion; beryllium ore; beryllium; tin; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 梁飞, 赵汀, 王登红, 等. 中国铍资源供需预测与发展战略[J]. *中国矿业*, 2018, 27(11): 6–10.
Liang F, Zhao T, Wang D H, et al. Situation, supply and demand forecast and development strategy of beryllium resources in China[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(11): 6–10.
- [2] 梁飞. 我国铍资源特征、供需预测与发展探讨[D]. 北京: 中国地质科学院, 2018.
Liang F. Characteristics, supply and demand forecast and development of beryllium resources in China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2018.
- [3] 林博磊, 尹丽文, 崔荣国, 等. 全球铍资源分布及供需格局[J]. *国土资源情报*, 2018(1): 13–17.
Lin B L, Yin L W, Cui R G, et al. Global beryllium resource distribution and supply and demand pattern[J]. *Land and Resources Information*, 2018(1): 13–17.
- [4] 王仁财, 邢佳韵, 彭浩. 美国铍资源战略启示[J]. *中国矿业*, 2014, 23(10): 21–24.
Wang R C, Xing J Y, Peng H. Enlightenment of United States' beryllium resources strategy[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(10): 21–24.
- [5] 王登红, 王成辉, 孙艳, 等. 我国锂铍钽矿床调查研究进展及相关问题简述[J]. *中国地质调查*, 2017, 4(5): 1–8.
Wang D H, Wang C H, Sun Y, et al. New progresses and discussion on the survey and research of Li, Be, Ta ore deposits in China[J]. *Geological Survey of China*, 2017, 4(5): 1–8.
- [6] 邓伟, 颜世强, 谭洪旗, 等. 我国铍矿资源概况及选矿技术研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2023(1): 148–154.
Deng W, Yan S Q, Tan H Q, et al. General situation of beryllium mineral resources and research status of mineral processing technology in China[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2023(1): 148–154.
- [7] 周仕林, 刘芳, 高明慧, 等. 稀土元素测定方法的研究进展[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2014, 50(3): 392–396.
Zhou S L, Liu F, Gao M H, et al. Recent Advances of Researches on Determination of Rare-Earth Elements[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(3): 392–396.
- [8] 陈波, 胡兰, 陈园园, 等. 地质样品中总锡测定方法的研究进展[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2017, 53(2): 236–241.
Chen B, Hu L, Chen Y Y, et al. Recent progress of research on methods for determination of total tin in geological samples[J]. *Physical Testing and Chemical*

- Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(2): 236–241.
- [9] 夏传波, 成学海, 姜云, 等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法测定花岗伟晶岩中 32 种微量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 43(2): 247–258.
- Xia C B, Cheng X H, Jiang Y, et al. Determination of 32 trace elements in granite pegmatite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and mass spectrometry with closed acid dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 43(2): 247–258.
- [10] 于亚辉, 刘军, 李小辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的 50 种元素[J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(7): 833–839.
- Yu Y H, Liu J, Li X H, et al. High pressure sealed digestion-determination of 50 elements in geochemical samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(7): 833–839.
- [11] 张玉芹, 彭艳, 韦时宏, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(3): 29–32.
- Zhang Y Q, Peng Y, Wei S H, et al. Determination of rare earth elements in geological samples by high-pressure closed digestion and ICP-MS[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2021, 40(3): 29–32.
- [12] 程祎, 李志伟, 于亚辉, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铌、钽、锆、钪和 16 种稀土元素[J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 56(7): 782–787.
- Cheng Y, Li Z W, Yu Y H, et al. Determination of niobium, tantalum, zirconium, hafnium and 16 rare earth elements in geological samples by high-pressure closed digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 56(7): 782–787.
- [13] 王记周, 燕洲泉, 徐磊, 等. 新疆大红柳滩地区伟晶岩型锂铍资源潜力分析[J]. 黄金科学技术, 2019, 27(6): 802–815.
- Wang J Z, Yan Z Q, Xu L, et al. Potential evaluation of pegmatite-type lithium-beryllium mineral resources in Dahongliutan, Xinjiang[J]. Gold Science and Technology, 2019, 27(6): 802–815.
- [14] 常学东. 测定稀有金属矿中锂、铍、铌、钽的方法选择[J]. 新疆有色金属, 2016, 39(3): 64–66.
- Chang X D. Selection of methods for the determination of lithium, beryllium, niobium and tantalum in rare metal ores[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2016, 39(3): 64–66.
- [15] Brüggemann G, Berger D, Pernicka E. Determination of the tin stable isotopic composition in tin-bearing metals and minerals by MC-ICP-MS[J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2017, 41(3): 437–448.
- [16] 郭琳, 于汀汀, 孙红宾, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定铍矿石中的铍及主量元素[J]. 岩矿测试, 2019, 43(2): 356–365.
- Guo L, Yu T T, Sun H B, et al. Determination of beryllium and major elements in beryllium ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with lithium metaborate melting[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 43(2): 356–365.
- [17] 刘环, 康佳红, 王玉学. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铍铈镓铊铋钨铅钼钽[J]. 冶金分析, 2019, 39(3): 26–32.
- Liu H, Kang J H, Wang Y X. Determination of beryllium, cesium, gallium, thallium, niobium, tantalum, zirconium, hafnium, uranium and thorium in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(3): 26–32.
- [18] 罗艳, 杨侨. 碱熔、分离沉淀-电感耦合等离子体质谱法快速测定地球化学样品中的锡[J]. 分析试验室, 2017, 36(7): 827–830.
- Luo Y, Yang Q. Alkaline fusion, separate precipitation-inductively coupled plasma spectrometry and rapid measurement of tin from planet chemical samples[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(7): 827–830.
- [19] 郝冬梅, 张翼明, 许涛, 等. ICP-MS 法测定稀土铌钽矿中铍、铀、铈、钽、钪、钪、钪、钪量[J]. 稀土, 2010, 31(5): 67–69.
- Hao D M, Zhang Y M, Xu T, et al. Determination of beryllium, uranium, niobium, tantalum, zirconium and hafnium in rare earth-niobium-tantalum mineral by ICP-MS[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(5): 67–69.
- [20] 雷占昌, 韩斯琴图, 蒋常菊, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定原生矿石中的锡[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 326–332.
- Lei Z C, Han S Q T, Jang C J, et al. Determination of tin in primary ore by inductively coupled plasma mass

- spectrometry with sodium peroxide alkali fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 326–332.
- [21] 王凤祥. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡矿石中锡[J]. *冶金分析*, 2017, 37(11): 59–63.
- Wang F X. Determination of tin in tin ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(11): 59–63.
- [22] 孙孟华, 李晓敬, 王文娟, 等. 过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中锆铌钽铍锂铍钒磷铀钼[J]. *冶金分析*, 2022, 42(1): 78–84.
- Sun M H, Li X J, Wang W J, et al. Determination of zirconium, niobium, hafnium, tantalum, lithium, beryllium, vanadium, phosphorous uranium-manganese in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with sodium peroxide alkali fusion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(1): 78–84.
- [23] 马龙, 付东磊, 马明, 等. 过氧化钠熔融-电感耦合等离子体质谱法测定锡矿石中锡[J]. *冶金分析*, 2020, 40(8): 50–54.
- Ma L, Fu D L, Ma M, et al. Determination of tin in tin ore by inductively coupled plasma mass spectrometry after fusion with sodium peroxide[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(8): 50–54.
- [24] 杨林, 邹国庆, 周武权, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 法测定钨锡矿石中钨锡钼铜铅锌硫砷[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 13(11): 1191–1196.
- Yang L, Zou G Q, Zhou W Q, et al. Determination of W, Sn, Mo, Cu, Pb, Zn, S and As in tungsten-tin ore by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) with alkali fusion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 13(11): 1191–1196.
- [25] 孔庆玲, 沈领兄, 曹开科. 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 测定钨铋矿石中的锡[J]. *矿产与地质*, 2017, 31(4): 817–819.
- Kong Q L, Shen L X, Cao K K. Application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in determining tin from tungsten and bismuth ores[J]. *Minerals Resources and Geology*, 2017, 31(4): 817–819.
- [26] Daniel L, Laird D W, Heffer G T. Sodium peroxide fusion for reliable determination of gold in ores and metallurgical samples[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 168: 35–39.
- [27] 李振, 钟莅湘, 崔承洋, 等. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定铌钽矿中铌钽铍钼[J]. *矿产综合利用*, 2024, 45(3): 200–204.
- Li Z, Zhong L X, Cui C Y, et al. Determination of niobium-tantalum lithium beryllium in niobium-tantalum ore by alkali fusion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2024, 45(3): 200–204.
- [28] 郑大中, 李小英, 郑若锋, 等. 过氧化钠超强熔矿能力的新认识[J]. *四川地质学报*, 2010, 30(4): 488–492, 499.
- Zheng D Z, Li X Y, Zheng R F, et al. New acquaintances of super strong melting ore capacity of Na_2O_2 [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2010, 30(4): 488–492, 499.
- [29] 李文渊, 高永宝, 任广利, 等. 新疆大红柳滩伟晶岩型锂矿深部结构与区域成矿模型解释[J]. *地质学报*, 2024, 98(5): 1440–1451.
- Li W Y, Gao Y B, Ren G L, et al. Deep structure and interpretation of regional metallogenic model of the dahongliutan pegmatite lithium ore deposit in Xinjiang, Western China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2024, 98(5): 1440–1451.