

# 敞开酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定 铈矿石中的稀土元素

曾江萍<sup>1,2,3</sup>,王家松<sup>1,2</sup>,王娜<sup>1,2</sup>,郑智慷<sup>1,2</sup>,王力强<sup>1,2</sup>,张楠<sup>1,2</sup>

(1.中国地质调查局天津地质调查中心,天津 300170;2.华北地质科技创新中心,天津 300170;

3.中国地质调查局海岸带地质环境重点实验室,天津 300170)

**摘要:**目前测定稀土元素主要采用电感耦合等离子体质谱法,样品前处理主要采用碱熔和封闭酸溶,但这两种前处理方式均耗时较长,不适合批量样品处理,敞开酸溶是一种操作较简便的方法,在聚四氟乙烯烧杯中溶解样品,用时较短,是处理样品最多的方法,广泛应用于岩石、土壤及各种矿物的样品前处理。铈矿石通常含铈量较高,直接测定后会对仪器造成污染,本文通过加入盐酸和氢溴酸除铈后,经硝酸—氢氟酸—硫酸混酸消解,制成王水介质溶液,建立了电感耦合等离子体质谱法测定铈矿石中稀土元素的方法。用内标铈进行质谱干扰校正,弥补了基体抑制效应和校正灵敏度漂移,检出限为0.006~0.037  $\mu\text{g/g}$ ,RSD(n=12)在0.57%~7.89%之间。结果表明,本法适用于铈矿石中稀土元素的测定。

**关键词:**铈矿石;稀土元素;除铈;电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** P575;0657.31

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-4135(2021)04-0080-05

我国铈矿资源丰富,矿床多,规模大,前人对多地铈矿床的地质特征、矿床成因和成矿规律进行了大量研究,取得了丰富的成果<sup>[1-5]</sup>,并有人<sup>[6-8]</sup>开展了铈矿床地质特征及矿床微量元素、稀土元素地球化学特征等的研究,探讨了矿床成矿物质来源,在上述研究基础上开展稀土元素的测定可以为研究铈矿床成因及指导找矿提供依据,也可以丰富铈矿床的成矿理论。

矿石中稀土元素的测定方法有重量法<sup>[9]</sup>、容量法<sup>[10]</sup>、分光光度法<sup>[11]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[12]</sup>、中子活化法<sup>[13]</sup>、X射线荧光光谱法(XRF)<sup>[14-15]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[16-17]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[18-19]</sup>等。传统的分析方法不仅耗时长而且只能测定稀土总量;原子吸收光谱法可以进行单元素测定,但灵敏度低,检出限高;中子活化法灵敏度较高,但需萃取分离富集,成本较高;XRF法简单快速、重现性好,可实现多元素同时测定,但是基体效应很难消除,谱线干扰较多;ICP-OES具有动态线性范围宽、多元素同时测定等优点,但是检出限较高;ICP-MS法具有检出限低、灵敏度高、抗干扰能力强、多元素同时快速测定等优势,是目前稀土元素分析最有效、最广泛的方法。采用ICP-MS法测定稀土

元素,常用的溶样前处理方法有敞开酸溶、碱熔、高压密闭酸溶、微波消解等。碱熔的手续复杂,带入的盐度较大,造成空白值较高,基体干扰严重;高压密闭酸溶用酸量小,但相对其他方法来说溶样时间较长;微波消解虽然溶样时间较短,但是溶样后也需转移到聚四氟乙烯烧杯中赶酸,增加了操作步骤;敞开酸溶操作简单,一般采用高氯酸冒烟,温度较低,对部分样品存在分解不完全的情况,但是当使用硫酸冒烟,溶样温度升高,可以解决这一问题。现已有很多文献<sup>[20-22]</sup>对铈矿石中微量及主量元素的测定进行了研究,但对铈矿石中稀土元素的测定还未见文献报道,也没有相关的国家标准,仅有地质矿产行业标准DZ/T 0279.32-2016采用封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法和DZ/T 0279.33-2016采用碱熔-离子交换-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定了区域地球化学样品中15个稀土元素的分析方法。

本文建立了敞开酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定铈矿石中稀土元素的方法,样品经盐酸-氢溴酸除铈后,用硝酸-氢氟酸溶解,硫酸冒烟,王水溶液提取,稀释后用ICP-MS测定。本方法检出限低,采用铈做内标进行质谱干扰校正,弥补了基体抑制效应

收稿日期:2021-09-30

资助项目:中国地质调查局项目“地质调查标准化与标准值修订(中国地质调查局天津地质调查中心)(DD20190472)”

作者简介:曾江萍(1983-),女,高级工程师,硕士,主要从事光谱分析研究;E-mail:zengjiangping@163.com。

和校正灵敏度漂移,结果令人满意,可应用于大批量的锑矿石中稀土元素的测定,为研究锑矿石中稀土元素分布特征提供了一种快速有效的检测手段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(X-Series II型,美国热电公司),仪器的主要工作参数见表1。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数  
Table 1 Working parameters for ICP-MS

| 工作条件          | 数值    |
|---------------|-------|
| 射频功率/W        | 1 350 |
| 反射功率/W        | 2.0   |
| 冷却气流量/(L/min) | 15.4  |
| 辅助气流量/(L/min) | 0.8   |
| 雾化气流量/(L/min) | 0.86  |
| 采样锥孔径/mm      | 1.0   |
| 截取锥孔径/mm      | 0.8   |
| 采样深度/mm       | 120   |
| 扫描方式          | 跳峰    |
| 数据采集时间/s      | 36    |

### 1.2 标准溶液及主要试剂

稀土元素混合标准溶液:将稀土元素混合标准储备溶液(国家标准物质研究中心,1.00 g/L)逐级稀释,介质为2%的硝酸;

铋内标标准溶液:10 ng/mL,介质为2%硝酸;

调谐液:10 ng/mL,介质为2%硝酸,包含Li、Co、In、U等代表性元素;

盐酸、硝酸、氢氟酸、氢溴酸、硫酸(所有试剂均为优级纯,购于天津渤化化学试剂有限公司);

实验用水为超纯水系统制得的超纯水。

### 1.3 分析方法

准确称取经烘箱80℃烘干至恒重的0.1 g样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入1 mL盐酸和4 mL氢溴酸,电热板上蒸干,此步骤重复一次,取下烧杯稍冷,加入5 mL氢氟酸、5 mL硝酸、1 mL硫酸,于电热板上继续加热,待硫酸烟冒尽之后,加入5 mL(1:1)王水提取,定容至100 mL,摇匀、待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 除锑试剂的选择

高温可以让锑挥发,冒硫酸烟产生的高温可以使锑挥发一部分;样品分解时加入盐酸形成锑的氯化物,在盐酸溶液中低温即可挥发;氢溴酸具有强酸性,四价锑的溴化物沸点较低,也可以使锑挥发除去锑。试验对比了不加盐酸和氢溴酸、加1遍盐酸+氢

溴酸,加2遍盐酸+氢溴酸三种除锑的方法,试验结果见表2。

表2 不同试剂除锑的对比

Table 2 Comparison of different reagents for removing antimony

| 方法       | 标准物质      | Sb标准值/% | Sb测定值/% | 去除率/% |
|----------|-----------|---------|---------|-------|
| 不加盐酸和氢溴酸 |           |         | 15.74   | 17.05 |
| 1遍盐酸+氢溴酸 | GBW 07175 | 18.97   | 1.78    | 90.63 |
| 2遍盐酸+氢溴酸 |           |         | 0.003 6 | 99.98 |
| 不加盐酸和氢溴酸 |           |         | 33.71   | 15.10 |
| 1遍盐酸+氢溴酸 | GBW 07176 | 39.70   | 4.23    | 89.35 |
| 2遍盐酸+氢溴酸 |           |         | 0.015   | 99.96 |

从试验结果可以看出,只靠冒硫酸烟产生的高温去除锑的效果不佳,GBW 07175和GBW 07176锑的去除率分别只有17.05%和15.10%;加入盐酸和氢溴酸后锑的去除率有了很大的提高,达到了90.63%和89.35%,但是对于高含量锑的GBW 07176来说,锑的测定值仍然有4.23%,还是会对仪器造成污染,影响微量锑的测定;当加入两遍盐酸和氢溴酸后,锑的去除率均超过了99.9%,几乎可以去除所有的锑,因此试验选择加入2遍盐酸和氢溴酸的方法除锑。

### 2.2 除锑先后对锑去除率的影响

试验对比了先除锑还是先溶样锑的去除率的差别,具体的方法为:

方法一(先除锑):称取0.1g样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入1 mL HCl和4 mL HBr,电热板上蒸干,此步骤重复一次,取下烧杯稍冷,加入5 mL HF、5 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于电热板上继续加热,待硫酸烟冒尽之后,加入5 mL(1:1)王水提取,定容到100 mL容量瓶中,摇匀、待测。

方法二(先溶样):称取0.1g样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入5 mL HF、5 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,于电热板上继续加热,待硫酸烟冒尽之后,加入1 mL HCl和4 mL HBr,电热板上蒸干,此步骤重复一次,加入5 mL(1:1)王水提取,定容到100 mL容量瓶中,摇匀、待测。

试验选用了锑含量都较高的国家一级标准物质GBW 07175和GBW 07176进行对比,试验结果见表3。从表3中可以看出,两种方法锑的去除率都很高,

表3 GBW 07175和GBW 07176中锑去除率

Table 3 Removal rate of antimony for GBW 07175 and GBW 07176

| 方法  | 标准物质      | Sb标准值/% | Sb测定值/% | 去除率/% |
|-----|-----------|---------|---------|-------|
| 方法一 | GBW 07175 | 18.97   | 0.0036  | 99.98 |
| 方法二 |           |         | 0.025   | 99.87 |
| 方法一 | GBW 07176 | 39.70   | 0.015   | 99.96 |
| 方法二 |           |         | 0.061   | 99.85 |

基本上能将铈除尽,但是考虑到铈的残留量越低越好,所以本试验采用方法一(先除铈)。

2.3 先除铈还是先溶样对稀土元素测定的影响

试验对比了先除铈还是先溶样对稀土元素测定的影响,采用2.2的方法一和方法二,选用国家一级标准物质GBW 07175和GBW 07176进行对比,结果见表4。从表4可以看出,方法一和方法二对于铈矿石中稀土元素的测定没有影响。

表4 稀土元素的测定

Table 4 Determination of rare earth elements

| 元素 | GBW 07175    |              | GBW 07176    |              |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|
|    | 方法一/<br>μg/g | 方法二/<br>μg/g | 方法一/<br>μg/g | 方法二/<br>μg/g |
| La | 31.9         | 31.7         | 16.1         | 15.9         |
| Ce | 67.1         | 67.3         | 32.1         | 32.0         |
| Pr | 8.84         | 8.89         | 4.32         | 4.28         |
| Nd | 35.8         | 35.7         | 17.4         | 17.3         |
| Sm | 6.70         | 6.65         | 3.35         | 3.38         |
| Eu | 1.66         | 1.68         | 0.81         | 0.82         |
| Gd | 5.67         | 5.71         | 2.95         | 2.89         |
| Tb | 0.85         | 0.88         | 0.43         | 0.41         |
| Dy | 3.58         | 3.61         | 1.79         | 1.76         |
| Ho | 0.54         | 0.56         | 0.27         | 0.26         |
| Er | 1.30         | 1.26         | 0.61         | 0.59         |
| Tm | 0.14         | 0.15         | 0.06         | 0.06         |
| Yb | 0.82         | 0.85         | 0.39         | 0.38         |
| Lu | 0.09         | 0.10         | 0.05         | 0.05         |
| Y  | 12.9         | 13.1         | 6.49         | 6.52         |

2.4 方法检出限及准确度

按照本方法,制备12份样品空白溶液,在选定的仪器工作参数下测定稀土元素的含量,以测定值的3倍标准偏差作为方法的检出限,稀土元素的检出限为0.006~0.037 μg/g。

采用方法一(先除铈)进行铈矿石中稀土元素的测定,由于铈矿石标准物质中没有稀土元素的标准

值,所以试验过程中同时带了岩石标准物质进行方法的验证。铈矿石标准物质试验结果见表5,岩石标准物质结果见表6。从表6中可以看出,GBW07103、GBW07104、GBW07113的稀土元素测定值与标准值接近,误差(RE)都在允许限内,说明该方法对于稀土元素的测定是可靠的;从表5试验结果中可以看出,铈矿石标准物质中稀土元素总量较高,稀土元素特征会使铈矿床形成过程有很强的指示性,稀土元素总量及异常可以作为重要的铈矿找矿标志。

2.5 稀土元素精密度试验

选择GBW07174国家一级标准物质进行方法精密度试验。在同一实验室,由同一操作者使用相同仪器,按本方法12次独立测定GBW07174,计算本方法精密度,在规定检测范围内,铈矿石中稀土元素方

表5 铈矿石标准物质中稀土元素含量的测定(μg/g)

Table 5 Determination of rare earth element content in antimony ore reference materials

| 元素 | 标准物质            |                 |                 |                 |                 |                 |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|    | GBW07174<br>测定值 | GBW07175<br>测定值 | GBW07176<br>测定值 | GBW07279<br>测定值 | GBW07280<br>测定值 | GBW07374<br>测定值 |
| La | 47.93           | 31.85           | 16.13           | 29.43           | 17.29           | 14.70           |
| Ce | 102.78          | 67.05           | 32.11           | 58.55           | 34.33           | 27.21           |
| Pr | 13.38           | 8.84            | 4.32            | 6.65            | 4.62            | 3.41            |
| Nd | 52.90           | 35.75           | 17.43           | 23.78           | 20.04           | 12.97           |
| Sm | 9.79            | 6.70            | 3.35            | 4.29            | 5.11            | 2.49            |
| Eu | 2.44            | 1.66            | 0.81            | 0.85            | 0.88            | 0.73            |
| Gd | 8.06            | 5.67            | 2.95            | 4.49            | 3.79            | 2.31            |
| Tb | 1.22            | 0.85            | 0.43            | 0.67            | 0.61            | 0.40            |
| Dy | 5.19            | 3.58            | 1.79            | 3.57            | 3.90            | 2.37            |
| Ho | 0.76            | 0.54            | 0.27            | 0.70            | 0.77            | 0.47            |
| Er | 1.76            | 1.30            | 0.61            | 1.91            | 2.21            | 1.27            |
| Tm | 0.19            | 0.14            | 0.06            | 0.29            | 0.34            | 0.19            |
| Yb | 1.13            | 0.82            | 0.39            | 1.79            | 2.27            | 1.29            |
| Lu | 0.13            | 0.09            | 0.05            | 0.27            | 0.34            | 0.20            |
| Y  | 18.59           | 12.93           | 6.49            | 17.87           | 21.21           | 12.18           |

表6 岩石标准物质中稀土元素含量的测定

Table 6 Determination of rare earth elements in rock reference materials

| 元素 | GBW07103(n=4) |              |          |             | GBW07104(n=4) |              |          |             | GBW07113(n=4) |              |          |             |
|----|---------------|--------------|----------|-------------|---------------|--------------|----------|-------------|---------------|--------------|----------|-------------|
|    | 测定均值/<br>μg/g | 标准值/<br>μg/g | RE<br>/% | RE<br>允许差/% | 测定均值/<br>μg/g | 标准值/<br>μg/g | RE<br>/% | RE<br>允许差/% | 测定均值/<br>μg/g | 标准值/<br>μg/g | RE<br>/% | RE<br>允许差/% |
| La | 55.90         | 54           | 3.52     | 14.23       | 22.83         | 22           | 3.75     | 16.59       | 83.75         | 82.7         | 1.27     | 13.20       |
| Ce | 110.25        | 108          | 2.08     | 12.59       | 41.15         | 40           | 2.88     | 14.99       | 172.75        | 163          | 5.98     | 11.67       |
| Pr | 13.25         | 12.7         | 4.33     | 18.17       | 4.87          | 4.9          | -0.61    | 21.19       | 18.23         | 18.4         | -0.95    | 17.10       |
| Nd | 48.25         | 47           | 2.66     | 14.58       | 19.60         | 19           | 3.16     | 17.00       | 66.31         | 64.5         | 2.81     | 13.80       |
| Sm | 10.20         | 9.7          | 5.15     | 18.99       | 3.51          | 3.4          | 3.24     | 22.45       | 11.45         | 11.7         | -2.14    | 18.42       |
| Eu | 0.83          | 0.85         | -2.65    | 27.78       | 0.98          | 1.02         | -3.92    | 27.02       | 1.24          | 1.18         | 5.30     | 26.43       |
| Gd | 9.25          | 9.30         | -0.51    | 19.12       | 2.86          | 2.70         | 5.74     | 23.27       | 9.78          | 9.47         | 3.22     | 19.07       |
| Tb | 1.73          | 1.65         | 4.55     | 25.11       | 0.44          | 0.41         | 6.71     | 30.98       | 1.47          | 1.51         | -2.98    | 25.45       |
| Dy | 10.80         | 10.2         | 5.88     | 18.84       | 1.93          | 1.85         | 4.05     | 24.67       | 8.37          | 8.19         | 2.20     | 19.52       |
| Ho | 2.09          | 2.05         | 2.07     | 24.29       | 0.36          | 0.34         | 5.15     | 31.85       | 1.74          | 1.64         | 5.79     | 25.13       |
| Er | 6.75          | 6.5          | 3.85     | 20.26       | 0.90          | 0.85         | 5.29     | 27.78       | 4.50          | 4.31         | 4.29     | 21.62       |
| Tm | 1.10          | 1.06         | 3.54     | 26.87       | 0.16          | 0.15         | 8.33     | 35.91       | 0.78          | 0.73         | 6.16     | 28.42       |
| Yb | 7.26          | 7.4          | -1.89    | 19.84       | 0.86          | 0.89         | -3.65    | 27.59       | 4.66          | 4.51         | 3.27     | 21.47       |
| Lu | 1.18          | 1.15         | 2.83     | 26.53       | 0.11          | 0.12         | -8.33    | 37.09       | 0.63          | 0.67         | -6.72    | 28.79       |
| Y  | 63.50         | 62           | 2.42     | 13.89       | 9.55          | 9.3          | 2.69     | 19.12       | 43.70         | 42.5         | 2.82     | 14.84       |



法的精密度满足DZ/T0130的分析技术要求,分析平均值与标准物质的标准偏差 $\leq 0.84\%$ ,精密度RSD $\leq 7.89\%$ 。

## 2.6 方法对比

试验对比了本方法与高压密闭酸溶测定铈矿石中稀土元素的含量,结果见表7。由于铈矿石中铈的含量都较高,所以对比试验选择了铈含量较低的国家标准物质GBW 07174(铈含量为1.1%)进行,结果显示本法与高压密闭酸溶的结果吻合,说明本方法测定铈矿石中稀土元素是可靠的。

表7 比对试验结果

Table 7 Results of comparison test

| 元素 | 本法测定值/<br>$\mu\text{g/g}$ | 高压密闭酸溶测定值/<br>$\mu\text{g/g}$ |
|----|---------------------------|-------------------------------|
| La | 47.93                     | 48.25                         |
| Ce | 102.78                    | 104.12                        |
| Pr | 13.38                     | 13.27                         |
| Nd | 52.90                     | 51.89                         |
| Sm | 9.79                      | 9.67                          |
| Eu | 2.44                      | 2.34                          |
| Gd | 8.06                      | 8.14                          |
| Tb | 1.22                      | 1.17                          |
| Dy | 5.19                      | 5.33                          |
| Ho | 0.76                      | 0.78                          |
| Er | 1.76                      | 1.82                          |
| Tm | 0.19                      | 0.20                          |
| Yb | 1.13                      | 1.15                          |
| Lu | 0.13                      | 0.13                          |
| Y  | 18.59                     | 18.75                         |

## 3 结语

本文利用ICP-MS的灵敏度高、检出限低等特点,溶样时加入盐酸和氢溴酸除铈,硝酸、氢氟酸和硫酸溶样,建立了敞开酸溶—电感耦合等离子体质谱法测定铈矿石中稀土元素的方法。结果表明,加入盐酸和氢溴酸,几乎能去除所有的铈,不会造成仪器的污染;利用硫酸冒烟时的高温,解决了敞口酸溶稀土元素偏低的问题。本法操作简单,相对于高压密闭酸溶效率更高,适用于大批量铈矿石中稀土元素的测定。

### 参考文献:

- [1] 周程杭,杨剑波.云南羊虎头铈矿床矿物组构特征及成因[J].矿产勘查,2019,10(12):3050-3053.
- [2] 赵春勇.河南南召响水河铈矿床特征及找矿标志[J].矿产与地质,2016,30(2):164-169.
- [3] 章贤能,寇尚文.安徽宁国张村地区铈矿床控制因素及成因[J].地质学刊,2017,41(2):183-191.
- [4] 刘宝山,李成禄.黑河地区北宽河组地层含矿性地球化学评价—以黑河大新屯金铈矿区为例[J].地质调查与研究,

2016,39(4):273-278.

- [5] 苏特,钱建平,周伟蛟,等.湖南安化渣滓溪铈矿床成矿构造分析及找矿预测[J].金属矿山,2020,531(9):147-158.
- [6] 沈能平,蔡佳丽,苏文超,等.广西茶山铈矿床萤石微量元素地球化学特征及其源区意义[J].地质学报,2015,89(2):384-391.
- [7] 李昌明,张辰光,覃洪锋,等.广西坡岩铈矿稀土、微量元素地球化学特征及其意义[J].矿产与地质,2018,32(6):1035-1042.
- [8] 耿建珍,黄雅琪,姜桂鹏,等.西秦岭早子沟金铈矿床含矿英安斑岩年代学及其成因[J].地质调查与研究,2019,42(3):166-173.
- [9] 刘叶平,李艳峰,高立红,等.重量法测定铈镍合金中稀土总量[J].冶金分析,2019,39(11):24-29.
- [10] 孙志峰,张志刚,张翼明,等.铈铁合金中稀土总量的测定EDTA容量法[J].稀土,2010,31(1):77-79.
- [11] 胡珊玲,邱瑾,吴志芳,等.三溴偶氮胂分光光度法测定铈合金中稀土总量[J].冶金分析,2016,36(10):85-88.
- [12] 蔡起秀,吴晨光,薛长发.火焰原子吸收法测定稀土元素[J].光谱学与光谱分析,1990,5(10):50-52.
- [13] 李梅,刘国平,徐存礼,等.仪器中子活分析法测定金属钇中的稀土元素[J].核化学与放射化学,2005,27(2):117-119.
- [14] 周伟,曾梦,王健,等.熔融制样—X射线荧光光谱法测定铈矿石中的主量元素和稀土元素[J].岩矿测试,2018,37(3):298-305.
- [15] 任旭东,聂成宏,王振江,等.熔融制样—X射线荧光光谱法测定铈铝中间合金中稀土元素[J].冶金分析,2020,40(3):62-67.
- [16] 李丽君,王娜.电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中的15种稀土元素[J].理化检验—化学分册,2017,53(6):689-692.
- [17] 王琳琳,王力,霍亮,等.电感耦合等离子体质谱法测定辉钼矿中稀土元素[J].世界地质,2020,39(3):732-736.
- [18] 许涛,崔爱端,杜梅,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定铈铋矿中稀土元素和钍量[J].岩矿测试,2009,28(6):549-552.
- [19] 董学林,何海洋,储臻,等.碱熔沉淀分离—电感耦合等离子体质谱法测定伴生重晶石铈矿中的稀土元素[J].岩矿测试,2019,38(6):620-630.
- [20] 严慧,王干珍,汤行,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铈矿石中14种元素的含量[J].分析试验室,2017,53(1):34-38.
- [21] 魏灵巧,付胜波,罗磊,等.电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定铈矿石中铈铋铜铅铋[J].岩矿测试,2012,31(6):967-970.
- [22] 王干珍,严慧,易晓明,等.氯化铵除铈—电感耦合等离子体质谱法测定铈矿石中的金[J].理化检验—化学分册,2016,52(3):342-344.

## Determination of rare earth elements in antimony ore by open acid dissolution-inductively coupled plasma mass spectrometry

ZENG Jiang-ping<sup>1,2,3</sup>, WANG Jia-song<sup>1,2</sup>, WANG Na<sup>1,2</sup>, ZHENG Zhi-kang<sup>1,2</sup>,  
WANG Li-qiang<sup>1,2</sup>, ZHANG Nan<sup>1,2</sup>

(1. *Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;*

2. *North China Geological Science and Technology Innovation Center, Tianjin 300170, China;*

3. *Key Laboratory of Coast Geo-Environment, China Geological Survey, Tianjin 300170, China*)

**Abstracts:** At present, the determination of rare earth elements mainly adopts inductively coupled plasma mass spectrometry, and the sample pretreatment mainly adopts alkaline fusion and closed acid dissolution, but both of these pretreatment methods take a long time and are not suitable for batch sample processing. Open acid dissolution is a simple method to dissolve samples in a polytetrafluoroethylene beaker. It takes a short time and is the most sample processing method. It is widely used in the pretreatment of rocks, soils and various minerals. Antimony ore usually contains high antimony content, which will cause pollution to the instrument after direct measurement. In this paper, after adding hydrochloric acid and hydrobromic acid to remove antimony, samples were digested by nitric acid-hydrofluoric acid-sulfuric acid mixed acid to prepare aqua regia medium solution, finally measured by inductively coupled plasma mass spectrometry. The internal standard rhodium was used for mass interference correction to compensate for the matrix suppression effect and the correction sensitivity drift. The detection limit was 0.006~0.037  $\mu\text{g/g}$ , and the RSD ( $n=12$ ) was between 0.57% and 7.89%. The results show that this method is suitable for the determination of rare earth elements in antimony ore.

**Key words:** antimony ore; rare earth elements; antimony removal; inductively coupled plasma mass spectrometry

## Applied Research of 2D Seismic Exploration in Geological Survey of the southern Tianjin

FU Xiao-jin<sup>1</sup>, WANG Zhi-gang<sup>1</sup>, JIANG Sheng-guo<sup>1</sup>, XU Tian-tian<sup>1</sup>, CAO Jian<sup>1</sup>

(1. *North China Geological Exploration Bureau of Tianjin, Tianjin 300170, China*)

**Abstract:** Two-dimensional seismic surveys are one of the important means of regional geological surveys. Through the application of 2D seismic exploration in the geological survey of the southern plain of Tianjin, it revealed successfully the depth and spatial distribution characteristics of the paleo-channels, the Quaternary and the Cenozoic bottom boundary, ascertained the tectonic framework of the research area, realized the strata, researched the ups and downs of the thick large coal seams of 5 coal and 10 coal, determined the preferred target layer of shale gas, and verified the 2D seismic exploration results by drilling, testing etc. The prediction error of the bottom depth of the paleo-channel is 3.6%; the bottom boundary of Quaternary is 8.4%; the bottom boundary of Cenozoic is 0.7%; the 5 coal is 0.4%; the 10 coal is 1.3%; the preferred target layer of shale gas is 0.7%. The results show that the prediction errors of this 2D seismic are all within 10%, which complied with the relevant requirements of the specification. For the deep coverage area of Quaternary, it is feasible to use the 2D seismic exploration technology to solve problems in the geological survey.

**Key words:** 2D seismic; geological survey; deep coverage; the southern of Tianjin; applied research