

偏硼酸锂熔融分解锆英砂的实验条件优化研究

王家松^{1,2,3}, 王力强^{1,2,3}, 王娜^{1,2,3}, 方蓬达^{1,2,3}, 曾江萍^{1,2,3}, 张莉娟^{1,2,3}

(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. 中国地质调查局泥质海岸带地质环境重点实验室, 天津 300170)

摘要: 偏硼酸锂是地质样品化学分析中使用最广泛的熔剂之一, 从文献报道看, 其熔融分解地质样品的实验条件存在较大差异, 特别是在熔融锆英砂的研究中, 实验条件的优化不够全面, 未涉及影响熔融效果的温度、时间和影响提取效果的熔块提取方式、络合剂用量及提取酸度等实验条件。本文通过系列的高温熔融、熔块提取条件实验, 获得了偏硼酸锂分解锆英砂的最佳实验条件: 以铂坩埚为熔融器皿, 偏硼酸锂用量 0.5 g (称样量 0.1 g), 熔融温度 950 °C, 熔融时间 15 min, 提取方式为骤冷淬裂和超声振荡, 提取液为含 10 g/L 酒石酸的盐酸(2+8)溶液。结合本法与 ICP-OES 测定锆英砂中锆、铪、钾、钙、钠、镁、铝、铁、钛、锰等 10 种元素, 各元素含量的相对误差(RE)≤4.00%, 相对标准偏差(RSD)≤5.17%, 可满足地矿实验室锆英砂及类似难熔砂矿的分析要求。

关键词: 锆英砂; 偏硼酸锂熔融; 酒石酸络合; 超声振荡提取; ICP-OES

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 2097-0188(2022)04-0048-05

锆是稀缺的战略性矿产资源。我国的锆矿资源分为砂矿和岩矿两类, 砂矿型锆矿(即锆英砂)是我国最主要的锆矿资源类型, 重要的锆英砂矿床有海南文昌滨海砂矿、海南万宁滨海锆钛砂矿、广东海丰锆石砂矿、广东甲子锆石砂矿及广西风化壳砂矿等; 我国的岩矿类锆矿产地很少, 主要分布在内蒙古自治区, 如内蒙孔鲁特矿, 现因其选矿困难尚未开采利用^[1-4]。准确地测定锆英砂中有益有害元素的含量, 可以为锆英砂品位计算、矿体圈定、储量估算、综合评价等提供基础数据, 对开展我国锆矿资源综合地质调查评价与开发利用具有重要支撑作用。

锆英砂是难熔矿石, 其成矿元素锆与共生元素铪、钛等均为易水解元素。因此, 有效分解锆英砂并避免锆、铪、钛等元素水解沉淀是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)定量分析锆英砂中造岩元素、成矿元素与共生元素的难点。熔融分解法在锆英砂化学分析中应用广泛, 过氧化钠和偏硼酸锂是最为常用的熔剂^[5-12]。过氧化钠熔融法对锆英砂的分解效果好, 其熔块可用水提取, 经过滤除去大部分 Na、Si 等元素, 可降低高盐效应^[6]。然而该方法的缺点是不够简便, 需要较多的手工操作(沉淀分离或高倍稀释等)且无法测定 Na^[11]。偏硼酸锂属于高熔点

的非氧化性熔剂, 对试样具有很强的分解能力^[15]。近年来, 随着超声波振荡器和高盐雾化器在地矿实验室的逐渐普及, 采用偏硼酸锂熔融分解地质样品的报道日益增多^[16-25]。为避免易水解元素水解发生沉淀, 文献常采用酒石酸、EDTA 等络合剂在一定浓度的酸介质中与其络合, 形成稳定的可溶络合物后测定^[7, 11-12, 26-27]。

虽然结合偏硼酸锂熔融与 ICP-OES、ICP-MS 定量分析锆英砂中化学元素的研究已见报道, 但对于前处理实验条件的优化仅涉及熔剂用量、浸取体系, 未涉及影响熔融效果的温度、时间和影响提取效果的熔块提取方式、络合剂用量及提取酸度等实验条件。因此, 本文在前人研究的基础上, 全面地考察偏硼酸锂熔融分解锆英砂的实验条件, 包括熔剂用量、熔融温度、熔融时间、提取方式、络合剂用量、提取酸度等, 旨在筛选出偏硼酸锂熔融分解锆英砂的最佳实验条件, 为地矿实验室锆英砂及类似难溶矿石化学分析提供技术参考。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima8300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

收稿日期: 2022-04-19

资助项目: 中国地质调查局项目“地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)(DD20190472)”。

作者简介: 王家松(1983-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事地质实验测试及标准化研究, E-mail: wjiasong@mail.cgs.gov.cn。

(ICP-OES),美国PerkinElmer公司制造,硫化学发光(SCD)检测器,宝石喷嘴交叉雾化器(耐高盐),ICP-OES的主要工作参数:RF功率1300 W;冷却气流量12.0 L/min;辅助气流量0.20 L/min;雾化气流量0.60 L/min;样品提取量1.0 mL/min;进样时间30 s。元素分析波长为Zr:343.823 nm;Hf:277.336 nm;K:766.490 nm;Na:589.592 nm;Ca:317.933 nm;Mg:285.213 nm;Al:396.153;Fe:238.204 nm;Ti:334.940 nm;Mn:257.610 nm。

高温炉(最高温度 $\geq 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$;控温精度: $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

超声波振荡器;电磁搅拌器。

1.2 标准溶液及主要试剂

Zr、Hf、K、Na、Ca、Mg、Al、Fe、Ti、Mn、P单元素标准储备溶液,1 000 $\mu\text{g/mL}$,中国计量科学研究院研制。

锆英砂标准物质:GBW07156、GBW07157、GBW07186(辽宁省地质矿产研究院研制)。

盐酸、硫酸(优级纯,购于国药集团化学试剂有限公司)。

偏硼酸锂、酒石酸(分析纯,购于天津科密欧化学试剂有限公司)。

无水偏硼酸锂:偏硼酸锂在700 $^{\circ}\text{C}$ 下脱水2 h,冷却至室温后,磨细装瓶备用。

酒石酸提取液:称取15 g酒石酸溶于1 000 mL盐酸(2+8)。

高纯氩气,纯度 $> 99.999\%$ 。

去离子水,电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.3 分析方法

样品于105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥2~3 h,置于干燥器中,冷却至室温。称取0.1 g样品(精确至0.1 mg)于铂坩埚中,再称取0.4 g无水偏硼酸锂,搅匀后,盖上坩埚盖,置于已升温至950 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中熔融15 min。将铂坩埚从炉中取出,冷却。用水清洗坩埚底部,将其置于装有25 mL提取液的100 mL烧杯中。将烧杯放入超声波振荡器中,超声振荡至熔盐完全溶解。之后,将溶液转移至100 mL容量瓶中,用水定容,摇匀后待测。

2 结果与讨论

2.1 熔剂用量

选择锆英砂标准物质GBW07157为实验对象,考察了其在不同熔剂偏硼酸锂与试样的质量比(3/1, 4/1, 5/1, 6/1)条件下的熔融效果。结果显示:当比例

表1 偏硼酸锂用量对GBW07157中10种元素测定结果(%)的影响

Table 1 Effect of lithium metaborate dosage on analysis results of 10 elements in GBW07157

元素	标准值	测定值			
		质量比3/1	质量比4/1	质量比5/1	质量比6/1
Zr	0.925	0.749	0.924	0.944	0.927
Hf	0.021 2	0.016 7	0.021 3	0.021 3	0.021 4
K	2.75	2.50	2.71	2.82	2.74
Na	2.77	2.47	2.76	2.71	2.71
Ca	1.89	1.71	1.84	1.87	1.83
Mg	1.21	1.10	1.25	1.25	1.25
Al	7.78	6.62	7.83	7.83	7.74
Fe	3.28	2.80	3.34	3.34	3.30
Ti	0.246	0.207	0.240	0.240	0.234
Mn	0.064 3	0.054 6	0.063 7	0.064 6	0.064 5

为3/1时,试样尚有小部分未被分解;当比例 $\geq 4/1$ 时样品可被完全分解,得到透明熔块。从表1中可以看出,当比例为4/1和5/1时10种元素的ICP-OES测定结果均与标准值吻合,当比例达6/1时Zr、Hf、Ti、Fe、Al的测定结果呈现出降低的趋势,总体上与标准值吻合。为控制溶液盐度和节省试剂,选择质量比4/1。

2.2 熔融温度

考察了GBW07157在不同的熔样温度(850 $^{\circ}\text{C}$ 、900 $^{\circ}\text{C}$ 、950 $^{\circ}\text{C}$ 、1 000 $^{\circ}\text{C}$)条件下的分解效果和测定结果。从图1中可以看出,当温度为850 $^{\circ}\text{C}$ 时,熔融效果较差,大部分试样未被分解;900 $^{\circ}\text{C}$ 时绝大部分试样均被分解,但肉眼仍可观察到未被分解的试样残留;当温度 $\geq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,试样均可被完全分解,得到透明熔块。从表2中可以看出,当温度为900 $^{\circ}\text{C}$ 时10种元素测定值均低于标准值,其中Zr、Hf偏低程度最高,其次为Ti、Mn、Fe、Al,其余元素测定值的误差在DZ/T 0130.3-2006规定的允许限内;当温度为950 $^{\circ}\text{C}$ 和1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时10种元素测定值均与标准值吻合。考虑到温度过高对K、Na等挥发性元素分析不利,本文选择熔样温度为950 $^{\circ}\text{C}$ 。



图1 GBW07157在不同熔样温度下的分解效果

Fig.1 Decomposition effect of GBW07157 at different melt temperatures

2.3 熔融时间

考察了GBW07157在不同的熔样时间(5 min,

表2 熔融温度对GBW07157中10种元素测定结果(%)的影响

Table 2 Effect of melting temperature on analysis results of 10 elements in GBW07157				
元素	标准值	测定值		
		900 ℃	950 ℃	1 000 ℃
Zr	0.925	0.833	0.925	0.918
Hf	0.021 2	0.018 7	0.021 3	0.021 4
K	2.75	2.69	2.70	2.68
Na	2.77	2.72	2.80	2.80
Ca	1.89	1.83	1.87	1.87
Mg	1.21	1.17	1.25	1.23
Al	7.78	7.49	7.63	7.64
Fe	3.28	3.12	3.30	3.26
Ti	0.246	0.219	0.245	0.246
Mn	0.064 3	0.061 0	0.064 0	0.063 7

10 min, 15 min, 20 min)条件下的矿石分解效果。结果显示:当熔融时间≤10 min时,尚有部分试样未被分解;当溶样时间≥15 min时,试样均可被完全分解,均可得到透明熔块。从表3中可以看出,熔样时间15 min以上的分析结果均与标样的标准值吻合。为保证样品完全分解,并尽量降低铂坩埚损耗,选择熔融时间为15 min。

表3 熔融时间对GBW07157中10种元素测定结果(%)的影响

Table 3 Effect of melting time on analysis results of 10 elements in GBW07157					
元素	标准值	测定值			
		5 min	10 min	15 min	20 min
Zr	0.925	0.602	0.805	0.925	0.918
Hf	0.021 2	0.013 1	0.018 0	0.021 2	0.021 4
K	2.75	2.29	2.61	2.76	2.70
Na	2.77	2.28	2.66	2.85	2.75
Ca	1.89	1.50	1.80	1.90	1.82
Mg	1.21	0.945	1.16	1.22	1.25
Al	7.78	5.61	7.16	7.77	7.74
Fe	3.28	2.14	3.05	3.22	3.22
Ti	0.246	0.173	0.224	0.228	0.216
Mn	0.064 3	0.044 4	0.059 1	0.064 6	0.064 5

2.4 络合剂及用量

由于锆钪在溶液中易水解产生难溶的偏锆酸、

偏钪酸,不利于对其定量分析^[9]。因此,在提取过程中抑制Zr、Hf等元素水解非常关键。为避免影响Na元素的测定,本文选择酒石酸作为络合剂。研究表明在酸性条件下酒石酸可与Zr(IV)生成1/1、2/1和3/1的络合物^[28]。在极端情况下(样品为纯ZrSiO₄,其物质量约0.000 546 mol),需要参与络合的酒石酸最大量为0.001 64 mol,换算为酒石酸的添加量约10 g/L。这与杨惠玲^[12]采用的酒石酸添加量10 g/L一致,低于王力强^[11]采用的酒石酸添加量16.7 g/L。为控制样品溶液中可溶性总固体(TDS)总量,降低基体效应,选择酒石酸加入量为10 g/L。

2.5 提取方式

考察了GBW07157的偏硼酸锂熔块经磁力搅拌提取、骤冷淬裂和磁力搅拌提取、超声振荡提取、骤冷淬裂和超声振荡提取等4种方式处理的提取效果,并用ICP-OES对样品溶液中Zr、Hf元素进行测定。从表4中可以看出:方式1的提取时间较长(≥40 min),提取时间与磁力搅拌子大小及转速等因素有关。方式2与方式1提取效果相近,两者均可得到澄清的样品溶液,但表面浮有残留熔块碎片,Zr、Hf的测定结果均出现不同程度的偏低。方式1的测定结果接近DZ/T 0130.3-2006规定的允许限边界,方式2的测定结果虽然满足标准要求,但由于残留熔块碎片的存在导致测定结果的精密度不高。方式3的提取时间较短(≤30 min),方式4的提取时间短(≤15 min),二者均可获得澄清溶液,不出现硅酸析出和残留熔块碎片的现象,Zr、Hf的测定结果准确。为提升熔块提取效率,本文采用了骤冷淬裂与磁力搅拌、超声振荡提取结合。骤冷淬裂与磁力搅拌提取结合并不能提高熔块提取效率,这与磁力搅拌仅机械作用于熔块表面有关。骤冷淬裂与超声振荡提取结合后,熔块提取效率成倍提升,这得益于超声波的空化效应。熔块经骤冷淬裂后发生龟裂(图2),使提取液

表4 熔块提取方式对比

Table 4 Comparision of different frit extraction methods					
序号	提取方式	实验现象	测定值/%		
			Zr	Hf	
1	磁力搅拌提取:将铂坩埚从炉中取出冷却,用水清洗坩埚外部,放入磁力搅拌子,将其放入装有25 mL提取液的烧杯中于磁力搅拌器上提取	提取时间长(≥40 min),溶液澄清,但表面浮有少量残留熔块碎片	0.879	0.019 0	
2	骤冷淬裂和磁力搅拌提取:将铂坩埚从炉中取出,趁热将其底部浸入水中骤冷使熔块龟裂,将其放入装有25 mL提取液的烧杯中,其余操作与方式1相同	提取时间长(≥40 min),溶液澄清,但表面浮有较少残留熔块碎片	0.913	0.020 4	
3	超声振荡提取:将铂坩埚从炉中取出冷却,用水清洗坩埚外部,将其放入装有25 mL提取液的烧杯中于超声波清洗器中提取	提取时间较短(≤30 min),溶液澄清	0.924	0.020 3	
4	骤冷淬裂和超声振荡提取:将铂坩埚从炉中取出,趁热将其底部浸入水中骤冷使熔块龟裂,将其放入装有25 mL提取液的烧杯中,其余操作与方式3相同	提取时间短(≤15 min),溶液澄清	0.927	0.021 7	

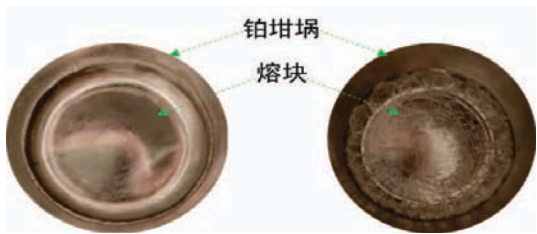


图2 两种不同处理方式的GBW07157熔块对比
Fig.2 Comparison of GBW07157 frits
by two different treatments
左侧为自然冷却;右侧为骤冷淬裂

透过网络状裂缝作用于熔块的表面及内部,从而强化空化效应,使得超声振荡提取效率显著提升。因此,选择骤冷淬裂+超声振荡的提取方式。

2.6 方法正确度和精密度

选择Zr、Hf含量低、中、高三个含量段的锆英砂成分分析标准物质GBW07156、GBW07157、GBW07186,按照本文实验方法对每个标准物质进行12次测定,分析结果见表5。结果显示各元素含量的相对误差(RE)≤4.00%,相对标准偏差(RSD)≤5.17%,

表5 方法的准确度和精密度(n=12)
Table 5 Precision and accuracy tests of the method(n=12)

元素	GBW07156(单位:%)						GBW07157(单位:%)						GBW07186(单位:%)					
	标准值	测定值	RE	Y_B	RSD	Y_C	标准值	测定值	RE	Y_B	RSD	Y_C	标准值	测定值	RE	Y_B	RSD	Y_C
Zr	0.138	0.140	1.45	7.14	3.42	10.1	0.925	0.925	0.00	4.46	1.98	6.31	3.46	3.48	0.58	2.95	1.54	4.17
Hf	0.035 7	0.034 5	3.31	14.86	5.17	21.02	0.021 2	0.020 5	3.23	10.78	5.07	15.24	0.071 2	0.070 5	0.97	8.48	3.07	11.99
K	2.80	2.81	0.36	3.3	1.24	4.67	2.75	2.79	1.45	3.32	1.25	4.69	3.24	3.21	0.93	3.14	1.97	4.44
Ca	1.93	1.92	0.52	3.55	1.25	5.02	1.89	1.88	0.53	3.57	1.96	5.05	0.450	0.455	1.11	5.36	3.34	7.57
Na	2.84	2.81	1.06	3.16	1.14	4.47	2.78	2.73	1.80	3.19	1.45	4.51	3.12	3.13	0.32	3.06	1.57	4.33
Mg	1.27	1.26	0.79	3.84	1.8	5.43	1.21	1.23	1.65	3.89	1.3	5.5	0.048	0.048	0.00	8.59	4.59	12.14
Al	7.80	7.81	0.13	1.82	1.62	2.57	7.78	7.82	0.51	1.82	1.42	2.57	7.71	7.62	1.17	1.83	1.85	2.59
Fe	3.36	3.34	0.60	2.92	2.06	4.13	3.28	3.29	0.30	2.94	2.52	4.16	0.27	0.27	0.00	6.07	3.74	8.58
Ti	0.252	0.251	0.40	5.92	2.76	8.37	0.25	0.24	4.00	5.96	2.22	8.42	0.38	0.37	2.63	5.33	3.33	7.54
Mn	0.065 8	0.063 5	3.54	8.46	1.46	11.96	0.064 3	0.062 7	2.41	8.50	1.99	12.02	0.016 3	0.016 1	0.86	11.14	4.46	15.75

均小于DZ/T 0130.3-2006规定的正确度控制指标(Y_B)和精密度控制指标(Y_C),证明方法的准确度高,可满足地矿实验室锆英砂及类似矿石的分析要求。

3 结语

本文通过系列条件实验研究,获得了偏硼酸锂熔融分解锆英砂的最佳条件。本法利用偏硼酸锂的强分解作用,可完全分解锆英砂;引入骤冷淬裂处理方式,使样品熔块发生龟裂,在超声波空化效应的作用下,可快速提取样品熔块;利用酒石酸的强络合性质,可避免锆、钛等元素水解,得到稳定的样品溶液。本法试剂用量少、操作简便、耗能低、效率高,结合ICP-OES测定锆英砂中10种元素含量,分析结果准确度高、精密度好,适用于锆英砂及相似难熔砂矿的化学成分定量分析。

参考文献:

[1] PERKS C and MUDD G. Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107: 629-646.
[2] 陈其慎, 张艳飞, 邢佳韵, 等. 国内外战略性矿产厘定理论与方法[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 137-144.
[3] 孙宏伟, 王杰, 任军平, 等. 全国锆矿资源现状与利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 98-105.
[4] 刘皓阳, 马哲. 中国锆资源安全分析[J]. 中国矿业,

2017, 26(9): 6-10.
[5] SILVA R J F, DUTRA A J B, AFONSO J C. Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117-118: 93-100.
[6] 张永盛. 感耦等离子体发射光谱法测定锆英石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 1994, 13(2): 121-124.
[7] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锆钛砂矿中铪钛锆[J]. 岩矿测试, 2013, 32(06): 883-886.
[8] 李红光, 王雪, 王哲, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆钛砂矿种锆钛铁钽铪[J]. 冶金分析, 2014, 34(2): 62-65.
[9] 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(07): 51-55.
[10] MOUNTENEY I, BURTON A K, FARRANT A R, et al. Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 1-10.
[11] 王力强, 王家松, 吴良英, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锆矿石中10种元素[J]. 冶金分析, 2020, 40(9): 63-69.
[12] 杨惠玲, 杜天军, 王书勤, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定金属矿中稀土和分散元素[J]. 冶金分析, 2022, 42(5): 8-14.
[13] 黎卫亮, 程秀花, 余娟, 等. 高压密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定花岗岩闪长岩中的微量锆[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 32-36.
[14] 凌进中. 含锂硼酸盐熔剂及其在近代硅酸盐快速分析中

- 的应用[J]. 地质地球化学, 1981(6): 45-51.
- [15] 高才生, 张宝川, 呼世富. 硅酸盐岩石主要成份的快速分析-偏硼酸锂熔样和原子吸收测定[J]. 分析化学, 1985, 13(2): 139-141.
- [16] FEDYUNINA N N, SEREGIN I F, BOLSHOV M A, et al. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 713: 97-102.
- [17] 王龙山, 郝辉, 王光照, 等. 无水偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定岩屑样品中的造岩元素[J]. 岩矿测试, 2008, 27(4): 287-290.
- [18] 王力强, 王家松, 魏双, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及 11 种伴生元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 688-697.
- [19] 王冠, 董俊, 徐国栋, 等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法结合扫描电镜-能谱测定锡矿石中锡钨铋铜铁锰[J]. 岩矿测试, 2022, DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202102100023.
- [20] 邝安宏, 胡家明. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定透辉石中的 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 [J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(3): 173-178.
- [21] 门倩妮, 沈平, 甘黎明, 等. 敞开酸溶和偏硼酸锂碱熔 ICP-MS 法测定多金属矿中的稀土元素及铋钼钨铅[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 59-67.
- [22] 马生凤, 温宏利, 巩爱华, 等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化物矿中硅酸盐相的主成分[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 535-540.
- [23] 庞文品, 邓云江, 周小林. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高岭土中 7 种微量组分[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(5): 559-562.
- [24] AMOSOVA A A, CHUBAROV V M, PASHKOVA G V, et al. Wavelength dispersive X-ray fluorescence determination of major oxides in bottom and peat sediments for paleoclimatic studies[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2019, 144: 118-123.
- [25] 王佳翰, 李正鹤, 杨峰, 等. 偏硼酸锂碱熔-电感耦合等离子体质谱法同时测定海洋沉积物中 48 种元素[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 306-315.
- [26] 刘宇, 魏双. 高压消解-电感耦合等离子体质谱法测定铋钼矿石中铋钼含量[J]. 地质调查预研究, 2018, 41(3): 232-234.
- [27] 郑智慷, 王家松, 曾江萍, 等. 微波消解-原子荧光光谱法测定化探样品中的砷和锑[J]. 地质调查预研究, 2019, 42(4): 263-266.
- [28] 周伯劲. 试剂化学(上册)[M]. 广州: 广东科技出版, 1983: 153-163.

Optimization of experimental conditions for melting decomposition of zircon sands by lithium metaborate

WANG Jia-song^{1,2,3}, WANG Li-qiang^{1,2,3}, WANG Na^{1,2,3}, FANG Peng-da^{1,2,3},
ZENG Jiang-ping^{1,2,3}, ZHANG Li-juan^{1,2,3}

(1. Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China; 2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China; 3. Key Laboratory of Muddy Coast Geo-Environment, China Geological Survey, Tianjin, China)

Abstract: Lithium metaborate is widely used in alkaline fusion decomposition of geological samples. At present, the experimental conditions of fusion decomposition of geological samples by lithium metaborate are quite different. Moreover, the optimization of experimental conditions is not comprehensive enough in the study of zircon sands. The fusion temperature and time and the extraction method of frit, the amount of complexing agent and the acidity of extraction were not involved. In this paper, the best experimental conditions for the decomposition of zircon sands by lithium metaborate were obtained through a series of experiments. The platinum crucible was used as fusing vessel, the dosage of lithium metaborate was 0.5 g (the dosage of sample was 0.1 g), the fusing temperature was 950 °C, the fusing time was 15 min, the extraction method was quenching + ultrasonic oscillation, and the extraction solution was (2+8) hydrochloric acid solution containing 10g/L tartaric acid. Combined with ICP-OES to determine zirconium, hafnium, potassium, calcium, sodium, magnesium, aluminum, iron, titanium and manganese in zircon sands, The relative error (RE) and relative standard deviation (RSD) of elements of this method were $\leq 4.00\%$ and $\leq 5.17\%$, respectively. The results show that this method is suitable for quantitative analysis of petrogenetic elements and ore-forming elements in zircon sands.

Key words: zircon sands; lithium metaborate fusion; tartaric acid complexation; ultrasonic treatment; inductively coupled plasma optical emission spectrometry