

理化检验

电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的稀土元素

刘淑君¹, 雷 勇¹, 赵朝辉¹, 易建春¹, 王洪彬²

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心, 四川省稀土技术创新中心, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041; 2. 攀钢集团矿业有限公司, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:准确、快速地测定钒钛磁铁矿中的稀土元素, 对钒钛磁铁矿的高效利用有着重要的作用。针对目前国内外缺乏钒钛磁铁矿中稀土元素分析方法的问题, 试验选取不同矿区具有代表性的 5 件钒钛磁铁矿作为试验样品, 采用盐酸、氢氟酸、硝酸外加硫酸混合酸溶分解的方式, 并结合电感耦合等离子体质谱仪检出限低、灵敏度高、干扰小的特点, 对钒钛磁铁矿中稀土元素测定过程中的仪器条件、测定模式、内标元素、同位素选择及质谱干扰进行研究。结果表明, 在最佳的仪器工作参数的条件下, 采用 STD 模式, 选择干扰小且丰度大的同位素, 选择合适的内标元素 Rh 和 Re, 能够有效地降低基体效应引起的信号强度漂移。此外, 通过精密度试验及加标回收试验发现, 采用电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中的稀土元素能获得良好的精密度与准确度, 此方法准确有效。

关键词:钒钛磁铁矿; 稀土元素; 电感耦合等离子体质谱法; 准确度; 精密度

中图分类号: O657.31, TF041

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0200-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Determination of rare earth elements in vanadium-titanium magnetite by ICP-MS

Liu Shujun¹, Lei Yong¹, Zhao Chaohui¹, Yi Jianchun¹, Wang Hongbin²

(1. Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Rare Earth Resources Application Technology Innovation Center of China Geological Survey, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Mineral Resources, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. Pangang Group Mining Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Accurate and rapid determination of rare earth elements in vanadium titanium magnetite plays an important role in the efficient utilization of vanadium titanium magnetite. In view of the lack of analysis methods for rare earth elements in vanadium titanium magnetite at home and abroad, 5 representative vanadium titanium magnetite crystals from different mining areas were selected as test samples, and hydrofluoric acid, nitric acid and sulfuric acid mixed acid solution decomposition method were adopted. Combined with the characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometer with low detection limit, high sensitivity and low interference, the instrument conditions, internal standard elements, isotope selection and mass spectrum interference during the determination of rare earth elements in va-

收稿日期: 2023-10-10

基金项目:国家自然科学基金战略性矿产资源开发利用专项(典型战略金属氧化物强化浮选分离过程的多尺度化学原理与调控, 编号: 2021YFC2900800); 中国地质调查项目(金属矿产资源节约与综合利用调查, 编号: DD20230039)。

作者简介:刘淑君, 1984 年出生, 女, 湖南永州人, 硕士, 工程师, 主要从事岩矿分析测试方法研究, E-mail: 382120656@qq.com。

vanadium titanium magnetite were studied. The results show that the signal intensity drift caused by matrix effect can be effectively reduced by using STD mode, selecting the isotopes with small interference and large abundance, and selecting the appropriate internal standard elements Rh and Re under the conditions of the optimal instrument parameters. In addition, it is found by the precision tests and standard recovery tests that the inductively coupled plasma mass spectrometry method can obtain good precision and accuracy for the determination of rare earth elements in vanadium titanium magnetite.

Key words: vanadium titanium magnetite, rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), accuracy, precision

0 引言

钒钛磁铁矿是我国重要的战略性矿产资源^[1-2], 主要分布在四川攀枝花、河北承德、陕西汉中等地区, 其中攀西地区作为我国钒钛磁铁矿床高度集中且蕴藏量最为丰富的成矿区, 其资源量占我国钒钛磁铁矿储量 90% 以上, 攀西地区钒钛磁铁矿中除了铁、钒、钛元素外, 还共伴生有许多铬、钴、镍、镓、稀土等战略金属元素^[3-5]。

随着我国工业的高速发展, 对稀土等战略性矿产资源的需求日益增加, 使得钒钛磁铁矿稀土伴生资源高效利用问题受到了关注, 因此在开发利用铁、钛、钒的同时兼顾伴生的稀土、稀有、稀散等三稀元素成为必然趋势^[6-12]。

目前, 国内外缺少相应的方法来对钒钛磁铁矿中 15 项稀土元素进行定量分析, 因此, 如何快速、准确地测定钒钛磁铁矿中的稀土含量, 已成为加强钒钛磁铁矿综合利用研究迫切需要解决的问题^[13-18]。电感耦合等离子体质谱法具有检出限低、灵敏度高、干扰小, 是测定低含量稀土最佳仪器之一。笔者以钒钛磁铁矿为研究对象, 选取 5 件分别采自我国四川攀枝花红格、四川西昌太和、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚不同矿区并具有代表性的钒钛磁铁矿作为试验样品, 着重研究钒钛磁铁矿中稀土元素的测定方法, 对推动钒钛磁铁矿的综合利用技术研发具有重要的实际意义。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 型号: NexION350X, 美国 Perkin Elmer 仪器制造公司。

盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO₄)、硫酸(H₂SO₄)均为优级纯, 过氧化钠(Na₂O₂)、无水碳酸钠(Na₂CO₃)均为分析纯, 高纯氩(Ar)纯度均大于 99.99%, 所用水均为超纯水。

1.2 方法原理

试料(105 ℃ 下预干燥 2~4 h, 粒度<0.074 mm)中分别加入盐酸, 硝酸, 氢氟酸和硫酸, 体系中盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸添加比例为 3:1:1:0.2, 于电热板上加热至硫酸冒烟将尽, 取下, 冷却, 用王水溶解, 用(5+95)硝酸稀释后, 利用电感耦合等离子体作为离子源, 试料溶液由载气(氩气)引入雾化系统进行雾化后, 以气溶胶形式进入等离子体中心区, 在高温和惰性气氛中被去溶剂化、汽化解离和电离, 转化成带正电荷的正离子, 产生的样品离子经质量分析器和检测器得到质谱。根据元素离子质荷比的计数, 采用校准曲线法定量测定试料溶液中的稀土浓度, 根据稀释倍数计算出试料中稀土的量。

1.3 仪器测定条件

根据钒钛磁铁矿中铁、钛含量较高, 基体相对较大的特点, 对仪器的测定条件进行优化, 使灵敏度最佳, 干扰最小。电感耦合等离子体质谱仪具体工作条件见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件
Table 1 Inductively coupled plasma mass spectrometer operating conditions

射频功率/W	雾化器流量/(L·min ⁻¹)	冷却气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	采样深度/步	(采样锥/截取锥)/mm	扫描方式	测量点/峰	重复测定次数	停留时间/(ms·点 ⁻¹)	扫描次数	测量时间/s
1 400	1.0	16	1.2	88	1.1/0.7	跳峰	3	3	10	40	60

2 结果与讨论

2.1 试料分解方法的选择

合理的前处理方法对准确地测定样品中各元素

是至关重要的。试验采用多种溶样方式对样品进行分解, 测定其稀土元素含量。通过结果比对发现, 采用碱熔法处理, 过程复杂、空白高、总盐度大、且易产生较大的基体干扰; 采用混合酸溶外加高氯酸冒

烟的方式分解样品时,由于高氯酸的冒烟温度较低,而稀土元素特别是一些重稀土元素相对比较难溶,采用此方法溶样时不够彻底;而采用混合酸溶外加硫酸冒烟的方式分解样品时,能有效地提高样品的分解温度,但过多的硫酸可能会导致上机时雾化效率降低,只需加少量硫酸即可。为了提高样品的分解效率,首先将盐酸与硝酸按照 3:1 的比例添加形成王水,其溶解能力增强,其次利用氢氟酸的强络合能力和与二氧化硅反应生成四氟化硅气体的特性去除掉硅基体的影响,整个体系中加入 2~3 mL 氢氟酸即可。再次结合钒钛磁铁矿样品中铁、钛含量较高的特点,加入一定体积硫酸有助于样品的分解,若加入的硫酸量过少,硫酸则优先与体系中的铁、钛等离子形成盐类,达不到多余硫酸高温分解样品的效果,若硫酸的加入量太多,多余的硫酸会增加体系的粘稠度从而降低仪器的雾化效率,再者将硫酸烟冒尽需要较长的时间,降低工作效率,综合考虑,体系中加入 0.6 mL 左右硫酸最佳。最终选择盐酸、硝酸、氢氟酸、硫酸按照 3:1:1:0.2 的比例(混酸最终含量约 15 mL)对样品进行分解。

2.2 测量模式的选择

ICP-MS 测量模式有很多种。在实际检测样品中,采用最多的是 STD 和 KED 两种模式。STD 模式灵敏度高,但会存在多原子离子干扰。ICP-MS 测定稀土元素时,干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素,其中多原子离子的干扰尤为严重,轻稀土元素的氧化物、氢氧化物对重稀土元素的干扰等,如 $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$ 对 ^{157}Gd , $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 对 ^{151}Eu , $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}$ 对 ^{146}Nd 的干扰等;KED 模式引入碰撞气 He,虽然能降低甚至消除多原子离子干扰的功能,但会使灵敏度有很大程度的降低,在实际分析过程中发现,钒钛磁铁矿中的稀土元素并不高,特别是部分重稀土元素,含量在 0.X $\mu\text{g/g}$,若采用 KED 模式会使结果的精密度大大降低。而钒钛磁铁矿中主要铁、钛含量较高,其次是钙、镁、铝、硅,这些元素的质量数都不高,在测量过程中不易对稀土元素造成干扰,综合考虑,采用 STD 模式对钒钛磁铁矿中的稀土元素进行测定。

2.3 内标元素、同位素选择及质谱干扰

许多稀土元素都具有多个同位素,因此在选择同位素时优先考虑丰度大,无干扰或干扰小的,检出限低的同位素。当两个元素的同位素具有相同质量数时,还会存在同量异位素的干扰,例如 ^{138}Ba 对

^{138}Ce , ^{174}Hf 对 ^{174}Yb 的干扰等。在分析了所选元素的同量异位素后,发现存在干扰可能的同量异位素均为稀土,所以在稀土元素质量数的选择时,还需考虑同量异位素的影响。

在 ICP—MS 分析中,内标元素对基体效应具有明显的补偿作用,并能有效地监控和校正分析信号的漂移。由于待测元素比较多,覆盖了中、重质量数,如果只选择一个内标,测试结果的准确性难以达到要求。根据内标元素的选择原则(待测元素和内标元素质量数相接近),本文中选用 ^{103}Rh 和 ^{185}Re 作为内标元素。各测定元素选用的内标元素见表 2。

表 2 分析同位素、内标及干扰校正
Table 2 Analysis of isotopes, internal standards and interference correction

分析元素	内标	潜在干扰
^{89}Y	^{103}Rh	
^{139}La	^{185}Re	
^{140}Ce	^{185}Re	
^{141}Pr	^{185}Re	
^{143}Nd	^{185}Re	
^{147}Sm	^{185}Re	Gd,CeO, BaO
^{153}Eu	^{185}Re	BaO
^{158}Gd	^{185}Re	PrO,NdO,CeO
^{159}Tb	^{185}Re	PrO,NdO,
^{163}Dy	^{185}Re	SmO,NdO
^{165}Ho	^{185}Re	SmO
^{166}Er	^{185}Re	SmO,NdO
^{169}Tm	^{185}Re	EuO
^{172}Yb	^{185}Re	Dy,SmO,NdO
^{175}Lu	^{185}Re	

2.4 方法精密度

通过对不同矿区并具有代表性的 5 件钒钛磁铁矿样品(A1~A5)分别进行 11 次平行试验,并计算 11 次测定结果的相对标准偏差(RSD%),得到方法的精密度,结果见表 3。结果表明,方法精密度小于 8%,本方法的分析精密度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

2.5 方法准确度

由于现有的钒钛磁铁矿国家和行业标准物质均未对稀土元素进行定值,因此本研究通过标准回收试验来验证方法的准确度。通过对不同矿区具有代表性的 5 件钒钛磁铁矿样品进行加标回收试验。按照试验方法进行测定,计算回收率,结果见表 4,加标回收率在 93.57%~107.25%。结果表明,本方法的分析准确度满足钒钛磁铁矿矿石分析要求。

表 3 方法精密度(RSD)
Table 3 Method precision (RSD)

元素	RSD/%				
	A1	A2	A3	A4	A5
La ₂ O ₃	3.33	2.51	3.07	3.63	3.03
CeO ₂	1.62	1.80	1.69	1.68	1.64
Pr ₆ O ₁₁	6.84	5.95	6.19	7.44	5.86
Nd ₂ O ₃	2.87	2.43	3.20	3.19	2.78
Sm ₂ O ₃	6.55	6.30	6.22	6.71	5.59
Eu ₂ O ₃	5.50	7.73	5.86	4.56	6.55
Gd ₂ O ₃	5.10	6.45	4.54	4.28	5.08
Tb ₄ O ₇	6.48	5.23	6.31	6.84	5.83
Dy ₂ O ₃	6.44	5.95	6.64	6.97	6.42
Ho ₂ O ₃	3.19	3.11	3.08	2.70	3.48
Er ₂ O ₃	3.46	3.67	3.79	3.30	3.55
Tm ₂ O ₃	3.47	3.60	3.50	3.34	3.61
Yb ₂ O ₃	3.15	3.26	2.82	2.92	3.11
Lu ₂ O ₃	3.45	5.39	4.14	3.87	4.53
Y ₂ O ₃	2.28	2.00	2.30	2.14	2.24

表 4 加标回收率
Table 4 Recovery rate of spikes

元素	回收率/%				
	A1	A2	A3	A4	A5
La ₂ O ₃	98.35	101.2	97.25	104.56	96.25
CeO ₂	102.14	98.15	97.36	103.87	94.57
Pr ₆ O ₁₁	97.38	96.57	102.36	96.74	103.56
Nd ₂ O ₃	104.20	103.74	97.58	105.20	95.41
Sm ₂ O ₃	102.56	98.97	94.34	104.57	97.37
Eu ₂ O ₃	98.51	95.68	96.87	105.67	103.26
Gd ₂ O ₃	97.32	94.57	103.25	96.35	105.46
Tb ₄ O ₇	104.56	102.69	106.89	97.56	95.48
Dy ₂ O ₃	103.86	105.86	98.87	95.42	106.54
Ho ₂ O ₃	106.57	107.25	103.25	95.62	104.35
Er ₂ O ₃	96.54	98.56	102.87	104.85	103.57
Tm ₂ O ₃	104.58	106.25	93.57	96.12	107.25
Yb ₂ O ₃	105.65	102.11	97.22	96.15	95.37
Lu ₂ O ₃	106.78	104.37	95.87	94.53	103.57
Y ₂ O ₃	98.25	95.61	103.58	105.41	97.45

3 结论

1)在对钒钛磁铁矿矿样分解时,加入适量的硫酸进行分解,可以提高样品分解的温度,使得钒钛磁铁矿中的稀土元素能够充分地进行溶解。根据不同酸的分解特点,结合钒钛磁铁矿的样品特性,最终选择盐酸、氢氟酸、硝酸、硫酸按照 3:1:1:0.2 的比例(混酸最终合量约 15 mL)对样品进行分解。

2)ICP-MS 测定钒钛磁铁矿中的稀土元素时,会受到一些质谱干扰和非质谱干扰,这会影响到试验结果的准确度与精密度,在最佳的仪器工作参数的条件下,采用 STD 模式,选择干扰小且丰度大的同位素,选择合适的内标元素 Rh 和 Re,能够有效地降低基体效应引起的信号强度漂移,大大提高测定结果的准确性。

3)通过对分别采自我国四川攀枝花红格、四川西昌太和、陕西紫阳、陕西岚皋、新疆巴楚不同矿区并具有代表性的 5 件钒钛磁铁矿中的稀土元素测定方法的准确度和精密度试验发现,稀土元素加标回收率在 93.57%~107.25%,且 RSD 值均小于 8%,方法的准确度及精密度良好。

4)此方法主要用于钒钛磁铁矿中稀土元素的测定,由于目前高含量稀土元素的钒钛磁铁矿样品缺少,因此对于稀土含量大于 1% 的钒钛磁铁矿中稀土元素的分析方法还需进一步研究。

参考文献

- [1] Yang Yaohui, Hui Bo, Yan Shiqiang, *et al.* Overview of global vanadium-titanium magnetite resources and comprehensive utilization[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023(4): 1-11.
(杨耀辉, 惠博, 颜世强, 等. 全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2023(4): 1-11.)
- [2] Wu Genglin, Su Ruihong, Zhang Guifeng, *et al.* Review on analytical methods of vanadium titanium magnetite[J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(1): 128-131.
(吴庚林, 苏瑞红, 张桂凤, 等. 国内钒钛磁铁矿分析方法综述 [J]. 当代化工, 2015, 44(1): 128-131.)
- [3] Chen Chao, Zhang Yushu, Zhang Shaoxiang, *et al.* Iron recovery of a low grade vanadium-titanium magnetite and the element distributions in the process [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2008, 39(5): 85-91.
(陈超, 张裕书, 张少翔, 等. 某低品位钒钛磁铁矿选铁试验及选铁过程中元素走向 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 85-91.)
- [4] Yang Yaohui, Hui Bo, Liao Xiangwen, *et al.* Beneficiation test on low-grade and refractory olivine-pyroxenite type vanadium-titanium magnetic ore from Hongge [J]. Metal Mine, 2016(10): 77-82.
(杨耀辉, 惠博, 廖祥文, 等. 红格低品位难选橄辉岩型钒钛磁铁矿石选矿试验 [J]. 金属矿山, 2016(10): 77-82.)
- [5] Zhu Liqin. Determination of major and trace elements in vanadium titanomagnetite by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(5): 2673-2675.

- (朱丽琴. ICP-AES 测定钒钛磁铁矿中的主量元素和微量元素 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2673–2675.)
- [6] Kang Dehua, Wang Tie, Yu Yuanjun, *et al.* Determination of chromium, cobalt, nickel, copper and gallium in vanadium titanomagnetite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 9–13.
(亢德华, 王铁, 于媛君, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定钒钛磁铁矿中铬钴镍铜镓 [J]. 冶金分析, 2013, 33(6): 9–13.)
- [7] Chen Tao. Determination of zinc in vanadium titanium magnetite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(5): 77–81.
(陈涛. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛磁铁矿中锌 [J]. 冶金分析, 2019, 39(5): 77–81.)
- [8] Feng Zongping. Determination of sixteen elements in iron ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 57–62.
(冯宗平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁矿石中 16 种元素 [J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 57–62.)
- [9] Hui Bo, Yang Yaohui. Properties of olive-pyroxene vanadium-titanium magnetite ore in Hongge mining area of Panxi research and influence on mineral processing technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4) : 126–129.
(惠博, 杨耀辉. 攀西红格矿区橄辉岩型钒钛磁铁矿矿石性质研究及对选矿工艺的影响 [J]. 矿产综合利用, 2020(4): 126–129.)
- [10] Wu Shitou, Wang Yaping, Sun Dezhong, *et al.* Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 12–19.
(吴石头, 王亚平, 孙德忠, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素—四种前处理方法的比较 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 12–19.)
- [11] Ren Jiangbo, Liu Yan, Wang Fenlian, *et al.* Mechanism and influencing factors of REY enrichment in deep-sea sediments[J]. Minerals, 2021, 11(196): 1–17.
- [12] Yasuhiro Kato, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, *et al.* Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J]. Nature Geoscience, 2011, 4(8): 535–539.
- [13] Cheng Liya. Study on determination of rare earth ions in ion-absorbed rare earth mineral using ICP-AES[J]. Geology of Anhui, 2017, 27(2): 147–149.
(程丽娅. 离子型稀土矿中离子稀土的 ICP-AES 测定方法研究 [J]. 安徽地质, 2017, 27(2): 147–149.)
- [14] Wang Guan, Li Hualing, Ren Jing, *et al.* Characterization of oxide interference for the determination of rare earth elements in geological samples by high resolution ICP-MS [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013(4): 561–567.
(王冠, 李华玲, 任静, 等. 高分辨电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素的氧化物干扰研究 [J]. 岩矿测试, 2013(4): 561–567.)
- [15] Zhao Wei, Wang Qing, Zhang Huitang, *et al.* Determination of main and trace elements in ilmenite by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method[J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(5): 107–110.
(赵伟, 王卿, 张会堂, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铁矿中主、微量元素 [J]. 山东国土资源, 2018, 34(5): 107–110.)
- [16] Chen Hehai, Rong Defu, Fu Ranran, *et al.* Determination of fifteen rare-earth elements in iron ores using inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 702–708.
(陈贺海, 荣德福, 付冉冉, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中 15 个稀土元素 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 702–708.)
- [17] Su Chunfeng. Determination of 16 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 28–32.
(苏春风. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定稀土矿中 16 种稀土元素含量 [J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 28–32.)
- [18] Hong Qiuyang, Liang Dongyun, Li Bo, *et al.* Process mineralogy characteristics of a complex niobium-rare earth ore and implications for mineral processing[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1): 171–178.
(洪秋阳, 梁冬云, 李波, 等. 某复杂铌稀土矿石工艺矿物性质及可选性分析 [J]. 矿产综合利用, 2021(1): 171–178.)