

## 四酸溶样—原子吸收光谱法测定锂精矿中锂铷铯

罗小兵<sup>1,2</sup>,刘芳美<sup>1,2\*</sup>,刘娜<sup>1,2</sup>,黄路路<sup>1,2</sup>,甘聪<sup>1,2</sup>,戴秋香<sup>1,2</sup>

(1.紫金铜业有限公司; 2.福建省铜绿色生产及伴生资源综合利用重点实验室)

**摘要:**锂精矿是一种含有高品位锂的天然矿物,且含有丰富的铷和铯,准确测定3种元素含量具有重要现实意义。采用四酸溶解锂精矿,在稀硝酸介质中,采用原子吸收光谱法测定锂精矿中的锂、铷、铯含量。本方法准确度高、精密度好,加标回收率为98.67%~99.67%,测定结果的相对标准偏差均小于5%,且与国标法测定结果一致,可用于行业推广。

**关键词:**锂精矿;锂;铷;铯;原子吸收光谱法

中图分类号:TD926.3

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)06-0105-04

doi:10.11792/hj20240620

## 引言

锂产品用途广泛,传统应用领域为玻璃和冶金产品的添加剂。20世纪90年代以来,随着全球新能源、新材料开发与技术进步及对健康科技的重视,锂产品的新应用越来越受到关注<sup>[1-2]</sup>,并随之带动了锂深加工产业的发展。锂深加工产业目前正处于行业生命周期的发展初期,是新兴朝阳产业,其快速发展主要得益于下游新药品、新能源、新材料三大领域的旺盛需求<sup>[3]</sup>。锂精矿是一种重要的锂资源,是生产碳酸锂和氢氧化锂的主要原材料,其成分主要包括锂、铷、铯、铌、钽等稀有碱金属,具有极大的经济价值<sup>[4]</sup>。锂精矿的开采和加工对于锂产业的发展至关重要。此外,铷和铯是高新技术产业发展不可或缺的关键矿产<sup>[5]</sup>。因此,准确快速测定锂精矿中锂、铷、铯含量,为后续提取锂、铷、铯提供准确依据极为重要。

现有国家标准,锂矿石中锂、铷、铯的检测方法为硫酸、氢氟酸消解样品,采用原子吸收光谱仪检测元素含量<sup>[6-9]</sup>。然而,硫酸对原子吸收光谱法的光谱干扰较大,原因为:①酸性环境。硫酸是一种强酸,其溶液具有很强的氧化性和腐蚀性,能够改变原子吸收光谱中的原子激发态,导致光谱吸收发生变化,从而干扰分析结果。②背景吸收。硫酸可能会产生强烈的背景吸收,使分析时难以分辨。③影响测量精度。硫酸是一种有色化合物,可能会导致光谱干扰,影响测量精度。

本文通过探索溶解过程,采用通用四酸溶解锂精矿样品,在稀硝酸介质中,采用原子吸收光谱法测定

锂精矿中锂、铷、铯含量,以期获得简单、准确性好的检测方法。

## 1 实验部分

## 1.1 仪器设备

PE AA-900F 原子吸收光谱仪,工作参数见表1;分析天平(感量0.000 1 g);电热板。

表1 原子吸收光谱仪工作参数

Table 1 Operating parameters of the atomic absorption spectrometer

指标	Li	Rb	Cs
波长/nm	670.78	780.02	852.12
狭缝宽度/nm	0.7	0.7	0.7
空气流量/(L·min <sup>-1</sup> )	10.0	10.0	10.0
乙炔流量/(L·min <sup>-1</sup> )	2.5	2.5	2.5

## 1.2 化学试剂

盐酸(1.19 g/mL);硝酸(1.42 g/mL);氢氟酸(40%);高氯酸(1.67 g/mL)。

Li、Rb、Cs 单元素标准溶液:1 000 μg/mL,市售国家标准溶液。

## 1.3 实验方法

称取0.10 g(精确至0.000 1 g)试样于150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,吹少量水湿润,加入5 mL HNO<sub>3</sub>、10 mL HCl,低温加热约10 min,取下稍冷;加入5~10 mL 氢氟酸、2.5 mL 高氯酸,蒸至尽干(白烟冒尽),取下稍冷;吹少量水,补加5 mL HNO<sub>3</sub>,加热至可溶性盐类溶解,冷却至室温,移入100 mL 容量瓶中,定容后摇匀,静置澄清。

收稿日期:2023-12-05;修回日期:2024-02-10

作者简介:罗小兵(1984—),男,工程师,从事矿石与矿物、有色金属化学检测方面的研究工作;E-mail:Luoxiaobing8@163.com

\*通信作者:刘芳美(1992—),女,工程师,硕士,研究方向为实验室管理,矿石与矿物、贵金属与合金、水质分析方法应用与开发;E-mail:liufangmei2014@163.com

按仪器工作条件,以试剂空白调零,将系列标准溶液(见表2)引入仪器。分别以锂、铷、铯质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线。工作曲线的线性相关系数应大于0.999,否则需重新绘制。于原子吸收光谱仪波长670.78 nm、780.02 nm、852.12 nm处,使用空气—乙炔火焰,以试样空白调零,将试样溶液引入仪器分别采集锂、铷、铯元素的发射强度,计算相应的质量浓度。

表2 系列标准溶液质量浓度

Table 2 Mass concentration of standard solution series

标准溶液	元素	质量浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )						介质
标准溶液1	Li	0	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	5% HNO <sub>3</sub>
标准溶液2	Rb	0	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	5% HNO <sub>3</sub>
标准溶液3	Cs	0	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00	5% HNO <sub>3</sub>

### 1.4 分析结果的计算

锂、铷、铯质量浓度计算公式为:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0)V}{m \frac{V_1}{V_0}} \times 10^{-6} \times 100\% \quad (1)$$

表3 检出限结果

Table 3 Results of detection limit

元素	测定结果/%						标准偏差/%		检出限/%
Li	0.001	0.002	0.001	0.002	—	0.001	—	0.0008	0.0024
Rb	—	0.002	0.001	—	—	0.001	—	0.0008	0.0024
Cs	—	0.001	0.001	—	0.001	—	0.001	0.0005	0.0015

### 2.2 溶样方法

按照实验方法,分别采用王水、王水+氢氟酸、硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸等3种溶样方法对2个锂精矿进行对比实验,结果见表4。由表4可知:采用王水和王水+氢氟酸溶解时,由于试样无法完全溶

式中: $w$ 为锂、铷或铯的质量分数(%); $\rho$ 为在试样测定中从工作曲线上查得的锂、铷或铯的质量浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); $\rho_0$ 为空白实验中从工作曲线上查得的锂、铷或铯的质量浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); $V$ 为测定溶液体积( $\text{mL}$ ); $m$ 为锂精矿试样质量( $\text{g}$ ); $V_1$ 为分取的溶液体积( $\text{mL}$ ); $V_0$ 为试样定容体积( $\text{mL}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性关系及检出限

按照实验方法,以锂、铷、铯质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,绘制工作曲线,线性方程分别为 $y = 20\ 932.970\ 8x + 0.562\ 3$ , $y = 11\ 926.848\ 4x - 0.632\ 9$ , $y = 3\ 964.324\ 73x - 0.784\ 9$ ,相关系数分别为0.999980,0.999997,0.999986。这表明锂、铷、铯的质量浓度 $\leq 5.00\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 时,其与发射强度具有良好的线性关系,适用于定量分析。重复测量空白样品7次,以3倍测定结果的标准偏差计算方法检出限,结果见表3。由表3可知,方法测定锂、铷、铯的检出限分别为0.0024%、0.0024%、0.0015%。

解,锂、铷、铯的测定结果偏低,且测定结果的精密度明显低于硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸溶样方法。因此,实验选择硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸的溶样方法。

表4 不同溶样方法测定结果

Table 4 Results of different solubilization methods

元素	样品编号	王水		王水+氢氟酸		硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸	
		测定结果/%	RSD/%	测定结果/%	RSD/%	测定结果/%	RSD/%
Li	1	0.65	6.64	0.78	5.96	0.84	2.23
	2	0.37	9.81	0.42	3.51	0.48	0.89
Rb	1	0.55	5.61	0.67	7.33	0.72	0.91
	2	0.31	7.44	0.47	4.57	0.40	1.88
Cs	1	0.089	8.72	0.095	5.22	0.12	2.79
	2	0.054	10.65	0.063	8.59	0.072	3.78

### 2.3 对比实验

按照GB/T 17413.1—2010《锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法 第1部分:锂量的测定》、GB/T 17413.2—2010《锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方

法 第2部分:铷量的测定》、GB/T 17413.3—2010《锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法 第3部分:铯量的测定》,对2个锂精矿中锂、铷、铯含量进行检测,并与本方法进行对比,结果见表5。

表5 方法对比结果

Table 5 Method comparison results

样品 编号	指标	国标法			本方法		
		Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
1	测定结果/%	0.83	0.72	0.12	0.84	0.72	0.13
		0.83	0.72	0.12	0.84	0.72	0.12
		0.84	0.71	0.11	0.84	0.72	0.12
	平均值/%	0.83	0.72	0.12	0.84	0.72	0.12
	绝对差值/%	0.01	0	0			
2	测定结果/%	0.47	0.41	0.071	0.48	0.40	0.072
		0.47	0.40	0.072	0.49	0.40	0.072
		0.48	0.40	0.070	0.48	0.41	0.071
	平均值/%	0.47	0.40	0.071	0.48	0.40	0.072
	绝对差值/%	0.01	0	0.001			

由表5可知,本方法与国标法测定结果一致,表明方法准确性较好。

## 2.4 方法的精密度

按照本实验方法,对2个锂精矿平行测定7次,结果见表6。

由表6可知,锂精矿中锂、铷、铯测定结果的相对标准偏差为0.94%~3.19%,可以满足方法测定要求。

## 2.5 加标回收实验

按照本方法进行加标回收率实验,结果见表7。

由表7可知,锂、铷、铯的加标回收率为98.67%~99.67%,表明该方法具有较高的准确度。

表6 方法的精密度实验结果

Table 6 Precision test results of the method

样品编号	元素	测定结果/%							平均值/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7		
1	Li	0.83	0.83	0.84	0.84	0.85	0.83	0.83	0.84	0.94
	Rb	0.72	0.72	0.72	0.71	0.70	0.71	0.70	0.71	1.26
	Cs	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	3.19
2	Li	0.47	0.47	0.46	0.45	0.44	0.47	0.45	0.46	2.65
	Rb	0.41	0.41	0.42	0.40	0.41	0.40	0.41	0.41	1.69
	Cs	0.072	0.070	0.070	0.071	0.069	0.070	0.071	0.070	1.39

表7 加标回收率实验结果

Table 7 Test results of spike recovery rates

样品编号	元素	测定值/	加标量/	测定总量/	加标回收率/
		μg	μg	μg	%
1	Li	840	750	1 580	98.67
		840	1 500	2 335	99.67
	Rb	710	750	1 451	98.80
		710	1 500	2 204	99.60
	Cs	120	100	219	99.00
		120	200	318	99.00

## 3 结语

实验研究建立了四酸溶样—原子吸收光谱法测定锂精矿中锂、铷、铯的方法。通过条件实验获得了适用的溶样方法,锂、铷、铯测定结果的相对标准偏差为0.94%~3.19%,加标回收率为98.67%~99.67%,且较国标法检测效率高、适用性好,满足分析检测需求,可推广应用。

### [参考文献]

[1] 封国富,张晓.世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策[J].有色金属,2003,27(1):57-61.

[2] 王蓁.稀碱金属锂、铷、铯新材料的应用进展[J].新疆有色金属,2014,37(1):69-72.

[3] 罗志波.电池级碳酸锂制备工艺研究[J].盐业与化工,2016,45(12):11-13.

[4] EBENSPERGER A, MAXWELL P, MOSCOSO C. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects [J]. Resources Policy, 2005, 30(3): 218-231.

[5] 刘昊,刘亮明.铷和铯的应用前景及其制约因素[J].南方国土资源,2015(11):31-33.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法 第1部分:锂量的测定:GB/T 17413.1—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法 第2部分:铷量的测定:GB/T 17413.2—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.锂矿石、铷矿石、铯矿石化学分析方法 第3部分:铯量的测定:GB/T 17413.3—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[9] 国家发展和改革委员会.锂辉石、锂云母精矿化学分析方法 第1部分:氧化锂、氧化钠、氧化钾量的测定 火焰原子吸收光谱法:YS/T 509.1—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

## Determination of lithium, rubidium, and cesium in lithium concentrate by tetra-acid sample dissolution – atomic absorption spectrometry

Luo Xiaobing<sup>1,2</sup>, Liu Fangmei<sup>1,2</sup>, Liu Na<sup>1,2</sup>, Huang Lulu<sup>1,2</sup>, Gan Cong<sup>1,2</sup>, Dai Qiuxiang<sup>1,2</sup>

(1. Zijin Copper Co., Ltd. ;

2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources)

**Abstract:** Lithium concentrate is a natural mineral grade a high grade of lithium, as well as abundant rubidium and cesium. Accurate determination of the content of these 3 elements is of great practical significance. Tetra-acid sample dissolution was used to dissolve lithium concentrate, and the content of lithium, rubidium, and cesium in lithium concentrate was determined by atomic absorption spectrometry in a dilute nitric acid medium. This method has high accuracy and good precision, with a spike recovery rate of 98.67 % – 99.67 %. The relative standard deviations of the measurement results were all less than 5 %, and they were consistent with the results obtained by the national standard method, making it suitable for industry promotion.

**Keywords:** lithium concentrate; lithium; rubidium; cesium; atomic absorption spectrometry

(上接第 95 页)

## Experimental study on soil modification of solid waste from mines

Zhang Dayong<sup>1</sup>, Yang Xiaoniu<sup>2</sup>, Liu Libo<sup>2</sup>, Bai Yang<sup>2</sup>, Li Chaoyang<sup>3</sup>

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.; 2. Inner Mongolia Pacific Mining Co., Ltd.;

3. Henan Zhongyuan Gold Smelter LLC.)

**Abstract:** To solve the problem of guest soil resources for ecological restoration of a gold mine in the arid grassland region of Northwest, a study was conducted on using physicochemical modified materials prepared from raw materials such as corn straw, cow and sheep manure, and biological agents to improve the soil of the dump waste rock in the gold mine, replacing the surface soil resources for ecological restoration. By analyzing the changes in physicochemical properties and plant growth indicators of waste rock powder with different modification ratios, the feasibility of soil modification of solid waste of a gold mine was verified. The results showed that: ①adding physicochemical modified materials to improve the waste rock powder can effectively adjust the alkaline properties of the waste rock powder to neutral, reduce the density of the waste rock powder to meet conventional soil requirements, and effectively improve the water retention capacity of the waste rock powder; ②physicochemical modified materials can effectively increase the nutrients needed for plant growth in the waste rock powder, making the waste rock powder after soil modification meet the basic conditions for vegetation growth; ③combining indicators such as germination rate, plant height, root and stem length, and plant growth of ryegrass, it was determined that the addition of 15 % of physicochemical modified materials is suitable for soil modification of waste rock powder.

**Keywords:** solid waste; physicochemical modified materials; waste rock powder; ecological restoration; soil modification