

铷的化学物相分析研究^①

喻星, 漆欢

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 研究了湖南柿竹园矿区金属矿物中铷的化学物相分析方法。采用电感耦合等离子体发射光谱法, 结合 XRD、SEM、电子探针和 MLA 初步探明金属矿物中铷的赋存状态及大致质量分数, 确定铷的分相, 然后选用合适的选择性试剂以及适宜的反应条件, 分析云母中铷、萤石中铷、硅铝氧化物及长石中铷和难熔矿物中铷物相, 制定了铷物相分析方法体系。结果表明: 该方法检出限较低、精密度高、重现性好、线性范围较宽、流程简单快速; 并结合矿物中碱金属元素干扰实验, 根据不同浓度的 K、Na、Li 选择合理的方法, 达到干扰小、结果精确的目的。

关键词: 铷; 物相分析; 电感耦合等离子体发射光谱法; 云母; 萤石

中图分类号: O657

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.06.025

文章编号: 0253-6099(2024)06-0117-04

Research on Chemical Phase Analysis of Rubidium

YU Xing, QI Huan

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: Based on studies on the chemical phase-analysis methods for rubidium in some mineral ores from Hunan Shizhuyuan mine, the occurrence state and mass fraction of rubidium in minerals were preliminarily determined by using inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), combined with XRD, SEM, electron probe and MLA. After the phase separation of rubidium was determined and appropriate selective reagents and reaction conditions were selected, rubidium in mica, rubidium in fluorite, rubidium in silica-aluminum oxide, rubidium in feldspar, and rubidium in insoluble minerals were all analyzed. Then, a method for rubidium phase analysis was developed. It is found that this analysis method is characterized by lower detection limit, high precision, good reproducibility, wider linear range, and simple and rapid process. Based on an experiment on the interference of alkali metallic elements in minerals, reasonable analysis methods were selected according to different concentrations of K, Na and Li, so as to obtain accurate results with less interference.

Key words: rubidium; phase analysis; inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES); mica; fluorite

铷是一种在地壳中含量稀少的稀有金属资源, 其化合物有着极其优异的光电性能和特殊性能, 被广泛应用于催化剂、光电管、特种玻璃陶瓷、生物工程及通信技术等领域^[1]。我国铷资源丰富, 但存在贫矿多、共生情况复杂的特点。铷至今未发现有独立矿物, 常与其他碱金属伴生, 主要赋存于花岗伟晶岩、卤水和钾盐矿床中, 与萤石矿关系密切。极其复杂的赋存状态, 导致其难于开发和提取。铷因为其稀少和难提取而变得极其珍贵^[2-4]。矿石中矿物共生关系密切, 有用矿物种类繁多、共生密切、粒度不均匀, 而且含钙矿物多, 给分选和化学物相分析带来很大困难^[5]。为了改进和

提高铷的提取技术, 必须先摸清铷的赋存状态。湖南柿竹园矿区中铷常分散在云母、萤石、硅铝氧化物及长石中, 本文针对该矿区矿石进行物相分析, 对其中铷进行多种化学试剂浸取, 并对选择性溶剂和反应条件进行研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器

主要仪器为 Optima 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 测试条件为: 高频功率 1 400 W, 氩气压力 0.75 MPa, 冷却器流量 15 L/min, 辅助气流

① 收稿日期: 2024-06-16

作者简介: 喻星(1986—), 女, 湖南湘乡人, 工程师, 主要从事选冶材料与产品元素含量和物相分析检测工作。E-mail: 375839188@qq.com

0.3 L/min,雾化气流量 0.65 L/min,观测方式为轴向。

1.2 主要实验试剂

主要实验试剂包括盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、氯化亚锡、硼酸、硫酸等,均为分析纯,购于湖南汇虹试剂有限公司。实验用水为二级去离子水。

1.3 标准溶液的配制

在一系列 100 mL 容量瓶中分别加入 0、1.00、2.00、3.00、5.00、10.00 mL 铷标准溶液(质量浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),然后加入 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,摇匀,此系列标准溶液铷质量浓度分别为 0、0.100、0.200、0.300、0.500、1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.4 结果计算

铷含量计算公式为:

$$\omega(\text{Rb}) = \frac{(c - c_0)V}{m \times 10^6} \times 100$$

式中: $\omega(\text{Rb})$ 为铷含量(质量分数),%; c 为从校准曲线查得的铷质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; c_0 为从校准曲线查得的铷的空白浓度(质量浓度), $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为试液体积,mL; m 为试料量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 总铷检测方法研究

2.1.1 总铷分解方法的选择

常用的铷测试方法有火焰原子吸收光谱法、荧光光谱法和等离子体发射光谱法(ICP-OES),相较于其他方法,ICP-OES 测定铷的方法简单、快速、灵敏度高、精密度好,能够满足测试及生产需求。铷的分解一般采用酸溶法和碱熔法^[6-9]。碱熔法常常给体系带入很多钠离子,给铷的测定带来严重的背景干扰^[10-12],容易造成测量结果偏低。以国家标准物质锂矿石(GBW07152)和钽矿石(GBW07154)为样品,采用不同分解方法对铷进行分解并测定总铷含量,对比结果见表 1。

表 1 总铷分解方法对铷含量测定结果的影响(质量分数) %

试样名称	测定平均值		参考值
	酸溶法	碱熔法	
GBW07152	0.144	0.117	0.145
GBW07154	0.243	0.224	0.244

由表 1 可知,酸溶法得到的测定值比碱熔法得到的测定值更接近参考值。后续选择酸溶法分解试样。

2.1.2 仪器参数和谱线的选择

Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪推荐的铷分析谱线有 3 条,其中 780.023 nm 谱线具有较高的灵敏度和良好的线性关系。选择 780.023 nm 谱线

为分析谱线。

2.1.3 干扰元素的影响研究

溶液里如果存在大量碱金属离子,会严重干扰 ICP-OES 测定铷的结果。常见碱金属离子钾、钠、锂对 ICP 测定铷的影响如表 2 所示。

表 2 碱金属离子对 ICP 测定铷含量的影响

离子种类	质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	铷质量分数/%		铷质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		GBW07152	GBW07154	标准溶液 1	标准溶液 2
钾	0.10	0.142	0.243	0.099 0	99.76
	0.30	0.141	0.242	0.097 3	99.81
	0.50	0.134	0.240	0.091 5	99.77
	1.00	0.121	0.228	0.074 3	99.63
钠	0.10	0.143	0.242	0.102 0	100.11
	0.30	0.142	0.242	0.097 0	99.86
	0.50	0.136	0.237	0.090 4	99.73
	1.00	0.116	0.224	0.071 5	99.69
锂	0.10	0.140	0.242	0.098 6	99.82
	0.30	0.136	0.240	0.096 8	99.94
	0.50	0.123	0.231	0.090 2	99.65
	1.00	0.105	0.211	0.066 1	99.72
标准物质参考值		0.145	0.244	0.100 0	100.00

从表 2 可以看出:溶液中碱金属离子质量浓度超过 0.50 g/L 时对低含量铷的测定有较为明显的影响,其中锂的影响极其明显;但铷含量较高时,高质量浓度钾、钠、锂对其测定结果无显著影响。

2.2 铷物相浸取实验

2.2.1 云母中铷的浸取

选用柿竹园矿标号 SZY-1 的样品,称取 0.500 0 g 试样于锥形瓶中,加入不同浓度(质量分数,下同)的盐酸溶液,在沸水浴中浸取 1 h,浸取过程中随时摇动,随后过滤、洗涤,于滤液中用 ICP-OES 测定铷含量,结果如表 3 所示。表 3 数据表明:盐酸浓度越高,云母中铷含量(质量分数,下同)测试结果越接近参考值。采用 50% HCl 在沸水浴中浸取云母中铷时,测试结果与参考值基本一致,且测试结果稳定,浸取完全。选择 50% HCl 浸取云母中铷。

表 3 盐酸浓度对云母中铷含量测试结果的影响

实验编号	云母中铷含量(质量分数)/%				参考值
	15% HCl	30% HCl	50% HCl	65% HCl	
1	0.003 0	0.004 9	0.014 5	0.014 4	0.014 0
2	0.009 2	0.010 8	0.013 9	0.014 1	
3	0.007 3	0.009 2	0.014 2	0.014 0	
4	0.008 4	0.010 9	0.014 2	0.014 3	
5	0.007 3	0.010 1	0.014 3	0.014 1	
6	0.010 1	0.012 3	0.013 9	0.014 0	

注:15% HCl 为盐酸与水体积比 3:17;30% HCl 为盐酸与水体积比 3:7;50% HCl 为盐酸与水体积比 1:1;65% HCl 为盐酸与水体积比 13:7。

选择 50% HCl 浸取云母中铷,浸取时间对云母中铷含量测试结果的影响如表 4 所示。从表 4 可知:浸取时间 15~60 min 范围内,浸取时间越长,铷含量测试结果越大,即浸取率越高。浸取时间 60 min 和 120 min 时,测试结果与参考值基本一致,测试结果稳定,表明浸取完全。云母中铷适宜的浸取时间为 60 min。

表 4 浸取时间对云母中铷含量测试结果的影响

实验编号	云母中铷含量(质量分数)/%				参考值
	15 min	30 min	60 min	120 min	
1	0.004 1	0.008 3	0.014 5	0.014 3	0.014 0
2	0.005 0	0.009 1	0.014 0	0.013 8	
3	0.005 2	0.011 0	0.013 8	0.014 0	
4	0.007 3	0.012 2	0.014 2	0.014 4	
5	0.004 9	0.011 3	0.013 9	0.014 1	
6	0.006 6	0.011 2	0.014 3	0.014 1	

2.2.2 萤石中铷的浸取

柿竹园多金属矿为云英矽卡岩多金属矿床,伴生丰富的萤石资源,萤石矿粒度细,与其他矿物致密共生,部分萤石包裹微细粒磁铁矿、绿泥石、白云母、石英等矿物,在这些萤石矿中有时也含有微量铷,因此选择萤石中铷物相的浸取剂应使以上各矿物均能溶解完全。选用柿竹园矿标号 SZY-2 的样品,称取 0.500 0 g 试样于锥形瓶中,加硼酸、盐酸、硫酸体积比 12.5:250:25 的混合溶液 50 mL,在低温电炉上微沸(随时加水保持体积),完成浸取后取下冷却并过滤、洗涤,于滤液中用 ICP-OES 测定铷含量(质量分数,下同),浸取时间对萤石中铷含量测定结果的影响如表 5 所示。表 5 结果显示:浸取时间 15~60 min 范围内,浸取时间越长,铷含量测定结果越高,即萤石中铷的浸取率越高;浸取时间 60 min 和 120 min 时,铷含量测试结果与参考值

基本一致,测试结果稳定,表明浸取完全。萤石中铷适宜的浸取时间为 60 min。

表 5 浸取时间对萤石中铷含量测试结果的影响

实验编号	萤石中铷含量(质量分数)/%				参考值
	15 min	30 min	60 min	120 min	
1	0.014 3	0.019 1	0.039 0	0.038 1	0.039 0
2	0.010 9	0.012 3	0.038 5	0.039 1	
3	0.016 2	0.022 3	0.038 0	0.037 8	
4	0.021 4	0.030 2	0.038 0	0.038 5	
5	0.017 6	0.021 5	0.037 8	0.038 0	
6	0.018 6	0.024 3	0.039 4	0.038 2	

2.3 实验结果探讨研究

2.3.1 结果讨论

根据本文中铷物相的分析方法,选取 6 个不同样品测试铷含量(质量分数),结果如表 6 所示。

表 6 铷物相含量测试结果

样品编号	铷含量(质量分数)/%			总铷
	云母中铷	铁铝氧化物中铷	硅酸盐中铷	
ZK001-4	0.007	0.002	0.106	0.115
ZK001-10	0.016	0.003	0.202	0.221
ZK001-13	0.014	0.002	0.133	0.149
ZK001-19	0.005	0.002	0.096	0.103
ZK001-55	0.013	0.003	0.211	0.227
ZK001-67	0.036	0.003	0.159	0.198

2.3.2 精密度

使用锂矿石 GBW07152、钼矿石 GBW07154、萤石矿以及自制标准样品铷粗选精矿 4 个样品的 11 次平行测定结果计算 ICP-OES 法测定铷含量的精密度,标准物质主要成分见表 7,4 个样品 11 次平行测定结果见表 8。结果表明,本方法测试结果准确、适用范围广。

表 7 标准物质主要成分分析结果(质量分数)

标准物质名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	F ⁻	Li ₂ O	Rb ₂ O	Ta ₂ O ₅ ¹⁾	Nb ₂ O ₅ ¹⁾	%
GBW07152	74.37	14.76	3.17	4.19	0.335	0.677	0.460	0.145	40.4	27.0	
GBW07154	75.06	14.28	2.04	0.115	0.107	1.32	0.79	0.244	88.6	42.3	
萤石矿	13.85	—	0.04	0.002 6	61.12	41.39	—	0.046	—	—	
铷粗选精矿	73.16	12.38	3.42	4.03	0.68	0.44	—	1.120	—	—	

1) 单位为 g/t。

表 8 精密度试验结果

样品名称	铷含量平行测定结果(质量分数)/%										RSD/%	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		11
GBW07152	0.143	0.144	0.141	0.145	0.142	0.147	0.145	0.142	0.145	0.143	0.142	1.16
GBW07154	0.246	0.240	0.243	0.241	0.246	0.243	0.245	0.247	0.241	0.246	0.240	1.09
萤石矿	0.042	0.046	0.043	0.042	0.048	0.041	0.047	0.044	0.040	0.041	0.045	6.11
铷粗选精矿	1.13	1.11	1.12	1.14	1.13	1.10	1.13	1.12	1.11	1.12	1.14	1.13

3 结语

1) 采用 ICP-OES 测定总铷含量时,为了达到干扰小、结果精确的目的,通过不同分解方法并结合矿物中碱金属元素干扰实验,选择酸溶法分解试样。

2) 湖南柿竹园多金属矿矿物品种多、共生关系十分紧密,矿石组分复杂。选用适宜的选择性试剂和反应条件,对云母中铷、萤石中铷物相分析进行探讨,并进行了精密度验证实验,制定了铷物相分析方法体系。ICP-OES 法测定铷检出限低、精密度高、重现性好、线性范围宽、流程简单快速,该分析方法体系可为柿竹园矿区以及类似矿区地质勘探、矿床评价、工艺矿物学研究及制定合理的选冶工艺方案提供参考。

参考文献:

- [1] 周潇,赵元艺,陈文西. 青藏高原盐湖铷铯资源现状、富集规律与提取技术[J]. 地质论评, 2024,70(2):705-716.
- [2] 孙艳. 我国铷典型矿床及其成矿构造背景研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- [3] 朱军,徐翌童,郭梅,等. 锂云母复合盐焙烧-水浸提取锂铷铯[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):80-84.

(上接第 116 页)

参考文献:

- [1] 魏威,杨占峰,王其伟,等. 白云鄂博主矿和东矿中重稀土分布特征研究[J]. 稀土, 2024,45(3):1-9.
- [2] 王维维,李二斗,金海龙,等. 白云鄂博萤石型稀土-铁矿石工艺矿物学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(6):14-18.
- [3] 李潇雨,惠博,熊文良,等. 白云鄂博稀土资源综合利用现状概述[J]. 矿产综合利用, 2021(5):17-24.
- [4] USGS. Columbiun (Niobium) [R]. US Geological Survey, 2021.
- [5] 冉孟杰,任国兴,肖松文,等. 白云鄂博铷资源提取研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022,50(5):12-18.
- [6] GULLEY A L, NASSAR N T, XUN S. China, the United States, and competition for resources that enable emerging technologies[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018,115(16):4111-4115.
- [7] MACKAY D A R, SIMANDL G J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49:1025-1047.
- [8] 马壮,赵增武,郭文涛. 铷精矿配碳球团熔分过程与元素迁移试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):99-104.
- [9] LIU M, YOU Z, PENG Z. Enrichment of rare earth and niobium from a REE-Nb-Fe associated ore via reductive roasting followed by magnetic separation[J]. Jom, 2016,68(2):567-576.
- [10] ZHANG S, RAO M, XIAO R. Beneficiation of Nb and Ti carbides from pyrochlore ore via carbothermic reduction followed by magnetic

- [4] 朱恩异,王雷,任涛,等. 湘南长城岭超大型铷钽矿金属元素赋存状态及规律[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021,52(3):1040-1047.
- [5] 康敏,吴天骄,赵笑益,等. 锂云母矿浸出液除钙、镁工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):135-138.
- [6] 钟远,孙柏,李海军,等. 高含量氯化铷 ICP-OES 法分析测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2015,35(1):223-228.
- [7] 尚传胜,安英莲,胡子文. 电感耦合等离子体发射光谱法测定卤水中铷[J]. 化学研究与应用, 2012,24(4):642-645.
- [8] 陶丽萍,石华,赵玉卿. 熔融法制样-X 射线荧光光谱法测定高含量铷矿石中的氧化铷[J]. 中国无机分析化学, 2018,8(6):46-49.
- [9] 夏向伟,李波. 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的铷[J]. 化工管理, 2017(19):36.
- [10] 张先飞,胡郑毛. 火焰原子吸收法测定地质样品中低含量铷[J]. 现代矿业, 2009,25(12):95-96.
- [11] 施江海. 锂、铷、铯在火焰中的反应机理和测定方法研究[J]. 赣南师范学院学报, 1984(增刊1):35-46.
- [12] 朱志刚,李美丽,方晓红,等. 电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法相结合测定地球化学样品中铷铯钽铌[J]. 冶金分析, 2023,43(2):65-72.

引用本文: 喻星,漆欢. 铷的化学物相分析研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):117-120.

separation[J]. Minerals Engineering, 2022,180:107492.

- [11] WANG G, DU Y X, WANG J S. Carbothermic reduction behaviors of Ti-Nb-bearing Fe concentrate from Bayan Obo ore in China[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25(1):28-36.
- [12] DING Y, WANG J, SHE X, et al. Reduction characteristics and kinetics of Bayan Obo complex iron ore carbon bearing pellets[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2013,20(5):28-33.
- [13] 张波. 含铷尾矿综合利用工艺的基础研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
- [14] ZHANG B, MA C, WANG R, et al. Selective smelting reduction of metal oxides in REE-Nb-Fe deposit[J]. Jom, 2022, 74(3):993-1001.
- [15] 卢翔,陈雯,姜楚灵. 不同气氛下白云鄂博铷铁矿固相转化热力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2023,33(3):922-930.
- [16] 杨立锋,彭望君,王顺,等. 白云鄂博矿气基还原试验研究[J]. 上海金属, 2018,40(5):98-103.
- [17] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社, 1993.
- [18] 张家芸. 冶金物理化学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007.
- [19] 吴文远,孙树臣,郁青春. 氟碳铈与独居石混合型稀土精矿热分解机理研究[J]. 稀有金属, 2002(1):76-79.

引用本文: 赵燕鲁,张波,刘承军,等. 白云鄂博铷精矿氢还原研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):112-116.