

文章编号: 0254-5357(2016)04-0366-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.005

## 便携式 Li - K 分析仪的研制及其在锂辉石中锂的分析应用

焦 距, 杨啸涛, 袁继海, 樊兴涛, 刘 晓, 詹秀春\*

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 我国锂钾主要矿产资源大多分布在西部偏远地区, 其勘查找矿或综合利用迫切需要现场快速分析技术的支持。本文介绍了自行开发的便携式 Li - K 分析仪的主要性能及其在锂辉石中锂的分析应用。Li - K 分析仪是一种基于大气压的液体阴极辉光放电光谱仪, 以待测液体为放电阴极, 实现了样品中 Li、K 等元素的原子化和激发。该仪器以光纤传导 CCD 光谱仪作为检测器, 其波长范围为 345 ~ 1015 nm, 分辨率 3 nm; 以 Li 670.78 nm 和 K 769.90 nm 分析谱线, 在仪器最佳工作条件下测定 Li、K 的精密度 (RSD,  $n=14$ ) 均低于 2%, 检出限为 0.03  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 检测范围 0.1 ~ 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。研究表明, 不同酸度和酸的类型对谱线强度影响较大, 且存在显著的样品基体效应, 标准曲线法分析锂辉石中 Li 的结果偏差高达 267%; 而标准加入法可克服基体效应的影响, 获得与 ICP - OES 一致性较好的分析结果, 为现场开展固体样品中 Li 的测定奠定了基础。

**关键词:** 便携式 Li - K 分析仪; 液体阴极辉光放电; CCD 光谱仪; 锂辉石; 标准加入法

**中图分类号:** TH744.1; P578.954

**文献标识码:** A

Li 和 K 是两种重要的金属元素, 是全国重要矿产潜力评价的 26 个矿种元素, 对国民经济建设和国家战略安全具有非常重要的意义。Li 广泛存在盐湖卤水、海水、地下卤水和锂矿中, K 主要来源于钾盐。我国锂矿资源丰富, 矿产多, 规模大, 目前已发现含锂矿物 150 多种, 具有工业利用价值的锂矿物主要有锂辉石、锂云母、铁锂云母等, 其中开采利用最多的是锂辉石<sup>[1-2]</sup>。锂辉石多产于花岗型伟晶岩, 其化学组成为  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ , 晶体中常有微量的钠、钙、镁及少量的铬、稀土、钷和铯等混入<sup>[3]</sup>。位于四川甘孜州和阿坝州地区的甲基卡伟晶岩型锂矿床是我国最大的固体锂矿, 近年来随着 X03 号超大型矿脉的发现, 使得甲基卡矿田锂的储量位居世界前列, 达到世界级超大型矿床<sup>[1,4-5]</sup>。然而, 甲基卡伟晶状锂辉石及共生的其他小粒度矿物均难以识别, 且地处 4000 m 以上的西部高原地区, 样品运至实验室分析需要大量的人力、物力与财力, 因而勘查找矿工作急需现场分析技术的支持。

目前, Li、K 元素的分析方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - OES)<sup>[6-7]</sup>、火焰原子吸收

光谱法 (FAAS)<sup>[8]</sup>、火焰原子发射光谱法<sup>[9]</sup>等, 这些大型仪器均需要载气、燃气和助燃气等气体条件, 不适用于仪器的小型化; 而传统分析方法中的重量法、容量法等, 因操作繁琐, 测定周期长, 也不适用于野外现场分析。能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) 是矿物现场分析领域中最成熟的分析技术, 具有制样简单、分析灵敏度高、干扰小等特点, 但由于 XRF 自身技术的限制, 不能测定锂辉石中的锂元素。因而, 研制用于野外现场分析 Li、K 元素的便携式、小型化仪器成为锂钾找矿勘探迫切需要解决的问题。

近二十年来, 基于大气压的电解质阴极辉光放电系统 (electrolysis - cathode discharge, ELCAD) 作为一种新型检测手段在分析溶液中的金属离子中得到了较快发展<sup>[10-18]</sup>。Webb 等对 ELCAD 系统进行了简化设计, 称之为溶液阴极辉光放电系统 (solution cathode glow discharge, 缩写为 SCGD), 并扩展了元素检测范围, 可同时检测 16 种金属元素<sup>[12,15,17-18]</sup>。SCGD 与 ELCAD 系统相比较, 仪器体积更小, 功率消耗更低, 进样量小, 而检测效率更高,

收稿日期: 2016-06-15; 修回日期: 2016-07-15; 接受日期: 2016-07-20

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项 (201311013)

作者简介: 焦距, 硕士研究生, 分析化学专业, 从事野外现场分析技术及其应用研究。E-mail: jiaojiao0318@sina.com。

通讯作者: 詹秀春, 研究员, 从事 EDXRF 现场分析技术及 LA-ICP-MS 原位微区研究。E-mail: zhanxiuchun2012@126.com。

检测的稳定性更好,为仪器的小型化、便携化奠定了基础。目前的ELCAD和SCGD系统基本上都采用了光电倍增器的检测系统,检测下限低,但仪器体积较大,光学系统对温度、振动等环境条件敏感,难以满足野外现场应用对仪器便携性能的要求。针对我国Li、K资源勘查对现场分析的需求,本课题组在大气压液体阴极辉光放电系统的基础上,自行开发了基于CCD检测系统的SCGD,简称Li-K分析仪。本文阐述了Li-K分析仪的基本结构、主要性能指标及其在锂辉石中Li元素分析的初步应用结果。

## 1 便携式Li-K分析仪的研制和主要性能

### 1.1 Li-K分析仪的工作原理

便携式Li-K分析仪是一种基于大气压液体阴极辉光放电光谱仪。其工作原理为<sup>[15]</sup>:在常压下,以待测溶液为阴极,钨电极为阳极,通过向两电极施加高压,使电极间的气体发生放电。放电过程中,液态电极中的溶液不断被汽化,使溶解在溶液中的金属离子也进入等离子体中并被原子化和激发,产生发射光谱。放电所产生的发射光谱和溶液电极中的溶质成分相关,因此,通过对Li、K元素的特征发射光谱的检测来实现对溶液中Li、K的检测。

### 1.2 Li-K分析仪的基本构成

Li-K分析仪主要由四个部分组成:进样系统、原子化系统、光学检测系统、控制及数据采集系统,仪器的结构示意图如图1所示。Li-K分析仪长35 cm,宽19 cm,高27 cm,总重10 kg,12 V直流电源供电,功率约为50 W。本仪器已申报发明专利(专利名称:便携式液体阴极辉光放电元素测定仪;申请专利号:201510282973.3,已进入实质审查阶段)。

### 1.2.1 进样系统

Li-K分析仪进样系统由蠕动泵、注射泵和六通阀三个主要部件组成,其工作步骤分为点火、进样、测量三个阶段。样品溶液由蠕动泵吸入,载液(电解液)由注射泵吸入。通过微处理器控制六通阀的程序化动作,实现样品盘管(储液管)内样品的充入和清洗,并使进入液体辉光放电原子化器的样品和载液全部由注射泵注入,保证液体进入速度均匀,放电过程平稳。

### 1.2.2 原子化系统

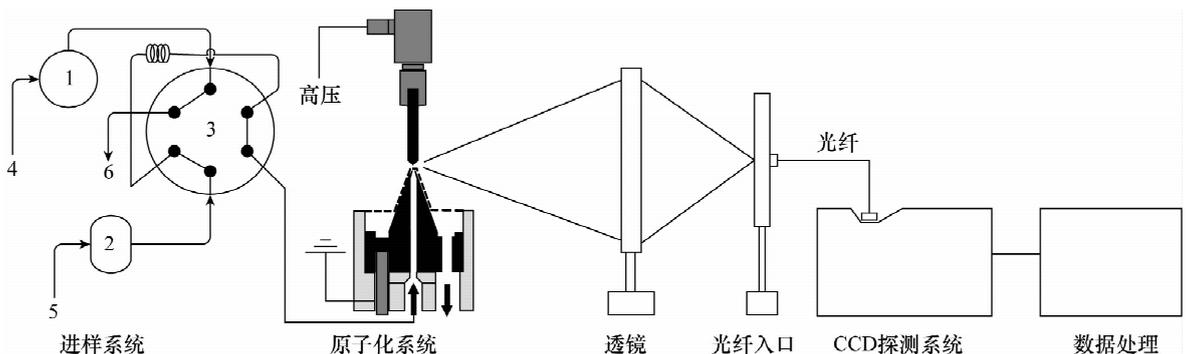
石墨是良好的导电体,是水和多种溶液的亲润体,Li-K分析仪采用锥状石墨作为阴极的外套,高压电源的负极连接石墨,高压电源的正极连接钨丝,形成完整的电流通路。两极之间的距离可以通过改变阳极的高度进行调节,获得最佳放电效果;测量过程中石墨阴极外套与样品溶液保持连通,从而维持平稳的放电,得到稳定的测量信号。

### 1.2.3 光学检测系统

光学检测系统主要由聚焦透镜、光缆、CCD光谱仪和数据处理系统组成,如图1所示。为了实现仪器的便携化和可移动化,Li-K分析仪采用了光纤传导CCD检测系统代替常用的单色器加光电倍增管的检测系统。本实验采用的CCD光谱仪由浙江大学提供,型号为USB4000A,其波长范围345~1015 nm,分辨率3 nm,长105 mm,宽70 mm,高40 mm,总重仅0.7 kg,有效地减轻了仪器的重量。

### 1.2.4 控制及数据采集系统

微处理器和数据处理器主要是协调控制进样系统和液态阴极辉光放电系统,并根据光学系统传递的信号进行样品中元素的测定。



1—蠕动泵;2—注射泵;3—六通阀;4—样品溶液;5—载液;6—废液。

图1 便携式Li-K分析仪基本结构示意图

Fig.1 The schematic diagram of portable Li-K analyzer

### 1.3 标准样品谱图

分别配制 0.1  $\mu\text{g/mL}$  及 0.8  $\mu\text{g/mL}$  两种浓度的 Li、K 元素混合标液,依次测定了 1% 的盐酸、0.1  $\mu\text{g/mL}$  及 0.8  $\mu\text{g/mL}$  锂钾标准溶液,所得图谱结果如图 2 所示。从分析谱图中看出, Li - K 分析仪可以清楚地将 Li 670.7 nm、K 769.9 nm 的光谱谱峰区分开来。由于本仪器使用了窄带滤色片,光谱带宽仅为 9 nm,使得 H、O 对 Li、K 基本上没有干扰,可以测量准确的谱峰强度。

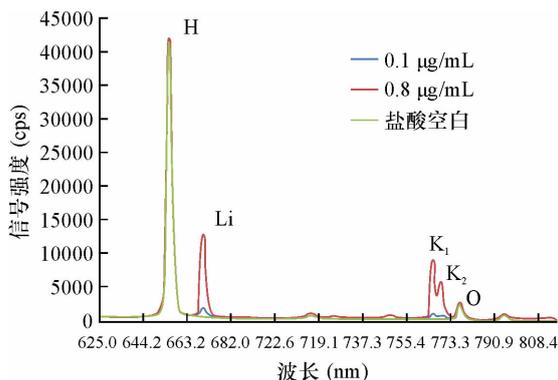


图 2 Li、K 标准溶液及 1% 盐酸空白溶液的光谱图(部分)  
Fig. 2 Spectra of 1% HCl and Li, K standard solutions (spectrum segment)

### 1.4 Li - K 分析仪的主要性能指标

#### 1.4.1 线性动态响应范围

分别配制介质为 1% 盐酸、Li 和 K 浓度依次为 0、0.1、0.2、0.6、1.0、2.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液,在 Li - K 分析仪最佳工作条件下测量,以相对谱峰强度对标准溶液的浓度绘制工作曲线,得到 Li 和 K 工作曲线方程分别为  $y = 15057x + 31.39$  与  $y = 20452x + 62.38$ ,工作曲线的线性相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.9999 和 0.9998。Li、K 元素的线性范围均为 0.1 ~ 10  $\mu\text{g/mL}$ ,比 ICP - OES 测定 Li、K 的线性范围略窄<sup>[19]</sup>。当其含量大于 10  $\mu\text{g/mL}$  时,谱峰变宽,曲线向下弯曲,即超过了线性动态范围。

#### 1.4.2 方法检出限

根据检出限计算公式, Li、K 元素的方法检出限是通过测定 14 个空白样品计算得到的:

$$\text{LDM} = \frac{3S_{\text{Bi}}}{S_i}$$

式中:  $S_{\text{Bi}}$  表示空白样品中元素 i 谱峰位置积分强度的标准偏差,  $S_i$  表示元素 i 的灵敏度,单位为 counts/ ( $\mu\text{g/mL}$ ),检出限单位为  $\mu\text{g/mL}$ 。

计算结果显示, Li、K 元素的检出限均为 0.03  $\mu\text{g/mL}$ ,与文献报道的 ICP - OES 测定卤水中的 Li、K 检出限相当<sup>[6]</sup>,但低于文献报道的 ICP - OES 测定锂辉石中 Li、K 的检出限<sup>[20]</sup>。此外, Li - K 分析仪测量 Li 的检出限也低于常用的火焰原子发射光谱法<sup>[9]</sup>,表明 Li - K 分析仪能满足实际地质样品的分析要求。

#### 1.4.3 方法精密度

采用浓度均为 1000  $\mu\text{g/mL}$  的 Li、K 标准溶液,分别配制元素浓度为 0.5  $\mu\text{g/mL}$  和 5.0  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液各 16 份,在最优检测条件下,测定所配制的样品溶液中 Li、K 的浓度,结果显示 Li - K 分析仪具有较好的分析精度:在 5.0  $\mu\text{g/mL}$  高浓度时, Li、K 元素分析结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.3% 和 1.4%;在 0.5  $\mu\text{g/mL}$  低浓度时, Li、K 元素分析结果的 RSD 分别为 4.8% 和 4.1%。

## 2 Li - K 分析仪在锂辉石分析中的应用

### 2.1 仪器工作条件

便携式 Li - K 分析仪型号为 LK - 800。选择 Li 670.7 nm 和 K 769.9 nm 两条无干扰的谱线作为分析谱线<sup>[14,16]</sup>。经多次重复实验,确定了能够保证便携式 Li - K 分析仪阴极辉光放电稳定、获得平稳测量信号的最佳进样与测量条件。其中,进样条件相关参数如下:注射泵流速 800 Hz,蠕动泵流速 6000 Hz,点火速度 900 Hz,点火时间 4 s,切阀时间 5 s,积分延时 4 s,积分时间 8 s,注射泵载液体积 4 mL;测量条件相关参数如下:电压 900 V,电流 50 mA,CCD 光谱仪积分时间 250 ms,增益为 0,平滑为 5,偏置为 -85。

### 2.2 试剂和材料

钾标准溶液 1000  $\mu\text{g/mL}$ ,水介质;锂标准溶液 1000  $\mu\text{g/mL}$ ,10% 硝酸介质;盐酸,优级纯;去离子水,电阻率  $\geq 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。以上试剂由国家地质实验测试中心提供。

锂辉石样品来源:四川甘孜地区甲基卡锂辉石矿区。

### 2.3 锂辉石样品前处理

样品前处理过程如下:取过 200 目筛的锂辉石样品 25 mg,加入 150 mg 氟化氢铵,在 200 $^{\circ}\text{C}$  下封闭溶样 4 h。出烘箱后,加入 2 mL 硝酸,160 $^{\circ}\text{C}$  下赶酸,蒸干后加入 0.5 mL 硝酸赶两次。再加入 3 mL 50% 的硝酸(或 1 mL 硝酸 + 2 mL 水),在 155 $^{\circ}\text{C}$  烘箱中复溶 300 min。最后将处理后的样品定容至 25 mL 容量瓶中。

## 2.4 标准曲线法和标准加入法样品处理

### 2.4.1 标准曲线法

按 1.4.1 节所述,配制 Li、K 标准溶液,测定 Li、K 含量并绘制工作曲线。移取经前处理的甲基卡锂辉石样品溶液 2 mL 于 10 mL 比色管中,以 1% 盐酸定容,摇匀后测量。

### 2.4.2 标准加入法

移取经前处理的 5 份甲基卡锂辉石样品各 2.0 mL 于 5 个 10 mL 比色管中,分别加入 Li 和 K 浓度均为 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液 0.00、0.02、0.04、0.06、0.08 mL,以 1% 盐酸定容,摇匀后测量。以 Li、K 元素光谱强度为纵坐标,添加浓度为横坐标绘制曲线,将曲线反向延长,与横轴交点的绝对值即为试液中待测元素的浓度。

## 2.5 分析结果与讨论

### 2.5.1 不同酸度对 Li、K 信号强度的影响

相对于盐酸介质,硝酸对多种元素具有更好的化学稳定性,因而文献报道多采用硝酸作为阴极辉光放电的电解液<sup>[16,18]</sup>。为考察不同酸度的盐酸与硝酸对 Li-K 分析仪信号强度及稳定性的影响,本文分别对浓度为 0.5%、1%、1.5%、2% 的盐酸和硝酸及其混合酸介质进行了研究。如图 3 所示,硝酸介质的灵敏度优于盐酸,但 Li、K 元素信号强度不太稳定,当浓度超过 2% 时,仪器又极易产生灭火现象。此外,硝酸和盐酸的混合酸对信号强度抑制比较明显。综合考虑,最终选择 1% 盐酸作为 Li-K 分析仪测量时的介质。

### 2.5.2 标准曲线法

采用标准曲线法分析 4 个未知锂辉石样品,即 F1、F2、F3 和 F4,测量结果(见表 1)显著高于 ICP-

OES 的测量结果,最大相对偏差达 267%,且样品总稀释倍数为 3000 倍得到的结果偏高,与稀释 5000 倍时的结果相差较大。这是由于在样品前处理阶段,F1 和 F2 采用 3 mL 50% 的硝酸复溶,F3 和 F4 采用 1 mL 硝酸 + 2 mL 水复溶,实际测量时各样品溶液是盐酸和硝酸的混合介质,由于混合酸对信号有抑制作用,测量结果偏高的原因可能是样品中共存离子干扰所致。

### 2.5.3 标准加入法

由于标准曲线法得到的结果不可靠,故进行了两种方式的加入法定量分析<sup>[21-22]</sup>,得到的测定结果见表 1。

(1)各样品均进行标准添加,按标准加入法计算各样品中 Li 的含量,所得到的结果与 ICP-OES 的数据比较一致,最大相对偏差为 15%,可满足野外现场快速分析的需求。

(2)采用某个未知样品进行标准加入,计算其 Li 含量;然后用其添加后的样品强度减去样品自身的强度,以添加浓度为横坐标,净强度为纵坐标绘制标准曲线,以此标准曲线计算其他各样品的含量。这种方式得到的测量结果的最大相对偏差最高达 221%,只能达到半定量的水平。造成这个结果的原因是:不同样品标准加入法的校准曲线的斜率差异很大(见表 1),即不同样品测量时 Li 的灵敏度差异很大。而这种方式中,不同样品测量时的酸度介质是相同的(本实验中 F1 与 F2,F3 与 F4),差别仅仅是样品基体。

综上所述,在分析锂辉石样品时,不同样品消解后进入溶液的元素组成不同,其中某些元素可能会对 Li 元素的信号产生强烈的增强效应,单纯地通过控制酸度介质不能保证得到可靠的分析数据。关于哪些元素的影响比较大、是否可以通过人为添加基体效应抑制剂来消除共存离子的干扰,有待进一步的研究和探讨。

## 3 结论

通过一体化液体阴极辉光放电原子化系统及紧凑、稳定的进样系统设计,配合使用光纤传导 CCD 检测系统,成功研制了便携式 Li-K 分析仪。该仪器体积小,具有不需要任何载气、易携带、易操作等优点,适合于野外现场快速检测液体样品中 0.03  $\mu\text{g}/\text{mL}$  以上含量的 Li 和 K 元素,弥补了现场分析中常用的 EDXRF 法不能测定轻元素 Li 的不足。

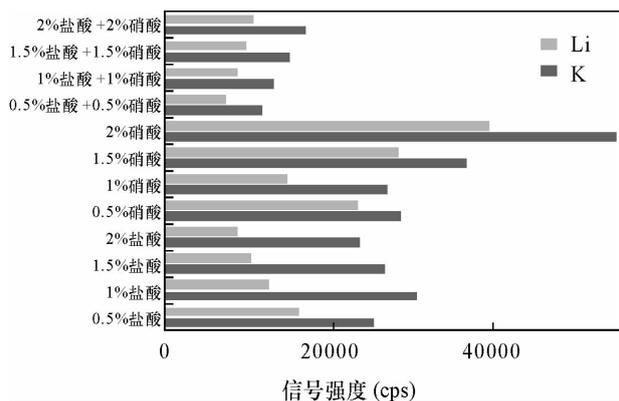


图3 不同酸介质对 Li 和 K 信号强度的影响

Fig. 3 Effects of different acids and concentrations on Li and K signal intensities

表1 Li-K分析仪与ICP-OES分析锂辉石中锂元素的测定结果比较

Table 1 Comparison of detection results of lithium in spodumene samples by Li-K analyser and ICP-OES

定量方法	定量方程及相关系数	F-1	F-2	F-3	F-4
标准曲线-1 <sup>①</sup> 测定值(mg/g)	$y = 15057x - 31.39$ ( $R^2 = 0.9999$ )	15555	11668	9174	4200
标准曲线-2 <sup>②</sup> 测定值(mg/g)	$y = 14916x + 50.02$ ( $R^2 = 1.0000$ )	21500	16496	12520	-
F1 标准加入测定值(mg/g)	$y = 59501x + 1808.56$ ( $R^2 = 0.9997$ )	5484	4047	3050	960
F2 标准加入测定值(mg/g)	$y = 50872x + 260.12$ ( $R^2 = 0.9999$ )	6307	4854	3722	1275
F3 标准加入测定值(mg/g)	$y = 34777x - 476.79$ ( $R^2 = 0.9996$ )	9267	7121	5334	1975
F4 标准加入 <sup>①</sup> 测定值(mg/g)	$y = 12413x + 138.04$ ( $R^2 = 0.9999$ )	18800	14085	11060	5140
ICP-OES 测定值(mg/g)	-	5851	5744	5440	5444
相对偏差(%) <sup>③</sup>	-	-6.27	-15.5	-1.95	-5.58

注:①表示样品稀释5000倍;②表示样品稀释3000倍;③表示各样品标准加入法定量结果与ICP-OES结果的相对偏差。

项目组针对锂资源勘查找矿的需求,并配合地质人员在川西甲基卡地区开展锂辉石矿产的勘查工作,开展了Li-K分析仪定量分析锂辉石样品中锂元素的方法学初步研究。研究表明,采用标准加入法可获得与ICP-OES相比小于15%的分析误差,满足野外现场快速分析需求,实现了SCGD技术在地质样品分析应用中的突破。然而,不同酸度介质、不同样品基体对Li的光谱强度影响显著,单纯地通过控制溶液酸度与样品稀释倍数并不能得到理想的分析结果。此外,尚需配套简便易行的固体样品前处理方法或装置,以缩短溶矿时间,提高分析效率。

**致谢:** 国家地质实验测试中心的屈文俊研究员为本工作提供了锂辉石样品溶液,巩爱华高级工程师和孙红宾工程师提供了Li和K的标准溶液,朱云博士提供了ICP-OES分析结果,在此一并感谢。

#### 4 参考文献

- [1] 李建康,刘喜方,王登红. 中国锂矿成矿规律概要[J]. 地质学报,2014,88(12):2269-2283.  
Li J K, Liu X F, Wang D H. The Metallogenetic Regularity of Lithium Deposit in China [J]. Acta Geologica Sinica,2014,88(12):2269-2283.
- [2] 徐修平,李波,华绍光. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锂辉石中氧化锂[J]. 金属矿山,2016,45(5):113-117.  
Xu X P, Li B, Hua S G. Determination of Lithium Oxide in Spodumene by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Metal Mine, 2016, 45 (5): 113-117.
- [3] 谢贞付,王毓华,于福顺,等. 伟晶岩型锂辉石矿浮选研究综述[J]. 稀有金属,2013,37(4):641-649.  
Xie Z F, Wang Y H, Yu F S, et al. Reviews of Flotation Research on Pegmatite Spodumene Ores [J]. Chinese

- Journal of Rare Metals,2013,37(4):641-649.
- [4] 刘丽君,付小方,王登红,等. 甲基卡式稀有金属矿床的地质特征与成矿规律[J]. 矿床地质,2015,34(6):1187-1198.  
Liu L J, Fu X F, Wang D H, et al. Geological Characteristics and Metallogeny of Jiajika-style Rare Metal Deposits [J]. Mineral Deposits, 2015, 34 (6): 1187-1198.
- [5] 付小方,袁茵平,王登红,等. 四川甲基卡矿田新三号稀有金属矿脉的成矿特征与勘查模型[J]. 矿床地质,2015,34(6):1172-1186.  
Fu X F, Yuan L P, Wang D H, et al. Mineralization Characteristics and Prospecting Model of Newly Discovered X03 Rare Metal Vein in Jiajika Orefield, Sichuan [J]. Mineral Deposits, 2015, 34 (6): 1172-1186.
- [6] 郭琳,赵怀颖,温宏利,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定卤水中锂钠钾钙镁硼硫氟[J]. 岩矿测试,2012,31(5):824-828.  
Guo L, Zhao H Y, Wen H L, et al. Simultaneous Determination of Li, Na, K, Ca, Mg, B, S, Cl in Brine by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31 (5): 824-828.
- [7] 袁红战,祝云军,武丽平,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测天然饱和卤水中的高含量锂[J]. 岩矿测试,2011,30(1):87-89.  
Yuan H Z, Zhu Y J, Wu L P, et al. Determination of High-content of Lithium in Natural Saturated Brine by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (1): 87-89.
- [8] 伍倩,郑绵平,乜贞,等. 西藏当雄错盐湖卤水冬季日晒蒸发实验研究[J]. 地质学报,2013,87(3):433-440.  
Wu Q, Zheng M P, Nie Z, et al. Experiment Study of Solar Evaporation of Brine from the Dangxiangcuo Salt

- Lake in Tibet in Winter [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(3): 433-440.
- [9] 王洪彬,张婵,王杰. 火焰原子发射光谱法测定卤水中的锂[J]. *理化检验(化学分册)*, 2012, 48(2): 235-238.  
Wang H B, Zhang C, Wang J. Flame Atomic Emission Spectrometry for Measurement of Li Contents in Brine [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2010, 48(2): 235-238.
- [10] Cserfalvi T, Mezei P, Apai P. Emission Studies on a Glow Discharge in Atmospheric Pressure Air Using Water as a Cathode [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26(12): 2184-2188.
- [11] Webb M R, Andrade F J, Hieftje G M. Compact Glow Discharge for the Elemental Analysis of Aqueous Samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(20): 7899-7905.
- [12] Shekhar R, Karunasagar D, Dash K, et al. Determination of Mercury in Hepatitis-B Vaccine by Electrolyte Cathode Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry (ELCAD-AES) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(6): 875-879.
- [13] Marcus R K, Quarles Jr C D, Barinaga C J, et al. Liquid Sampling-Atmospheric Pressure Glow Discharge Ionization Source for Elemental Mass Spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(7): 2425-2429.
- [14] Wang Z, Schwartz A J, Ray S J, et al. Determination of Trace Sodium, Lithium, Magnesium, and Potassium Impurities in Colloidal Silica by Slurry Introduction into an Atmospheric-Pressure Solution-Cathode Glow Discharge and Atomic Emission Spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(2): 234-240.
- [15] 张真,汪正,邹慧君,等. 大气压电解液阴极辉光放电发射光谱技术的研究进展及应用[J]. *分析化学*, 2013, 41(10): 1606-1613.  
Zhang Z, Wang Z, Zou H J, et al. Progress and Application of Atmospheric Electrolyte Cathode Glow Discharge Emission Spectrometric Technique [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(10): 1606-1613.
- [16] 盖荣银,汪正,贺岩峰,等. 液体阴极辉光放电原子发射光谱法分析硅酸钇镨中痕量杂质元素[J]. *分析化学*, 2014, 42(11): 1617-1622.  
Gai R Y, Wang Z, He Y F, et al. Determination of Trace Metals in Lutetium-Yttrium Orthosilicate by Solution-Cathode Glow Discharge-Atomic Emission Spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(11): 1617-1622.
- [17] 郑培超,杨蕊,王金梅,等. 内标法在电解液阴极大气压辉光放电原子发射光谱检测水体金属元素含量中的应用[J]. *分析实验室*, 2015, 34(1): 18-21.  
Zheng P C, Yang R, Wang J M, et al. Determination of Metal Elements in Aqueous Solution with Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy by the Internal Standard Method [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2015, 34(1): 18-21.
- [18] 郑培超,张斌,王金梅,等. 大气压液体阴极辉光放电发射光谱检测水体中的铅[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 2012-2016.  
Zheng P C, Zhang B, Wang J M, et al. Detection of Lead in Water by Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge Emission Spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(7): 2012-2016.
- [19] 汤庆峰,钱春燕,吴赞,等. ICP-AES法测定天然卤水中11种元素[J]. *盐业与化工*, 2014, 43(8): 15-18.  
Tang Q F, Qian C Y, Wu Z, et al. Determination of 11 Elements in Natural Brine by ICP-AES [J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2014, 43(8): 15-18.
- [20] 张保科,许俊玉,王蕾,等. 锂辉石样品中稀有稀散稀土等多元素的测定方法[J]. *桂林理工大学学报*, 2016, 36(1): 184-190.  
Zhang B K, Xu J Y, Wang L, et al. Multi-elements Simultaneous Determination Methods for Rare, Scattered and Rare Earth Elements in Spodumene Samples [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, 36(1): 184-190.
- [21] 王立平,冯海涛,董亚萍,等. 标准加入 ICP-AES法测定铬酸钠中杂质元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 523-526.  
Wang L P, Feng H T, Dong Y P, et al. Standard Addition Determination of Impurities in Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> by ICP-AES [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 523-526.
- [22] 斯文,钱翠珠,林晔,等. 电感耦合等离子体质谱法测定烟用接装纸中砷时内标法和标准加入法的比较[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(11): 1552-1556.  
Si W, Qian C Z, Lin K, et al. Comparison of Internal Standard Method and Standard Addition Method in the ICP-MS Determination of Arsenic in Tipping Paper for Cigarettes [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2015, 51(11): 1552-1556.

# Development of a Portable Li-K Analyzer and Its Application in the Determination of Lithium in Spodumene

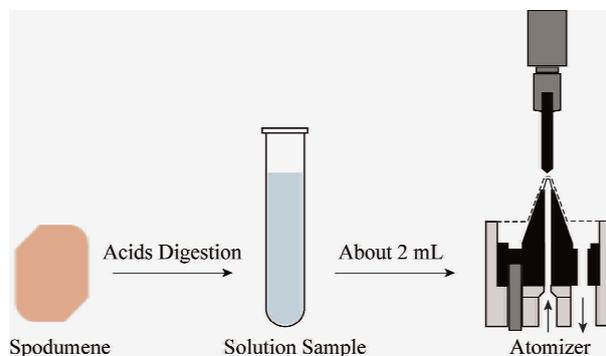
JIAO Ju, YANG Xiao-tao, YUAN Ji-hai, FAN Xing-tao, LIU Xiao, ZHAN Xiu-chun\*

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Most of the mineral resources of lithium and potassium are distributed in remote western China. Fast, on-site analytical techniques are urgently needed for their exploration and comprehensive utilization. In this work, a newly developed portable Li-K analyzer was introduced for its analytical performance and the application of this equipment in determining lithium in spodumene is also discussed. The analyser is a type of atomic emission spectrometer based on solution cathode atmospheric glow discharge. Sample solution was used as a graphite cathode,

which atomized and excited the elements Li and K. A charge coupled device (CCD) was used to detect the characteristic lines of Li and K, which had wavelengths ranging from 345 to 1015 nm with a 3 nm resolution. Using a Li analytical line of 670.78 nm and a K analytical line of 769.90 nm under the optimized working conditions, the measurement precisions for Li and K were greater than 2% RSD with the limit of detection of 0.03  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Results show that different types and concentrations of acids strongly affect the intensities of Li and K, and co-existent elements produce serious matrix effect. Quantification of Li in spodumene ores by use of a calibration curve without matched matrix could not produce accurate results with relative standard deviation up to 267%. Standard addition methods can eliminate the influence of the matrix effect and obtain analytical results consistent with those by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, which thus provides a basis for on-site determination of Li in solid samples.

**Key words:** portable Li-K analyzer; solution cathode atmospheric glow discharge; charge coupled device (CCD); spodumene; standard addition method



本文引用格式: 焦旭, 杨啸涛, 袁继海, 等. 便携式 Li-K 分析仪的研制及其在锂辉石中锂的分析应用 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 366-372.

JIAO Ju, YANG Xiao-tao, YUAN Ji-hai, et al. Development of a Portable Li-K Analyzer and Its Application in the Determination of Lithium in Spodumene [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 366-372. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.005.