

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0087 - 03

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

袁红战, 祝云军, 武丽平, 张旭

(青海省柴达木综合地质矿产勘查院西部岩矿测试中心, 青海 格尔木 816000)

摘要: 建立了电感耦合等离子体发射光谱测定天然饱和卤水中锂的方法, 研究了基体元素对锂元素的干扰, 采用基体匹配法克服了基体效应的影响。方法加标回收率为 97.4% ~ 101.5%, 检出限为 1.02 mg/L, 精密度 (RSD, $n = 12$) 为 1.21%。方法快速准确, 可以准确测定天然饱和卤水中的锂。

关键词: 锂; 天然饱和卤水; 电感耦合等离子体发射光谱法; 基体干扰

中图分类号: O657.31; O641.464 **文献标识码:** B

Determination of High-content of Lithium in Natural Saturated Brines by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

YUAN Hong-zhan, ZHU Yun-jun, WU Li-ping, ZHANG Xu

(Testing Center of Qinghai Chaidamu Comprehensive Geological and Mineral Exploration Academy, Geermu 816000, China)

Abstract: A method for the determination of high-content of lithium in natural saturated brines by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) was developed. The sample was directly determined by ICP-AES with sample dilution factor of 10. The interference from matrix elements on Li determination was studied and matrix matching method was used for matrix effect correction. The detection limit of the method for Li was 1.02 mg/L and recoveries was the ranged of 97.4% to 101.5% with the precision of 1.21% RSD ($n = 12$). The method has been applied to the determination of Li in natural saturated brine with advantages of good accuracy and high efficiency.

Key words: lithium; natural saturated brine; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; matrix interference

碱金属锂作为战略资源, 在国民经济各部门应用广泛, 在原子能工业、导弹和宇航工业等高科技领域起着重要作用。由于天然饱和卤水是 Li 的重要开采资源之一, 因此建立卤水中 Li 的测定方法有极其重要的意义。目前, Li 的测定方法有原子吸收光谱法和发射光谱法^[1]、硫酸盐间接容量法或重量法、高碘酸高铁沉淀间接比色法^[2]; 但这些方法步骤繁琐, 耗时多, 工作量大, 线性范围窄。电感耦合等离子体发射光谱法

(ICP - AES) 具有线性范围宽、灵敏度高等优点^[3], 在多个领域中已得到广泛的应用^[4-12]。ICP - AES 法测定淡水中的 Li 已见文献^[13], 但用该法测定卤水中的 Li 还没有报道。由于卤水中的干扰元素多, 并且样品浓度大, 若不采取有效措施很难得到满意的结果。本文采用 ICP - AES 法对常见的天然饱和卤水中的 Li 进行测定, 对主要的共存元素进行基体干扰试验, 并采用基体匹配法消除干扰, 得到了较为满意的结果。

收稿日期: 2010-04-19; 修订日期: 2010-08-30

作者简介: 袁红战(1983 -), 男, 河南安阳人, 助理工程师, 主要从事天然卤水、固体岩盐及饮用水和地下水等样品的分析检测工作。E-mail: 419274576@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Varian715-ES型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Varian公司)。仪器工作条件见表1。

表1 仪器工作条件

Table 1 Operating parameters of ICP-AES

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1.00 kW	一次读数时间	5.0 s
等离子气流量	15.0 L/min	仪器稳定延时	8.0 s
辅助气流量	1.50 L/min	进样延时	10.0 s
雾化气压力	200 kPa	读数次数	2次
泵速	15 r/min	泵快速(样品延时/清洗)	开

1.2 标准溶液和主要试剂

Li标准储备溶液(1000 mg/L)。

NaCl、KCl、CaCO₃、MgCl₂·6H₂O、Na₂SO₄均为基准试剂,纯度大于99.95%。

实验用水为去离子水。

1.3 试样溶液的制备

准确移取10.00 mL卤水于100 mL容量瓶中,其中碳酸盐型卤水需要加入一定的稀酸使其酸化,用去离子水稀释至刻度,摇匀,待测。

1.4 标准曲线溶液的制备

采用NaCl、KCl、CaCO₃、MgCl₂·6H₂O和Na₂SO₄的基准物质,按卤水中的成分K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻进行基体匹配。根据样品中Li的含量范围加入Li标准储备溶液,配制成标准曲线溶液。

2 结果与讨论

2.1 分析元素波长的选择

在ICP-AES分析方法中,谱线干扰是主要的干扰,要选择波形好、信噪比高、光谱干扰小的谱线。同时对含量低的元素,选择灵敏度高的谱线作为分析线;对含量高的元素,选择次灵敏线的谱线作为分析线。根据仪器谱线库提供的谱线,查看Li的谱线干扰与谱线强度信息,分析不同浓度标准溶液的测量结果,从274.119 nm、323.263 nm、460.289 nm、610.365 nm、670.783 nm中选择610.365 nm这条谱线作为分析线。

2.2 干扰及消除

天然饱和卤水中盐分很大,含有大量的K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻。根据文献[14],当溶液中碱金属和

碱土金属在含量较大时,将会对Li的测定产生一定干扰,另外卤水直接上机测定会对仪器产生不利影响,所以本实验以常见天然卤水稀释至10倍后各离子的浓度大小为依据,进行基体干扰试验。

常见天然饱和卤水稀释10倍,其中K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻等主要离子的含量范围为0~10 g/L, K⁺和SO₄²⁻的浓度会相对低一些,本文试验了这个浓度范围内的K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻等主要离子对Li测定的干扰作用。溶液中加入的Li标准溶液浓度均为20 mg/L,检测结果见图1。随着离子浓度的增大,SO₄²⁻对Li的测定无明显干扰, K⁺、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺则对Li的测定产生了较大干扰,这种影响可以通过基体匹配来消除。

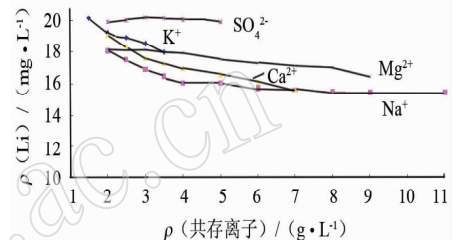


图1 主要共存离子对锂测定的影响

Fig. 1 Effect of main coexistent ions on Li determination

根据卤水形成规律及其水化学特征系数研究^[15],天然饱和卤水SO₄²⁻含量高, Ca²⁺含量就低;反之亦然。通过对K⁺、Na⁺、Mg²⁺-Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O五元体系相图的研究发现, MgCl₂对NaCl有盐析作用,卤水中的NaCl含量随MgCl₂含量的增加而减少;反之亦然^[16]。考虑以上因素和根据天然卤水样品稀释10倍后各离子浓度大小而进行的实验数据表明,这几种离子共存时,对Li的测定的干扰作用并不是单纯地叠加,所以本实验确定标准溶液中进行基体匹配的各离子浓度为ρ(K⁺)=1000 mg/L, ρ(Na⁺)=5000 mg/L, ρ(Ca²⁺)=2000 mg/L, ρ(Mg²⁺)=4000 mg/L, ρ(SO₄²⁻)=500 mg/L。

2.3 方法检出限和精密度

对加入基体的空白溶液进行12次测定,得到仪器的检出限(3倍标准偏差)为1.02 mg/L。

对加入基体的Li标准溶液(40 mg/L)进行精密度试验,方法的相对标准偏差(RSD)为1.21%,能满足分析方法的要求。

2.4 方法加标回收率

为了验证方法的准确性,对样品进行了加标回收试验。选择分析样品,加入适量的 Li 标准溶液,加标回收率为 97.4% ~ 100.5% (见表 2)。

表 2 回收率试验

Table 2 Recovery test of the method

样品 编号	$\rho(\text{Li})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			加标回收率 R/%
	初始浓度	加入浓度	测定值	
1	1.93	10	11.98	100.5
		10	11.81	98.0
2	33.34	20	53.96	98.1
		20	54.40	100.4
3	59.99	40	98.96	97.4
		40	99.92	99.8

3 结语

用 ICP - AES 测定天然饱和卤水中的锂,基体匹配法进行基体干扰的消除,通过加标回收率、精密度试验,结果表明建立的方法操作简便,结果准确,提高了工作效率,能够满足对天然饱和卤水中高含量锂的测定。

值得注意的是,本文在标准溶液中进行基体匹配的各离子浓度并非适用于所有天然卤水样品,当遇到特殊样品时,要根据具体情况来确定样品稀释倍数和添加基体的浓度。

4 参考文献

[1] 张桂芹,孙建之,马培华,邓小川. 火焰原子吸收和发射光谱法测定盐湖卤水的锂钠钙镁离子[J]. 盐业与化工, 2007,36(1):10-15.

[2] 青海省革命委员会计划委员会地质实验室. 天然卤水及盐水化学分析法[Z]. 1971:85.

[3] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源:原理、装置和应用

[M]. 北京:《光谱实验室》编辑部,1984:165-193.

- [4] 陈永欣,吕泽娥,刘顺琼,崔翔,谢毓群. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜精矿中银铋铅锌[J]. 冶金分析,2007,26(6):497-499.
- [5] 高建文,董淑珍,张春田,宋伟,石军成,刘四清. ICP - AES 法同时测定铜精矿中的十三种成分[J]. 光谱实验室,1998,15(1):47-55.
- [6] 冯宝艳. ICP - AES 法同时测定铜精矿中 As、Sb、Bi、Ca、Mg、Pb、Co、Zn 和 Ni [J]. 分析试验室,2008,27(Z1):67-68.
- [7] 熊晓燕. ICP - AES 法同时测定黄铜中的铅铁铋镍铝锡 [J]. 广东有色金属学报,2004,14(2):145-147.
- [8] 马新蕊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法硫铁矿中的铁、硫、铜、锌、砷、铅 [J]. 云南化工,2008,35(3):58-59.
- [9] 师世龙. ICP - AES 在锌合金分析中的应用 [J]. 光谱实验室,2006,23(2):216-219.
- [10] 周伟,贾云海. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌及锌合金 16 种元素 [J]. 冶金分析,2007,27(10):27-30.
- [11] 陈振宁,陈瑶. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析中基体干扰校正方法的研究 [J]. 分析化学,1993,21(7):800-803.
- [12] 董淑珍,王克山. ICP - AES 法同时测定煤灰中常量元素与微量元素 [J]. 现代仪器使用与维修,1998(4):49-51.
- [13] 吉平原,朱云琪,范小平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地下水中的锶和锂 [J]. 江苏环境科技,1996(4):28-31.
- [14] GB/T 8538—2008, 饮用天然矿泉水检验方法;火焰原子吸收光谱法测定锂 [S].
- [15] 刘勇平,周敬,韩凤清,吕亚萍,庞小朋,罗重光,董迈青. 青海可可西里东部盐湖湖水化学及沉积特征初步研究 [J]. 盐湖研究,2009,17(3):10-16.
- [16] 成都理工学院应化系综合研究室,青海省盐湖勘查开发院. 台吉尔湖晶间卤水 K、B、Li 提取工艺技术研究 [Z]. 1994:18-19.