



标准加入 ICP-OES 法测定卤水中的锂、锶、硼含量^{*}

胡宇飞, 陈永志

(中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘 要 文章采用标准加入 ICP-OES 法测定高盐度卤水中 Li、Sr 和 B, 该方法可以避免因大量存在的碱金属离子和其他离子给 Li、Sr 和 B 测定带来的影响。各元素加标回收率在 90.44%~99.90% 之间, 相对标准偏差(RSD)<2%, 分析结果准确度高, 精密度好, 可以准确测定高盐度卤水中 Li、Sr 和 B 的含量。

关键词 地质学, 卤水, 标准加入法, 电感耦合等离子体发射光谱

中图分类号: P613.6⁺21

文献标志码: A

Standard addition determination of Li, Sr and B in brine by ICP-OES

HU YuFei and CHEN YongZhi

(MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

A method was developed to determine Li, Sr and B in high salinity brine by ICP-OES with standard addition, which avoids the influences of the large number of alkali metal ions in brine. The recoveries of standard addition for all elements were between 90.44% and 99.90% in this method, and the relative standard deviations were less than 2% in the accuracy test. The determination results show that the method can be applied to determination of Li, Sr and B in high salinity brine with high accuracy and great precision.

Key words: geology, brine, standard addition determination, ICP-OES

卤水是一种极有价值的矿产资源,天然卤水中含有大量的 K、Na、Ca 和 Mg 等元素和一定量的 Li、Sr、B、Br 和 I 等微量元素。锂在国民经济建设中占有重要的战略地位,锂及其化合物广泛应用于航空航天工业、核能领域、冶炼及制造业、IT 行业以及日用品的生产,而盐湖卤水中的锂资源储量占锂资源总量的 70%~80%。硼酸也是一种重要的基础化工原料,是玻璃纤维、绝缘材料、永磁材料、农药、阻燃剂等产品的重要组成物质,对冶金、建材、国防、农业、电子、化工等行业的发展有重要作用,而卤水中

一般都含有少量或者较高含量的硼,锶不仅是人体必需的元素,也是寻找液体矿的一种标志性元素,因此对卤水中锂、锶和硼的准确测定具有重要意义(郑春辉等,2006;熊妍等,2012;祝云军等,2010)。

传统的卤水成分分析测试主要是采用原子吸收光谱法、分光光度法和化学法(如容量法、重量法等)等方法,这些方法存在测定步骤繁琐、不能多元素同时测定等问题,而电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法具有灵敏度高、稳定性好、精密度好、分析快速、可多元素同时测定等优点,近年来开始广泛应用

^{*} 本文得到国家重点基础研究计划项目“973”项目(编号:2011CB403007)资助

第一作者简介 胡宇飞,女,1987年生,硕士,助理研究员,从事钾盐矿物分析工作。Email: huliuyufei@163.com

收稿日期 2016-08-20;改回日期 2016-09-20。苏杭编辑。

于地质、环境和生物等领域中。但是用该方法分析测试卤水样品时存在明显的基体效应,卤水中大量存在的碱金属离子和其他离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等)会对 Li、Sr 和 B 的测定产生影响(孙大海等,1993a;1993b;1993c;郭琳等,2012),祝云军等人在测定 Li、Sr 和 B 时都采用基体匹配法进行分析测定,取得了较好的结果(祝云军等,2010;武丽平等,2011;袁红战等,2011)。本文采用标准加入 ICP-OES 法对卤水样品进行测试,得到的结果准确可靠,建立了 ICP-OES 测定卤水中 Li、Sr 和 B 的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ARCOS SOP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(德国 SPECTRO),仪器带有自编标准加入法测试程序,可直接进行标准加入法的测定。工作参数:等离子体功率 1450 W,泵速 30 rad/min,冷却气体流量 14.00 L/min,辅助气流量 0.80 L/min,雾化器气体流量 0.80 L/min。

1.2 标准溶液及试剂

标准溶液:Li、Sr 和 B 标准溶液,购买于国家有色金属及电子材料分析测试中心,标准溶液浓度均为 1000 mg/L。

试剂:氯化钠,优级纯;氯化钾,轻质氧化镁,碳酸钙,硫酸钠,硝酸,均为分析纯;实验用水均为去离子水。

1.3 标准溶液制备及样品处理

1.3.1 标准溶液配制

取 3 个 100 mL 的容量瓶,分别移取 10 mL 浓度为 1000 mg/L 的 Li、Sr 和 B 标准溶液,用 5% 的硝酸定容,配制成 Li、Sr 和 B 浓度为 100 mg/L 的单标准溶液,摇匀待用;在取一个 100 mL 的容量瓶,移取 10 mL 浓度为 100 mg/L 的 B 标准溶液,用 5% 的硝酸定容,配制成浓度为 10 mg/L 的 B 标准溶液,摇匀待用。

称取适量氯化钠、氯化钾、轻质氧化镁、碳酸钙和硫酸钠配制成 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度为 20 g/L 的单标准溶液,摇匀待用。

1.3.2 加标样品溶液的配制

取 7 个 50 mL 容量瓶,编号为 0~6。其中 0 号瓶作为空白,7 个容量瓶分别加入 1 号样品 1 mL;另外 1、2、3 瓶中分别加入浓度为 100 mg/L 的 Li、Sr

单标准溶液各 0.5 mL、1.0 mL、2.5 mL,4、5、6 瓶中分别加入浓度为 10 mg/L 的 B 标准溶液各 0.5 mL、1.0 mL、2.5 mL,7 个瓶子分别用 5% 的硝酸溶液定容。则 0 号瓶为空白溶液,即浓度为 0;1、2、3 号瓶为浓度 1.0 mg/L、2 mg/L、5 mg/L 的 Li、Sr 混合加标样品系列溶液;4、5、6 号瓶为浓度 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L 的 B 加标样品系列溶液。

1.3.3 干扰实验样品溶液配制

以 Li 的干扰实验为例,取 31 个 100 mL 容量瓶,编号为 0~30。然后分别向 31 个容量瓶中添加浓度 100 mg/L 的 Li 标准溶液 2 mL;之后再向 1~6 号瓶添加浓度为 20 g/L 的 K 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL;7~12 号瓶添加浓度为 20 g/L 的 Na 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL;13~18 号瓶添加浓度为 20 g/L 的 Ca 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL;19~24 号瓶添加浓度为 20 g/L 的 Mg 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL;25~30 号瓶添加浓度为 20 g/L 的 SO_4^{2-} 标准溶液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL 和 10 mL,最后均用 5% 的硝酸溶液定容,配制成 Li 浓度为 2 mg/L 的溶液,其中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度均分别为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L、1.2 g/L、1.6 g/L 和 2.0 g/L,摇匀待测;同理配制 Sr 和 B 的干扰实验溶液,Sr 浓度为 2 mg/L,B 浓度为 0.2 mg/L, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度均分别为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L、1.2 g/L、1.6 g/L 和 2.0 g/L。

1.3.4 样品处理

分别移取 1~10 号样品 2 mL 至 100 mL 的容量瓶中,用 5% 的硝酸溶液定容,摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 元素谱线的选择

ICP-OES 中每种元素都有多条特征谱线,根据实际样品测定时的浓度、干扰和背景等因素,挑选最佳的测试谱线,各元素谱线波长、线性方程以及相关系数 r^2 如表 1 所示:

2.2 方法精密度

将 1 号样品稀释 50 倍后,连续测定 12 次,计算相对标准偏差(RSD),结果如表 2 所示,各元素的 $RSD < 2\%$,说明本方法精密度好,能满足分析方法的要求。

表 1 各元素谱线、工作曲线及相关系数表
Table 1 Analytical spectral lines , standard curves and correlation coefficients for elements

元素名称	λ/nm	曲线方程	相关系数 r^2
Li	670.780	$Y=20302x+45327$	1
Sr	407.771	$Y=4\times 10^6x+9\times 10^6$	0.999
B	249.773	$Y=65145x+11523$	0.998

表 2 精密度实验结果($n=12$)
Table 2 Results of precision test($n=12$)

测试次数	$\rho(\text{B})/\text{mg/L}$		
	Li	Sr	B
1	2.486	2.217	0.177
2	2.415	2.198	0.173
3	2.418	2.166	0.173
4	2.385	2.117	0.171
5	2.430	2.174	0.171
6	2.398	2.166	0.170
7	2.418	2.163	0.167
8	2.412	2.173	0.172
9	2.441	2.200	0.173
10	2.425	2.168	0.171
11	2.370	2.129	0.168
12	2.416	2.171	0.169
平均值	2.418	2.170	0.171
标准偏差	0.029	0.028	0.003
RSD/%	1.195	1.280	1.557

2.3 干扰实验

天然卤水矿化度大,需稀释后进行测定,稀释后的卤水中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 等离子浓度依然较高,因此干扰实验主要考察这 5 种离子对 Li、Sr 和 B 测定的影响,分别进行单元素干扰实验,5 种干扰元素离子浓度均分别为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L、1.2 g/L、1.6 g/L 和 2.0 g/L。实验结果如图 1 所示,5 种离子对 Li、Sr 和 B 的影响均是随着其浓度增加而增大。

2.4 加标回收率

为验证方法准确性,对 1 号、2 号和 3 号样品的 Li、Sr 和 B 进行加标实验,在样品中加入适量分析元素。实验结果列于表 3,加标回收率在 90.44% ~ 99.90% 之间。

2.5 样品的分析测试

采用该方法对 10 个实际卤水样品进行测定,测定结果见表 4。

3 结 论

本文建立了用标准加入 ICP-OES 法测定高盐度

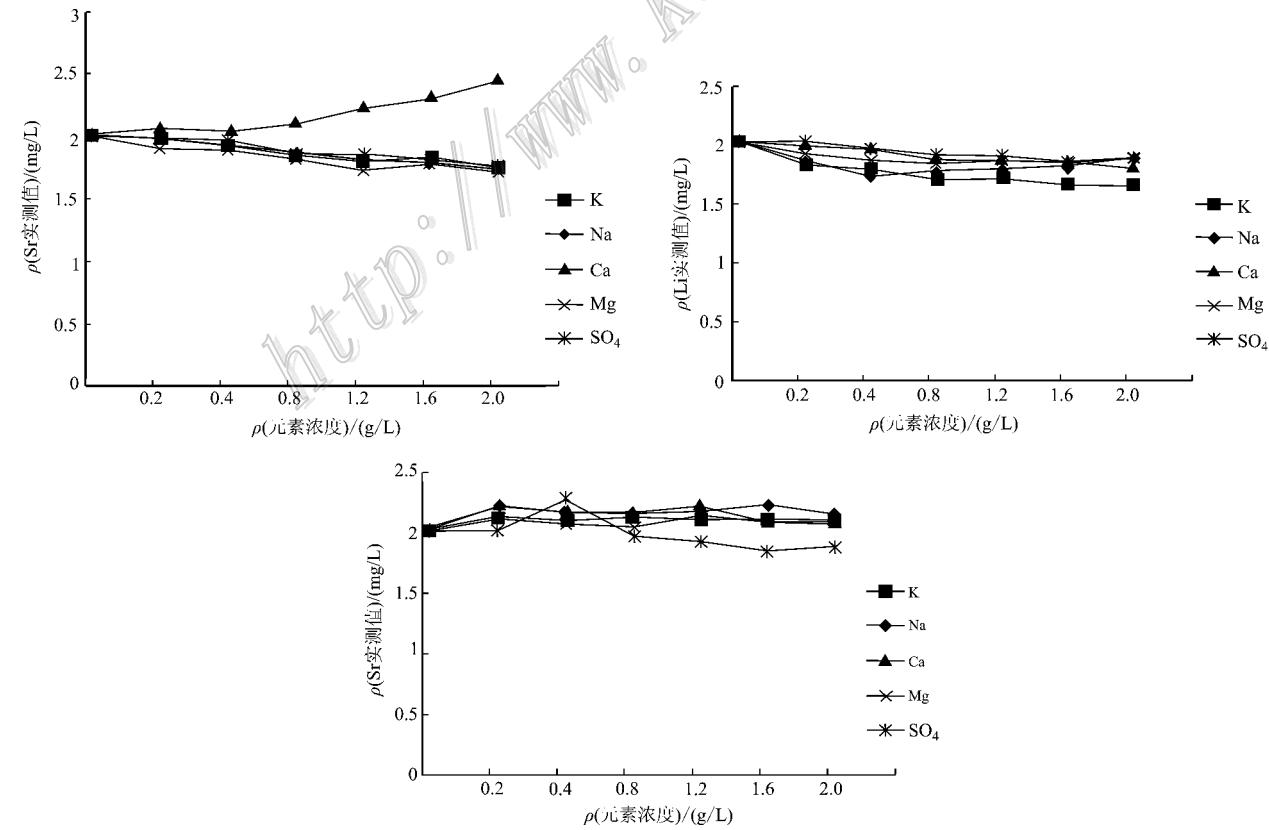


图 1 主要共存离子干扰实验

Fig. 1 Interference test of main coexistent ions

表 3 回收率实验结果

Table 3 Results of recovery test

样品编号	测量元素	$\mu\text{B}\gamma\text{mg/L}$			回收率/%
		加标前	加入	加标后	
1	Li	2.305	2.00	4.303	99.90
	Sr	2.119	2.00	3.988	93.43
	B	0.173	0.15	0.312	92.89
2	Li	2.283	2.00	4.263	99.02
	Sr	2.091	2.00	4.017	96.30
	B	0.172	0.15	0.308	90.44
3	Li	2.319	2.00	4.234	95.77
	Sr	2.096	2.00	3.951	92.77
	B	0.170	0.15	0.314	96.00

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of elements in samples

样品编号	$\mu\text{B}\gamma\text{g/L}$				$\mu\text{B}\gamma\text{mg/L}$			
	Na	Mg	Ca	SO_4^{2-}	K	Li	Sr	B
1	114.51	1.13	5.19	1.53	452.95	123.50	114.50	9.15
2	114.07	1.12	5.08	1.56	453.45	122.50	111.85	9.40
3	115.52	1.10	5.04	1.41	442.25	120.40	111.20	9.00
4	117.68	1.11	5.03	1.41	448.70	121.30	110.90	9.10
5	118.40	1.15	5.17	1.41	460.05	125.90	114.65	9.10
6	70.25	0.80	3.97	2.31	250.80	80.15	77.10	6.60
7	71.33	0.85	4.15	2.40	264.80	85.30	81.70	7.05
8	66.40	0.77	3.79	2.27	241.60	76.95	73.80	9.15
9	69.59	0.82	4.04	2.40	255.20	82.45	78.70	6.80
10	63.04	0.75	3.67	2.19	229.95	74.50	71.70	6.35

卤水中 Li、Sr 和 B 的方法,避免了因卤水中大量的碱金属离子和其他离子对 Li、Sr 和 B 测定的影响。实验结果表明,各元素加标回收率在 90.44% ~ 99.90% 之间,相对标准偏差(RSD) < 2%,相对于传统分析测试方法,本方法具有简单便捷、可同时分析多种元素,分析结果精密度好,准确度高等优点,可以用于高盐度卤水样品的测定。但是由于不同地区天然卤水其成分区别较大,因此对于不同地区卤水的测试应先进行初步分析,以确定是否适合使用本方法进行测试。

志 谢 感谢刘成林研究员在本文编写过程中给与的指导与帮助;同时也感谢赵艳军副研究员提供样品进行分析测试。

References

Guo L, Zhao H Y, Wen H L, Gong A H and Sun H B. 2012. Simulata-

neous determination of Li, Na, K, Ca, Mg, B, S, Cl in brine by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 31(5):824-828 (in Chinese with English abstract).

Sun D H, Zhang Z X, He B L, Li J Z and He P. 1993a. Matrix effects and their mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 13(2):43-49 (in Chinese with English abstract).

Sun D H, Zhang Z X, He B L and Li J Z. 1993b. Matrix effects and their mechanisms in ICP-OES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 13(4):59-64 (in Chinese with English abstract).

Sun D H and Zhang Z X. 1993c. Matrix effects and their mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 13(6):37-40 (in Chinese with English abstract).

Wu L P, Yuan H Z and Zhu Y J. 2011. ICP-OES determination of strontium in natural brine[J]. PTCA (Part B:Chem Anal), 47: 648-652 (in Chinese with English abstract).

- Xiong Y, Bao Z B, Xing H B, Su B G, Yang Y W and Ren Q L. 2012. Progress in extractants for boron recovery from salt-lake brine[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 31(8):1647-1654(in Chinese with English abstract).
- Yuan H Z, Zhu Y J, Wu L P and Zhang X. 2011. Determination of high-content of lithium in natural saturated brines by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 30(1):87-89(in Chinese with English abstract).
- Zhen C H, Dong D Q and Liu Y F. 2006. Lithium resources and the progress of their exploitation techniques[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 35(6):38-42(in Chinese with English abstract).
- Zhu Y J, Wu L P and Wang Y. 2010. Determination of boron in saturated brine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Journal of Salt Lake Research, 18(4):19-25(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郭琳, 赵怀颖, 温宏利, 巩爱华, 孙红宾. 2012. 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氯[J]. 岩矿测试, 31(5):824-828.

孙大海, 张展霞, 贺柏龄, 李劲枝, 何平. 1993a. ICP-OES 中基体干扰效应及其机理研究 I. 基体干扰效应的一般分布规律[J]. 光谱学与光谱分析, 13(2):43-49.

孙大海, 张展霞, 贺柏龄, 李劲枝. 1993b. ICP-OES 中基体干扰效应及其机理研究 II. 干扰现象的进一步探讨[J]. 光谱学与光谱分析, 13(4):59-64.

孙大海, 张展霞. 1993c. ICP-OES 中基体干扰效应及其机理研究 III. 有关干扰机理的探讨[J]. 光谱学与光谱分析, 13(6):37-40.

武丽平, 袁红战, 祝云军. 2011. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定天然卤水中锂[J]. 理化检验-化学分册, 47:648-652.

熊妍, 鲍宗必, 邢华斌, 苏宝根, 杨亦文, 任其龙. 2012. 盐湖卤水提硼萃取剂的研究进展[J]. 化工进展, 31(8):1647-1655.

袁红战, 祝云军, 武丽平. 2011. 电感耦合等离子体发射光谱法测定天然饱和卤水中的高含量锂[J]. 岩矿测试, 30(1):87-89.

郑春辉, 董殿权, 刘亦凡. 2006. 卤水锂资源及其开发进展[J]. 盐业与化工, 35(6):38-42.

祝云军, 武丽平, 王英. 2010. 电感耦合等离子体发射光谱法测定饱和卤水中的硼[J]. 盐湖研究, 18(4):19-25.