

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.008

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法 测定岩矿中锂的含量

韩 晓 方 迪

(北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘 要 采用氢氟酸+高氯酸分解试样,硝酸浸取,电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩矿中的锂含量。锂测定范围 0.10%~10.0%。通过不同混合酸溶样效果比较,仪器测定条件的优化、干扰元素的影响等实验,建立了一种电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定岩矿中锂量的方法,完全能够满足岩矿中锂含量的检验工作。经加标回收实验,锂元素的加标回收率为 98.9%~105%($n=3$),经国家有证标准物质分析验证,测定结果与标准值一致。方法准确简单,适用于岩矿中的锂测定。

关键词 岩矿;电感耦合等离子体原子发射光谱法;锂

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0036-04

Determination of Lithium in Rock and Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)

HAN Xiao, FANG Di

(BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract Hydrofluoric acid and perchloric acid are used to decompose samples, leached with nitric acid. We determine the lithium content in rocks by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Measurement range $\omega(\text{Li})$ is 0.10%—10.0%. In this paper, the method of determination of lithium in rock and ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) is established by comparing the effect of different mixed acid dissolving samples, exploring the instrument conditions and interference experiments of coexisting elements, which can fully meet the test work of lithium in rock and ore. The recovery of lithium is 98.9%—105% ($n=3$) by standard addition recovery experiment. The result is consistent with the standard value by the analysis of certified reference materials. This method is accurate and simple, and is suitable for the determination of lithium in rock and ore.

Keywords rock and ore; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; lithium

前言

锂是世界上最轻的金属,也被誉为能源金属。

锂广泛存在于锂矿、海水、盐湖、地下卤水中,无论是从自然界中提取锂还是锂的相关材料的研究,首先要解决的是锂含量的测定问题,矿石中锂的测定方

收稿日期:2019-12-21 修回日期:2020-07-19

作者简介:韩晓,女,高级工程师,主要从事地矿和冶金样品的无机元素分析检测研究。E-mail:404864354@qq.com

引用格式:韩晓,方迪.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定岩矿中锂的含量[J].中国无机分析化学,2021,11(2):36-39.

HAN Xiao, FANG Di. Determination of Lithium in Rock and Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 36-39.

法主要是仪器法,主要有火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。本方法通过不同混合酸溶样效果比较,仪器测定条件的优化、干扰元素的影响实验等,建立了一种电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩矿中锂量的方法,能够应用于对岩矿中锂元素的含量检测。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸(分析纯,国药集团);实验用水均符合国家标准中规定的二次水要求;锂标准储备溶液(1 000 μg/mL,钢研纳克仪器有限公司)。

锂标准工作溶液(100 μg/mL):准确移取 10 mL 的锂标准储备溶液放置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸,用水缓慢稀释至刻度,摇匀。

Agilent ICP-OES 725 型电感耦合等离子体光谱仪(美国安捷伦科技公司)。氩气 [$w(\text{Ar}) \geq 99.996\%$]。

1.2 实验方法

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试料,置于聚四氟乙烯烧杯中,加入 10 mL 氢氟酸,5 mL 高氯酸,低温加热冒白烟至湿盐状,取下烧杯稍冷,加 10 mL 硝酸,再使用少量二次水冲洗杯壁,使可溶性的盐类慢慢溶解,直至溶解完全,取下烧杯使其冷却,把溶液小心地移入 100 mL 容量瓶中,用水

稀释至刻度混匀,澄清或干过滤。随同试料做空白试验。

按表 1 分取试液,置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。

表 1 分取试液体积
Table 1 Volume of test solution

锂的质量分数/%	分取试液体积/mL
0.10~2.00	20.00
>2.00~10.00	

选定锂元素的波长,在优化后的测定条件下,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定。

1.3 工作曲线的配制

分别移取 0.00、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 mL 的锂标准溶液(100 μg/mL)置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸,稀释至刻度,摇匀。配制浓度为 0.00、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 μg/mL 系列标准工作溶液(表 2)。

表 2 工作曲线
Table 2 Linear relationship of working curve

元素	波长/nm	线性方程	相关系数
Li	610.365	$y=5\ 605.9x-104.07$	1.000 0

2 结果与讨论

2.1 仪器参数的优化

为了获得较好的锂灵敏度及稳定性,不断调节仪器参数^[1-3],最终选定仪器条件如表 3 所示。

表 3 推荐仪器参数

Table 3 Recommended instrument parameters

功率/kW	等离子气流量/(L·min ⁻¹)	辅助气流量/(L·min ⁻¹)	雾化气流量/(L·min ⁻¹)	观察高度/mm	读数时间/s
1.10	15.0	1.50	0.65	8	5.00

2.2 检出限实验

检出限是通过测定 11 次空白溶液,然后计算出

空白溶液的标准偏差,以其标准偏差的 3 倍作为检出限。结果如表 4 所示。

表 4 检出限

Table 4 Detection limits($n=11$)

元素	空白样品浓度值/(mg·L ⁻¹)											检出限/(mg·L ⁻¹)
Li	0.007	0.013	0.008	0.009	0.010	0.014	0.018	0.006	0.016	0.018	0.014	0.013

2.3 仪器短时稳定性

被测元素最大质量浓度(20.0 μg/mL)溶液连续测量 6 次,其发射光绝对强度的相对标准偏差表示仪器短时稳定性。数据表明,被测元素锂的发射光绝对强度的相对标准偏差 0.65%,小于通常要求的 1%。

2.4 试样分解方法的选择

采用 5 种不同组合方式的混合酸(硫酸-氢氟酸、氢氟酸-高氯酸、四酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、王水-高氯酸)消解样品。方案如表 5 所示。

方案 1:加 15 mL 盐酸低温加热溶解 10 min,再加 5 mL 硝酸、5 mL 高氯酸,低温加热溶解样品。

方案 2:加 10 mL 氢氟酸、5 mL 硫酸,低温加热溶解样品。

方案 3:加 10 mL 盐酸、10 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、5 mL 高氯酸,低温加热溶解样品。

方案 4:加 10 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸、5 mL 高氯酸,低温加热溶解样品。

方案 5:加 10 mL 氢氟酸、5 mL 高氯酸,低温加热溶解样品。

表 5 溶样方式对比

Table 5 Comparison of sample dissolution methods /%

溶样方案	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
1	0.035	0.285	0.168	0.216	0.353
2	0.138	0.535	1.136	1.463	2.745
3	0.142	0.536	1.163	1.456	3.583
4	0.146	0.530	1.159	1.423	3.663
5	0.149	0.541	1.164	1.448	3.666

对比结果表明,王水-高氯酸消解样品测定结果明显偏低,原因是原矿样品中含有大量的二氧化硅,一部分锂包裹在二氧化硅中不能完全溶出。其它几种溶样方式并无太大差异,但硫酸-氢氟酸体系的消解液会有一些白色沉淀,需要过滤后上机测定。根据经济环保节约的原则,实验选择氢氟酸-高氯酸来消解样品。

2.5 酸度的影响

试料以氢氟酸+高氯酸混合酸溶解,用硝酸浸取进行测定。实验考察了硝酸浓度对锂元素测定的影响。取质量浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的锂溶液,实验了硝酸体积分数 1.0%、5.0%、10.0%、15.0% 时对锂测定的影响。结果见表 6。

表 6 酸度对锂测定结果的影响

Table 6 Effect of acidity on measurement

		results of lithium /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)			
元素	锂溶液 加入量	硝酸 (1.0%)	硝酸 (5.0%)	硝酸 (10.0%)	硝酸 (15.0%)
Li	1.00	0.99	1.00	1.01	1.01
	10.00	10.00	10.01	10.00	9.99

实验表明,当硝酸的体积从 1.0% 到 15.0% 时,酸浓度对测定结果基本没有影响,实验选择体积分数 5.0% 硝酸作为测定介质。

2.6 干扰及消除

2.6.1 共存元素种类

岩矿成分比较复杂多变,主要存在的金属元素有 Ca、Mg、Al、Fe、K、Na、Cu、Pb、Zn 等,针对这些

共存元素做干扰元素实验。

2.6.2 单元素干扰实验

通过在 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的锂溶液中加入干扰元素,考察干扰元素的影响,测定结果见表 7。

表 7 各共存元素对锂的干扰

Table 7 Interference of various coexisting elements on lithium

共存元素	加入量/mg	锂测定浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Fe	0	1.00
	10	1.01
	50	1.01
	100	1.00
Ca	0	1.01
	10	1.01
	50	1.01
	100	1.02
Al	0	1.00
	10	1.02
	50	1.01
	100	1.02
Cu	0	1.01
	10	1.01
	50	1.01
	100	1.02
Pb	0	1.00
	10	1.02
	50	1.01
	100	1.02
Zn	0	1.00
	10	1.02
	50	1.01
	100	1.02
Mg	0	1.00
	10	1.01
	50	1.01
	100	1.00
K	0	1.01
	10	1.02
	50	1.00
	100	1.02
Na	0	1.00
	10	1.02
	50	1.02
	100	0.99

实验结果可以说明,加入的干扰元素在选定的测定条件下,基本没有影响。

2.6.3 混合共存元素的干扰实验

将干扰元素分别加入到浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 和 20.00 $\mu\text{g/mL}$ 的锂溶液中,考察干扰元素同时存在的影响,结果见表 8。

表 8 干扰元素同时存在的影响
Table 8 Mixed element interference experiment

元素及加入量/mg	1.00 $\mu\text{g/mL}$	20.00 $\mu\text{g/mL}$
	锂溶液测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	锂溶液测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
K(50)+Na(50)+Ca(50)+Al(50)+Mg(50)+Fe(50)+Cu(50)+Pb(50)+Zn(50)	1.01	20.06
K(50)+Na(50)+Ca(50)+Al(50)+Mg(50)+Fe(50)+Cu(50)+Pb(50)+Zn(50)	1.00	20.00

表 8 结果显示,混合干扰元素对锂的测定没有影响。

2.7 精密度实验

分别对 5 个不同含量的样品进行了 11 次独立测定,测定结果见表 9。

对实验数据进行格拉布斯检验,通过查表对照可知,当 $n=11, \alpha=0.05$ 时舍弃界限为 2.355,测得实验数据均小于 2.355,没有出现异常值,实验结果说明本方法的重复性和精密度都较好。

表 9 精密度实验结果
Table 9 Precision test results($n=11$)

元素及样品		平均值	标准偏差	RSD	G1	G2	舍弃界限值 $n=11, \alpha=0.05$	结论
Li	1	0.149	0.003	2.13	1.274	1.610	2.355	无异常值
	2	0.542	0.006	1.17	1.783	1.656	2.355	无异常值
	3	3.165	0.008	0.70	1.480	1.278	2.355	无异常值
	4	5.448	0.007	0.50	1.274	1.610	2.355	无异常值
	5	9.668	0.015	0.41	1.783	1.656	2.355	无异常值

2.8 加标回收实验

对 1[#] 和 3[#] 样品进行了加标回收实验,通过在样品中加入一定量的锂标准溶液,按照本方法进行测定,由测定结果计算加标回收率,计算结果见表 10。

表 10 加标回收实验结果
Table 10 Results of recovery test

样品编号	样品量	加入量	测得量	回收率
1 [#]	0.149	0.10	0.251	102
	0.149	0.20	0.358	104
	0.149	0.40	0.570	105
3 [#]	3.165	2.00	5.271	105
	3.165	4.00	7.121	98.9
	3.165	8.00	11.301	102

由表 10 的实验结果可以说明,加标回收率在 98.9%~105%,回收率较好。

2.9 方法对比

将国家标准物质 GBW07152 和 GBW07153 的样品在 ICP-AES 和 AAS 上分别进行测定, Li_2O 的理论值分别是 0.46% 和 2.29%, 在 ICP-AES 上测定值分别是 0.46% 和 2.28%, AAS 上测定值分别是 0.45% 和 2.26%。由此可见测定结果与标准理论值吻合得很好,不同仪器测定结果是一致的,说明此方法可行。

3 结论

采用氢氟酸-高氯酸溶解样品,通过一系列实

验,建立了 ICP-AES 法测定岩矿中锂量的方法,完全能够满足矿石中锂含量的批量检验工作。方法准确度较高,精密度好,能满足测定需求。

参考文献

[1] 罗海霞,苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱法测定二次电池废料中锂、镍、钴、锰的含量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):49-53.
LUO Haixia, SU Chunfeng. Determination of lithium, nickel, cobalt and manganese in waste secondary battery by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(1):49-53.

[2] 吴豫强,石磊 张莹莹. 火焰原子吸收光谱法测定电解铝用冰晶石中锂[J]. 中国无机分析化学,2020,10(2):55-58.
WU Yuqiang, SHI Lei, ZHANG Yingying. Determination of lithium in cryolite for electrolytic aluminium by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2020,10(2):55-58.

[3] 薛宁,石磊,吴豫强,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定工业电解质中钙、镁、锂[J]. 中国无机分析化学,2018,8(3):54-57.
XUE Ning, SHI Lei, WU Yuqiang, et al. Determination of calcium, magnesium and lithium in the industrial electrolyte by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(3):54-57.