

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定 锂云母中的锂、钽、铌等 7 种元素

邹阳¹ 杨远¹ 罗悠¹ 邓飞跃^{1*} 孟时贤²

(1 中南大学 化学化工院,长沙 410083;

2 贵州中烟工业有限责任公司 遵义卷烟厂,贵州 遵义 563000)

摘 要 采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 的酸体系将实验样品置于聚四氟乙烯坩埚中进行消解,用稀硝酸定容。用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定锂云母中的锂、钽、铌等 7 种常见元素。通过对国家标准物质 GBW07154、GBW07152 的验证,测定值均在标准值的误差范围内,检出限为 $0.0018\sim0.11\ \mu\text{g/g}$,样品测定的相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在 $0.95\%\sim3.5\%$,加标回收率在 $95.0\%\sim108\%$ 。方法快速、准确,试剂用量少,适合大批量锂云母矿样品中 Li、Ta、Nb 等元素的分析测定。

关键词 锂云母;电感耦合等离子体原子发射光谱法;锂;钽;铌

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0041-04

Determination of Seven Elements (Lithium, Tantalum, Niobium etc.) in Lepidolite by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

ZOU Yang¹, YANG Yuan¹, LUO You¹, DENG Feiyue^{1*}, MENG Shixian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;

2. Zunyi Cigarette Factory of China Tobacco Guizhou Industrial Co., Ltd., Zunyi, Guizhou 563000, China)

Abstract In this work, a $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ acid system was used to dissolve the sample in PTFE crucible, then the constant volume of the digestion solution was kept with HNO_3 . The contents of seven elements such as lithium (Li), tantalum (Ta), and niobium (Nb) etc. were determined in lepidolite by inductively coupled plasma emission spectrometry. The proposed method had been applied to the analysis of certified references materials (GBW07154 and GBW07152), and the analytical results were in good agreement with the reference values. The detection limits were $0.0018\sim0.11\ \mu\text{g/g}$, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were between 0.95% and 3.5% with $95.0\%\sim108\%$ recoveries. This method has rapid analytical speed, good accuracy, and less reagent consumption, and it is suitable for the detection of Li, Ta, Nb and other elements in lepidolite samples for mass analysis.

Keywords lepidolite; inductively coupled plasma emission spectrometry; lithium; tantalum; niobium

0 前言

江西省宜春市拥有全国最大的锂云母矿,现已

探明 Li_2O 储量达 110 万 t, 占全国锂矿石储量的 31%, 世界矿石储量的 12%^[1]。除了含有价金属锂外, 锂云母中还常常伴生着丰富的钾、铷、铯及稀

收稿日期:2015-09-02 修回日期:2015-11-09

作者简介:邹阳,女,在读研究生,主要从事化学分析研究。E-mail:zouyang917@163.com

* 通信作者:邓飞跃,男,副教授,主要从事光谱分析研究。E-mail:520175284@qq.com

贵^[2-3] 金属钽、铌等资源。其中钽、铌外观似钢,灰白色光泽,粉末呈深灰色,具有吸气、耐腐蚀、超导性、单极导电性和在高温下强度高特性。根据现行标准——“锂辉石、锂云母精矿化学分析方法”对锂云母中的锂、钠、钾三种元素采用火焰原子吸收光谱法,锰元素采用过硫酸盐氧化分光光度法、铁采用邻二氮菲分光光度法测定。低含量铌和钽常采用比色法,如用氯代磺酞 C 测定铌,丁基罗明 B 测定钽等。传统的分析方法流程长,手续繁杂,精密度、准确度都较差。所以如何快速、准确地测定锂云母矿中这些元素的含量,对矿产资源的综合有效利用具有重大的现实意义^[4]。

采用硝酸-氢氟酸-高氯酸体系消解试样,运用 ICP-AES 法测定了锂云母矿中的 Ta、Nb、Li、Na、Mn、Fe、K 7 种元素含量,该方法具有试剂用量少、操作简单、能够同时测定多种元素、快速准确等优点,为锂云母矿石中这些元素的分析检测提供一个有用的参考。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

Optima 5300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);电子天平(感量 0.000 1 g,上海精科天平厂);EG35A plus 电热板。ICP-AES 仪工作参数见表 1。

表 1 ICP-AES 仪工作参数

Table 1 ICP-AES working parameters

仪器 Instrument	参数 Parameters
射频功率/W Radio-frequency power	1 300
等离子体气流速/(L·min ⁻¹) The plasma gas flow rate	15
辅助气流速/(L·min ⁻¹) Auxiliary gas flow velocity	0.2
雾化器流速/(L·min ⁻¹) Atomizer velocity	0.8
观测高度/mm Observed altitude	15
读数延迟/s Reading of the delay	35
重复测定次数/次 Repeated measuring number	6
泵速/(mL·min ⁻¹) Pump speed	1.5

1.2 标准溶液和主要试剂

K、Na、Li、Fe、Mn 混合标准溶液(1 000 mg/L,上海市计量测试技术研究院);使用时用 HNO₃ (1+19)逐级稀释,其工作浓度如表 2 所示。

Ta、Nb 混合标准溶液(1 000 mg/L,上海市计量测试技术研究院);使用时用 HNO₃ (1+19)逐级稀释,其工作浓度如表 2 所示;

国家标准物质锂矿石(GBW07152)、钽铌矿

(GBWO7154)。

硝酸、氢氟酸、高氯酸、酒石酸(优级纯,上海国药集团化学试剂有限公司);高纯水(电阻率 > 18.2 MΩ·cm,重庆摩尔水处理设备有限公司);实验所用器皿用硝酸(20%)浸泡至少 24 h,高纯水冲洗干净后,烘干,备用。

表 2 各元素标准工作溶液浓度

Table 2 Concentrations of the standard solutions

/(mg·L ⁻¹)					
元素 Elements	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Nb, Ta	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
Mn, Fe, Li, K	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
Na	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0

1.3 样品处理

样品(来源于江西省宜春市锂云母矿)置于 70 °C 烘箱中干燥 2 h,经磨样机磨碎后过 0.097 mm 筛子,干燥器内保存备用。

准确称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)样品于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水润湿并摇匀,一次加入 2.0 mL 高氯酸、5.0 mL 硝酸、10.0 mL 氢氟酸,于电热板上加热至 180 °C,蒸至近干、高氯酸白烟冒尽,补加 2.0 mL 高氯酸二次冒烟,加入少量去离子水煮沸,取下冷却至室温。溶液冷却后,转移至 50 mL 塑料容量瓶,加入 2.0 mL 酒石酸,用硝酸(1+19)定容,摇匀。

1.4 样品测定

将 ICP-AES 仪器在最佳条件下稳定 30 min 后,先以配制的标准溶液建立工作曲线,当曲线线性相关系数在 0.999 以上时,再对样品溶液进行测定。在测定过程中,为避免溶液间的交叉污染,测定较高浓度的溶液后需用稀硝酸(1+19)冲洗较长时间。

2 结果与讨论

2.1 试剂用量选择

样品消解过程中,HF 主要用于溶解钽、铌,且将样品中的硅元素挥发。若 HF 用量不足会导致样品不能充分溶解。相反,过量的 HF 可能会导致在样品蒸至近干过程中增加实验时间,同时溶液中残留的酸会腐蚀 ICP-AES 仪的炬管,氢氟酸用量与测定结果的关系图如图 1。

图 1 看出,随着氢氟酸用量的增加,样品中的钽、铌分解效果越好。当氢氟酸的用量大于 10 mL 时,分解效果没有明显增加,因此选择氢氟酸用量为 10 mL。

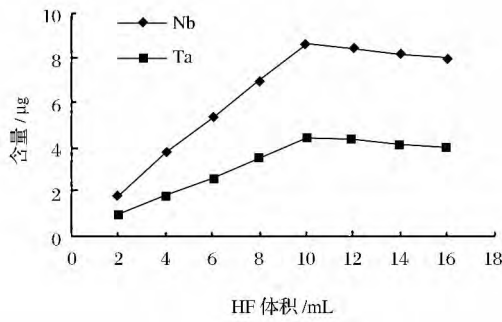


图 1 氢氟酸用量与测定结果的关系
Figure 1 Relationship between the volume
of hydrofluoric acid and the analytical results

2.2 混合酸的选择

刘卫等^[3]采用碘化铋将锂辉石矿样品 4 次灼烧后,加入 HF、H₂SO₄ 溶解样品,加入酒石酸浸取后用 ICP-AES 法测定。其结果钽、铌相对标准偏差为 0.80%和 1.2%。但步骤繁琐,由于试样粘度的影响,H₂SO₄ 介质的雾化效率较盐酸和硝酸介质要低一些,可能会导致炬管堵塞。且用硫酸溶解样品易飞溅,会导致样品的损失。倪文山等^[6]采用微波消解法在矿石样品中加入 HF 后,于消解罐中消解,取出冷却 2 h 后,转移到聚四氟乙烯烧杯并置于电热板上蒸至 0.5 mL。加入 2 mL 酒石酸浸取,加标回收率在 97.0%~102%,相对标准偏差<2%。该方法耗时较长,难以操作,耗酸量较大。且该方法试样中残余的 HF 会腐蚀 ICP-AES 的炬管。

实验采用 HNO₃-HF-HClO₄ 体系,HClO₄ 能够将溶液中残留的 HF 以及 SiF₄ 除去,补加 2 mL 高氯酸有利于将溶液中的 HF 去除得更彻底。

2.3 基体元素的影响

样品溶液中含有较高的元素为 Al,实验考察了高含量元素对低含量元素的干扰情况,结果表明:200 mg/L 的 Al 对 Mn 的谱线强度有抑制,其它元素干扰很小,与文献^[6-8]相符。而溶液中 Al 含量小

于 200 mg/L,故不予考虑。

2.4 分析谱线的选择

元素的分析是根据元素谱线特征、元素间的干扰情况及仪器对元素的灵敏度来确定的。样品中大部分元素谱线无重叠现象,干扰较少,实验中所选谱线见表 3。

2.5 检出限

在仪器最佳工作条件下,对试剂空白溶液进行 12 次测定,依据 IUPAC 的规定和有关建议,以空白实验的 3 倍标准偏差所对应的含量作为检出限,结果列于表 4。

表 3 元素分析谱线

Table 3 Analytical spectral lines of elements	
元素 Elements	谱线波长/nm Spectral wavelength
Ta	240.063
Nb	269.706
Na	589.592
K	766.490
Li	670.784
Fe	259.939
Mn	259.372

表 4 检出限

Table 4 Detection limits of the method (n=12)	
元素 Elements	方法检出限/(μg·g ⁻¹) Method detection limit
Ta	0.006 0
Nb	0.004 8
Na	0.11
K	0.047
Li	0.045
Fe	0.001 8
Mn	0.002 4

2.6 加标回收实验

为验证方法的准确度,对样品中的 7 种元素进行加标回收实验。由表 5 可以看出,加标回收率在 95.0%~108%,能够满足分析测试要求。

表 5 方法加标回收率

Table 5 Recovery tests of the method (n=6)				/(μg·mL ⁻¹)
元素 Elements	样品测定量 Sample determination	标准加入量 Standard addition	测得总量 Total content	回收率/% Rate of recovery
Nb	0.172	0.1	0.273	101
	0.172	0.5	0.702	106
Ta	0.088	0.1	0.185	97.0
	0.088	0.5	0.628	108
Fe	3.54	5	8.49	99.0
Mn	7.35	5	12.15	96.0

续表 5

元素 Elements	样品测定量 Sample determination	标准加入量 Standard addition	测得总量 Total content	回收率/% Rate of recovery
Na [*]	3.25	5	8.6	107
Li [*]	4.09	5	8.84	95.0
K [*]	10.45	5	15.8	107

注: * 为稀释 10 倍后所测的浓度。

2.7 样品测定

按照样品处理与样品测定步骤对样品进行了测定,其测定结果见表 6,表 6 看出样品的测定值在标准偏差范围内,6 次测定结果相对标准偏差(RSD)在 0.95%~3.5%。

2.8 标准物质的分析

为了验证方法的准确度,采用实验处理方法对标准物质锂矿石(GBW07152)、钽铌矿(GBW07154)进行消解,测定其中 7 种元素的含量。由表 7 可以看出 7 种元素的测定结果均在标准物质的相对误差范围之内。

表 6 样品测定结果

Table 6 Analytical results of seven elements in samples($n=6$)

元素 Elements	平均值 Average	RSD/%
Ta	86.0 $\mu\text{g/g}$	2.6
Nb	44.0 $\mu\text{g/g}$	3.5
Mn	3.75 mg/g	2.4
Fe	1.82 mg/g	3.3
Li	20.93 mg/g	1.5
K	50.32 mg/g	0.95
Na	16.59 mg/g	1.7

表 7 标准物质测定结果

Table 7 Analytical results of standard reference materials ($n=6$)

/%

元素 Elements	GBW07152		GBW07154	
	测定值 Estimated value	标准值 Standard values	测定值 Estimated value	标准值 Standard values
Ta ₂ O ₅	46.4 $\mu\text{g/g}$	(49.4 $\pm$ 4.7) $\mu\text{g/g}$	89.38 $\mu\text{g/g}$	(88.6 $\pm$ 6.0) $\mu\text{g/g}$
Nb ₂ O ₅	27.17 $\mu\text{g/g}$	(27.0 $\pm$ 2.1) $\mu\text{g/g}$	40.90 $\mu\text{g/g}$	(42.3 $\pm$ 2.5) $\mu\text{g/g}$
MnO	0.075	0.070 $\pm$ 0.006	0.109	0.115 $\pm$ 0.01
Fe	0.331	-	0.251	-
Li ₂ O	0.455	0.460 $\pm$ 0.10	0.83	0.79 $\pm$ 0.024
K ₂ O	3.09	3.17 $\pm$ 0.10	2.07	2.04 $\pm$ 0.06
Na ₂ O	4.25	4.19 $\pm$ 0.09	3.55	3.62 $\pm$ 0.08

3 结语

实验用酸溶法同时测定了锂云母矿中锂、钽、铌等多种元素。通过对标准物质的验证,确定在该实验条件下 7 种元素的检测结果在标准值的误差范围内,加标回收率在 95.0%~108%。该方法对锂云母矿的测定结果有较好的重现性。试剂用量选择少、操作简单、符合现代绿色环保的趋势。

参考文献

- [1] 颜群轩. 锂云母中有价金属的高效提取研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [2] 王晓辉, 郑诗礼, 徐红彬, 等. ICP-AES 法测定难分解钽铌矿渣中多金属元素[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2009, 29(3): 805-808.
- [3] 刘卫, 栾亚兰, 仵丽萍. 电感耦合等离子体光谱法测定锂辉石选矿产品中铌和钽[J]. 理化检验: 化学手册(Physical and Chemical Test; Chemical Handbook), 2006,

42(9): 715-716.

- [4] YAN Qun-xuan, Li Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012(7): 1753-1759.
- [5] 倪文山, 张萍, 姚明星, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中钽铌[J]. 冶金分析(Metallurgical Analysis), 2010, 30(8): 50-53.
- [6] 刘东艳, 张园力. 等离子发射光谱法测定煤中总硫的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2002, 20(4): 514-517.
- [7] 王艳君, 蒋晓光, 张彦甫, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜磁铁矿中铜、锰、铝、钙、镁、钛和磷的含量[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2015, 5(3): 64-69.
- [8] 范丽新, 王杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铜磁铁矿中的 Al, Ni, Cu, Mg, Pb, Zn 6 种元素[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2015, 5(1): 53-55.