

火焰原子吸收光谱法测定氯化锂中的杂质离子

张桂芹^{1,2}, 马培华¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:用火焰原子吸收法,测定了氯化锂中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 三种主要杂质离子的含量。考察了基体锂对三种离子测定结果的影响及各离子相互之间的干扰。各离子的回收率在 100.7%~103.5%之间,测定结果的相对偏差为 1.0%~4.9%。

关键词:火焰原子吸收光谱法;测定;氯化锂;杂质元素

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2007)02-0026-04

0 前言

近年来氯化锂及其衍生产品在铝锂合金、锂离子电池、受控核聚变反应、光通信中的非线性光学材料等行业的广泛应用,增加了对氯化锂的需求^[1]。氯化锂的纯度,尤其是杂质 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的含量对其衍生产品的品质有着重要影响。因而准确测定各杂质离子的含量,是氯化锂制备过程中的一个重要问题。常用的有火焰原子吸收法^[2,3]、离子色谱法^[4]和 ICP-AES 法^[5],由于色谱法存在离子干扰,ICP 法测试成本较高,均难以广泛应用。火焰原子吸收法由于具有成本低、操作简便、快速、重现性好

等特点被广泛使用,本文用火焰原子吸收法进行测定,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:GBC 火焰原子吸收分析仪(澳大利亚 GBC 公司),仪器工作参数如表 1。试剂:钠、镁、钙标准储备液(均为 1.000 mg/mL);KCl(光谱纯)溶液(K^+ , 20.0 mg/mL);1%CsCl 溶液;优级纯盐酸; $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液(La, 12.5 mg/mL); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(Sr, 50.0 mg/mL);10%柠檬酸(氢型阳离子树脂纯化)。

表 1 仪器工作参数
Table 1 Parameters of the instrument

元素	波长 λ/nm	狭缝宽度 $\Delta\lambda/\text{nm}$	灯电流 I/mA	空气流量 $q_v/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	乙炔流量 $q_v/\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	观察高度 /mm
Na	589.6	0.2	8.0	10	2	2
Mg	285.2	0.5	3.0	10	2	8
Ca	422.7	0.5	5.0	10	2	10

收稿日期:2006-08-01;修回日期:2007-03-23
基金项目:青海省重点科技攻关项目(No. 2005-G-173)
作者简介:张桂芹(1981-),女,硕士研究生,从事盐湖资源综合利用研究工作。

1.2 标准溶液

(1)Na⁺ 标准溶液。用高纯水配制 0.0~2.0 μg/mL 的 5 个浓度的 Na⁺ 标准系列溶液。加电离缓冲剂 KCl 溶液, 使 K⁺ 浓度为 2.0 mg/mL。

(2)Mg²⁺ 标准溶液。用亚沸水配制 0.0~0.5 μg/mL 的 6 个浓度的 Mg²⁺ 标准系列溶液。每 100 mL 溶液中加入 4.0 mL Sr(NO₃)₂ 溶液, 2.5 mL 优级纯盐酸, 并加 KCl 溶液, 使 K⁺ 浓度为 0.5 mg·mL⁻¹。

(3)Ca²⁺ 标准溶液。用亚沸水配制 0.0~4.0 μg/mL 的 5 个浓度 Ca²⁺ 标准溶液。每 100 mL 溶液中加入 2.0 mL LaCl₃ 溶液, 10.0 mL 柠檬酸溶液, 并加 KCl 溶液, 使 K⁺ 浓度为 0.5 mg·mL⁻¹。

1.3 试样分析步骤

准确称取 1.000 0 g 灼烧至恒重的氯化锂固体, 置于 100 mL 塑料烧杯中, 用高纯水将试样溶解后, 移入 100 mL 容量瓶中定容, 摇匀。

Na⁺ 测定。移取上述溶液 5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 10.0 mL KCl 溶液, 高纯水定容, 摇匀。

Mg²⁺ 测定。移取上述溶液 20.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 4.0 mL Sr(NO₃)₂ 溶液, 2.5 mL 优级纯盐酸, 2.5 mL KCl 溶液, 定容, 摇匀。

Ca²⁺ 测定。移取上述溶液 50.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 2.0 mL LaCl₃ 溶液, 10.0 mL 柠檬酸溶液, 2.5 mL KCl 溶液, 定容, 摇匀。

2 结果与讨论

2.1 锂基体的影响

分别配制一系列不同基体 Li⁺ 浓度的 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 溶液, 使其中 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度分别为 1.5 μg/mL、1.0 μg/mL、0.2 μg/mL, 测定其吸光值, 考察基体 Li⁺ 浓度对各离子的影响。

表 2 基体 Li⁺ 对 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 测定吸光值(A) 的影响

Table 2 Influence of Li⁺ on determination absorbance of Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺

$\rho_{Li}/(\mu g \cdot mL^{-1})$	0	10	50	100
$A_{Na^{+}}$	0.2308	0.2420	0.2468	0.2525
$A_{Ca^{2+}}$	0.1083	0.1116	0.1211	0.1286
$A_{Mg^{2+}}$	0.1617	0.1607	0.1645	0.1692

实验结果表明, 当基体 Li⁺ 的浓度为 100 μg·mL⁻¹ 时, 对 Na⁺、Mg²⁺ 测定的正干扰分别为 9.4% 和 4.6%, 向标准溶液中加入与待测溶液中相当浓度的 Li⁺, 可以消除此影响。基体 Li⁺ 对 Ca²⁺ 的测定有较大的正干扰, 且随着 Li⁺ 浓度的增大, 干扰越来越严重, 当基体 Li⁺ 为 100 μg·mL⁻¹ 时, 正干扰高达 18.7%。可见对于 Ca²⁺ 的测定, 只有在基体 Li⁺ 浓度较低, 并向标准溶液中加入与待测溶液相当浓度的 Li⁺ 的情况下, 测定才有意义。

2.2 各离子标准曲线的绘制和检出限

配制 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 标准系列溶液, 以吸光值 A 对浓度 C (μg·mL⁻¹) 做标准曲线, 得各离子的线性回归方程见表 3。

表 3 各离子的线性回归方程

Table 3 Linear regression equation of each ion

离子	回归方程 $/(\mu g/mL)$	相关系数 (r)	线性范围 $/(\mu g/mL)$	灵敏度 $/(mL/\mu g)$	最低检出限 $/(\mu g/mL)$
Na ⁺	$A=0.027\ 95+0.134\ 4C$	0.999 9	0~2.0	0.13	0.001
Mg ²⁺	$A=0.058\ 02+0.487\ 4C$	0.999 7	0~0.5	0.49	0.001
Ca ²⁺	$A=0.017\ 15+0.083\ 85C$	0.999 8	0~4.0	0.08	0.001

2.3 回收实验和精密度实验

分别取 3 种离子的试样各 3 份,按各自标准曲线的实验条件进行平行测定,其相对标准偏差小于 3%;用加标回收实验来检验方法的准确度,每种离子配制 3 份平行样进行测定,测得的回收率为 100.7%~103.5%,准确度较好,测定结果见表 4、表 5。

表 4 加标回收率实验

Table 4 Results of standard recovery test				
离子	测定值 /($\mu\text{g/mL}$)	加标量 /($\mu\text{g/mL}$)	测定总量 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%
Na^+	1.303	0.500	1.812	100.7
Mg^{2+}	0.208	0.200	0.414	102.8
Ca^{2+}	1.078	1.500	2.667	103.5

表 5 精密度实验结果

Table 5 Results of precision test			
离子	测定值 /($\mu\text{g/mL}$)	平均值 /($\mu\text{g/mL}$)	RSD /%
Na^+	1.317, 1.301, 1.291	1.303	1.0
Mg^{2+}	0.219, 0.206, 0.199	0.208	4.9
Ca^{2+}	1.096, 1.085, 1.054	1.078	2.0

2.4 干扰的消除

2.4.1 共存离子的干扰

研究表明,测 Na^+ 时, Ca^{2+} 浓度小于 300 $\mu\text{g/mL}$, Mg^{2+} 浓度小于 10.0 $\mu\text{g/mL}$, 均对测定无干扰。

测 Mg^{2+} 时, Na^+ 浓度在 0.0~40.0 $\mu\text{g/mL}$ 时, Mg^{2+} 的吸光值有小幅度增加; 40~1 000 $\mu\text{g/mL}$ 时, 吸光值增至稳定值; 浓度继续增加, 吸光值下降; Mg^{2+} 样品溶液中 Na^+ 浓度介于 40~1 000 $\mu\text{g/mL}$ 之间, 不影响 Mg^{2+} 测定。样品溶液中 Ca^{2+} 浓度远小于 5 750 $\mu\text{g/mL}$, 故

Ca^{2+} 对 Mg^{2+} 测定结果亦无干扰。

测 Ca^{2+} 时, 溶液中 Na^+ 电离电位低于 Ca^{2+} , 起电离缓冲剂的作用, 不会影响测定结果。当 $m(\text{Mg}^{2+})/m(\text{Ca}^{2+})$ 值小于 48 时, Ca^{2+} 回收率大于 98%, 对测定结果无影响^[6], 样品溶液中 $m(\text{Mg}^{2+})/m(\text{Ca}^{2+})$ 值远小于 48, 故 Mg^{2+} 对 Ca^{2+} 测定结果无干扰。

基于以上分析, 可知本样品中各离子的测定相互之间无干扰和影响。

2.4.2 电离干扰

钠在空气-乙炔火焰中受到较严重的电离干扰, 所以在钠的标准及样品溶液中均加入电离电位低的钾盐(KCl 溶液)作电离缓冲剂, 使 K^+ 浓度在 2.0 mg/mL 或以上, 方可消除电离干扰。在测定浓度范围内锂、钙、镁对钠的测定无干扰。

钙和镁的电离电位比较高, 在空气-乙炔火焰中电离较少, 故加入电离缓冲剂的浓度不需要太高, 使 K^+ 浓度在 0.5 mg/mL 即可消除电离干扰。另外因溶液中含有少量的酸根阴离子如 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} , 它们的存在均会产生使结果偏低的解离干扰^[7], 故加入铜盐或镉盐溶液作释放剂来消除解离干扰。

参考文献:

[1] 孙建之, 邓小川, 马培华. 盐湖卤水直接提取氯化锂的研究概况[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 47-51.
[2] GB/T 11064-1989, 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法[S].
[3] 李德阳, 沈伯轩. 火焰原子吸收法测定溴化锂中钠和钾[J]. 2000(3): 29-34.
[4] 孙建之, 邓小川, 宋士涛. 离子色谱法测定高纯氯化锂中的微量杂质离子[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(3): 24-26.
[5] 施洪钧, 赵玉珍. ICP-AES 法同时测定氯化锂和氢氧化锂中七种杂质元素[J]. 光谱实验室, 1998, 15(3): 39-42.
[6] 中科院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 192-193.

Determination of Impurities in Lithium Chloride
by Flame Atomic Adsorption Spectroscopy

ZHANG Gui-qin^{1,2}, MA Pei-hua¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: In this paper, the three dominating impurities of Na⁺, K⁺ and Mg²⁺ in homemade lithium chloride were determined by flame atomic adsorption spectroscopy. The working conditions were investigated and the interferences of lithium on determination results of the three ions were also discussed. The recoveries of the method proven to be simple, rapid and exact are between 100.7%~103.5%. And the RSD of the results is between 1.0%~4.9%. The determination results are satisfactory.

Key words: Flame atomic adsorption spectroscopy; Determination; Lithium chloride; Impurity

(上接第 25 页)

Application of Clay Minerals in Paleoenvironment Research

LONG Hao¹, WANG Chen-hua², LIU Yong-ping³, MA Hai-zhou¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, CAS, Xining, 810008, China;
2. College of Resource and Environment Science, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China)

Abstract: Clay mineral recording plentiful environmental information of source areas during the course of its formation is one of the deposits distributed extensively on the surface of the earth. According to the contents and assembling changes of clay minerals, the rules of paleoclimate evolution can be inferred, and the paleoenvironment can be reconstructed. So, clay mineral is one of the important proxy indexes for studying the paleoenvironment evolution, the same as loess, ice core and tree ring. In arid region where there are no other proxy indexes such as loess, ice core, tree ring and so on, clay minerals may be the most important proxy to be used to reconstruct paleoclimate. Thus, it can be seen that clay minerals will have a vast application prospect in the future study on paleoenvironment evolution.

Key words: Clay minerals; Paleoenvironment; Proxy index