

电感耦合等离子体发射光谱法测定饱和卤水中的硼

祝云军, 武丽平, 王 英

(青海省柴达木综合地质 勘查院西部测试中心, 青海 格尔木 816000)

摘 要:用电感耦合等离子体发射光谱法测定饱和卤水中的硼, 对共存元素基体干扰量进行了试验。在标准系列中加入定量基体, 将卤水稀释 10 倍后直接测定, 并做了加标回收试验, 回收率在 97% ~103% 之间, 分析误差在化学分析允许的范围内, 检出限和精密度都非常好。该方法快速准确, 简便易行, 能代替原有的容量法等化学分析方法。

关键词:电感耦合等离子体发射光谱法; 饱和卤水; 硼; 基体干扰

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2010)04—0019—03

前 言

一般卤水中都有少量甚至较高含量的硼存在, 原有的化学分析方法根据其含量的不同, 采用容量法或比色法进行测定^[1], 但步骤繁琐, 耗时长, 工作量大。电感耦合等离子体发射光谱法测淡水中的硼已有应用^[2], 但用该方法测卤水中的硼没有应用报道, 主要是卤水中的干扰元素多, 且量大, 若不采取措施很难直接测出准确的含量。我们对共存元素基体干扰量进行了试验, 在标准系列中加入相匹配的基体, 再直接测试样品得到了满意的结果。与原有方法的结果在允许误差范围内, 加标回收率在 97% ~103% 之间, 检出限和精密度都非常好。由于碳酸盐型卤水稀释 10 倍后 pH 值都在 11 以上, 碱性大, 不适合直接在等离子体发射光谱仪上检测, 所以该方法适合的卤水不包括碳酸盐型卤水, 一般只包括氯化物型和硫酸盐型卤水。

1 试剂与仪器

1.1 仪器

Varian 15-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Varian 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

硼标准溶液 ($\rho_{B} = 1.000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 称取 40 ~50 °C 烘干的硼酸 5.720 0 g 溶于 1 000 mL 容量瓶中), 氯化钾基准, 氯化钠基准, 硫酸钠基准, 氯化镁 (分析纯), 氯化钙 (分析纯), 实验用水为超纯水。

2 实验方法

2.1 分析谱线的选择

根据对光谱仪谱线率中 B 的数条谱线的波形、背景轮廓和强度值的对比, 查看 B 的谱线干扰与谱线强度信息, 从 182.577 nm、208.889 nm、208.956 nm、249.678 nm 和 249.772 nm 中选择了 249.678 nm 这条谱线作为分析线。

2.2 仪器工作条件

RF 功率 1.00 kW, 等离子气流量

15.0 L/min,辅助气流量 1.50 L/min,雾化气压力 190 kPa,测高度 10 mm,采用快泵进样,两次读数,泵速 15 r/min,仪器稳定延时 5 s,一次读数时间 5 s,分析线 249.678 nm。

2.3 标准系列的配制

不管是氯化物型还是硫酸盐型饱和卤水,氯离子的质量浓度都在 100 g/L 以上,所以加入的阳离子基体都以它们的氯化物为主。根据卤水形成的规律及其水化学特征系数的研究^[3],天然饱和卤水硫酸根离子高钙离子就低,反之亦然(因为 CaSO₄ 微溶)。通过对 K⁺, Na⁺, Mg²⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元体系相图的研究发现,氯化镁对氯化钠有显著的盐析作用,饱和卤水中氯化钠含量随氯化镁含量的增加而减少,反之亦然^[4]。一般饱和卤水中的阳离子的浓度在 5~8 mol/L 之间(以一价计)。综合上述原因以及表 1,选择硼标准系列的基体含量为 K⁺

1 g/L, Na⁺ 5 g/L, Mg²⁺ 4 g/L, Ca²⁺ 1 g/L, SO₄²⁻ 1 g/L。分别移取 0 mL, 5.0 mL, 10.0 mL 硼标准溶液 (ρ_(C_B+) = 1.000 mg/mL) 放入 3 个 250 mL 容量瓶中,每个标准系列点中都加入 0.476 7 氯化钾基准, 0.369 7 硫酸钠基准, 2.873 4 氯化钠基准, 8.380 8 氯化镁 (MgCl₂ · 6H₂O 分析纯), 0.916 8 氯化钙 (CaCl₂ · 2H₂O 分析纯) 做为基体,冲至刻度摇匀。

3 结果与讨论

3.1 共存元素基体干扰的试验及基体的选择

饱和卤水粘度大,含盐量大,存在大量的钾离子、钠离子、钙离子、镁离子、氯离子、硫酸根离子,而硼的质量浓度一般在几到几百毫克每升之间,因此考虑将卤水稀释 10 倍后在等离子体发射光谱仪上测定。

表 1 基体干扰实验
Table 1 Test of matrix interference

样品编号	基体种类	基体元素含量 / (g/L)	ρ _(加入 B) / (mg · L ⁻¹)	ρ _(测得 B) / (mg · L ⁻¹)	回收率 / %
1	钾基体	0.50	20	20.34	101.7
2		1.00	20	19.87	99.35
3		1.50	20	19.86	99.30
4		2.00	20	19.32	96.60
5		2.50	20	18.86	94.30
1	钠基体	1.00	20	19.67	98.35
2		3.00	20	18.96	94.80
3		5.00	20	18.66	93.30
4		7.00	20	18.56	92.80
5		10.00	20	18.42	92.10
1	镁基体	1.00	20	19.68	98.40
2		2.00	20	19.28	96.40
3		4.00	20	18.27	91.35
4		6.00	20	17.61	88.05
5		8.00	20	16.88	84.40
1	钙基体	1.00	20	19.70	98.50
2		2.00	20	19.22	96.10
3		3.00	20	18.95	94.75
4		4.00	20	18.69	93.45
5		6.00	20	17.56	97.80
1	硫酸根	1.00	20	19.84	99.20
2	基体	4.00	20	19.59	97.95

以上回收率采用的是没有加入任何基体的硼的标准系列测出的结果, 影响随着基体含量的增加逐渐增大 (SO_4^{2-} 基体影响相对小一点)。

3. 2 加标回收试验

现选了 4 个有代表性的柴达木地勘院测试

中心 2009 年度分析过的卤水, 用电感耦合等离子体发射光谱法做硼的加标回收试验。4 个卤水的主要化学组分见表 2(其中硼的分析方法为容量法), 加标回收率试验结果见表 3。

表 2 卤水主要化学组分
Table 2 Chemical components of the brine

实验室样品编号	化学组分质量浓度 / (g/L)						$\rho_{\text{B}} /$ (mg/L)
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	
09SY10000	1.479	98.60	3.503	5.291	176.7	2.078	52.22
09SY8518	6.157	54.75	21.85	28.99	208.5	0.210	67.08
09SY8496	18.15	19.48	31.70	51.45	247.5	0.151	184.2
09SY8504	10.55	8.064	45.66	61.17	277.5	0.083	210.2

表 3 回收率试验
Table 3 Recovery test of the method

实验室样品编号	$\rho_{\text{加入 B}} /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\rho_{\text{测得 B}} /$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率 / %
09SY10000	0	5.195	
	10	15.43	102.35
	10	15.05	98.55
09SY8518	0	6.654	
	10	16.82	101.66
	10	16.47	98.16
09SY8496	0	18.30	
	10	37.84	97.70
	10	38.58	101.40
09SY8504	0	20.98	
	10	40.50	97.60
	10	40.70	98.60

3. 3 方法检出限和精密度

对加入基体的空白样品进行 12 次测定, 得到仪器的检出限 (3 倍标准偏差) 为 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对加入基体的硼标准系列 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行精密度试验, 方法的相对标准偏差 (RSD) 为 0.78%, 完全能满足分析方法

的要求。

3. 4 讨 论

针对阳离子浓度在 $5 \sim 8 \text{ mol/L}$ 左右 (以一价计) 的氯化物型或硫酸盐型卤水, 硼的加标回收率都在 97% ~ 103% 之间, 与原有方法的结果在允许误差范围内, 说明配入系列的基体与样品中的基体对硼的测定干扰量基本一致。方法检出限和精密度也好, 能够满足对饱和卤水中硼的测定要求。

参考文献:

[1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析 (第一分册) [M]. 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1991: 1027—1028
[2] GB/T 8538—2008 饮用天然矿泉水检验方法 [S].
[3] 刘勇平, 周致, 韩凤清, 等. 青海省可可西里东部盐湖水化学及沉积特征初步研究 [J]. 盐湖研究, 2009, 17(3): 10—16.
[4] 成都理工学院应用化学系液矿综合利用研究室, 青海省盐湖勘查开发研究院. 东台吉乃尔湖晶间卤水钾硼锂提取工艺技术研究 [R]. 西宁: 青海省盐湖勘查开发研究院, 1994.

(下转第 25 页)

Soc., 2000 144(1): 205—213

[5] 范未峰,瞿美臻,彭工厂,等. 5V正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的自蔓延燃烧合成及性能[J]. 无机化学学报, 2009, 25(1): 124—128

[6] Wu X L, Kim S B. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. J Power Sources, 2002 109 (1): 53—57

[7] 刘国强, 其鲁, 闻雷. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 的制备和电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 299—302

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a 5V Cathode

XU Xiaoli, ZHU Jingwen, CUI Xiaolin, MAO Liping, LI Shiyou
(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract Twomethods are adopted in the synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, the sol-gel auto combustion and solid phase technique. XRD was applied for the structural characterization study of these two samples. The results show that pure phase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ can be gotten by the former method, while the later one synthesizes dephasing products. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cells were tested by constant current charge/discharge and rate discharge analysis. The cell compounded with sample of sol-gel auto combustion presents higher discharge capacity, high working voltage, better cycle performance and excellent rate capability.

Key words $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; Cathode material; Electrochemical performance

(上接第 21页)

Determination of Boron in Saturated Brine by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHU Yunjun, WU Liping, WANG Ying
(West Testing Center of Qaidam Integrated Geological Mineral Institute of Qinghai Province, Golmud 816000, China)

Abstract Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used to determine the boron in saturated brine, and the coexistence element matrix interference also determined. Quantitative coexistence elements were added in, then the saturated brine was directly measured after 10 times dilution. Spiked recovery experiments were also done, the recovery rates were between 97% -103%, the analysis errors were in the range of allowable chemical analysis error, and with excellent detection limits and precision. This method is fast and accurate, has good precision and accuracy, can be used as a good substitute for the original chemical analysis method.

Key words Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Saturated brine; Boron; Matrix interference