

DOI:10.12119/j.yhj.201903012

氢氧化铁共沉淀电感耦合等离子体发射光谱法测卤水中的痕量钴镍锰

武丽平¹,袁红战,肖玉萍,李文波

(青海省柴达木综合地质矿产勘查院西部岩矿测试中心,青海 格尔木 816000)

摘要:用氢氧化铁共沉淀分离卤水中的钴镍锰,用1+1的王水溶解沉淀定容,电感耦合等离子体发射光谱法测定。检出限为 $LD(\text{Co Mn})=0.10\text{ mg/L}$, $LD(\text{Ni})=0.27\text{ mg/L}$,加标回收率为95.00%~102.0%,精密度($n=12$)为1.05%。结果表明,本方法快速准确,可以准确测定卤水中钴镍锰。

关键词:共沉淀;卤水;电感耦合等离子体发射光谱法;钴;镍;锰

中图分类号:O657.311

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0093-04

天然卤水的分析测试数据还可以为地质科学中盐类矿床的形成原因、演化机理、分布规律等研究工作提供基础信息,在卤水资源开发和利用中起着至关重要的作用^[1]。但是卤水中的痕量钴镍锰至今没有建立相应的国家标准,由于卤水的矿化度高,基体干扰严重,无法直接测定。目前,卤水中的金属元素测定方法有螯合树脂分离富集卤水中的微量元素^[2],原子吸收光谱法^[3],但這些方法步骤繁琐,工作量大,线性范围窄。电感耦合等离子体发射光谱法具有线性范围宽,灵敏度高等优点^[4],在多个领域中已得到广泛的应用^[5-9]。因此本文采用氢氧化铁共沉淀分离卤水中的钴镍锰,用1+1的王水溶解沉淀并定容,电感耦合等离子体发射光谱法测定。在实际的检测工作中,通过多次的加标回收率的试验,加标回收率满足检测要求,表明用氢氧化铁共沉淀—电感耦合等离子体发射光谱法测定卤水中的痕量钴镍锰的方法可行,结果稳定可靠,且操作简便,已用于实际检测工作中。

1 试验部分

1.1 仪器及工作条件

Varian715-ES型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Varian公司)。仪器工作条件见表1。

pH计(PHSJ-4A型)

1.2 主要试剂

Co、Ni、Mn标准储备溶液(1000 mg/L),使用时稀释至10 mg/L。用移液管准确移取10 mL标准储备溶液至1000 mL的容量瓶中,然后称取0.3429 g Fe_2O_3 至烧杯中,用HCl溶解,冲入容量瓶中,定容,摇匀,待用。

三氯化铁溶液(1000 mg/L);氢氧化钠溶液(100 g/L);盐酸溶液(1+9);王水(1+1);所用盐酸,硝酸均为优级纯(GR),水为去离子水。

1.3 实验方法

用250 mL容量瓶量取250 mL的卤水置于500 mL的烧杯中,加入6 mL FeCl_3 溶液;用NaOH溶液和HCl溶液在pH计上调节到要求的pH值;放置过夜,过滤,将烧杯中的沉淀擦洗干净并用水洗沉淀5~6次;然后用王水将沉淀溶解并用25 mL的比色管承接,用水洗净滤纸(5~6次),稀释至刻度,摇匀,待测。

收稿日期:2017-08-29;修回日期:2017-09-12

作者简介:武丽平(1987-),安徽阜阳人,工程师,现主要从事天然卤水、固体盐及饮用水和地下水等样品的分析研究工作。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Optimal operating conditions for ICP - AES determination

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率	1.00 kW	一次读数时间	5.0 s
等离子气流量	15.0 L/min	仪器稳定延时	8.0 s
辅助气流量	1.50 L/min	进样延时	10.0 s
雾化气压力	200 kPa	读数次数	2
泵速	15 r/min	泵快速(样品延时/清洗)	开

2 结果与讨论

2.1 分析元素波长的选择

在 ICP - AES 分析方法中,谱线干扰是主要干扰,要选择波形好,信背比高,光谱干扰小,同时对含量低的元素,选择灵敏度高的谱线;含量高的元素,选择次灵敏线的谱线作为分析线。根据仪器谱线库提供的谱线,本方法选择等离子体光谱仪推荐波长 Co 228.618 nm, Ni 231.604 nm, Mn 257.610 nm。

2.2 FeCl₃加入量的影响及干扰

因为使用 Fe(OH)₃共沉淀分离卤水中的 Co、

Ni、Mn,因此加入 FeCl₃的量很关键,若褐色混浊沉淀太少,不能将 Co、Ni、Mn 完全吸附分离,应补加 FeCl₃使沉淀产生的足够多;若褐色混浊沉淀太多,不利于洗涤过滤。通过参考文献^[10]及实验证明,本方法选择加入 6 mL FeCl₃溶液。由于本实验中引入了 Fe³⁺,为了消除 Fe³⁺的干扰,故在标准液体中加入 Fe³⁺消除干扰(见 1.2 标准液的配置)。

2.3 pH 值的选择

试验研究了 pH 值对分离吸附卤水中 Co、Ni、Mn 的影响。在空白溶液中加入的 Co、Ni、Mn 标准液,浓度均为 4 mg/L,按 1.3 的试验方法做。检测结果见图 1。

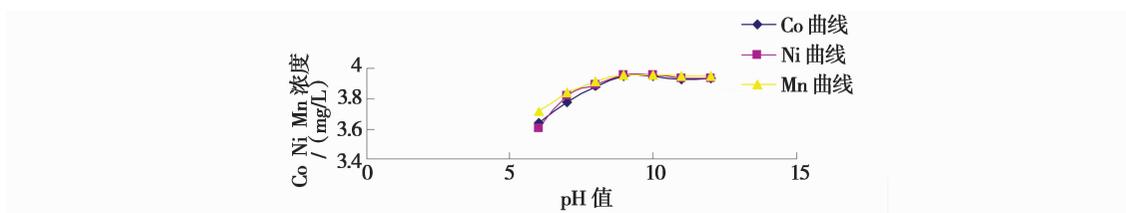


图 1 pH 值对 Co Ni Mn 吸附的影响

Fig. 1 Effect of pH on adsorption of Cobalt, nickel and manganese

由图 1 可以看出,随着 pH 值的增大,测定 Co、Ni、Mn 的值也在增加,当 pH ≥ 9 的时候,Cu、Pb、Zn 的值基本无变化,因此本方法把 pH 值调至到 9。

2.4 方法的检出限和精密度

对加入基体的空白溶液进行 12 次测定,得到

仪器的检出限(3 倍的标准偏差) $LD(\text{Co Mn}) = 0.10 \text{ mg/L}$, $LD(\text{Ni}) = 0.27 \text{ mg/L}$,对加入基体的 Co、Ni、Mn 标准溶液(10mg/L)进行精密度试验,方法的相对标准偏差(RSD)为 1.05%,能满足分析方法的要求。

2.5 加标回收率

回收率试验。选择分析样品,加入适量的 Co Ni Mn 标准溶液,试验结果见表2。

为了验证方法的准确性,对样品进行了加标

表2 回收率实验
Table 2 Recovery test

样品编号	测定元素	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			加标回收率 R/%
		测定值	标准加入量	测定总值	
样品1	Co	1.68	2.00	3.58	95.00
	Ni	1.21	2.00	3.15	97.00
	Mn	1.84	2.00	3.88	102.0
样品2	Co	4.18	4.00	8.23	101.3
	Ni	3.81	4.00	7.74	98.25
	Mn	3.52	4.00	7.56	101.0

3 结束语

用氢氧化铁共沉淀—电感耦合等离子体发射光谱法测定卤水中的痕量钴镍锰,通过加标回收率,精密度的试验,结果表明操作简便,结果准确,提高了工作效率,能够满足对卤水中痕量钴镍锰的测定。

参考文献:

[1] 中国科学院盐湖研究所分析室. 卤水与盐的分析方法[M]. 2版. 北京:科学出版社,1998:10-15.

[2] 李梅,安平,王建国. 塞曼火焰原子吸收光谱应用手册[M]. 北京:地质出版社,1996:171

[3] 仲金虎,王洪彬. 碳酸钙共沉淀—火焰原子吸收光谱法测定卤水中的痕量铜铅锌[J]. 岩矿测试,2006,25(3):89-90.

[4] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源:原理、装置和应用[M]. 北京:光谱实验室编辑部,1984:165-193.

[5] 康清蓉,罗财红. ICP-AES测定饮用水源中的Cu Mn Pb Cd Zn[J]. 光谱实验室,2002,19(5):611-613.

[6] 林维宣. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定砂糖中的31种微量元素[J]. 光谱与光谱化学,2000,7(12):38-42.

[7] 周伟,贾云海. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锌及锌合金16种元素[J]. 冶金分析,2007,27(10):27-30.

[8] AtanassovaD, StefanovaV, RussevaE. Co-precipitative pre-concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water[J]. Talanta,1998,47(5):1237-1243.

[9] 吉平原,朱云琪,范小平. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地下水中的锶和锂[J]江苏环境科技,1996(04):28-31.

[10] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011,516.

Determination of Trace Cobalt, Nickel and Manganese in Brine by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry after Co – precipitation with Iron Hydroxide

WU Li-ping, YUAN Hong-zhan, Xiao Yu-Ping, LI Wen-bo

(*Testing Center of QinghaiChaidamu Comprehensive Geological and Mineral Exploration Academy, Geemu, 816000, China*)

Abstract: Separation of iron hydroxide co-precipitation cobalt, nickel and manganese in brine, with 1 + 1 the capacity, dissolution precipitation inductively coupled plasma emission spectrometry. The detection limit of the cobalt and manganese was 0.10 mg/L, The detection limit of the nickel was 0.27 mg/L, the recoveries differ from 95.00% to 102.0%, the precision of the method was 1.05% RSD (n = 12). The result showed that this method is fast and accurate, so it can satisfy the detection by rule and line of cobalt, nickel and manganese in brine.

Key words: Co-precipitation; Brine; Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP – AES); Cobalt; Nickel; Manganese