

文章编号:1000-7571(2007)11-0033-04

电感耦合等离子体原子发射光谱法 测定金属锂中 21 种微量元素

侯列奇,王树安,李洁,郭蓉,费浩

(中国核动力研究设计院燃料及材料国家重点实验室,四川成都 610005)

摘要:应用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属锂中铝、金、钡、钙、钴、铬、铜、铁、钨、镁、锰、钼、镍、铅、钨、铂、锡、钛、钒、钇和铋 21 种微量元素。选择了元素的分析线,考察了载气流量、硝酸浓度和基体锂对测定的影响。当试液中锂和钠的浓度分别小于 12 mg/mL 和 22 $\mu\text{g/mL}$,铝、铁、铬、钙、镍、镁、铅等浓度分别小于 10 $\mu\text{g/mL}$ 时,对选择的分析线的干扰不明显。基体效应通过基体匹配和背景校正克服。试液中锂的浓度为 10 mg/mL 时,元素的测定范围为 20~640 $\mu\text{g/g}$ 。用本法测定一金属锂样品中的 21 种杂质元素,得到各元素回收率在 95.8%~106.3% 之间,相对标准偏差 ($n=6$) 在 1.5%~7.1% 范围。

关键词:金属锂;电感耦合等离子体原子发射光谱法;微量元素

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

银-锂-铜是核反应堆控制棒的一种新型合金材料,锂是合金的基体。由于使用工况的特殊性,技术上要求控制的元素种类多,而且含量低。熔炼该合金的锂,其杂质含量直接影响合金的使用性能,建立准确的分析方法是不可缺少的。锂的化合物中微量元素的测定多采用原子吸收光谱法^[1],电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)法^[2],电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3-4]。金属锂中微量元素测定未见报道。

本文应用 ICP-AES 法直接测定金属锂中 21 种微量杂质元素,对测定条件进行了试验和优选,用选定的条件进行标准加入回收和精密度试验以及样品的比对分析,结果都令人满意。本法在分析元素种类、精密度等方面已达到了工程技术规范的要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

3580B ICP/DC 单道和多道真空型光谱仪(美国 ARL 公司);光谱范围,170~800 nm;振荡频率,27.12 MHz;正向功率,650 W;载气流量,

0.9 L/min;冷却气流量,8.0 L/min;蠕动泵进样提升量,2.0 mL/min;炬管,微型石英炬管;积分时间,10s。分析线和光谱条件见表 1。

1.2 主要试剂

盐酸:优级纯盐酸经热扩散法纯化;硝酸:优级纯硝酸经二次蒸馏提纯;水:去离子水经二次蒸馏提纯;各测定元素标准贮备液:用光谱纯或高纯试剂配成 1.0 mg/mL 单元素溶液,溶液的硝酸浓度约为 1.0 mol/L,使用时用锂和各测定元素贮备液分别配制成硝酸浓度约为 1.0 mol/L 及锂的质量浓度均为 10 mg/mL 的 5 个不同浓度的标准系列溶液,各浓度梯度为 2 倍关系,各元素的下限浓度见表 2。

1.3 实验方法

将浸泡在煤油中的锂锭取出,用刀切下小块,放入聚四氟乙烯烧杯中,用无水乙醇反复清洗,使表面由黑变白为止,待乙醇挥发掉立即称重。将称量好的锂块放入聚四氟乙烯烧杯中,不断加入少量水,水与锂块局部接触产生反应。试样溶解后滴加硝酸和盐酸混酸(1+1),用广泛 pH 试纸检查,使溶液呈酸性,蒸至约 3 mL,用 1 mol/L 硝

收稿日期:2006-09-05

作者简介:侯列奇(1947-),高级工程师,主要从事光谱分析工作, Tel:028-85904438, E-mail:LQHou-05@sina.com。

酸定容备用。使用时,再稀释成锂的质量浓度为10 mg/mL的溶液。

表1 分析线和光谱条件

Table 1 Analytical lines and spectral conditions

元素 Element	分析线波长 (nm) Analytical line wavelength	背景校正位置 Background calibration position	光谱级 Spectral order
Al	308.215	B	1
Au	242.795	B	3
Ba	493.409	B	1
Ca	317.933	B	2
Co	228.616	B	3
Cr	425.430	B	1
Cu	224.700	B	2
Fe	259.940	B	2
In	230.606	B	3
Mg	279.553	B	2
Mn	259.610	B	2
Mo	203.844	B	3
Ni	231.604	B	3
Pb	283.306	B	2
Pd	340.658	B	2
Pt	214.423	B	3
Sn	242.949	B	2
Ti	323.452	B	2
V	289.332	L	2
Y	371.030	B	2
Zn	213.856	B	3

注: B—两侧、L—左侧 (Note: B—double side, L—left side)。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

根据样品中含量相对高和对分析线可能存在谱线干扰的元素,用各元素的单元素溶液对初选的分析线进行扫描,观察谱线干扰情况。以被测元素的谱线强度高,不受或少受谱线干扰为原则来选择待测元素的分析线,结果见表1。当锂的质量浓度小于12 mg/mL,钠的质量浓度小于22 μg/mL,铝、铁、铬、钙、镍、镁、铅的质量浓度小于10 μg/mL时,所选择的分析线受谱线干扰不显著。

2.2 载气流量的选择

载气流量的大小直接影响雾化效率、雾化质量、分析物在ICP通道中的停留时间等诸多条

件,综合反应在元素强度的变化上。载气流量的大小必须通过试验来确定。试验表明,当载气流量在0.8~0.9 L/min时,多数元素的信噪比出现最大值,综合考虑,实验选择载气流量为0.9 L/min。

2.3 酸度的影响

试验结果表明,各待测元素的谱线强度随硝酸浓度的增加逐渐减弱,酸度低时变化不显著。因此使用的酸度低些为好,尽量使试液与标准溶液的酸度保持一致。本法使用的硝酸浓度约为1 mol/L。

2.4 锂的基体效应

固定被测元素的浓度,改变锂的浓度考察锂基体的影响。结果表明,随着锂浓度的增加,多数元素的测定结果有偏低的趋势;某些元素相反,但都不显著。这主要是因为:大量锂引入等离子体,使等离子体温度降低;锂在等离子体中电离使总电子密度增加,而对某些分析元素的电离产生抑制作用;同时锂的强发射又引起背景增大。故采用基体匹配和背景校正来克服锂的基体效应。

表2 方法的检出限及测定下限

Table 2 Detection limits and low limit of determination

元素 Element	检出限(μg/mL) Detection limit	测定下限(μg/mL) Low limit of determination
Al	0.035	0.4
Au	0.032	0.4
Ba	0.021	0.2
Ca	0.033	0.4
Co	0.018	0.2
Cr	0.033	0.4
Cu	0.019	0.2
Fe	0.020	0.4
In	0.033	0.4
Mg	0.019	0.2
Mn	0.016	0.2
Mo	0.030	0.4
Ni	0.031	0.4
Pb	0.032	0.4
Pd	0.018	0.2
Pt	0.032	0.4
Sn	0.032	0.4
Ti	0.019	0.2
V	0.033	0.4
Y	0.029	0.4
Zn	0.017	0.2

2.5 方法的检出限及测定下限

用锂的质量浓度为 10 mg/mL 的“空白溶液”,按选定的工作条件进行 11 次平行测定,计算标准偏差。取 3 倍标准偏差为检出限,10 倍检出限为测定下限,结果见表 2。

2.6 各元素的工作曲线

用标准系列溶液,在选定的条件下进行测定,得到工作曲线,曲线的斜率、截距、相关系数见表 3。

3 样品分析

3.1 样品分析和加标回收率及精密度试验

按照实验方法测定了一纯锂样品中 21 种杂质元素并做加标回收率及精密度试验,结果见表 4。方法的回收率在 95.8%~106.3%之间,相对标准偏差 ($n = 6$) 在 1.5%~7.1%范围。

3.2 样品的比对分析

为考察方法的准确性,对一纯锂样品的部分元素进行比对分析,结果见表 5。

表 3 各元素工作曲线的斜率、截距和相关系数
Table 3 Slopes, intercepts and relation coefficients of working curve for elements

元素 Element	斜率 Slope	截距 Intercept	相关系数 Relation coefficient
Al	1.18	0.010	0.999 8
Au	0.96	0.021	0.999 9
Ba	1.01	-0.009	0.999 9
Ca	1.35	0.013	0.998 9
Co	0.87	0.009	0.999 9
Cr	1.13	0.013	0.999 8
Cu	0.89	0.008	0.999 9
Fe	0.98	-0.011	0.999 9
In	1.27	-0.011	0.998 8
Mg	0.87	0.012	0.999 9
Mn	1.03	0.005	0.999 9
Mo	1.16	0.010	0.998 8
Ni	1.22	0.017	0.999 7
Pb	1.21	-0.015	0.999 8
Pd	0.95	0.008	0.999 9
Pt	1.18	0.009	0.998 9
Sn	1.32	0.013	0.998 8
Ti	0.88	-0.007	0.999 9
V	1.12	0.010	0.998 8
Y	1.04	0.013	0.999 8
Zn	1.15	-0.009	0.999 9

表 4 回收率和精密度试验结果
Table 4 Experimental results for precision and recovery

元素 Element	测定值($\mu\text{g/g}$) Found	加入量($\mu\text{g/g}$) Added	回收量($\mu\text{g/g}$) Recovered	回收率(%) Recovery	相对标准偏差 ($n=6$)(%) RSD
Al	86.23	40	41.68	104.2	5.5
Au	38.32	40	38.32	95.8	5.4
Ba	19.34	20	19.34	96.7	7.1
Ca	106.33	40	39.16	97.9	4.2
Co	20.50	20	20.50	102.5	6.7
Cr	63.24	40	42.52	106.3	3.5
Cu	38.68	20	20.16	100.8	6.3
Fe	72.23	20	20.50	102.5	5.6
In	19.50	20	19.50	97.5	2.1
Mg	37.79	20	20.16	100.8	5.3
Mn	20.00	20	20.00	100.0	4.5
Mo	40.12	40	40.12	101.3	4.6
Ni	87.77	40	40.68	101.7	5.1
Pb	69.95	40	39.68	99.2	6.1
Pd	20.16	20	20.16	100.8	5.8
Pt	19.12	20	19.12	96.6	1.5
Sn	66.32	40	40.84	102.1	6.2
Ti	19.84	20	19.84	99.2	8.7
V	55.63	40	40.00	100.0	7.2
Y	20.24	20	20.24	101.2	6.7
Zn	36.56	20	20.02	100.1	5.5

表 5 不同方法分析结果

Table 5 Results for determination of sample by different analysis method $\mu\text{g/g}$

元素 Element	本法 Proposed method	原子吸收法 AAS
Al	44.6	42.8
Au	<40	
Ba	<20	
Ca	67.2	70.1
Co	<20	
Cr	20.7	
Cu	18.5	17.8
Fe	51.7	50.1
In	<20	
Mg	17.6	18.2
Mn	20.0	
Mo	40.1	
Ni	47.1	
Pb	30.3	29.8
Pd	<20	
Pt	<20	
Sn	25.5	
Ti	<20	
V	15.6	
Y	<20	
Zn	16.5	15.8

参考文献:

- [1]汪明礼,冯悦. 氢氧化锂中钙、镁的原子吸收测定[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and spectral Analysis), 1985, 5(3): 59-61.
- [2]钟家跃,吴淑芳. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高纯碳酸锂中杂质元素[J]. 江西化工(Jiangxi Chemical Industry), 2004, (3): 154-155.
- [3]方奕文,郝志峰,宋一兵,等. ICP-AES法测定六氟磷酸锂中 21 种杂质元素[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2005, 25(2): 280-282.
- [4]刘英,臧慕文,童坚,等. ICP-AES法测定 LiCoO_2 中杂质成分的分析方法研究[J]. 稀有金属(Chinese Journal of Rare Metals), 2000, 24(2): 85-89.

Determination of twenty-one kinds of micro elements in lithium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

HOU Lie-qi*, WANG Shu-an, LI Jie, GUO Rong, FEI Hao

(National Key laboratory for Nuclear Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

Abstract: Twenty-one kinds of micro elements in metal lithium were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, including Al, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn, Ti, V, Y and Zn. The analytical lines were selected. The influence of flow capacity of carrier gas, concentration of nitric acid and matrix lithium on the determination was investigated. When Li and Na in the solution are present in not greater than 12 mg/mL and 22 $\mu\text{g/mL}$ respectively and Al, Fe, Cr, Ca, Ni, Mg and Pb in not greater than 10 $\mu\text{g/mL}$ respectively, the spectral interference on selected analytical lines is negligible. The matrix effect can be overcome by matrix matching and correction of background. The determination ranges of all the elements lie in 20-640 $\mu\text{g/g}$ at the concentration level of 10mg/mL Li. In the use of this method to determination of a metal lithium the recoveries of 95.8%-106.3% and the relative standard deviations of 1.5%-7.1% are obtained.

Key words: metal lithium; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; trace element