

ICP-AES法快速测定锂矿石中杂质含量

刘 容 刘自平 何燕明

四川启明星铝业有限责任公司 四川眉山 620010

摘要: 试样采用氢氟酸、盐酸、高氯酸溶解挥发硅, 在盐酸介质中, 用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 进行锂辉石、锂云母中氧化锂、氧化铁、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠、氧化锰杂质含量分析。

关键词: ICP-AES; 锂辉石; 锂云母; 杂质含量

Methods for chemical analysis of spodumene and lipopite: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Rong Liu, Ziping Liu, Yanming He

Sichuan Qiming Aluminum Co. LTD

Abstract: Hydrogen acid, hydrochloric acid, and perchloric acid were used to dissolve silicon in the sample. In the hydrochloric acid medium. ICP-AES was used to analyze the impurities content of lithium oxide, iron oxide, calcium oxide, magnesium oxide, clock oxide, sodium oxide, and manganese oxide in spodumene and lepidolite.

Keywords: ICP-AES; Spodumene; lithium mica; Impurity content

锂辉石、锂云母主要应用在电池、陶瓷、珠宝方面, 主要成分是氧化锂、氧化铝、二氧化硅, 还含有氧化钾、氧化钠、氧化锰、氧化钙等。现有标准方法或文献有原子吸收光谱或经典化学分析方法, 操作复杂, 分析时间长, 不能多元素同时测定, 工作效率低。采用ICP-AES法可以快速测定锂辉石、锂云母多成分含量, 实现一次性溶解试样后直接进样测定, 方法快速、准确。^[1]

1. 试验部分

1.1 仪器与试剂

2100DV电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国PerkimeElmer公司)

标准溶液: 均采用基准或高纯试剂配制贮存液或稀释液

锂标准溶液 (0.4 mg/ml);

钠标准溶液 (1.00 mg/ml);

钾标准溶液 (0.50 mg/ml);

铁标准溶液 (0.5 mg/ml);

钙标准溶液 (0.20 mg/ml);

镁标准溶液 (0.05 mg/ml);

锰标准溶液 mg/mL

氢氟酸 (ρ 1.14 g/mL);

盐酸 (ρ 1.18 g/cm³);

高氯酸 (ρ 1.67 g/cm³);

氩气 (>99.99%)。

1.2 仪器工作参数及分析线见表

等离子体气体流量: 15 升/分;

辅助气气体流量: 0.20 升/分

雾化器气体流量: 0.85 升/分;

等离子体功率: 1300 瓦;

观测距离: 15.0;

等离子体发射光谱仪读数延迟 30s

等离子体观测方向: 径向

元素	分析线/ nm	元素	分析线/ nm	元素	分析线/ nm	元素	分析线/ nm
Li	670.784	Na	589.592	K	766.490	Fe	238.204
Mg	280.271	Ca	317.933	Mn	259.372		

1.3 实验方法

称取0.1000g试样于100mL铂皿中或100ml聚四氟乙烯烧杯中, 少量水润湿, 加2mL高氯酸, 2mL浓盐酸,

15mL 氢氟酸，于电热板上低温加热，摇散试样，用少量水吹洗皿壁，蒸至高氯酸白烟冒尽，取下，冷却，加入 2.5ml 浓盐酸，加入约 40ml 去离子水，加热至盐类溶解完全，取下，冷至室温，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

将试液溶液引入等离子体炬焰中，在各元素选定波长处，检测各元素强度。^[2]

1.4 标准曲线制备

分别在 7 个 100ml 的容量瓶中各加入 2.5ml 盐酸，加入下表各元素浓度 (mg/ml) 标准溶液及体积 (mL)，每加完一种用少量水冲洗瓶壁，用水稀释至刻度混匀。

	标准溶液浓度 (mg/ml)	标准 1 (mL)	标准 2 (mL)	标准 3 (mL)	标准 4 (mL)	标准 5 (mL)	标准 6 (mL)	标准 7 (mL)
Li	0.4	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
Na	1.00	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
K	0.50	0.00	0.50	1.00	2.00	6.00	8.00	10.00
Fe	0.50	0.00	0.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
Ca	0.20	0.00	0.50	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
Mg	0.05	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
Mn	0.20	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

2. 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

美国 PE 公司的仪器不仅提供了各分析元素的谱线库、参考灵敏度、BEC、谱线强度、还提供了各分析线的干扰元素及干扰强度，对每个元素选择 2-3 条谱线进行试验，保留无干扰且信号强度合适的谱线作为分析谱线。等离子体观测方向为径向时，干扰小，信号稳定，选择径向方式测定。

2.2 样品处理

锂辉石、锂云母中含二氧化硅较高，溶解样品采取：氢氟酸+硫酸、盐酸+氢氟酸+高氯酸、硝酸+氢氟酸+高氯酸、氢氟酸+高氯酸，样品蒸至白烟冒尽都能溶解完全。实验选择盐酸+氢氟酸+高氯酸方式处理样品，样品加热溶解初期间歇摇动 2-3 次，再用水吹洗皿或杯壁，蒸至白烟冒尽。试验证明氢氟用量 10 ml 以上即可溶解完全，实验选用 15 mL 氢氟酸。^[3]

2.3 精密度试验

分别以锂辉石及锂云母两个样品做精密度试验，每个样品 7 平行，分析结果如下：

样品编号	成分	测定值 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
锂辉石	Li ₂ O	0.395, 0.377, 0.387, 0.387, 0.391, 0.390, 0.391	0.388	1.46
	Fe ₂ O ₃	0.614, 0.616, 0.614, 0.642, 0.632, 0.641, 0.632	0.628	1.97
	MnO	0.033, 0.032, 0.032, 0.032, 0.035, 0.034, 0.033	0.033	3.25
	K ₂ O	3.86, 3.97, 4.00, 3.95, 4.00, 4.12, 4.04	3.99	1.99
	Na ₂ O	4.17, 4.30, 4.23, 4.36, 4.39, 4.30, 4.29	4.29	1.69
	MgO	0.079, 0.085, 0.077, 0.082, 0.079, 0.080, 0.083	0.081	3.49
	CaO	0.291, 0.278, 0.281, 0.278, 0.285, 0.299, 0.284	0.285	2.65
锂云母	Li ₂ O	3.08, 3.09, 3.10, 3.19, 3.09, 3.11, 3.11	3.11	1.19
	Fe ₂ O ₃	0.686, 0.658, 0.665, 0.677, 0.693, 0.684, 0.677	0.677	1.83
	MnO	0.524, 0.514, 0.518, 0.538, 0.544, 0.542, 0.530	0.530	2.24
	K ₂ O	6.92, 6.70, 6.71, 6.59, 6.80, 6.68, 6.85	6.75	1.67
	Na ₂ O	1.33, 1.38, 1.32, 1.39, 1.33, 1.35, 1.35	1.35	1.91
	MgO	0.043, 0.040, 0.041, 0.043, 0.042, 0.042, 0.040	0.042	2.68
	CaO	0.106, 0.113, 0.095, 0.111, 0.115, 0.114, 0.105	0.110	3.87

2.4 加标回收试验

分别在 2.3 锂辉石及锂云母两个样品中加入各待测成分标准溶液，按实验方法及选定的检测条件进行加标回收试验，结果见下表：

成分	加入值 (mg)	回收值 (mg)	回收率 (%)	加入值 (mg)	回收值 (mg)	回收率 (%)
Li	0.40	0.412	103.0	0.80	0.786	98.2
Fe	1.00	0.998	99.8	2.00	1.99	99.5
Mn	0.10	0.098	98.0	0.20	0.194	97.0
K	1.50	1.52	101.0	2.00	2.04	102.0
Na	2.00	2.06	103.0	4.00	3.95	98.8
Mg	0.05	0.053	106.0	0.10	0.103	103.0
Ca	0.20	0.198	99.0	0.40	0.392	98.0

2.5 准确度试验

按实验方法分别测定锂辉石标准样品 GBW07733 和

GBW07735中的7种杂质成分含量,测定值与标准值结果一致。

成分	标样 GBW07733		标样 GBW07735	
	标准值 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	测定值 (%)
Li ₂ O	6.30	6.22	1.30	1.32
Fe ₂ O ₃	0.75	0.77	0.36	0.35
MnO	0.16	0.14	0.087	0.092
K ₂ O	0.17	0.15	2.38	2.34
Na ₂ O	1.15	1.20	3.81	3.75
MgO	0.060	0.055	0.048	0.054
CaO	0.14	0.16	0.27	0.28

3. 结束语

该实验选用2 mL高氯酸、2 mL浓盐酸、15 mL氢氟

酸溶解样品,采用PE公司的OPTIMA 2100DV进行测定,准确度和精密度均在允许范围之内,样品加标回收率在97.0% ~ 106.0%之间,相对标准偏差(n=7)均小于4%。用本法测定锂辉石标准样品中杂质的含量,测定值与标准值相符。

参考文献:

[1]YS/T 509.1-2008 锂辉石、锂云母精矿化学分析方法 氧化锂、氧化钠、氧化钾量的测定 火焰原子吸收光谱法.

[2]程林波.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝硅质耐火材料中杂质含量[J].四川有色金属,2020(02).

[3]何燕明.铝硼合金的分析:电感耦合等离子体发射光谱法测定元素含量[J].四川冶金,2009年第31卷第3期.