

ICP-OES 法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素

冯慧娟, 吕鑫磊

(山西省煤炭工业厅煤炭资源地质局, 山西 太原 030045)

摘要:为准确测定煤及粉煤灰中伴生锂元素,采用高温灰化、硝酸-氢氟酸-高氯酸三元体系消解,电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素。结果表明,通过对灰样分解方法、射频功率、观测高度、分析谱线和观测方式的优选,无需基体匹配,即可实现煤和粉煤灰中伴生锂元素的测定。该方法的煤及粉煤灰中锂的检出限分别为 0.01、0.03 $\mu\text{g/g}$,锂含量差异较大的 3 个煤样的加标回收率为 92.8%~96.0%。用与粉煤灰成分相似的土壤国家标准物质 GB W07405、GB W07406 验证方法,测定值在标准值不确定度范围内,精密度 RSD ($n=12$) 为 0.99%、0.73%。ICP-OES 法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素具有快速、简便和准确等特点,可实现锂元素的批量快速测定。

关键词:ICP-OES; 煤; 粉煤灰; 伴生锂元素

中图分类号:P618.71

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)06-0020-04

Determination of concomitant lithium element in coal and fly ash by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

FENG Huijuan, LYU Xinlei

(Geology Bureau of Coal Resources, Coal Industry Office of Shanxi Province, Taiyuan 030045, China)

Abstract: In order to determine concomitant Li content accurately in coal and fly ash, the coal and fly ash samples were ashed at high temperature first, then the products were dissolved by nitric acid-hydrofluoric acid-perchloric acid ternary system. At last, the inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was adopted to determine the Li content. The results showed that the Li content could be determined accurately without matrix matching by optimizing decomposition method, RF power, observation height, analytical line and spectral and observation mode. The detection limits of coal and fly ash were 0.01, 0.03 $\mu\text{g/g}$, the recovery rate of three coal samples whose Li content had a large difference ranged from 92.8% to 96.0%. The method was verified by soil national standard reference materials of GB W07405, GB W07406 which were similar to the ash. The results were in agreement with the certified value, and the relative standard deviation ($n=12$) was 0.99%, 0.73% respectively. The method had the advantages of rapidity, simplicity and accuracy.

Key words: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; coal; fly ash; concomitant lithium element

0 引 言

锂是最轻且比热最大的金属元素,具有极高的战略价值,在国防、冶金、绿色能源、新材料、医药、核聚变发电等方面均有重要的用途^[1],被誉为“金属味精”、“新能源金属”和“推动世界前进的金属”^[2]。目前可开采利用的锂矿资源主要有盐

湖卤水矿床、海水和伟晶岩矿床^[3]。近年来,山西宁武煤田平朔矿区和内蒙古准格尔煤田相继发现了煤中锂的超常富集和超大型伴生锂矿的存在。相关学者对煤中伴生锂元素的研究有了一些突破性进展。孙玉壮等^[4]研究确定了我国煤中锂的平均值为 28.94 mg/kg、综合利用指标为 120 mg/kg;刘帮军等^[5]研究发现宁武煤田平朔矿区的 9 号煤

收稿日期:2016-06-28;责任编辑:白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.004

作者简介:冯慧娟(1982—),女,山西临汾人,工程师,从事实验室质量管理工作。E-mail: 284410882@qq.com

引用格式:冯慧娟,吕鑫磊.ICP-OES 法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素[J].洁净煤技术,2016,22(6):20-23.

FENG Huijuan, LYU Xinlei. Determination of concomitant lithium element in coal and fly ash by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 20-23.

中锂的平均含量达到 152 mg/kg, 锂的富集主要与无机物有关; 李华等^[6]研究发现山西平朔矿区 4 号煤中锂的富集可能与矿区位于不畅通的海湾地带, 海水作用较小有关; 赵存良^[7]研究了准格尔煤田高铝煤中伴生锂、镓等元素的分布规律和富集机理, 重点剖析了锂的含量水平、赋存状态和富集模式。随着锂需求量的不断增加, 煤炭极有可能成为锂资源的重要来源。目前国内暂无煤及粉煤灰中伴生锂元素测定的国家标准, 制约了煤及粉煤灰中伴生锂资源的开发利用。锂的分析方法主要有重量法、分光光度法、离子色谱法、火焰原子吸收光谱法、火焰原子发射光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 等^[8-9]。重量法、分光光度法、离子色谱法、火焰原子吸收和发射光谱法等分析方法效率低、分析周期较长; ICP-MS 分析仪器价格昂贵、分析成本较高, 目前多应用于科学研究分析; ICP-OES 具有灵敏度高、精密度好、元素间干扰小、线性范围宽、可多元素同时测定和测定速度快等优点, 已被广泛应用于煤及粉煤灰中伴生元素的测定。谭雪英等^[10]将样品经盐酸、硝酸、氢氟酸溶解, 盐酸提取, 提取液直接上机测定煤及煤灰样品中 21 个主次微量元素, 结果满足煤分析要求; 渠丽珍^[11]采用 ICP-OES 法测定煤中钒、钍, 与化学方法相比, ICP-OES 法更准确、快速。刘华等^[12]采用氢氟酸-高氯酸体系溶解样品, ICP-OES 法测定煤中镓、钒、钍、磷, 实现了煤中镓、钒、钍、磷等元素的同时测定。吴峥等^[13]采用高温灼烧样品以去除有机质和碳类物质, 再用硝酸-氢氟酸-高氯酸体系溶矿, 稀王水浸提, ICP-OES 法测定了石煤中铝铜钴铁钾镁锰钠镍磷钒钨 13 种元素, 获得了准确的分析结果。王雪莹等^[14]将样品灰化、高氯酸、氢氟酸分解, 用于测定 Al、V、Cr、Cd、Pb 等 16 种元素; 样品灰化、NaOH 熔融, 用于测定 Si 和 P; 标准样品的测定结果与认定值相符。赵秀宏等^[15]采用 ICP-OES 同时测定煤灰中的主要成分或测定煤中微量元素, 指出 ICP-OES 方法具有检测周期短、精密度高、耗时短、药品试剂使用量少等优点, 可大幅提升煤炭检测速度。吕鑫磊^[16]将煤样高温灰化、盐酸-氢氟酸-高氯酸三元体系溶解、盐酸提取后, 使用 ICP-OES 同时测定了煤中镓钍钒磷铜钴镍钨钨 11 种微量元素, 与传统化学方法相比, 该方法快速准确, 提高了分析

效率。研究表明, 煤样或粉煤灰经高温灰化、硝酸-氢氟酸-高氯酸三元体系消解, 最大限度地减少了碱熔和传统酸溶方法引入的干扰。笔者通过对射频功率、观测高度、分析谱线和观测方式等仪器条件的优选, 制定了 ICP-OES 法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素的方法, 以实现煤及粉煤灰中伴生锂元素的批量快速测定。

1 试 验

1.1 仪器及工作参数

主要试验仪器有: ICP-OES Optima 7000DV 双向观测型全谱直读光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), CCD(固体检测器), 宝石十字交叉雾化器 SCOTTON 雾室, Winlab32 软件。仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operating conditions of instrument

| 参数 | 设定条件 |
|---------------------------------|-------|
| 射频发生器功率/W | 1 150 |
| 等离子体气体流速/(L·min ⁻¹) | 18 |
| 雾化器气体流速/(L·min ⁻¹) | 0.65 |
| 辅助器气体流速/(L·min ⁻¹) | 0.2 |
| 仪器观测方式 | 径向 |
| 观测高度/mm | 15 |
| 蠕动泵流速/(L·min ⁻¹) | 1.5 |
| 积分时间/s | 5 |
| 读数延迟时间/s | 10 |
| 冲洗时间/s | 20 |

1.2 标准溶液和主要试剂

锂标准储备溶液质量浓度为 100 μg/mL, 是中国计量科学研究院生产的 GB W(E) 080547 锂标准溶液。锂工作标准溶液 $\rho(\text{Li}) = 10 \mu\text{g}/\text{mL}$, 由锂标准储备溶液稀释得到, 稀释介质为水。

HNO₃、HF、HClO₄ 均为优级纯; 试验用水均为二次纯化水(电阻率 ≥ 18.2 MΩ·cm); 高纯氩气(质量分数 > 99.99%)。

1.3 试验步骤

1.3.1 样品灰化

将称有 0.500 0 g 煤样或 0.200 0 g 粉煤灰的灰皿置于室温状态的马弗炉中, 炉门半开, 30 min 内从室温升温至 500 °C, 保温 30 min 后, 升温至 (815 ± 10) °C, 灰化 2.5 h。

1.3.2 灰样分解

将灰样移入聚四氟乙烯坩埚中,加几滴水润湿,加入3 mL HNO₃和5 mL HF,置于可控温电加热板上,于110 ℃加热2 h;加入1 mL HClO₄,于130 ℃加热2 h;升温至200 ℃,待HClO₄白烟冒干,取下坩埚加入2 mL HNO₃溶解盐类,200 ℃蒸干;取下稍冷却后,加入1 mL HNO₃浸取盐类,移入50 mL容量瓶中,用二次纯化水稀释至刻度,摇匀、静置后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 灰样分解方法的选择

碱金属熔融法适用于不同种类样品的分解,但会引入大量碱金属离子对ICP光源激发产生影响,具有很大的基体效应。本方法采用HNO₃-HF去除灰样中大量硅,剩余HF被HClO₄消耗;由于分次加入HNO₃-HF、HClO₄,且消解时间较长,消解过程不易产生溅跳,灰样分解完全;无需进行基体匹配,可直接使用标准储备溶液配制标准曲线。

2.2 射频功率、观测高度的选择

仪器射频功率增大,谱线强度也会随之增强;但功率过大,背景强度变高,信噪比降低,元素的检出限增高。通过比较,选择射频功率为1150 W。

对于较易激发原子谱线的碱金属元素,观测高度通常选择在ICP通道较高的位置;参照钾钠的观测高度,选择观测高度为15 mm。

2.3 分析谱线、观测方式的选择

由于ICP光源激发能量很大,同一元素会产生多条特征谱线;分析谱线的选择要以谱线干扰小、背景低、信噪比大为原则。通过对样品溶液的光谱扫描,比较了仪器谱线库中推荐的4条谱线,最终选择谱线波长为670.78 nm,观测方式为径向。

2.4 标准曲线和方法检出限

在50 mL容量瓶中用10 μg/mL的锂工作标准溶液配制成0.0、0.2、0.4、1.0、2.0 μg/mL的标准系列溶液,介质为2%的硝酸,在仪器设定工作条件下,得到锂标准曲线的线性回归方程见公式(1),相关系数为0.9997。

$$I = 1448000 \times C + 1363.8 \quad (1)$$

式中, I 为锂的发射强度; C 为锂溶液质量浓度,μg/mL。

依照1.3试验步骤处理得到12份样品空白,计算得出该方法测定煤及粉煤灰中锂的检出限分别为

0.01、0.03 μg/g(检出限=3σV/(km),其中3σ为发射强度值的3倍标准偏差, V 为定容体积, k 为曲线斜率, m 为样品质量)。

发射强度测试结果见表2。

表2 发射强度测试结果

Table 2 Emission intensity results

| 序号 | 发射强度 | 序号 | 发射强度 |
|----|--------|----|--------|
| 1 | 6296.4 | 7 | 6137.7 |
| 2 | 6332.0 | 8 | 6298.9 |
| 3 | 6303.4 | 9 | 6224.5 |
| 4 | 6248.0 | 10 | 6233.3 |
| 5 | 6333.8 | 11 | 6241.7 |
| 6 | 6233.0 | 12 | 6293.4 |

2.5 方法精密度和准确度

依照1.3节试验步骤,对与粉煤灰成分相近的土壤国家一级标准物质GB W07405、GB W07406重复测定12次,锂分析结果见表3。由表3可知,锂的测定值均在标准值不确定度范围内,精密度分别为0.99%、0.73%。

表3 锂分析结果

Table 3 Li analysis results

| 测定标准 | 锂标准值/ (μg·g ⁻¹) | 锂测定值/ (μg·g ⁻¹) | 精密度 RSD/% |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|
| GB W07405 | 56±2 | 57.0 | 0.99 |
| GB W07406 | 36±1 | 36.5 | 0.73 |

2.6 加标回收率

选择锂含量差异较大的3个煤样,进行全程锂加标回收率试验,结果见表4。由表4可知,锂加标回收率为92.8%~96.0%,测定结果满意。

表4 锂加标回收结果

Table 4 Li recovery results

| 锂含量/ (μg·g ⁻¹) | 锂加标 量/μg | 加标测定值/ (μg·g ⁻¹) | 回收 率/% |
|-------------------------------|-------------|---------------------------------|-----------|
| 18.3 | 20 | 37.5 | 96.0 |
| 55.2 | 60 | 111.7 | 94.2 |
| 222.0 | 200 | 407.5 | 92.8 |

3 结 语

通过对灰样分解方法、射频功率、观测高度、分析谱线和观测方式的优选,无需基体匹配,即可实现

煤和粉煤灰中伴生锂元素的测定。ICP-OES 法的煤及粉煤灰中锂的检出限分别为 0.01、0.03 $\mu\text{g/g}$, 锂含量差异较大的 3 个煤样的加标回收率为 92.8%~96.0%。说明 ICP-OES 法测定煤及粉煤灰中伴生锂元素的方法具有准确度高、分析周期短、操作过程简单等特点,适用于大批量煤及粉煤灰样品中伴生锂元素的测定。另外,本试验制取的分析溶液在 ICP-OES 上可同时用于镓、钪、钒等多种伴生元素的测定^[16]。

参考文献 (References):

- [1] 孙建之. 锂的测定方法的进展 [J]. 理化检验 (化学分册), 2009, 45(10): 1240-1244.
Sun Jianzhi. Recent progress of determination of lithium [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009, 45(10): 1240-1244.
- [2] 秦身钧, 高康, 陆青锋, 等. 煤中锂的研究进展 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2015, 45(S1): 1-2.
Qin Shenjun, Gao Kang, Lu Qingfeng, et al. Research progress of lithium in coal [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2015, 45(S1): 1-2.
- [3] 杨晶晶, 秦身钧, 张健雅, 等. 锂提取方法研究进展与展望 [J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(6): 44-46.
Yang Jingjing, Qin Shenjun, Zhang Jianya, et al. Research and prospect on lithium extraction [J]. Industrial Minerals & Processing, 2012, 41(6): 44-46.
- [4] 孙玉壮, 赵存良, 李彦恒, 等. 煤中某些伴生金属元素的综合利用指标探讨 [J]. 煤炭学报, 2014, 39(4): 744-748.
Sun Yuzhuang, Zhao Cunliang, Li Yanheng, et al. Minimum mining grade of the selected trace elements in chinese coal [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(4): 744-748.
- [5] 刘帮军, 林明月. 宁武煤田平朔矿区 9 号煤中锂的富集机理 [J]. 地质与勘探, 2014, 50(6): 1070-1075.
Liu Bangjun, Lin Mingyue. Enrichment mechanism of lithium in coal seam No.9 of the Pingshuo mining district, Ningwu coalfield [J]. Geology and Exploration, 2014, 50(6): 1070-1075.
- [6] 李华, 许霞, 杨恺. 山西平朔矿区 4 号煤中锂、镓资源成矿地质特征研究 [J]. 中国煤炭地质, 2014, 26(12): 17-19.
Li Hua, Xu Xia, Yang Kai. Lithium and gallium resources metallogenic geological characteristics in coal No. 4, Pingshuo mining area, Shanxi [J]. Coal Geology of China, 2014, 26(12): 17-19.
- [7] 赵存良. 鄂尔多斯盆地与煤伴生多金属元素的分布规律和富集机理 [D]. 北京: 中国矿业大学 (北京), 2015.
- [8] 查美雄, 董静. 锂的分析现状 [J]. 理化检验 (化学分册), 2006, 42(9): 776-779.
Zha Meixiong, Dong Jing. Present status of analysis lithium [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2006, 42(9): 776-779.
- [9] 武宝利, 古晓娜, 战景明, 等. 锂及其化合物的测定方法研究进展 [J]. 广东化工, 2015, 42(5): 65-66, 73.
Wu Baoli, Gu Xiaona, Zhan Jingming, et al. Recent progress of determination of lithium and its compounds [J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(5): 65-66, 73.
- [10] 谭雪英, 张小毅, 赵威. 电感耦合等离子体发射光谱法测定煤及煤灰样品中 21 个主次微量元素 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(5): 375-378.
Tan Xueying, Zhang Xiaoyi, Zhao Wei. Determination of 21 major, minor and trace elements in coal and coal ash samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(5): 375-378.
- [11] 渠丽珍. ICP-AES 法测定煤中钒、钪 [J]. 煤化工, 2005, 33(4): 31-33.
Qu Lizhen. Method of determining thorium, vanadium in coal by ICP-AES [J]. Coal Chemical Industry, 2005, 33(4): 31-33.
- [12] 刘华, 李健, 杜东平, 等. ICP-OES 法测定煤中镓、钒、钪、磷 [J]. 煤质技术, 2010(1): 19-21.
Liu Hua, Li Jian, Du Dongping, et al. Discussion on determination of gallium, vanadium, thorium, phosphorus in coal with ICP-OES method [J]. Coal Quality Technology, 2010(1): 19-21.
- [13] 吴峥, 张飞鹤, 张艳. 电感耦合等离子体发射光谱法测定石煤中的 13 种元素 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 978-981.
Wu Zheng, Zhang Feige, Zhang Yan. Determination of 13 elements in stone-like coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 978-981.
- [14] 王雪莹, 刘合燕, 王娜. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定煤与焦炭中 18 种元素 [J]. 冶金分析, 2007, 27(7): 54-58.
Wang Xueying, Liu Heyan, Wang Na. Determination of eighteen elements in coal and coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(7): 54-58.
- [15] 赵秀宏, 洪伟, 张衡, 等. ICP-AES 方法检测我国煤中常量及微量元素的研究进展 [J]. 煤质技术, 2016(2): 21-24.
Zhao Xiuhong, Hong Wei, Zhang Heng, et al. Research development of main trace elements tests in chinese coal using ICP-AES method [J]. Coal Quality Technology, 2016(2): 21-24.
- [16] 吕鑫磊. ICP-OES 法同时测定煤中 11 种微量元素 [J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5): 107-109, 122.
Lyu Xinlei. Simultaneous determination of 11 trace elements in coal by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(5): 107-109, 122.