

基于 DOE 实验设计的卤水中锂分析方法优化

李玲^{1,2,3}, 乃学瑛^{1,2*}, 柴小丽^{1,2,3}, 刘鑫^{1,2}, 高丹丹^{1,2}, 董亚萍^{1,2}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 柴达木盆地西部地区的南翼山油田卤水锂资源丰富, 共存元素复杂, 传统的火焰原子吸收光谱法在测定该体系中锂含量时, 基体干扰严重。而且油田卤水在各蒸发浓缩阶段的离子浓度变化幅度较大, 一般的基体匹配法繁琐不便。研究采用 Design of Experiments(DOE) 实验设计, 通过干扰元素的显著性分析、消电离剂的选择及干扰模型的建立, 对传统的火焰原子吸收测定锂的分析方法进行了优化。运用部分因子实验设计研究了南翼山油田卤水中钙、锶、钾、钠、镁、铵、硼等主要共存离子及离子间交互作用对锂分析的影响规律, 考察了各干扰元素的显著性程度。研究表明, 钙、锶、镁、钠以及钙*硼在锂测定分析过程中存在显著干扰, 其显著性从大到小排序为钙>锶>镁>钙*硼>钠。针对钙、锶、镁、钙*硼干扰, 可加入消电离剂进行沉淀消除, 通过比较分析, 草酸钾作为消电离剂加入的除干扰效果最佳, 锂测定相对误差从-20.75%降低至-12.15%; 对于样品中的钠干扰, 运用响应曲面实验设计, 拟合方程建立干扰模型, 通过方差分析及拟合度分析, 回归方程各项 p 值均为 0.000, 方程的 R -sq, R -sq(调整)与 R -sq(预测)分别为 99.96%, 99.96%以及 99.95%, 表明所建立的模型及方程各项显著, 且回归方程拟合度较好。实验以各蒸发浓缩阶段的南翼山实际卤水与西藏龙木错实际卤水为样品, 对消电离剂和干扰模型进行实验验证。结果显示, 加入草酸钾消电离剂后, 锂加标回收率在 89.30%~98.60%之间; 使用钠干扰模型校正后, 锂加标回收率可提升至 98.88%~101.40%, 表明锂测定的准确度得到大幅提高。该方法不仅适用于南翼山油田卤水分离的整个过程, 也同样适用于其他盐湖卤水, 可以为盐湖企业锂元素的准确测定提供技术支持。

关键词 火焰原子吸收光谱法; DOE 实验设计; 油田卤水; 锂; 测定

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2617-05

引言

柴达木盆地西部南翼山地区的油田水矿化度高, 锂资源丰富, 具有极大的经济开发价值, 而锂元素的准确测定是锂资源开采工作的前提。国内外微量锂的测定方法包括原子发射光谱法^[1]、原子吸收光谱法^[2-3]、离子色谱法^[4]、质谱法^[5]、毛细管电泳法^[6]、流动注射点位法^[7]和 X 射线荧光光谱法^[8]等。一般的中小企业出于成本考虑, 更优于选择经典的火焰原子吸收光谱法, 该方法简便快捷、选择性高、灵敏度高, 但同时基体干扰也较为严重。

南翼山油田卤水共存元素多且各浓缩分离阶段的离子浓度变化复杂, 传统的火焰原子吸收光谱法在测定体系中锂含

量时, 基体干扰严重, 使用基体匹配法, 操作又繁琐复杂。前人的工作多着重于单因素对锂含量分析的影响^[9], 而有关多因素及其交互作用对锂测定影响的研究报道较少。鉴于复杂油田卤水体系中锂含量准确测定的难度较大, 本文基于 DOE 实验设计, 对南翼山油田卤水中主要共存元素及其元素间交互作用对锂测定的显著性进行分析, 并通过消电离剂和干扰模型, 对火焰原子吸收测定锂的方法进行优化。

1 实验部分

1.1 试剂及溶液

Li₂CO₃ 光谱纯试剂(天津市光复精细化工研究所); KCl, NH₄Cl, H₃BO₃, CaCl₂·2H₂O, SrCl₂·6H₂O, NaCl,

收稿日期: 2019-07-15, 修订日期: 2019-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1607103), 青海省重大科技专项(2019-GX-A7)资助

作者简介: 李玲, 女, 1995年生, 中国科学院青海盐湖研究所硕士研究生 e-mail: 786911240@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: naixy@isl.ac.cn

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为市售普通分析纯试剂; 1 : 1 盐酸(分析纯)。

模拟卤水: 根据南翼山油田水组成(见表 1), 按比例稀释 100 倍配制备用。

表 1 南翼山油田水主要成分

Table 1 The main compositions of the oil-field produced brine from Nanyi Mountain

密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Li^+ /%	Ca^{2+} /%	Sr^{2+} /%	K^+ /%	Na^+ /%	Mg^{2+} /%	NH_4^+ /%	B /%
1.179 4	0.017	1.370	0.083	0.470	7.100	0.100	0.100	0.200

锂标准系列: 称取干燥 Li_2CO_3 1.330 7 g, 逐滴加入 6 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ HCl, 充分溶解, 煮沸; 冷却后定容 250 mL, 配制成为 1 g $\cdot \text{L}^{-1}$; 进一步稀释使锂标准储备液最终浓度 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 备用。取四组 50 mL 容量瓶, 均分别移取 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的锂标准溶液 0, 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 mL, 其中一组不加消电离溶液, 定容为锂标准系列(1), 另外三组分别加入磷酸钠(20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ PO_4^{3-})、草酸钠(20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、草酸钾(20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)溶液 5 mL, 定容为锂标准系列(2), (3)和(4)。

1.2 仪器及条件

GBC-908 型原子吸收分光光度计(澳大利亚 GBC 科学仪器公司); 锂灯电流 5.0 mA; 波长 670.8 nm; 狭缝 0.5 nm; 空气速率 10.1 L $\cdot \text{min}^{-1}$; 乙炔速率 1.71 L $\cdot \text{min}^{-1}$; 测量高度 3 mm。

1.3 方法

1.3.1 干扰元素 DOE 实验设计

借助软件 Minitab17 进行 DOE 实验设计, 部分因子实验设计分辨度为 IV 级, 仿行、中心点均设置为 2。七种元素的高、低水平及中心点均设置为 200, 0 和 100 mg $\cdot \text{L}^{-1}$, 标记为 +1, -1 和 0, 实验中 Li^+ 的加入量均为 2 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ 。实验

设计如表 2 所示, 使用锂标准系列(1)测定锂含量。

响应曲面中心复合实验设计仿行、 α 均设置为 2, 中心点为 4。钠浓度的一2, -1, 0, 1 和 2 水平分别为 0, 300, 600, 900 和 1 200 mg $\cdot \text{L}^{-1}$, 锂浓度的一2, -1, 0, 1 和 2 水平分别为 0, 1, 2, 3 和 4 mg $\cdot \text{L}^{-1}$ 。实验设计如表 4 所示, 使用锂标准系列(4)测定锂含量。

1.3.2 消电离剂实验

取四组 50 mL 容量瓶, 均加入模拟卤水 2 mL 以及 20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的锂标准溶液 5.0 mL, 其中一组定容得样品 A; 另外三组再分别加入磷酸钠(20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ PO_4^{3-})、草酸钠、草酸钾(20 g $\cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)溶液 5 mL, 定容得样品 B, C 和 D。分别使用锂标准系列(1), (2), (3)和(4)测定样品 A, B, C 和 D 中的锂含量, 计算相对误差。实验安排如表 3 所示。

2 结果与讨论

2.1 部分因子实验

根据油田卤水主要组成, 需要考察钙、锶、钾、钠、镁、铵、硼对锂测定的影响。研究中采用部分因子实验设计进行显著性检验, 筛选主要干扰元素。实验设计及结果见表 2。

表 2 部分因子实验设计及结果

Table 2 The results of the fractional factorial experiment

运行序	中心点	Ca^{2+}	Sr^{2+}	K^+	Na^+	Mg^{2+}	NH_4^+	B	Li 测定值 1 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Li 测定值 2 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	1.617	1.515
2	1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	1.889	1.803
3	1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	1.811	1.831
4	1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	1.544	1.521
5	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1.925	1.947
6	1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	1.661	1.530
7	1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	1.778	1.707
8	1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	1.718	1.630
9	1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	1.601	1.612
10	1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	1.778	1.699
11	1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	1.727	1.718
12	1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	1.895	1.796
13	1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	1.732	1.700
14	0	0	0	0	0	0	0	0	1.754	1.700
15	1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	1.848	1.768
16	1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	1.648	1.627
17	1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	1.775	1.551

根据表 2 实验结果计算 t 值做 Pareto 图, 对各因子独立及交互影响的程度进行排序, 如图 1 所示。图中的竖虚线为 95% 置信度水平下 t 值检验的显著性判断参考线, 矩形条为各因子的效应绝对值。若矩形条超出判断参考线, 表明因子对测定结果的影响显著, 且超出部分越多, 表示其显著性越强。由此从图可对锂分析过程中的干扰元素的显著性从大到小排序为钙>锶>镁>钙*硼>钠。因此, 降低锂分析的相对误差, 需要消除钙、锶、镁、钠这些主要干扰元素影响。

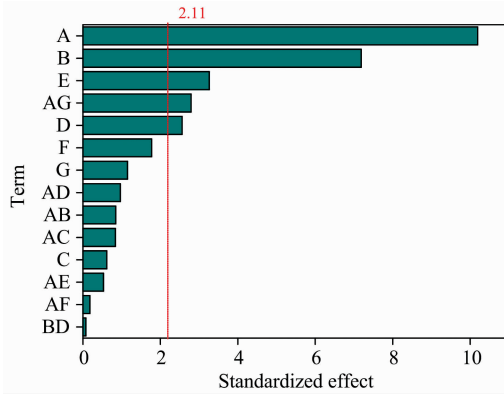


图 1 标准化效应的帕累托图

A: 钙; B: 锶; C: 钾; D: 钠; E: 镁; F: 铵; G: 硼

Fig. 1 Pareto chart for the standardized effects and related interactions

A: Ca^{2+} ; B: Sr^{2+} ; C: K^+ ;
D: Na^+ ; E: Mg^{2+} ; F: NH_4^+ ; G: B

2.2 消电离剂的选择

采用火焰原子吸收光谱法测锂时, 在一定的火焰温度和观察高度下, 碱金属和碱土金属的原子化效率相似, 且钙、锶、镁第一电离能均大于锂, 很容易在原子化过程中夺去锂的电子, 降低锂原子化效率。一般消除电离干扰可以选择合适的消电离剂使干扰离子沉淀, 采用磷酸钠、草酸钾、草酸钠作为消电离剂进行对比实验, 考察除干扰效果, 结果见表 3。

表 3 消电离剂对锂测定的影响

Table 3 The effects of deionizer on lithium determination

样品编号	样品	Li 加入值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Li 测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Li 平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%
A	模拟卤水+锂	2	1.593	1.585	-20.75
			1.577		
			1.585		
			1.684		
B	模拟卤水+锂+磷酸钠	2	1.676	1.680	-16.00
			1.679		
			1.729		
			1.729		
C	模拟卤水+锂+草酸钠	2	1.723	1.727	-13.65
			1.729		
			1.729		
			1.723		
D	模拟卤水+锂+草酸钾	2	1.770	1.757	-12.15
			1.750		
			1.750		
			1.750		

从表 3 可知, 三种消电离剂均能不同程度地降低干扰, 提高锂分析准确度, 从相对误差可对其效果排序为草酸钾>

草酸钠>磷酸钠。比较三种消电离剂, 当磷酸钠作为沉淀剂时, 磷酸锂易与钙、锶、镁磷酸盐发生共沉淀, 导致所测锂含量偏低; 而草酸锂为可溶盐, 且在 pH 3~14 范围内, 钙、锶、镁草酸盐的溶解度变化不大, 说明草酸盐作为消电离剂的适用范围更广。由上述部分因子实验结果可知钾对锂的干扰小于钠, 为避免于样品中引入额外显著干扰元素, 综合考虑, 草酸钾为最佳消电离剂, 可以消除样品中钙、锶、镁元素的干扰。

2.3 干扰模型的确定

钠干扰不能通过沉淀分离除去, 可通过多水平实验建立干扰模型, 消除钠对锂分析的影响。并且, 由于原子吸收在随着原子浓度升高的过程中会出现吸收值衰减现象, 即锂浓度也会对锂分析结果存在影响, 因此需考察样品中钠、锂浓度对锂分析误差的影响。按照响应曲面中心复合实验设计进行锂含量测定, 实验结果见表 4。

表 4 响应曲面实验设计及结果

Table 4 The results of the response surface experiment

运行序	点类型	Li^+	Na^+	Li 测定值 1 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Li 测定值 2 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	1	-1	-1	0.964	0.969
2	1	1	-1	2.827	2.871
3	1	-1	1	0.905	0.918
4	1	1	1	2.648	2.736
5	-1	-2	0	0.000	0.000
6	-1	2	0	3.581	3.758
7	-1	0	-2	1.907	1.984
8	-1	0	2	1.688	1.779
9	0	0	0	1.804	1.876
10	0	0	0	1.789	1.836

通过方差分析, 考察因子钠、锂的 p 值均为 0.00, 表明两者对测定结果均有显著影响, 需通过干扰模型消除其干扰。为了计算方便, 以锂的加入浓度 $[\text{Li}^+]$ 作为响应值, 对锂的测定值 $[\text{Li}^+]^*$ 、钠浓度 $[\text{Na}^+]$ 和响应值之间的关系进行建模, 通过各拟合项的 p 值筛选各项式, 简化方程可得回归模型, 见式(1)

$$[\text{Li}^+] = 1.0252[\text{Li}^+]^* + 0.000104[\text{Na}^+][\text{Li}^+]^* \quad (1)$$

对回归模型以及式(1)各项 $[\text{Li}^+]^*$ 和 $[\text{Na}^+][\text{Li}^+]^*$ 进行方差分析, p 值均为 0.000, 拟合方程的 R-sq, R-sq(调整)与 R-sq(预测)分别为 99.96%, 99.96% 以及 99.95%, 表明模型及方程各项显著, 且回归方程拟合度较好。

为验证该干扰模型的有效性, 以南翼山不同蒸发浓缩阶段的实际卤水(卤水 1—卤水 5)以及西藏龙木错实际卤水(卤水 6)为考察对象, 加入草酸钾消电离剂, 采用锂标准系列(4)测锂, 进行实验验证。根据表 5, 加入草酸钾消电离剂后, 锂加标回收率在 89.30%~98.60% 之间; 使用钠干扰模型进行校正后, 锂加标回收率提升至 98.88%~101.40%。实验结果表明, 通过草酸钾对电离干扰的消除及拟合方程的校正, 锂测定结果的准确度得到明显提高。所优化的方法不仅适用于南翼山油田卤水分离的整个过程, 同样也适用于其他

表 5 优化方法验证结果

Table 5 The Experimental results of the Optimized Method

样品	稀释 倍数	Li 测定平均值 /(mg · L ⁻¹)	加标量 /(mg · L ⁻¹)	平均加标值 1 /(mg · L ⁻¹)	平均加标 回收率 1/%	Li 修正平均值 /(mg · L ⁻¹)	平均加标值 2 /(mg · L ⁻¹)	平均加标 回收率 2/%
卤水 1	50	2.010	1	2.903	89.30	2.236	3.238	100.20
卤水 2	500	1.589	1	2.556	96.70	1.645	2.645	100.00
卤水 3	500	2.741	1	3.727	98.60	2.819	3.833	101.40
卤水 4	1 000	2.035	1	3.011	97.60	2.087	3.088	100.10
卤水 5	1 000	2.520	1	3.492	97.20	2.584	3.581	99.70
卤水 6	250	3.342	1	4.301	95.84	3.448	4.437	98.88

盐湖卤水。

3 结 论

火焰原子吸收光谱法测定卤水中锂含量时, 钙、锶、镁、

钠、钙 * 硼在分析过程中具有显著影响, 其显著程度为钙 > 锶 > 镁 > 钙 * 硼 > 钠。其中钙、锶、镁、钙 * 硼干扰可通过草酸钾消电离剂进行有效消除。钠可通过建立干扰模型, 拟合其影响关系, 消除干扰。优化后的火焰原子吸收光谱法简便快捷, 适用范围广, 准确度高。

References

- [1] LIU Feng-kui, ZU Wen-chuan, ZHOU Xiao-ping, et al(刘丰奎, 祖文川, 周晓萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(4): 1252.
- [2] Zhu Chengcai, Dong Yaping, Yun Zeng, et al. Hydrometallurgy, 2014, (149): 143.
- [3] DENG Xiang(邓 翔). China Measurement & Test(中国测试), 2013, 39(5): 46.
- [4] Mishra V G, Das M K, Raut V V, et al. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 300(1): 125.
- [5] Choi M S, Shin H S, Kil Y W. Microchemical Journal, 2010, (95): 274.
- [6] Opekar F, Tuma P. Journal of Separation Science, 2014, 40(15): 3138.
- [7] Coldur F, Andac M. Electroanalysis, 2013, 25(3): 732.
- [8] Zawisza B, Sitko R. Applied Spectroscopy, 2011, 65(10): 1218.
- [9] YUAN Hong-zhan, ZHU Yun-jun, WU Li-ping, et al(袁红战, 祝云军, 武丽平, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2011, 30(1): 87.

Optimization of Determination Method of Lithium in Oil-Field Water Based on DOE

LI Ling^{1, 2, 3}, NAI Xue-ying^{1, 2*}, CHAI Xiao-li^{1, 2, 3}, LIU Xin^{1, 2}, GAO Dan-dan^{1, 2}, DONG Ya-ping^{1, 2}

1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining 810008, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The oil-field water in Nanyi Mountain, located in the west of Qaidam Basin of Qinghai-Tibet Plateau, is rich in lithium, calcium and other components. Thus, it was difficult to determine the exact content of lithium due to the matrix interference problems using traditional flame atomic absorption spectrometry, especially in the process of different evaporation stages. Though the general matrix matching method can resolve this issue, it was tedious and time-consuming. In this work, DOE was applied to study the influences of main coexisting ions, and the flame atomic absorption spectrometry was optimized based on the analysis of main coexisting elements, releasing agent selection as well as the establishment of the interference model. The results indicated that Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and Ca²⁺ * B had the significant interferences on lithium determination, and the sequencing was Ca²⁺ > Sr²⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ * B > Na⁺. The comparative study suggested that potassium oxalate showed excellent performances as the releasing agent to eliminate the influences of Ca²⁺, Sr²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and Ca²⁺ * B. And The relative error of lithium determination was reduced from -20.75% to -12.15% Meanwhile, results showed the response surface experimen-

tal design was beneficial to eliminate the influences of Na^+ , which was proved by the variance analysis and fitting degree analysis. In order to verify the conclusion further, different kinds of oil-field water were used. The results manifested the standard recovery of lithium was 89.30%~98.60% after adding potassium oxalate as the releasing agent, and the standard recovery increased to 98.88%~101.40% after the correction using the sodium interference model. All of the data indicated that the accuracy of lithium determination was improved greatly. The optimized method was not only applicable to the whole separation process of the oil-field water in Nanyi Mountain, but also applicable to other brines. And it proposed a guideline for the accurate determination of lithium for enterprises.

Keywords Flame atomic absorption spectrometry; DOE experimental design; Oil-field produced brine; Lithium; Determination

(Received Jul. 15, 2019; accepted Nov. 28, 2019)

* Corresponding author