

电感耦合等离子体光谱法研究测定地热水中锂

张辰凌, 贾娜*, 刘佳, 刘冰冰, 韩梅

中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 自然资源部地下水科学与工程重点实验室, 河北石家庄 050061

摘要 锂是一种重要的金属材料, 广泛应用于核工业、光电等行业, 在经济建设中占据重要地位。地热资源是指能被人类利用的地球内部的地热能、地热流体及其矿物组分。地热水中矿物质种类丰富, 我国液体锂矿储量可观。开发一种快速准确的分析测试方法, 对锂矿的勘测、开发、利用具有重要的意义。电感耦合等离子体光谱法测定地热水中锂时, 样品基体不会产生显著的谱线干扰, 但会带来严重的基体效应。地热水中高浓度的钠、钾、钙、镁等易电离元素对锂的检测有很强的增敏作用, 且四种元素在不同观测方式下增敏程度各异, 轴向观测受基体干扰程度比径向更大。而且基体增敏作用不是四种离子的简单加和。实验还发现, 样品基体对锂的干扰程度受雾化气流速影响很大。在较低流速下, 径向观测和轴向观测下锂的回收率均随着雾化气流速的增大而减小。在中高流速下, 随着雾化气流速的增大而增大。当地热水基体元素组成相差很多时, 很难通过调整雾化气流速控制锂的测试准确度, 不适合批量样品分析。为简便有效减小基体干扰, 采用部分基体匹配法对地热水样品进行分析测试。在标准溶液和实际样品中加入一定量氯化钠溶液, 可有效降低地热水基体干扰。该方法检出限与无基体标准曲线法对比, 检出限并无显著增大。该方法检出限是 $0.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (轴向) 和 $0.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (径向), 无基体标准曲线法检出限是 $0.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (轴向) 和 $0.39 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (径向)。通过加标回收率试验和稀释法试验验证方法准确性。三个不同基体的地热水样品加标回收率在 $96.5\% \sim 105.6\%$ 之间, 相对标准偏差 (RSD) $< 2\%$ 。结果与电感耦合等离子体质谱法相吻合。稀释法验证试验中, 稀释样测试浓度与原样测试结果一致 ($\pm 2.0\%$)。改进的基体匹配法可有效降低易电离元素带来的基体干扰。本方法简便、快速、高效, 满足大批量地热水中锂的分析测试要求。

关键词 地热水; 锂; 电感耦合等离子体光谱法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3876-05

引言

地热水是由地质作用形成, 储藏于地球内部的地下水, 可以作为热源、水源和矿物资源加以利用^[1-3]。地热水矿物质种类丰富, 钠、钾、钙、镁等无机盐组分含量高。锂是最轻的金属元素, 在地壳中的含量约为 0.0065% , 广泛应用于核工业、光电等行业^[4-6], 在经济建设中占重要的战略地位。我国液体锂矿资源丰富^[7-10], 多地地下水及盐湖锂储量可观。开发一种快速准确的分析测试方法, 对锂矿的勘测、开发、利用具有重要的意义。

电感耦合等离子体光谱法 (ICP-OES) 具有灵敏度高、线性范围宽、多元素同时测定等优点, 广泛应用于地质、环境和生物等领域中锂元素的分析。然而, 由于地热水中含有较

高浓度的钠、钾、钙、镁等易电离元素, 等离子炬中的离子和电子过于丰富, 严重的基体效应会带来测试误差^[11]。虽然标准加入法、基体匹配法可降低这些干扰, 但是方法操作繁琐, 不适用于大批量样品分析。

目前多数的等离子体光谱仪都能提供轴向、径向两种观测方式。一般来说轴向观测灵敏度高, 干扰严重; 径向观测灵敏度低, 干扰少。本实验探讨两种观测方式下地热水基体对锂的测试影响。采用改进的部分基体匹配法, 对地热水样品进行分析测试。方法快速、准确, 适用于不同基体类型的地热水中锂的分析测试。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

收稿日期: 2020-11-13, 修订日期: 2021-02-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1803002) 和中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费项目 (sk202004) 资助

作者简介: 张辰凌, 1986年生, 中国地质科学院水文地质环境地质研究所工程师 e-mail: zhangchenling2011@126.com

* 通讯作者 e-mail: jiana1209@126.com

电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima8000, 美国 PerkinElmer 公司), 电感耦合等离子体质谱仪 (820-MS, 美国 Varian 公司)。锂标准储备液 ($1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 中国计量科学研究院); 实验用药品 NaCl、KCl、无水 CaCl_2 、无水 MgCl_2 、硝酸均为优级纯 (国药集团化学试剂有限公司); 实验用水为去离子水。地热水为基体组成不同的三种地热水 (检测方法为电感耦合等离子体光谱法), 见表 1。

表 1 地热水组分表

Table 1 Composition of geothermal water samples

浓度	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$\text{Na}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	516.4	968.0	1 778
$\text{K}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	19.06	53.37	124.65
$\text{Ca}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	84.30	643.9	558.4
$\text{Mg}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	24.17	24.44	46.03

1.2 方法

仪器条件, 波长 $670.780\ \text{nm}$, 功率 $1\ 300\ \text{W}$, 冷却气 $12.0\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气 $0.20\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化气 $0.70\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。锂标准溶液及样品 (包括加标回收率试验和稀释法试验中各组样品) 中再加入 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}^+$, 采用标准曲线法计算。

2 结果与讨论

2.1 钠、钾、钙、镁的影响

锂在波长 $670.780\ \text{nm}$ 处信噪比高, 且钠、钾、钙、镁在该波长附近几乎无谱线重叠, 光谱干扰小。但是地热水中无机盐含量高, 样品组成与标准溶液存在差异, 导致进样量、雾化效率、激发态原子或离子数量不同, 从而造成分析误差。图 1 为水中 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{K}^+$, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 分别对 $1.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 锂的影响结果。由图可见, 径向观测受共存离子影响小, 回收率在 $97.1\% \sim 115.0\%$ 之间, 钙的增敏作用略大于其他三种元素。轴向观测方式下, 四种离子对锂有大幅度的增敏作用。其中, 钠增幅最大, 可达到 310% , 钾为 270% , 钙镁大致 220% 。此外, 对比单离子基体与四种离子

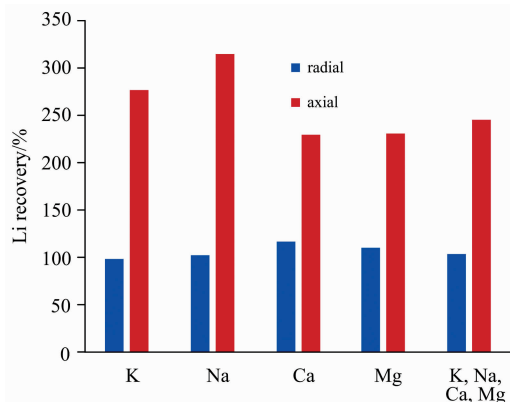


图 1 共存离子的影响

Fig. 1 Effects of co-existing ions on lithium determination

共存基体对锂的测试干扰。径向观测中, 钾钠钙镁共存条件下锂的强度小于单钙离子下的增敏作用; 轴向观测中, 四种离子条件下锂的强度小于单钠离子下的增强作用。因而, 钾钠钙镁对锂的增敏作用不是简单加和。

2.2 仪器参数优化

实验发现, 射频功率与观测高度对增敏作用影响不大, 而雾化气流速有很大影响。图 2 为 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 四种离子共存条件下 (浓度均为 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 雾化气流速的影响。如图 2 所示, 较低流速下, 响应强度随雾化气流速增大而减小; 中高流速下, 锂的信号强度随雾化气流速的增大而增大。轴向观测方式, 当雾化气流速为 $0.80\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 锂的回收率达到 300% 。

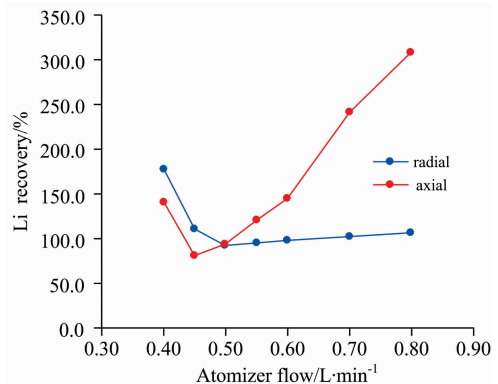


图 2 雾化气流量的影响

Fig. 2 Influence of atomizer flow

在钠钾钙镁含量 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 轴向观测和径向观测的最佳流速分别为 0.50 和 $0.55\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。但是由于这四种元素对锂的增敏程度各异, 且这种增敏强度不是离子强度的简单加和, 在大批量地热水测试中, 基体组成相差很多, 很难通过调整雾化气流速得到满意的强度。此外, 地热水样品无机盐含量高, 雾化气流速过低会导致雾化效果差, 测试稳定性和准确度降低。因此, 需要探索其他方法减小基体干扰。

2.3 部分基体匹配法

由于地热水中含量最多的组分是氯化钠, 在标准系列及待测样品中加入氯化钠, 探索部分基体匹配法对锂的测定的影响。配置 4 组 $1.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Li}^+$ 模拟样品 (均含四种基体离子, 离子浓度均为 $0, 100, 200, 500, 1\ 000, 1\ 500$ 和 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 分别加入一定量 Na^+ , 浓度分别为 $500, 2\ 000, 4\ 000$ 和 $6\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 3 和图 4 分别是径向观测和轴向观测条件下 Na^+ 加入量对锂的测定影响。从图 3 可以看出, 径向观测方式下, 加入 $500\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}^+$, 锂的测试回收率在 $95\% \sim 105\%$ 之间, 即可满足地热水中钠、钾、钙、镁含量在 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之内的锂的测试要求。

由图 4 可以看出, 在模拟地热水基体中加入 $500\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}^+$, 轴向观测方式下锂的 ICP-OES 回收率较不加 Na^+ 有很大改善。在钠、钾、钙、镁含量都为 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 回收率由 300% 降至 130% 。而在标准系列及样品基体中加入 $2\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{Na}^+$, 回收率稳定保持在 $95\% \sim 105\%$ 之

间,可以很好的消除干扰,满足 ICP-OES 轴向观测锂的测试要求。因此,在实际测试中,样品中加入 NaCl 溶液使得 Na⁺ 浓度为 2 000 mg · L⁻¹,采用轴向和径向两种观测方式进行测定均可得到满意的结果。

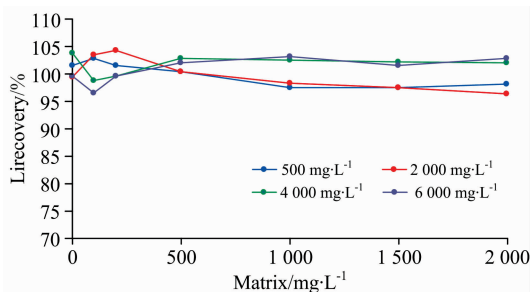


图 3 径向观测下 Na⁺ 加入量的影响

Fig. 3 Influence of Na⁺ addition on radial determination

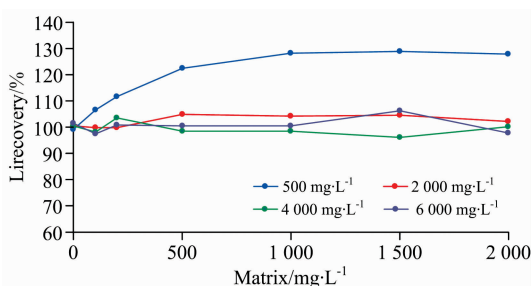


图 4 轴向观测下 Na⁺ 加入量的影响

Fig. 4 Influence of Na⁺ addition on axial determination

2.4 方法检出限

按照 1.2 节中样品分析流程,连续测定空白溶液 12 次,以 3 倍标准偏差作为仪器检出限,以 10 倍标准偏差作为测定下限。表 2 为部分基体匹配法与传统无基体匹配法进行对比,部分基体匹配法检出限及测定下限并无显著增大。

表 2 检出限

Table 2 Determination limits

观测方式	部分基体匹配		无基体匹配	
	仪器检出限/ (μg · L ⁻¹)	测定下限/ (μg · L ⁻¹)	仪器检出限/ (μg · L ⁻¹)	测定下限/ (μg · L ⁻¹)
轴向	0.20	0.68	0.11	0.38
径向	0.41	1.36	0.39	1.30

2.5 稀释法验证试验

根据美国环境保护署 EPA200.7^[12]方法中对干扰的判定,对比样品稀释前后测定结果,验证样品基体的干扰影响,进而判断本方法对不同基体的稳定性。表 3 为实际样品原样及稀释 1 倍后实验结果。可以看出,两种观测方式锂的测试结果相一致,RSD 在 0.14%~1.63%之间。稀释试验系数为 98.6%~102.0%,原样和稀释样拟合良好,完全满足 ±10% 的要求。

2.6 样品加标回收率

从表 4 可以看出,ICP-OES 两种观测方式锂的测试结果拟合良好,加标回收率在 96.5%~105.6%,RSD 在 0.14%~1.63%之间。

表 3 稀释验证试验

Table 3 Dilution test

样品	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	轴向/ (mg · L ⁻¹)	径向/ (mg · L ⁻¹)	轴向/ (mg · L ⁻¹)	径向/ (mg · L ⁻¹)	轴向/ (mg · L ⁻¹)	径向/ (mg · L ⁻¹)
原样浓度	0.412	0.411	1.995	1.999	1.071	1.096
稀释 1 倍样品浓度	0.204	0.204	1.012	0.987	0.542	0.537
稀释试验系数	101.0	100.7	98.6	101.3	98.8	102.0

注:稀释试验系数=A/(C×B)×100%,其中,A为样品测定结果,B为稀释样品测定结果,C为稀释倍数。

表 4 样品加标回收率试验

Table 4 Analyte addition test of real samples

序号	测试方法	本底值/(mg · L ⁻¹)	加标量/(mg · L ⁻¹)	检测量/(mg · L ⁻¹)	回收率/%
1 [#]	ICP-OES 轴向	0.412±0.005		0.928±0.007	103.2
	ICP-OES 径向	0.411±0.004	0.500	0.939±0.021	105.6
	ICP-MS	0.397±0.005		0.895±0.014	99.6
2 [#]	ICP-OES 轴向	1.995±0.013		3.950±0.004	97.8
	ICP-OES 径向	1.999±0.010	2.000	3.929±0.053	96.5
	ICP-MS	1.896±0.018		3.910±0.048	100.7
3 [#]	ICP-OES 轴向	1.071±0.004		2.041±0.014	97.0
	ICP-OES 径向	1.096±0.011	1.000	2.063±0.013	96.7
	ICP-MS	1.035±0.012		2.018±0.020	98.3

3 结 论

(1)地热水基体对 ICP-OES 测定锂有强干扰,轴向观测受干扰程度比径向观测大。水中钠钾钙镁对锂有强增敏作用,但增敏作用强度不叠加。

(2)增敏作用受雾化气流速影响大。在较低流速下,锂的回收率均随着雾化气流速的增大而减小。在中高流速下,随着雾化气流速的增大而增大。

(3)采用部分基体匹配方法可以有效降低基体干扰。在标准溶液及待测样品中加入一定量 NaCl 标准溶液,锂的加标回收试验及稀释法试验验证良好,方法简便、可行、有效。

References

- [1] WANG Gui-ling, ZHANG Wei, LIANG Ji-yun, et al(王贵玲, 张 薇, 梁继运, 等). Acta Geoscientica Sinica(地球学报), 2017, 38(4): 449.
- [2] Wang Qi, Wang Xinyi, Hou Quanlin. Mine Water and the Environment, 2016, 35: 294.
- [3] Guo Qinghai. Applied Geochemistry, 2012, 27(10): 1887.
- [4] LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al(刘 兵, 彭超群, 王日初, 等). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2010, 20(9): 1705.
- [5] LI Jin-feng, ZHENG Zi-qiao, CHEN Yong-lai, et al(李劲风, 郑子樵, 陈永来, 等). Aerospace Material and Technology(宇航材料工艺), 2012, 42(1): 13.
- [6] WANG Nan, QI Xin, PENG Si-kan, et al(王 楠, 齐 新, 彭思侃, 等). Journal of Materials Engineering(材料工程), 2020, 48(8): 110.
- [7] SONG Peng-sheng, LI Wu, SUN Bai, et al(宋彭生, 李 武, 孙 柏, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2011, 27(5): 801.
- [8] ZHENG Mian-ping, LIU Xi-fang(郑绵平, 刘喜方). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2010, 84(11): 1585.
- [9] WANG Deng-hong, WANG Rui-jiang, FU Xiao-fang, et al(王登红, 王瑞江, 付小方, 等). Acta Geoscientica Sinica(地球学报), 2016, 37(4): 471.
- [10] TAN Xi-juan, LIANG Ting, ZHANG Ze, et al(谭细娟, 梁 婷, 张 泽, 等). Acta Geologica Sinica(地质学报), 2019, 93(6): 1543.
- [11] HAN Tao, YU Xiao-ping, GUO Ya-fei, et al(韩 涛, 余晓平, 郭亚飞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(4): 1214.
- [12] Method 200.7 Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. U. S. Environmental Protection Agency.

Investigation of Lithium Analysis in Geothermal Water by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ZHANG Chen-ling, JIA Na*, LIU Jia, LIU Bing-bing, HAN Mei

Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Key Laboratory of Groundwater Sciences and Engineering, Ministry of Nature Resources, Shijiazhuang 050061, China

Abstract Lithium is an important metal resource and new material, and is widely used in nuclear, photoelectric, and other industries. It occupies an important strategic position in economic construction. Geothermal resources refer to a complex, which is integrated by thermal energy, geothermal fluids and their useful minerals that humans can use. There is the considerable reserve of liquid lithium in China. It is of great significance to develop a convenient and accurate determination method ahead of lithium's exploration, development and utilization. In determining lithium in geothermal water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), the sample matrix does not produce significant spectral interference, but it does bring serious matrix effect. The high concentration of sodium, potassium, calcium, magnesium and other easily ionized elements in geothermal water has a strong sensitization effect on the determination of lithium. Moreover, the sensitization degree of the four elements varies with each other under different observation modes. Higher sensitization is observed in axial mode than that of radial mode. Furthermore, the apparent sensitization effect by four elements is not a simple superposition of the ionic strength. Experiments also found that the interference degree of sample matrix was greatly affected by atomization flow in both radial and axial observation modes. The lithium recovery decreased with the increase of flow at low flow rates. At medium and high flow rates, lithium recovery increased with the increase of flow. The compositions of batch geothermal water samples vary greatly, so

it is not easy to control the accuracy by adjusting the atomization gas flow in lithium analysis. In order to reduce matrix interference conveniently and effectively, a modified matrix matching method was applied in this study. Single sodium chloride was added in standard solutions and geothermal water samples to match different coexisting ions. The detection limit of the proposed method was not significantly higher than that of the traditional method without matrix matching. The detection limits of the proposed method are $0.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (axial) and $0.41 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (radial). While those of the traditional method is $0.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (axial) and $0.39 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (radial). The modified method was verified by the analyte addition test and dilution test. The spiked recoveries of three geothermal water samples were 96.5% to 105.6%, with relative standard deviations lower than 2%. The results were consistent with those obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The values of dilution samples agreed well with $\pm 2.0\%$ of the original determination. The improved matrix matching method can effectively reduce the matrix interference caused by easily ionized elements. The proposed method in this study is simplified, swift, accurate, and is suitable for batch analysis with different matrix compositions.

Keywords Geothermal water; Lithium; Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

(Received Nov. 13, 2020; accepted Feb. 5, 2021)

* Corresponding author