

空气中锂及其化合物超声提取火焰原子吸收测定方法

郭瑞娣

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 通过超声提取试验验证锂及其化合物的预处理方法。将采过空气样的微孔滤膜放入 10 mL 比色管中, 加体积比 1% 硝酸溶液 5.0 mL, 在功率 500 W 调制到 50% 档超声仪中提取 20 min 火焰原子吸收光谱法测定。结果表明, 样品的 RSD $\leq 2.9\%$, 加标回收率 $\geq 98\%$, 该检测方法适合基层实验室应用。

关键词: 锂; 超声提取; 火焰原子吸收光谱法; 环境空气

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)05-0070-02

锂盐广泛用于电池、化工、冶金和陶瓷制造业, 直接接触锂的工人数不断增多, 职业危害也在增加。空气中锂的检测, 当前参照文献 [1] 用盐酸溶液洗脱, “放置 30 min, 不时振摇”, 人工振摇强度很难达到一致, 且振摇无法具体量化。前处理手法不一致, 洗脱不完全会引起检验结果偏差, 不能准确反映空气中锂的真实状况。现采用火焰原子吸收光谱法^[2-4], 控制样品超声提取条件, 探讨锂的前处理方法。

1 方法

1.1 仪器与试剂

空气中锂用微孔滤膜采集, 经酸超声提取后, 在 670.8 nm 用原子吸收光谱法测定。

spectrAA-220 型双光束火焰原子吸收分光光度计 (VARIAN Technologies), 锂空心阴极灯。超声波清洗器 AS20500A (天津奥特赛仪器有限公司)。10 mL 具塞比色管。微孔滤膜, 孔径 0.8 μm , 滤膜直径 40 mm。用硝酸 [$\rho(\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ kg/L}$] 按体积比 1% 配制洗脱液。锂标准溶液的有证参考物质, 购于国家标准物质研究中心。锂标准使用液用 1% 硝酸逐渐稀释为 10.0 mg/L。

1.2 样品采集与分析

按照《工作场所空气中有毒物质监测的采样规范》(GBZ 159-2004), 现场短时间采样法采样, 运输和保存, 空气采样流量 5 L/min。

样品处理: 将采过样的微孔滤膜放入 10 mL 比色管中, 加 5.0 mL 硝酸洗脱液, 在超声波清洗器上设定时间 20 min 仪器功率 500 W 调制到 50% 档。超声结束后取下, 如果溶液蒸发损失, 用硝酸洗脱

液定容至 5.0 mL, 再加入质量浓度 5.0 g/L KCl 溶液 0.2 mL, 摇匀, 供测定用。

仪器分析条件: 锂的分析线 670.8 nm; 狭缝 0.5 nm; 灯电流 5 mA; 乙炔流量 1.5 L/min; 空气流量 8.0 L/min。

标准曲线的绘制: 在 10 mL 容量瓶中, 分别加入 10.0 mg/L 锂标准溶液, 各用硝酸洗脱液定容至 10.0 mL, 配成 0.0 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、0.70 mg/L、1.00 mg/L 锂标准系列。再加入质量浓度 5.0 g/L KCl 溶液 0.4 mL, 摇匀后以吸光值对锂质量浓度 (mg/L) 绘制标准曲线。

样品测定: 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照溶液。测得的样品吸光值减去空白对照吸光值后, 由标准曲线得锂的含量。若样品液中锂质量浓度超过测定范围, 可用硝酸洗脱液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。根据空气采样体积计算样品的锂质量浓度。

对照试验: 将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点, 除不连接空气采样器采集空气外, 其余操作同样品, 作为样品的空白对照。

2 结果与讨论

2.1 酸的影响

按标准曲线的配制, 制备 2 套标准系列, 1 份用体积比 1% 硝酸溶液稀释, 另 1 份用体积比 1% 的盐

收稿日期: 2010-04-14 修订日期: 2010-07-14

基金项目: 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题基金资助项目 (PCRRF09011)

作者简介: 郭瑞娣 (1953-), 女, 江苏江阴人, 副主任技师, 大学, 从事理化检验工作。

酸溶液稀释, 比较其吸光值。1% 硝酸溶液介质标准曲线 $r = 0.9999$ 1% 盐酸溶液介质标准曲线 $r = 0.9998$ 不同酸介质对锂吸光值的影响见表 1。

表 1 不同介质对锂吸光值的影响

Table 1 Effect of acid medium on absorbance

标准溶液 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.100	0.300	0.500	0.700	1.00
1% 硝酸介质	0.0285	0.0846	0.138	0.191	0.271
1% 盐酸介质	0.0263	0.0786	0.129	0.177	0.251

从表 1 的结果可见, 硝酸介质洗脱液中锂吸光值大于盐酸介质吸光值, 考虑到滤膜的洗脱及其他影响因素, 选用 1% 硝酸洗脱液为介质。

2.2 酸的选择及用量

样品从体积比 0.5% 至 5.0% 硝酸溶液, 按 1.2 节超声时间、强度进行洗脱, 结果无显著性差异。酸度高对仪器的损害大, 酸度太低洗脱效率欠佳。经洗脱后的滤膜, 用干法消解法^[4]处理后, 再测定洗脱效率超过 98%。经 1% 盐酸洗脱后的滤膜, 同样处理, 洗脱效率为 95%。故采用 1% 硝酸溶液洗脱。

2.3 消电离剂 KCl 用量的影响

锂易电离, 用 KCl 做消电离剂^[5-6]。结果表明, 质量浓度 5.0 g/L KCl 的加入量在每 10 mL 溶液中为 0.1 mL~1.0 mL 时, 其对锂离子吸光度有增敏作用, 加入 0.3 mL~1.0 mL 吸光值基本稳定, 因此, 以质量浓度 5.0 g/L KCl 溶液加入 0.4 mL 作为消电离剂。

2.4 线性范围

试验范围为 0.1 mg/L~1.0 mg/L, 超过该范围易使曲线弯曲。火焰头旋转 90° 线性范围可以扩展到 1.0 mg/L~10.0 mg/L, 线性良好, r 值均超过 0.999。

2.5 超声提取的时间与强度

仪器功率为 500 W 在 50% 档上, 超声提取时间 15 min~25 min, 样品结果没有变化, 故采用超声提取 20 min。

2.6 检出限和检出质量浓度

用滤膜空白样品测定 12 次, 标准偏差为 0.002 mg/L, 3 倍标准偏差为检出限 0.006 mg/L, 以 10 倍标准偏差为检出质量浓度 0.02 mg/L, 样品用 5 mL 硝酸溶液洗脱, 采样体积为 75 L, 样品检

出质量浓度为 0.0013 mg/m³, 符合《GBZ/T 160.11-2004》检出质量浓度 0.0047 mg/m³ 的要求。

2.7 共存离子的影响

电池主要原料成分为锂、钴、锰、铬和磷酸根, 对样品中可能含有的共存离子进行了试验。实验结果表明, 试样中 0.2 mg/L 的钴、0.2 mg/L 的铁、0.4 mg/L 的锰、0.4 mg/L 的铬和 0.4 mg/L 的磷酸根不干扰 0.5 mg/L 锂的测定。

2.8 精密度与回收率

在滤膜加上碳酸锂粉末 478.4 μg 372.1 μg 265.8 μg 各 10 份包好。然后放入 100 mL 比色管中, 同时检测 10 张空白滤膜, 加入硝酸洗脱液 50.0 mL 处理, 最后定容至刻度。处理后加入 5.0 g/L KCl 4.0 mL 摇匀测定, 结果见表 2。

表 2 滤膜加标精密度与回收率 %

Table 2 Spiked precision and recovery of filter papers %

加标量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率	RSD
0.500	98.2	2.0
0.700	98.6	2.9
0.900	98.9	1.9

3 结语

硝酸洗脱液超声提取处理样品, 用火焰原子吸收光谱法测定空气中锂, 样品检出质量浓度为 0.0013 mg/m³, 符合国家职业卫生检测标准^[7]要求, 低、中、高 3 种不同质量浓度样品的平均回收率超过 98%, RSD% 为 1.9%~2.9%, 说明方法能够用于空气中锂含量的检测。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.11-2004 工作场所空气中有毒物质测定 锂及其化合物 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2010.
- [2] 陆文娟, 叶国英. 两种原子吸收法测定环境水样中镍的比较 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 54-55.
- [3] 曹杰山. 火焰原子吸收分光光度法测定生活垃圾堆肥产品中铅 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 28-30.
- [4] 赖家平, 谭昌云, 陈伟珍, 等. 茶叶中锂的测定 [J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(5): 64-66.
- [5] 胡利娜, 任兆刚. 磷酸亚铁锂正极材料中锂的测定 [J]. 西华师范大学学报 (自然科学版), 2008, 39(4): 409-412.
- [6] 张玲, 付大勇, 李勇坤. 锂离子电池正极材料中高含量锂的测定 [J]. 电池, 2004, 34(1): 73-74.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1-2007 工作场所所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.

本栏目责任编辑 陈宝琳 薛光璞