

ICP – AES 法快速测定卤水中的硫酸根

柴小丽, 李海军, 冉广芬, 边绍菊

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 尝试建立了电感耦合等离子体发射光谱(ICP – AES)法测定卤水中硫酸根含量的方法。该方法在182.034 nm处的检出限为0.032 4 mg/L, 线性范围为0.032 4 ~ 1 000 mg/L。实验研究了卤水中常见共存离子对硫酸根测定的影响。该方法经国家标准物质验证, 结果与标准值相符。将该方法应用于实际卤水中硫酸根的测定, 相对标准偏差(RSD, $n=11$)小于2.2%, 加标回收率为98.1% ~ 104.4%。将该方法的测定值与重量法的结果进行对比, 无明显系统偏差。

关键词: ICP – AES; 卤水; SO_4^{2-}

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1008 – 858X(2016)01 – 0023 – 06

1 前言

硫酸根离子是天然卤水中常见的化学组分, 且浓度范围较宽。它对于研究盐湖的形成、发育、演化以及成矿规律具有重要意义^[1]。目前测定硫酸根的方法很多, 有重量法^[2-3]、容量法^[4-9]和仪器分析法^[10-15]。经典的重量法作为仲裁法, 准确可靠, 但操作繁琐耗时长, 且对操作人员的技术要求高; 容量法是一种间接的方法, 在测定时溶液的共存离子会产生干扰, 应予以掩蔽。近几年来, 仪器分析法中研究的较多的是离子色谱法^[16-17]和ICP – AES法^[18]。ICP – AES法具有检出限低、准确度高、线性范围宽、多种元素同时测定等优点^[19], 且分析速度快, 2 min即可完成一个样品的测试。因此, ICP – AES法与上述其它分析方法相比, 显示出不可替代的优势。

之前有学者研究过用ICP – AES测定各种水体中的 SO_4^{2-} , 包括淡水^[20]、地表水和地下水^[18]、卤水^[1, 21], 针对不同的主体给出了 SO_4^{2-} 的分析检出限, 还研究了测试样品的前处理方

法、分析谱线的选择等, 特别是郭琳^[21]建立了不同类型盐湖地表卤水中Li、Na、K、Ca、Mg、B、S、Cl等高低含量元素同时分析的方法, 得到了满意的分析结果。在对已有文献总结过程中发现, 对于不同类型水体中 SO_4^{2-} 的分析基本上要在试样中加酸, 选择的分析谱线也不尽相同, 对于分析谱线的选择没有给出明确的依据。根据谱线库提供的谱线, 硫的分析谱线主要有S 180.731 nm、S 182.034 nm和S 182.624 nm。实验发现S 180.731 nm受Ca 180.734 nm的干扰, S 182.034 nm受Hg 182.034 nm的影响, S 182.624 nm受B 182.641 nm的干扰。

因卤水中通常都含有钙和硼, 而汞的含量很低甚至没有, 在实验中发现S 182.034 nm强度较高, 且不受卤水中常见共存离子的光谱干扰。为了避免相邻谱线的干扰, 本文选择S 182.034 nm为S的最佳分析谱线。本实验详细研究了在S 182.034 nm分析谱线下, 盐湖卤水中 SO_4^{2-} 的分析检出限、线性范围、精密度和准确度, 以及卤水中常见共存离子对硫酸根测定的影响情况。

收稿日期: 2015 – 08 – 31; 修回日期: 2015 – 11 – 05

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1407131); 中国科学院青海盐湖研究所青年引导基金项目(Y360331047)

作者简介: 柴小丽(1985 –), 女, 硕士, 研究实习员, 主要从事盐湖化学分析工作。Email: chaixl@isl.ac.cn。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

仪器及工作条件列于表 1。

表 1 仪器及工作条件

Table 1 The instruments and their optimal working conditions

仪 器	ICAP 6500 DUO 型电感耦合等离子发射光谱仪 (美国热电公司)
雾化器	高盐雾化器
RF 功率/W	1 150
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	15
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.5
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.55
泵 速/(r·min ⁻¹)	60
等离子观测方式	水平

2.2 标准及试剂

1) Na₂SO₄标准溶液,准确称取 105 ℃下干燥至恒重的 Na₂SO₄ (SP, 中国上海试剂一厂) 0.295 9 g,用二次去离子水溶解,转入 200 mL 容量瓶中,定容摇匀,作为 SO₄²⁻ 储备液,浓度为 1.000 g/L。使用前稀释制成 SO₄²⁻ 浓度分别为 0、25、50、75、100、150 mg/L 的标准操作溶液。

2) KCl (GR), 中国上海试剂一厂; NaCl (GR), 国药集团化学试剂有限公司; CaCl₂ (AR), 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; MgCl₂·6H₂O (AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

3) 实验用水均为二次去离子水,电阻率为 18.2 MΩ·cm。

4) 本文所用的天然卤水的化学组成情况如表 2。

表 2 天然卤水的化学组成

Table 2 The chemical composition of natural brines

卤水编号	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ mg/L
1	5 455	88 499	16 041	1 361	171 820	259
2	86.79	861.9	4.05	137.8	483.3	557
3	2 526	20 584	11.59	83.50	30 655	2 170
4	120.1	2 298	34.99	179.8	1 802	3 066
5	475.8	4 031	16.40	272.8	3 443	4 015
6	4 019	46 270	344.5	3 643	82 010	4 591

3 结果与讨论

3.1 分析谱线的选择

表 3 列出了当 SO₄²⁻ 标准溶液为 50 mg/L

时 S 的 3 条分析谱线 (S 180.731 nm, S 182.034 nm 和 S 182.624 nm) 的发射强度值。可以看出, S 180.731 nm 为 S 的最灵敏线, S 182.034 nm 为次灵敏线。如前所述, 本文选择 S 182.034 nm 为 S 的最佳分析谱线。

表 3 S 的分析谱线的发射强度

Table 3 The emission intensity of analytical lines for S

S 的分析谱线/ nm	S 180.731	S 182.034	S 182.624
谱线的发射强度/(Cts·S ⁻¹)	1 657	1 497	406.8

3.2 方法检出限和线性范围

按照察尔汗区段晶间卤水的化学组成 (Na^+ 71 360 mg/L, K^+ 12 110 mg/L, Mg^{2+} 28 667 mg/L, Ca^{2+} 1 017 mg/L, Cl^- 201 555 mg/L) 配制模拟卤水。先用 ICP-AES 测定 SO_4^{2-} 浓度分别为 0、0.5、1.0、10、25、50 mg/L 的标准操作溶液,绘制出相应的标准曲线,再将上述模拟卤水稀释 100 倍后连续测定 11 次,计算测定结果

的标准偏差,以 3 倍的标准偏差作为本方法的 SO_4^{2-} 检出限,为 0.032 4 mg/L。为了确定 SO_4^{2-} 在 182.034 nm 处的线性范围,重新配制一组 SO_4^{2-} 标准操作溶液,浓度分别为 0、0.5、1.0、10、100、200、500、1 000 mg/L,依次在 ICP-AES 上测定,绘制出标准曲线(图 1),其线性相关系数为 0.999 773,由此可得 SO_4^{2-} 在 182.034 nm 处的线性范围为 0.032 4 ~ 1 000 mg/L。

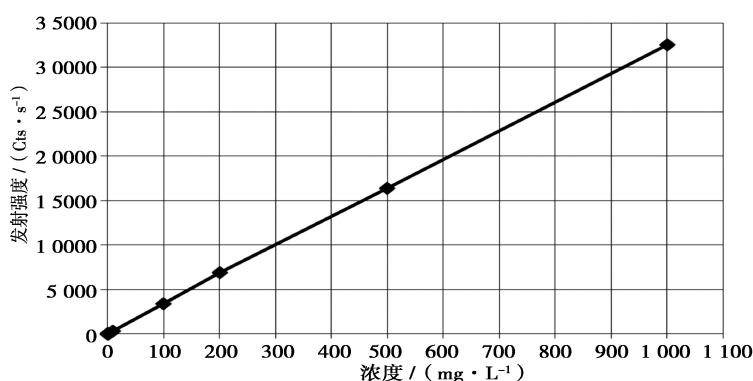


图1 SO_4^{2-} 标准溶液在 182.034 nm 处的线性拟合图

Fig. 1 The linear fitting figure of SO_4^{2-} standard solutions for 182.034 nm

3.3 共存离子对 SO_4^{2-} 测定的影响

研究了不同浓度的共存离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 对 SO_4^{2-} 测定的影响。在考虑阳离子影响时暂不考虑阴离子的干扰, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶液均以氯化物配成, Cl^- 的溶液以钠盐配成, SO_4^{2-} 的加入量均为 40 mg/L。共存离子对 SO_4^{2-} 测定的影响情况见表 4。从表 4 可知, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 对 SO_4^{2-} 测定均有负干扰效应,且随共存离子含量的增加负干扰加重。可以认为,当 SO_4^{2-} 的回收率小于 95% 时,共存离子对 SO_4^{2-} 的测定就产生了干扰。当 K^+ 的浓度小于 1 250 mg/L, Na^+ 的浓度小于 1 250 mg/L, Ca^{2+} 的浓度小于 500 mg/L, Mg^{2+} 的浓度小于 1 500 mg/L, Cl^- 的浓度小于 1 600 mg/L 时(在

考虑 Cl^- 影响时若同时考虑 Na^+ 的干扰,实验结果同样成立),共存离子不影响 SO_4^{2-} 的测定。因此在测定卤水中的 SO_4^{2-} 含量时,为了得到准确的结果,应先将卤水进行稀释,使其主要离子(包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^-) 的浓度降至对 SO_4^{2-} 测定的无干扰区。按 ICP-AES 的操作说明书,当待测溶液中总阳离子浓度低于 2 g/L 时,共存离子对待测元素的测定影响可忽略,故在稀释时还应确保待测液中总阳离子浓度低于 2 g/L。

3.4 方法的准确度

为了验证该方法的准确性,将国家标准物质 GBW(E)080266(中国计量科学研究院)分别制备成稀释因子为 50、20、10 的样品溶液,用 ICP-AES 进行测定,结果见表 5。由表 5 可知,测定值与标准值吻合得较好。

表 4 共存离子对 SO_4^{2-} 测定的影响

Table 4 Effect of coexisting ions on the determination of SO_4^{2-}

共存离子	共存离子浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	SO_4^{2-} 测得量 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	SO_4^{2-} 的回收率 $\text{\%}$	共存离子	共存离子浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	SO_4^{2-} 测得量 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	SO_4^{2-} 的回收率 $\text{\%}$
K^+	0	40.15	100.38	Mg^{2+}	1 500	37.01	92.52
	50	39.99	99.98		2 000	36.92	92.30
	500	38.86	97.15		0	39.86	99.65
	1 000	39.27	98.18		50	39.36	98.40
	1 250	37.22	93.05		250	39.05	97.62
	1 500	37.01	92.52		500	38.82	97.05
	1 750	36.54	91.35		760	38.32	95.80
	2 000	35.98	89.95		1 000	38.19	95.48
Na^+	0	40.16	100.40	Cl^-	1 240	38.16	95.40
	50	40.16	100.40		1 500	37.87	94.68
	500	39.17	97.92		2 000	37.59	93.98
	1 000	38.33	95.82		3 000	37.16	92.90
	1 250	37.30	93.25		0	39.71	99.28
	1 520	34.02	85.05		50	40.44	101.10
	1 750	32.86	82.15		500	39.68	99.20
	2 000	31.81	79.52		1 000	39.03	97.58
Ca^{2+}	0	40.12	100.30		1 600	37.01	92.52
	50	39.21	98.02		2 000	36.54	91.35
	250	38.80	97.00		2 400	36.00	90.00
	500	37.68	94.20		3 000	35.51	88.78
	720	37.20	93.00		4 000	35.35	88.38
	1 000	37.13	92.82				

表 5 国家标准物质分析

Table 5 Analytical results of sulfate in a certified reference material

标准物质编号	SO_4^{2-} 标准值 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	稀释倍数	SO_4^{2-} 测定值 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	相对误差/ $\text{\%}$
GBW(E)080266	1 000	50	979.5	-2.05
		20	1 016.2	1.62
		10	1 005	0.50

3.5 方法的精密度及回收率

实际上 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等元素共存于卤水样品中, 阴阳离子对 SO_4^{2-} 测定产生的干扰会相互影响, 情况更为复杂。为进一步验证方法的可靠性, 取实验部分提到的天然卤水 1、2、3 号, 将它们进行适当的稀释后(1 号

卤水稀释 200 倍, 2 号稀释 10 倍, 3 号稀释 25 倍), 按本实验方法进行精密度及加标回收实验。由表 6 可知, 方法的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 小于 2.2%, 加标回收率为 98.1% ~ 104.4%, 说明本方法准确可靠, 适用于盐湖卤水中 SO_4^{2-} 的快速测定。

表 6 精密度及加标回收率实验结果
Table 6 Results of precision and recovery tests

卤水编号	SO ₄ ²⁻ 测定 平均值/(mg·L ⁻¹)	RSD /%	SO ₄ ²⁻ 加入量 /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ 测定值 /(mg·L ⁻¹) ^a	回收率 /%
1	1.199	2.19	1	2.180 ± 0.055	98.1
			1.5	2.698 ± 0.013	99.9
2	59.39	0.54	50	111.6 ± 0.07	104.4
3	91.41	0.65	50	142.1 ± 0.45	101.4

^a 平均值 ± 标准偏差

3.6 方法对比

取实验部分述及的天然卤水 4、5、6 号,分

别用 ICP – AES 法和重量法测定它们中的硫酸根含量。表 7 的结果表明,ICP – AES 的测定值与重量法的结果吻合得很好,无显著性差异。

表 7 方法对比
Table 7 The comparison of the methods

卤水编号	重量法测定值 /(mg·L ⁻¹)	ICP—AES 法测定值 /(mg·L ⁻¹)	相对误差 /%
4	3 066	3 132	2.15
5	4 015	4 135	2.99
6	4 591	4 561	-0.65

4 结 论

本实验用 ICP – AES 快速测定卤水中的硫酸根,选用的分析谱线为 S 182.034 nm,该方法在此谱线处的检出限为 0.032 4 mg/L。将该方法应用于实际卤水中硫酸根的测定,方法的相对标准偏差(RSD, $n = 11$) 小于 2.2%,加标回收率为 98.1% ~ 104.4%,线性范围 0.032 4 ~ 1 000 mg/L,测试结果令人满意。将该方法的测定值与重量法的结果进行了对比,无显著性差异。本方法样品前处理简单,无需加酸,只需适当的稀释即可测定。

本文的不足之处为在考虑卤水中共存离子对硫酸根的测定的干扰时,只研究了单个共存离子的影响,未探讨卤水中多组分共存时对硫酸根测定的干扰情况,应当在以后的实验中进一步研究。另外,在用本方法测定卤水中的硫酸根时,若发现测定值较传统方法的结果偏高较多时,应考虑卤水中是否含有以其它形式存在的 S。

参考文献:

[1] 王华安,原力. ICP – AES 法测定卤水中的硫酸根[J]. 盐湖研究,1989,(2): 11 – 14.

[2] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社,1988: 39 – 41.

[3] 施立新,罗少义,刘立国,等. 硝盐中硫酸根含量的测定—重量法[J]. 铝加工,2009,(3): 23 – 25.

[4] Dedkov Y M, Korsakova N V, Sychkova V A. New metallochromic indicator for barium; determination of sulfate in water and soil extracts[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2006, 61(12): 1154 – 1162.

[5] 史正学. EDTA 间接配位滴定法测定氯化钠溶液中的硫酸根含量[J]. 氯碱工业,2015, 51(6): 31 – 33.

[6] 杨建元,邓天龙,张勇,等. 滴定法快速测高含量硫酸根[J]. 理化检验—化学分册,1998, 34(12): 558 – 559.

[7] Soleymanpour A, Asl E H, Nasseri M A. Chemically modified carbon paste electrode for determination of sulfate ion by potentiometric method[J]. Electro-analysis, 2006, 18(16): 1598 – 1604.

[8] 王瑞斌. NaOH 间接滴定法快速测定工业废水中硫酸根[J]. 非金属矿,2008,31(2): 54 – 56.

[9] 孙焕,汪寒,龚雁,等. 采用温度滴定法检测脱硫酸液

- 中硫酸根含量[J]. 热力发电, 2015, 44(4):116-119.
- [10] 李源流, 李军, 张永富, 等. 分光光度法测定油田水样中的硫酸根离子[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 579-581.
- [11] 张鸿莲. 对硫酸根监测方法(GB13580.6-92)中硫酸钡浊度法的改进[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(增): 87-88.
- [12] 侯占忠. 原子吸收法间接测定水中的硫酸根[J]. 张家口师专学报, 2003, 19(6): 65-71.
- [13] 孙智敏, 张德强, 孙汉文. 火焰原子吸收光谱法间接测定水中硫酸盐[J]. 理化检验—化学分册, 2005, 41(8): 573-576.
- [14] Kolotilina N K, Dolgonosov A M. Ion - chromatographic determination of borates and sulfides with the use of a developing column[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2005, 60(8):738-742.
- [15] Mroczek A, Werner G, Wennrich R, *et al.* Investigation of sulfur release in ETV - ICP - AES and its application for the determination of sulfates [J]. Journal of Analytical Chemistry, 1998, 361(1):34-42.
- [16] 张飞. 离子色谱法检测地下水中氟、氯、硫酸根、硝酸根、溴和碘等阴离子研究与应用[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [17] 韦美静, 曹建芳, 黄梓平, 等. 离子色谱法同时分离测定察尔汗盐湖老卤中阴离子[J]. 无机盐工业, 2015, 47(3): 56-59,78.
- [18] 王玉功, 倪能, 杨发旺. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地表水和地下水中的硫酸根、磷酸根和硼酸[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4):35-38.
- [19] 冉广芬, 马海州. 硫酸根分析技术及应用现状[J]. 盐湖研究, 2009, 17(4): 58-62.
- [20] 王力君, 石华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES)直接测定天然矿泉水中的硫酸根[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4):16-17.
- [21] 郭琳, 赵怀颖, 温宏利, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定卤水中锂钠钾钙镁硼硫氯[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5):824-828.

Rapid Determination of Sulfate in Brine by ICP - AES

CHAI Xiao-li, LI Hai-jun, RAN Guang-fen, BIAN Shao-ju

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: In the present work, a method for determination of sulfate in brine by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP - AES) was described. The detection limit for 182.034 nm and linear range of the method were 0.032 4 mg/L and 0.032 4 to 1 000 mg/L. The effects of common coexisting ions on the determination of sulfate were studied. The method was verified by analysis of national certified reference material, and the result was in agreement with the certified value. The method was applied to the determination of sulfate in brines, the relative standard deviations (RSD, $n = 11$) were lower than 2.2%, and the recoveries of sulfate were in the range from 98.1% to 104.4%. No obvious systematic deviation can be found between the proposed method and the gravimetric method.

Key words: ICP - AES; Brine; SO_4^{2-}

封面图片: 扎仓茶卡盐湖

扎仓茶卡盐湖位于西藏自治区革吉县(N32°36', E82°23'), 湖盆由自西而东的3个湖构成, 东西长40 km, 宽10~15 km, 总面积128.25 km², 湖面海拔4400 m, 属于固体盐类沉积与液体卤水共存的混合盐类矿床, 含有丰富的Li、B、K、Rb、Cs等稀散元素, Li含量高达2 120 mg/L, 硼酸盐和芒硝是主要的固体盐类资源。扎仓茶卡盐湖开发以硼矿为主, 始于20世纪80年代, 高品质硼矿($\text{B}_2\text{O}_3 > 30\%$)可直接用于生产无碱玻璃, 卤水资源(Li)的开发尚处于研发阶段。

(中国科学院青海盐湖研究所 杨波)