

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2016.01.001

离子色谱法测定浓磷酸中的 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

王存进,杜晓磊

(青岛普仁仪器有限公司,山东青岛 266043)

摘要 将浓磷酸稀释至 400 倍体积,以 0.22 μm 滤膜过滤,使用阴离子交换色谱-抑制电导检测器测定浓磷酸中的 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 。采用大容量色谱柱,以 1.0 mmol/L Na_2CO_3 -24 mmol/L NaOH 混合液为流动相,将无机阴离子与浓磷酸基体分离。以标准加入法定量,氯离子、硝酸盐、硫酸盐的检出限为 0.05~0.12 mg/L,加标回收率为 96.6%~100%,测定结果的相对标准偏差为 7.0%~10.0% ($n=5$)。该法可同时测定浓磷酸中的 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 。

关键词 浓磷酸; Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; 大容量色谱柱; 标准加入法

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1008-6145(2016)01-0001-03

Determination of Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- in Concentrated Phosphoric Acid by Ion Chromatography

Wang Cunjin, Du Xiaolei

(Qingdao Puren Instrument Com., Ltd., Qingdao 266043, China)

Abstract After being diluted to 400 fold volume and filtered with 0.22 μm film filtration, Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- were determined by ion exchange chromatography with suppressed conductivity detection. The anions were separated from phosphoric acid with high capacity column and 1.0 mmol/L Na_2CO_3 -24 mmol/L NaOH as the mobile phase and quantified by standard addition method. The detection limits were 0.05-0.12 mg/L, the recoveries were 96.6%-100%, and the RSDs were 7.0%-10.0% ($n=5$). This method can be used for simultaneous determination of inorganic anions in concentrated phosphoric acid.

Keywords phosphoric acid; Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; high capacity column; standard addition method

磷酸是三元中强酸,主要用于电镀、不锈钢抛光、金属蚀刻、钝化等领域^[1]。在电镀领域,磷酸中微量的 Cl^- 会使蚀刻的金属表面耐腐蚀程度降低,影响蚀刻产品的质量。GB/T 2091-2008^[2]中使用比浊法测定浓磷酸中的 Cl^- 和硫酸盐,但该方法的定量准确性和灵敏度较差,无法避免高浓度磷酸基体的影响^[3]。阴离子交换色谱-抑制电导检测是同时测定多种阴离子的首选方法,灵敏度高^[4],可采用适当的条件和方法消除高浓度基体对定量测定的影响^[3,5-6]。浓磷酸中 Cl^- 等无机阴离子与磷酸质量浓度比相差 10^6 倍^[7],为检出浓磷酸中痕量的无机阴离子,常用的方法是柱切换法^[7-8],此方法使用一根排斥柱对磷酸进行保留,在排斥柱中无保留的无机阴离子先使用一根捕获柱进行富集,然后切换至阴离子交换柱中进行二维分离,该方法需使用两根色谱柱、两个六通阀,操作繁琐。基于磷酸在氢氧根淋洗液中以三价阴离子形式存在^[9-11],其保留能力强于硫酸盐,可以在一根高容量的阴离子交换柱中实现分离,只需一根阴离子交换柱,据此笔者建立了一种阴离子交换-抑制电导检测测定浓磷酸中 Cl^- ,

SO_4^{2-} , NO_3^- 的方法。实验中发现浓磷酸基体中除了微量的 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , 还存在若干其它离子,其中一种具有明显的电导响应,若按照文献[10-11]中的方法测定,则该未知物与 NO_3^- 同时出峰。笔者通过调整淋洗液中 Na_2CO_3 和 NaOH 的浓度,实现了该未知物与 NO_3^- 的分离和快速分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪: PIC-10A 型,青岛普仁仪器有限公司;

电子分析天平: 感量为 0.1 mg,德国 Sartorius 公司;

滤膜: 0.22 μm ,青岛普仁仪器有限公司;

NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 : 分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;

NaOH , Na_2CO_3 : 优级纯,上海埃彼化学试剂有限公司;

实验用水为超纯水(电阻率大于 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

联系人: 王存进; E-mail: 9wangcunjin9@163.com

收稿日期: 2015-12-04

1.2 色谱条件

色谱柱: Shodex IC SI-52 4E 大容量阴离子交换分离柱(250 mm × 4.6 mm); 流动相: 1.0 mmol/L Na_2CO_3 -24 mmol/L NaOH 混合液; 流量: 0.70 mL/min; 进样体积: 20 μL 。

1.3 样品预处理

将样品以去离子水稀释至 400 倍体积,以 0.22 μm 滤膜过滤后进样分析

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

在 20 μL 进样体积条件下,将浓磷酸样品逐级

稀释至 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1 600 倍体积,按照浓度由低到高的顺序依次进样,发现稀释 400 倍体积的样品谱图中几种阴离子均可检出并准确定量,因此确定浓磷酸样品稀释至 400 倍体积。

2.2 流动相的选择

参考文献[9-11]中的淋洗液条件,使用 NaOH 溶液改变选择性,使磷酸盐最后出峰。调整氢氧根和碳酸盐的浓度改善分离度和分析时间,最终选择 1.0 mmol/L Na_2CO_3 -24 mmol/L NaOH 混合液为流动相。流动相组分和浓度对分离度、分析时间的影响见表 1。

表 1 流动相组分和浓度对分离度、分析时间的影响

流动相组分和浓度	分离度和分析时间
3.6 mmol/L Na_2CO_3	磷酸盐在硫酸盐之前出峰,高磷酸基体覆盖住相邻峰
10 mmol/L NaOH	磷酸盐最后出峰, NO_3^- , SO_4^{2-} 洗脱时间大于 1 h
1 mmol/L Na_2CO_3 +10 mmol/L NaOH	未知峰与 Cl^- , NO_3^- 分离良好,分析时间大于 1 h
1 mmol/L Na_2CO_3 +24 mmol/L NaOH	Cl^- , NO_3^- 与未知峰分离度大于 1.5,分析时间 1 h
1 mmol/L Na_2CO_3 +30 mmol/L NaOH	NO_3^- 与未知峰分离度为 1.1,难以准确定量

2.3 色谱图

在 1.2 色谱条件下,将处理后的样品输入离子色谱仪进行分析,结果如图 1 所示。对 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 混合标准溶液进行测定,色谱图见图 2。

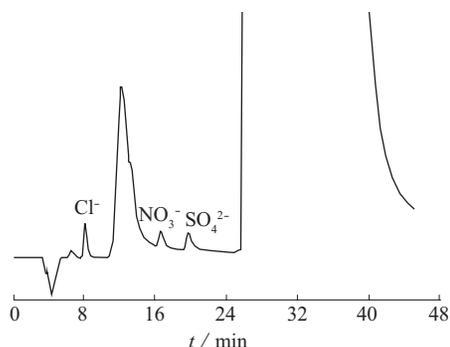


图 1 浓磷酸中无机阴离子的离子色谱图

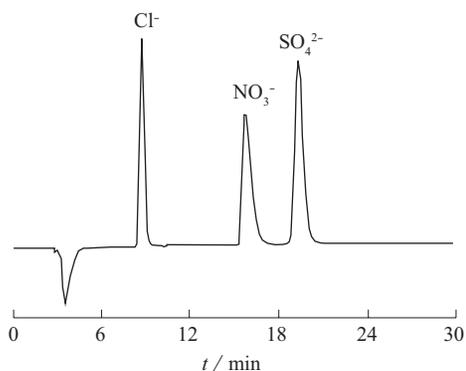


图 2 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 标准混合液的离子色谱图

对比图 1、图 2 发现,3 种无机阴离子的色谱峰形和保留时间略有不同,标准样品中 3 种无机阴离子峰形更加尖锐,而浓磷酸中 3 种无机阴离子的保

留时间略有提前。这可能是由于高浓度磷酸基体作为强保留离子,对 3 种无机阴离子的色谱保留产生了一定影响。这种情况下适宜用标准加入法进行定量^[5-6]。浓磷酸样品谱图中, Cl^- 与未知物,未知物与 NO_3^- , NO_3^- 与 SO_4^{2-} 及 SO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 之间的色谱分离度分别为 2.43, 1.91, 2.33, 6.55, 说明各组分分离良好。

2.4 线性方程与定量限

将 NaCl, NaNO_3 和 Na_2SO_4 固体在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,再于干燥器内冷却至室温。准确称取 0.1649 g NaCl, 0.1371 g NaNO_3 和 0.1479 g Na_2SO_4 固体,溶解并定容于一只 1 000 mL 的容量瓶中,得到三种阴离子质量浓度均为 100 mg/L 的溶液。逐级稀释得到三种阴离子 20, 10, 5, 2.5, 1, 0.5 mg/L 的标准溶液。按照浓度由低到高的顺序依次进样。以离子的质量浓度(mg/L)为横坐标,以色谱峰面积为纵坐标绘制标准工作曲线,以 3 倍的信噪比计算检出限,以 10 倍信噪比计算定量限。3 种无机阴离子的线性方程、相关系数、检出限、定量限见表 2。

表 2 线性方程、相关系数以及检出限、定量限

分析物	线性方程	相关系数	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cl^-	$Y=3.39X+1.00$	0.999 3	0.05	0.16
NO_3^-	$Y=2.25X+1.00$	0.998 8	0.08	0.25
SO_4^{2-}	$Y=2.18X+1.20$	0.999 0	0.12	0.36

2.5 精密度与回收率

取 4 只 100 mL 容量瓶,分别加入 0, 1, 2, 3 mL

3种阴离子(质量浓度均为100 mg/L)的标准溶液,然后分别加入0.25 mL浓磷酸样品,冷却至室温后定容至100 mL。按照浓度由低到高的顺序依次进样,加标回收试验结果表3。由表3可知,采用标准加入法可有效消除高浓度磷酸基体对测定结果的影响,回收率及精密度良好。

表3 加标回收及精密度试验结果($n=5$)

分析物	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	添加值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
Cl^-	0.30	1	1.29	96.6	7.0
		2	2.31		
		3	3.27		
		4	4.32		
		5	5.28		
NO_3^-	0.45	1	1.42	100	8.0
		2	2.42		
		3	3.49		
		4	4.41		
		5	5.47		
SO_4^{2-}	0.55	1	1.59	98.2	10.0
		2	2.61		
		3	3.53		
		4	4.47		
		5	5.57		

3 结语

采用阴离子交换色谱,通过向流动相中添加NaOH改变磷酸盐在色谱柱中的保留,实现了将高

浓度磷酸基体与痕量无机阴离子的分离。本方法准确度较高,可满足浓磷酸中无机阴离子的测定。

参考文献

- [1] 余焕权. 磷酸在不锈钢表面处理中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(2): 53-58.
- [2] GB/T 2091-2008 工业磷酸[S].
- [3] 黄源, 牟世芬. 简化柱切换技术在高浓度基体存在下测定痕量离子的研究[J]. 色谱, 2000, 18(2): 95-99.
- [4] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1.
- [5] 吕海涛, 邓锐, 牟世芬. 离子色谱中高质量浓度的 Cl^- 对痕量 NO_3^- , Br^- , NO_2^- 测定的影响[J]. 色谱, 2000, 18(5): 448-451.
- [6] 倪永年, 梁军, 尹新民. 标准加入法在酸碱分析中的应用[J]. 分析化学, 1993, 21(7): 792-795.
- [7] 史亚利, 王海波. 高纯磷酸试剂中痕量阴离子的离子色谱方法研究[C]//第十二届全国离子色谱学术报告论文集. 福建厦门, 2008: 130-132.
- [8] 钟莺莺, 朱海豹, 裘亚钧, 等. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 78-82.
- [9] 朱岩. 离子色谱原理及其应用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2001: 199.
- [10] 商荣宁, 张锦梅. 离子色谱法测定磷酸钠中的4种阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2012(sl): 26-28.
- [11] 王珊珊, 张锦梅, 孙健. 离子色谱法测定饲料添加剂磷酸二氢钠中的4种无机阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2012(2): 40-42.