

酸水解-离子色谱法测定精四氯化钛中三氯乙酰氯

宋光林^{1,3} 郭鹏然^{*2} 李晋庆^{*1} 潘佳钊² 罗运军¹ 潘灿盛²

¹(北京理工大学 材料学院,北京 100081)

²(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室,广州 510070)

³(贵州省分析测试研究院,贵阳 550002)

摘要 建立了酸水解-离子色谱法测定精四氯化钛中痕量三氯乙酰氯(CCl_3COCl)的方法。四氯化钛样品与 2 mol/L HCl 按体积比 1:4 水解平衡后,采用氢氧化物共沉淀法去除溶液中 Ti^{4+} , V^{5+} 和 Fe^{3+} 等金属离子,用 Ag_2O 沉淀法降低水解溶液中 Cl^- 浓度,水解溶液通过 H 型阳离子交换柱和水系滤膜,离子色谱法测定溶液中三氯乙酸(TCAA),据 TCAA 与 CCl_3COCl 摩尔量守恒计算样品中 CCl_3COCl 含量。结果表明,共沉淀溶液 pH 值在 9.0 ~ 10.0 范围内,可将目标金属离子基本去除完全;加入 Ag_2O 降低溶液 Cl^- 浓度后,溶液中 Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度对水解溶液中 TCAA 的色谱法峰无影响。本方法对精四氯化钛样品中 CCl_3COCl 的定量限为 1.20 $\mu\text{g/g}$, 低于俄罗斯精四氯化钛中 CCl_3COCl 允许限值(5 $\mu\text{g/g}$); 方法加标回收率在 84.1% ~ 87.3% 之间,共沉淀时溶液 pH 值的轻微变化对回收率无明显影响,分析结果稳定可靠;方法用于 5 个平行样品中 CCl_3COCl 含量测定(45.6, 37.9, 40.8, 38.9 和 43.5 $\mu\text{g/g}$), 相对标准偏差 7.7%, 方法精密度较好。方法满足精四氯化钛中 CCl_3COCl 质量控制要求。

关键词 四氯化钛; 酸水解; 三氯乙酰氯; 离子色谱法

1 引言

钛是国防现代化建设的关键优质金属材料之一。金属钛生产中,关键环节是制备出高纯度的精 TiCl_4 , 然后镁还原制备出海绵钛,再由海绵钛转化为金属钛^[1]。而精 TiCl_4 一旦转化为海绵钛,在其后金属钛生产中的杂质就难以除去^[2]。

日本、美国和俄罗斯等高质量钛材生产国不仅对精 TiCl_4 中金属无机杂质进行限定,还对其中有机杂质(主要是 CCl_4 , CCl_3COCl , CS_2 和 COCl_2) 严格控制^[2,3]。由于缺少准确的分析方法,目前我国生产厂执行的 TiCl_4 标准中仅包括对 SiCl_4 , FeCl_3 , VOCl_3 和色度的质控^[4], 缺少对有机杂质的分析。精 TiCl_4 中有机杂质的含量较低,而 TiCl_4 杂质分析中常用的红外光谱法的检出限较高^[5], 难于对纯度较高的精 TiCl_4 中有机杂质进行定量分析^[6,7]。

TiCl_4 在 HCl 中水解后,三氯乙酰氯可转变为三氯乙酸。离子色谱法在水样三氯乙酸的 analysis 中广泛应用^[8-10]。本研究采用酸水解方法,先将 CCl_3COCl 中三氯乙酰氯转变为三氯乙酸,再利用氢氧化物共沉淀法和 Ag_2O 沉淀法先后去除水解液中 Ti^{4+} 和 Cl^- , 之后采用离子色谱法测定水解液中三氯乙酸,计算精 TiCl_4 中三氯乙酰氯含量。本方法检出限低、准确性高,可用于精 TiCl_4 中三氯乙酸氯的定性和定量分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DIONEX LCS-900 离子色谱仪(美国 Dionex 公司); MP 4100 微波等离子体原子发射光谱仪(美国 Agilent 公司); 自制四氯化钛取样器(5 和 25 mL 的带 PTFE 头推杆和 Luer 锁定头的玻璃注射器、Luer 接头和 10 cm×15 mm 内径的 PEEK 管); PB-40 型 pH 计(美国 Sartorius 公司)。

2015-02-12 收稿; 2015-04-07 接受

本文系科技部创新方法专项项目(No. 2011IM030700)、国家自然科学基金(No. 21307120)、贵州省省长基金项目(黔 2012-19)、国际科技合作专项(No. 2011DFB41640)、广州珠江科技新星专项(No. 2012J2200054) 资助

* E-mail: prguo@fenxi.com.cn, s_glin@126.com

高纯四氯化钛(TiCl_4 , 25 和 500 g 包装, 99.99%)、三氯乙酰氯(CCl_3COCl , 98%) 和 Ag_2O (Ag_2O , >99%) 均购自 Aladdin 公司; 实验用 HCl , NaOH 和 KOH 为优级纯试剂; 精 TiCl_4 样品由贵州遵义钛厂提供; 实验用水为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 去离子水。

2.2 色谱条件

色谱柱: Ion Pac-AS19 阴离子分析柱(250 mm \times 4 mm), Ion Pac-AG 19 阴离子保护柱(50 mm \times 4 mm); 柱温 30°C ; 进样体积 500 μL ; KOH 溶液(1 mL/min) 梯度淋洗: 0 ~ 25 min 浓度为 8 mmol/L, 25 ~ 26 min 浓度升至 45 mmol/L, 持续到 35 min。电导检测, 抑制电流为 100 mA。

2.3 样品预处理

2.3.1 TiCl_4 的酸水解 用自制 TiCl_4 取样器, 取 4°C 冷藏的精 TiCl_4 样品 5 mL, 缓慢加入到装有 20 mL 2 mol/L 冷冻 HCl 溶液的密封比色管中。据水解程度适当调整加样速度。水解平衡后, 水解溶液澄清透明, 管中白色烟雾消失。溶液冷却至室温后转移到烧杯, 以备下一步去除金属阳离子处理。样品处理平行 5 份。

2.3.2 去除水解溶液中的金属离子 由于高浓度的过渡金属阳离子会损坏色谱柱^[11], 而 TiCl_4 水解溶液中存在大量 Ti^{4+} , 同时还有 Fe^{3+} 和 V^{5+} 等金属离子。据研究报道, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 共沉淀法可将溶液中共存金属离子去除^[12], 因而可以利用水解液中 Ti^{4+} 进行 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 共沉淀, 将水解液中 Ti^{4+} , V^{5+} 和 Fe^{3+} 等金属离子去除。

根据水解酸液中 HCl 量和 TiCl_4 水解产生 HCl 量, 首先向 5 份 TiCl_4 水解溶液中缓慢加入少量 NaOH 固体, 接着加入 50% NaOH 溶液, 同时超声搅拌, 出现氢氧化物白色沉淀后, 用 20% NaOH 溶液调节水解溶液至不同 pH 值。将共沉淀后的溶液转移到离心管中离心, 将上清液全部移出保存, 溶液体积在 82 ~ 87 mL 范围。一部分上清液采用微波等离子体原子发射光谱仪测定溶液中金属阳离子, 另一部分用于下一步去除 Cl^- 。

2.3.3 去除水解溶液中 Cl^- 在溶液中加入 Ag^+ 是去除基体中大量 Cl^- 最简单有效的方法^[11]。由于处理效果较好的商品化银柱相对于本方法容量太小, 在本方法中的使用受到限制; 而加 AgNO_3 会引入高浓度 NO_3^- 。为避免其它阴离子对 TCAA 色谱峰可能影响, 本方法采用 Ag_2O 去除水解溶液中 Cl^- : $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AgOH} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ 。据 TiCl_4 样品水解产生 Cl^- 理论量和 HCl 水解液中 Cl^- 量, 将 25 g Ag_2O 粉末少量多次加入上述金属共沉淀后的溶液中, 边加入边超声搅拌。由于 AgOH 溶度积 ($K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-8}$) 比 AgCl ($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$) 高两个数量级, 故沉淀会比较充分。此处理过程中产生 OH^- 阴离子不会干扰分析物色谱峰。 Ag_2O 加入完成后, 继续搅拌 2 min, 静置 10 min 后将溶液离心, 移取收集上清液。

2.3.4 去除水解溶液中 Ag^+ 在 Ag_2O 除 Cl^- 过程中, 溶液中引入了微量 Ag^+ 。为避免过渡金属离子 Ag^+ 污染色谱柱, 将除 Cl^- 后溶液经过一个 H 型大容量阳离子交换柱去除 Ag^+ 。溶液再经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 用离子色谱法测定 TCAA 浓度。

2.3.5 高纯 TiCl_4 加标回收实验 用移液器分别吸取 500 μL CCl_3COCl 加入到 500 g (289.7 mL) 高纯 TiCl_4 中, 配制 TiCl_4 加标储备液, 溶液中 CCl_3COCl 浓度为 2740 mg/L。再分别移取加标储备液 2 和 5 mL 加入到 500 g 高纯 TiCl_4 中, 分别配制成 CCl_3COCl 加标浓度为 18.9 mg/L (A) 和 47.2 mg/L (B) 的溶液。高纯 TiCl_4 、高纯 TiCl_4 加标溶液 A 和 B 溶液及精 TiCl_4 样品, 各移取 5 mL 先后经酸水解、氢氧化物共沉淀 (pH 9.0 和 9.5)、 Ag_2O 沉淀和 H 型阳离子交换柱处理, 离子色谱法测定溶液中 TCAA。每个样品平行 3 份。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化物共沉淀对过渡金属离子去除效果

不同共沉淀溶液 pH 值对溶液中各种金属离子去除效果见表 1。结果表明, 溶液 pH 值在 8.0 ~ 11.0 范围内, 共沉淀离心分离后, 溶液中多数金属离子未检出, Ti^{4+} , V^{5+} 和 Fe^{3+} 的浓度也非常低, 共沉

淀法对水解溶液中过渡金属离子去除能达到满意效果。溶液 pH 值在 9.0 ~ 10.0 范围去除效果较好。

表 1 氢氧化物共沉淀后溶液中金属离子浓度 (mg/L)

Table 1 Concentrations of metal cations in hydrolysis solution after hydroxide co-precipitation

共沉淀溶液 pH 值 pH value of solution	Al ³⁺	Co ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ⁴⁺	Mo ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Zn ²⁺
pH 8.0	ND	ND	0.02	0.40	0.02	ND	ND	0.03	0.05	0.74	ND
pH 8.5	ND	ND	0.02	0.28	0.01	ND	ND	0.03	0.05	0.69	ND
pH 9.0	ND	ND	0.02	0.22	0.01	ND	ND	0.03	0.05	0.66	ND
pH 9.5	ND	ND	0.02	0.19	0.01	ND	ND	0.03	0.05	0.67	ND
pH 10.0	ND	ND	0.02	0.12	0.01	ND	ND	0.03	0.05	0.66	ND
pH 11.0	ND	0.04	0.03	0.39	0.53	0.04	0.06	0.09	0.05	0.54	ND

ND: 未检出(Not detected)。

3.2 Ag₂O 沉淀法去除 Cl⁻ 效果

虽然氢氧化物共沉淀溶液的碱性会抑制 Ag₂O 的水解, 由于 $K_{sp}(\text{AgCl}) \gg K_{sp}(\text{AgOH})$, 同时生成 AgCl 为不可逆的沉淀反应, 使溶液中 Ag⁺ 浓度降低, 促使 Ag₂O 水解产生 AgOH 反应和 AgCl 沉淀反应继续进行, 直至 AgCl 充分沉淀^[13], 同时溶液中产生 OH⁻。因此, 为了避免引入的 Cl⁻ 或 NO₃⁻ 阴离子, 共沉淀溶液的碱性不用 HCl 或 HNO₃ 中和。经 Ag₂O 粉末沉淀作用去除 Cl⁻ 后, 溶液中阴离子分析结果见表 2。经处理后, 溶液中 Cl⁻ 的浓度显著降低, Cl⁻ 浓度低于 300 mg/L, Ag₂O 沉淀法对 Cl⁻ 去除效果满足 TCAA 分析要求。溶液中 NO₃⁻ 和 SO₃²⁻ 浓度低于 50 mg/L。

表 2 Ag₂O 沉淀处理后溶液中阴离子浓度

Table 2 Concentrations of anions in hydrolysis solution after Ag₂O treatment

共沉淀时溶液 pH 值 pH value of solution	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₃ ²⁻ (mg/L)
pH 9.0	277	26.0	1.97
pH 9.0	227	23.7	1.34
pH 9.5	241	39.1	ND
pH 9.5	239	41.6	ND

ND: 未检出(Not detected)。

3.3 溶液中阴离子对三氯乙酸测定干扰

为考察溶液中残留的 Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₃²⁻ 浓度对 TCAA 测定的影响, 配制 TCAA, Cl⁻, NO₃⁻ 和 SO₃²⁻ 的混合溶液, 它们浓度分别 50, 250, 40 和 2 mg/L。干扰分析结果见图 1。据图 1, Cl⁻ 和 NO₃⁻

色谱峰与 TCAA 峰可完全分离, 高浓度的 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 对低浓度的 TCAA 测定无影响。采用 OH⁻ 型洗脱液时, CO₃²⁻ 与 SO₃²⁻ 会在 SO₃²⁻ 峰位置形成系统峰, 并对 TCAA 测定存在干扰^[10], 由于本方法中 TCAA 峰出峰时间相比文献提前, 系统峰对 TCAA 无干扰。实验结果表明, 经 Ag₂O 沉淀法处理后, 溶液中残留的 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 等不影响水解溶液中 TCAA 的离子色谱法测定。

3.4 检出限和回收率

在浓度 0.05 ~ 2.0 mg/L 范围内 TCAA 标准曲线的相关系数为 0.9992。以曲线最低浓度点峰高与基线峰高比 2 倍 ($S/N=2$) 计算仪器对 TCAA 最低检测浓度 ($C_{\min}=108 \mu\text{g/L}$, 即定量限 IQL), 则精 TiCl₄ 样品中 TCAA 的方法定量限 (MQL) ($MQL=IQL \times V_{\text{co-p}}/V_{\text{TiCl}_4}$) 为 1.8 mg/L, 其中 $V_{\text{co-p}}$ 为 5 份平行样共沉淀离心后收集上清液总体积均值 (85.0 mL), V_{TiCl_4} 为精 TiCl₄ 样品取样量 (5 mL)。据 TCAA 与 CCl₃COCl 摩尔量守恒计算, 精 TiCl₄ 样品中 CCl₃COCl 的方法定量限为 2.1 mg/L (1.2 $\mu\text{g/g}$), 低于俄罗斯精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 允许限值 (5 $\mu\text{g/g}$)。本方法对 CCl₃COCl 定量限满足精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 质量控制要求。

高纯 TiCl₄ 加标溶液 A 和 B 溶液中 TCAA 的加标量分别相当于 17.0 和 42.4 mg/L。A 和 B 分别在

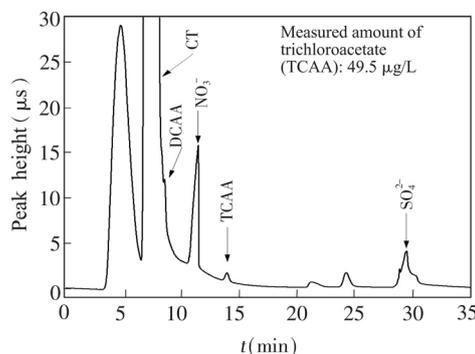


图 1 溶液中共存阴离子对 TCAA 测定影响

Fig. 1 Influence of coexisting anions on determination of trichloroacetate (TCAA)

不同 pH 值共沉淀及除 Cl⁻处理后,溶液稀释 10 倍测定 TCAA 浓度分别为 84.7, 86.5, 218 和 214 $\mu\text{g/L}$ 。由共沉淀后溶液体积 (85 mL), 计算溶液中 TCAA 的测定量, 结果见表 3。CCl₃COCl 的加标回收率在 84.1% ~ 87.3% 之间, 虽然回收率偏低, 但回收率波动小、回收率稳定, 表明本方法可较为准确定量精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 含量。共沉淀时溶液 pH 值的轻微变化 (± 0.5) 对回收率无明显影响。

表 3 三氯乙酰氯标准加入回收实验结果

Table 3 Results of recoveries of standard addition experiments for CCl₃COCl

样品 Sample	加标量 Added (mg/L)	共沉淀溶液 pH 9.0 Co-precipitation solution pH 9.0		共沉淀溶液 pH 9.5 Co-precipitation solution pH 9.5	
		Found (mg/L)	Recovery (%)	Found (mg/L)	Recovery (%)
Original TiCl ₄	0	ND		ND	
TiCl ₄ -A	18.9	15.9	84.1	16.1	85.2
TiCl ₄ -B	47.2	41.2	87.3	40.5	85.6

3.5 样品分析

采用本方法对遵义钛厂提供的精 TiCl₄ 样品中 CCl₃COCl 进行分析, 5 个平行处理样品中 CCl₃COCl 含量分别为 45.6, 37.9, 40.8, 38.9 和 43.5 $\mu\text{g/g}$, 平行样均值为 41.3 $\mu\text{g/g}$, 相对标准偏差 (RSD) 为 7.7%。精 TiCl₄ 样品中 CCl₃COCl 含量高于俄罗斯的允许限值 (5 $\mu\text{g/g}$)。

4 结 论

建立了酸水解-离子色谱法测定精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 的方法。方法对精 TiCl₄ 样品中 CCl₃COCl 的定量限为 1.05 mg/L (即 0.61 $\mu\text{g/g}$), 低于俄罗斯精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 允许限值 (5 $\mu\text{g/g}$)。方法精密程度较好, 样品中 CCl₃COCl 加标回收率在 84.1% ~ 87.3% 之间, 共沉淀时溶液 pH 值的轻微变化对回收率无明显影响, 分析结果稳定可靠。方法测定 CCl₃COCl 的定量限满足精 TiCl₄ 中 CCl₃COCl 质量控制要求。

References

- DENG Guo-Zhu, WANG Xiang-Dong. *Dev. Titanium Prod.*, **2007**, 24(2): 9-14
邓国珠, 王向东. 钛工业进展, **2007**, 24(2): 9-14
- LIU Wen-Jun. *Vanadium and Titanium*, **1995**, 2: 26-30
刘文俊. 钒钛, **1995**, 2: 26-30
- MO Wei, DENG Guo-Zhu, LUO Fang-Cheng. *Titanium Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, **1998**: 135-160
莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛合金, 北京: 冶金工业出版社, **1998**: 135-160
- Fine Titanium Tetrachloride Quality Standards*. Q/WBH001-2007
精 TiCl₄ 质量标准. Q/WBH001-2007
- Korolev V V, Timofeev E F, Shokina N T. *J. Appl. Spectrosc.*, **1975**, 22(1): 116-118
- TAN Hong, HE Jin-Lin, SONG Guang-Lin, LUO Yan, ZHAO Hong-Bo, XIAO Fei, LUO Lin, GUO Peng-Ran, LI Na, MOU De-Hai. *J. Instrum. Anal.*, **2012**, 31(10): 1325-1329
谭红, 何锦林, 宋光林, 罗艳, 赵洪波, 肖飞, 罗霖, 郭鹏然, 李娜, 牟德海. 分析测试学报, **2012**, 31(10): 1325-1329
- Raoot S, Desikam N R, Shekhar R, Arunachalan J. *Appl. Spectrosc.*, **2000**, 54(9): 1412-1415
- Barron L, Paul B. *Anal. Chim. ACTA*, **2004**, 522: 153-161
- LIU Xiao, SHI Ya-Li, WANG Wan, CAI Ya-Qi, MOU Shi-Fen, DING Xiao-Jing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(2): 221-226
刘肖, 史亚利, 王碗, 蔡亚岐, 牟世芬, 丁晓静. 分析化学, **2007**, 35(2): 221-226
- YANG Chun-Ying, HANG Yi-Ping, ZHONG Xin-Lin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(11): 1647-1650
杨春英, 杭义萍, 钟新林. 分析化学, **2007**, 35(11): 1647-1650
- Polona R, Janja T, Marjan V, Milko N. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 991: 23-29
- Duan T C, Chen H T, Zeng X J. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, 17: 410-413

- 13 FU Hou-Tun , ZHAO Li-Min , LUO Man , ZHANG Hong-Yu , ZHANG Jie. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2008** , 36(10) : 1407-1410
傅厚墩, 赵丽敏, 罗曼, 张红雨, 张杰. 分析化学, **2008** , 36(10) : 1407-1410

Determination of Trichloroacetyl Chloride in Refine Titanium Tetrachloride by Acid Hydrolysis and Ion Chromatography

SONG Guang-Lin^{1,3} , GUO Peng-Ran^{*2} , LI Jin-Qing^{*1} , PAN Jia-Chuan² , LUO Yun-Jun¹ , PAN Can-Sheng²

¹(School of Materials , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

²(Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology , China National Analytical Center (Guangzhou) , Guangzhou 510070 , China)

³(Guizhou Academy of Testing and Analysis , Guiyang 550002 , China)

Abstract A method was proposed for the determination of trichloroacetyl chloride (CCl_3COCl) in refined titanium tetrachloride (TiCl_4) by ion chromatography after acid hydrolysis. Acid hydrolysis reaction was carried out according to the volume ratio (1:4 , V/V) of TiCl_4 samples to HCl solution (2 mol/L HCl) . NaOH and Ag_2O were added to hydrolysis solutions in sequence to remove and reduce metal cations (e. g. Ti^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+}) and Cl^- , and then hydrolysis solutions was purified by H-type cation exchange column. Trichloroacetate (TCAA) was determined in the treated solutions after membrane filtration , and CCl_3COCl concentration was calculated according to molar amount conservation. Results showed that almost all of the target metal cations were removed in range of pH 9. 0 – 10. 0 of hydroxide co-precipitation solutions , and the residual concentrations of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in solutions had no influence on the determination of TCAA after removal of Cl^- . Quantitation limit of the method (MQL) for CCl_3COCl in refine TiCl_4 samples was 2. 1 mg/L (1. 2 $\mu\text{g/g}$) , which was lower than the standard limit of refine TiCl_4 of Russia (5 $\mu\text{g/g}$) . The recoveries of CCl_3COCl added to high pure TiCl_4 were in the range of 84. 1% – 87. 3% , and the analytical results of 5 replicates of refined TiCl_4 sample were 45. 6 , 37. 9 , 40. 8 , 38. 9 and 43. 5 $\mu\text{g/g}$ with RSD of 7. 7% . The method showed better reliability , stability and precision , which satisfied the requirement of quality control for CCl_3COCl in refined titanium tetrachloride.

Keywords Titanium tetrachloride; Acid hydrolysis; Trichloroacetyl chloride; Ion chromatography

(Received 12 February 2015; accepted 7 April 2015)

This work was supported by the Innovation Method Fund of China (No. 2011IM030700) , the National Natural Science Foundation of China (No. 21307120) , the Pearl River Science and Technology Star Fund (No. 2012J2200054)