

离子色谱检测高纯甲烷磺酸试剂中痕量氯离子和硫酸根

焦霞 盖学武

(安徽皖仪科技股份有限公司 合肥 230088)

摘要:建立了使用离子色谱检测甲烷磺酸试剂中氯离子和硫酸根含量的方法。甲烷磺酸样品进样前需要用氢氧化钠进行中和,调整PH在7~9之间,过0.22 μm一次性过滤膜后,经WY-Anion-1阴离子色谱柱分离,用Na₂CO₃溶液进行淋洗,抑制器采用自再生电解模式,电导检测器检测。Cl⁻和SO₄²⁻标准溶液的质量浓度在0.01—0.5 mg/L时线性关系良好,线性方程分别为 $Y=1.235 \times 10^6 X+2.432 \times 10^4$ 和 $Y=8.691 \times 10^5 X+4608$,相关系数r均为0.9999,甲烷磺酸中氯离子和硫酸根,回收率在94.9-102%之间。该法前处理简单,操作简便,回收率高,重现性好,可满足甲烷磺酸生产过程中的工艺控制需求。

关键词:离子色谱法;氯离子;硫酸根;甲烷磺酸

甲烷磺酸通常作为原料用于医药和农药的生成中,同时还可用作脱水剂、涂料固化促进剂、纤维处理剂、溶剂,浣化、酯化和聚合反应催化剂。甲烷磺酸试剂中的杂质离子氯离子和硫酸根的存在,会对产品的性能、设备安全产生影响,而甲烷磺酸在生产的过程中会使用到硫酸及含氯的物质,势必存在氯离子和硫酸根等杂质残留,因此对高纯原料试剂甲烷磺酸中氯离子和硫酸根的检测已成为生产过程中的一个必要环节。传统湿法化学^[1]可以对常量的氯离子和硫酸根进行定量检测,但是在痕量检测中,湿法化学带来的检测误差较大。对于甲烷磺酸中氯离子和硫酸根的检测采用离子色谱的方法已有报道^[2],但是文献中对一些试验细节并没有进行详细的阐述。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IC6100离子色谱仪(安徽皖仪科技股份有限公司);超纯水仪(安徽皖仪科技股份有限公司);

Finnpipette移液枪(20-200 μL、100-1000 μL、0.5-5 mL)(美国ThermoFisher公司),一次性1 mL注射器(常州金龙医用塑料器械有限公司),有机相性针式滤器(13 mm×0.22 μm)(天津博纳艾杰尔科技有限公司),50 mL容量瓶,100mL容量瓶。

Na₂CO₃ (基准试剂, 天津市光复科技发展有限公司)NaOH (优级纯, 天津市光复科技发展有限公司), NaCl (基准试剂, 天津市光复科技发展有限公司), 无水Na₂SO₄ (基准试剂, 天津市光复科技发展有限公司)。

1.2 色谱条件

皖仪 WY-Anion-1 阴离子分析柱 (4×250 mm) 及其 WY- AG-1 保护柱 (4×50 mm), 电导检测器, 阴离子抑制器 (安徽皖仪科技股份有限公司), 抑制电流 4 mA, 淋洗液: 3.6 mmol/L Na₂CO₃ 溶液, 流速 0.8 mL/min, 定量环 100 μL, 柱箱温度 45 °C, 检测池温度 50 °C。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备溶液的配制

将 NaCl 和无水 Na₂SO₄ 试剂分别在 105 °C 烘至恒重;

精确称取 NaCl 试剂 0.1649g, 用二次去离子水溶解后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 得到 1000 mg/L 的 Cl⁻ 标准储备溶液;

精确称取 Na₂SO₄ 试剂 0.1749g, 用二次去离子水溶解后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 得到 1000 mg/L 的 SO₄²⁻ 标准储备溶液。

1.3.2 线性溶液的配制

用移液器分别移取 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 标准储备溶液 1.0 mL 至 100 mL 容量瓶中, 并用二次去离子水定容至刻度, 得到 10 mg/L 的混合标准溶液;

用移液器分别移取 2.5、1.25、0.5、0.25 和 0.05 mL 10 mg/L 的混合标准溶液, 并分别至于 5 个 50 mL 的容量瓶中, 并用二次去离子水定容至刻度, 得到 0.5、0.25、0.1、0.05 和 0.01 mg/L 的线性溶液。

1.4 样品前处理

15g/L 的 NaOH 溶液的配制: 精确称取 1.5g 优级纯 NaOH, 至 100 mL 容量瓶中, 用二次去离子水定容至刻度;

一次性针式过滤器使用前, 要用 3 mL 二次去离子水进行活化;

精密移取 0.1ml 甲烷磺酸样品, 转移至 100mL 容量瓶中, 加入 4ml 15g/L 的 NaOH 溶液, 调整 PH 值在 7-8 之间, 用二次去离子水定容至 100mL, 0.22 μ m 一次性针式过滤器进入离子色谱进行分析。

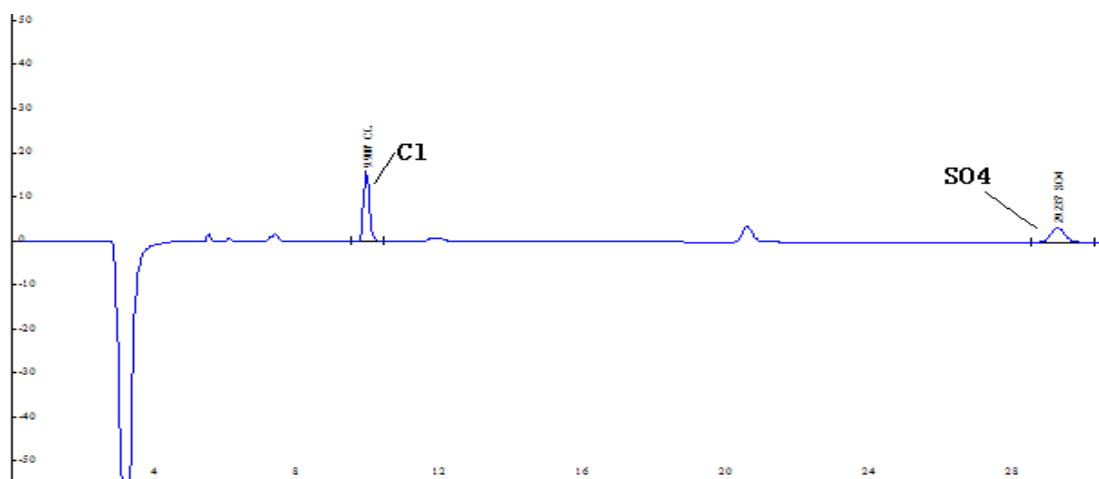
2 结果与讨论

2.1 样品溶液 PH 值的选择

分别向 0.1 mL 甲烷磺酸样品中加入 2、4、6 mL 15g/L 的 NaOH 溶液,用二次去离子水定容至 100 mL 后,分别测其 PH 值为 4.8, 7.5 和 10.2,并对三种不同 PH 值的样品溶液进行进样分析,发现 PH 值为 4.8 的样品溶液中氯离子和硫酸根的保留时间较标准溶液中氯离子和硫酸根的保留时间延后 2min, PH 值为 10.2 的样品溶液中氯离子和硫酸根的保留时间较标准溶液中氯离子和硫酸根的保留时间提前 1.5min, PH 值为 7.5 的样品溶液中氯离子和硫酸根的保留时间和标准溶液中氯离子和硫酸根的保留时间十分接近,这是因为样品溶液过酸或过碱对淋洗液对离子的洗脱产生了作用,因此才会出现以上保留时间相差太大的现象。因此选择加入 4ml 15g/L 的 NaOH 溶液,调整 PH 值在 7-8 之间,可以准确地对氯离子和硫酸根进行定性。

2.2 淋洗液浓度的选择

分别选择 2.4 、3.6 和 4.8 mmol/L 的碳酸钠溶液作为淋洗液,对实际样品进行发现,在 4.8 mmol/L 碳酸钠的色谱条件下,甲烷磺酸和氯离子的分离度小于 1.5,没有达到基线分离,影响实际样品中氯离子的精确定量;而采用 2.4 mmol/L 碳酸钠作为淋洗液,甲烷磺酸和氯离子的分离度可以达到 2.3,但是硫酸根的出峰时间在 37min,从而不利于分析效率的提高;在 3.6 mmol/L 碳酸钠作为淋洗液的色谱条件下,甲烷磺酸和氯离子的分离度为 1.9,实现了基线分离,同时硫酸根的保留时间在 25min 之内。因此选用 3.6 mmol/L 的碳酸钠溶液作为淋洗液,不但氯离子和检测不受高浓度甲烷磺酸的干扰,同时还保证了硫酸根在较短时间内出峰。此淋洗条件下,对氯离子和硫酸根标准混合溶液进行分析,得到以下谱图,见图 1。



混合标准溶液色谱图

色谱峰 (mg/L) :1.Cl⁻ (0.1) 2. SO₄²⁻ (0.1)

2.3 线性范围、检出限和定量限

在选定的色谱条件下，测得氯离子和硫酸根在浓度为0.01~0.5 mg/L 之间，线性关系良好。对浓度为0.01、0.05、0.1、0.25和0.5 mg/L的Cl⁻ 和SO₄²⁻ 混合标准溶液进行进样分析，得到不同浓度下Cl⁻ 和SO₄²⁻的峰面积，分别以Cl⁻ 和SO₄²⁻的浓度 (mg/L)为横坐标，以其峰面积为纵坐标作图，得到Cl⁻ 和SO₄²⁻的线性方程分别为 $Y=1.235 \times 10^6 X+2.432 \times 10^4$ 和 $Y=8.691 \times 10^5 X+4608$ ，线性相关系数r均为0.9999。采用标准添加法，以信噪比(S/N)为3确定甲烷磺酸样品中Cl⁻ 和SO₄²⁻的检测限分别为0.12 和0.45 μg/L，以信噪比(S/N)为10确定甲烷磺酸样品中Cl⁻和SO₄²⁻的定量限分别为0.396和1.485μg/L。

2.4 精密度

在 1.2 选定的色谱条件下，对 0.1mg/L 的标准混合溶液连续进样 6 次，得到氯离子和硫酸根的峰面积相对标准偏差分别为 0.35%和 0.30%

2.5 实际样品检测和方法回收率

按照 1.4 对样品进行前处理后，在 1.2 选定的色谱条件下，对实际样品进行检测，得到高纯甲烷磺酸中氯离子和硫酸根的检测谱图，见图 2，同时根据外标法对实际样品中氯离子和硫酸根进行定量，得到不同甲烷磺酸样品中氯离子和硫酸根的含量，见表 1。在不同的样品中，分别加入 0.05mg/L 的混合标准溶液采用加标的方法进行回收率试验，回收率结果见表 1。

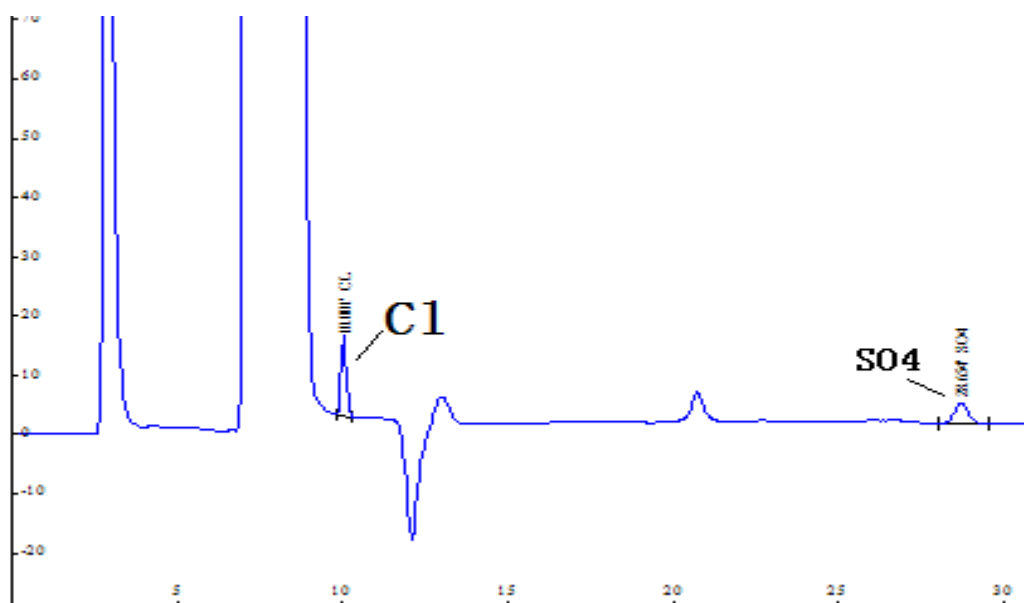


图 2. 99%MSA 样品中氯离子和硫酸根的检测谱图

表 1 实际样品检测及加标回收率

样品	待测离子	含量(mg/L)	加标 (mg/L)	测得值(mg/L)	回收率 (%)
99%甲烷磺酸	Cl ⁻	0.038	0.05	0.080	90.9
	SO ₄ ²⁻	0.047	0.05	0.095	97.9
70%甲烷磺酸	Cl ⁻	0.029	0.05	0.075	94.9
	SO ₄ ²⁻	0.032	0.05	0.084	102

3 结论

本方法根据甲烷磺酸等高纯试剂的特点，设计前处理方法，样品处理过程简单，易操作，同时整个分析过程在 25min 内完成，可以满足企业生产甲烷磺酸过程中的工艺控制需求，对生产和质量检验起监督的作用。

参考文献：

- [1] 贺晓唯、陈永杰等.电位滴定法测定铜箔电解液中氯离子.冶金分析，2005，25（1）： 87~88.
- [2] 冯春侠、臧秋霞等.离子色谱测定甲烷磺酸中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻.河北化工，2005，5： 76。