

甲醇-丙三醇消解离子色谱(IC)测定高纯硼酸中硫酸根、磷酸氢根、锂、钠、钾、镁和钙离子

李伯平 崔建勇 徐静 郭冬发

(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要 通过基体预消除法测定了高纯硼酸中痕量硫酸根、磷酸氢根、锂、钠、钾、镁和钙离子杂质组分。在特制的密闭反应容器中硼酸首先与甲醇生成易挥发性的硼酸三甲酯, 硼酸三甲酯与丙三醇反应生成不易挥发的多聚硼酸酯, 同时释放出甲醇, 实现硼酸基体的消除。离子色谱法(IC)测定各组分的检测限(3σ)分别为硫酸根 100、磷酸根 200、 Li^+ 15、 Na^+ 20、 K^+ 30、 Mg^{2+} 50 和 Ca^{2+} 50。

关键词 硼酸; 杂质; 离子色谱

中图分类号: O657.7⁺5; TH833 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)04-0057-04

Determination of Trace SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in High Pure Boric Acid by Matrix Pre-removal-Ion Chromatography

LI Boping, CUI Jianyong, XU Jing, GUO Dongfa

(Analytical laboratory of Beijing research institute of uranium geology, Beijing 100029, China)

Abstract A new method for determination of trace amounts of SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in high pure boric acid by matrix pre-removal-ion chromatography was studied in this paper. The elimination of boric acid matrix was achieved based on the principle of the following reaction: in a special air-tight device, boric acid reacts with methanol to form volatile trimethyl borate, and then the trimethyl borate reacts with liquid glycerin to form nonvolatile polyolborate complex and in the meantime release some methanols. Trace amounts of SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were dissolved by HNO_3 (5%) and determined using ion chromatography. The detection limit of each ion was: SO_4^{2-} : 100 ng/g, HPO_4^{2-} : 200 ng/g, Li^+ : 15 ng/g, Na^+ : 20 ng/g, K^+ : 30 ng/g, Mg^{2+} : 50 ng/g and Ca^{2+} : 50 ng/g.

Keywords boric acid; trace element; ion chromatography(IC)

1 前言

硼是高效的热中子吸收剂, 在核电站安全运行和控制系统中是不可或缺的, 对其纯度有严格要求^[1]。

硼酸的生产工艺决定硼酸产品中可能含有一些

杂质组分, 如钠、镁、钙、氟、氯、硫酸根、磷酸根等^[2-3]。由于硼酸的基体浓度很高, 无论是离子色谱(IC)还是电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 直接测定硼酸中痕量杂质均有一定的困难。硼酸在室温 25 °C 条件下的溶解度为 57.4 g/L, 直接稀释测定会牺牲灵

收稿日期: 2011-08-13 修回日期: 2011-10-08

作者简介: 李伯平, 男, 工程师, 主要从事核材料分析研究。E-mail: wwwlbp@126.com

敏度。一些分离技术如离子交换等可以用于分离富集基体中的微量组分^[4-7]。基于氢氟酸与硼能生成易挥发的三氟化硼测定总硼的方法已有报道^[8],利用 HF 也可以实现硼酸基体的消除,但是由于外加试剂往往会引入待测组分,所以系统空白难以控制,并且氢氟酸有很强的腐蚀性。龚殿婷、周京霞等分别采用分光光度法和氢化物发生-原子荧光光度法测定了硼酸中微量铁和砷^[9-10],王海波采用阀切换技术预先消除硼酸基体进而测定硼酸中微量氟和氯^[11],余质坚采用化学处理技术-原子吸收光度法测定了硼酸中微量铁^[12]。

研究了有机溶剂消除硼酸基体干扰的方法,硼酸与甲醇蒸汽生成易挥发的硼酸三甲酯^[13-14],再由丙三醇(甘油醇)吸收后生成不易挥发的多聚硼酸酯,同时甲醇被释放,在该体系中甲醇起到了搬运转移硼酸的作用。整个反应在一个清洁密闭的环境中完成,不引入无机试剂,从而很好的避免了外加试剂带来的干扰。

2 实验部分

2.1 试剂

丙三醇(甘油,分析纯),甘露醇(分析纯),甲醇(色谱纯),有机试剂在使用前均经过纯化处理,甲醇-丙三醇的混合物(6+4),去离子水;

阴离子标准母液(1000 mg/L): SO_4^{2-} , H_2PO_4^- ;
阳离子标准母液(1000 mg/L): Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 均由国家标准物质中心提供;

阴、阳离子的标准系列由母液稀释制备而成。

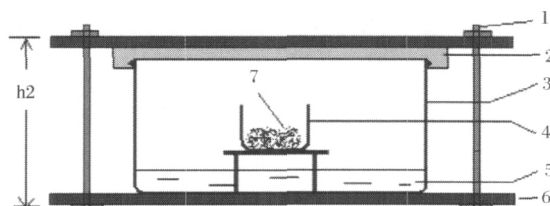
2.2 仪器设备

离子色谱仪(戴安,美国);阴离子柱 IonPac AS23(4×250 mm)、阳离子柱 IonPac CS12A(4×250 mm);阴离子抑制器 ASRS 300(4 mm)、阳离子抑制器 CSRS 300(4 mm);

恒温烘箱(中国,天津);

密闭反应器(自制,见图 1),根据实验原理,设

计了一套密闭的反应器。该反应器主要由以下几个部分组成:内盛样杯,外反应器和紧固夹。



1—紧固螺栓 $d=130$ mm, 2—密封盖, 3—外反应器(PP 材料),
4—内盛样杯(PFA, 壁厚 $d=3$ mm, $v=8$ cm³),
5—甲醇-丙三醇混合液($v/v=60/40$), 6—夹板
(不锈钢板 $d=5$ mm), 7—硼酸样品

图 1 硼酸消解反应器

Figure 1. Schematic diagram of a boric acid digestion reactor.

在外反应器中盛丙三醇与甲醇的混合物,将内盛样杯放在支架上,避免与甲醇-丙三醇的混合物直接接触。反应器的上盖与底部用不锈钢夹板紧固,防止反应器内蒸气压力过高造成甲醇泄漏。

2.3 仪器测定条件

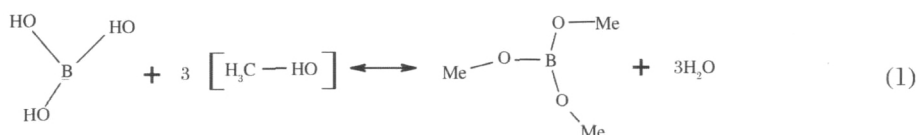
进样量: 100 μL ;

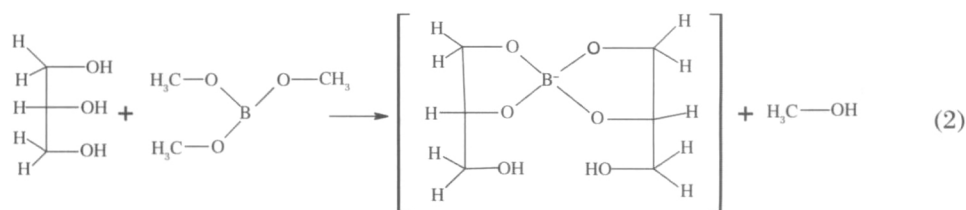
阴离子淋洗液: Na_2CO_3 (4.5 mmol/L) 和 NaHCO_3 (0.8 mmol/L) 混合液, 淋洗速度为 1.0 mL/min;

阳离子淋洗液: 甲烷磺酸(20 mmol/L), 淋洗速度为 1.0 mL/min。

2.4 实验原理

甲醇蒸汽与固体硼酸生成挥发性的硼酸三甲酯(沸点为 68.7 $^{\circ}\text{C}$), 硼酸三甲酯的蒸汽接触到丙三醇后形成不易挥发的多聚硼酸酯化合物, 该过程不可逆, 同时释放出甲醇。甲醇连续地将内盛样杯中的硼酸“搬运”至外反应器中, 而硼酸中的杂质组分由于不能与甲醇形成挥发性的化合物, 因而保留在内盛样杯中, 实现了大量硼酸基体组分的消除。反应过程见图 2。





(1) 甲醇与硼酸生成挥发性的硼酸甲酯;(2) 硼酸甲酯与丙三醇生成不易挥发的多聚硼酸酯。

(1) Boric acid reacts with methanol to form volatile trimethyl borate; (2) then the trimethyl borate reacts with liquid glycerin (in out container) to form nonvolatile polyolborate complex and release some methanols

图 2 硼酸与甲醇-丙三醇消解反应示意图

Figure 2. The schematic diagram of the digestion reactions of boric acid in methanol and liquid glycerin.

2.5 实验步骤

称取 1.0000~2.0000 g 硼酸样品于内盛样杯中,向外反应器中倒入 60 mL 丙三醇-甲醇混合液,将装有硼酸的盛样杯坐于其中,扣上带有密封垫的上盖,用不锈钢夹板将上盖与反应器紧固后于 90 °C 烘箱中恒温反应,8 h 后取出内盛样杯。用二次去离子水 2 mL 冲洗杯内壁,将液体转移至 2 mL 的样品瓶中,进离子色谱仪测定溶液中的硫酸根、磷酸根和锂、钠、钾、镁、钙离子。

3 结果与讨论

3.1 温度对消解速度以及硫酸根回收率的影响

研究了不同的反应温度对硼酸消解速度的影响,以及相应消解温度下对硫酸根回收率的影响。称取 1.0 g 固体硼酸样品于内盛样杯中,设定不同消解温度(70、75、80、85、90、95 °C),实时观察硼酸消解进展,直至无明显颗粒物,同时加入一定量硫酸根标准,通过测定计算不同消解温度时对应的硫酸根回收率,实验结果见图 3。

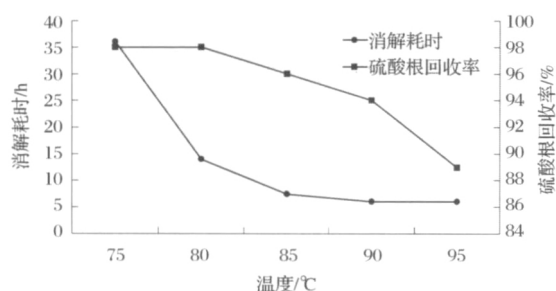


图 3 温度对消解速度以及硫酸根回收率的影响

Figure 3. The effect of temperature on digestion rate and recovery of sulfate.

硼酸三甲酯的沸点为 68~69 °C,在 70 °C 条件下经过长时间消解,硼酸颗粒无明显减少,在 75 °C 条件下需经过 36 h 才能消解完全,当温度高于

80 °C 时消解速率明显提高,当温度大于 85 °C 以后消解时间基本稳定在 6~8 h。由图 3 可见,温度对硫酸根的回收率有一定的影响。随着温度升高,硫酸根回收率逐渐降低。同时,温度过高也会使得容器内部压力过大,系统密闭性受影响,甲醇泄露。综合考虑硼酸的消解速度,实验选择 80~90 °C 为实验条件。

3.2 甘露醇和乙醇作替代试剂

由于甲醇的毒性较乙醇大,因此考虑采用乙醇代替甲醇。实验结果表明,乙醇代替甲醇的效果不佳,乙醇与硼酸生成沸点较高的硼酸三乙酯(117~118 °C),气化需要的温度高于硼酸三甲酯(68~69 °C),实际操作中发现有白色晶体在反应器内壁析出,不易去除。因此实验最终采用甲醇作为硼酸的转载体。

选用甘露醇作为硼酸的固定载体,实验过程中发现盛样杯中有液体残留(反应中生成的水),蒸干后有白色固体析出,说明硼酸的基体消除率不是很完全。原因是甘露醇吸水性远不如丙三醇,相比之下丙三醇的吸水性较强,在固定硼酸的同时也吸收反应产物水分子,有利于促进反应向正反应方向进行;另外由于丙三醇为液体与甲醇互溶,甘露醇程固体块状,表面积丙三醇较甘露醇大,因此固定硼酸的效率也高。因此实验选用丙三醇与甲醇的混合物作硼酸的消解试剂。

3.3 加标回收和检测限

实验通过标准加入法研究了方法的加标回收率,操作方法同实验步骤,结果如表 1 所示。

在优化实验条件下,硫酸根的回收率达到 90% 以上,除氯以外其余组分均满足分析测定要求。因为氯化氢易挥发,所以氯的回收率相对较低,该方法不能满足氯的测定要求。

3.4 实际样品测定

称取实际硼酸样品 1~2 g(精确至 0.0001 g)于

内盛样杯中,其余操作同实验步骤,结果见表 2。

表 1 加标回收

Table 1 Recovery of standard addition ng/g

组分	加入量	测定值 *	回收率/%	检测限
SO ₄ ²⁻	500	484	92	100
H ₂ PO ₄ ⁻	500	491	96	200
Cl ⁻	100	62	62	—
Li ⁺	80	82	103	15
Na ⁺	100	106	106	20
K ⁺	100	102	102	30
Mg ²⁺	100	96	96	50
Ca ²⁺	100	94	94	50

* 上表中测得值为 5 次平行实验测定的平均值。

表 2 实际样品测定结果 (n=5)

Table 2 Testing results for the real samples ng/g

	测定结果					平均值	RSD/%
SO ₄ ²⁻	922	912	968	973	916	938	3.2
H ₂ PO ₄ ⁻						<200	—
Li ⁺	82	85	85	81	82	83	2.2
K ⁺						<30	—
Na ⁺	383	390	387	396	393	390	1.3
Mg ²⁺	273	296	261	276	293	280	5.2
Ca ²⁺	350	373	378	349	351	360	3.9

4 结语

采用密闭系统甲醇-丙三醇混合溶剂消解法可有效消除硼酸基体在测定杂质组分中的干扰。利用甲醇蒸汽将硼酸转运,因此试剂空白得到有效控制,同时降低了各组分的检测下限,方法可以应用于高纯硼酸中微量杂质的测定。

参考文献

- [1] 吴华武. 核燃料化学工艺学[M]. 北京:原子能出版社, 1989.
- [2] 龚殿婷,李凤华,樊占国,等. 高纯硼酸的制备及其影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41 (5): 1756-1760.
- [3] 李文光. 我国硼矿资源概况及利用[J]. 化工矿物与加工, 2002(9): 22-24.
- [4] 刘克纳,牟世芬. 离子色谱分离技术的现状及其展望[J]. 现代仪器, 1999(4): 8-10.
- [5] Kagaya S, Maeba E, Inoue Y, et al. A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenhexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples[J]. Talanta, 2009, 79 (2): 146-152.
- [6] 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 1-6.
- [7] 钟莺莺,朱海豹,裴亚钧,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.
- [8] Katagiri J, Yoshioka T, Mizoguchi T. Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF₄⁻) followed by ion chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 570 (1): 65-72.
- [9] 龚殿婷,张宏军. 高纯硼酸中铁含量的测定[J]. 中国稀土学报, 2010, 28: 497-499.
- [10] 周京霞,丁红芳. 氢化物-原子荧光光谱法测定高纯硼酸中痕量砷[J]. 铀矿冶, 2005, 24 (4): 207-210.
- [11] 王海波,梁立娜,牟世芬,等. 阀切换-离子色谱法测定高纯硼酸中的痕量阴离[J]. 分析实验室, 2009, 28 (7): 13-16.
- [12] 余质坚,张祖洪,刘淑萍. 化学富集-无火焰原子吸收光谱法测定高纯硼酸中的微量铁[J]. 化学试剂, 1982, 5(5): 315-319.
- [13] Thangavel S, Dasha K, Dhavile S M, et al. Determination of traces of chloride and fluoride in H₂SO₄, H₃PO₄ and H₃BO₃ by in situ analyte distillation-ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1074: 229-233.
- [14] Dash K, Karunasagar D, Thangavel S, et al. Procedure for determination of trace ions in boric acid by matrix volatilization-ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1002 (1-2): 137-144.