

直接进样离子色谱法测定磷酸试剂中 痕量无机阴、阳离子

史亚利^{1,2}, 刘京生¹, 蔡亚岐¹, 牟世芬¹, 温美娟²

(1. 中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085;

2. 北京科技大学 化学系, 北京 100083)

摘要: 选用亲水性强、柱容量高的阴离子分析柱 IonPac AS18, 以 22 mmol/L KOH 为淋洗液作等浓度淋洗, 直接进样分析了高浓度磷酸中的痕量无机阴离子。选用柱容量较高的阳离子分析柱 IonPac CS12A, H₂SO₄ 作为淋洗液直接进样分析了磷酸试剂中的痕量阳离子。该方法无需样品前处理, 直接进样, 电导检测, 高浓度磷酸的存在不影响痕量阴离子或阳离子的测定, 对所测的无机阴阳离子的检出限均在 2.1 μg/L 以下, 测定范围在两个数量级以上, 线性相关系数 r 在 0.994 1~ 0.999 9 范围内, 样品中待测离子峰面积的 RSD 在 3.8% 以下 ($n=7$), 回收率在 91%~109% 之间。

关键词: 离子色谱; 磷酸; 阴离子; 阳离子

中图分类号: O657.75 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2005)03-0128-03

Determination of Residual Anions and Cations in Phosphoric Acid by Ion Chromatography with Direct Injection

SHI Ya_li^{1,2}, LIU Jing_sheng¹, CAI Ya_qi¹, MOU Shi_fen¹, WEN Mei_juan²

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Department of Chemistry, Beijing University of

Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A method based on ion chromatography (IC) with conductivity detector was developed for the determination of residual anions and cations in phosphoric acid. Separation of cations and anions was achieved using IonPac CS12A column with H₂SO₄ and IonPac AS18 column with KOH as isocratic eluent, respectively. The detection was performed at a conductivity detection mode. The calibration graphs of peak areas for all the analytes were linear within a large range. The recoveries of added standards were 91%–109%. Relative standard deviations of repeated analyses were smaller than 3.8%. Detection limits were lower than 2.1 μg/L.

Key words: Ion chromatography; Phosphoric acid; Anion; Cation

磷酸在半导体工业中常用作晶体蚀刻剂, 例如在晶体表面刻氮化硅。应用于半导体工业的磷酸需有较高的纯度, 试剂中的痕量无机阴离子对晶体会造成不良的影响, 所以对磷酸中痕量阴离子的检测非常重要。对于痕量阴离子的分析, 传统湿化学方法的灵敏度和准确度均不够高。离子色谱法是分析无机阴离子的有效方法, 它具有简单、快速、灵敏度高等优点。对于磷酸中痕量阴离子的分析, 主要的问题在于磷酸根是三价离子, 对离子交换树脂有较强的亲和力, 而且磷酸试剂中磷酸根离子与杂质阴离子的浓度比大于 10⁵: 1, 因此如果选用常规阴离子交换柱, 直接进样分析, 难度较大。若采用浓缩富集的方法, 那么在富集阴离子杂质的同时也富集了磷酸根离子。这样高浓度的磷酸根离子不仅会使富集柱过载, 而且对富集柱亲和力强的磷酸根离子还会起到淋洗离子的作用, 在富集时将弱保留组分(杂质离子)淋洗下来。目前, 阀切换技术^[1-3]解决了此类问题, 但此类方法技术难度大、操作繁琐、仪器成本高, 从而限制了其应用。本文研究了容量高且亲水性较强的阴离子交换柱, 采用直接进样分析磷酸中的痕量阴、阳离子的简单方法, 该方法可用于磷酸试剂中杂质阴阳离子的快速检验, 对磷酸试剂中阴阳离子进行质量控制, 从而提高磷酸的产品质量。

收稿日期: 2004-06-06; 修回日期: 2005-01-25

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目(2003 CB415001); 国家自然科学基金资助项目(20475060)

作者简介: 史亚利(1978-), 女, 河北蠡县人, 硕士研究生; 牟世芬, 联系人, Tel: 010-62849239, E-mail: shifen@mail.rees.ac.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 ICS2000型离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 配有 EG40 淋洗液自动发生器、电导检测器和 Chromeleon 6.50 色谱工作站 ASRS- ULTRA 阴离子抑制器; Barnstead 超纯水系统(USA)。

ICS1500型离子色谱仪(美国 Dionex 公司), 配有电导检测器和 Chromeleon 6.50 色谱工作站; Cation Atlas electrolytic suppressor(CAES) 阳离子抑制器。

1.1.2 试剂 所用阴、阳离子标准自国家标准物质研究所购得, 磷酸为市售分析纯试剂, 所用溶液均用电阻率为 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水配制。

1.2 色谱条件

1.2.1 阴离子分析 色谱柱: IonPac AS18 型分离柱(250 mm×4 mm); IonPac AG18 型保护柱(50 mm×4 mm); 淋洗液: 22 mmol/L KOH; 流速: 1.20 mL/min; 再生模式: 自循环电抑制模式; 电导检测器; 进样量 200 μL ; 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$; 以峰面积定量。

1.2.2 阳离子分析 色谱柱: IonPac CS12A 型分离柱(250 mm×4 mm); IonPac CG12A 型保护柱; 淋洗液: 8.3 mmol/L H_2SO_4 ; 自循环电解抑制模式; 电导检测器; 进样量 200 μL ; 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$; 以峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

由于 OH^- 淋洗离子对固定相亲和力小于 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 , 选用 OH^- 淋洗离子可使弱保留组分(痕量阴离子杂质)和强保留组分(磷酸)达到更好的分离, 故本文选用 Dionex EG40 在线产生 KOH 作为淋洗液^[4,5]。这样消除了 KOH 易吸收空气中 CO_2 的缺点。使基线稳定噪音小, 方法有较好的重现性。

本文选用一种对 OH^- 选择性强的新型高容量阴离子交换分离柱 IonPac AS18, 该分析柱的特点是柱容量高(285 $\mu\text{eq}/\text{column}$), 对作为基体的磷酸有较强的保留, 而对其痕量阴离子的保留相对较弱, 可有效地将这些离子进行分离; 同时可以防止由于高浓度基体磷酸的存在而产生的过载问题。

对于磷酸中痕量阳离子的分析, 不存在高浓度基体的影响, 本文即选用了容量较高的常规阳离子分析柱 IonPac CS12A, 用 8.3 mmol/L H_2SO_4 溶液作为淋洗液, 作等浓度淋洗即可达到较好的分离。在该色谱条件下, 阴、阳离子样品色谱图见图 1 和图 2。

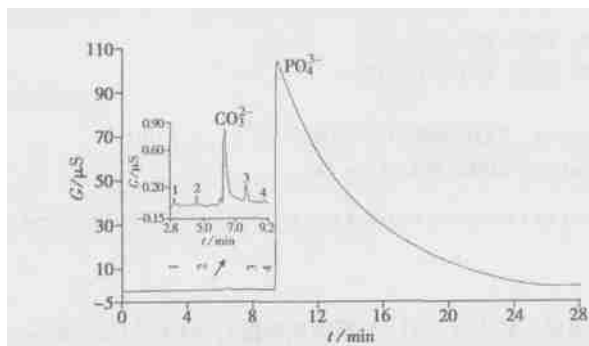


图1 磷酸试剂(5.84 mmol/L)中无机阴离子色谱图
Fig.1 The anion chromatogram of the sample of phosphoric acid

1. unknown; 2. Cl^- (2.99 $\mu\text{g}/\text{L}$); 3. SO_4^{2-} (32.3 $\mu\text{g}/\text{L}$); 4. NO_3^- (4.62 $\mu\text{g}/\text{L}$)

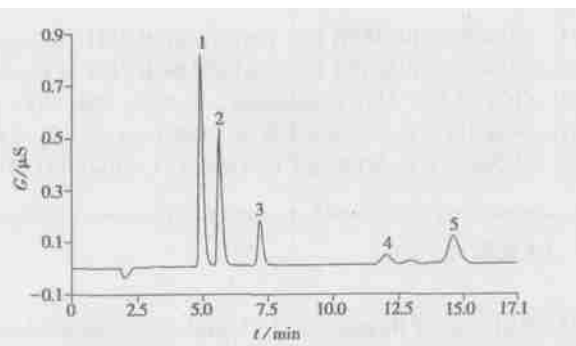


图2 磷酸试剂(5.84 mmol/L)中阳离子分析色谱图
Fig.2 The cation chromatogram of the sample of phosphoric acid

1. Na^+ (28.5 $\mu\text{g}/\text{L}$); 2. NH_4^+ (8.03 $\mu\text{g}/\text{L}$); 3. K^+ (21.4 $\mu\text{g}/\text{L}$); 4. Mg^{2+} (1.69 $\mu\text{g}/\text{L}$); 5. Ca^{2+} (7.70 $\mu\text{g}/\text{L}$)

2.2 线性范围、精密度和检出限

取分析纯的磷酸样品 1.00 mL 稀释至 100 mL, 得 0.146 mol/L 储备液。取储备液 1.00 mL 稀释至 25 mL 后为 5.84 mmol/L 的稀溶液, 在选定的色谱条件下, 连续 7 次进样, 分析其中的痕量阴、阳离子, 以

考察方法的精密度, 以峰面积计算 RSD, 其结果列于表 1。分别配制一系列的阴阳离子标准溶液在该色谱条件下作标准曲线, 所得方法的线性方程、线性范围、检出限均列于表 1。

表 1 方法的精密度、线性范围及检出限
Table 1 The detection limits, precision and linear ranges of the method

Ions	Aggression equation	Linear ranges	Correlation coefficient	RSD of peak areas	Detecton limits($S/N=3$)
		$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	r	$s_r/\%$	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Na^+	$y=0.0234x-0.03614$	12.5~5000	0.9989	3.8	0.3
NH_4^+	$y=0.0149x-0.3052$	10.0~4000	0.9941	3.5	0.5
K^+	$y=0.00989x+0.5433$	12.5~5000	0.9992	2.3	0.5
Mg^{2+}	$y=0.0127x+0.5178$	12.5~5000	0.9990	2.2	0.4
Ca^{2+}	$y=0.0202x+0.2529$	12.5~5000	0.9994	5.0	0.8
Cl^-	$y=0.0010x+0.0103$	5.0~1000	0.9999	1.5	0.6
SO_4^{2-}	$y=0.0026x-0.0875$	10.0~1000	0.9973	2.4	1.6
NO_3^-	$y=0.0010x-0.0035$	5.0~500	0.9999	2.7	2.1

2.3 实际样品分析与回收率实验

在选定的色谱条件下分别对磷酸试剂中阴阳离子进行了分析, 分析结果见表 2。为考察本方法的可靠性, 作标准加入回收实验, 其结果列于表 2。

表 2 磷酸试剂中痕量阴阳离子加标回收实验结果
Table 2 Recoveries of anions and cations from spiked phosphoric acid samples($n=3$)

Ions	Original	Added	Found	Recovery
	$\rho_0/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_1/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_f/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$R/\%$
Na^+	28.5	15.0	43.6	101
NH_4^+	8.03	10.3	19.2	109
K^+	21.4	20.0	40.1	93
Mg^{2+}	1.69	2.00	3.60	96
Ca^{2+}	7.70	10.0	16.8	91
Cl^-	2.99	10.0	13.1	101
SO_4^{2-}	32.3	20.0	50.5	91
NO_3^-	4.62	5.00	9.40	96

参考文献:

- [1] KAISER E, ROHRER J S, WATANABE K. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 858: 55-63.
- [2] KAISER E, ROHRER J S, WATANABE K. [J]. J Chromatogr, A, 1999, 850: 167-176.
- [3] STOVER F S. [J]. J Chromatogr, A, 2002, 956: 121-128.
- [4] JACKSON P E, GOKHALE S, STREIB T, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 2000, 888: 151-158.
- [5] JACKSON P E, WEIGERT C, POHL C A, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 2000, 884: 175-184.

(上接第 127 页)

- [3] Ma Liyan, LI Jingming. [J]. Journal of Instrumental Analysis(马丽艳, 李景明. [J]. 分析测试学报), 2004, 23(6): 87-90.
- [4] LOPEZ M, MARTINEZ F, DEL-VALE C, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 2001, 922: 359-363.
- [5] CHEN L, HAN Y S, YANG F Q, *et al.* [J]. J Chromatogr, A, 2001, 907: 343-346.
- [6] CHEN Lei, YANG Fuquan, ZHANG Tianyou, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis(陈雷, 杨福全, 张天佑, 等. [J]. 分析测试学报), 2000, 19(4): 60-62.
- [7] ZHANG Hongfang, GAO Hong, ZHENG Jianbin, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis(张宏芳, 高鸿, 郑建斌, 等. [J]. 分析测试学报), 2001, 20(2): 21-23.
- [8] ZHENG Yanpeng, LI Xiaodong, LI Na, *et al.* [J]. Appl Chem(郑妍鹏, 李晓东, 李娜, 等. [J]. 应用化学), 2002, 19(6): 585-587.
- [9] GAO L Y, CHU Q C, YE J N. [J]. Food Chemistry, 2002, 78: 255-260.
- [10] CHEN G, YE J N, CHENG J S. [J]. Chromatographia, 2000, 52: 137-141.
- [11] YE J N, BALDWIN R P. [J]. Anal Chem, 1994, 66: 2669-2674.