

碱土金属、稀土金属、过渡金属化合物中阴离子的测定

摘要：采用阴离子交换柱，抑制型电导检测法检测碱土金属、稀土金属、过渡金属等化合物等无机化工产品中的的常规阴离子。对于水溶解的化合物去可直接超纯水溶解，对于不能水溶解的化合物需加入一定比例的酸进行溶解。同时由于某些金属离子不能够直接进阴离子色谱柱，所以进样之前需将这些金属离子去除或降低到一定浓度以下。

关键词：离子色谱法 常规阴离子 无机化工产品

1.引言

某些金属元素尤其是稀土元素具有无法取代的优异磁、光、电等性能，已经被广泛的应用在冶金、军事、石油化工、玻璃陶瓷、农业和新材料等行业。金属化合物中的某些杂质阴离子可能会对某些设备或下游产品造成一定的腐蚀，亦或者会与某些产品发生反应从而造成产品质量下降，因此需严格控制样品中杂质阴离子的含量。常规测定这些金属化合物中的常规阴离子是根据离子的物理化学特性进行的，一般是比色法和浊度法。实验需要准备大量的样品，而且每种离子都是分别测定，再加上通常化合物中所含的杂质阴离子含量都较低，所以比色法和浊度法的结果误差往往很大。离子色谱法是一种精密的分析方法，具有很高的灵敏度和较低的检出限，尤其是在微量分析中具有广泛的应用。但是由于离子色谱本身属于精密仪器，尤其是色谱柱对分析样品的要求相对较高，所以需要分析样品进行适当的预处理，以此将干扰因素降到最低。

本文采用离子色谱，自再生抑制器，阴离子交换色谱柱，电导检测器测定过渡金属锆盐化合物（硝酸锆、氢氧化锆、醋酸锆、氧氯化锆、碳酸锆）中的常规阴离子，样品预处理简单、方法简便、快捷，能够准确地得到测定结果。

2.实验部分

2.1 仪器与设备

IC1820（青岛舜宇恒平）：等度泵、Shodex IC SI-52 4E 色谱柱、AES-100 自再生抑制器、电导检测器。

万分之一分析天平（AE224 上海舜宇恒平）

超声清洗仪

常规实验室仪器

预处理小柱：Na 柱、Ag 柱、0.22 um 针头过滤膜

2.2 试剂

Na₂CO₃（优级纯、天津大茂化学试剂厂）

浓硝酸、浓盐酸（天津大茂化学试剂厂）

NaOH（优级纯、天津市光复科技发展有限公司）

F⁻、乙酸根离子、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻标准溶液（购自国家标准物质中心）

2.3 实验条件

色谱柱：阴离子色谱柱，Shodex IC SI-52 4E
 流动相：3.6 mM Na₂CO₃ aq.
 流 速：0.8 mL/min
 检测器：抑制型电导检测器（温度，40 °C）
 抑制器电流：60 mA
 柱 温：45 °C
 进样量：25 μL

3.结果与讨论

3.1 硝酸锆、醋酸锆、氧氯化锆是水溶性的，可以直接超纯水溶解，但是由于锆离子对色谱柱有一定的破坏，所以样品中的锆离子需要去除。

简单的方法除掉锆离子就是样品过预处理小柱 Na 柱或 H 柱，但是由于样品中的锆离子含量较高，小规格的预处理小柱并不能完全除去样品中的锆离子。

锆离子和 OH⁻可以产生氢氧化锆沉淀，所以我们先用 OH⁻沉淀样品、然后过滤，取滤清液依次过 Na 柱、0.22 um 针头过滤膜进离子色谱测定。

氧氯化锆中的氯离子含量较高，所以此样品还需过 Ag 柱以除掉过量的氯离子。

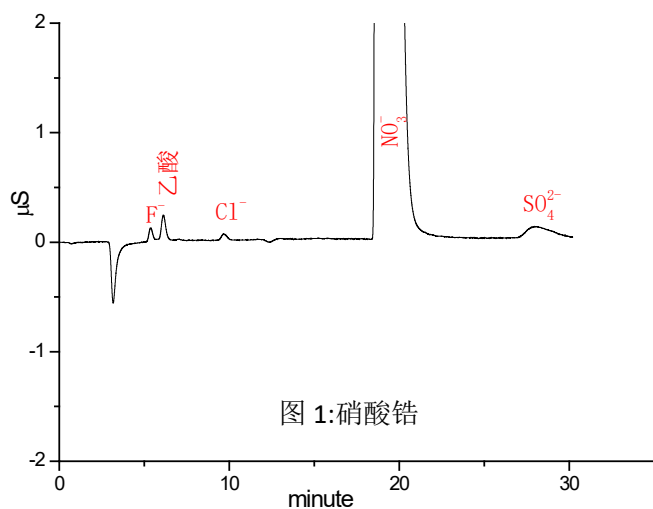


图 1:硝酸锆

注：此样品测除 NO₃⁻以外的所有阴离子。

样品预处理：称取一定量的硝酸锆样品，加超纯水溶解，待完全溶解后定容至 100 mL，然后取 1 mL 上述样品，加入适量的氢氧化钠溶液，并确保最终溶液偏碱性（酸碱指示剂标定），待沉淀结束后，加水定容至 100 mL 容量瓶，过滤，取滤清液 5 mL 依次过 0.22 um 过滤膜、C18 柱、H 柱，弃去前 3 mL，剩余样品进离子色谱测定。

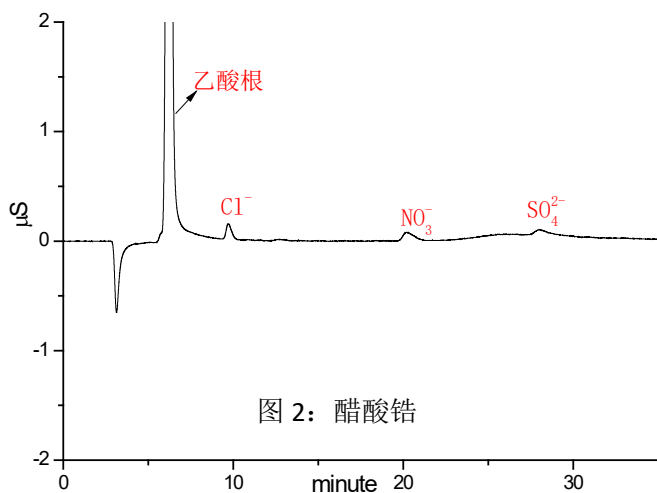


图 2: 醋酸锆

注：此样品测定样品中所有阴离子

样品预处理：由于醋酸锆也是水溶性无机化工产品，故处理方法参照硝酸锆样品的预处理方法。由于乙酸根浓度过大的话会影响氯离子出峰，所以样品要适当的稀释一定倍数。

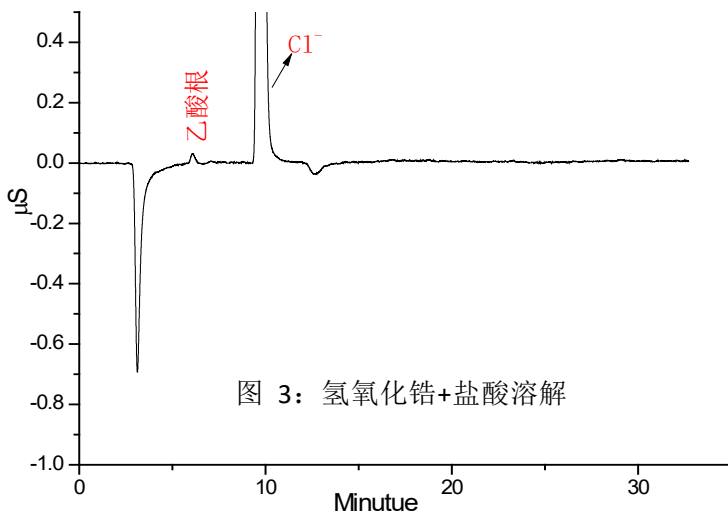


图 3: 氢氧化锆+盐酸溶解

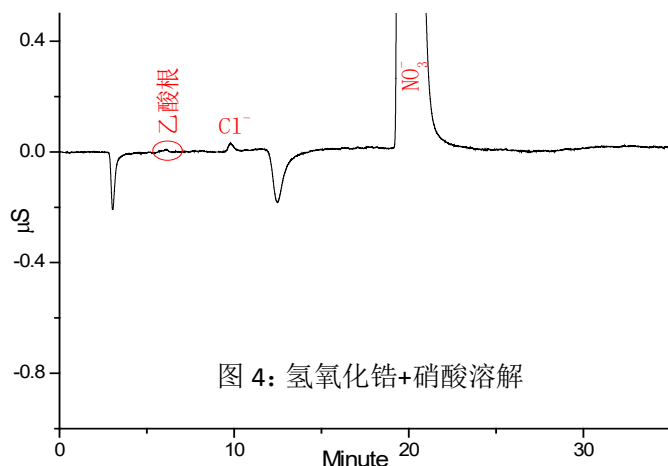


图 4: 氢氧化锆+硝酸溶解

注: 图 3 和图 4 是氢氧化锆, 要求测试样品中所有阴离子。

预处理: 由于氢氧化锆不溶于水, 故样品溶解中需加入一定的酸, 为了能更准确的测定样品中所有常规阴离子, 我们分别用盐酸和硝酸溶解样品。盐酸溶解样品是为了测试除氯离子以外的所有阴离子, 由于引入了大量的氯离子, 此时样品除过 H 柱、C18 柱以外还需过 Ag 柱; 硝酸溶解是为了测定除硝酸根以外的所有阴离子, 由于引入了大量的硝酸根离子, 可能会对其它离子峰产生干扰, 也可能对色谱柱产生一定的污染, 同时又没有对应的预处理小柱能除掉硝酸根离子, 此时样品需找到适当的稀释倍数。两种酸分别溶解样品能够准确的测出样品中所有常规阴离子含量。

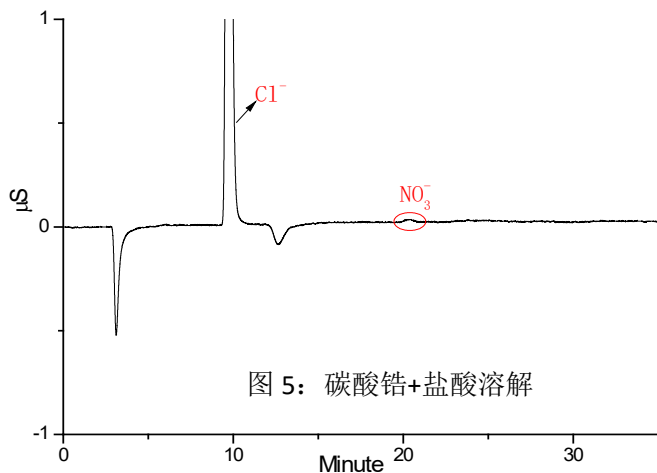


图 5: 碳酸锆+盐酸溶解

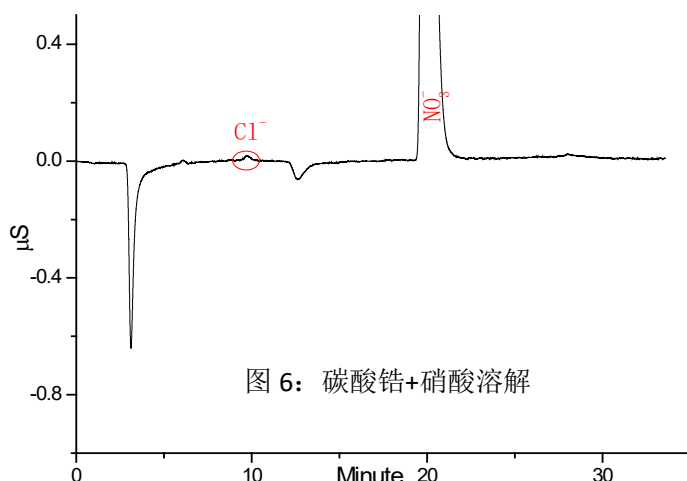


图 6: 碳酸锆+硝酸溶解

注：图 5 和图 6 是样品碳酸锆，测试样品中的所有常规阴离子
 样品预处理：碳酸锆不能直接溶于水，其预处理方式参照氢氧化锆样品预处理方法。

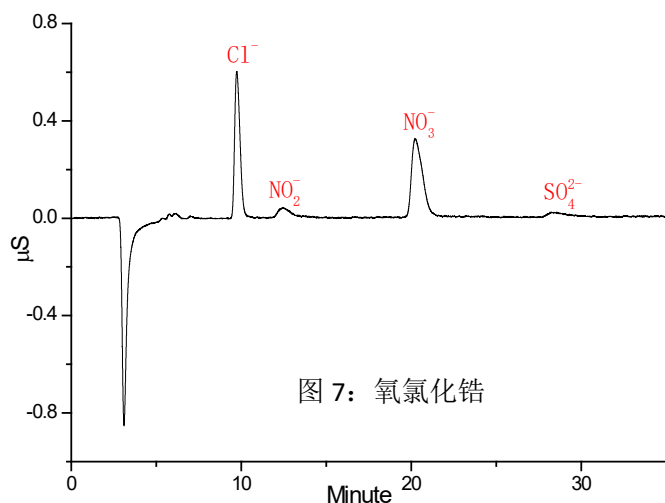


图 7: 氧氯化锆

注：此样品为氧氯化锆，测试除氯离子以外的所有常规阴离子。
 样品预处理：氧氯化锆可以直接超纯水溶解，预处理方法参照硝酸锆预处理方法，由于氧氯化锆样品中氯离子含量过高，样品除过 C18 柱、H 柱以外还需过 Ag 柱。

3.2 检测方法

离子色谱法，根据各个样品中离子含量配置常规阴离子的混合标准溶液，以时间定性、峰面积定量建立标准曲线。

3.3 讨论

由于样品中常规阴离子含量一般都较低，预处理所用到的酸、碱纯度要尽可能高，至少达到优级纯级别，而且对所用到的酸碱包括纯净水都需进行空白测验。

由于所测样品的金属阳离子对色谱柱有一定的损害，进样之前，此类金属阳离子应尽可能除去，但由于本身含量较高，单独用预处理小柱并不能很好的发挥效果，故我们先采用沉淀法，尽可能的将金属离子沉淀，然后过滤，滤清液再过 H 柱进一步除去金属阳离子，最大限度地减少对色谱柱的损害。

对于不能直接水溶解的化合物，需用相应的酸进行溶解，一般所用酸为盐酸和硝酸，对于用硝酸溶解的样品为了减少硝酸根离子的干扰同时更加准确的测定出其它阴离子，需对溶液恰当的稀释。

4、结论

采用恰当的方法对样品进行预处理，离子色谱法配合 Shodex IC SI-52 4E 色谱柱检测过渡金属铅化合物中的常规阴离子，既节约了成本又快捷、有效、环保且准确度高，同理碱土金属、稀土金属化合物中的常规阴离子也可采用离子色谱法进行检测。

参考文献：

GB/T 31197-2014 无机化工产品 杂质阴离子的测定-离子色谱法

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

注：Shodex 是株式会社力森诺科的注册商标