

# 离子色谱柱切换法测定氟化盐高纯试剂中的杂质阴离子

胡忠阳 叶明立 潘广文 钟乃飞  
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

**关键词：**离子色谱；柱切换；氟化盐；高纯试剂；阴离子

**Key words:** Ion chromatography; Column switching; Fluoride; High pure reagent; Anions

## 引言

无机氟化物已在冶金、化工、机械、光学仪器、电子、核工业及医疗等领域得到了广泛的应用，成为国民经济中十分重要的化工产品，其中以氟化盐的发展最为显著<sup>[1]</sup>。杂质成份含量是评价试剂纯度的一项重要指标。关于高纯试剂中金属阳离子的分析，多采用原子吸收光谱法（AAS）和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定，无需繁杂的样品前处理，十分方便<sup>[2-3]</sup>。而对于杂质阴离子的测定通常采用分光光度法、浊度法等，以上方法不仅繁琐费时，而且测定易受基体干扰，结果不够准确，灵敏度低。

离子色谱法对于测定常规阴离子具有很高的灵敏度和较低的检出限<sup>[4]</sup>，其在化工试剂中杂质成份分析的应用研究已有较多报道<sup>[5-6]</sup>。离子色谱法直接测定氟化盐中杂质阴离子，因为待测物的色谱峰会受样品基体的F<sup>-</sup>峰所干扰，难以达到有效的分离分析。本研究利用HF为弱酸的特点，将氟化盐样品通过磺酸型离子排斥柱ICE-AS6（其固定相表面附着的一层带负电荷水合层，称为Donnan膜），金属阳离子（如Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等）与H<sup>+</sup>交换，F<sup>-</sup>与H<sup>+</sup>形成弱电离的HF不受Donnan排斥，能进入树脂的内微孔，而待测离子因排斥效应首先通过色谱柱，从而将待测离子从浓的氟化盐溶液中分离出来；将分离出的待测离子富集于IonPac TAC-ULP1阴离子浓缩柱上；经柱切换，淋洗液将待测组分从浓缩柱上洗脱下来，待测离子经过IonPac AS23阴离子交换色谱柱分离，以抑制型电导检测器检测。本方法所建立的离子色谱柱切换方法，用于测定氟化盐（如LiF、NaF和KF）试剂中的杂质阴离子（Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的含量，解决了测定氟化物的高基体干扰问题。

## 测试条件

仪器：ICS-1600离子色谱仪（ThermoFisher公司），配可选电磁六通阀；AXP辅助泵；

分析柱：IonPac AS23，250 × 4 mm  
（P/N: 064149）

IonPac AG23，50 × 4 mm  
（P/N: 064147）

IonPac TAC-ULP1阴离子浓缩柱，18 μm，  
23 × 5 mm（P/N: 061400）

ICE-AS6离子排斥柱，8 μm，250 × 9 mm  
（P/N: 079798）

柱温：30℃；

淋洗液：4.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-0.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>；

流速：1.2 mL/min；

进样量：200 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ASRS300-4 mm（P/N: 064554），自循环模式，抑制电流26 mA。

AXP泵流速：0.55 mL/min

## 样品前处理

准确称取约0.10 g样品，用去离子水溶解并定容至10 mL容量瓶，经0.22 μm尼龙滤膜过滤后直接进样分析。

## 结果和讨论

### 色谱条件的选择

离子排斥色谱（HPIEC）的分离机理是将离子化的物质从未离子化物质或者弱离子化物质中分离出来。由于Donnan排斥，完全离解的酸不被固定相保留，在死体积处被洗脱；而未离解的化合物不受Donnan排斥，能进入树脂的内微孔，分离是基于溶质和固定相之间的非离子性相互作用。氟化盐的金属阳离子与H<sup>+</sup>交换生成的HF是一种弱酸，在中性条件下（如纯水介质中）呈弱电离状态。IonPac ICE-AS6是总体磺化的以苯乙烯-二乙烯基苯（PS-DVB）H<sup>+</sup>型阳离子交换树脂为固定相的高容量HPIEC分离柱<sup>[7]</sup>。本方法采用ICE-AS6离子排斥柱分离浓氟化盐中强酸阴离子（图1），以纯水为流动相，采用离子排斥色谱进行分离，并用非抑制型电导检测器进行检测。强酸离子（如Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）在8.8 min左右被洗脱，呈现一个小峰。而弱离子化的F<sup>-</sup>则被洗脱出峰较晚，并且呈现出一个巨大的峰。本方法建立了一种离子色谱柱切换系统（图2），利用离子排斥柱从氟化盐中分离出待测杂质离子，并收集于TAC-ULP1阴离子交换浓缩柱上，经柱切换，淋洗液将IonPac TAC-ULP1浓缩柱上的待测离子洗脱，最后以阴离子交换柱分离，采用抑制电导检测器进行检测。

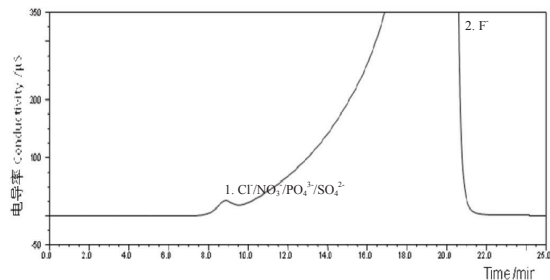


图1 高浓度KF中痕量阴离子的排斥分离

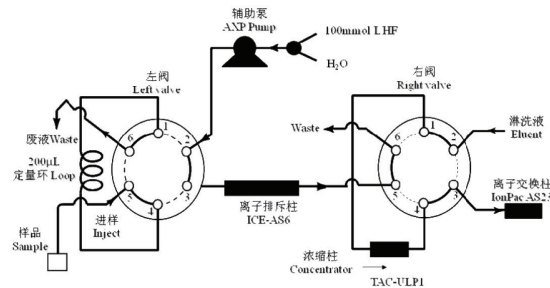


图2 实验装置图

柱切换时间的优化

以常用的IonPac AS23大容量阴离子交换色谱柱分离待测离子，抑制型电导检测器进行检测。在选定的条件下，强酸阴离子在离子排斥柱上出峰时间约8.8 min，有必要对浓缩柱的柱切换时间进行考察，以得到浓缩柱对待测离子的最大收率。分别考察了不同柱切换时间段对待测离子峰的响应强度，最终确定了最佳浓缩柱切换时间为5.5~10.5 min。

线性关系与方法检出限

取Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>混合标准工作溶液，按所选定的实验条件进行分析。以峰面积对质量浓度（mg/L）进行线性回归，Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在其质量浓度范围内线性关系很好，结果见表1，样品的检出限分别为0.2、0.6、3.0和0.5 mg/kg。

样品的测定及重现性

分别测定了LiF、NaF和KF（纯度>99.0%）试剂中的Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子的含量。在测得的样品中加入适量Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>混合标准工作溶液，以同样方法测定了样品加标后的各成份含量。样品测定结果及加标回收率列于表2，样品色谱图见图3。结果表明，本方法回收率较好，范围为92.0%~103.5%，RSD值（n = 7）小于3.0%。

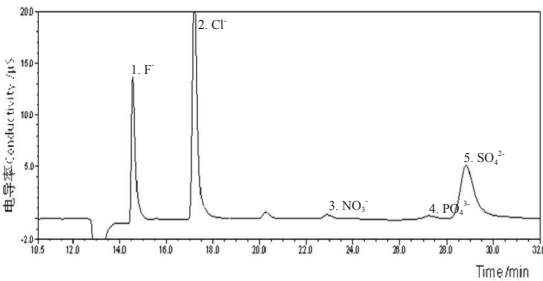


图3 氟化钾试剂样品的色谱图

结论

本方法采用离子排斥和阴离子交换两种分离机理，建立的离子色谱柱切换方法实现了对高纯氟化盐干扰基体的在线消除，无需复杂的样品前处理。用于测定高纯氟化盐试剂中的痕量杂质无机阴离子，操作简单，精密度和回收率均较好，能满足实际氟化盐样品的分析要求。本方法为氟化盐高纯试剂的研发和生产监测提供了一种简便、稳定、灵敏的新途径，具有较高的实用价值和应用前景。

表1 方法的线性关系及检出限

| 被测物                           | 回归方程                 | 相关系数   | 线性范围（mg/L） | 检出限（mg/Kg, S/N = 3） |
|-------------------------------|----------------------|--------|------------|---------------------|
| Cl <sup>-</sup>               | y = 1.1595x - 0.0332 | 0.9996 | 0.02~5.0   | 0.2                 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | y = 0.6707x - 0.0180 | 0.9999 | 0.02~5.0   | 0.6                 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | y = 0.2839x - 0.0098 | 0.9998 | 0.05~10.0  | 3.0                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | y = 0.8382x + 0.1327 | 0.9997 | 0.02~5.0   | 0.5                 |

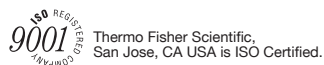
表2 样品的测定结果及其加标回收率 (n = 7)

| 样品         | 测定成份                          | 原样中含量<br>mg/Kg | 加标量<br>mg/Kg | 加标后测得值<br>mg/Kg | 回收率<br>% | RSD<br>% |
|------------|-------------------------------|----------------|--------------|-----------------|----------|----------|
| 氟化锂<br>LiF | Cl <sup>-</sup>               | n.d.*          | 5.0          | 4.8             | 96.0     | 1.6      |
|            | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | n.d.           | 5.0          | 4.7             | 94.0     | 2.3      |
|            | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | n.d.           | 5.0          | 4.6             | 92.0     | 2.6      |
|            | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 7.0            | 5.0          | 11.9            | 98.0     | 1.7      |
| 氟化钠<br>NaF | Cl <sup>-</sup>               | 303.0          | 500.0        | 781.0           | 95.6     | 0.8      |
|            | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | n.d.           | 5.0          | 4.8             | 96.0     | 1.9      |
|            | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 37.0           | 50.0         | 83.2            | 92.4     | 2.5      |
|            | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 460.0          | 500.0        | 977.5           | 103.5    | 2.0      |
| 氟化钾<br>KF  | Cl <sup>-</sup>               | 433.0          | 500.0        | 923.5           | 98.1     | 1.1      |
|            | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 24.0           | 50.0         | 71.4            | 94.8     | 1.8      |
|            | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 62.0           | 50.0         | 108.4           | 92.8     | 2.0      |
|            | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 419.0          | 500.0        | 929.5           | 102.1    | 2.4      |

n.d.: 表示未检出。

## 参考文献

1. 王杏田. 无机盐工业, 2011, 43(3): 1~7
2. 殷学博, 曾志刚, 李三忠, 武力, 王晓媛, 张国良, 陈 帅. 分析化学. 2011, 39(8): 1228~1232
3. 庞艳华, 刘名扬, 刘淑艳, 董振霖. 色谱, 2011, 29(10): 1027~1030
4. 朱岩. 离子色谱原理及其应用, 杭州: 浙江大学出版社, 2002
5. Kaiser E., Rohrer J S, Jensen D. J. Chromatogr. A., 2001, 920(1-2): 127~133
6. Vermeiren K. J. Chromatogr. A., 2005, 1085(1): 66~73
7. Dionex Corporation, Product Manual for IonPac ICE-AS6. Rev.07. Sunnyvale, CA. Document No. 034961, 2005. [http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4453-34961-07\\_ICE\\_AS6\\_Manual\\_V26.pdf](http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4453-34961-07_ICE_AS6_Manual_V26.pdf)



[thermoscientific.com](http://thermoscientific.com)

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

**上海**  
上海浦东新金桥路27号6号楼  
邮编: 201206  
电话: 021-68654588  
传真: 021-64457830

**北京**  
北京东城区安定门东大街28号  
雍和大厦西楼F座7层702-715室  
邮编: 100007  
电话: 010-84193588  
传真: 010-88370548

**免费服务热线:**  
800 810 5118  
400 650 5118

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C