

文章编号: 0254 - 5357(2006)04 - 0319 - 04

离子色谱法测定五氧化二铌和五氧化二钽中 痕量氟氯和硫酸根离子的前处理方法

刘肖, 滕曼, 蔡亚岐*, 牟世芬

(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)

摘要: 采用马弗炉将样品与 NaOH 混合进行熔融煅烧, 热去离子水提取、离心、稀释后过 OnGuard II H 柱和过滤膜进行前处理, 抑制型电导离子色谱法检测, 测定了 Ta₂O₅ 和 Nb₂O₅ 的氟离子、氯离子和硫酸根离子。该方法对三种被测阴离子的检测限($s/N=3$)在 0.15 ~ 0.70 μg/g (以固体样品实际浓度计)或 0.136 ~ 0.623 μg/L (以溶液浓度计), 标准曲线线性范围均在两个数量级以上, 方法的精密度(RSD, $n=7$)小于 5.46%, 回收率为 88% ~ 106%, 具有灵敏度高、选择性好、重现性佳、对环境友好等特点, 用于实际样品的检测, 结果令人满意。

关键词: 离子色谱法; 氟; 氯; 硫酸根; 前处理; 五氧化二铌; 五氧化二钽
中图分类号: O657.75; O652.4 文献标识码: A

Pretreatment Method for the Determination of Trace Fluoride, Chloride and Sulfate in Tantalum Pentoxide and Columbium Pentoxide by Ion Chromatography

LIU Xiao, TENG Man, CAI Ya-qi*, MOU Shi-fen

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The present paper introduces a method in which tantalum pentoxide and columbium pentoxide samples pretreated by calcining with NaOH in Muffle, extracting and diluting by DI water, passing sample solution through OnGuard II H cartridges and 0.22 μm micropore nylon filtration membranes followed by separating analytes with ion chromatography and detecting trace anions by suppressed conductivity detector. The detection limits($s/N=3$) of the method for fluoride, chloride and sulfate are from 0.15 μg/g to 0.70 μg/g (calculated by the concentrations in solid samples) or from 0.136 μg/L to 0.623 μg/L (calculated by the concentration in solutions). All three calibration curves are linear over two orders of magnitude. The recoveries for three analytes are between 88% ~ 106% with precision of less than 5.46% RSD($n=7$). This method possesses of the advantages of high sensitivity, distinguished selectivity, good reproductivity and being-friendly to the environment.

Key words: ion chromatography; fluoride; chloride; sulfate; pretreatment; tantalum pentoxide; columbium pentoxide

收稿日期: 2006-01-09; 修订日期: 2006-05-27

基金项目: 国家重点基础研究计划(973)资助项目(2003CB415001); 国家自然科学基金资助项目(20577058);

中国科学院优秀博士论文科研基金资助项目

作者简介: 刘肖(1980-),男,北京市人,硕士,生化分析专业。E-mail: liuxiao@rcees.ac.cn

通讯作者: 蔡亚岐,男,研究员,博士生导师。E-mail: caiyaqi@rcees.ac.cn

Ta₂O₅和Nb₂O₅都是重要的工业产品和化工原料。其中Ta₂O₅广泛地被应用于电子、钢铁、机械、航空等工业领域^[1]。由于Ta₂O₅膜层具有高介电常数,所以它也是制造薄膜电容器的重要材料^[2-3];而Nb₂O₅则是制取金属铌、电子陶瓷及光学玻璃不可或缺的原料^[1,4]。

现行的行业标准中^[5-6],对两种氧化物中的氟离子含量都作出明确规定(FTa₂O₅-1和FNb₂O₅-1中F⁻含量不高于0.10%)。另外在制备工业产品过程中,由于F⁻、Cl⁻和SO₄²⁻等离子的存在,它们会在常规条件下与金属钽或铌反应生成某些非目标化合物,如五氟化钽或五氯化铌等^[7],影响最终产品的纯度,并直接导致化工商品市场价格降低(高纯Ta₂O₅-1和FNb₂O₅-1中F⁻含量不高于0.0015%)^[8]。阴离子的存在还会导致产品制备过程中设备产生一定的腐蚀。

目前尚未见到有关Ta₂O₅和Nb₂O₅类样品离子色谱检测前处理方法的报道。本文建立了一种采用马弗炉将Ta₂O₅和Nb₂O₅与NaOH进行混合煅烧,热水浸取,稀释后过OnGuard H聚苯乙烯基强酸性树脂前处理柱,并过滤后进样的前处理方法,配合IonPac AS 15色谱柱、20~80 mmol/L KOH梯度淋洗、抑制型电导检测离子色谱系统的使用,对低于μg/g量级的F⁻及μg/g量级的Cl⁻和SO₄²⁻进行准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Dionex ICS-2000型离子色谱仪(美国Dionex公司),Chromleon 6.5色谱工作站;OnGuard II H(2.5 mL)前处理柱购自美国Dionex公司。

商品化Ta₂O₅和Nb₂O₅样品由某硬质合金厂提供。

F⁻、Cl⁻和SO₄²⁻的标准储备液(1000 mg/L)均购自国家标准物质研究中心;分析纯NaOH购自北京化学试剂厂;所有用水均为电阻率18.3 MΩ·cm的去离子水。

1.2 色谱条件

Dionex IonPac AS 15分离柱和IonPac AG15保护柱,20~80 mmol/L KOH梯度淋洗,ASRS ULTRA II阴离子抑制器(外接水模式),流速1.0

mL/min,进样体积200 μL。

1.3 样品处理

称取约0.5 g Ta₂O₅或Nb₂O₅样品和约5 g NaOH置于瓷坩埚中,在马弗炉内于800℃煅烧2 h,冷却后用25 mL去离子水浸取约20 min,然后以5000 r/min离心10 min,过滤,稀释25倍后过OnGuard II H前处理柱和0.22 μm微孔尼龙膜,进样。每种样品称取并处理三组,计算结果取平均值。另外称取3份约5 g NaOH,按照同样方法处理后进样,计算结果取平均值作为空白。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

IonPac AS 15色谱柱是一种氢氧化物选择性的容量接枝大孔基质型阴离子交换色谱柱,其柱容量为225 μeq/色谱柱,适用于KOH等度淋洗和梯度淋洗。较高的柱容量有利于弱保留的被测组分F⁻与干扰组分如甲酸、乙酸和乙醇酸等实现良好的分离,有利于F⁻的定量。另外,由于样品基体中可能含有较高含量的钽酸盐或铌酸盐,故需使用柱容量较大的色谱柱以避免过载现象的发生^[9]。

从元素周期表可以看出,Nb和Ta都是第五副族元素。大多数第五副族元素都会在碱性环境下生成可溶性的金属酸盐(如铌酸盐或钽酸盐);但是当溶液pH低于10时,即有钽酸和铌酸从溶液中沉淀出来^[7]。样品经过H柱处理后,pH呈中性,铌酸盐和钽酸盐会部分沉淀为钽酸或铌酸,但是不可避免地在溶液中依然存在一定浓度的铌酸盐或钽酸盐及微溶的铌酸和钽酸,在碱性淋洗条件下微溶物质会完全转化为可溶盐。这两种盐在色谱柱上具有较强的保留行为,难以用低浓度淋洗液将其洗脱。

实验初期采用20 mmol/L KOH对处理后的样品进行等度淋洗,但色谱图在130 min前后有一巨大峰,怀疑为强保留组分钽酸盐或铌酸盐。整个等度洗脱时间约为140 min,时间过长,不能应用于本实验;如果换用较浓淋洗液进行等度洗脱,则弱保留的F⁻与样品中存在的甲酸、乙酸等小分子有机酸出峰时间重合,产生共淋洗现象,也不可取。故最终采用如表1所示的条件进行梯度淋洗,在60 min内可以完成整个样品分析及系统平衡(图1)。

① Dionex Corporation Technique Note 48. Determination of Trace Anions in High-purity Water by High-volume Direct Injection with the EG40.

表1 梯度条件的选择

Table 1 Gradient program

$t_{\text{淋洗}}/\text{min}$	$c(\text{KOH})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$t_{\text{淋洗}}/\text{min}$	$c(\text{KOH})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
0.0	20	36.0	80
26.0	20	36.1	20
26.1	80	60.0	20

从图1可以看出,在34~37 min左右时会出现一较大色谱峰,经单标法对其定性,确定分别为钽酸盐(a)和铌酸盐(b)。采用此梯度进行淋洗,可将进样样品中所有组分完全洗脱,不会影响之后的测定及对色谱柱本身造成影响。

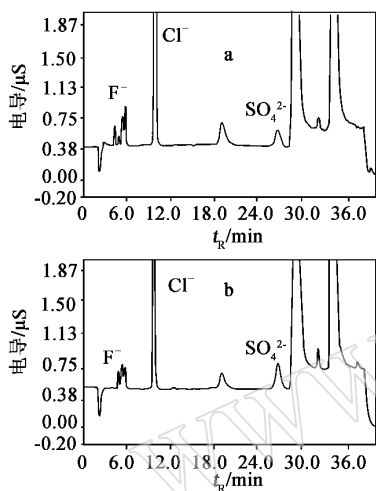


图1 样品经前处理后进样色谱图

Fig. 1 Chromatograms of treated samples

a—Ta₂O₅样品; b—Nb₂O₅样品。

2.2 OnGuard II H 前处理柱

OnGuard II H 柱是以 H 型聚苯乙烯基强酸性树脂为填料的样品前处理柱^①。该树脂对多价阳离子和过渡金属具有很好的选择性,主要用于去除样品基体中的碱土金属离子、过渡金属离子和碳酸根离子,也用来中和强碱性的样品溶液。该树脂在 pH 0~14 内稳定。通过对 OnGuard II H 柱空白试验表明,使用其处理水样不会引入被测阴离子,因此可采用 OnGuard II H 柱进行中和。本实验采用 H 柱体积为 2.5 mL,其交换容量为 5.0~5.5 meq,可以处理超过 200 mL 的样品溶液。

样品经过 H 柱后,由于 pH 变化会产生沉淀,所以需连接过滤膜对流出样品进行过滤,避免固体物质堵塞色谱系统。

2.3 煅烧时间对测定结果的影响

本实验采用同样温度(800 °C)于马弗炉中分别煅烧两种样品 1 h、2 h、3 h 和 4 h,所测三种阴离子浓度如表 2 所示。结果表明,煅烧 2 h、3 h 和 4 h,样品浓度的测定结果没有显著差别;而煅烧 1 h 的结果略小于其余三组结果,故选择煅烧时间 2 h。

表2 煅烧时间对样品中阴离子检测结果影响^①

Table 2 Effect of calcining time on the determination of anions in samples

被测离子	样 1 $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				样 2 $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			
	1 h	2 h	3 h	4 h	1 h	2 h	3 h	4 h
F ⁻	15.48	16.63	16.7	16.65	0.33	0.40	0.40	0.39
Cl ⁻	162.1	174.4	173.8	175.2	198.2	235.8	235.3	235.9
SO ₄ ²⁻	79.4	86.0	86.9	86.8	97.4	127.6	128.2	128.2

①表中浓度均按照扣除空白后固体样品实际浓度计。样 1 为 Ta₂O₅, 样 2 为 Nb₂O₅。

2.4 重现性和线性范围

在选定的色谱条件下,经前处理后样品连续 7 次进样,三种离子均表现出良好的重现性。以峰面积定量,被测离子的线性范围、相对标准偏差(RSD)、检出限($s/N=3$)如表 3 所示。

表3 线性方程、精密度及检出限

Table 3 Linear equation, precision and detection limits of the method

被测离子	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	相关系数	RSD/% ($n=7$)	检出限 ^① ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ^② ($\mu\text{g}/\text{g}$)
F ⁻	$y=0.0027x-0.0002$	0.2~50	0.9999	3.688	0.136	0.15
Cl ⁻	$y=0.002x+0.0034$	1~1000	0.9997	5.462	0.317	0.36
SO ₄ ²⁻	$y=0.0011x-0.0025$	1~500	0.9999	1.931	0.623	0.70

①以溶液浓度计; ②以固体样品实际浓度计。

2.5 实际样品分析和回收率试验

在样品煅烧前,分别加入与被测物浓度大致相同的离子标准溶液,经马弗炉煅烧,热去离子水浸

① Dionex Corporation. OnGuard II Sample Pretreatment Cartridges and Workstation.

取、稀释,过 H 柱和过滤后,测定 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ,并计算回收率(R)。表4结果表明,回收率为88%~106%,比较理想。

表4 实际样品分析及加标回收率^①

Table 4 Determination results of practical samples and recoveries of the method

样品	被测离子	$\rho_B / (\mu g \cdot L^{-1})$			加标回收率 $R/\%$
		样品含量	加入量	测定值	
Ta ₂ O ₅	F ⁻	13.62	15.0	28.62	100.0
	Cl ⁻	268.21	250.0	520.53	100.9
	SO ₄ ²⁻	145.32	150.0	292.91	98.4
Nb ₂ O ₅	F ⁻	0.32	0.50	0.76	88.0
	Cl ⁻	359.62	400.0	732.93	93.3
	SO ₄ ²⁻	197.94	200.0	408.93	105.5

① 表中浓度均为未扣除空白结果。

2.6 前处理过程对结果的影响

实验选用瓷坩埚对样品及 NaOH 进行煅烧。对瓷坩埚进行空白测试,即直接煅烧空瓷坩埚后用去离子水浸泡,并按照上述方法进行一系列处理后进样。结果显示, F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 均未检出,坩埚本身对实验结果没有任何影响。

将 NaOH 固体置于瓷坩埚中,以同样方法进行煅烧及前处理后进样,与 NaOH 固体直接溶解于去离子水,离心、过滤、稀释、过 H 柱及过滤膜后进样结果相比较,被测离子测试结果无显著差异。上述结果与加标回收率试验表明,此方法前处理过程对样品结果检测无显著影响。

2.7 结果计算方法

本文出现两种浓度计算方式,分别为固体样品实际浓度和溶液检测浓度。按本实验中样品称取质量、定容体积及 NaOH 中离子空白浓度,换算关系如下:

$$w_{\text{实际}} = (\rho_{\text{溶液检测}} \cdot V_{\text{定容}} \times 25 - w_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{NaOH}}) / m_{\text{样品}}$$

式中: $w_{\text{实际}}$ 为固体样品实际浓度($\mu g/g$); $\rho_{\text{溶液检测}}$ 为溶液检测浓度($\mu g/L$); $V_{\text{定容}}$ 为定容体积(0.025 L); w_{NaOH} 为固体 NaOH 中的离子浓度($\mu g/g$); m_{NaOH} 为加入 NaOH 的质量(g); $m_{\text{样品}}$ 为固体样品称取的质量(g)。

其中,固体 NaOH 中各离子浓度计算方法如下:

$$w_{\text{NaOH}} = (\rho_{\text{空白}} \cdot V_{\text{定容}} / m_{\text{NaOH}}) \times 25$$

式中: w_{NaOH} 为固体 NaOH 中离子浓度($\mu g/g$); $\rho_{\text{空白}}$ 为 NaOH 空白溶液中离子浓度($\mu g/L$); $V_{\text{定容}}$ 为定容体积(0.025 L); m_{NaOH} 为固体 NaOH 称取质量(g)。

扣除空白后固体样品实际浓度结果如表5。

表5 样品中各离子的实际浓度

Table 5 Actual concentrations of anions in samples

被测离子	$w_B / (\mu g \cdot g^{-1})$ ^①	
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
F ⁻	16.6	0.40
Cl ⁻	174.4	235.8
SO ₄ ²⁻	86.0	127.6

① 扣除空白后固体样品实际浓度。

3 结语

使用马弗炉对样品和 NaOH 混合物在瓷坩埚中于 800 °C 进行煅烧 2 h,用热去离子水浸取离心分离、过滤、稀释后过 H 柱和过滤膜进行样品前处理,梯度淋洗抑制型电导检测离子色谱法对 Ta₂O₅ 和 Nb₂O₅ 中痕量阴离子进行检测。方法用于实际样品的分析,可以满足行业标准及商品实际应用要求,结果令人满意。

4 参考文献

- [1] 科学技术部,对外贸易经济合作部,财政部,等.中国高新技术产品出口目录[M].2003:28259090.90.
- [2] 代武宁,代国光,金辉. Ta₂O₅ 镀膜材料[J]. 光学仪器,2001,23(5-6):221-225.
- [3] 黄祥成. Ta₂O₅ 薄膜的光学特性和应用[J]. 应用光学,1982,3(2):4-6.
- [4] 万明远. 煅烧温度对 Nb₂O₅ 物理性能的影响[J]. 稀有金属和硬质合金,2002,30(1):19-23.
- [5] 机械工业标准. YS/T 427—2000, Ta₂O₅ 技术条件[S].
- [6] 机械工业标准. YS/T 428—2000, Nb₂O₅ 技术条件[S].
- [7] 中国大百科全书总编辑委员会《本卷》编辑委员会,中国大百科全书出版社编辑部. 中国大百科全书智慧藏[M]. 北京:中国大百科全书出版社,1993:171.
- [8] 有色金属信息中心. 产品中杂质含量(DB)[EB/OL]. www.chinametainfo.com.
- [9] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:14.