

多思梯度淋洗测定催化剂处理液中的氯和多种磷酸盐

王玉芹¹ 霍世欣²

(1 上海大学 化学系, 上海 200444; 2 瑞士万通中国有限公司, 上海 200335)

摘 要 多思梯度淋洗离子色谱法分析了催化剂处理液中的氯、磷酸盐、亚磷酸盐和羟基戊烷基磷酸。色谱条件: Metrosep A Supp 3-250/4.0 mm 分离柱; 淋洗液 A: NaOH (3.2 mmol/L) 水溶液; 淋洗液 B: NaOH (40 mmol/L); 电导检测器; 流速 1.0 mL/min, 进样体积 20 μ L。方法可以同时分离分析氯和多种磷酸盐, 样品中高浓度的磷酸盐不影响其他组分的测定, 分析时间短 (<20 min), 有良好的线性相关性 ($r > 0.999$)。

关键词 离子色谱; 多思梯度; 磷酸盐; 亚磷酸盐; 羟基戊烷基磷酸

中图分类号: O657.7⁺5; TH833 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-1035(2012)S0-0000-00

1 引言

梯度淋洗可以改善色谱峰的分离和缩短色谱总的分析时间^[1]。梯度淋洗分为高压梯度淋洗和低压梯度淋洗。多思(Dosino)梯度是低压梯度淋洗的一种, 可以实现二元、三元、四元及多元梯度淋洗。多思梯度不仅可以改变淋洗液的同种组分的不同浓度, 还可以实现不同组分的不同浓度的改变。多思加液器的加液精度高达计量管的万分之一^[2], 可以代替高压泵进行加液。采用多思梯度淋洗技术可以得到稳定的基线和良好的重复性。

2 实验部分

2.1 仪器

882 Compact 离子色谱仪(瑞士万通中国有限公司), Millpore 超纯水机(电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 多思加液器(Dosino), 50 mL 计量管的交换单元。

2.2 试剂和样品

NaOH 溶液(50%, 购于德国 Merck 公司); 氯离子标准溶液(1 g/L, 购于上海市计量测试研究院)、磷酸盐标准溶液(1 g/L, 购于上海市计量测试研究院); 亚磷酸标准、羟基戊烷基磷酸(HPPA)标

准由客户提供。

催化剂样品溶液 1[#](客户提供)。

2.3 色谱条件

分离柱: Metrosep A Supp 3-250/4.0 mm; 淋洗液 A: NaOH (3.2 mmol/L) 溶液; 淋洗液 B: NaOH (40 mmol/L) 溶液; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 检测器: 电导检测器; 进样体积: 20 μ L。

2.4 标准溶液的制备

配置 4 种离子含氯(10 mg/L)、磷酸盐(100 mg/L)、亚磷酸盐(50 mg/L)、羟基戊烷基磷酸(10 mg/L)的混合标准溶液。再分别移取 0.9、2、5 mL 到 10 mL 容量瓶, 用超纯水定容, 摇匀。

2.5 样品的制备

样品用超纯水稀释 50 倍后, 过 0.45 μm 水相滤膜和 C18 反相萃取柱, 进样体积 20 μ L。

3 结果与讨论

3.1 多思梯度淋洗仪器连接

仪器装置连接如图 1 所示。高压泵按照 2.3 色谱条件设置流速为 1.0 mL \cdot min⁻¹。当多思

加液器不加液时, 此时进入分离柱的淋洗液为 100% 淋洗液 A。当多思加液器的加液速度为 0.2 mL/min 时, 此时进入分离柱的淋洗液组成为 20%

的淋洗液 B 和 80 % 淋洗液 A。通过改变多思加液器的流速,就可以实现梯度淋洗。梯度淋洗的时间变化程序见表 1。

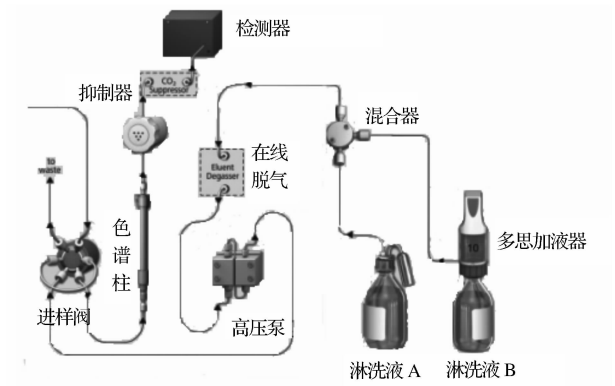


图 1 多思梯度淋洗仪器连接图

表 1 梯度淋洗的时间程序

| 时间 /min | 淋洗液 A/% | 淋洗液 B/% | 变化方式 | 流速/(mL·min ⁻¹) |
|---------|---------|---------|------|----------------------------|
| 开始 | 100 | 0 | | |
| 9.0 | 100 | 0 | 线性 | 1.0 |
| 9.1 | 80 | 20 | 阶梯 | 1.0 |
| 17 | 80 | 20 | 线性 | 1.0 |
| 17.1 | 100 | 0 | 阶梯 | 1.0 |
| 20 | 100 | 0 | 线性 | 1.0 |

3.2 标准曲线

根据实际样品中各离子的含量不同,按照 2.4 配置系列标准工作溶液,用离子色谱仪检测。以标准溶液浓度为横坐标,色谱峰的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。实验的标准曲线线性范围和线性方程见表 2。

表 2 标准曲线方程及线性范围

| 测定项目 | 线性范围/(mg·L ⁻¹) | 线性方程 | 相关系数 |
|---------|----------------------------|--------------------|---------|
| 氯离子 | 0.9~10 | y=0.248 9x+0.020 7 | 0.999 4 |
| 亚磷酸盐 | 4.5~50 | y=0.089 6x+0.021 3 | 0.999 8 |
| 磷酸盐 | 9~100 | y=0.071 6x+0.037 7 | 0.999 9 |
| 羟基戊烷基磷酸 | 4.5~50 | y=0.037 4x-0.002 6 | 0.999 7 |

3.3 精密度和加标回收率实验

在选定的色谱条件下,样品平行进样 3 次,4 种待测离子的保留时间相对标准偏差为 0.1 % ~ 0.3 %,峰面积相对标准偏差为 0.4 % ~ 0.7 %。样品中加入已知量的氯、磷酸盐、亚磷酸盐和羟基戊烷基磷酸标准溶液进行回收率实验,4 种待测离子的加标回收率为 95.7 % ~ 102.5 %。

3.4 样品测定

标准溶液(Cl⁻ 2 mg/L、PO₃²⁻ 10 mg/L、PO₄³⁻

20 mg/L、HPPA 10 mg/L)和经 2.5 前处理制得的样品溶液用离子色谱仪检测,色谱图见图 2 和图 3。原始样品的最终浓度结果见表 3。

表 3 样品测定结果 /(mg·L⁻¹)

| | 氯离子 | 亚磷酸盐 | 磷酸盐 | 羟基戊烷基磷酸 |
|-------------------|------|-------|---------|---------|
| 样品 1 [#] | 2.09 | 35.38 | 3907.82 | 402.97 |

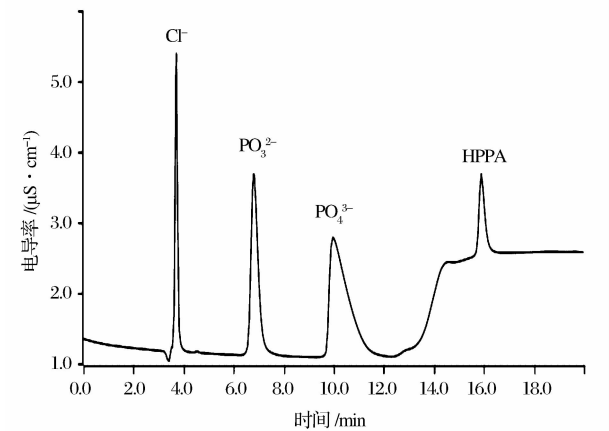


图 2 标准溶液色谱图

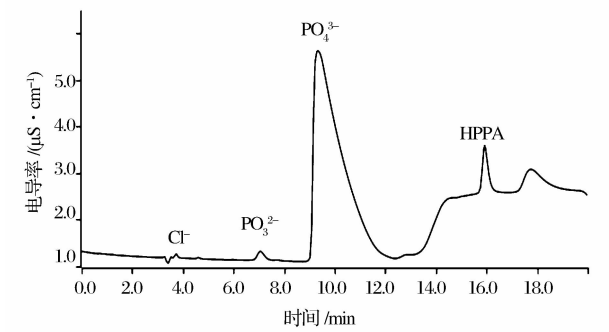


图 3 样品稀释溶液色谱图

4 结语

实验采用 882 型离子色谱仪建立了多思梯度淋洗系统,确定了最佳的梯度淋洗条件,一次进样可以同时分离和测定高浓度磷酸盐基体中的氯、磷酸盐、亚磷酸盐和羟基戊烷基磷酸。该方法分析时间快速,重现性良好。

参考文献

[1] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用:第二版[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
[2] 胡子文,张玉玉,王瑞麟. 离子色谱梯度法检测自来水中的二氯乙酸、三氯乙酸及 6 种阴离子[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20:541-542,546.