

试验与研究

离子交换树脂预处理/离子色谱法 测定镁铝合金中微量氯

杭义萍¹, 杨春英¹, 胡 静²

(1. 华南理工大学 化学科学学院, 广州 510640; 2. 戴安中国有限公司广州实验室, 广州 510640)

摘 要: 镁铝合金试样用稀硫酸溶解后通过装有强酸性阳离子交换树脂的分离柱以除去试样溶液中大量镁及铝离子。通过交换柱的试液以及洗涤交换柱用的高纯水接受于 1 L 容量瓶中, 用高纯水定容。分取 25 μL 试液作离子色谱测定氯, 对离子交换分离及离子色谱测定的条件作了试验和优化。离子色谱测定氯离子的标准曲线的相关系数为 0.999 1, 方法的检出限为 $1.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据精密度试验结果计算得其相对标准偏为 4.5 %。在 6 个试样中各加氯标准 $200.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 作回收率试验, 所得结果在 94.1 % ~ 106.0 % 之间。

关键词: 阳离子交换分离; 离子色谱法测定; 镁铝合金; 氯离子

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4020(2007)03-0169-03

Determination of Microamounts of Chloride in Magnesium-Aluminum Alloys by Ion-Chromatography — Pretreatment of Sample Solution with Ion-Exchange Resin

HANG Yi-ping¹, YANG Chun-ying¹, HU Jing²

(1. College of Chemistry, South China University of Science and Engineering, Guangzhou 510604, China;

2. Guangzhou Laboratory, Dionex (China) Co. Ltd., Guangzhou 510640, China)

Abstract: Mg-Al alloy sample was dissolved in dil. H_2SO_4 , and the sample solution was passed through a column filled with strongly acidic cation exchange resin to remove Mg^{2+} and Al^{3+} ions. High-purity water was used to wash the resin in the column and was collected together with the eluate of sample solution in a 1L-volumetric flask and diluted to mark with high-purity water. Twenty-five μL of the sample solution were taken for the ion-chromatographic determination of chloride. Conditions of the ion-exchange separation and the ion-chromatographic determination were studied and optimized. Correlation coefficient (r) of the standard curve for the IC-determination of chloride was found to be 0.999 1, and the detection limit was $1.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Precision of the method was tested and the RSD found was 4.5 %. Test for recovery was made by adding $200.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of standard chloride to 6 samples of Mg-Al alloy, and the values of recovery were found in the range of 94.1 % to 106.0 %.

Keywords: Cation exchange separation; Ion-chromatography; Magnesium-aluminum alloy; Chloride ion

镁铝合金因为具有密度低、强度高、可铸性、可焊性和延展性好、可回收再利用等优点, 广泛应用于航空、电子通讯等领域。在镁铝合金中, 镁的质量分数占 90 %, 铝的质量分数占 10 %, 同时含有微量的

氯。为了使镁铝较易熔合, 形成接近最终形状的致密产品, 生产时也常常使用氯化钠降低合金的熔点, 使镁铝精炼出来, 由此带进了少量的氯离子。因此, 原料和产品的质量的控制均需要测定氯离子含量。镁铝合金样品中含氯的质量分数为 0.02 %, 质量控制在 0.05 % 以下。目前镁铝合金中氯离子测定方法主要是化学法^[1,2]、电位滴定法^[3]、比色法^[4]、浊度法^[5]等, 这些方法对于低含量氯离子的测定, 准确度

收稿日期: 2006-05-25

作者简介: 杭义萍(1960 -)女, 湖北人, 副教授, 硕士, 主要从事色谱分析和预处理方面的研究。

低、重复性较差。

近年来,离子色谱法(IC)的理论、技术和应用等各方面的研究均取得了飞速的进展^[6],已成为分析化学发展最活跃的一个分支,在电力、环境监测等众多领域得到广泛应用^[7-9]。

本研究采用离子交换树脂预处理/离子色谱法测定镁铝合金中微量氯,方便、快捷,可准确测定 ng 级氯离子含量,重现性好、准确度高。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

DIONEX ICS-90 离子色谱仪, IonPac AS12A (4 mm) + IonPac AG12A (4 mm) 分析柱系统, AMMS (4 mm) 微膜抑制器(采用 DCR 模式), Chromeleon6.6 色谱工作站。

氯离子标准溶液: $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 电阻率为 $18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 高纯水。

1.2 色谱条件

淋洗液为 $0.0027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.0003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$; 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 再生液为 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; 进样量 $25 \mu\text{L}$ 。

1.3 样品预处理

1.3.1 样品溶解

称取镁铝合金样品 0.1000 g 于干净小烧杯中,用高纯水润湿后,再向其中缓缓加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 mL ,盖上干净表面皿,轻轻振荡烧杯。待反应完全后揭开表面皿,用高纯水将表面皿上溶液冲洗入小烧杯中,用玻璃棒搅拌,在电炉上稍加热,待溶解完全冷却后定量转移至 1 L 容量瓶中,定容待用。

1.3.2 样品的前处理

对样品的前处理集中在除去其中硫酸根离子和镁铝离子上,通常采用 OnGuardBa 柱和 OnGuardH 柱去除。考虑到硫酸根和氯离子的保留时间差异较大,硫酸根对氯离子的定量检测无干扰,因此,可使样品仅过 OnGuardH 柱处理,除去镁铝离子。但 OnGuardH 柱是仪器公司提供的离子色谱分析前处理柱,价格昂贵,而且属于一次性消耗品。

1.3.3 阳离子交换柱的制备及样品处理

在自制的交换柱中装填国产 001 $\times 7$ 强酸性苯乙烯类阳离子交换树脂(饱和吸附容量 $100.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10]) 20 mL ,使用前以 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 50 mL

再生,再用高纯水冲洗至用离子色谱检验无氯离子为止。将未完全定容前的样品溶液通过阳离子交换柱,用高纯水冲洗交换柱,将洗涤液与交换后的溶液合并,定容至 1 L 。

图 1 为 5 次测定经离子交换分离后的色谱图。从图 1 可知:采用阳离子交换柱处理样品溶液,其检测信号强,而且自制交换柱可经处理后循环再使用,既解决了预处理的问题,又节约了成本。

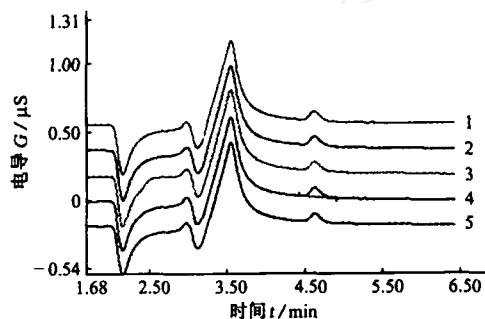


图 1 经离子交换分离后的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of sample solution after pretreatment by ion-exchange separation

2 结果与讨论

2.1 样品进样体积的选择

进样量为 $250 \mu\text{L}$ 时,由于样品溶液中硫酸根未除去,进样体积增大,导致硫酸中的杂质峰对氯离子的定量检测干扰,且硫酸根需要较长时间洗脱,延长了分析时间。综合考虑氯离子响应灵敏度的提高和杂质峰对氯离子干扰最小的因素,选择进样量为 $25 \mu\text{L}$ 。

2.2 树脂床层高度对交换容量的影响

恒定样品溶液的浓度、流速和温度以及交换柱的直径为 15 mm ,改变交换树脂层的高度,试验结果发现:交换容量随着树脂层高度的增加而显著增加,在 100 mm 以上则影响不大;如果床层过低,交换容量过小,树脂利用率低;床层过高,则树脂床层压力大,对设备的要求也高,并且导致下层树脂变得致密,影响液体的流动速度,延长分析时间。试验选择交换树脂高度为 100 mm 。

2.3 流速对交换容量的影响

树脂的交换容量应随着流速的增大而降低,如果要获得较大的交换容量,应该维持较小的流速;但是流速过小,又会使整个交换过程的时间延长,分析效率不高。在试验中,在满足交换容量的前提下,选择尽可能小的流速。试验选择流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

min⁻¹。

2.4 阳离子交换树脂再生试验

将使用过的树脂用稀盐酸浸泡 24 h,然后用高纯水洗至检验无氯离子,重新装填柱,又可以再使用,其使用效果仍能达到上述研究的效果。

2.5 方法的检出限、相对标准偏差

按试验方法测定氯离子标准曲线,在 5.0 ~ 80 μg · L⁻¹ 范围内呈线性,相关系数为 0.999 1。通过对 5 μg · L⁻¹ 氯离子标准溶液连续 7 次的测定,得出相对标准偏差为 4.5 %,检出限(3 倍空白标准偏差)为 1.03 μg · L⁻¹。

2.6 样品的测定及加标回收试验

图 2、图 3 为镁铝合金样品及其加氯标准测试谱图,在最佳试验条件下,样品分别采用 On Guard H 和阳离子交换柱预处理。从图 2,3 可知:两种预处理方式均能很好地对镁铝合金样品中氯离子进行准确测定,采用自制的阳离子交换柱处理样品,能达到 On Guard H 交换柱的处理效果。

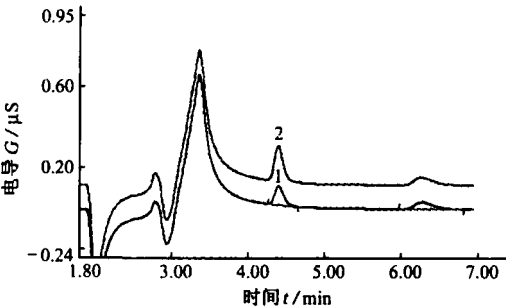


图 2 样品(1)及加氯标准(2)测试谱图(采用 On Guard H 交换柱)
fig. 2 Chromatograms of Mg-Al alloy sample(1) and sample with standard addition(2) after pretreatment with the On Guard H column

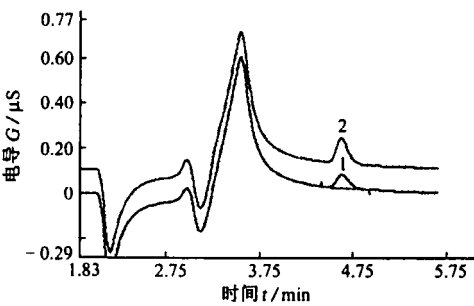


图 3 样品(1)及加氯标准(2)测试谱图(采用阳离子交换柱)
Fig. 3 Chromatograms of Mg-Al alloy sample(1) and sample with standard addition(2) after pretreatment with cation exchange column

标准回收试验结果见表 1。

表 1 样品回收率试验结果

Tab. 1 Results of recovery test

样品编号 Sample No.	样品测定值 Am t of Cl ⁻ found in samples	加标量 Am t of std. Cl ⁻ added w/ (mg · kg ⁻¹)	测定总量 Total am t of Cl ⁻ found	回收率 Recovery / %
1	196.2	200.0	405.2	104.5
2	223.0	200.0	433.0	105.0
3	175.2	200.0	367.1	96.0
4	199.1	200.0	387.2	94.1
5	218.0	200.0	430.0	106.0
6	170.2	200.0	365.3	97.6

离子色谱法对无机阴离子的分析是化学领域中一项新的突破,它改变了以往经典化学法测定无机阴离子的现状。本方法采用 ICS-90 型离子色谱仪,样品溶解后经自制阳离子交换柱处理,25 μL 定量环直接进样分析,用电导检测法对镁铝合金样品中氯离子进行测定。方法操作简便、快速、灵敏度高,自制阳离子交换树脂柱可处理再生、循环使用,节约了成本,适用于厂家对镁铝合金原料的质量控制和检测。

参考文献:

[1] GB 5750 - 1985 生活饮用水标准检验法[S].
[2] 阎兰英.络合滴定法测定碳酸锶中的氯[J].河北化工, 2000(3):48-50.
[3] 张玲玲.酸性电镀铜溶液中氯离子的电位滴定法[J].电镀与精饰, 2005,27(4):42-43.
[4] 胡玉芬.DPD 比色法测定医院污水中余氯含量[J].中国卫生检验杂志, 2002,12(2):195.
[5] 关文祥.用浊度法测定镁粉及铝镁合金粉中的微量氯[J].轻合金加工技术, 1996,24(4):31-33.
[6] 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, 2005:202.
[7] 刘勇建,牟世芬,林爱武,等.大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9 种卤代乙酸和 6 种阴离子[J].色谱, 2003,21(2):181-183.
[8] 张芳.热水解离子色谱法测定岩石样品中的氯和硫[J].光谱实验室, 1998,15(2):31-35.
[9] 丁永胜,牟世芬.离子色谱法测定高氯气田水中的氯离子及其他痕量无机阴离子[J].色谱, 2002,20(3):262-264.
[10] 陈庆根,曾青云.离子交换法处理铜矿浸出渗透液的研究[J].有色金属:冶炼部分, 2006(1):20-22.