



## TN44 浓磷酸中痕量阴离子的检测

### 前言

在检测浓磷酸中痕量阴离子的实验中，大量的磷酸根离子的存在会影响其它离子的分析。当在 85 % (w/w) 的磷酸中检测 0.1 mg/L (ppm) 的氯离子时，氯离子与磷酸根浓度比为 1: 10<sup>6</sup>。如果将浓的样品稀释，可以减弱其它高浓度离子对检测结果的干扰，但是有可能造成我们感兴趣的污染物离子无法被检测出来。为了解决这个难题，一个改良了的检测浓磷酸中痕量阴离子的方法被建立起来<sup>[1,2]</sup>。我们可以先使用离子排斥色谱，再使用离子交换分离，将痕量无机阴离子从浓磷酸盐中分离出来。

这个技术手册描述了在 85 % (w/w) 的磷酸中检测低 mg/L (ppm) 级的氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子这一方法的理论、建立和分析方法。

### 方法摘要

首先我们使用 IonPac ICE-AS6 离子排斥柱将我们所需分析的离子从浓磷酸盐溶液中分离出来，再将分离收集的组分通过 4-mm IonPac AS11-HC 离子交换浓缩柱进行浓缩，最后将浓缩后的样品通过 2-mm IonPac AS11-HC 色谱柱装置进行分离，并用抑制型电导检测器进行检测。

### 设备

戴安公司 DX-500 离子色谱系统包括：

微孔 GP50 梯度泵；

带有温控电导池的 CD20 电导检测器 (DS3)；

LC20 柱温箱，含有两个 Rheodyne 阀，PEEK 材料，后方装样；

戴安 RP-1 单活塞泵；

加压储液罐 (P/N 37053)；

3 个四升的塑料瓶，其中两个装外加水，一个装淋洗液 (P/N 39164)；

1 个 O 型垫圈，聚四氟乙烯材料，用于淋洗液瓶 (P/N 43523)；

2 个 O 型垫圈，聚四氟乙烯材料，用于贮水瓶 (P/N 055703)；

一个压力表，范围在 0-171 kPa (0-25 psi) (外加水瓶需用)；

305 cm (120 英寸) 长的绿色 PEEK 管，内径为 0.75 mm (0.03 英寸)，用于连接管路和制作 200 μL 定量环；

四氟乙烯瓶，用来盛装样品 (VWR P/N 16071-041 或者 Nalge P/N 1600-0004 的窄口瓶)



## 色谱柱

IonPac AG11-HC 保护柱, 2 mm (P/N 52963)

IonPac AS11-HC 分析柱, 2 mm (P/N 52961)

IonPac AG11-HC 浓缩柱, 4 mm (P/N 52962)

IonPac AG10 (作为捕获柱使用), 4 mm (P/N 43119)

IonPac ICE-AS6 分析柱, 9×250 mm (P/N 46023)

阴离子自动再生抑制器 (ASRS<sup>®</sup>), 2 mm (P/N 53947)

## 试剂和标准溶液

去离子水, 一级试剂纯, 电阻率不小于 17.8 MΩ-cm

氢氧化钠, 50% (w/w) 水溶液 (Fisher Scientific)

氯离子标准 1000 mg/L, 100 mL (戴安, P/N 37159)

硫酸盐标准 1000 mg/L, 100 mL (戴安, P/N 37160)

硝酸盐标准 1000 mg/L, 100 mL (Ultra Scientific, VWR, P/N ULICC-004)

## 条件

### 离子排斥:

色谱柱: IonPac ICE-AS6

捕获柱: IonPac AG10, 4mm

淋洗液: 去离子水

流速: 0.50 mL/min

### 离子色谱:

分析柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

保护柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

### 浓缩条件:

浓缩柱: IonPac AS11-HC, 4 mm

淋洗液: 氢氧化钠 (20 mM-200 mM)

流速: 0.38 mL/min

进样量: 200 μL

检测器: 抑制型检测器, ASRS, 外加水模式

### 抑制条件:



抑制电流：300 mA

预期系统压力：16.5 MPa (2400 psi) (含在线浓缩柱)

预期背景电导值：2-3  $\mu\text{S}$

## 溶液和试剂的配制

### 淋洗液

20 mM 氢氧化钠（离子色谱淋洗液）的配制：

将 1.60 g 50 % (w/w) 氢氧化钠溶液脱气后，用去离子水（电阻率不小于 17.8  $\text{M}\Omega\text{-cm}$ ）稀释到 1000 g，加入到淋洗液瓶中。操作过程中要尽量避免空气中二氧化碳的污染。

200 mM 氢氧化钠（离子色谱淋洗液和 AG10 捕获柱再生液）：

将 16.00 g 50 % (w/w) 氢氧化钠溶液脱气后，用去离子水（电阻率不小于 17.8  $\text{M}\Omega\text{-cm}$ ）稀释到 1000 g，加入到淋洗液瓶中。

操作过程中要尽量避免空气中的二氧化碳污染。

### 标准溶液

标准储备液（1000 mg/L）：

使用戴安公司或者其它公司商品化的 1000 mg/L 的离子标准溶液

工作标准溶液（1 mg/L）：

从各种阴离子储备溶液各取 1.00 mL，用去离子水定容到 1000 mL，得到混合工作标准溶液。

### 标准曲线

通过稀释标准工作溶液，至少配制三种浓度的标准曲线溶液。选择一个接近于样品预计浓度的范围作为标准曲线浓度范围。使用标准添加法（即在样品中添加样品离子浓度整数倍的一种或者几种标准溶液）可以降低浓磷酸溶液对分析物电导值测定的干扰<sup>[3]</sup>。

为了减小稀释浓缩酸样品过程中造成的误差，我们推荐在标准添加时，增加离子的浓度为样品浓度的整数倍。且每种添加物的添加体积最好一致，这样就不会造成我们感兴趣的阴离子浓度的变化。一个理想的标准添加样品是在 20 mL (34 g) 85 % 浓磷酸中加入 0.020 mL 的添加物。也就是说将标准添加物稀释到 0.1% (0.020 mL 添加物除以 20 mL 样品 = 0.1 % 的稀释)。为了减小在样品操作中污染物的影响，浓缩酸溶液应该直接倒入样品瓶中。另外，在称重时，应使用 top-loading 天平。表 1 给出了标准曲线溶液的稀释和配制方法。下面公式给出了计算稀释液浓度 (mg/L) 的方法。



标准储备液浓度 (mg/L) × 标准储备液体积 (mL) = 标准稀释液浓度 (mg/L) × 标准稀释液体积 (mL)

表 1 浓磷酸溶液的标准添加方法

	标准储备液浓度 (mg/L)	配备 10 mL 工作标准溶液所需加入标准储备液量 (mL)	工作标准溶液浓度 (mg/L)	20 mL 85 % 磷酸中加入 20 μL 标准工作液后离子浓度 (mg/L)
氯离子	1000	0.500	50	0.050
硫酸根	10000	2.00	2000	2.0
硝酸根	1000	1.00	100	0.1

### IonPac AG10 捕获柱的再生

AG 10 柱在使用前需要再生。空白试验的结果可以告诉我们何时需要再生。一般说来,一个月需要再生一次。但是也要取决于使用的去离子水的质量如何和设备的使用频率。在空白实验中,如果我们看到污染物在增多,这时 AG 10 就需要再生了。再生的步骤如下:

- 1, 以 1.0 mL/min 的速度泵入 AG 10 柱 200 mM 氢氧化钠溶液 50 分钟;
- 2, 使用去离子水以同样速度泵入 20 分钟。

### 方法讨论

此方法着重针对于检测浓磷酸中痕量污染物离子如硝酸根、氯离子和硫酸根。它分两步进行:首先使用离子排斥的方法 (ICE) 前分离,然后将分离收集的一部分样品进样,经过离子交换色谱方法进行分离。

离子排斥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。这是因为在固定相表面附着的一层带负电荷水合层所起的作用。这个水合层被称为Donnan膜<sup>[4]</sup>。在图 1 中,我们可以看到使用ICE-AS6 离子交换柱分离 85 %浓磷酸的ICE分离机理的应用。这是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而得到的色谱图。强酸离子,如硝酸根、氯离子和硫酸根离子,在 12 分钟左右的时候被洗脱,呈现一个小峰。而弱离子化的磷酸盐则被洗脱出峰较晚,并且呈现出一个巨大的峰。这种分离不适用于较稀的磷酸溶液,因为稀溶液中,磷酸的离子化程度较高。



色谱柱: IonPac ICE-AS6

捕获柱: IonPac AG10, 4 mm

淋洗液: 去离子水

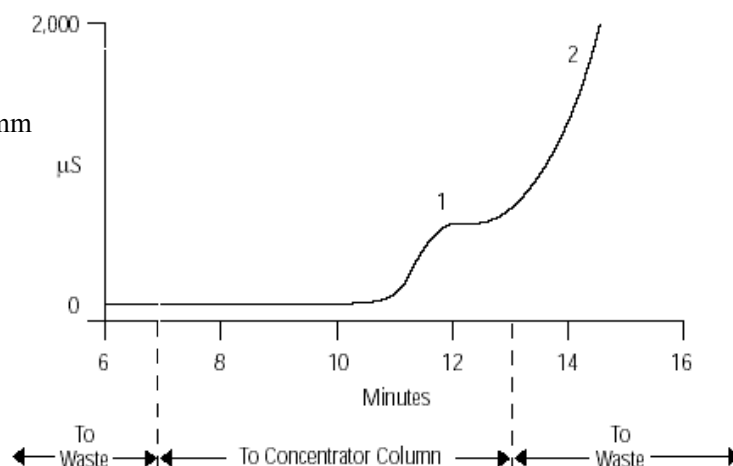
流速: 0.50 mL/min

进样量: 200 $\mu$ L

检测器: 电导检测器

峰: 1, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

2, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>



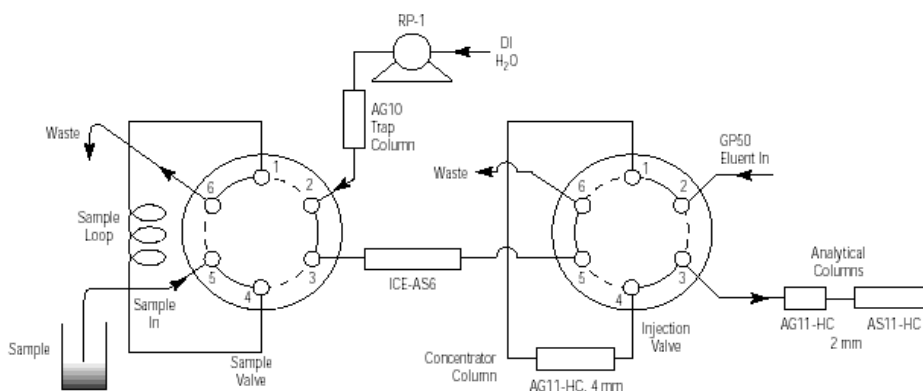
14103

图 1 85 %浓磷酸中痕量阴离子的离子排斥分离

图 2-5 这一系列示意图给出了色谱系统的工作过程。浓磷酸从加压储液罐中被装填到 200- $\mu$ L 的定量环 (图 2)。我们使用压力为 34.5 KPa (5 psi) 的氦气推动样品从样品瓶中以 0.1 mL/min (6 mL/hr) 的速度流到定量环中去。这个技术确保了浓磷酸样品能够被准确地装载到定量环中去。先用 4 倍于定量环体积的样品液冲洗定量环是很重要的, 这样可以保证定量环中全部是样品溶液。在 40 分钟的离子色谱分离过程中, 大约 4 mL 样品被从加压储备罐中推到定量环中<sup>[5]</sup>。

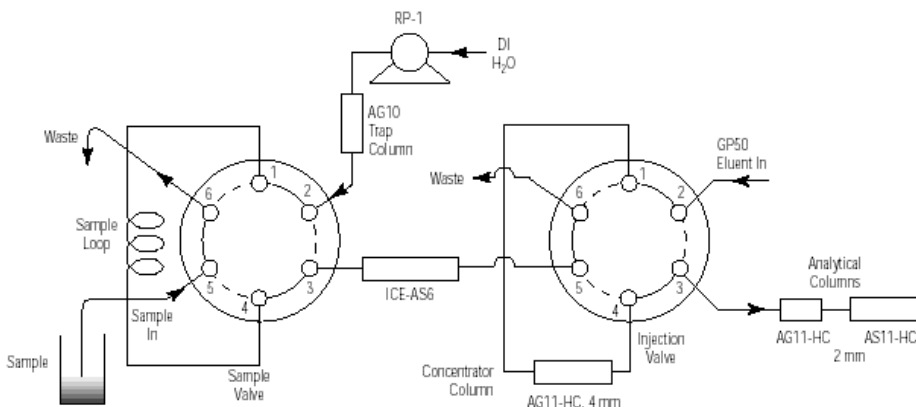
浓磷酸样品随着高纯水水流进入 IonPac ICE-AS6 柱。我们在 RP-1 泵后, 使用 AG10 柱捕获去离子水中阴离子。任何水中的离子污染物都可能影响空白试验的结果。

ICE 分离出的前 7 分钟的样品都直接被通入到废液中去 (图 3)。然后将浓缩柱与 ICE 柱在线连接, 来浓缩收集 7.0-13.0 分钟这一段的样品 (图 4)。13 分钟后, 我们再将 4-mm AG11-HC 浓缩柱与 2-mm AS11-HC 分析柱系统在线连接来分离剩余的浓的磷酸根离子 (图 5)。这样的时间安排, 可以保证我们得到含有最低浓度磷酸盐的硝酸根、氯离子和硫酸根离子浓缩液。



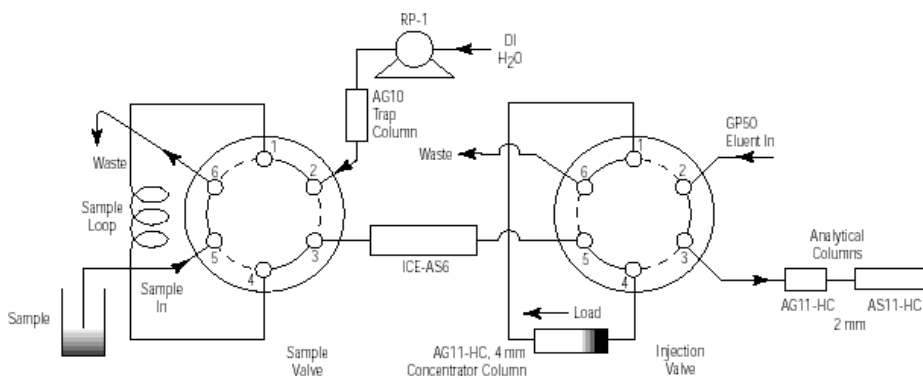
14095

图 2 装载到定量环



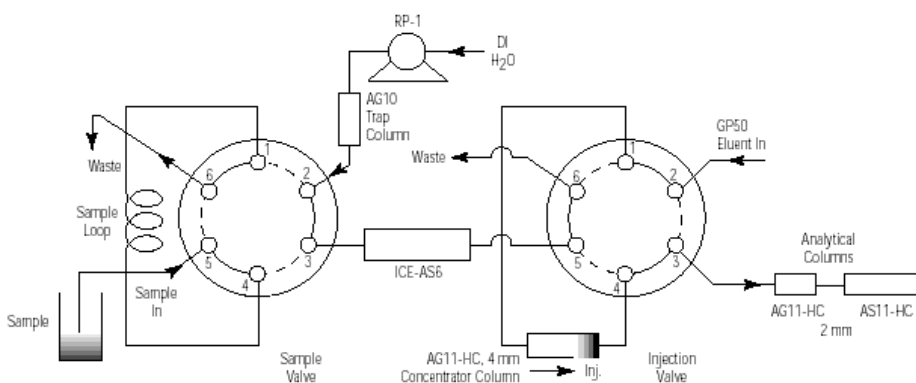
14087

图 3 ICE 分离出的第一个时间段 (0.0-7.0 分钟), 进入废液



14088

图 4 富集 ICE 分离中所需的片断 (7.0-13.0 分钟)



14089

图 5 分离强保留的离子

离子交换色谱采用 AS11-HC 柱, 氢氧化钠 20 mM 等度淋洗进行分离。AS11-HC 的高容量允许进样这些高浓度样品, 而不会造成过载。图 6 是采用 4-mm AS11-HC 在标准条件下对 7 种常见阴离子分离的色谱图。此方法最引人关注的特点就是磷酸根最后被淋洗出来。

我们选用 2-mm 的微孔柱, 因为它的质量灵敏性比标准孔柱高 4 倍。因为我们需要小体



积进样，所以样品装载速度加快。微孔柱还可以减小淋洗液的消耗，也可以减少废液的排放量。我们采用 50×4 mm 的 IonPac AG11-HC 离子交换柱来富集样品，而不使用 50×2 mm 的，是因为 4-mm 的柱子的柱容量比 2-mm 柱子高 4 倍，并且在微孔流速下，使用 4-mm 柱子的系统压力值比较低。把 4-mm 浓缩柱与 2-mm 分析柱系统连接使用，分离效果没有显著降低。

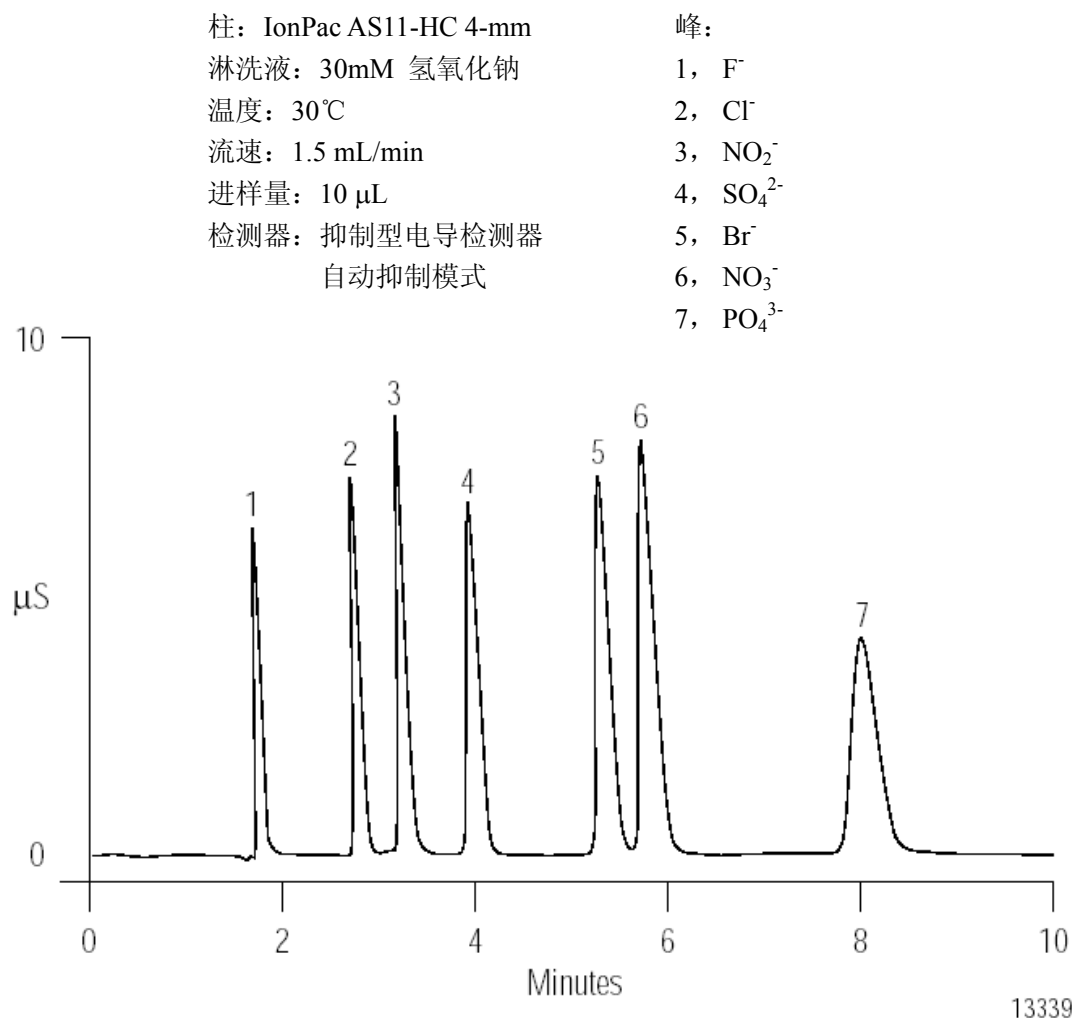


图 6 等度分离七种常见阴离子

在此方法中，我们改变了 AS11-HC 的标准条件。为了优化过量磷酸盐与痕量阴离子的分离，我们把氢氧化钠淋洗液浓度从 30 mM 降为 20 mM。此方法在环境温度下操作。

在离子色谱分离时，加压储液罐定量环用样品填充满，为下一个样品的分析做好准备。用去离子水冲洗 ICE-AS6 和连接管路，确保下次分析中没有先前样品中的残留的污染。

在磷酸盐被洗脱后，我们将氢氧化钠淋洗液浓度从 20 mM 升至 200 mM，并保持 200 mM 5 分钟。这样就确保了色谱柱中不会再有残留的磷酸盐。此时将氢氧化钠淋洗液浓度恢复到



20 mM，并且平衡一会，为下一次进样做好准备。如果没有我们不用高浓度氢氧化钠对色谱柱的进行清洗，则会造成磷酸盐附着在色谱柱上，以后进样中的磷酸盐和其它被测物的保留时间会逐步减小。

## 系统准备和测试

图 2-5 中的系统构造图和表 2（系统构造中各个管路的类型和长度）描述了本分析分离系统的构成。色谱硬件可以分为两个部分：使用 ICE-AS6 进行的离子排斥预处理部分和使用 AS11-HC 进行的离子交换色谱分析部分。

表 2 磷酸中痕量阴离子测定管路构造细节

连接点	管路描述	长度 (cm)	备注
ICE 出口到进样阀接口 5	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	30	-
ICE 入口到样品阀接口 3	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	70	-
样品阀接口 1 到接口 4	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	44	200- $\mu$ L 定量环
4-mm AG11-HC 到进样阀接口 4	红色 0.125 mm (0.005 英寸)	3	越短越好
4-mm AG11-HC 到进样阀接口 1	黑色 0.25 mm (0.010 英寸)	25	-
进样阀接口 3 到分析柱	红色 0.125 mm (0.005 英寸)	3	越短越好

## 离子交换色谱系统

- 1, 根据快速启动手册（包括 ASRS 说明书和故障排除指南，Dionex 文件 (031368-01)）对阴离子 SRS 抑制器进行使用前准备。
- 2, 用一根红色的 0.125-mm (0.005 英寸) 的红色管路将 2-mm AG11-HC 和 AS11-HC 连接好。为了减小死体积，应采用尽量短的管路。另外要保证管路两端都没有扭曲。
- 3, 截取 9.9-cm (3.9 英寸) 黑色 PEEK 管 (0.25-mm, 0.010 英寸)，用来制作 5- $\mu$ L 定量环。
- 4, 将此 5- $\mu$ L 定量环代替 4-mm AG11-HC 浓缩柱，安装在离子色谱分析系统中进样阀的 1 号和 4 号接口中间。
- 5, 将 ASRS 抑制器安装好并依照 SRS 手册将其接为外加水模式。





- 6, 让淋洗液流过 2-mm AG11-HC 和 AS11-HC 分析柱装置。预计的背景电导值为 2-3  $\mu\text{S}$ 。  
(注意: 对于痕量分析来说, 至少需要 5 个小时时间来让系统达到稳定的背景电导)
- 7, 进一针低 ppm 级的标准溶液来重复柱检测色谱图, 以期找到最理想的操作条件。
- 8, 取下 5- $\mu\text{L}$  定量环, 将一根 4-mm AG11-HC 浓缩柱接在原定量环位置。确认柱子上箭头所指的流路方向为从进样阀接口 1 到接口 4。从柱子出口到接口 4 之间的管路越短越好。
- 9, 将离子色谱系统的阀设定好, 使 4-mm AG11-HC 浓缩柱与 2-mm AG11-HC 保护柱 AS11-HC 分析柱装置在线连接好。检查系统是否有漏液。当流速为 0.38 mL/min 时这三根柱子的预计系统压力为大约 2400 psi (16.5MPa)。

### 进行样品预处理使用的离子排斥系统

这部分将介绍用来进行预处理的离子交换系统的准备方法。为了能够成功完成这个分析实验, 我们需要使用和表 2 中类型和长度都一样的管路。改变管路的长度, 将会造成从 ICE-AS6 中收集并流入 AS11-HC 浓缩柱的组分有所变化。

- 1, 截取一段 44-cm (17 英寸) 的绿色 PEEK 管路 (0.75 mm, 0.030 英寸), 用来制作 200  $\mu\text{L}$  的定量环。将定量环安装在样品阀的接口 1 和接口 4 之间。
- 2, 依照 “IonPac AG10 捕获柱再生” 这一章节, 预备 AG10 捕获柱。(警告: 在将 AG10 与系统连接前, 确定系统管路中绝对没有氢氧化钠。因为 ICE-AS6 与氢氧化钠淋洗液时不兼容的)
- 3, 整个从 RP-1 泵到样品阀接口 5 之间的所有管路都应使用内径 0.75 mm (0.030 英寸) 的 PEEK 绿色管路。将 AG10 与 RP-1 泵的出口相连。
- 4, 将 ICE-AS6 柱出口与进样阀 5 号接口用一段 70-cm 长的绿色管路连接好。用 30-cm 长的绿色管路将样品阀 3 号接口与 ICE-AS6 的进口连接好。
- 5, 检查看到, 当去离子水流入 RP-1 泵后, 头压大约为 34.5 KPa (5 psi)。
- 6, 用 0.75-mm (0.030 英寸) 的绿色管路将试剂瓶出口与样品阀接口 5 连接好。
- 7, 将样品阀接口 6 用绿色管路通向废液缸。
- 8, 向试剂瓶中通入约 34.5 KPa (5 psi) 的氦气。
- 9, 开始时先用装有去离子水的试剂瓶替代样品瓶, 用去离子水冲洗样品管路中所有的痕量污染。
- 10, 通过 RP-1 泵上的刻度盘将流速调为  $0.50 \pm 0.02$  mL/min。在测量流速时应把 4-mm AG11-HC 浓缩柱移除。通过计算进样阀接口 6 的流出废液速度来测量流速。流速是否稳定是影响此方法成功与否的重要因素。
- 11, 在移除 4-mm AG11-HC 的情况下, 以 0.50 mL/min 的速度泵入去离子水大约 1 小时, 是去离子水通过 ICE-AS6 到废液缸。这样可以将 0.4 mM 的全氟丁酸储存液清洗出系统。硫酸根经常在空白中被检测出来。一般情况下, 第一针空白中硫酸根的含量约为 200



µg/L。

- 12, ICE-AS6 还可以被进一步处理。我们可以先用 100 mM 的磷酸以 0.50 mL/min 的速度冲洗 2 个小时，再用电阻率为 17.8 MΩ-cm 的去离子水冲洗 1 小时。这样可以将第一针中的硫酸盐浓度降为 150 µg/L 甚至更低。持续观察空白实验结果，尤其是在系统空闲 2 天或 2 天以上的时候。

## 系统操作

当所有的设备都准备好以后，就可以进行实验分析了。

- 1, 载入 PeakNet 工作站中的方法（见表 3）。
- 2, 让去离子水充满 200-µL 的定量环中。利用氮气的压力将试剂瓶中的去离子水样品推入到定量环中（见图 2）。
- 3, 去离子水进样，得到空白结果。可能需要多进几针水才能够将系统中的污染物冲洗干净。
- 4, 在得到比较满意的空白结果后，就可以进行样品的分析了。
- 5, 使用浓磷酸时的操作警告。请参看适用的实验器材安全数据单（MSDS），以获得更多的细节，如保护器具、药品反应性能、储藏、遗弃和对健康的影响。
- 6, 85 % (w/w) 的浓磷酸可以直接进样到 200 µL 的定量环中。在这个浓度下，磷酸的黏性很大，所以充满定量环的速度比较慢。通过收集样品前处理阀的 6 号接口流出的液体，可以确认定量环中是否已经充满样品。进样至少 4 倍于定量环容量的样品，可以保证已经样品已经充满定量环。在进行离子色谱分离时，试剂储存瓶可以将样品推入到定量环中去。在 34.5KPa (5 psi) 的压力下，4 mL 浓磷酸将在 40 分钟内被推入到定量环中。
- 7, 确保 RP-1 泵的泵出流速稳定在 0.50±0.02 mL/min。我们可以从图 7 中的色谱图看出，当流速过快或者流速过慢时产生的结果。我们可以看到，当流速过慢时，我们从 ICE 分离中所收集的样品不足，这样就会造成我们无法收集到感兴趣的全部阴离子。当流速过快时，我们则收集到过量的 ICE 分离物，导致磷酸盐的峰可能遮住其它分析物离子的峰。
- 8, 其它的因素也可能对 ICE 预分离的效果和重现性造成影响。改变方法中收集分离组分的时间（7.0-13.0 分钟）将会改变进入浓缩柱的样品中被测物离子和其它干扰离子的浓度。改变样品进样体积也会影响 ICE 分离的效果。例如，将进样体积加倍，由 200 µL 改为 400 µL，就会增加痕量离子检测的灵敏度。方法的发展需要综合考虑各方面因素的变化。
- 9, 定量磷酸中阴离子浓度水平的最好方法就是标准添加法。这包括添加一种或者多种相同体积的标准溶液到样品中（详见标准曲线部分）。



表 3 PeakNet 浓磷酸分析方法

总时间 (min)	ICE 时间 (min)	IC 时间 (min)	进 样 阀 状 态	色 谱 柱 阀	A % 200mM NaOH	B % 200mM NaOH	参 考 图	评述
初始	-	-	进 样	进 样	0	100	2	装载样品到定量 环
0.00	-	-	进 样	进 样	0	100	2	-
8.00	0.00	-	进 样	装 样	0	100	3	ICE 分离开始
15.00	7.00	-	装 样	装 样	0	100	4	将 ICE 分离收集的 组分进入 AG11-HC (4 mm) 柱
21.00	13.00	0.00	进 样	装 样	0	100	5	开始 IC 分离, 在 线富集
45.49	-	24.49	进 样	进 样	0	100	5	-
45.50	-	24.50	进 样	进 样	100	0	5	使用 200 mM 氢氧 化钠冲洗
50.50	-	29.50	进 样	进 样	100	0	5	结束使用 200 mM 氢氧化钠冲洗
50.51	-	29.51	进 样	进 样	0	100	5	平衡到 20 mM 氢 氧化钠淋洗液
61.00	-	40.00	进 样	进 样	0	100	5	-



离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

捕获柱: IonPac AG10, 4 mm

淋洗液: 去离子水

流速: A: 0.55 mL/min

B: 0.50 mL/min

C: 0.45 mL/min

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

保护柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

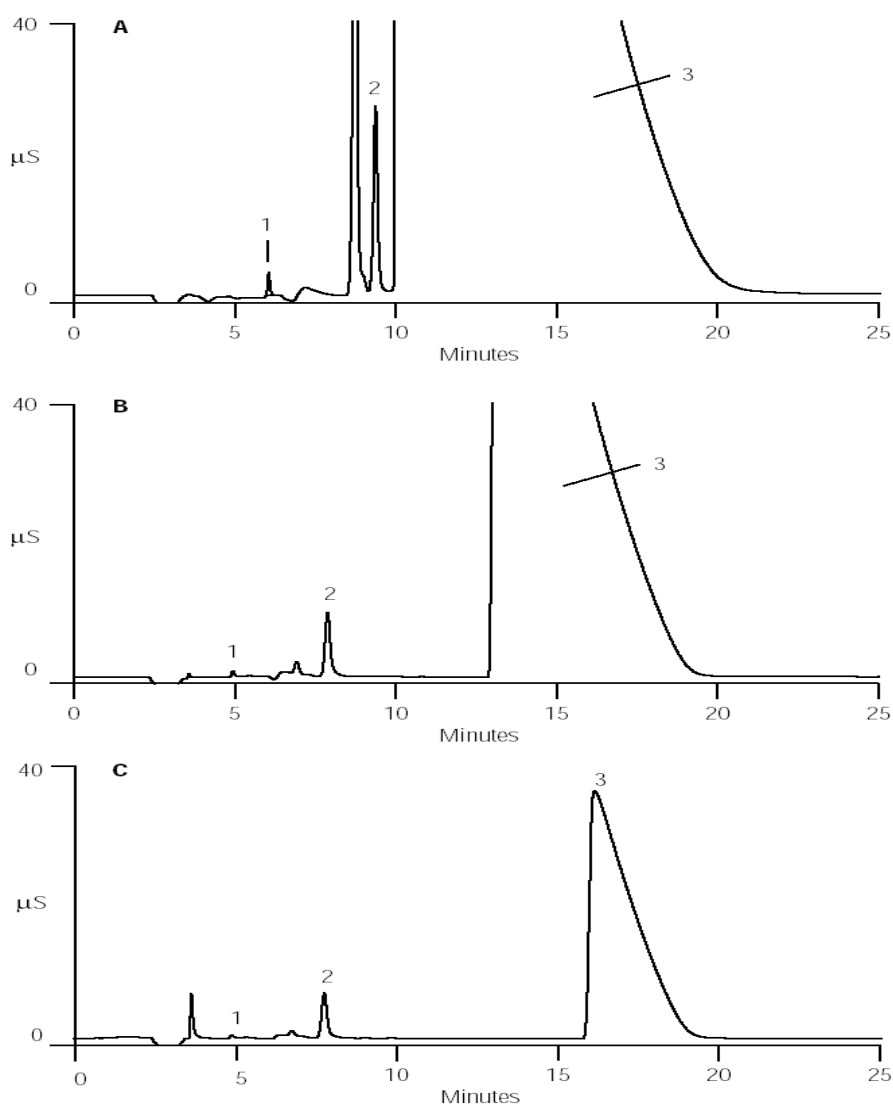
浓缩柱: IonPac AG11-HC, 4 mm

淋洗液: 氢氧化钠, 浓度从 20mM 到 200 mM 的梯度

流速: 0.38 mL/min 进样量: 200  $\mu$ L

检测器: 抑制型电导检测器, ASRS-ULTRA, 自动抑制外加模式

峰: 1, 未知峰 2, 未知峰 3, 磷酸盐



14381

图 7 ICE 淋洗液流速对 IC 分离效果的影响



## 结果与讨论

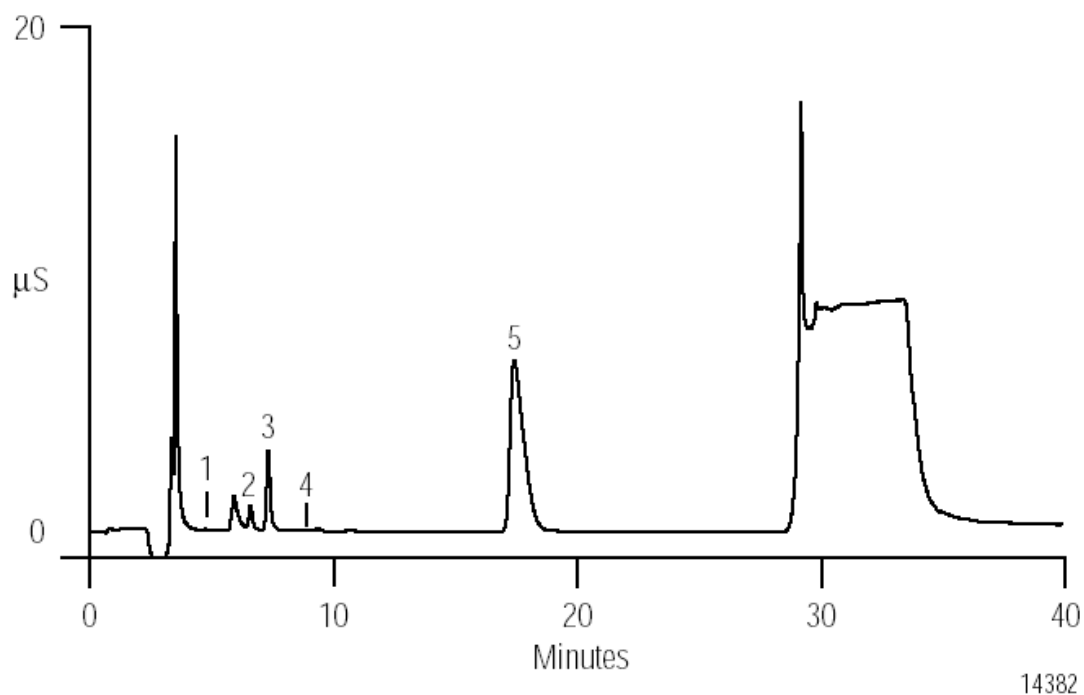
图 8 是一张具有代表性的空白样品的色谱图。我们可以发现，当进一针浓磷酸后，会有一些磷酸残留在管路里，所以我们需要多进几针水来冲洗一下管路中的磷酸盐。在连续七次重复进样后，我们得到了重现性较好的空白。通过标准曲线将去离子水中的这些离子进行定量发现，他们的浓度低于在高纯级的浓磷酸中的预期值。最终浓磷酸中这些阴离子的浓度值，将用实际测量值，减去在水中的检测值得到。另外在空白中我们还检测到一些磷酸盐，这是由于之前的残留造成，这对样品的分析不会造成太大影响。

图 9 是一张对 85 % (w/w) 磷酸进行分析的色谱图。巨大的磷酸盐峰 (5 号峰) 被很好地与其它阴离子峰分开。氯离子的定量受到其峰前小负峰的影响。此时 PeakNet 色谱工作站的优势就发挥了出来。这个软件中有一项叫做“void 处理”的功能，可以很好地应用于此类峰的定量。我们可以从图 10 中看到氯离子峰的详细状况。29 分钟的峰是由于梯度造成的。此时我们换用了高浓度的淋洗液进行样品洗脱。所有的附着在色谱柱上磷酸盐都可以被高浓度淋洗液所洗脱下来。

为了验证浓磷酸中其它被测物浓度的准确性，我们在 85 % (w/w) 浓磷酸溶液中添加一些较高浓度的氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子。我们用 30, 100 和 300  $\mu\text{g/L}$  的氯离子、100, 300 和 1000  $\mu\text{g/L}$  的硝酸根离子和 300, 1000 和 3000  $\mu\text{g/L}$  的硫酸根离子做标准曲线，呈现良好的线性， $r^2$  值都在 0.99 以上。

通过这个标准曲线，我们可以计算得到 50  $\mu\text{g/L}$  的氯离子，2000  $\mu\text{g/L}$  的硫酸根离子和 100  $\mu\text{g/L}$  的硝酸根离子的回收率为 84-111 %。这些回收率的数值在 SEMI (国际半导体材料设备组织) 推荐的范围 75-125 % 之内 (进样量为最高级纯氢氟酸溶液中杂质含量的 50 %)。表 4 中概括了三种离子的添加浓度和回收率。

离子排斥色谱:	检测器: 抑制型电导检测器
柱: IonPac ICE-AS6	ASRS-ULTRA, 自动抑制, 外加水模式
捕获柱: IonPac AG10, 4 mm	峰: 1, 氯离子 1.6 $\mu\text{g/L}$
淋洗液: 去离子水	2, 未知峰
流速: 0.50 mL/min	3, 硫酸根 155 $\mu\text{g/L}$
离子交换色谱:	4, 硝酸根 3.5 $\mu\text{g/L}$
分析柱: IonPac AS11-HC, 2 mm	5, 磷酸盐
保护柱: IonPac AS11-HC, 2 mm	
浓缩柱: IonPac AG11-HC, 4 mm	
淋洗液: 氢氧化钠, 浓度从 20mM 到 200 mM 的梯度	
流速: 0.38 mL/min	
进样量: 200 $\mu\text{L}$	



14382

图 8 典型的空白进样

表 4 85 % 磷酸中痕量阴离子添加回收率的计算				
阴离子	磷酸空白实验 ( $\mu\text{g/L}$ $\pm$ 标准偏差) *	添加量 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出浓度减去空白 中浓度 ( $\mu\text{g/L}$ $\pm$ 标准偏差)	回收率 (%)
氯离子	$34 \pm 2.1$	50	$51 \pm 2.1$	102
硫酸根	$730 \pm 40$	2000	$2220 \pm 44$	111
硝酸根	$16 \pm 3.4$	100	$84 \pm 4.3$	84

\*用来校正系统误差；共计 7 次进样。



离子排斥色谱:

预处理柱: IonPac ICE-AS6

捕获柱: IonPac AG10, 4 mm

淋洗液: 去离子水

流速: 0.50 mL/min

进样量: 200  $\mu$ L

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

保护柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

淋洗液: 20mM 氢氧化钠

流速: 0.38 mL/min

检测器: 抑制型电导检测器, ASRS-ULTRA,  
自动抑制外加水模式

峰: 1, 氯离子 3.6  $\mu$ g/L

2, 未知峰

3, 硫酸根 750  $\mu$ g/L

4, 硝酸根 15  $\mu$ g/L

5, 磷酸盐

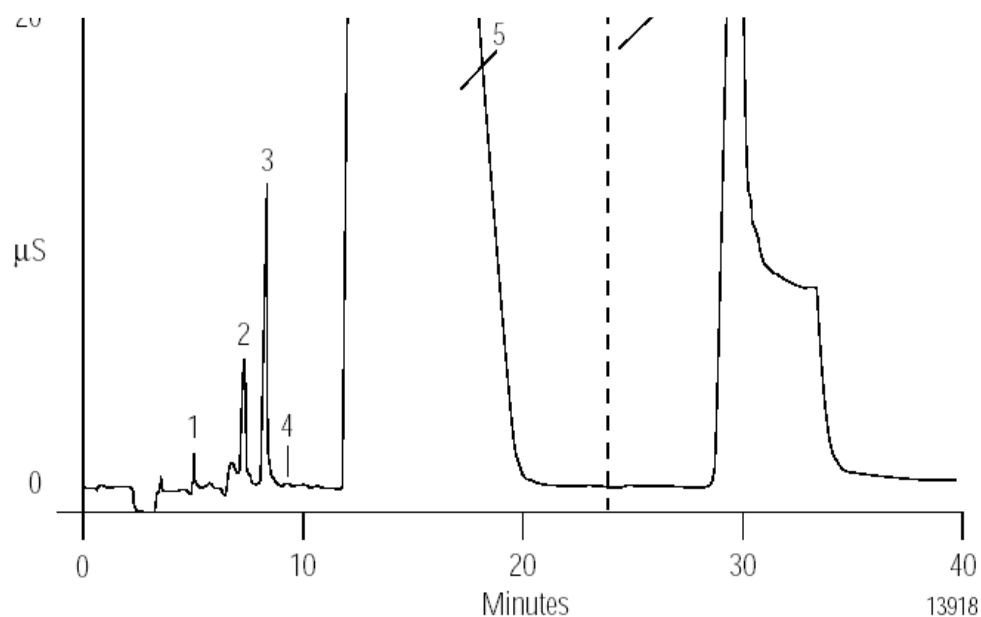


图 9 在 85 %高纯磷酸中检测痕量阴离子

我们采用连续 7 次进样 85 %磷酸的方法来衡量这个方法的精密度。连续 7 次进样所得的氯离子浓度和硫酸根浓度分别为 34  $\mu$ g/L 和 730  $\mu$ g/L, 相对标准偏差 (RSD) 不大于 6 %, 而硝酸根的平均检测浓度为 16  $\mu$ g/L, 相对标准偏差为 21 %。在如此低的硝酸根浓度下, 一些其它共洗脱物质可能会在对硝酸根的积分计算, 造成比较大的影响。

方法的检测限 (MDLs) 由 7 次重复进样的标准偏差乘以置信水平在 99.5 %的t值获得。氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子的检测限都在较低的 $\mu$ g/L级 (ppb) 范围内。如表 5 所列,



此方法的检测限远远低于SEMI规定的最高纯度磷酸中杂质的最高限制<sup>[6]</sup>。

离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

捕获柱: IonPac AG10, 4 mm

淋洗液: 去离子水

流速: 0.50 mL/min

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

保护柱: IonPac AS11-HC, 2 mm

浓缩柱: IonPac AG11-HC, 4 mm

淋洗液: NaOH 浓度梯度从 20mM~200 mM

流速: 0.38 mL/min

进样量: 200  $\mu$ L

检测器: 抑制型电导检测器,  
ASRS-ULTRA, 自动抑制外加  
水模式

峰: 1, 氯离子 6.0  $\mu$ g/L

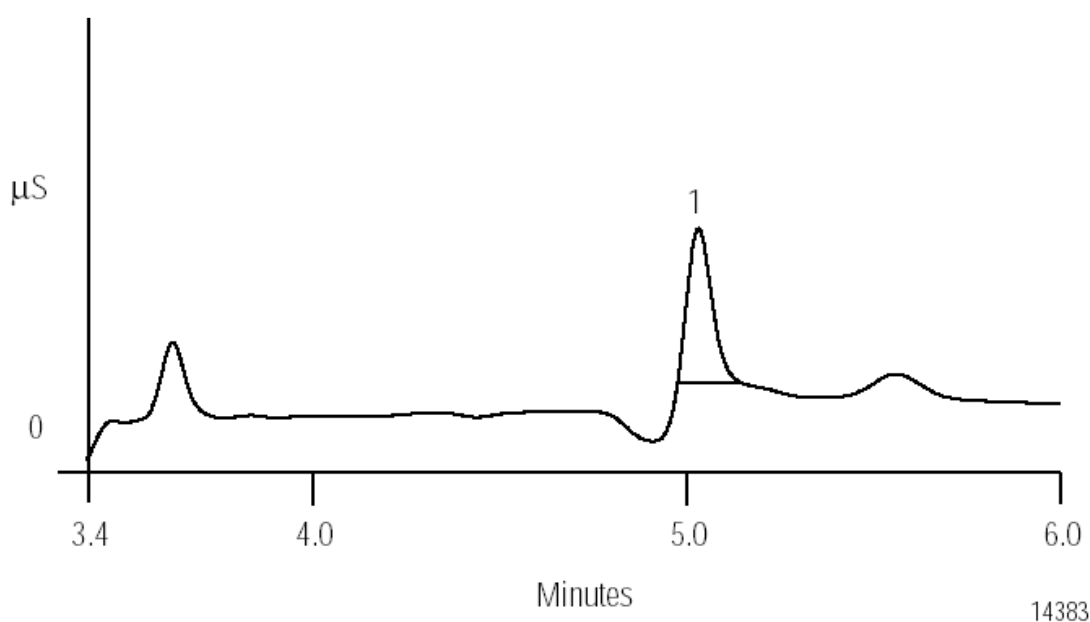


图 10 氯离子峰的详细状况

## 注意

当操作使用浓磷酸是一定要注意。请参照实验器材安全数据单 (MSDS) 获得更多细节, 如保护器具、磷酸的药品反应性能以及对健康的影响等。用质量最好的去离子水来配制标准溶液和淋洗液。任何在去离子水中的离子污染物都可能对结果造成重大影响。在进样到进样阀前, 我们推荐使用聚四氟乙烯贮液瓶存放磷酸样品。任何容器在使用前需用电阻率不小于 17.8 M $\Omega$ -cm 的去离子水浸泡至少 24 小时。最好能够将所有进行痕量离子分析的容器在不使用时都灌满去离子水。

一个方法的成功与否, 取决于 RP-1 泵是否能够提供稳定的流速。实验证明, 0.50  $\pm$  0.02 mL/min 是最理想的流速。如果往装去离子水的容器中通入的压力不足 34.5 KPa (5 psi), RP-1 泵则不能给出我们所需要的流速。





不要让浓磷酸留置在定量环和样品管路中超过 6 小时。因为 PEEK 材料的管路如果过长时间接触浓酸的话，将会降解。

表 5 浓磷酸中痕量阴离子的方法检测限及 SEMI 标准

阴离子	方法检测限 (µg/L)	SEMI C7.11-93 标准值 (µg/L)
氯离子	0.15	1000
硫酸根离子	31	8000
硝酸根离子	2.5	200

方法检出限 = (SD) × (t<sub>s</sub>)<sub>99.5%</sub>, 其中 (t<sub>s</sub>) 为 n=7 时单边研究 t 检测分布值

### 参考文献

1. Watanabe, K. Presented at the International Ion Chromatography Symposium, Dallas, TX, October 1995; Poster 66.
2. Wu, M.; Chen, J. *Micro.* 15(10), 1997, 74.
3. Bader, M. *J. Chem Educ.* 57, 1980, 730.
4. Weiss, J. *Ion Chromatography*, 2nd ed., VCH, Weinheim, Germany, 1995, 209–210.
5. “Troubleshooting Guide for HPLC Injection Problems.” Rheodyne: Cotati, CA, 1992.
6. SEMI International Standards: Semiconductor Equipment and Materials International, Mountain View, CA, Chemical/Reagents Volume, 1997.

### 供应商名单

- 1, Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15219-4785, MSA. Tel: 1-800-766-7000
- 2, VWR Scientific, P.O. Box 7900, San Francisco, CA 94120, MSA. Tel: 1-800-932-5000