

离子色谱法测定浓硝酸中的痕量阴离子

胡志阳 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（IC）；浓硝酸；阴离子

Key words: Ion chromatography (IC); concentrated nitric acid; anions

引言

无机阴离子的含量是浓硝酸试剂品质的一个重要指标。如在半导体加工工业中，硝酸常被当作刻蚀剂用来刻蚀晶圆，试剂中混杂的痕量氯离子会严重影响半导体器件的质量。因此，对于不同级别的浓硝酸试剂，对其无机离子尤其是氯离子、硫酸盐等有着严格的限量要求。国标对工业硝酸要求硫酸盐含量小于0.08%^[1]，68%硝酸（优级纯）要求硫酸盐含量<0.0001%、氯离子<0.00005%。

传统的化学容量法来测定浓酸中的杂质离子，不仅费时、可靠性差，越来越难以满足对高品质硝酸的质量控制，而且由于硝酸具有强烈的腐蚀性，无论对操作者还是环境都会带来危害^[2]。因此，有必要建立一种方便、灵敏、可靠的仪器分析方法。离子色谱法是一种测定无机阴离子的首选方法^[3,4]，本研究采用强阴离子交换柱IonPac AS15色谱柱，建立了一种直接进样分析硝酸试剂中痕量阴离子的方法。使用淋洗液发生器在线产生KOH淋洗液，优化了色谱条件，本方法重现性好，测定了68%浓硝酸中的杂质离子，样品中氯离子和硫酸根的检出限分别达0.1，0.2mg/L，取得了令人满意的结果。

测试条件

仪器：ICS-2100离子色谱仪（美国ThermoFisher公司），配EG-KOH淋洗液发生器；

分析柱：IonPac AS15，250×4 mm
（P/N: 053940）

IonPac AG15，50×4 mm
（P/N: 053942）；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0~15 min 38 mmol/L；
15 min~20 min 50 mmol/L；20~25 min 38 mmol/L

流速：1.0 mL/min；

进样量：25 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，外加水模式（P/N: 064554），抑制电流124 mA

样品前处理

准确量取浓硝酸（68%）样品1.0 mL，用去离子水定容于50 mL容量瓶，充分混匀后，直接进样分析。

结果和讨论

色谱条件的选择

采用KOH作为淋洗液，抑制电导检测器检测，具有比常规碳酸盐淋洗液更低的背景电导和更高的信噪比，因此本研究选定ICS-2100离子色谱仪，配EGC KOH淋洗液发生器，在线产生KOH淋洗液。IonPac AS15阴离子交换色谱柱具有很高的柱容量，适合分析高浓度样品。以25 μL定量环进样，优化了NO₃⁻和其它无机离子的分离度，发现以38 mmol/L KOH等度淋洗时，F⁻、Cl⁻、NO₂⁻和SO₄²⁻在NO₃⁻之前出峰，而且SO₄²⁻和NO₃⁻的分离度最大，色谱图见图1。

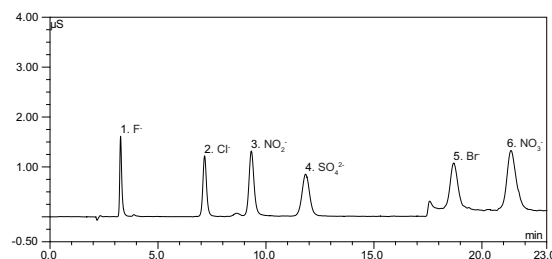


图1 混合标准溶液色谱图

在选定的色谱条件下，对样品的稀释倍数进行了优化，以达到最小的稀释倍数而同时又能保证不损失待测成份的分离度。最后，确定样品稀释50倍后进样分析最为合适。

线性关系与方法检出限

取配制好的F⁻、Cl⁻、NO₂⁻和SO₄²⁻标准工作溶液，按色谱条件进行分析。以峰面积Y对质量浓度X（mg/L）进行线性回归，F⁻、Cl⁻、NO₂⁻和SO₄²⁻在其质量浓度范围内线性关系很好，结果见表1，样品检出限可达0.2 mg/L（以信噪比S/N=3计）以下。

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)	样品检出限 (mg/L) (S/N=3)
F ⁻	Y=0.4508X-0.0023	0.9998	0.01~0.4	0.04
Cl ⁻	Y=0.2464X-0.0033	0.9998	0.025~1.0	0.1
NO ₂ ⁻	Y=0.1763X-0.0044	0.9994	0.050~2.0	0.2
SO ₄ ²⁻	Y=0.1734X-0.0050	0.9997	0.050~2.0	0.2

方法的重现性

取浓硝酸加标样品，连续进样7次，考察其检测成份的重现性。结果见表2，从表中数据可以看出，各主要指标的RSD值均小于3.0%（n=7），该方法具有很好的重现性。

样品测定及回收率

按照选定的实验条件，测定了优级纯68%浓硝酸中的杂质阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻）。在测得的样品中加入一定量的标准溶液，按照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3，样品加标色谱图见图2。可以看出，本方法回收率较好，范围为84.7%~103.0%。

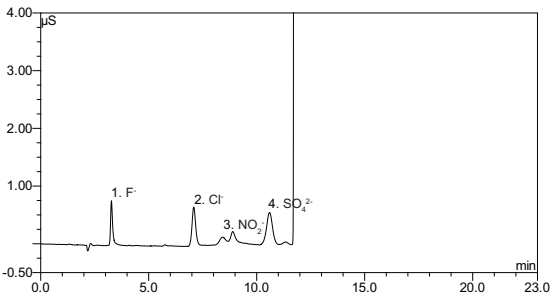


图2 加标样品色谱图

表2 方法的重现性RSD（n=7）

被测物	保留时间	峰面积	峰高
F ⁻	0.059 %	1.869 %	1.594 %
Cl ⁻	0.002 %	1.591 %	0.229 %
NO ₂ ⁻	0.037 %	1.686 %	1.331 %
SO ₄ ²⁻	0.065 %	2.254 %	2.087 %

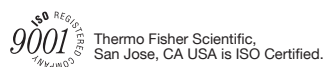
表3 样品的测定结果及其加标回收率

检测成份	样品含量mg/L	加标量mg/L	检出量mg/L	回收率%
F ⁻	n.d.*	2.0	2.06	103.0
		10.0	10.12	101.2
Cl ⁻	2.9	5.0	7.88	99.6
		25.0	27.68	99.1
NO ₂ ⁻	n.d.	10.0	8.82	88.2
		50.0	42.37	84.7
SO ₄ ²⁻	2.7	10.0	12.54	98.4
		50.0	53.15	100.9

*n.d.: 未检出

参考文献

1. 中华人民共和国国家标准. 工业硝酸 浓硝酸. GB/T 337.1-2002
2. 宋学兰, 巫倩, 李艳. 硝酸中微量氯离子测定方法探讨. 中氮肥, 2009(01).
3. 朱岩. 离子色谱原理及其应用. 杭州: 浙江大学出版社, 2002
4. 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005



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