

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0768 - 04

碱熔 - 离子色谱法同时测定玻璃中的氟和硫

熊文明, 张志军

(中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 玻璃样品中加入氢氧化钠, 在 700℃ 马弗炉中加热熔融, 热水浸提, 所得溶液通过 OnGuard II Ag/H 柱后上机测定, 消除加入的氯和碱的干扰, 再经 IonPac AG14 柱和 AS14 柱分离, 采用小体积的定量环直接进样, 离子色谱法测定氟离子和硫酸根的含量。氟离子和硫酸根的线性范围分别为 0.1 ~ 2 μg/mL 和 0.5 ~ 20 μg/mL, 方法检出限氟为 2.0 mg/kg 和硫为 1.0 mg/kg, 测定结果的相对标准偏差 (RSD) 小于 5.0%。实际玻璃样品用离子色谱法和化学法测定, 两种分析方法的结果无显著性差异。

关键词: 碱熔; 离子色谱法; 玻璃; 氟; 硫

Simultaneous Quantification of Fluorine and Sulfur in Glass by Ion Chromatography with Alkali Fusion

XIONG Wen-ming, ZHANG Zhi-jun

(Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A method was developed for the determination of fluorine and sulfur in glass by ion chromatography coupled with alkali fusion. The glass samples were calcined with solid NaOH in a muffle furnace at 700℃, then extracted by hot water. The extracted solution was loaded through the OnGuard II Ag/H cartridges before being injected into the Ion Chromatography system in which fluorine and sulfur were separated by the Ionpac AG14 and AS14 column and detected by conductometry. The linear range for the determination of fluorine and sulfur were 0.1 - 2 μg/mL and 0.5 - 20 μg/mL with detection limits of 2.0 mg/kg and 1.0 mg/kg, respectively. The relative standard deviation was less than 5.0%. The results of Ion Chromatographic method and chemical method have no significant difference for the determination of glass samples.

Key words: alkali fusion; ion chromatography; glass; fluorine; sulfur

玻璃制品已广泛应用于建筑和装饰领域。氟和硫是玻璃产品中两种常见的非金属元素, 在生产过程中, 氟化物的引入可降低玻璃的晶化温度, 加快了晶化速度和结晶度, 改变晶体形貌^[1]。硫酸盐对玻璃生产也有重要的影响, 它不仅可以起到一定的助熔作用, 还可以排除玻璃生产中的微气泡, 提高玻璃的质量^[2]。但如果是硫酸盐的加入量过大, 硫易造成侵蚀熔窑、污染

锡槽的危害。因此, 在生产工艺过程中, 快速准确地分析氟和硫酸盐有着重要的指导意义。

国家标准方法^[3]中, 玻璃中氟的测定采用分光光度法和离子选择电极法, 硫的测定采用硫酸钡重量法和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - AES), 前 3 种属于传统方法, 分析步骤冗长、费时、费料, 并且对样品中含量的待测成分分析误差较大。文献 [4 - 6] 报道采用

收稿日期: 2011 - 04 - 28; 接受日期: 2011 - 07 - 27

作者简介: 熊文明, 硕士, 助理研究员, 研究方向为离子色谱分析技术。E-mail: xiongwenming123@163.com。

ICP-AES法测定玻璃中的硫、钙,空气和水蒸气对硫的光谱测定有一定的干扰,需采取措施加以消除。

离子色谱法具有简单、快速、选择性好、灵敏度高、准确等特点,是目前多种阴离子同时测定的首选方法^[7-16],但用于测定玻璃中的阴离子鲜有报道。本文通过对玻璃样品溶样方法的选择、色谱条件的优化和试液的预处理等方面的研究,建立了碱熔-离子色谱法测定玻璃中氟和硫的方法。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

Dionex-600离子色谱仪(美国戴安公司):配Dionex ASRS-ULTRA-4 mm自再生抑制器, IonPac AS14柱(250 mm×4 mm), IonPac AG14柱(50 mm×4 mm), Peak Net 6.0色谱工作站。淋洗液:3.5 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃,流速1.0 mL/min,进样体积25 μL,峰面积定量。

OnGuard II Ag/H柱预处理:先经15 mL超纯水以最大2 mL/min流速冲洗,去除干扰离子后使用。样品过OnGuard II Ag/H柱后的流出液前5 mL要弃去。

1.2 标准溶液与主要试剂

NaHCO₃、Na₂CO₃、NaOH和HCl为分析纯;实验用水为超纯水(电阻率为18.2 MΩ·cm);0.45 μm微孔滤膜(上海市新亚净水器厂);OnGuard II Ag/H柱(2.5 cc,美国戴安公司)。

F⁻标准溶液(1000 μg/mL)、SO₄²⁻标准溶液(1000 μg/mL,购自国家标准物质研究中心):临用时逐级稀释。

1.3 样品前处理

将玻璃样品用玛瑙研钵研磨后,过80目筛。在105~110℃烘箱中烘干不少于1 h,冷却至室温后,称取约0.1 g样品,精确至0.0001 g,试样置于镍坩埚中。加入1.00 g的NaOH,置于700℃马弗炉中加热熔融,使试样分解。冷却后用80℃热水浸取熔块于50 mL具盖聚丙烯管中,加1.0 mL HCl并用纯水定容至刻度。将所制得的溶液经0.45 μm微孔滤膜过滤备用,样品溶液上机前进行必要的稀释和过OnGuard II Ag/H柱(2.5 cc)处理。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的选择

影响离子色谱法测定灵敏度的主要因素有:分离柱的类型、淋洗液的种类及浓度和淋洗液的流速。

玻璃样品中的氟和硫经过熔融处理后,浸提溶液中以F⁻和SO₄²⁻形式存在,这是离子色谱定量分析的基础。F⁻和SO₄²⁻是属于易极化的阴离子,多种阴离子分析柱均可满足其分析要求,由于IonPac AS14柱出峰时间相对较快,本文采用IonPac AG14和AS14柱作为分析柱。

淋洗液的流速影响色谱柱和系统的压力、离子的分离度以及洗脱时间。由Van Deemter曲线理论可知,在一定范围内可通过增加流速来缩短保留时间而并不明显降低分离效率。本文选用3.5 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃混合液为淋洗液,考察F⁻和SO₄²⁻不同流速下的保留时间以选择最佳流速。图1结果表明,在一定范围内保留时间与淋洗液流速成反比,但柱压却随着流速的上升而上升,淋洗液流速过快将会降低F⁻和Cl⁻的分离度。综合考虑保留时间和分离度两者的影响,选择淋洗液流速为1.0 mL/min比较理想。

通过试验发现,玻璃样品中的氟和硫为常量和微量组分,采用小体积的定量环直接进样即可满足测试要求。本试验选择25 μL定量环。

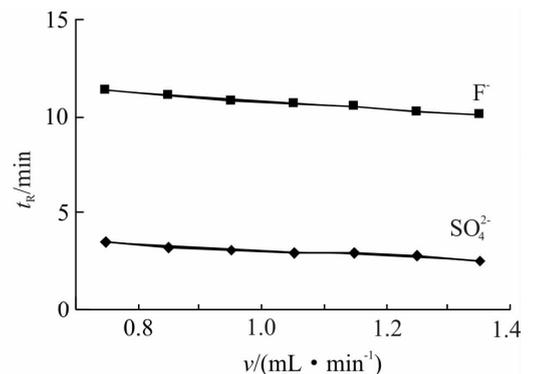


图1 淋洗液流速对保留时间的影响

Fig. 1 Effect of flow rate on retention time

2.2 上机前的预处理

由于玻璃样品采用碱熔处理,若离子色谱直接分析该试液,碱含量过高会造成柱的污染,水系统峰会消失而出现一个正的碱峰,并导致各个组分的出峰时间前移,致使氟的峰与碱峰重叠,而无法准确测定氟的含量。为消除干扰,一般采用稀释或中和的方法。由于在样品处理过程中加入了HCl,故导致样品溶液中氯离子含量较高,也将可能影响氟的测定。Dionex公司推出的OnGuard II Ag/H柱亦可解决此类难题。OnGuard II

Ag/H柱包含 OnGuard Ag II和 OnGuard H II两种树脂的层状复合树脂柱,主要用于除去样品基体中的氯离子以及碱土金属离子、过渡金属离子和重金属,也用来中和强碱性的样品溶液。故本文采取试液过 OnGuard II Ag/H柱后上机测定,消除所加的氯和碱的干扰。OnGuard II Ag/H柱作用前后色谱图见图2。

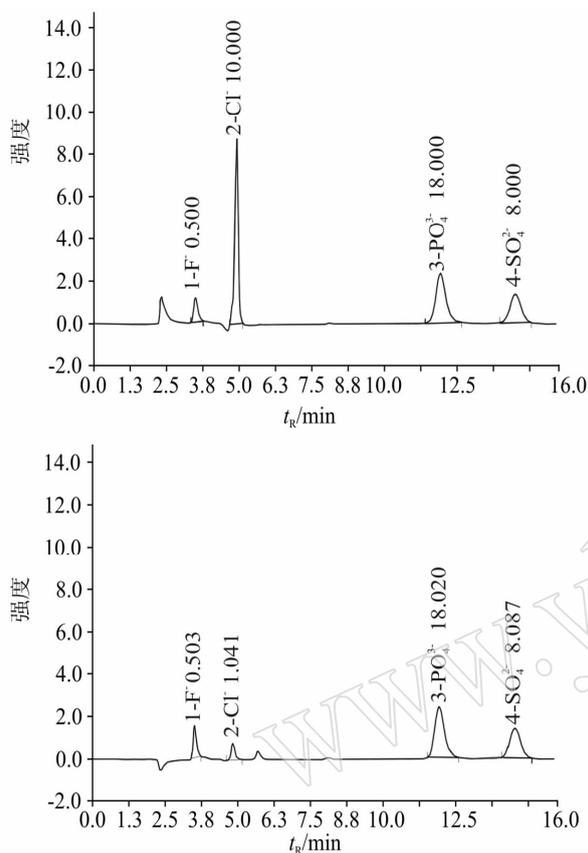


图2 OnGuard II Ag/H柱作用前后色谱图

Fig. 2 Comparison of spectra obtained before and after effecting of OnGuard II Ag/H Column

2.3 标准曲线与方法检出限

根据表1配制 F^- 和 SO_4^{2-} 混合系列标准溶液,在设定的工作条件下用离子色谱法测定,得到峰面积(A)与阴离子浓度(ρ)的回归方程分别为: $A(F^-) = 0.0084 + 0.252\rho$, $A(SO_4^{2-}) = -0.100 + 0.156\rho$, F^- 和 SO_4^{2-} 的线性范围分别为 $0.1 \sim 2 \mu\text{g/mL}$ 和 $0.5 \sim 20 \mu\text{g/mL}$, 相关系数均大于 0.9990。

按 $S/N = 3$ 计算,氟和硫的检出限分别为 2.0 mg/kg 和 1.0 mg/kg 。

2.4 方法精密度

取3种玻璃样品,按本方法进行处理,以峰面积定

量,分别平行测定7次,计算相对标准偏差(RSD), RSD均小于5.0%(见表2)。

表1 标准系列的浓度和相关系数

Table 1 Standard series of calibration curves and correlation coefficients

阴离子	浓度 $\rho_B / (\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$					相关系数
F^-	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	0.9996
SO_4^{2-}	0.5	2.0	5.0	10	20	0.9995

表2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

玻璃样品	测定元素	$w_B / \%$				平均值	RSD / %
		本法分次测定值					
岩棉玻璃	F	3.0	3.0	2.9	3.1	3.0	2.72
	S	0.31	0.30	0.32	0.31	0.31	2.89
磨砂玻璃	F	3.6	3.5	3.5	3.4	3.5	2.33
	S	0.19	0.18	0.20	0.20	0.19	3.92
灯管玻璃	F	3.2	3.1	3.2	3.1	3.1	2.63
	S	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	3.67

3 实际样品分析

为考察本法的准确度,从本单位的送检样中取3份玻璃样品,分别按本法和国家标准方法对样品进行处理(氟的测定采用选择电极法,硫的测定采用重量法),分别平行测定7次。表3分析结果表明,离子色谱法和化学法的测定结果相吻合,两种方法无显著性差异。

表3 离子色谱法和化学法分析玻璃样品中的氟和硫

Table 3 Analytical results of F and S in samples by ion chromatography and chemical method

玻璃样品	测定元素	测定平均值 $w_B / \%$	
		本法	标准方法
岩棉玻璃	F	3.0	3.0
	S	0.31	0.30
磨砂玻璃	F	3.5	3.5
	S	0.19	0.20
灯管玻璃	F	3.1	3.1
	S	0.15	0.14

4 结语

本文通过对玻璃样品溶样方法的选择、色谱条件的优化和试液的预处理等方面的研究,建立了碱熔-离子色谱法同时测定玻璃中氟和硫的方法。与传统方法相比较,该方法具有简便快速、灵敏度高、准确可靠等特点,可以满足实际样品的分析需要。

5 参考文献

- [1] 韩陈,郭兴忠,杨辉,宋芳芳,陈明形. 含氟和磷 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系玻璃的析晶机理[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(6): 717-722.
- [2] 徐凯. 浅析硫与玻璃生产[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2006(5): 29-33.
- [3] GB/T 1549—2008, 纤维玻璃化学分析方法[S].
- [4] 王虹,沙德仁,李勇,吴永坤. 电感耦合等离子体发射光谱法测定玻璃中总硫[J]. 理化检验:化学分册, 2007, 43(3): 218-220.
- [5] 王虹,沙德仁,李勇,吴永坤. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定玻璃中的硫和磷[J]. 分析试验室, 2007, 26(1): 112-115.
- [6] 杜米芳. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定玻璃中铝钙铁钾镁钠钛硫[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 146-148.
- [7] 江锦花. 氧瓶燃烧-离子色谱法测定鱼样中的氮硫氯元素[J]. 色谱, 2006, 24(4): 423.
- [8] 寇兴明,卢铁刚,胡常伟,曾宪诚. 利用离子色谱法测定川附子中的氯、磷和硫[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2001, 38(3): 449-452.
- [9] 刘肖,滕曼,蔡亚岐,牟世芬. 离子色谱法测定五氧化二铈和五氧化二钽中痕量氟氯和硫酸根离子的前处理方法[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 319-322.
- [10] 巩东侠,刘肖,江海飞,王凌瑶. 氧弹燃烧-离子色谱法测定电子元器件中的卤素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 545-548.
- [11] 胡静,曹顺安. 分析有机酸与无机阴离子的梯度离子色谱法[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 83-85.
- [12] 杨蕾,侯英,王保兴,杨式华,邹悦,杨燕,杨勇,刘静. 梯度淋洗/离子色谱法对烟草及烟草制品中7种无机阴离子的快速测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(2): 165-170.
- [13] 刘肖,王碗,史亚利,蔡亚岐,牟世芬. 不同类型电镀液中阴离子的离子色谱法检测[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 541-543.
- [14] 王茜,只秉文,夏炎,左育民. 氧瓶-离子色谱法测定树脂中的卤素和硫元素[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(5): 468-472.
- [15] 石利利,窦文倩,林玉锁. 农业水中氟、氯和氰离子的离子色谱法测定及其水环境评价[J]. 现代科学仪器, 2003(1): 69-71.
- [16] 孙翠香,黄赛花,毕鸿亮,马名扬. 碱熔-离子色谱法同时测定植株中氯和硫的含量[J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 583-586.

《色谱》2012年征订启事

《色谱》由中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行的。《色谱》主要报道色谱学科的基础性研究成果, 色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展, 包括新方法、新技术、新仪器在轻工食品、环境安全、生命科学、天然产物、生物医学、检验检疫、组学研究、石油工业等各个领域的应用, 以及色谱仪器与部件的研制和开发。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件仪器的开发人员阅读。

《色谱》目前已被 Medline、CA、CSA、AJ、IC、JICST、AA、CHI、MSB-S 等收录。连续多年入选 CA 千刊表。一直是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊; 连续2年入选中国科协精品科技期刊示范项目。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的各项评价指标均名列化学学科期刊前茅。2010年公布的影响因子为1.750, 化学学科排名第一; 综合评价总分在化学学科排序第二, 在全国1946种核心期刊中排名第101位。化学类期刊学科高被引文章分布数为22, 名列化学学科第一。2010年12月, 中国科学技术信息研究所发布了“2009年中国百篇最具影响国内学术论文”, 《色谱》有2篇论文入选其中。在中国知网 CNKI 上的各项评价指标也一直位居所在学科期刊前茅。其中复合影响因子2.742, 综合影响因子2.060, 均名列所在学科期刊第一位。

《色谱》每月28日出版。单价15元, 全年180元。邮发代号8-43, 也可直接与《色谱》编辑部联系订购。

详情请浏览《色谱》编辑部网站: www.chrom-China.com。

编辑部联系电话: (0411)84379021

E-mail: sepu@dicp.ac.cn

联系人: 雷小元