

不同类型电镀液中阴离子的离子色谱法检测*

刘肖¹ 王碗^{1,2} 史亚利¹ 蔡亚岐^{1**} 牟世芬¹

(1 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085;

2 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京, 100081)

摘要 采用抑制型电导离子色谱法检测电镀液中的常见阴离子. 色谱条件是: IonPac AS11-HC 阴离子交换色谱柱, 淋洗液自动发生装置在线产生 KOH 梯度淋洗, 抑制型电导检测. 检测限 ($S/N=3$) 在 $0.29-15.3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 阴离子 F^- , Cl^- , MSA^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 的线性范围均在两个数量级以上, RSD 在 5% 以下, 回收率为 92%—110%, 具有灵敏度高, 选择性好, 重现性佳等特点, 用于实际样品的检测, 结果令人满意.

关键词 离子色谱, 电镀液, 阴离子.

目前, 国内很多电镀液生产厂商还在使用化学法或者离子选择性电极法对其产品中的阴离子含量进行检测, 但是前者的灵敏度很低, 操作人员之间的重现性很差, 无法满足实际操作需要; 而后者每种电极只能检测单一物质, 费时费力, 基体效应比较严重. 因此, 离子色谱法成为了检测电镀相关溶液中阴离子物质的首选方法.

本文选取不同类型的电镀液作为样品, 根据不同样品类型进行必要的前处理^[1], 使用离子色谱进行分析, 不仅大大提高了灵敏度, 而且可以实现同时检测多种阴离子.

1 前处理方法

本文对六种样品基体采用不同的前处理方法 (表 1).

表 1 六种样品基体前处理方法
Table 1 Pretreatment method of six sample

样品类型	前处理方法	采用该种处理方法原因
去离子水	直接进样	离子浓度含量较低, 且无污染物质存在, 可直接进样
除油液	过 OnGuard RP 柱; 稀释 100 倍进样	样品表面漂浮不明与水不互溶物质, 故需先用 OnGuard RP 柱去除疏水性物质; 样品中离子浓度过高, 需稀释后进样
光亮酸	稀释 10000 倍; 过 OnGuard H 柱	样品中离子浓度过高, 且呈蓝色, 怀疑含有过渡金属或重金属, 需稀释、过柱后进样
磷化液	离心, 过滤, 稀释 500 倍, 过 RP 柱后进样	样品中漂浮有不溶絮状物质, 故需要先离心过滤后再行处理; 样品浓度比较高, 且可能含有部分疏水性物质, 故需稀释、过柱后进样
镀铬液	稀释一定倍数, 过 H 柱后进样	样品中阴离子浓度较高, 需稀释; 稀释后样品呈黄棕色, 怀疑含有 Cr(III), 故需要用 H 柱将其去除
电解液	稀释一定倍数, 过 H 柱后进样	样品中阴离子浓度较高, 需稀释; 稀释后样品呈黄棕色, 怀疑含有 Cr(III), 故需要用 H 柱将其去除

OnGuard II H 柱是以 H 型聚苯乙烯基强酸性树脂为填料的样品前处理柱^[2]. 该树脂对于多价阳离子、过渡金属和重金属具有很好的选择性, 主要用于除去样品基体中的碱土金属离子、过渡金属离子和重金属, 也用来中和强碱性的样品溶液. 该树脂在 pH 0—14 范围内稳定. 通过对 OnGuard II H 柱

2006年5月23日收稿.

* 国家重点基础研究计划(973 项目, No. 2003CB415001)、国家自然科学基金(No. 20475060)、中国科学院优秀博士论文科研基金资助项目. ** 通讯联系人, Tel: (010) 62849182; E-mail: caiyaqi@ceees.ac.cn

所作空白表明, 使用其处理水样不会引入被测阴离子, 所以采用 OnGuard II H 柱进行潜在过渡金属和重金属离子的去除. 可以处理超过 500 ml 稀释后的样品溶液.

OnGuard RP 小柱主要填料为二乙烯基苯^[3], 主要作用是可以除去疏水性化合物 (含多环芳烃和酯类等)、部分酚类物质、偶氮染料和绝大多数腐殖质等. 实验结果表明, 全新的 RP 小柱空白检测结果与去离子水空白进样结果完全一致; 七种常见阴离子标准溶液过柱处理后回收率为 99.2%—100.6%; 7 只 RP 小柱过同一量级 ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 混合标准溶液后, 七种阴离子峰高及峰面积重现性 RSD 值均小于 1%. 因此, 本实验可采用 OnGuard RP 小柱去除样品基体中潜在的疏水性物质.

2 色谱条件的选择

Dionex ICS-2000 型离子色谱仪; Dionex IonPac AS11-HC 分离柱和 IonPac AG11-HC 保护柱, ASRS ULTRA II 阴离子抑制器, 流速为 $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $25 \mu\text{l}$. KOH 梯度洗脱程序分别为: $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (0min), $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (8min), $40 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (16min), $40 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (22min), $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (22.1min), $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ (26min).

本文采用淋洗液自动发生装置在线产生 KOH 淋洗液, 泵驱动去离子水通过 KOH 发生室, 电极电解水提供 OH^- 离子, 带有 OH^- 的淋洗液直接进入分离柱, 而不经管道、阀门和泵等, 极大地缩短了梯度淋洗后两次进样之间的平衡时间^[2].

较低浓度 KOH 淋洗液可以将甲烷磺酸盐 (MSA) 和其它弱保留离子很好地分离, 而采用较高浓度 KOH 淋洗液可以将 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 和 CrO_4^{2-} 迅速分离洗脱出来 (如图 1 所示).

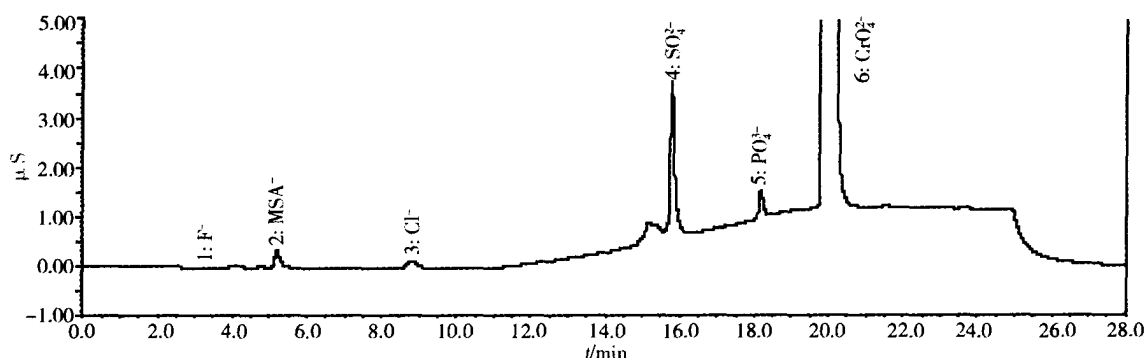


图 1 2% 镀铬液的色谱图

Fig. 1 The chromatogram of 2% chromium plating solution

3 重现性和线性

在选定的色谱条件下, 对同一样品进行七次同样方法前处理, 每个处理后样品连续三次进样取平均值, 被测离子均表现出良好的重现性, 以峰面积定量, 相对标准偏差结果如表 2 所示. 被测离子的线性范围, 线性相关系数, 线性方程, 检出限亦列在表 2 中.

表 2 精密度、线性方程及检出限

Table 2 Precision, linear and MDL of this method

阴离子	标准曲线拟合方程	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	相关系数	检出限/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	峰面积 RSD/%
F^-	$y = 0.0003x + 0.0014$	5—5000	0.9995	0.29	3.39
MSA^-	$y = 0.0003x + 0.0009$	100—10000	0.9991	8.21	3.86
Cl^-	$y = 0.0001x + 0.0135$	5—10000	0.9993	1.11	1.56
NO_3^-	$y = 8 \times 10^{-5}x - 0.0003$	50—50000	0.9992	8.89	2.57
SO_4^{2-}	$y = 0.0003x + 0.0032$	50—50000	0.9993	11.2	1.17
PO_4^{3-}	$y = 0.0002x + 0.0002$	25—5000	0.9999	15.3	3.38
CrO_4^{2-}	$y = 0.0017x + 0.009$	5000—500000	0.9987	—	4.89

4 实际样品测定

在稀释后的样品中加入一定浓度的标准溶液, 然后进行前处理, 测定其回收率, 结果在 92%—110% 之间, 回收率比较理想 (如表 3 所示)。

表 3 样品实际测定结果
Table 3 The results of all samples

	稀释倍数	F ⁻	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CrO ₄ ²⁻
热水	1	0.015	—	1.49	1.82	6.56	—	—
除油液	100	48.3	—	902	10.9	243	6.49 × 10 ³	—
镀铬液 1 [#]	1000 [*]	135	5.41 × 10 ³	36.2	—	3.52 × 10 ⁵	—	6.11 × 10 ⁵
镀铬液 2 [#]	2000	12.1	1.60 × 10 ³	17.2	—	2.52 × 10 ³	1.48 × 10 ³	1.22 × 10 ⁵
镀铬液 3 [#]	1	12.2	—	6.375	—	8.18 × 10 ³	32.5	1.83 × 10 ⁴
光亮酸	25	2400	—	4.05 × 10 ³	3.83 × 10 ⁴	6.05 × 10 ⁵	900	—
磷化液	50000	16.0	—	55.5	4.25 × 10 ⁴	1.27 × 10 ⁴	5.32 × 10 ³	—
铬酸钾阳极化	1000	0.117	—	4.64	10.8	25.7	2.08	118.2
硬质阳极化	25 ^{**}	90.8	—	1.875	6.55	7.78 × 10 ⁴	—	—

* 该样品测定 SO₄²⁻ 和 CrO₄²⁻ 时需稀释 10000 倍; ** 该样品测定 CrO₄²⁻ 时需稀释 2500 倍。

综上所述, 采用稀释、离心、SPE 固相萃取、过滤等方法对电镀液进行前处理, 使用抑制型电导检测离子色谱法对常见阴离子及甲烷磺酸离子进行检测, 克服了其它检测方法中操作复杂、重现性差、灵敏度低等缺点, 用于实际样品的分析, 结果令人满意。

参 考 文 献

- [1] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静, 离子色谱方法及应用(第 2 版). 北京: 化学工业出版社, 2005
[2] Dionex Corp. OnGuard II Sample Pretreatment Cartridges and Workstation

DETERMINATION OF ANIONS IN DIFFERENT KINDS OF PLATING RELATIVE SOLUTIONS BY ION CHROMATOGRAPHY

LIU Xiao¹ WANG Wan^{1, 2} SHI Ya-li¹ CAI Ya-qi¹ MOU Shi-fen¹

(1 State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center
for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2 Beijing Institute of Technology, College of Life Science and Technology, Beijing, 100081, China)

ABSTRACT

Anions in plating relative solutions were separated by ion chromatography and detecting anions by suppressed conductivity detector simultaneously. The separations of common anions were obtained by IonPac AS11-HC column which is a high capacity anion-exchange column and KOH gradient which was generated by EG50 Eluent Generator was selected. The method detection limit(S/N=3) for all seven anions are from 0.29 μg · l⁻¹ to 15.3 μg · l⁻¹; all seven calibration curves are linear over two orders of magnitude; RSDs are lower than 5% while the recoveries are between 92% and 110%. This method possesses of the advantages of high sensitivity, distinguished selectivity, good reproductivity and being friendly to the environment.

Keywords: ion chromatography, plating relative solutions, anions.