

离子色谱法测定杂多酸中的酸根离子

王芳^{1,2}, 罗敏³, 徐斌¹, 钟爱民¹, 徐林^{3*}

(1.扬州工业职业技术学院, 江苏扬州 225127; 2.扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002;
3.江苏扬农化工集团有限公司, 江苏扬州 225009)

摘要:建立了离子色谱法测定杂多酸中酸根离子的含量。杂多酸样品用 20% KOH 溶液前处理,用 70 mmol/L KOH 洗脱液淋洗, Dionex IonPac AS16 阴离子交换色谱柱分离,抑制型电导检测器检测。杂多酸中常见的钨酸根、钼酸根和磷酸根离子检出限在 $0.8 \times 10^{-6} \sim 5.6 \times 10^{-6}$, 杂多酸样品的酸根离子在 0.025、0.050、0.100 g/L 加标水平的回收率在 97.2%~101.6%, 该方法的相对标准偏差在 0.60%~1.19%。结果表明,该方法前处理简单、灵敏度高、准确度高、重复性好,适用于杂多酸中酸根离子含量的测定。

关键词:离子色谱;杂多酸;酸根离子;前处理

中图分类号:O657.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0228-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.048

Determination of acid radical ions in heteropoly acid by ion chromatography

WANG Fang^{1,2}, LUO Min³, XU Bin¹, ZHONG Ai-min¹, XU Lin^{3*}

(1.School of Chemical Engineering, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;

2.School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China;

3.Jiangsu Yangnong Chemical Group Co., Ltd., Yangzhou 225009, China)

Abstract: An ion chromatography method is established for the determination of acid radical ions in heteropoly acid. The samples are pretreated with 20% KOH solution, eluted with 70 mM KOH eluent, separated by Dionex IonPac AS16 anion exchange column, and detected by suppressed conductivity detector. It is shown that the detection limits of tungstate, molybdate and phosphate ions in heteropoly acid are between 0.8 ppm and 5.6 ppm, the recoveries of acid radical ions at 0.025, 0.050 and 0.100 g·L⁻¹ are in the range of 97.2%~101.6%, and the relative standard deviations are between 0.60% and 1.19%. The results show that the method is simple, sensitive, accurate and reproducible, which is suitable for the determination of acid radical ions in heteropoly acid.

Key words: ion chromatography; heteropoly acid; acid radical ion; pretreatment

杂多酸^[1-2]是一类利用氧原子配位桥联杂原子(如 P、Si、Fe、Co 等)和多原子(如 Mo、W、V、Nb、Ta 等)形成的具有一定结构的含氧多元酸,是一种非常重要的离子液体催化剂^[3-5],被广泛应用于工业催化中。对杂多酸中酸根离子的测定,是检测催化剂催化活性和使用寿命的重要指标。对杂多酸催化剂的催化性能监控,能提高催化剂的回收效率,节约成本。目前,对杂多酸中酸根离子的测定方法^[6-8],尤其是同步测定的文献描述还较少,大部分集中在对杂多酸中元素的测定,这些元素的测定主要有重量法^[9]、分光光度法^[10]、极谱法^[11]、原子吸收光谱法^[12]和电感耦合等离子体发射光谱法^[13]等,为杂多酸中酸根离子的测定提供了依据。

无论是重量法还是分光光度法,前处理都要进入马弗炉高温灼烧。上述方法存在操作烦琐、分析周期长、劳动强度大、效率低等不足。本文中采用离子色谱法测定杂多酸酸根离子的含量,使用碱体系

将待测组分转化为稳定的酸根离子,无需使用酸消解,所得溶液与离子色谱体系兼容,避免了常规的高温酸消解前处理操作,减少了对设备的腐蚀和对操作人员的伤害。同时,使用离子色谱仪可同步测定多种酸根离子的含量,测定结果稳定性和效率得到了很大提高。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 离子色谱系统

Dionex AQUION 离子色谱仪(美国赛默飞公司),配 Dionex AS-DV 全自动进样器, Dionex Reagent-Free Controller 淋洗液装置,抑制型电导检测器, IonPac AS15、AS16、AS19 和 AS20 (4 mm × 250 mm) 阴离子交换色谱柱。

1.1.2 材料与试剂

二水合钨酸钠、二水合钼酸钠、磷酸二氢钾、氢

收稿日期:2020-12-18;修回日期:2021-08-30

作者简介:王芳(1981-),女,博士生,讲师,研究方向为工业分析, wangfangyz@126.com;徐林(1978-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为工业催化,通讯联系人, 18262446012@126.com。

氧化钠和氢氧化钾(分析纯,上海国药集团有限公司);超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 离子色谱条件

淋洗液 70.0 mmol/L KOH;流速 1.0 mL/min;柱温 30.0℃;抑制电流 50.0 mA;进样量 25.0 μL (定量环)。

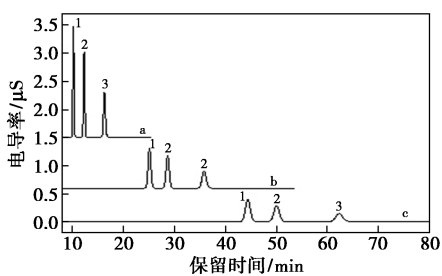
1.3 样品前处理

称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)杂多酸样品于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 20% KOH 溶液,搅拌均匀,在电热板上加热 30 min 使其溶解,溶解后再煮沸 5 min,冷却后称重(精确至 0.1 mg),二次稀释取样品溶液 0.3 g(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中,纯净水定容,摇匀,备用。

2 结果与讨论

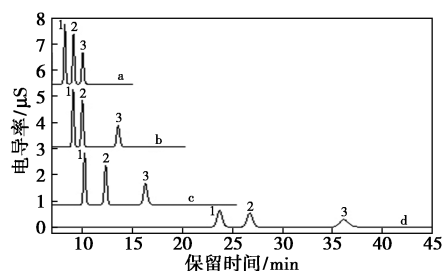
2.1 色谱条件的确定

为了得到兼容的离子色谱体系,采用 KOH 溶液作为淋洗液,探讨了使用不同浓度 KOH 溶液作为流动相,结果表明(图 1),采用 70.0 mmol/L KOH 作淋洗液能有效分离酸根离子且有较强的保留。试验同时研究考察了多种色谱柱(图 2)对阴离子的洗脱,同时结合抑制电导检测,优先选择固定相为表面铵化乙基乙烯苯-二乙烯基苯的色谱柱^[14],从中选择适用于氢氧根淋洗液的色谱柱 AS15、AS16、AS19 和 AS20 进行比较,从分离度、保留时间、峰形对称性、峰宽和灵敏度等多个因素进行比较分析,优选确定 AS16 作为本方法的分析柱,目标成分在该柱上有很好的分离。为得到较为对称的色谱峰,色谱柱温度设为 30.0℃。进样量为 25.0 μL (定量环),流速为 1.0 mL/min。杂多酸中的微量共存离子氯离子和硫酸根离子均在 10 min 之前出峰,对实验不产生干扰。



1—钨酸根;2—钼酸根;3—磷酸根
淋洗液浓度:a—70 mmol/L KOH;b—50 mmol/L KOH;
c—20 mmol/L KOH

图 1 不同浓度淋洗液的离子色谱图



1—钨酸根;2—钼酸根;3—磷酸根
色谱柱:a—AS20;b—AS19;c—AS16;d—AS15

图 2 不同色谱柱条件下的离子色谱图

2.2 前处理方法的研究

杂多酸中元素的测定方法主要有重量法和分光光度法,通常将试样置于马弗炉中高温分解^[15],加入浓盐酸或浓硝酸浸取残余物,再进一步分析。对该前处理方法进行改进:称取适量样品于已经恒重的坩埚中,进马弗炉 800℃ 灼烧 8 h,冷却后称重。加入 10 mL 20% NaOH 溶液微微加热溶解,冷却,二次稀释于 100 mL 容量瓶中,纯净水定容、摇匀。该方法优点是形成的酸根离子碱体系适用于离子色谱阴离子的分析,缺点是耗时较长且容易带来误差。采取单纯强碱加热溶解法溶解样品,分别采用不同浓度 NaOH 和 KOH 加热溶解样品,二次稀释于 100 mL 容量瓶中,纯净水定容,摇匀。结果表明(表 1),20% KOH 溶液作为强碱溶解样品更好。

表 1 不同质量分数碱处理样品结果 %

碱	理论值			实测值		
	钨酸根	钼酸根	磷酸根	钨酸根	钼酸根	磷酸根
5% NaOH				24.67	16.84	9.25
20% NaOH	29.00	18.95	11.13	27.12	18.14	10.41
5% KOH				27.66	18.05	10.42
20% KOH				29.12	18.71	10.86

注:5% NaOH,20% NaOH,5% KOH 溶解样品均有浑浊现象。

以 20% KOH 溶液作为强碱溶解样品,研究了不同加热温度、加热时间对结果的影响。样品加热溶解,再煮沸 5.0 min,得到样品的回收率在 97.2%~101.6%,说明加热时间和加热温度对结果影响不大,只需溶解透明即可。

2.3 标准曲线和检出限

称取标样二水合钨酸钠 0.1 g、二水合钼酸钠 0.1 g、磷酸二氢钾 0.1 g(精确至 0.000 1 g),用纯净水溶解稀释至 100 g(精确至 0.000 1 g),称重。二次稀释,分别取 0.5、1.0、2.0、4.0 g(精确至 0.000 1 g)上述溶液于 100 mL 容量瓶中,纯净水定容,摇匀,在

上述色谱条件下进行测定,记录目标组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时对提取离子峰面积与待测标样的浓度进行回归分析,得到回归方程见表 2。

表 2 回归方程、相关系数和检出限

分析物	线性方程	相关系数(R^2)	检出限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
钨酸根	$Y=0.9867X-0.0049$	0.99985	0.8
钼酸根	$Y=0.9899X-0.0121$	0.99997	1.1
磷酸根	$Y=0.9393X-0.0181$	0.99987	5.6

2.4 回收率和精密度

准确称取 6 份不同质量的同一批次已知组分含量杂多酸,采用上述离子色谱条件进行测定,记录定量离子的峰面积,带入峰面积-浓度标准曲线,得到待测溶液中组分的含量($\text{mg}/100\text{ mL}$),采用公式 $W=100 * x/m$,得酸根离子含量。以各成分测得的含量计算相对标准偏差(RSD),结果如表 3 所示。

表 3 精密度实验结果($n=6$)

目标组分	理论值/ %	测试含量/%						RSD / %
		1	2	3	4	5	6	
钨酸根	29.00	29.15	28.95	29.06	28.80	29.31	29.03	0.60
钼酸根	18.95	18.74	18.99	18.98	19.06	18.81	19.15	0.81
磷酸根	11.13	11.05	10.95	11.23	11.06	10.96	11.26	1.19

取已知含量的样品溶液,分别加入标准溶液,采用上述离子色谱条件下进行测定,计算平均加样回收率,结果如表 4 所示。

表 4 加标回收实验结果($n=6$)

目标组分	样品含量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定总量/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
钨酸根	0.1508	0.025	0.1753	98.0
		0.050	0.2002	98.7
		0.100	0.2524	101.6
钼酸根	0.0985	0.025	0.1228	97.2
		0.050	0.1482	99.3
		0.100	0.1983	99.8
磷酸根	0.0579	0.025	0.0824	97.9
		0.050	0.1075	99.2
		0.100	0.1586	100.7

结果显示,该方法的 RSD 在 0.60%~1.19%,重复性好,酸根离子回收率在 97.2%~101.6%,准确度高。

2.5 实际样品测定

采用本方法对实验室常用 7 种杂多酸样品进行测定,结果如表 5 所示,该方法适用于同步分析杂多酸中多种酸根离子含量。

表 5 样品分析结果(质量分数)

样品编号	样品名称	钨酸根/ %	钼酸根/ %	磷酸根/ %
试样 1	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{P}_1\text{Mo}_2\text{W}_1\text{O}_9$	29.02	37.45	10.91
试样 2	$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Mo}_2\text{W}_1\text{O}_4$	28.45	36.72	22.70
试样 3	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{P}_1\text{Mo}_1\text{W}_2\text{O}_7$	55.50	18.05	10.68
试样 4	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{W}_1\text{O}_4$	31.17	—	24.36
试样 5	$\text{C}_{12}\text{H}_{39}\text{P}_3\text{Mo}_1\text{O}_6$	—	27.80	49.14
试样 6	$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_3\text{P}_1\text{Mo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$	78.34	16.90	3.36
试样 7	$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_4\text{P}_1\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	76.85	—	2.49

3 结论

建立了离子色谱法测定杂多酸体系中酸根离子的含量,实现了杂多酸样品体系中的钨酸根、钼酸根和磷酸根的同时检测。该方法前处理简单且不容易带来误差,简单,高效。为杂多酸化合物提供了一种可靠的分析方法,丰富了杂多酸酸根离子、杂原子和多原子的检测手段。

参考文献

- [1] Wang S S, Yang G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions[J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 4893-4962.
- [2] 许阳. Keggin 型结构杂多酸结构的研究[J]. 当代化工研究, 2016, (12): 85-86.
- [3] Kozhevnikov I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 171-198.
- [4] Tmofeeva M N. Acid catalysis by heteropoly acids[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 256(1): 19-35.
- [5] Sun M, Zhang J Z, Putaj P, et al. Catalytic oxidation of light alkanes (C1-C4) by heteropoly compounds[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 981-1019.
- [6] 于泓. 单柱离子色谱法测定钨酸根和钼酸根离子的研究[J]. 分析化学, 1993, 21(5): 541-543.
- [7] 黄超群, 王丽丽, 陈永菁, 等. 流动相离子色谱法测定杂多酸中钨与钼酸根离子[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1641-1643.
- [8] 陈永菁, 李秀玲, 黄超群, 等. 两性离子流动相测定杂多酸中的磷酸根、氯离子和硫酸根[J]. 分析化学, 2006, 34(5): 621-624.
- [9] 党铭铭, 刘民华, 伍惠玲, 等. 金属矿中钨钼检测研究方法综述[J]. 云南化工, 2019, 46(6): 10-12.
- [10] 苑海涛, 占先进, 王扬. 用磷钨钼钒杂多酸分光光度法测定多价态钒混合物[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 263-267.
- [11] 张菊琴. 极谱法测定化探样品中钨钼的技术改进[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(4): 30-33.
- [12] 甘启达, 廖思远, 周裕, 等. 原子吸收光谱法测定银合金中的 W 含量[J]. 电工材料, 2015, (2): 13-16.
- [13] 刘鸿, 谢璐, 杨峰. ICP-OES 法测定钨精矿及焙烧钨精矿中的钨量[J]. 中国钨业, 2019, 34(3): 65-68.
- [14] 牟世芬, 朱岩, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 128.
- [15] Chen Y W, Alzahrani A, Deng T L, et al. Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 905: 42-50. ■