



TN45 浓氢氟酸中痕量阴离子的检测

前言

我们需要一个可靠方法来检测浓氢氟酸溶液中的痕量阴离子。然而，大量氟离子的存在会影响其它离子的分析。当检测 24.5 % (v/v) 氢氟酸中 100 $\mu\text{g/L}$ (ppb) 的氯离子时，氯离子与氟离子浓度比为 1: 10^6 。如果浓样品稀释，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。为了解决了这个难题，一个改良了的检测浓氢氟酸中痕量阴离子的方法被建立起来^[1,2]。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氢氟酸中分离出来。

这个技术手册描述了检测 24.5 % (v/v) 的氢氟酸中低 mg/L (ppm) 级的氯离子、硝酸根、硫酸根和磷酸根这一方法的理论、建立和分析方法。

方法摘要

首先我们使用 IonPac ICE-AS6 离子排斥柱进行样品的在线前处理，将我们所需分析的离子从高浓度氟离子溶液中分离出来，再将分离收集的组分通过 4-mm IonPac AS9-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 AS9-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：

GP50 梯度泵，微孔结构

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)

AC2 动力控制设备

CAM (气控装置)

低压 4 通阀，10-32 接头 (P/N 45010)

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 0-25 psi (172 kPa) (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 750 μ L 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)。

操作氢氟酸时使用的一次性防护手套 (Lab Safety P/N 8A-7094)

PeakNet 色谱工作站

色谱柱

IonPac AG9-HC 保护柱，2 mm (P/N 52248); IonPac AS9-HC 分析柱，2 mm (P/N 52244)

IonPac AG9-HC 浓缩柱，4 mm (P/N 51791)

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

IonPacICE-AS6 前处理柱 (P/N 46023)

阴离子自动再生抑制器 (ASRS[®]-ULTRA)，2 mm (P/N 53947)

试剂和标准溶液

去离子水 (DI H₂O)，一级试剂纯，电阻率不小于 17.8 M Ω -cm

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

0.5 M 碳酸盐阴离子淋洗液浓缩液 (戴安，P/N 37162)

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)

磷酸盐标准 1000 mg/L，100 mL (Ultra Scientific, VWR, P/N ULICC-005)

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: 0.55 mL/min

离子色谱

分析柱: IonPac AS9-HC, 2 mm



保护柱: IonPac AG9-HC, 2 mm

浓缩条件

浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8 mM 碳酸钠, 1.5 mM 氢氧化钠

流速: 0.25 mL/min

进样量: 750 μ L

检测器: 抑制型检测器, ASRS, 外加水模式

抑制条件

抑制电流: 100 mA

预期系统压力: 13.8 MPa (2000 psi) (含在线浓缩柱)

预期背景电导值: 20 μ S

溶液和试剂的配制

淋洗液

8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液的配制:

将 16.80 g 0.5 M 碳酸钠溶液和 0.12 g 50 % (w/w) 氢氧化钠溶液直接加入到 900 g 脱气去离子水中 (电阻率不小于 17.8 M Ω -cm), 用去离子水稀释到 1000 g。将其转至淋洗液瓶中, 真空脱气 5 分钟。

200 mM 氢氧化钠 (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 M Ω -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 50 % (w/w) 氢氧化钠和去离子水。

样品准备

在干净的聚四氟乙烯容器中加入 10 mL 去离子水。在通风橱内缓慢地小心滴加 10 mL (11.80 g) 49 % 的浓氢氟酸溶液到去离子水中, 并逐渐将酸混入水。通常情况下是加酸入水而不是加水入酸。将此溶液降至室温。

注意: 当使用操作氢氟酸时需格外注意。避免氢氟酸与裸露的皮肤接触。操作时, 需在通风橱内佩戴防护眼镜和合适的防护手套。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、药品反应性能和对健康的影响。



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。

标准工作溶液 (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, 配制至少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) 可以降低浓氢氟酸溶液对分析物电导值测定的干扰^[3]。在标准溶液中加入水, 可以将浓氢氟酸从 49 % (w/w) 稀释到 24.5 % (v/v)。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)

20 mL 24.5 % (v/v) HF 标准添加液的配制方法如下:

- 1, 通过稀释 1000 µg/L 的阴离子标准储备液溶液得到浓度是标准溶液 2 倍的溶液。制备过程中的溶液体积详见表 1。
- 2, 在步骤 1 所配制的 10.00 mL 的各个溶液中, 小心滴加 10.00 mL 49 % (v/v) 氢氟酸溶液。这样我们就得到了含有 30, 100 和 300 µg/L 阴离子的 24.5 % (v/v) HF 标准添加液。

表 1 20 mL 24.5 % (v/v) HF 标准添加液的配制方法

双倍浓度阴离子标准储备液 浓度 (µg/L)	需移取 1000 µg/L 阴离子储 备液体积 (mL)	溶液体积 (mL)
60	0.600	10.00
200	2.00	10.00
600	6.00	10.00

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氢氟酸中痕量污染物离子如氯离子、硝酸根、硫酸根和磷酸根。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^[4]。在图 1 中，我们可以看到使用ICE-AS6 离子交换柱从 100 mg/L 氟离子中分离 10 mg/L 氯离子的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，如氯离子和硫酸根离子，在 9 分钟左右的时候被洗脱，呈现一个小峰。而弱离子化的氟离子保留，以一个大的峰洗脱，并且呈现出一个巨大的峰。

图 2-5 这一系列示意图给出了色谱系统的工作过程。浓氢氟酸从加压储液罐中被装填到 750- μ 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约 1 mL/min（1.18g/min）的速度流到定量环中去。这个技术确保了浓氢氟酸样品能够被准确地装载到定量环中。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。

柱： IonPac ICE-AS6

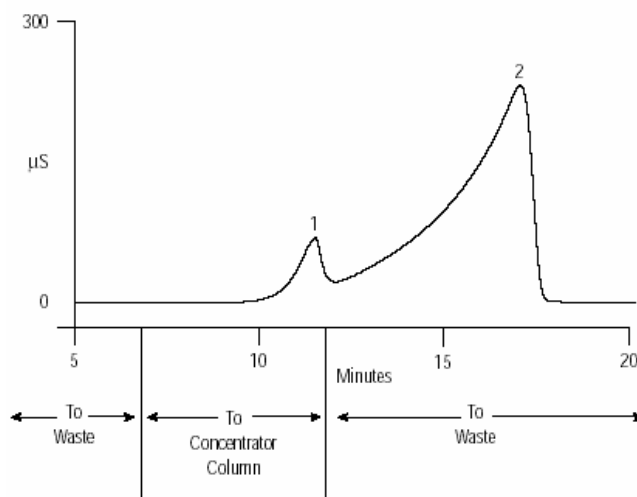
进样量： 750 μ L

淋洗液： 去离子水

检测器： 电导检测

流速： 0.55 mL/min

峰： 1, 氯离子 10 mg/L; 2, 氟离子 100 mg/L



14095

图 1 用离子排斥法从 100 mg/L 氟离子中分离 10 mg/L 氯离子

浓氢氟酸样品随着高纯水流入 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。

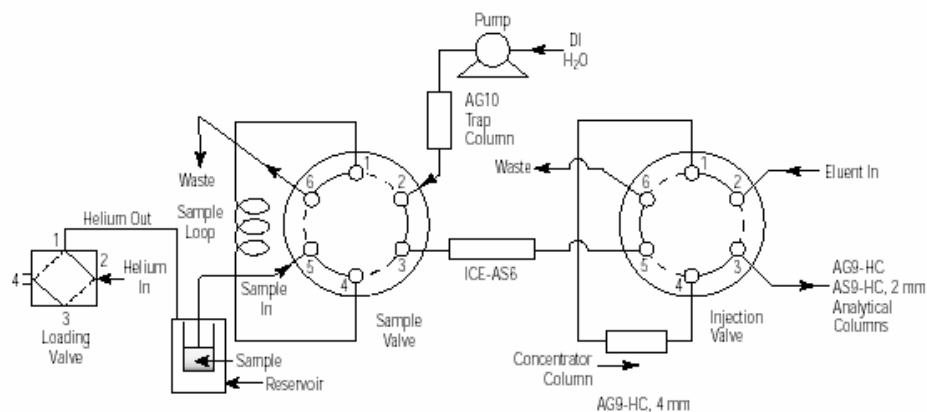


ICE 分离出的前 7 分钟样品都直接被通入到废液中去（图 3）。然后将浓缩柱与 ICE 柱在线连接，来浓缩收集 7.0-12.0 分钟这一段的样品（图 4）。12 分钟后，我们再将 4-mm AG9-HC 浓缩柱与 2-mm AS9-HC 分析柱系统在线连接来分离剩余的浓的氟离子（图 5）。这样的时间安排，可以保证我们得到含有最低浓度氟离子的硝酸根离子、硫酸根离子和磷酸根离子浓缩液。

离子交换色谱采用 AS9-HC 柱，8 mM 碳酸钠和 1.5 mM 氢氧化钠混合液等度淋洗进行分离。AS9-HC 的高容量允许高浓度样品直接进样，而不会造成过载。图 6 是采用 2-mm AS9-HC 对去离子水中阴离子分离的色谱图。在此色谱条件下，我们可以将氟离子和氯离子以及碳酸根离子很好的分开。

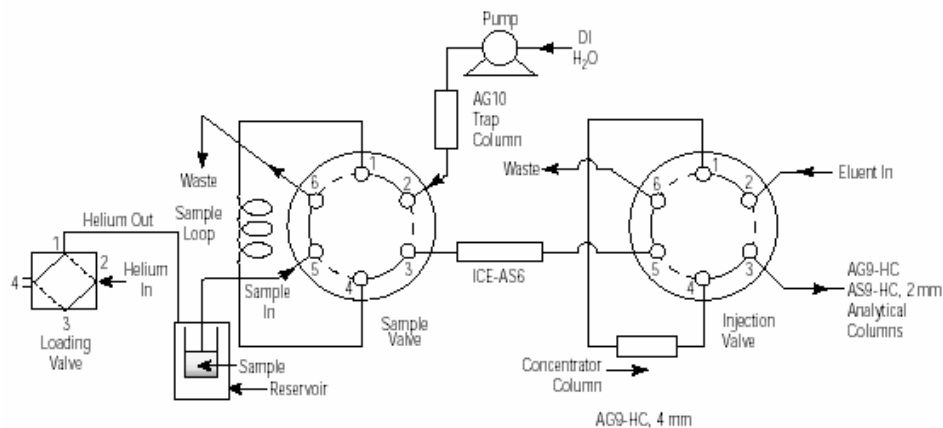
我们选用 2-mm 的微孔柱，因为它的质量灵敏度比标准孔柱高 4 倍。因为我们需要小体积进样，所以样品装载速度加快。微孔柱还可以减小淋洗液的消耗，也可以减少废液的排放量。我们采用 50×4 mm 的 IonPac AG9-HC 离子交换柱来富集样品，而不使用 50×2 mm 的，是因为 4-mm 的柱子的柱容量比 2-mm 柱子高 4 倍，并且在微孔流速下，使用 4-mm 柱子的系统压力值比较低。把 4-mm 浓缩柱与 2-mm 分析柱系统连接使用，分离效果没有显著降低。

离子色谱分离时，我们用去离子水冲洗 ICE-AS6 和连接管路，确保下次分析中没有先前样品中的残留污染。为了减小样品的损耗，PeakNet 中的方法在 2.90 分钟的时候，也就是有足够的样品进入定量环后，停止向样品瓶中通氦气。



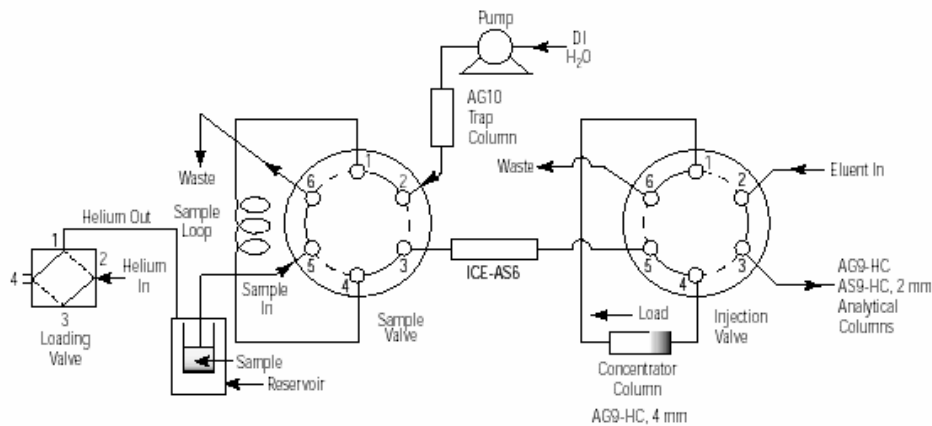
14095

图 2 装载到定量环



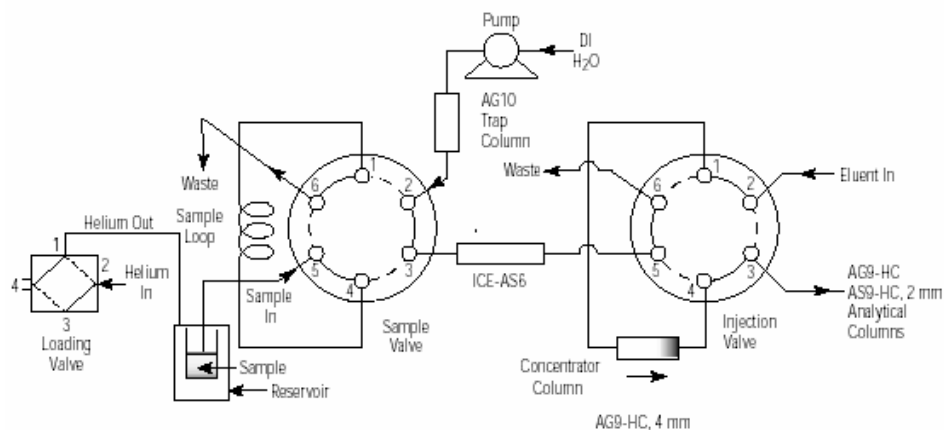
14097

图 3 ICE 分离出的第一个时间段 (0.0-7.0 分钟), 进入废液



14096

图 4 富集 ICE 分离中所需的片断 (7.0-12.0 分钟)



14099

图 5 分离强保留的离子



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 AS9-HC 进行的离子交换色谱分析部分。

表 2 氢氟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)	165	750- μ L 定量环
4-mm AG9-HC 到进样阀接口 4	红色 0.125 mm (0.005 英寸)	3	越短越好
4-mm AG9-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 AG9-HC 和 AS9-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)，用来制作一个 5- μ L 的定量环。
- 4, 将此 5- μ L 定量环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 AG9-HC 和 AS9-HC 分析柱装置。预计的背景电导值大约为 20 μ 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测试色谱图，以期找到最理想的操作条件。
- 8, 取下 5- μ L 定量环，将一根 4-mm IonPac AG9-HC 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 AG9-HC 浓缩柱与 2-mm AG9-HC 保护柱 AS9-HC 分析柱装置在线连接好。检查系统是否有漏液。当流速为 0.25 mL/min 时这三根柱子的



预计系统压力为大约 13.8 MPa (2000 psi)。

前处理:

柱: IonPac ICE-AS6

ICE 淋洗液: 去离子水

ICE 流速: 0.55 mL/min

进样量: 750 μ L

分析柱: IonPac AS9-HC AG9-HC 2-mm

浓缩柱: IonPac AG9-HC 4-mm

淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠

1.5 mM 氢氧化钠

流速: 0.25 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, 氟离子 - μ g/L (ppb)

2, 氯离子 30

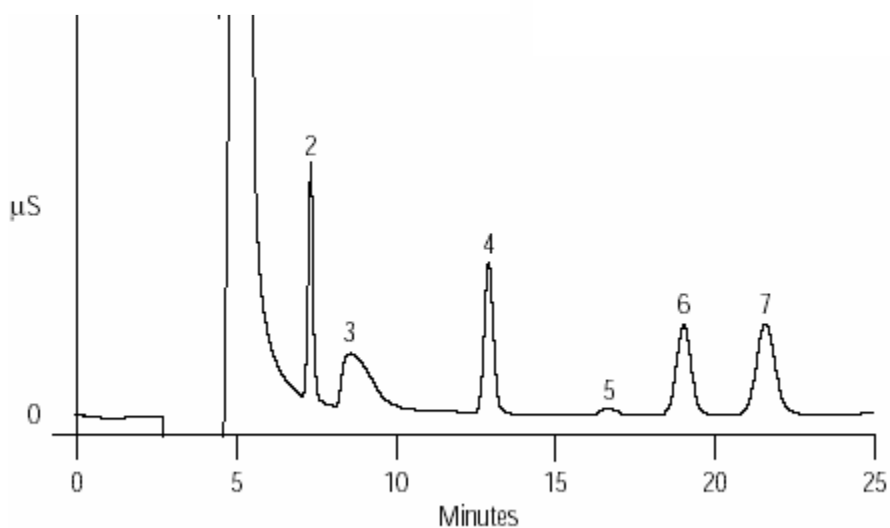
3, 碳酸根离子-

4, 硝酸根离子 100

5, 未知峰

6, 硫酸根离子 187

7, 磷酸根离子 150



14101

图 6 去离子水中痕量阴离子的检测

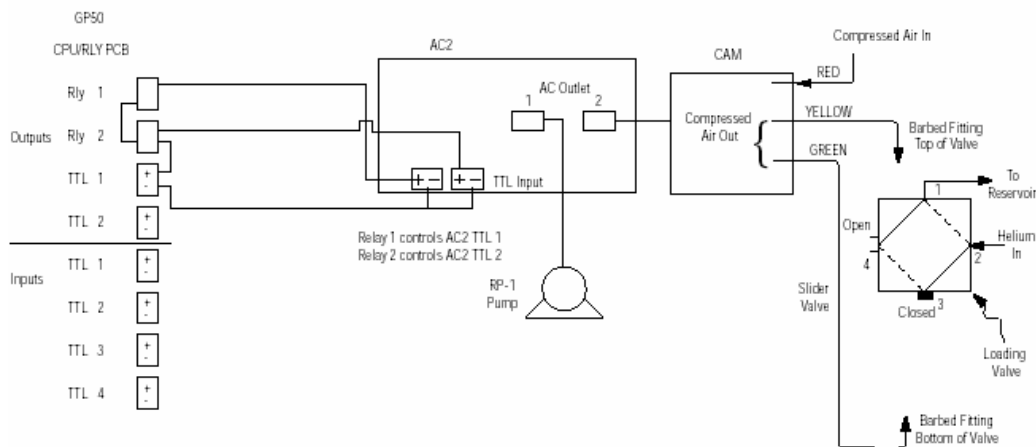
进行样品预处理使用的离子排斥系统

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 AS9-HC 浓缩柱的组分有所变化。

- 1, 截取一段 165-cm (66 英寸) 的绿色 PEEK 管路 (0.75 mm, 0.030 英寸), 用来制作 750 μ 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 30-cm 长的绿色管路连接好。用 70-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, 压力大约为 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 0.55 ± 0.02 mL/min。在测量流速时应把 4-mm AG9-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 AG9-HC 的情况下, 以 0.55 mL/min 的速度泵入去离子水大约 1 小时, 使去离子水通过 ICE-AS6 到废液缸。这样可以将 0.4 mM 的全氟丁酸存储液清洗出系统。硫酸根经常在空白中被检测出来。
- 12, ICE-AS6 还可以被进一步处理。我们可以先用 100 mM 的氢氟酸以 0.55 mL/min 的速度冲洗 2 个小时, 再用电阻率为 $17.8 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 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 50 $\mu\text{g/L}$ 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。
- 13, 按照图 7 中的线路图, 将 GP50 与 AC2 线路连接好。确保在电压输出时的充电状态下, 泵在 off 的位置。
- 14, 将 RP-1 泵与 AC2 的 1 号出口接好, 将气控装置 (CAM) 与 AC2 的 2 号出口相连。
- 15, 将 CAM 上不同颜色的导气管连好 (图 7)。一个低压控制滑阀可以利用直接通向 CAM 的 689 KPa (100 psi) 的大气压, 将通往储液罐的氦气气流流速控制在 34.5 KPa (5 psi)。
 - (1) 红色管路直接通向大气;
 - (2) 黄色管路与位于滑阀顶端的铁丝口相连 (定位槽标于阀的顶部);
 - (3) 绿色管路位于滑阀底端的铁丝口相连;
- 16, 将滑阀上的各个端口连接如下:
 - (1) 端口 1—氦气出口, 与储液罐相连;
 - (2) 端口 2—氦气入口;
 - (3) 端口 3—封闭;
 - (4) 端口 4—打开;
- 17, 确定通过 1 号继电器, 可以控制 RP-1 泵的开关。同样, 确定通过 2 号继电器, 可以控制通入储液罐氦气的开关。
- 18, 为了降低空白实验中的硫酸根离子含量, 可以连续隔夜地往 ICE-AS6 中泵入去离子水。



14421

图 7 AC2 与 CAM 的连接线路

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 750- μ L 的定量环中。利用氢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, 进样去离子水，得到空白的结果。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, 使用浓氢氟酸时的操作警告。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, 参照先前样品准备部分所描述，将 49.5 % (w/w)的浓氢氟酸稀释到 24.5 % (v/v)。
- 7, 稀释后的 24.5 % (v/v) 的氢氟酸，可以直接进样到 750 μ L 的定量环中。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，3 mL 氢氟酸可以在 2.90 分钟内被推入到定量环中。
- 8, 确保 RP-1 泵的泵出流速稳定在 0.55 ± 0.02 mL/min。我们可以从图 8 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，这样就会造成分析物回收率过低。将流速从 0.55 mL/min 降到 0.50 mL/min 后，我们可以看到氯离子的响应值明显降低。当流速过



快时，我们则收集到过量的 ICE 分离物，导致氯离子和碳酸根离子的分离度降低。

- 9, 其它因素也可能对 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 (7.0-12.0 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。方法的发展需要综合考虑各方面因素的变化。
- 10, 定量氢氟酸中阴离子浓度水平的最好方法就是标准添加法。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 浓氢氟酸分析方法

总时间 (min)	ICE 时间 (min)	IC 时间 (min)	进样阀状态	色谱柱阀状态	继电器 2	A %	参考图	评述
初始	-	-	进样	进样	开	100	-	-
0.00	-	-	进样	进样	关	100	2	装载样品到定量环
2.90	-	-	进样	进样	开	100	3	结束装样
3.00	0.00	-	进样	装样	开	100	-	ICE 分离开始
10.00	7.00	-	装样	装样	开	100	4	将 ICE 分离的收集组分进入到浓缩柱
15.00	12.00	0.00	进样	装样	开	100	5	开始 IC 分离, 在线富集
45.00	-	30.00	进样	装样	开	100	5	结束 IC 分离

结果与讨论

我们以去离子水做为空白进样。这样我们可以用色谱的方法得到污染物的背景水平。在去离子水空白进样中，唯一比较明显的污染物离子就是浓度大约在 130 $\mu\text{g/L}$ 的硫酸根离子。这个浓度值是根据去离子水中硫酸根离子的标准曲线得到的。在用去离子水冲洗色谱柱后，连续 25 次进样 24.5 % 氢氟酸可将空白试验中硫酸根离子的浓度降为 30 $\mu\text{g/L}$ (如图 9 所示)。最终氢氟酸中硫酸根离子的浓度值，将用实际测量值，减去在水中的检测值得到。



图 10 是一张对 24.5 % (v/v) 氢氟酸进行分析的色谱图。巨大的氟离子峰很好地与氯离子峰分开。使用 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠淋洗液可以将氯离子和碳酸根很好的分开。使用氢氧根选择性的柱子如 IonPac AS10 或者 AS11 走梯度，可以增加氟离子和氯离子的分离度。这个方法的缺点是将分离时间增至 75 分钟。所以均衡分离效果和分析时间这两个因素，AS9-HC 柱是最好的选择。

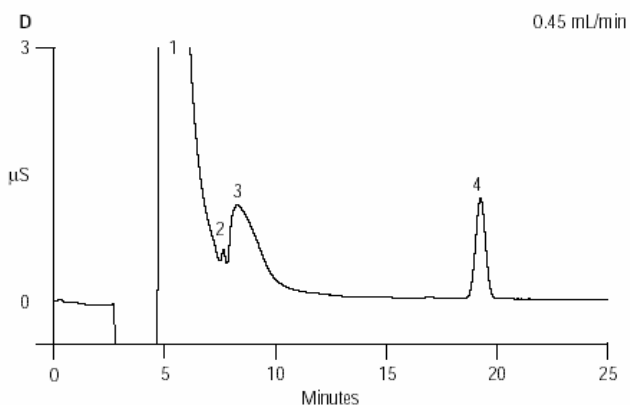
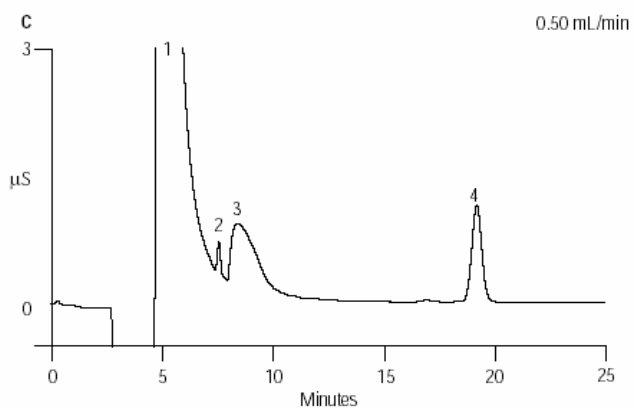
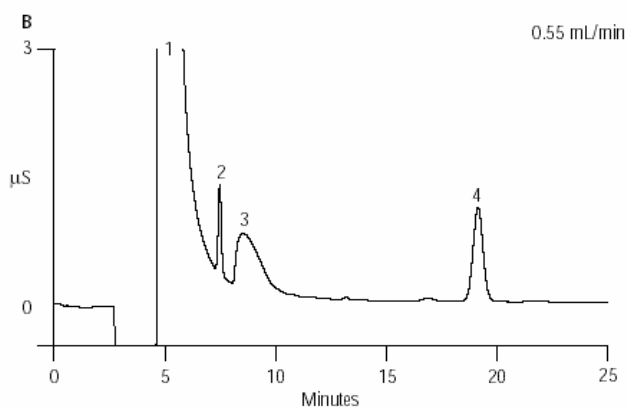
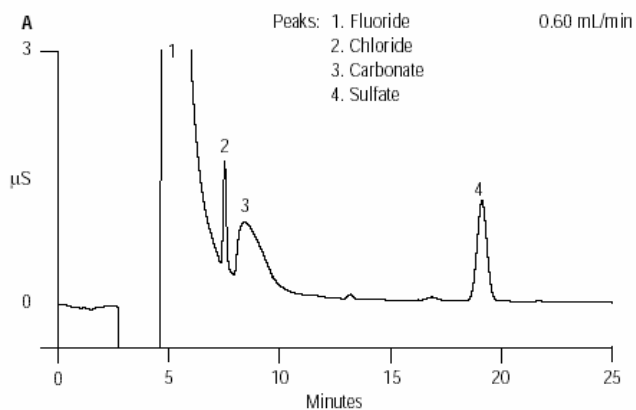
为了验证浓氢氟酸中其它被测物浓度的准确性，我们在由 49 % 稀释到 24.5 % 氢氟酸溶液中添加一些较高浓度的氯离子、硝酸根离子和磷酸根离子。我们用 10, 30 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的氯离子、硝酸根离子和 30, 100 和 300 $\mu\text{g/L}$ 的磷酸根离子的标准添加做标准曲线，呈现良好的线性， r^2 值都在 0.99 以上。

通过这个标准曲线，我们可以计算得到标准添加 25 $\mu\text{g/L}$ 的硝酸根离子，25 $\mu\text{g/L}$ 的磷酸根离子，50 $\mu\text{g/L}$ 的氯离子，和 50 $\mu\text{g/L}$ 的硫酸根离子时实际测量浓度。这些数值大约是 SEMI（国际半导体材料设备组织）推荐的最高级纯氢氟酸溶液中杂质含量^[6]的 50 %。样品的回收率液在 SEMI 规定的范围（75-125%）之内。如表 4 所示。

阴离子	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	8.0 \pm 0.17	50	42 \pm 0.53	84
硝酸根	0.95 \pm 0.039	25	21.7 \pm 0.32	87
硫酸根	10.3 \pm 1.12	50	52.9 \pm 1.59	106
磷酸根	3.2 \pm 0.61	25	21.7 \pm 0.92	87

*用来校正系统误差；

共计 7 次进样。



峰:

- 1, 氟离子
- 2, 氯离子
- 3, 碳酸根离子
- 4, 磷酸根离子

- A: 流速为 0.60 mL/min
- B: 流速为 0.55 mL/min
- C: 流速为 0.50 mL/min
- D: 流速为 0.45 mL/min

14421

图 8 流速对 ICE 分离的影响



前处理:

离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

淋洗液: 去离子水

流速: 0.55 mL/min

进样量: 750 μ L

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AG9-HC, AS9-HC, 2 mm

浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液

流速: 0.25 mL/min

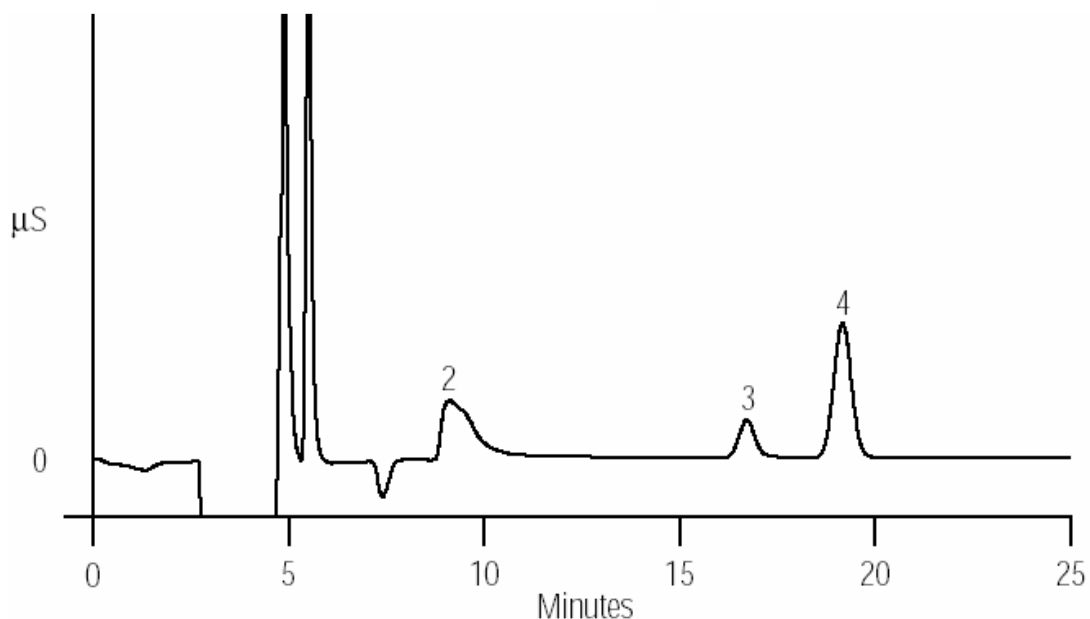
检测器: 抑制型电导检测器 ASRS-ULTRA, 自动抑制, 外加水模式

峰: 1, 氟离子 - μ g/L (ppb)

2, 碳酸根 -

3, 未知峰 -

4, 硫酸根 32



14100

图 9 系统空白色谱图

我们采用连续 7 次进样半导体级纯氢氟酸稀释液样品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、硝酸根浓度和磷酸根浓度分别为 8.0 μ g/L、0.95 μ g/L 和 3.2 μ g/L, 相对标准偏差均小于 5%, 而硫酸根的平均检测浓度为 10.3 μ g/L, 相对标准偏差为 11.7%。硫酸根的相对标准偏差较高是因为空白中含有一定量的硫酸根离子。

表 5 浓氢氟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 (μ g/L)	SEMI C8.3-93 标准值 (μ g/L)
HF 浓度	24.5 % (v/v)	49 % (w/w)
氯离子	0.64	200
硝酸根离子	0.14	100
硫酸根离子	4.2	200
磷酸根离子	2.3	100



前处理:

离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

淋洗液: 去离子水

流速: 0.55 mL/min

进样量: 750 μ L

分析柱: IonPac AG9-HC, AS9-HC, 2 mm

浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液

流速: 0.25 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, 氟离子 - μ g/L (ppb)

2, 氯离子 7.9

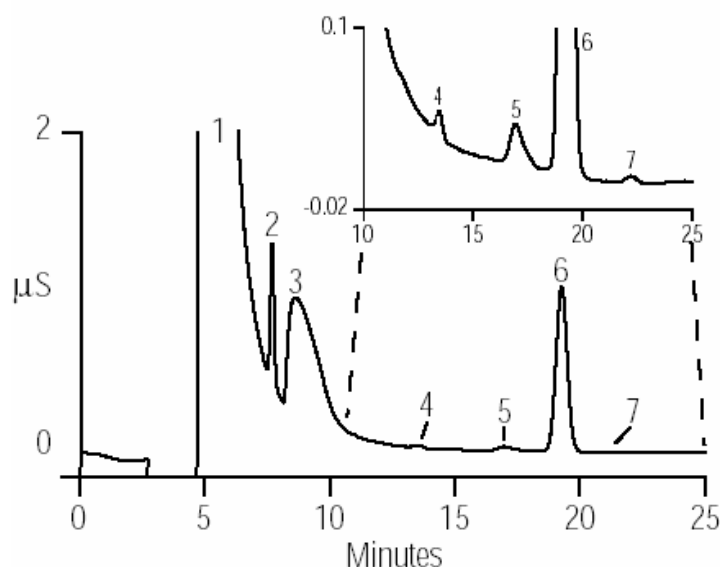
3, 碳酸根 -

4, 硝酸根 0.89

5, 未知峰 -

6, 硫酸根 10.1

7, 磷酸根 2.4



14242

图 10 24.5 % 高纯氢氟酸中的痕量阴离子

方法检出限 = $(SD) \times (t_s)_{99.5\%}$, 其中 (t_s) 为 $n=7$ 时单边研究 t 检测分布值

方法的检测限 (MDLs), 是由 7 次重复进样无标准添加半导体级纯 24.5 % 氢氟酸而得到的阴离子分析物浓度的标准偏差, 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在 0.14 到 4.2 μ g/L 级 (ppb) 范围内。如表 5 所列, 此方法的检测限远远低于 SEMI 规定的最高纯度氢氟酸中杂质的最高限制^[6]。

注意

当操作使用浓氢氟酸时一定要注意。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氢氟酸样品。任何容器在使用前需用电阻率不小于 17.8 M Ω -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。去离子水中硫酸盐的浓度应该进行规则测定。

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， 0.55 ± 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。

周期性地冲洗装载样品用的流变阀。因为残留的氢氟酸可能结晶在管路中并造成管路的堵塞。另外，样品中含有杂质也可能造成色谱柱柱容降低。这将会造成系统压力的增高和样品保留时间的提前。请参看 *IonPac AS9-HC 柱安装和故障排除指南* 以获取更多的信息。

不要让浓氢氟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。

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* **1997**, *15*(1), 31–37.
3. Bader, M. *J. Chem Educ.* **1980**, *57*, 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, PA15219-4785, USA. Tel: (800) 766-7000
- 2, VWR Scientific, P.O. Box 7900, San Francisco, CA 94120, USA. Tel: (800) 932-5000
- 3, Lab Safety Supply Inc., PO Box 1368, Janesville, WI53547-1368, USA. Tel: (800) 356-0783