

氧弹燃烧-离子色谱法测定橡胶中的氯、溴含量

邓江华, 谭帅霞, 昌慧娟, 杨宗瑜, 陈燕文, 王 进

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:研究氧弹燃烧-离子色谱法测定橡胶中的氯、溴含量。确定试验条件如下: 氧气压力 2.0~3.0 MPa; 吸收液 20 mL 0.04 mol·L⁻¹ 的氢氧化钾水溶液; 淋洗液 8 mmol·L⁻¹ 的氢氧化钾水溶液, 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样量 10 μL。所得 Cl⁻ 和 Br⁻ 标准曲线的线性相关因数均为 0.999 9; 加标回收率为 97%~105%, 相对标准偏差小于 1.5%。该方法灵敏度高、重复性好、操作简单且环保。

关键词:氧弹燃烧-离子色谱法; 橡胶; 氯; 溴

中图分类号: TQ330.7⁺2; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)07-0437-03

卤素及其化合物在工业上的应用十分广泛, 然而有机卤化物有致癌作用, 其低生物降解率会导致生态系统中的积累, 一些挥发性的有机卤化物对臭氧层也有极大的破坏作用, 进而对环境和人类健康造成严重影响。因此, 卤素化合物被列为对人类和环境有害的化学药品, 禁止或限量使用, 各种限制法律法规也相继出台。例如, IEC 61249-2-21 规范要求氯、溴化合物的质量分数必须小于 9×10^{-4} , 总卤素质量分数则必须小于 15×10^{-4} 。苹果公司规定溴化物和氯化物质量分数限制值均为 9×10^{-4} 。

随着橡胶工业技术的不断进步, 橡胶制品已广泛应用于交通运输、建筑、造纸、纺织、印刷、医药、电子和国防等领域。因此, 建立普遍适用于橡胶制品中痕量卤素含量测定的分析方法十分必要。目前, 密闭系统内氧气燃烧法是将废弃样品消解后测定卤素含量的优选方法^[1], 生成的卤化物可以用汞量法^[2]、硝酸银滴定法^[3]、离子选择电极法和分光光度法等测定。但以上方法存在操作繁琐、重现性不好或所用试剂毒性大, 产生的废液易造成环境污染等问题。

离子色谱法作为一种快速、灵敏的测试方法, 应用领域不断扩大。本工作研究氧弹燃烧-离子色谱法测定橡胶中的氯、溴含量。

作者简介: 邓江华(1973—), 女, 湖南株洲人, 株洲时代新材料科技股份有限公司工程师, 学士, 主要从事化学检测工作。

1 实验

1.1 试剂

质量浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 的 Cl⁻ 标准物质和质量浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Br⁻ 标准物质, 中国计量科学研究院提供。

氢氧化钾(优级纯)、4-氯苯甲酸(分析纯)、4-溴苯甲酸(分析纯)和工业氧气(纯度大于 99.5%), 均为市售品; 试验用水采用实验室级专用超纯水机(电阻率为 18.2 MΩ·cm)纯化。

1.2 仪器及测试条件

Dionex ICS-900 型离子色谱仪, 美国 Dionex 公司产品; 氧弹燃烧装置, 南京大展有限公司产品; AL240 型电子分析天平, 瑞士梅特勒-托利多公司产品。

测试条件: 色谱柱 Dionex Ionpac AS23 阴离子分析柱, 柱温 常温, 抑制器 电解自动再生离子交换抑制器, 检测器 数字式信号输出电导检测器, 淋洗液 8 mmol·L⁻¹ 的氢氧化钾水溶液, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 进样量 10 μL。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

首先用软布、清洁剂或适合的溶剂去除样品表面的污染物、油渍等。样品一般不强制干燥, 或在高于 35℃ 的温度下强制干燥。若样品表面含有聚合物涂层, 可用细砂纸如 800# 碳化硅砂纸轻轻摩擦去除。拆分工具使用前用乙醇(质量分数为 0.95)进行彻底清洁。

1.3.2 试样的分解

称取剪碎成体积约 1 mm^3 的试样 1 g (质量精确至 0.1 mg) 于定量滤纸中, 加入助燃剂(丙三醇), 将试样包裹好, 放入燃烧皿中; 装入已准确加入 $20\text{ mL } 0.04\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾吸收液的氧弹内; 使镍铬点火丝与试样保持良好接触, 并连接到两个电极柱。小心拧紧氧弹盖, 向氧弹内缓慢充入氧气, 切勿使气流将样品从燃烧皿中吹起, 直至压力达到 2.0 MPa , 继续保持充氧 1 min 以上。将氧弹浸入冷却水中, 连接点火电极, 通电点火, 燃烧; 燃烧结束后, 氧弹在冷水中冷却以吸收可溶气体直至吸收完全。将氧弹从水中取出, 轻微摇动瓶身, 使可溶气体充分吸收, 用减压阀缓慢、均匀减至常压, 打开氧弹筒(检查氧弹筒和燃烧皿内部, 如果有试样燃烧不完全的迹象, 重做试验), 用 $30\sim 40\text{ mL}$ 温水清洗氧弹筒内壁和燃烧皿, 收集全部试液于容量瓶中, 定容至 100 mL , 混匀; 用定性滤纸过滤试液, 弃去最初滤液后收集滤液备用。按常规取样 $10\text{ }\mu\text{L}$ 进行离子色谱分析, 以外标法峰面积定量。

1.3.3 标准溶液的配制

将 Cl^- 标准物质用超纯水配制成质量浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准储备液。分别准确移取 $5.0, 10.0, 15.0, 20.0$ 和 25.0 mL 的 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 和 Br^- 标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 以超纯水定容至刻度, 得到质量浓度分别为 $5, 10, 15, 20$ 和 $25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液。

2 结果与讨论

2.1 试样分解条件

氧弹中必须存在过量氧气以保证试样充分燃烧, 通过参考其他物质燃烧条件及大量试验, 选定氧气压力为 $2.0\sim 3.0\text{ MPa}$ 。

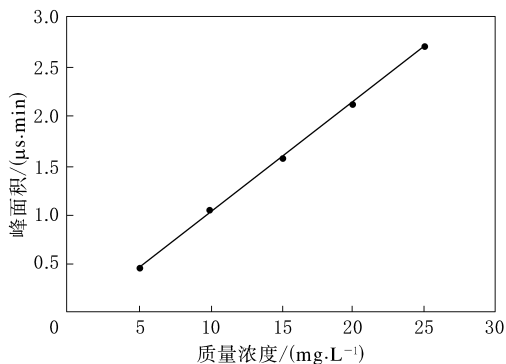
为了使氧弹燃烧分解试样过程释放的所有氯、溴均转化到溶液中, 同时中和试样燃烧产生的酸性化合物, 可预先在氧弹内加入碱性溶液。鉴于离子色谱检测所用的淋洗液为氢氧化钾溶液, 选用氢氧化钾溶液为吸收液。试验结果表明, 以 $20\text{ mL } 0.04\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液作为氧弹吸收液, 试样中氯、溴的吸收转化效果最佳。

2.2 背景值及过滤膜

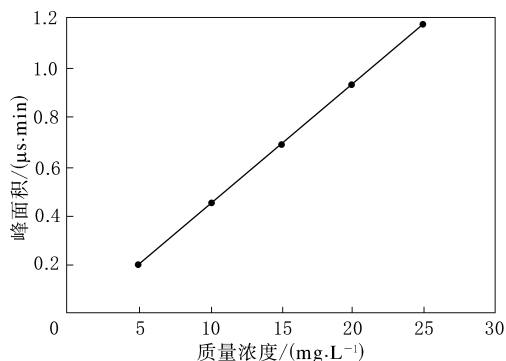
试验过程中检验超纯水数次, 均未检测出 Cl^- 和 Br^- , 表明超纯水不会引起杂质背景。离子色谱进样需用一次性注射器及微孔过滤头过滤待测样品滤液。为避免注射器及过滤头内残留微量 Cl^- 和 Br^- , 每次试验进样前采用 30 mL 以上超纯水清洗注射器及过滤头后再测定, 并进行超纯水空白检测直至获得满意的空白试验结果。由于吸收液为氢氧化钾水溶液, 可能带入微量 Cl^- , 因此在试验过程中均需同时进行空白试验。

2.3 标准曲线的绘制

准确移取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 质量浓度为 $5, 10, 15, 20$ 和 $25\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列标准溶液, 在色谱条件下, 以峰面积(Y)为纵坐标、标准溶液的质量浓度(X)为横坐标进行标准曲线绘制, 如图 1 所示。由图 1 可见, 回归曲线均呈良好的线性关系, Cl^- 的标准曲线方程为 $Y = 0.112X - 0.098$, 相关因数为 0.9999 ; Br^- 的标准曲线方程为 $Y = 0.049X - 0.056$, 相关因数为 0.9999 。



(a) Cl^-



(b) Br^-

图 1 标准曲线

2.4 精密度与检出限

采用外标法,以 Cl⁻ 和 Br⁻ 的保留时间定性、峰面积定量,测定质量浓度为 5 mg · L⁻¹ 的 Cl⁻ 和 Br⁻ 标准溶液 8 次,结果见表 1。由表 1 结果计算得到 Cl⁻ 和 Br⁻ 含量测定的相对标准偏差分别为 1.2% 和 1.1%,方法的重复性好,精密度高。

表 1 方法精密度试验结果 mg · L⁻¹

样品序号	Cl ⁻ 质量浓度	Br ⁻ 质量浓度
1	5.608 1	5.491 8
2	5.666 2	5.551 3
3	5.665 4	5.590 9
4	5.731 7	5.620 9
5	5.748 5	5.641 4
6	5.730 8	5.647 2
7	5.732 2	5.673 1
8	5.566 2	5.602 4
平均值	5.681 1	5.602 4
标准偏差	0.07	0.06

在与测定实际试样完全相同的条件下,重复 10 次空白试验,其结果的 3 倍标准偏差相对应的被测组分的量即为该方法的检出限。本方法 Cl⁻ 的检出限为 0.01 mg · L⁻¹,Br⁻ 的检出限为 0.03 mg · L⁻¹。

2.5 加标回收试验

对橡胶样品中的 Cl⁻ 和 Br⁻ 含量进行测定,

并在样品中准确加入 4-氯苯甲酸和 4-溴苯甲酸混合物,进行加标回收率试验,试验结果见表 2。由表 2 可以看出,方法的回收率为 97% ~ 105%。

表 2 加标回收率试验结果

项 目	1# 样品		2# 样品		3# 样品	
	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
加标量/(mg · L ⁻¹)	522	884	1 042	1 146	1 966	4 746
实测值/(mg · L ⁻¹)	531	861	1 087	1 120	1 910	4 833
回收率/%	101.2	97.4	104.3	97.7	97.2	101.8

3 结语

氧弹燃烧-离子色谱法对橡胶中痕量 Cl⁻ 和 Br⁻ 含量的测定具有较高的灵敏度和精确度,而且选择性好、操作简单、对环境友好,适合橡胶中痕量氯、溴含量的测定。

参考文献:

- [1] EN 14582:2007,废弃物特性描述-卤素和硫含量-密闭系统内氧气燃烧法和测定方法[S].
- [2] GB/T 9872—1998,氧瓶燃烧法测定橡胶和橡胶制品中溴和氯的含量[S].
- [3] GB/T 3050—2000,无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法[S].

收稿日期:2012-01-20

黑猫计划在唐山建炭黑基地

中图分类号:TQ330.38⁺1 文献标志码:D

江西黑猫炭黑股份有限公司近日发布公告称,计划投资 9.5 亿元建设唐山炭黑基地,目标是年生产能力为 20 万 t 炭黑和 30 万 t 煤焦油深加工能力。

据了解,该项目建设计划分两期完成。一期项目建设 2 条年产 4 万 t 新工艺炭黑生产线,预计 2012 年第 3 季度建成投产后形成年产炭黑生产能力 8 万 t;二期项目建设 3 条年产 4 万 t 新工艺炭黑生产线及年产 30 万 t 煤焦油综合利用生产线,预计 2012 年年底全面建成后该基地形成年产 20 万 t 的新工艺炭黑和年产 30 万 t 煤焦油深加工能力,每年将实现销售收入 18.42

亿元。

据介绍,唐山基地是江西黑猫炭黑股份有限公司在国内组建的第 7 家生产企业,由江西黑猫炭黑股份有限公司和唐山胜利集团实业公司共同出资建设。目前,黑猫炭黑共有 70 万 t 炭黑生产能力。

黑猫股份发布的公告称,本次投资的主要目的就是充分利用所在区域原材料供应优势,提高公司市场覆盖能力。唐山东接东北老工业基地,南邻中国轮胎主产区山东省,唐山黑猫的建成每年将新增炭黑市场能力 20 万 t,将大大提升公司炭黑出口辐射能力,扩大公司炭黑产品市场占有率。

(摘自《中国化工报》,2012-05-30)