炭黑中痕量卤素含量的测定

邓江华, 昌慧娟, 王 进, 姚智平

(湖南株洲时代新材料股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:建立艾士卡剂混合熔样-硝酸汞滴定法以测定炭黑中痕量卤素含量。将炭黑样品和艾士卡混合剂混合后放入马弗炉熔融,使样品中以化合物形式存在的卤素转化为卤化物,然后用热水浸取,在乙醇-水溶液中用强电离的硝酸汞标准溶液将卤素离子转化为弱电离的卤化汞;通过二苯偶氮碳酰肼指示剂与过量的二价汞离子生成紫红色络合物来判断终点,最后计算出炭黑中卤素的含量。试验表明,该方法测得卤素的检出限为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差小于 2%,样品加标回收率为 95%~105%。该方法重复性好,线性范围宽,操作简单,不受设备等条件的限制,已成功应用于炭黑中痕量卤素的测定。

关键词:炭黑;痕量;卤素;滴定法;艾士卡法;硝酸汞

环保已经日益受到各国的关注,与之相关的法律、指令和标准不断推出。卤素化合物因其阻燃功能得到广泛应用,但是卤素化合物的危害也是众所周知的,有机卤化合物可致癌,而且其低生物降解率会导致其在生态系统中累积;一些挥发性的有机卤化物对臭氧层有极大的破坏作用,会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品,禁止或限量使用。欧盟 RoHS 指令等已经限制一些卤素物质在电器设备中的使用。推行无卤产品已经有很长一段时间了,而且其用量在持续增长。很多知名制造商都为环保原材料建立了绿色通道政策。炭黑作为橡胶用重要补强剂,其用量约为橡胶用量的 40%~50%,因此为了控制橡胶制品中的卤素总含量,测定并严格控制炭黑中卤素的含量是非常必要的。

测定卤素含量的方法主要有高温燃烧法、高温燃烧水解法、艾士卡剂分解试样沉淀滴定法和离子选择电极法;沉淀滴定法又分为佛尔哈德法和莫尔法。这几种方法均为国际标准化组织推荐

的方法。但是高温燃烧法滴定时相对误差较大,不适合用于低卤素含量样品的测定;而高温燃烧水解法需要安装一套专用设备。近年来,原子吸收光谱法(AAS)、离子色谱法(IC)、高效液相色谱法(HPLC)及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等也被尝试使用,但因仪器问题这些方法在大多数实验室中并未得到普及。经过不断摸索和试验,本工作建立了艾士卡剂混合熔样-硝酸汞滴定法测定炭黑中卤素含量的方法,现简介如下。

1 实验

1.1 试剂

氧化镁,分析纯;无水碳酸钠,分析纯;艾士卡混合剂,将氧化镁和无水碳酸钠研磨至粒径小于 0.2 mm,按 2:1(质量比)的比例混匀制备。(1+1)硝酸溶液;硝酸溶液,浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

氯化钠标准溶液 [$C(\text{NaCl})=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]:准确称取在 500~600 °C 条件下灼烧至恒质量的基准氯化钠 5.8440 g,精确至 0.0002 g,置于烧杯中,加少量水溶解,将溶液全部移入 1000 mL 容

量瓶中,加水至刻度,摇匀。

氯化钠标准溶液 $[C(\text{NaCl})=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$:将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠标准溶液准确稀释至所需浓度。

硝酸汞标准滴定溶液 $\{C[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ \}:称取 17.13 g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,置于烧杯中,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液 7 mL,加少量水溶解,必要时过滤,移入 1000 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

硝酸汞标准滴定溶液 $\{C[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ \}:将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸汞标准滴定溶液准确稀释至所需浓度,稀释时应适量补加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液,以防止硝酸汞水解。

溴酚兰指示液: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液。二苯偶氮碳酰肼指示液: $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇溶液。指示液变色不灵敏时应重新配置。

1.2 仪器

电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品;微量滴定管,分度值为 0.01 或 0.02 mL;马弗炉,带有热电偶高温计,并可调节温度,通风良好。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

试验用样品经研磨后粒径小于 0.2 mm(全部通过 60 目标标准筛)。

1.3.2 硝酸汞标准滴定溶液的标定

用移液管移取 5 mL 氯化钠标准溶液,置于锥形瓶中,加 5 mL 水、30 mL 乙醇、2 滴溴酚兰指示液,并滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液直至试液由蓝变黄,再过量 2~3 滴;加入 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用相应浓度的硝酸汞标准滴定溶液滴定至试液的颜色由黄色变为紫红色。

同时做空白试验。

硝酸汞标准滴定液的浓度按下式计算:

$$C=C_1V_1/(V-V_0)$$

式中: C ——硝酸汞标准滴定液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

C_1 ——氯化钠标准溶液的实际浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_1 ——移取氯化钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL。

1.3.3 炭黑样品中卤素含量的测定

准确称取粒径小于 0.2 mm 的空气干燥炭黑样 2 g(精确到 0.0002 g),放入内盛 3 g(精确到 0.1 g)艾士卡混合剂的坩埚中,混匀,再用 2 g 艾士卡混合剂覆盖,将坩埚放入马弗炉内,半启炉门,使炉温逐渐由室温升至 $(680 \pm 20)^\circ\text{C}$,并在该温度下加热 3 h。将坩埚从马弗炉内取出,冷却至室温,将坩埚中的灼烧物转入 250 mL 烧杯中,用 50~600 mL 热水冲洗坩埚内壁,将冲洗液倒入烧杯中。用倾泻法以定性滤纸过滤,用热水冲洗残渣 2~3 次,然后将残渣移入漏斗中,用热水仔细冲洗残渣和滤纸,应控制最后滤液体积约为 110 mL。

在滤液中加入 3 滴溴酚兰指示液,滴加(1+1)硝酸溶液至呈黄色,再过量 3 滴;加入 110 mL 无水乙醇溶液、1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用适当浓度硝酸汞标准滴定溶液滴定至试液的颜色由黄色变为紫红色。

同时做空白试验。

以质量分数表示的卤化物含量按下式计算。

以氯计:

$$X=(V-V_0)C \times 0.03545 \times 100/m$$

以溴计:

$$X=(V-V_0)C \times 0.07990 \times 100/m$$

式中: X ——卤化物含量(质量分数), %;

C ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——试样的质量, g;

0.03545——与 1.0 mL 硝酸汞标准滴定溶液相当的氯的质量, g;

0.07990——与 1.0 mL 硝酸汞标准滴定溶液相当的溴的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 精确度

炭黑中的卤素主要是从原材料及生产过程中带入的,其含量极低。通过大量试验证明本文中提出的方法和步骤能较好地使样品中以各种形式存在的卤素转化为可溶解的卤化物,有效地克服了杂质离子的干扰。样品和加标物质相对标准偏差分析显示,平均相对标准偏差均小于2%(分析5次求平均值)。由此可见,用本方法测定炭黑中痕量卤素含量的精确度较高。

2.2 检出限

在与测定实际试样完全相同的条件下,重复10次空白试验,测定值的标准偏差为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在90%置信水平下,3倍标准偏差相对应的被测组分的量即为分析方法的检出下限。本方法的检出下限为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 回收率

回收率是评估试验方法有效性及制样、检测过程中的损失和污染程度的重要指标。使用本方法对某种炭黑中的卤素含量进行了测定,并在样品中准确加入4-溴苯甲酸和4-氯苯甲酸混合控制物,进行回收率试验,试验结果列于表1。由表1可知,本方法的加标回收率在95%~105%之间,表明该方法的测量准确度较高。

表1 加标回收试验结果

样品	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %
1	48	1050	1067	97.2
2	105	1953	1992	96.8
3	49	1027	1062	98.7
4	78	1338	1434	101.3
5	125	1513	1600	97.7

2.4 试液 pH 值的影响

在微酸性溶液中以硝酸汞标准溶液进行滴定,硝酸汞与试液卤化物中的卤素离子生成难离解的卤化汞,滴定到稍过量的二价汞离子与二苯偶氮碳酰肼指示剂生成淡紫色络合物来指示终

点。试液滴定的pH范围即指示剂的变色范围,而汞量法中二苯偶氮碳酰肼指示剂的变色范围为3.0~3.5。因此,在试液中待溴酚兰指示剂显色后,再过量加入(1+1)硝酸溶液3滴,使试液的pH值在3.0左右。

2.5 乙醇加入量的影响

硝酸汞容量滴定法的溶液最佳pH值为3.0左右,在此条件下加入乙醇介质可有效提升二卤化汞络合物的稳定常数,过量乙醇可以降低其溶解度。当溶液中卤素离子全部转化为卤化汞后,微过量的汞离子立即与加入溶液中的二苯偶氮碳酰肼形成紫色的汞化物,因而可使测定限更低。为了获得最佳的乙醇加入量,在一种炭黑试液中加入不同量的乙醇,就显色稳定性进行试验,结果如表2所示。可以看出,滴定液中乙醇的体积分数在60%以上,即可形成满意的显色突跃,并且显色稳定性好。本着适用与节省试剂的原则,选用乙醇溶液的体积分数为60%。

表2 乙醇加入量与显色稳定性结果

项 目	乙醇体积分数					
	20%	40%	50%	60%	70%	80%
显色	显色	显色	显色	显色	显色	显色
稳定性	不稳定	不稳定	后褪色	稳定	稳定	稳定

3 结论

虽然二价汞离子试剂有毒,但是硝酸汞滴定液比硝酸银滴定液稳定,而且硝酸银滴定液须克服沉淀物吸附卤素离子造成反应迟缓的问题,因此本工作根据实际需要选用硝酸汞滴定液。样液分析完毕,为了防止汞废液污染,废液需经妥善处理。

经过不断摸索和试验,建立了用艾士卡剂混合熔样-硝酸汞滴定法以测定炭黑中卤素含量。试验结果表明,该方法测得卤素的检出下限为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差小于2%,样品加标回收率为95%~105%。该方法重复性好,线性范围宽,操作简单,不受设备等条件的限制,已成功应用于炭黑中痕量卤素的测定。