

自动裂解-离子色谱联用技术测定电子电气产品中卤素和硫

高 欢 卫碧文* 杨荣静 于文佳 郑 翊

(上海出入境检验检疫局, 上海, 200135)

欧盟 EN14582-2007 规定了氟、氯、溴、碘和硫(S) 检测方法,采用人工操作氧弹,用溶液吸收后采用离子色谱检测,方法费时费力,此外,氧弹清洗困难,存在高浓度样品的残留问题,而 AQF(Automatic Quick Furnace)自动裂解燃烧炉与离子色谱联用技术具备操作简便、节约时间且低残留等优点,很好地解决了上述瓶颈问题。

本方法将自动裂解燃烧炉与离子色谱联用,在进样部分采用自动进样器直接将样品导入裂解燃烧炉,裂解产物直接用溶液吸收后导入离子色谱检测,完全不需人工,能够对样品中微量氟、氯、溴、碘和硫进行准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

离子色谱系统(Dionex ICS-3000 型离子色谱仪)。

AQF系统(Mitsubishi AQF-100 型自动快速燃烧炉),含 Automatic Boat Controller(ABC)自动进样器。

水中氟、氯、溴、碘、硫酸根标准物质,浓度 1000 mg·L⁻¹(上海市计量测试技术研究院)。

ERM-EC680K 参考标准物质(聚乙烯材质,含砷、溴、镉、氯、铬、汞、铅、硫、锑等元素),其中氯、溴、硫含量分别为 102.2 mg·kg⁻¹,96 mg·kg⁻¹,76 mg·kg⁻¹。

淋洗液的配制:分别称取 53 g 无水碳酸钠和 42 g 碳酸氢钠固体,溶于水,定容至 1000 mL,抽滤,浓度各为 0.5 mol·L⁻¹。准确移取 18 mL 0.5 mol·L⁻¹碳酸钠溶液和 5.6 mL 0.5 mol·L⁻¹碳酸氢钠溶液至 2 L 的容量瓶中,用水定容至刻度,作为淋洗液,此溶液含 4.5 mmol·L⁻¹碳酸钠和 1.4 mmol·L⁻¹碳酸氢钠。

吸收液的配制:称取 H₂C₂O₄·2H₂O 固体 1.0000 g(精确至 0.1 mg),溶于水,定容至 1000 mL,浓度为 714 mg·L⁻¹。准确移取 4.2 mL 上述溶液以及 9 mL 0.5 mol·L⁻¹碳酸钠溶液和 2.8 mL 0.5 mol·L⁻¹碳酸氢钠溶液至 1 L 容量瓶中,用水定容至刻度,该溶液作为吸收液,C₂O₄²⁻ 的浓度为 3 mg·L⁻¹,作为内标。含草酸的标液和吸收液应置于 -4 °C 冰箱中避光保存。

1.2 实验条件及方法

离子色谱系统:分离柱: Dionex IonPac AS22 分离柱(4 mm×250 mm)和 IonPac AG22 保护柱(4 mm×50 mm), 4.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃/1.4 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 等度淋洗,ASRS300 抑制器,流速为 1.2 mL·min⁻¹。离子色谱分析时间为 18 min。

AQF 系统:在工作时,氧气流速为 400 mL·min⁻¹,氢气流速为 200 mL·min⁻¹;进口温度为 800 °C,出口温度为 900 °C;分段燃烧时瓷舟的位置和燃烧时间如表 1 所示;吸收液体积为 10 mL;连接离子色谱进样体积为 100 μL,ABC 自动进样器进样量固体不超过 100 mg,液体不超过 100 μL。

1.3 实验方法

称取 10—30 mg 样品(电子电气产品部件,包括塑料、橡胶、油墨、纸板等)(精确至 0.1 mg)于样品舟中,放入自动进样器。如果样品比较大,应将其粉碎,或尽可能小的剪裁,目的是增大与氧气接触表面积,促使完全燃烧。设定 AQF 及离子色谱条件,直接检测样品中氟、氯、溴、碘、硫的含量,进样燃烧前需至少空烧石英舟 2 次。

2 结果和讨论

2.1 淋洗液的选择及流速的优化

IonPacAS22 阴离子分离柱用 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 作淋洗液,用于无机阴离子的等浓度淋洗,快速分离;F⁻ 的保留时间远离水负峰,可以更好地定性定量;经过淋洗液的优化选择,选定 4.5 mmol·L⁻¹碳酸钠与 1.4 mmol·L⁻¹碳酸氢钠混合溶液作为淋洗液。

流速是流路的重要参数,流速的大小也能影响分析的效果。流速的正常使用范围为 0.9—1.5 mL·min⁻¹。流速太小使分离速度和分析过程减慢;而流速过大使流路压力大产生渗漏。综合考虑,选择流速为 1.2 mL·min⁻¹。

2.2 内标物的选择

草酸(C₂O₄²⁻) 在样品中一般不存在,并且在本方法的仪器条件下,能够与样品中的卤素和硫完全分离,出峰时间为

2011 年 2 月 14 日收稿。

* 通讯联系人, Tel: (021) 38620896; E-mail: weibiwen@sheqi.gov.cn

16.090 min,故选用草酸($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)作为内标物.本方法选择内标物加入量为 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可以满足大多数样品的定量分析.

2.3 吸收液浓度和体积的选择

样品燃烧裂解后,硫转化为硫的氧化物,卤素转化为卤化氢以及卤素单质,这些转化物均易溶于碱性溶液,同时为了使样品溶液的基质和标准溶液保持一致,确保定量的准确性,最终选择含 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸的淋洗液作为吸收液.

对于测定高浓度样品($>1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),选择20 mL吸收管,20 mL吸收液,确保吸收完全.对于低浓度样品($\leq 1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),可选择10 mL吸收管,5 mL或10 mL吸收液.

2.4 AQF 氧气和氦气流速的选择

氦气流量参照仪器公司推荐,选择 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.氧气流速过低,氧气不充分,物质便不能被充分氧化,回收率低.当流速大于等于 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 后,各元素回收率趋于平稳.综合节约成本和仪器耗损等因素,选择氧气流速为 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.5 燃烧分析程序的优化

对于不同的样品,其性质和进样体积决定燃烧程序,最佳的燃烧程序是使得样品能够完全燃烧.本实验针对不同的样品,设计的燃烧程序见表1.

表 1 AQF 燃烧分析程序

样品类型	位置 1 /mm	时间 /s	位置 2 /mm	时间 /s	位置 3 /mm	时间 /s	最终位置时间 /s	冷却时间 /s	瓷舟速度 /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
液体	100	110	115	110	130	120	120	60	10
金属及电子元器件	130	120	140	100	150	60	150	60	10
聚合物	140	120	150	120	160	120	120	60	10

2.6 裂解管温度的优化

裂解管温度分为入口温度和出口温度.裂解管温度直接影响样品是否能够燃烧完全.考虑到裂解管的最高使用温度是 1100°C ,比较了燃烧温度 800°C — 900°C 、 900°C — 1000°C 和 1000°C — 1100°C 下样品的回收率,发现对于大部分的电子电气产品部件,在这3种条件下均能完全燃烧,且回收率较好,然而较高的温度会损耗仪器,缩短使用寿命.因此,在确保样品完全燃烧的基础上,选择较低的温度为宜.最终选择燃烧温度 800°C — 900°C .

2.7 方法定量下限和线性范围

逐级稀释氟、氯、溴、碘、硫酸根标准储备液,同时加入一定量的草酸内标物,用淋洗液配制成 0.1 、 0.5 、 1.0 、 5.0 、 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准工作溶液,其中,内标物浓度为 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,按照试验部分提供的仪器工作条件,绘制工作曲线,线性回归方程,相关系数和线性范围如表2所示.数据显示本方法线性范围宽、灵敏度高.

表 2 被测元素的线性回归方程、相关系数、定量下限和线性范围

元素	线性回归方程	相关系数	定量下限/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
F^-	$y = 106.81x - 2.93$	0.9997	0.004	0.02—50
Cl^-	$y = 79.89x - 10.84$	0.9996	0.002	0.02—50
Br^-	$y = 31.26x - 2.77$	0.9998	0.010	0.02—50
I^-	$y = 17.57x - 0.69$	0.9999	0.050	0.05—50
SO_4^{2-}	$y = 51.91x - 3.15$	0.9997	0.004	0.02—50

2.8 实际样品分析和回收率及精密度实验

为了确定方法的准确性,对实际样品进行分析,同时进行加标回收(表3)和精密度试验.连续测量7次,测试结果的相对标准偏差为 1.28% — 8.17% .加标回收率在 80.1% — 100.7% .

表 3 加标回收率

样品名称	元素	样品测定结果 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定结果 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率 /%
黑色 ABS 塑粒	F^-	2.23	2.00	4.22	99.5
	Cl^-	0.0853	0.100	0.186	100.7
	Br^-	—	1.00	0.957	95.7
	I^-	—	1.00	0.801	80.1
	SO_4^{2-}	0.244	0.200	0.415	85.5

2.9 与氧弹法处理样品的比较

分别用氧弹法和AQF法处理样品,结果表明,两种方法测得的结果无显著性差异,但氧弹法前处理过程复杂,需要人工操作,清洗困难,易残留,检测流程较长.而AQF-ICS联用可实现全自动操作,将样品从AQF进样器加入后可在18 min内完成一次测定,节约试剂消耗,减少人工操作带来的误差,大大提高检测效率.