



基于高温裂解-离子色谱的氯化石蜡氯含量测定方法

陈麟杰¹, 魏凯佳¹, 戴宏翔², 李楠¹, 陈海相¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 杭州市质量技术监督检测院, 杭州 310019)

摘要: 为了建立高温裂解-离子色谱测定氯化石蜡中氯含量的方法, 将氯化石蜡样品在 120 mL/min 氧气流速条件下经 950 °C 高温裂解成氯化氢气体, 经氢氧化钠溶液吸收定容后, 采用离子色谱仪测定氯离子浓度, 然后计算出样品中氯含量。结果表明: 在 0.5~20.0 mg/L 浓度范围内, 氯离子浓度与峰面积线性关系良好, 相关系数为 0.9998; 该方法的检测限为 25.2 μg/L, 加标回收率在 91.32%~104.60% 之间。该方法操作简单、快捷、重复性好、准确性高, 适用于氯化石蜡样品的氯含量测定。

关键词: 氯; 氯化石蜡; 高温裂解; 离子色谱法; 相对标准偏差; 回收率

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)01-0070-06

Determination of chlorine content in chlorinated paraffin based on high temperature pyrolysis-ion chromatography

CHEN Linjie¹, WEI Kaijia¹, DAI Hongxiang², LI Nan¹, CHEN Haixiang¹

(1. Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: In order to establish a method for determination of the chlorine content in chlorinated paraffin based on high temperature pyrolysis-ion chromatography, the chlorinated paraffin samples were pyrolyzed into hydrogen chloride gas at 950 °C at the oxygen flow rate of 120 mL/min. After absorption by sodium hydroxide solution and achievement of the constant volume, the ion chromatography was used to determine chloride ion concentration and then chlorine content in the samples was calculated. The results indicate that the linear relationship between chloride concentration and peak area was good within the range of 0.5~20.0 mg/L and the correlation coefficient was 0.9998. The limit of detection (LOD) for the method was 25.2 μg/L, and the standard recovery rate was in the range of 91.32%~104.60%. The method is simple and rapid to operate, with good repeatability and high accuracy, which is applicable to the determination of chlorine content in chlorinated paraffin samples.

Key words: chlorine; chlorinated paraffin; high temperature pyrolysis; ion chromatography; relative standard deviation; recovery rate

收稿日期: 2020-07-18 网络出版日期: 2020-10-09

基金项目: 浙江省质监系统科研项目(20180348); 国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 陈麟杰(1996-), 男, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要从事高分子材料测试方面的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: chx@zstu.edu.cn

0 引言

氯化石蜡 (Chlorinated paraffins, CPs) 是指 $C_{10} \sim C_{30}$ 正构烷烃的氯代衍生物, 分子式为 $C_n H_{2n-m+2} Cl_m$, 作为阻燃剂、增塑剂被广泛应用^[1]。根据氯含量的不同, 氯化石蜡产品主要有 CP-42 (含氯 42%)、CP-52 (含氯 52%) 和 CP-70 (含氯 70%) 等^[2]。氯含量是氯化石蜡最重要的技术指标, 对其特性有着决定性的作用, 如 CP-42 是粘稠状液体, 主要用作增塑剂, 而 CP-70 呈固体粉末状, 多用作阻燃剂^[3]。氯含量低的氯化石蜡更容易被微生物分解, 而氯含量高的氯化石蜡的分解速率显著降低^[4]。氯化石蜡的氯化程度越高, 在生物体内的半衰期越长, 同时氯含量低的氯化石蜡更易生物富集^[5]。在国际标准 ISO 12010—2012 测定水质中短链氯化石蜡中, 氯化石蜡的氯含量也是一项重要的参考数据。因此, 开发与改进氯化石蜡氯含量的测定方法具有重要意义。

标准《氯化石蜡氯含量的测定》(HG/T 3017—1988) 采用汞量法, 这种方法使用的硝酸汞为剧毒药品, 且该方法滴定终点不易判断, 所产生的废酸、汞还需专门处理。除汞量法外, 目前文献报道的氯化石蜡氯含量分析方法还有比浊法^[6]、火焰原子吸收法^[7]、微库仑法^[8]和氧瓶燃烧-离子色谱法^[9]等。比浊法因固体状的碱金属与样品分解出的氯化氢气体不能完全反应, 使得准确性降低。火焰原子吸收法也有氯化氢吸收不完全的问题。微库仑法不能将氯离子与其它卤素离子区分开来。氧瓶燃烧-离子色谱法存在玻璃瓶爆裂的危险, 且吸收氯化氢气体时间长, 燃烧瓶清洗困难, 容易产生残留, 不适用于大批量样品的分析。高温裂解-离子色谱法简单高效、准确度高, 已被报道可用于石墨、塑料、煤炭和环境污染物等样品中的卤素分析^[10-13]。

本文通过高温裂解将氯化石蜡的氯转化为氯化氢, 经吸收液吸收后用离子色谱法测定氯离子的浓度, 最后计算出氯化石蜡的氯含量。通过结合高温裂解和离子色谱的明显优势, 以期对氯化石蜡中氯含量的检测提供一种更安全、准确且高效的科学方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠 (NaOH, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 1-氯十一烷标样 (上海安谱实验科技股份有限公司); 阴离子 (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^-) 标

准溶液 (国家标准物质研究中心); 氯化石蜡 CP-42、CP-70 (杭州富阳精诚化工有限公司); 高纯氧气 ($>99.999\%$); 一级水 (电阻率为 $18.2 M\Omega \cdot cm$); 待测未知氯含量氯化石蜡样品 No.1、No.2 (盐城双鸿化工科技有限公司)。

NaOH 吸收液: 分别称取 0.80、1.20、1.60、2.00、2.40 g NaOH 固体, 溶于一级水中, 随后定容至 1 L 容量瓶中, 配制浓度分别为 20、30、40、50、60 mmol/L 的 NaOH 吸收液。

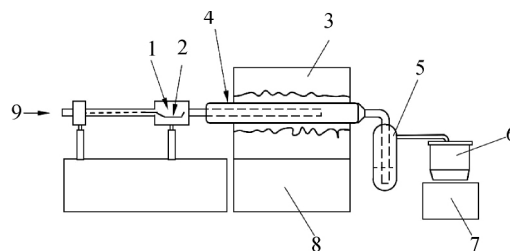
ICS-5000+ 型离子色谱仪 (美国 DIONEX 公司, 配备在线淋洗液发生器); LTX UNQUIE 高温裂解仪 (捷克 LABTECH 公司); ES1035B 电子分析天平 (上海析平科学仪器有限公司); Milli-Q 纯水器 (美国 Millipore 公司)。

1.2 离子色谱条件

Ion Pac AS11-HC 分离柱 (250 mm × 4.0 mm, i. d.); AG11-HC 保护柱 (50 mm × 4.0 mm, i. d.); ADRS[®] 600 4 mm 型抑制器; 淋洗液 30 mmol/L KOH; 淋洗液流速为 1.0 mL/min, 抑制电流为 30 mA, 进样体积为 25 μ L, 柱温为 30 $^{\circ}C$ 。

1.3 高温裂解方法

于石英舟中称取一定量的样品 (精确至 0.01 mg), 置于裂解仪的自动进样器上, 按照仪器控制程序自动将石英舟推入裂解管中, 待样品在富氧高温的条件下充分裂解 3 min, 产生的裂解气体以 30 mmol/L 的 NaOH 吸收液吸收, 并在 1.2 所述色谱条件下进行测定。裂解过程中高温裂解炉持续通入流速为 120 mL/min 的氧气和流速为 50 mL/min 的氩气, 裂解管温度为 950 $^{\circ}C$ 。图 1 为高温裂解仪的构成图。



1. 进样口; 2. 石英舟; 3. 管式炉; 4. 裂解管; 5. 水蒸气吸收器;
6. 吸收池; 7. 电磁搅拌器; 8. 仪器主体; 9. 进气口

图 1 高温裂解仪的构成示意

1.4 氧瓶燃烧方法

准确称取一定量的样品 (精确至 0.01 mg), 用无灰滤纸包好, 置于氧气燃烧瓶的铂丝上, 在充有氧气、盛有 20 mL 吸收液的瓶内燃烧后, 振荡 30 min 使其充分吸收, 经 0.45 μ m 滤膜过滤, 于 1.2 色谱条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

分别采用 0.5、1.0、1.5 mL/min 的流速对氯阴离子等标准样品进行离子色谱分析试验,结果见图 2。从图 2 中可以看出,当流速为 0.5 mL/min 时,色谱柱柱压为 5585 kPa,氯离子保留时间较长;流速为 1.0 mL/min 时,色谱柱柱压为 10687 kPa,氯离子保留时间较短;流速为 1.5 mL/min 时,氯离子出峰更快,但色谱柱柱压上升至 15513 kPa,已接近色谱柱的使用压力极限,长期使用不利于仪器使用寿命。综合考虑,选择流速为 1.0 mL/min,既保证了 Cl^- 与 Br^- 的有效分离,又避免了微库仑法^[8]只能测定总卤素,无法区分 Cl^- 与 Br^- 的明显缺陷。

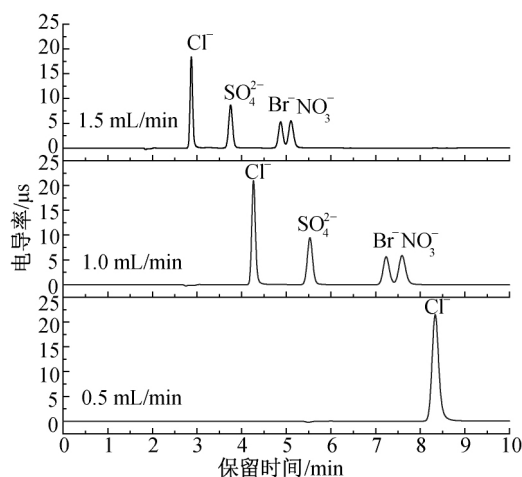


图2 不同流速下标样的离子色谱图

2.2 裂解炉温度的选择

设定裂解炉温度为 800、850、900、950、1000 °C,在氧气流速为 120 mL/min 条件下,分别对 1-氯十一烷,CP-42,CP-70 样品进行测试,结果见图 3。从图 3 中发现,随着温度的升高,样品的氯含量测定值明显上升,超过 950 °C 后测得的氯含量已经达到稳定的最大实际值。考虑到长期的高温运行会影响仪器使用寿命,本文选择 950 °C 作为裂解温度。

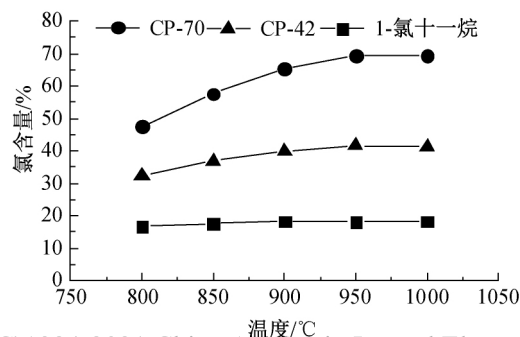


图3 不同裂解温度下氯含量测定值的变化曲线

2.3 吸收液浓度和体积的选择

氯化石蜡经过高温裂解后,氯转化为氯化氢并经 NaOH 溶液吸收,采用离子色谱测定氯离子浓度后计算得到氯化石蜡的氯含量。选取吸收液 NaOH 浓度分别为 20、30、40、50、60 mmol/L,在氧气流速为 120 mL/min,裂解温度为 950 °C 情况下,对高氯含量的 CP-70 样品进行测试,结果见图 4。从图 4 中可以看出,NaOH 的浓度对氯含量的测定无明显影响。本文选取吸收液的浓度为 30 mmol/L,并根据取样量大小选择 10 mL 或 20 mL 吸收液体积以确保氯化氢气体的吸收。

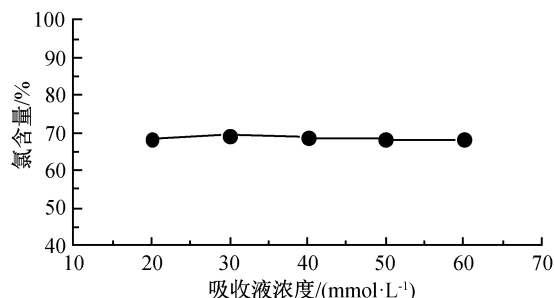


图4 不同吸收液浓度下氯含量测定值的变化曲线

2.4 氧气和氩气流速的选择

氩气流速按照仪器操作要求设置为 50 mL/min。在裂解温度为 950 °C 情况下,设定氧气流速分别为 30、60、90、120、150 mL/min,对 1-氯十一烷,CP-42,CP-70 样品的测试结果见图 5。从图 5 中可以看出,氧气流速大小影响裂解管中氯化石蜡的裂解程度,氧气流速越大,裂解管中的氧气越充足,裂解也就越充分。当氧气流速达到 120 mL/min 及以上时,三种样品的氯含量测定值趋于平稳,故选择氧气流速为 120 mL/min 作为高温裂解的工作流速。

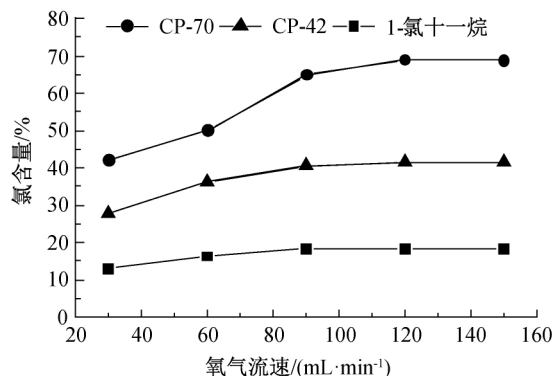


图5 不同氧气流速下氯含量测定值的变化曲线

2.5 标准曲线的绘制

将 1000 mg/L 的 Cl^- 标准溶液逐级稀释并配制成 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L 的标准工作溶液,离子色谱自动进样器定量提取 25 μL 标准

工作溶液,浓度从低到高依次按照离子色谱工作条件进样测定。以峰面积 A 为纵坐标,氯离子浓度 C 为横坐标绘制标准曲线,如图 6 所示,在 $0.5 \sim 20.0 \text{ mg/L}$ 范围内,氯离子浓度与峰面积呈线性,线性回归方程为: $A = 0.27937C + 0.00257$,线性相关系数 R 为 0.9998 。

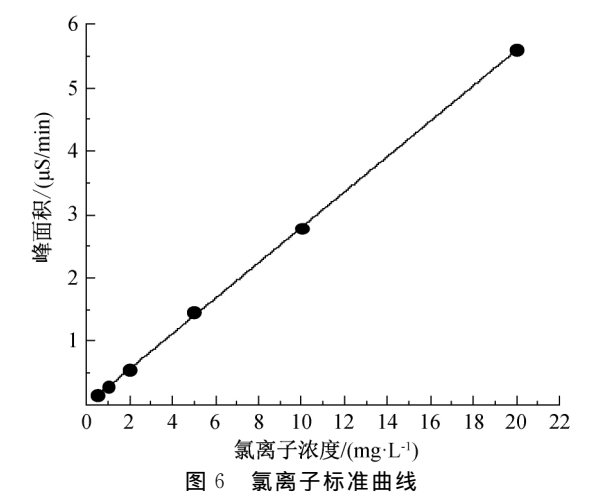


图 6 氯离子标准曲线

2.6 方法的检出限

影响空白值的因素有实验过程中水的电导率、试剂的纯度、器皿的洁净程度、分析人员的操作水平和经验及环境条件等。在严格的操作条件下,分析方法的空白值通常在很小的范围内会有波动。按照测试方法对未添加样品的石英舟进行空白实验,独立测定 9 个空白,氯离子峰面积及标准偏差见表 1,以 3 倍标准偏差计算方法的检出限为 $25.2 \text{ } \mu\text{g/L}$,表明本方法检出限低,灵敏度高。

表 1 空白试验及标准偏差	
试验序号	峰面积
1	0.1023
2	0.1055
3	0.1032
4	0.0989
5	0.1068
6	0.1053
7	0.1020
8	0.1049
9	0.0973
标准偏差	0.0032

2.7 精密度试验

准确称取一定量 CP-42,CP-70 样品,按 1.3 高温裂解法和 1.2 离子色谱实验条件进行精密度试验,平行测定 5 次,结果见表 2。从表 2 中可以看出,相对标准偏差 RSD 分别为 1.11% 和 0.60% ,即高温裂解-离子色谱法测定氯化石蜡氯含量方法重复性好,精密度高。

表 2 氯化石蜡氯含量精密度试验 ($n=5$)					
样品名称	取样/ mg	测定氯/ mg	氯含 量/%	平均氯含 量/%	RSD / %
CP-42	1.21	0.4976	41.12	41.06	1.11
	1.14	0.4638	40.68		
	1.03	0.4256	41.32		
	0.98	0.3972	40.53		
	1.08	0.4497	41.64		
CP-70	1.03	0.7050	68.45	68.94	0.60
	1.06	0.7327	69.12		
	1.01	0.6923	68.54		
	1.11	0.7690	69.28		
	1.03	0.7138	68.30		

2.8 加标回收率试验

鉴于测试仪器和方法的特殊性,参考文献[12]和[13],针对氯化石蜡高含氯量,采取本底与加标氯值相近的方法。根据高温裂解仪的取样量要求,称取一定量氯化石蜡 CP-42 或 CP-70 本底样品添加 1-氯十一烷标样(氯含量 18.61%),按 1.3 高温裂解法和 1.2 离子色谱实验条件进行加标回收试验,平行测定 5 次,以 2.7 测定的平均氯含量计算样品的本底氯值,氯的加标回收率在 $91.32\% \sim 104.60\%$ (结果见表 3),平均回收率为 $94.31\% \sim 98.64\%$ 。

2.9 与氧瓶燃烧-离子色谱法的比较

氯化石蜡中氯含量测定的标准(原国标)—汞量法是以氧瓶燃烧处理氯化石蜡样品后,用硝酸汞对氯离子进行滴定。由于硝酸汞是受管制的剧毒危化品,该方法已逐渐被淘汰使用。氧瓶燃烧-离子色谱法在氧瓶燃烧的基础上,以离子色谱对氯离子进行定量,无毒、灵敏、准确度更高^[9],并已被普遍使用,但在充氧燃烧过程可能发生玻璃瓶爆裂而危害身体。

试验选取未知氯含量的氯化石蜡样品 No.1、No.2,分别用 1.3 高温裂解法和 1.4 氧瓶燃烧法进行样品处理,采用 1.2 中的离子色谱条件测定,结果比较见表 4。实际样品的离子色谱图见图 7。

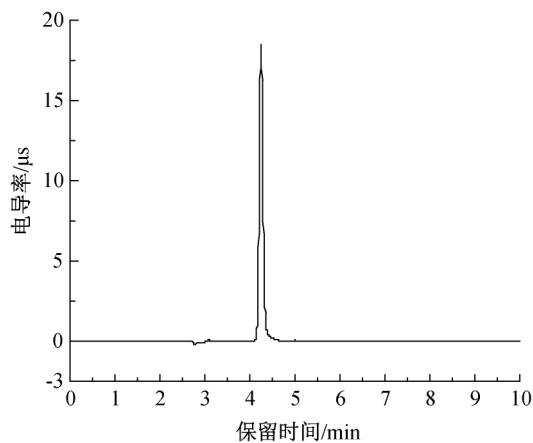
从表 4 中可以看出,氧瓶燃烧-离子色谱法与高温燃烧-离子色谱法测定结果的准确度和精密度都相当。从图 7 可见,氧瓶燃烧法测得的样品有杂峰检出,可能为无灰滤纸引入的污染。此外,在测试过程中,氧瓶燃烧法处理单个样品需要振荡吸收 30 min ,测试结束后的清洗步骤同样费时费力;高温裂解法则自动化程度高,安全可靠,可以连续进样,单个样品总测试时间能够缩短至 15 min 以内,更适用于大批量的样品测定。

表3 氯化石蜡氯含量加标回收率试验($n=5$)

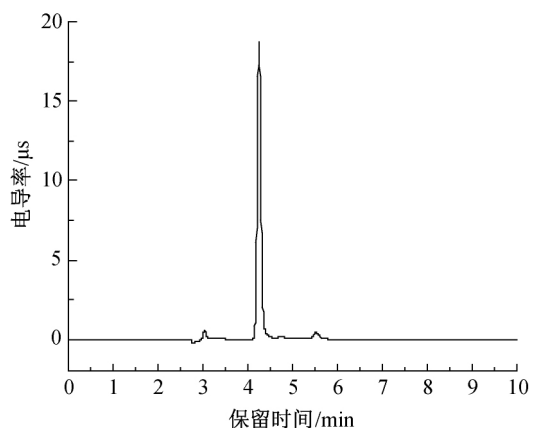
样品名称	本底(氯化石蜡)		加标样(1-氯十一烷)		实测氯/mg	回收氯/mg	回收率/%
	取样/mg	氯/mg	取样/mg	氯/mg			
CP-42	1.14	0.4681	2.69	0.5006	0.9571	0.4890	97.68
	0.92	0.3778	2.21	0.4113	0.7534	0.3756	91.32
	1.01	0.4147	2.42	0.4504	0.8346	0.4199	93.23
	1.24	0.5191	2.83	0.5267	1.0032	0.4841	93.81
	0.98	0.4204	2.46	0.4578	0.8396	0.4372	95.50
CP-70	1.02	0.7032	4.12	0.7667	1.4496	0.7464	97.35
	1.04	0.7170	4.21	0.7835	1.4848	0.7678	98.00
	0.97	0.6687	3.95	0.7351	1.4376	0.7689	104.60
	1.07	0.7377	4.32	0.8040	1.5054	0.7677	95.49
	1.03	0.7101	4.10	0.7630	1.4560	0.7459	97.76

表4 高温裂解法与氧瓶燃烧的对比($n=5$)

样品名称	高温裂解-离子色谱法测定值/%	RSD/%	氧瓶燃烧-离子色谱法测定值/%	RSD/%
No.1	41.52±0.23	1.26	41.60±0.45	2.39
No.2	52.34±0.18	1.02	52.57±0.56	1.77



(a) 高温裂解法



(b) 氧瓶燃烧法

图7 实际样品离子色谱图

3 结 论

本文采用 950 ℃、120 mL/min 富氧条件将氯化石蜡高温裂解出氯化氢气体,以 30 mmol/L NaOH 溶液吸收氯化氢,用离子色谱法分离测定氯离子浓度后计算得到氯化石蜡中氯含量。所建立的测试方法线性范围宽、线性相关系数好、检测限低、加标回收率高。该方法自动化程度较高,降低了人为误差的引入,快捷高效、绿色安全、灵敏度高、重复性好,能较好地满足化工、环境、产品质量等对氯化石蜡中氯含量准确测定的需求。

参考文献:

- [1] 赵斌,王海燕,徐永明,等.短链氯化石蜡研究现状[J].环境与发展,2020,32(1):124-125.
- [2] 吴红忠.新形势下氯化石蜡生产的发展方向[J].氯碱工业,2019,55(10):23-26.
- [3] 刘吉华,陈平,王宏力,等.氯化石蜡中氯含量的测定方法述评[J].河南化工,2007,24(9):46-47.
- [4] 王琰,朱浩霖,李琦路,等.环境中氯化石蜡的研究进展[J].科技导报,2012,30(22):68-72.
- [5] Fisk A T, Wiens S C, Webster G R B, et al. Accumulation and depuration of sediment-sorbed C12- and C16-polychlorinated alkanes by oligochaetes (*Lumbriculus variegatus*) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(10): 2019-2026.
- [6] 刘立行,江松林.比浊法测定氯化石蜡中氯量[J].分析试验室,2005,24(10):37-39.
- [7] 刘立行,江松林.火焰原子吸收光谱法间接测定氯化石蜡中氯[J].冶金分析,2006,26(3):65-66.
- [8] 朱佳丽,李锡东,丁华,等.高温燃烧-微库仑法测定氯化石蜡中氯含量[J].现代测量与实验室管理,2015,23(6):19-20.

- [9] 张凡, 林瑛. 离子色谱法测定氯化石蜡中的总氯量[J]. 广州化学, 2009, 34(1): 42-45.
- [10] 倪力军, 张芳芳, 栾绍嵘. 高温裂解-离子色谱技术技术的研究进展[J]. 色谱, 2018, 36(3): 209-215.
- [11] Nunes T S, Muller C C, Balestrin P, et al. Determination of chlorine and sulfur in high purity flexible graphite using ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) after pyrohydrolysis sample preparation[J]. Analytical Methods, 2015, 7(5): 2129-2134.
- [12] 刘霞, 刘建云, 倪力军, 等. 高温裂解-离子色谱法测定煤中卤素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(1): 39-43.
- [13] 高欢, 卫碧文, 杨荣静, 等. 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[J]. 环境化学, 2011, 30(5): 1051-1052.

(责任编辑:刘国金)