

## 燃烧-离子色谱法测定聚合物中的卤素和硫

### Determination of Halogen and Sulfur in Polymer by Combustion-Ion Chromatography

燃烧-离子色谱法是指，样品经燃烧分解后产生的气体被吸收液吸收后，再用离子色谱测定的方法。该方法主要用于分析聚合物和电子材料等固体样品中的卤素和硫含量。

样品中的卤素和硫在燃烧后变成卤化氢或卤素气体、以及氧化硫。被过氧化氢溶液吸收后，卤素被还原，硫则被氧化，最终以卤化物和硫酸根离子的形态存在于溶液中。固体样品中的金属物质作为氧化物残留在燃烧炉中，有机化合物在燃烧后变为二氧化碳和氮氧化物。因为氮氧化物不易被吸收液吸收，所以不会影响测试结果。而二氧化碳的吸收量也非常微小，因此该方法是一种不大受杂质组分影响的测定方法。

随着电子材料的无卤化要求不断提高，对材料中卤素的测定需求也随之增加，相关的国内外检测标准见表1。除固体样品外，对于食品萃取物等含有大量有机酸的液体样品，由于有机酸与卤素洗脱时间接近，燃烧-离子色谱法正好去除了有机酸的干扰，因此被认为是一种有效的卤素分析方法。最近，该方法在废液和油品分析领域中的应用也在不断增加。

本报告中采用了可对应难燃性样品的气体流通式自动样品燃烧装置（石英管燃烧法）AQF-2100（三菱 Analytic 公司）和离子色谱仪 IC-2010 组成的在线分析系统，对聚合物中的卤素、硫进行分析。

离子色谱的分析条件如表2所示。色谱柱使用了快速分析柱 TSKgel SuperIC-Anion HS（4.6 mm I.D. × 10 cm）。4种卤素、硫酸根离子以及钨酸根离子标准样品的色谱图如图1所示。从图中可以看出，各标准样品均可以获得良好分离。由于碘离子之前的各离子都可以在15分钟之内洗脱，因此可以将测试周期定为15分钟进行样品连续分析。另外，针对难燃性样品会添加氧化钨（VI）作为助燃剂，从而形成的钨酸根离子，也能在17分钟之内洗脱出来。

表2 分析条件

色谱柱:	TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mm I.D. × 10 cm)
保护柱:	TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mm I.D. × 1 cm)
淋洗液:	9.0 mmol/L NaHCO <sub>3</sub> + 1.0 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
流速:	1.0 mL/min
检测器:	电导检测 (抑制模式)
温度:	40 °C
进样量:	100 µL

表1 采用燃烧-离子色谱法的主要官方分析方法（中国、日本）

规格	名称	目标离子种
SN/T 3019.1-2011	电子电气产品中卤素的测定 第1部分: 氧弹燃烧-离子色谱法	Cl、Br
SN/T 3019.2-2013	电子电气产品中卤素的测定 第2部分: 氧仓燃烧离子色谱法	Cl、Br
JIS R1603:2007	精细陶瓷氮化硅细粉末	F、Cl
JIS R1616:2007	精细陶瓷碳化硅细粉末	F、Cl
JIS R9301-3-11:1999	氧化铝粉末—第3部: 化学分析方法—11: 氟的定量	F
JEITA ET-7304A:2010	无卤焊接材料的定义	F、Cl、Br、I
JIS K0127:2013	离子色谱法通则“6.3.5 有机化合物的燃烧预处理”	
JIS K7392:2009	废塑料总溴分析试验方法	Br
JIS Z7302-6:1999	废弃物固体燃料—第6部: 总氯含量试验方法	Cl
JIS Z7302-7:1999	废弃物固体燃料—第7部: 硫含量试验方法	S

通过实验，确认了过氧化氢对样品溶液的影响。在标准样品中添加了不同浓度过氧化氢的色谱图如图 2 所示。从图中可以看出，即使样品中含 900 mg/L 过氧化氢，各离子的色谱峰形也没有明显变化（理论塔板数、不对称系数），因此判断过氧化氢不会对色谱图产生影响（表 3）。

使用本分析系统对市售聚合物（聚苯乙烯、聚碳酸酯）中的杂质进行分析，结果如图 3 和表 4 所示。以 120 mg/L 过氧化氢溶液作为吸收液，为了修正吸收过程中的容积变化，添加（1mg/L）磷酸作为内标物。磷酸根离子在 8 分钟后被洗脱出来，并且与待测离子的色谱峰完全分离。在本次聚合物样品的检测中没有使用助燃剂。

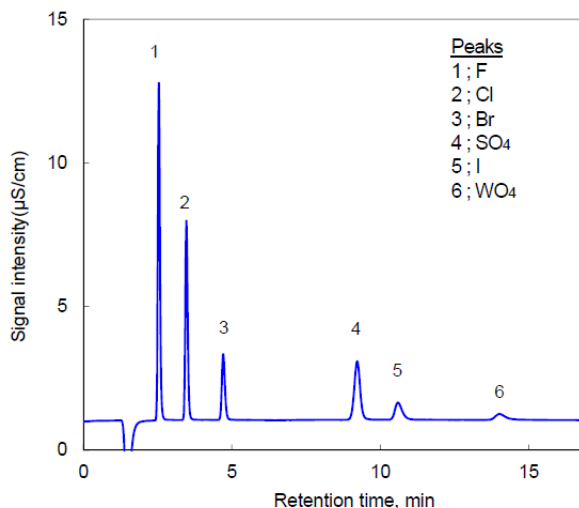


图 1 标准样品的色谱图（各 1.0mg/L）

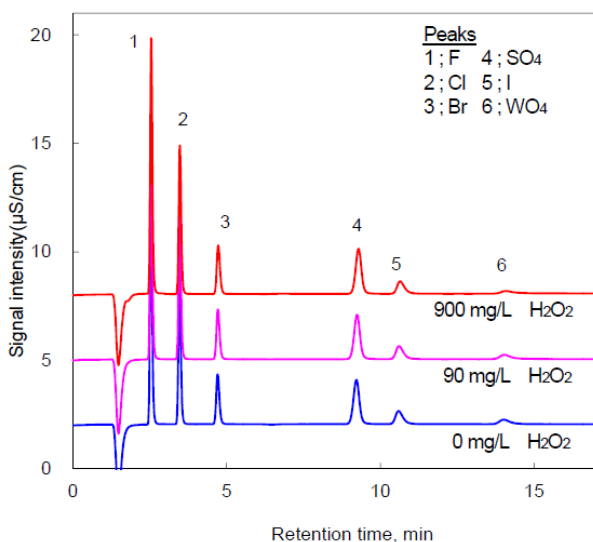


图 2 样品溶液中过氧化氢浓度的影响

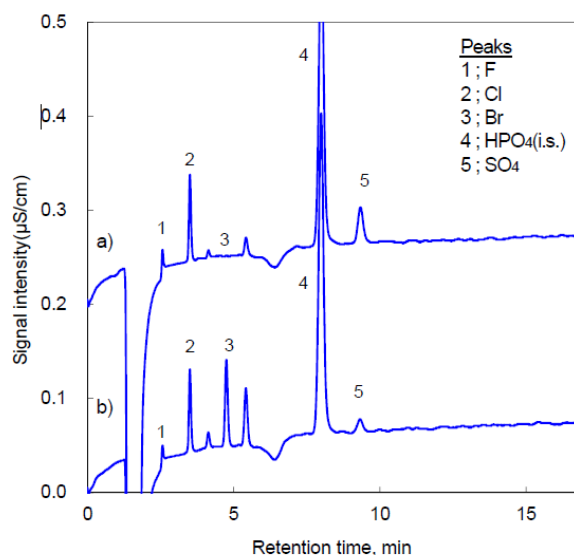


图 3 聚合物燃烧样品的色谱图  
a) 聚苯乙烯 b) 聚碳酸酯

表 3 添加过氧化氢对样品峰形的影响

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度	0 mg/L		900 mg/L	
	TP	As	TP	As
F	6,187	1.25	6,255	1.27
Cl	8,884	1.26	8,789	1.27
Br	9,727	1.34	9,379	1.32
SO <sub>4</sub>	10,725	1.03	11,405	1.02
I	9,081	1.59	9,344	1.65

表 4 聚合物中卤素和硫的测定结果

(µg/g)	F	Cl	Br	S
聚苯乙烯	0.2	4.9	0.1	3.0
聚碳酸酯	0.3	6.4	29	0.3

综上所述，采用燃烧-离子色谱法，可以选择性地测定样品中卤素和硫的含量。