

氯化银比浊光度法测定含氯有机物中的氯含量

陈红梅^{1,2}, 朱春华²

(1. 全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会, 浙江 杭州 311215;

2. 浙江传化股份有限公司, 浙江 杭州 311215)

摘要: 通过氧瓶燃烧法对试样进行前处理, 用氯化银比浊法测定了含氯有机物中的氯离子含量. 优化了测定条件, 选择测定波长在 450 nm, 不加稳定剂, 氯离子浓度在 0.8 ~ 8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时线性良好, 相关系数 $r^2 = 0.99988$, 方法回收率可达 91.1% ~ 118.6%.

关键词: 比浊法; 氯离子; 含氯有机化合物; 光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2010)03-0174-05

卤素作为一类重要的元素在化学工业中起着重要的作用. 商品卤代烃有 15 000 多种, 其优异的性能如阻燃、易溶解、反应活性高等使其在阻燃剂、制冷剂、溶剂、有机化工原料、药物、漂白剂等领域都有广泛的应用. 由于有机卤素化合物在燃烧分解时会释放有害物质, 进而危害人体健康. 近年来随着各国环保法规的相继出台, 对卤素的限制也越来越严格, 尤其是电子电器产品中, 对有机卤素化合物燃烧后产生的卤素的量^[1]、卤化氢气体的量^[2]以及卤化氢溶于水的 pH^[3]进行了严格的限制. 151 个国家和组织达成的《斯德哥尔摩公约》对有机氯农药、六氯苯、多氯联苯、多氯二苯并对二恶英、多氯二苯并呋喃等物质作出了限制. 欧盟限制令 2002/95/EC^[4]对溴类阻燃剂也提出了严格的限制. 目前测试有机化合物中氯元素含量的方法有多种, 一般都需先将有机化合物降解为无机氯^[5-8], 再通过化学滴定、离子色谱等方法进行测定. 化学滴定法由于受检测限的影响其适合于氯含量较高的试样^[2,5]. 离子色谱法虽可通过离子交换柱对不同的卤素进行分离测试, 但由于其仪器设备及配件昂贵, 其普及性较弱, 同时, 色谱柱受外界影响较大, 对于前处理带来的杂质等因素对色谱柱的寿命及测试条件影响较大. 比浊分光光度法在医学、冶金、食品等检测领域应用较为广泛^[9-11], 可有效解决以上问题对测试氯元素带来的困扰, 尤其适用于不挥发的高分子有机氯化物

中氯含量的测试, 可达到较好的测试效果.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450 紫外分光光度计; 燃烧瓶; 硝酸溶液 (1+1); 硝酸银溶液, 0.1 mol/L; 氯化钠标准溶液, 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 乙二醇 (分析纯); 丙酮 (分析纯); 丙三醇 (分析纯); 乙醇 (分析纯); TX-10 (工业品); 氢氧化钠溶液, 1 mol/L; 无灰滤纸.

1.2 测试步骤

将试样 (液体、固体或膏体) 置于 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干, 取 0.01 g 左右于无灰滤纸中, 在事先加入 10 mL 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液的燃烧瓶中燃烧, 待燃烧完全并被吸收液吸收后, 将溶液 pH 值调节至中性, 稀释定容至 500 mL. 若氯含量过高, 可适当减少称样量或增加稀释倍数.

取测试样或标准溶液适量 (约含氯化钠 50 ~ 100 μg) 于 25 mL 容量瓶中, 加入 3 mL 硝酸溶液 (1+1)、2 mL 硝酸银溶液, 用去离子水定容至 25 mL, 室温下放置 30 min, 测试其在 450 nm 时的吸光度. 根据标准曲线读出样品中氯离子的浓度.

1.3 标准曲线制作

取氯化钠标准溶液 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mL, 加入 3 mL 硝酸溶液 (1+1)、2 mL 硝酸银溶液, 用去离子水定容至 25 mL, 室温下放置 30 min,

测试其在 450 nm 时的吸光度. 绘制吸光度 ~ 浓度曲线, 如图 1. 氯化钠浓度在 0.8 ~ 8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 呈现良好的线性, 线性方程为 $y = 0.00104x - 0.0076$, 线性相关系数 $r^2 = 0.99988$.

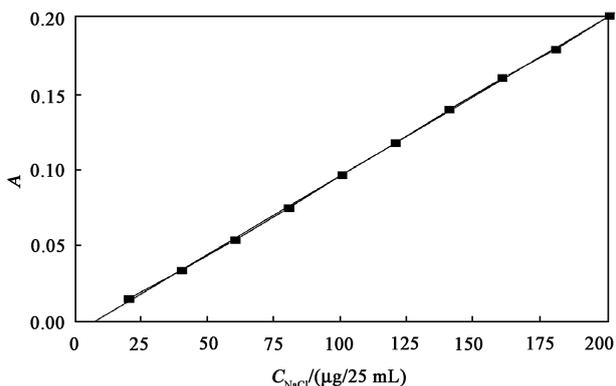


图 1 氯离子标准工作曲线

Fig. 1 Working curve

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的选择

取氯化钠标准溶液 5 mL, 按照 1.2 步骤进行反应后, 在 300 ~ 600 nm 范围内进行扫描, 如图 2. 根据图 2 显示, 在 400 ~ 500 nm 范围内, 氯化银胶体溶液的吸光度比较稳定, 吸光度的大小适中. 根据其扫描曲线做不同波长下的标准曲线, 其相关系数 r^2 尽可达 0.993 以上, 证明吸光度随波长的减小成线性

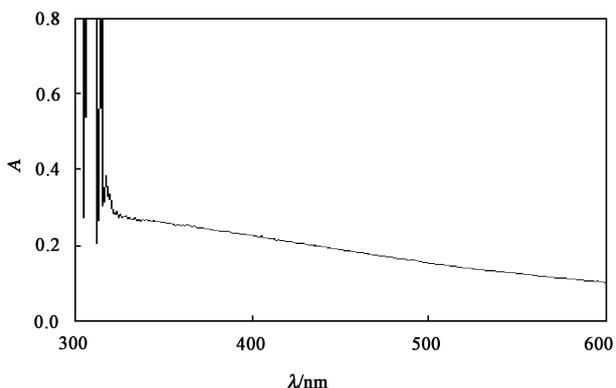


图 2 氯化银溶液紫外光谱图

Fig. 2 UV spectrum of AgCl solution

增加, 其中在 450 nm 左右时线性更好; 小于 400 nm 时, 吸光度较大且不稳定; 大于 500 nm 时, 吸光度显著减小, 因而选择 450 nm 作为测定波长.

2.2 硝酸银用量的影响

根据步骤 1.2, 取 5 mL 氯化钠标准溶液, 不同

体积的硝酸银溶液, 分别做空白, 放置 30 min 后测试其吸光度. 结果表明, 硝酸银用量太少会导致反应不完全. 根据结果, 改变硝酸银的用量, 测定体系的吸光度变化很小, 用量为 2 ~ 4 mL 时几乎稳定不变. 增加或减少用量时, 吸光度略有减小, 选择硝酸银用量为 2 mL 为宜.

2.3 硝酸用量的影响

碳酸根、碳酸氢根、亚硫酸根、氟离子等弱酸性阴离子可以与银离子反应生成沉淀而对结果造成干扰, 为了消除其他可以与银离子生成胶体而有浊度的阴离子的影响, 需要对体系先进行酸化, 再加入硝酸银溶液. 按照试验步骤 1.2 加入不同体积的硝酸, 分别做空白试验, 测定体系吸光度. 结果显示, 硝酸用量在 2 ~ 3 mL 时, 结果比较稳定, 为保证酸化充分, 选择硝酸用量为 3 mL.

2.4 胶体稳定剂的选择

据文献介绍, 有些物质(高分子等)对氯化银胶体具有稳定作用, 可作为胶体稳定剂而延长胶体稳定的时间. 试验选择了不同的胶体稳定剂(乙醇、丙酮、丙三醇、乙二醇、TX-10)进行试验(氯化钠标准溶液 5 mL, 其他同步步骤 1.2, 分别做试剂空白), 结果如表 1.

表 1 不同稳定剂相同用量时的结果

Table 1 Effect of different stabilizers of same amount on absorbance

稳定剂	吸光度/ $A_{450 \text{ nm}}$	稳定剂	吸光度/ $A_{450 \text{ nm}}$
乙二醇	0.092	丙三醇	0.099
丙酮	0.078	TX-10	0.103
乙醇	0.076	无稳定剂	0.093

由表 1 可以看出丙酮和乙醇对体系的浊度有降低的效应, 这可能是由于该类物质的加入有利于氯化银的溶解性增大引起的. 而乙二醇的加入对结果的影响不大, 丙三醇和 TX-10 对体系有增浊效应. 对有增浊效应的稳定剂进行用量和时间的考察: 随着其用量的增加, 吸光度有增大趋势, 增浊效应显著. 随着反应时间的增加, 其变化率虽减小, 但一直呈现递增趋势, 其相对稳定所需的时间较长, 而不加稳定剂时, 在一段时间内, 吸光度是稳定不变的.

稳定剂的加入对体系的影响较大, 胶体在不同稳定剂存在时呈现出不同的吸光度变化, 在不加稳定剂时其稳定性反而更好. 如图 3 所示, 其吸光度与

不加稳定剂时基本相同, 尽管加入稳定剂有增浊效应, 但是其吸光度随着时间的增加有不断增加的趋势, 80 min 后又开始减小, 比不加稳定剂时可明显延长其吸光度降低的时间. 但是其不稳定性给结果也会带来较大的误差, 而不加稳定剂时, 其吸光度在 20 ~ 40 min 时是稳定不变的, 经过筛选, 选择不加稳定剂进行试验.

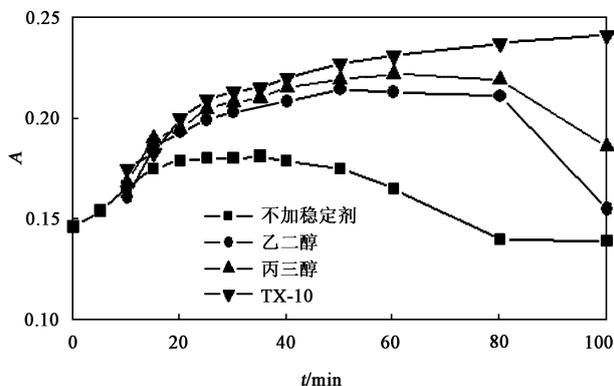


图 3 不同稳定剂不同时间对结果的影响

Fig. 3 Effect of different stabilizers at different times on absorbance

2.5 反应时间的影响

取 9 mL 氯化钠标准溶液, 按照试验步骤 1.2, 反应不同时间后测试其吸光度, 同时做试剂空白, 结果如表 2.

表 2 反应时间对结果的影响

Table 2 Effect of reaction time on absorbance

时间/min	吸光度/ $A_{450\text{ nm}}$	时间/min	吸光度/ $A_{450\text{ nm}}$
0	0.147	40	0.180
5	0.155	50	0.176
10	0.167	60	0.166
15	0.176	80	0.141
20	0.180	100	0.140
25	0.181	120	0.140
30	0.181	140	0.136

由试验结果显示, 反应初期, 随着反应时间的延长, 吸光度增加. 反应时间在 20 ~ 40 min 时吸光度稳定不变, 随着时间的继续增加, 吸光度呈现明显下降趋势, 因此试验选择反应时间为 30 min.

2.6 温度对结果的影响

按照以上优化的试验条件在不同温度下反应一

定时间(30 min)后, 测试其吸光度, 结果如表 3.

表 3 温度对结果的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on absorbance

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	吸光度/ $A_{450\text{ nm}}$
常温(26)	0.102
35	0.107
40	0.109
50	0.114
60	0.108

由表 3 结果看出, 在 35 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 时结果呈现先增后减的变化, 50 $^{\circ}\text{C}$ 时反应的吸光度达到最大. 但是 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min 后, 放置不同时间, 吸光度逐渐减小, 短时间内吸光度呈现较不稳定状态, 吸光度随着时间的增加有明显的下降趋势, 不利于检测的进行, 结果如表 4.

表 4 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min 后常温放置时间对结果的影响

Table 4 Effect of lay aside time after reaction at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min

放置时间/min	吸光度/ $A_{450\text{ nm}}$
0	0.112
5	0.108
10	0.105
20	0.101
30	0.096

综合以上结果, 温度的升高使反应灵敏度略有提高, 但是温度对氯化银的浊度影响较大, 这是由于氯化银随着温度的升高其溶解度会发生变化, 溶解度的增大, 使得反应体系的浊度减小, 导致结果对温度比较敏感, 其结果仅在较短时间内保持基本不变, 这点不利于测试的进行. 通过与常温下反应结果的对比, 常温下结果可保持较长时间的稳定, 而且其响应值也基本相当, 因而试验选择在常温下进行.

2.7 样品测试、精密度及加标回收率

选择不同水平的样品(取测试样品溶液适量)进行精密度和准确度的考察. 按照试验步骤 1.2 对某含氯阻燃剂试样进行重复, 对方法的精密度进行考察, 结果如表 5.

对不同水平的样品进行不同水平的加标回收试验, 结果如表 6.

表5 精密度试验
Table 5 Precision of test

样品序号	测定值 $\mu\text{g}/25\text{mL}$			平均值	相对标准偏差/%
	1	2	3		
1 [#]	27.126	26.927	25.690	26.786	2.98
	26.103	26.913	27.954		
2 [#]	70.999	73.322	70.289	71.287	1.60
	71.185	72.664	72.251		
3 [#]	190.233	194.983	190.275	193.487	1.57
	195.168	197.855	192.409		

表6 样品加标回收率
Table 6 Accuracy of test

样品	本底值 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	氯化钠加入量 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	测定值 $\mu\text{g}/25\text{mL}$	回收率/%
1 [#]	73.524	40.304	113.644	99.5
		80.608	148.180	92.6
		100.760	165.359	91.1
2 [#]	97.132	80.608	171.190	91.9
		100.760	191.626	93.8
		120.912	211.337	94.5
3 [#]	27.461	10.076	37.502	99.7
		20.152	47.776	100.8
		30.228	63.320	118.6

结果证明,不同水平的试样 RSD 在 1.6% ~ 3.0% 之间,其平均回收率在 91.1% ~ 118.6% 之间,方法具有较高的精密度和准确度.

2.8 检出限

对空白试验进行重复测试 20 次,计算其相对标准偏差 $\sigma = 1.93\%$,该方法检出限 ($3\sigma/k$) 可达 0.28 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

3 结语

通过氧瓶燃烧法对有机化合物进行前处理,氯化银比浊分光光度法测定有机氯化物中的氯元素具有较好的线性和灵敏度,精密度高,尤其对于测定微量氯离子可得较好的结果.方法切实可行.

参考文献:

[1] PREN 14582; 2002. Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods[S].
[2] EN 50267 - 2 - 1; 1999. Common test methods for cables under fire conditions. - Tests on gases evolved during combustion of materials from cables - Part 2 - 1

Procedure - Determination of the amount of halogen acid gas[S].

[3] EN 50267 - 2 - 2; 1999. Common test methods for cables under fire conditions - Test on gas evolved during combustion of materials from cables - Part 2 - 2; Procedures - Determination of degree of acidity of gases for materials by measuring pH and conductivity[S].
[4] Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment[S].
[5] ASTM E 442 - 91. Test method for chlorine, bromine, or iodine in organic compounds by oxygen flask combustion (Withdrawn 1997, 采用氧瓶燃烧法测试有机化合物中的氯、溴、碘的标准测试方法)[S].
[6] ASTM E 443 - 91. Test method for sulphur in organic compounds by oxygen flask combustion (Withdrawn 1997, 采用氧瓶燃烧法测试有机化合物中硫的标准测试方法)[S].
[7] ASTM D 808 - 05. Standard test method for chlorine in new and used petroleum products (Bomb Method, 新旧石油产品中氯的标准测试方法(氧弹法))[S].

- [8] EPA 5050:1994. Bomb preparation method for solid waste(固体废弃物的氧弹燃烧法)[S].
- [9] 李鹏飞,李崎,顾国贤. 比浊法测定啤酒中的氯离子[J]. 食品工业科技,2008,10:259-260,263.
- [10] 刘学贵,李云,刘长风. 氯化银比浊法测定镍基高温合金热腐蚀产物中微量氯冶金分析[J]. 冶金分析,2006,26(3):94-95.
- [11] 李坚,陈世泰. 氯化银比浊法测定水泥中微量氯离子的方法改进[J]. 化工质量,2003,5:42-43.

Determination of Chlorine Content in Organic Compounds by Turbidimetric Method

CHEN Hong - mei^{1,2}, ZHU Chun - hua²

(1. Subcommittee 1 on Textile Auxiliaries of Technical Committee 134 on Dyestuff of Standardization Administration of China, Hangzhou 311215, China;

2. Zhejiang Transfer Co Ltd, Hangzhou 311215, China)

Abstract: The chlorine content in the sample, which was pretreated by the oxygen bottle combustion method, was determined by the turbidimetric method on an UV spectrophotometer. 450 nm was selected as the primary wavelength. The method showed a good linearity and repetition in the range of 0.8 ~ 8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ with a correlation coefficient of 0.999 88. The recovery was 91.1% ~ 118.6%. The method is usable to determine the chlorine content in organic compounds.

Key words: turbidimetry; chlorine content; organic compounds; spectrophometry

Classifying number: O657.32

