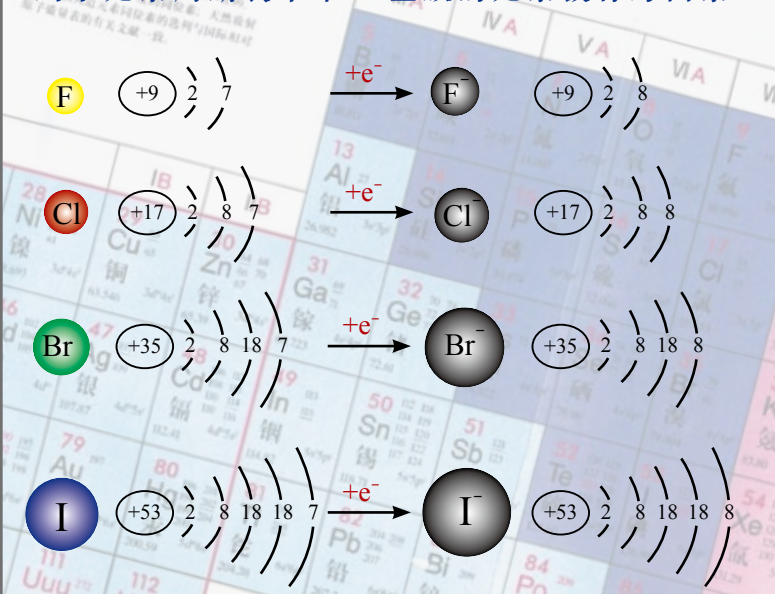


戴安提供——无卤化检测 离子色谱法专用方案

列于元素周期表中第VII主族的元素被称为卤素



一流技术 简单操作 准确结果



无卤检测专用分析仪
及专用分析柱



戴安中国有限公司

为什么要进行无卤化检测？

元素周期表的第VII主族的元素通常被成为“卤素”，卤素包括：氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）、碘（I）、砹（At）。由于砹元素具有放射性，所以极少存在于生产的制品中。由于卤化物在经过高温后会分解产生卤素原子，卤素原子都是强还原剂可以捕获·OH和·O等燃烧反应的核心游离基，同时卤化物在燃烧时还会分解出密度较大的卤化气体而产生覆盖作用，从而隔绝或稀释空气，最终达到阻燃灭火的目的，因此卤素及卤素化合物常被用作阻燃添加剂大量地使用在化学制品中，被制作成有阻燃功能的电子、电器外壳、建筑涂料和涂层材料、纺织品、玩具等等，氟化合物还被作为制冷剂大量使用。

要看到这些卤素的过量使用已经对人类的生活带来了危害，这些含有阻燃剂的固体废弃物在丢弃或焚烧销毁的过程中，氯化阻燃剂释放出的氯气对人体有强烈毒性，直接影响人的呼吸系统；电子、电器产品、纺织品、建材等废弃物在焚烧后其中的溴化阻燃剂会形成二恶英类物质，具有高致毒性、高迁徙性和对环境及人类的持久性污染，而由氟化合物制成的制冷物质，在散发到环境中并聚集后会严重影响臭氧层的存在从而对人类生存的环境带来极大的危害，因此全世界目前非常关注卤素及化合物的限制和控制使用，并因此颁布了各种限制的标准。

戴安离子色谱检测卤素的特点

世界上第一台商品化的离子色谱是由美国戴安公司于1975年引入市场的，30多年来，戴安公司在离子色谱技术上一直保持着世界领先的地位并不断推出新的技术。离子色谱是液体样品中阴离子分析检测的首选方法并具有非常突出的优势：可以一次进样同时分析多种组分；可以检测痕量的离子，浓度甚至低到ppt级。

在卤素的分析方面，离子色谱方法简单，准确，一次进样即可同时完成F, Cl, Br, I的检测，是目前无卤检测必备的手段，也是欧盟草案prEN14582“强烈建议使用”的检测方法（prEN14582文本中9.3.3节）。

戴安公司为无卤检测专门推出了“无卤检测分析仪”以及AS22卤素专用分析柱，专门用来检测塑料制品中的卤素。该柱可以在13分钟之内将F, Cl, Br和I四种常见卤素，及样品中可能存在的NO₃、SO₄、PO₄和CO₃完全分离，高浓度的NO₃不会对Br产生干扰，峰型好，无拖尾，在确保了分离效果的同时，大大提高了实验室效率。

为什么选择戴安

无卤化检测的完整解决方案

由于卤素及其化合物经常被作为添加剂，在色谱检测前要经过样品的前处理，通常将样品的气体收集到吸收液中，然后对吸收液进行卤素的检测完整的工作流程应该是：

含卤素固体样品的前处理

在欧洲标准（草案）pEN14582中推荐了氧弹法，它的原理是将固体（或液体）放入氧弹中，通入氧气，点燃样品，收集燃烧气体然后进行离子色谱分析。



1. 量热弹准备及吸收液准备
（吸收液一般为离子色谱所用流动相）



2. 准确称取样品

其他方式 另外有其他的方法可以选择

卤素的离子色谱分析：

戴安公司提供的无卤检测专用分析柱（AS22阴离子分析柱）相配合调整量程即可在13分钟内完成对F, Cl, Br, I的分析，样品中可能存在的高浓度的硝酸根、碳酸根和磷酸根均不会对卤素测试产生干扰，峰型好，无拖尾，峰宽均在0.8分钟之内。

小贴士

怎样挑选离子色谱仪

进行无卤检测要选择一款合适的离子色谱仪，可以从下面几个方面考虑：

1、接口和传输速度：要考虑仪器是USB接口还是RS232接口，对于离子色谱而言，RS232接口的传输速度慢，使得很多数据来不及采集，选用USB接口是非常必要的。

2、泵的流速范围：泵的流速范围越宽，使用寿命越长，戴安的离子色谱都具有很宽的泵流速范围。

3、检测器的范围和输出方式：是否为数字输出方式是评价检测器的最基本依据，检测器的量程范围是评价检测器的重要指标之一，宽的量程范围是进行复杂样品操作的前提。

4、是否拥有健全的抑制器：抑制器是确保分离在低背景、高信噪比的条件下进行的技术，连续自动再生微膜抑制器是

戴安第七代产品，也是目前最先进的抑制器技术，具有高性能，低背景电导，低噪声和稳定的基线；无需使用任何蠕动泵循环硫酸再生液，目前在很多标准中都明确使用微膜抑制器。

5、离子色谱柱：色谱柱技术是色谱分离技术的最核心部分，只有戴安公司既生产离子色谱又生产色谱柱，戴安公司为无卤检测专门提供AS22分析柱，该柱可以在最短的时间内达到很好的分离效果，具有检测灵敏度高、重复性好、数据准确度高、峰型好和不受其他高浓度组分影响的特点。

6、仪器的普及性和数据的可比性：作为重要的检测数据要具有国家或行业的可比性，戴安公司全球和中国80%的离子色谱占有率正是这个可比性的有力保障。为适应国际法规和中国规定的无卤检测更需要拥有标准一致的检测手段—戴安公司的离子色谱。

离子色谱条件

色谱柱： AS22卤素专用

流速： 1.5 ml/min

进样体积： 25 μL

检测器： 抑制型电导检测

卤素分析专用淋洗液组成：

4.8 mmol 碳酸

+1.0 mmol 碳酸



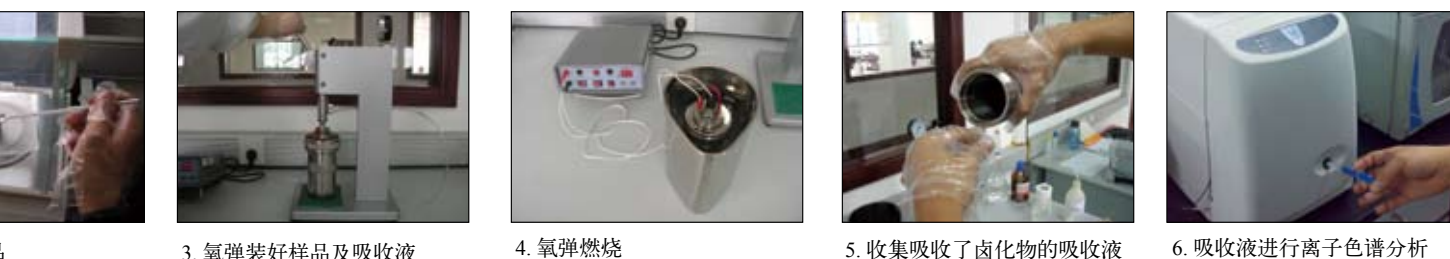
？因为戴安为您提供的是一整套无卤检测解决方案！

剂添加到固体的制品中，因此法是将固体的样品燃烧后产生行离子色谱分析，所以进行卤



废弃物中卤素样品前处理的方法推本）样品燃烧后或同时用吸收液吸

pfEN14582中推荐的氧弹方式 适合于卤素或硫含量超过0.025 g/kg的样品，可用于含水的废弃物或焚烧困难的废弃物。选择容积不少于200 ml且有清洗装置的一款氧弹（量热弹），按照下面的方式操作：



用，比如高温燃烧的管式炉方式和在线燃烧吸收的AQF方式等。

仪与专，无需1的分、硫酸产生干之内。

色谱柱

测器钠酸氢钠

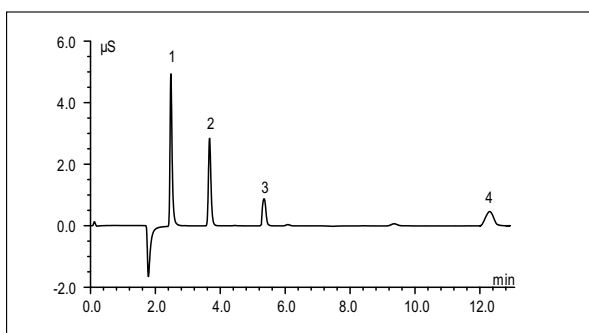


图1. F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻标准溶液色谱图
1. F⁻: 2 ppm, 2. Cl⁻: 2 ppm, 3. Br⁻: 2 ppm, 4. I⁻: 4 ppm

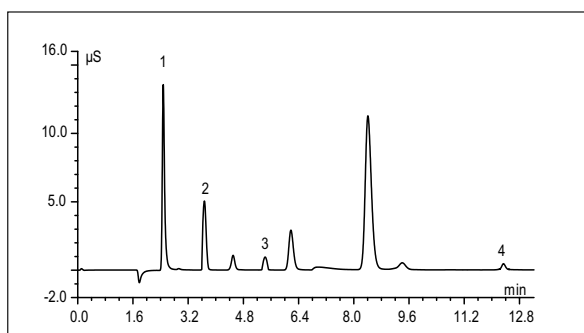


图2. 实际样品色谱图
色谱峰：1. F⁻, 2. Cl⁻, 3. Br⁻, 4. I⁻

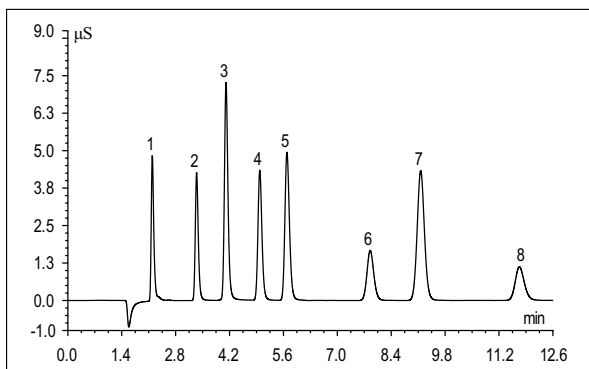


图3. 常见阴离子干扰实验色谱图
在戴安提供的卤素分析专用条件下，常见阴离子不会对卤素的分析造成干扰。
色谱峰：1. F⁻, 2. Cl⁻, 3. NO₂⁻, 4. Br⁻, 5. NO₃⁻, 6. PO₄³⁻, 7. SO₄²⁻, 8. I⁻

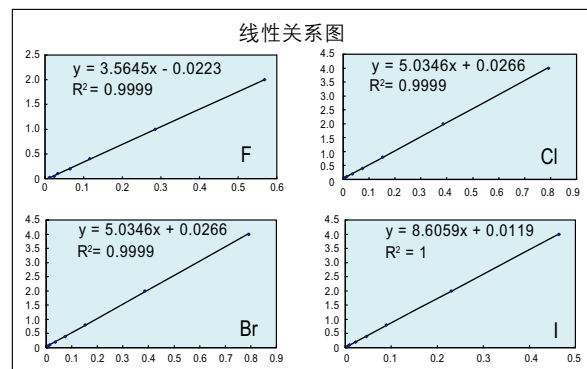


图4. 标准溶液线性关系图，
F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻均可呈现良好线性关系

国际无卤化的进程和与其相关的规定

1987年9月《蒙特利尔议定书》是对包括氟化物在内的消耗臭氧层的物质进行具体控制的全球性协定。

2001年《斯德哥尔摩公约》，是具有强制性减排要求的国际公约，涉及禁止使用和生产包括氟化物在内的12种持久性有机污染物，公约2004年11月对中国生效。

2002年欧盟发布2002/95/EC：欧洲议会和欧盟理事会关于在电子电气设备中限制使用6种有害物质的指令（2002/95/EC ROHs指令）。

欧盟禁用两种含溴阻燃剂指令（79/663/EC 83/264/EEC 2003/11/EC）。

2002年发布2002/96/EC WEEE关于废旧电器的回收利用的指令。

2006年中国颁布《电子信息产品污染控制管理办法》，2007年3月1日起施行（中国ROHs）。

国际电工组织IEC 印制板材料的法规IEC 61249-2-21中对无卤素制造电路板，定义为所用的材料、树脂及增强性能的材料中的卤素的总含量：

氯的最大含量为900 ppm

溴的最大含量为900 ppm

总体卤素最大含量为1500 ppm

部分世界知名厂家对溴化阻燃剂和PVC塑料的禁用时间表和限用值

厂家名称	禁用时间	禁用物质名称	要求限值
NOKIA	2007年	Br, Cl; Br+Cl	<900ppm; <1500ppm
Sony Ericsson	2007年1月1日	Br, Cl; Br+Cl	<900ppm; <1500ppm
ACER	2009年	BFRs, PVC, PBBs, PBDEs	<1000ppm
DELL	2009年底	Br, Cl	<1000ppm
LG	溴化阻燃剂:2010年, PVC:2010年底		
SAMSUNG	2011年	Br, Cl	<900ppm

有关卤化阻燃剂的小知识

卤化阻燃剂系列	受限有毒物质名称	特点及主要应用
溴系阻燃剂	十溴联苯醚 (Deca-BDE)	是一种广泛、高效的阻燃添加剂，具有添加量小、阻燃性强和热稳定性高等特点。被广泛地使用与橡胶、纺织、电子、塑胶等行业，特别适用于PE、PP、ABS、PA6、PS、PBT、PC等合成材料。
	六溴环十二烷 (HBCD)	主要作为发泡聚苯乙烯、聚丙烯纤维和苯乙烯树脂等合成材料的阻燃剂，还用于织物、丁苯胶、粘合剂和涂料以及不饱和聚酯树脂的阻燃处理。
	四溴双酚-A (TBBPA)	具有与基材相容性好的特点，主要用于ABS、HIPS、环氧树脂、酚醛树脂吉不饱和聚脂等材料的阻燃添加剂，还大量用于生产溴代环氧树脂的中间体—溴代聚碳酸酯。
氯系阻燃剂	氯化石蜡 (C10-13,SCCP)	氯化石蜡由于热稳定性差，仅适用于加工温度低于200℃的复合材料
	氯化脂环烃；四氯邻苯二甲酸酐 (TCP)	氯化脂环烃和四氯邻苯二甲酸酐热稳定性较高，常用作不饱和树脂的阻燃剂。

戴安中国有限公司

香港总部

香港新界葵涌兴芳路223号
新都会广场1座16楼1618-1619室
电话：(852) 24283282
传真：(852) 24287898
E-mail: dionex@dionex.com.hk

北京代表处

北京市朝阳区安定路33号
化信大厦A座606室
邮编：100029
电话：(010) 64436740
(010) 64436741
传真：(010) 64432350
E-mail: beijing@dionex.com.cn

上海代表处/维修站

上海淮海中路1号
柳林大厦2311室
邮编：200021
电话：(021) 63735493
(021) 63735348
传真：(021) 63848294
E-mail: shanghai@dionex.com.cn

应用研究中心

北京市海淀区双清路18号
中科院生态环境中心
邮编：100085
电话：(010) 62849182
传真：(010) 62849239
E-mail: Dionex_App@dionex.com.cn

维修服务中心

北京市朝阳区安定路33号
化信大厦A座606室
邮编：100029
电话：(010) 64436740
(010) 62936510
传真：(010) 62923552
E-mail: service@dionex.com.cn

广州联络处/维修站

广州市先烈中路100号大院34号楼203
邮编：510770
电话：(020) 87684181/2
传真：(020) 87684169
E-mail: liugangqian@dionex.com.cn

成都联络处/维修站

四川省成都市顺城大街308号
冠城广场8楼F座
邮编：610017
电话：(028) 86528208
传真：(028) 86528204
E-mail: chengdu@dionex.com.cn

戴安公司客户服务专线：
400-610-0104



中文网址：www.dionex.com.cn



Dionex products are designed, developed, and manufactured under an ISO 9001 Quality System.

2010 Dionex Corporation Analyst is a registered trademark of Applied Biosystems. Hystar is a trademark of Bruker Biosystems. FastLoc, MSQ, and Xcalibur are trademarks of Thermo Electron Corporation. All other trademarks and registered trademarks are the property of Dionex Corporation.

2010年5月印于北京



IC | HPLC | EXTRACTION | PROCESS | AUTOMATION