

氧弹燃烧法测定环氧树脂中氮含量*

汪 丽, 余小岚, 黄 滨, 胡谷平, 曾春莲
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 分别采用氧瓶燃烧法和氧弹燃烧法处理环氧树脂样品, 然后以离子色谱分析技术, 测定环氧树脂中 N 元素的含量。通过比较两种样品处理方法的测定结果, 发现用氧弹法处理样品时, 燃烧更为充分、有效, 且测定结果接近实际值。因此, 氧弹燃烧法可以作为一种环氧树脂中 N 元素分析有效手段, 该方法目前国内外尚未见报道。

关键词: 氧弹燃烧法; 氧瓶燃烧法; 离子色谱; 环氧树脂

中图分类号: G642 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)03-0139-03

Determination of Nitrogen Contents of Epoxy Resins by Oxygen Bomb Combustion and Oxygen Bottle Combustion

WANG Li, YU Xiaolan, HUANG Bin, HU Guping, ZENG Chunlian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The nitrogen contents of epoxy resins were determined using the method of oxygen bomb combustion, followed by ion chromatographic analysis. The results showed that the oxygen bomb combustion was more effective and accurate compared with the oxygen bottle combustion.

Key words: oxygen bomb combustion; oxygen bottle combustion; ion chromatography; epoxy resin

1 研究意义

环氧树脂是一类具有良好耐腐蚀性、绝缘、高强度性能的热固性高分子合成材料, 因其同时具有耐化学药品性和尺寸稳定性好、无挥发物、收缩率低、黏结强度高、综合性能优异、价格适宜等优点而得到广泛的应用。但是普通环氧树脂的氧指数(LOI)仅为20左右, 属于易燃物质, 应用于PCB的基础树脂时, 必须进行阻燃处理, 通常采用反应型四溴双酚A等含卤化合物作为环氧树脂阻燃剂。欧盟自2003年2月颁布了关于《限制有害物质指令》(RoHS)之后, 含溴阻燃剂的使用受到了很大的冲击^[1]。目前多数无卤阻燃环氧树脂材料使用的是燃烧时几乎不产生有害气体的磷系阻燃剂, 或者采用含氮元素等具有特殊化学结构的物质直接制备阻燃型环氧树脂^[2-3]。

传统的环氧树脂中的卤素元素分析是用氧瓶燃

烧法处理样品, 再利用离子色谱测定元素含量。但是氧瓶燃烧法在测定元素氮时, 因燃烧不完全, 导致结果严重偏低。目前国内外还没有建立起一种有效的检测手段能测定环氧树脂中氮元素的含量, 本文采用氧弹热量计与传统的氧瓶装置进行了比较, 发现用氧弹法处理样品, 能使氮元素充分燃烧, 经碱液吸收后生成阴离子产物而被离子色谱检测, 测定结果满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂 离子色谱仪, DX-600型, 美国Dionex公司; 电子分析天平, BT25 S型, Sartorius公司; 氧弹及其附件(充氧装置、镍丝), 湖南长沙仪器厂; 石英坩埚5 mL; 高纯氧, $w = 99.999\ 5\%$, 广州气体厂; NO_2^- 、 NO_3^- 标准溶液, 均为1 000 mg/L, Merck公司, 使用时稀释成所需浓度; NaOH, 优级纯, 广州化学试剂厂; 实验用

* 收稿日期: 2008-09-09

基金项目: 中山大学实验教学研究(改革)基金(2007年)资助项目

作者简介: 汪丽(1972年生), 女, 工程师; E-mail: ceswl@mail.sysu.edu.cn

水为去离子交换水, 电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.2 离子色谱测定条件 色谱柱, AG14 + AS14 (美国 Dionex 公司); 流动相, $3.5 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$, 流速 1.2 mL/min ; 抑制器, ASRS-ULTRA II (美国 Dionex 公司);

检测器, CD25 电导检测器; 进样量, $25 \mu\text{L}$ 。

2.3 样品前处理步骤

2.3.1 氧瓶法样品前处理 于洗净的燃烧瓶中, 预先加入 $20 \text{ mL } 0.009 \text{ mol/L NaOH}$ 吸收液。样品粉碎后, 准确称取 50 mg (精确至 0.01 mg), 用无灰定量滤纸包好并固定于燃烧瓶瓶塞下的铂丝网上, 用导管向燃烧瓶通入氧气, 排出空气。3 ~ 5 min 后, 待瓶壁微起雾, 表明燃烧瓶充满氧气。拔出导管, 立即点燃包样滤纸的尖端, 塞入燃烧瓶中, 并按紧燃烧瓶。待样品完全燃烧后, 稍待片刻, 摇动燃烧瓶, 使生成的白烟能被吸收液充分吸收。静置不少于 60 min 后, 将吸收液转移至 50 mL 容量瓶中, 用吸收液仔细洗涤氧瓶壁和铂网, 合并所有溶液, 定容。同时, 用空白无灰滤纸重复相同步骤, 做空白实验。

2.3.2 氧弹法样品前处理 准确称取试样 50 mg , 用无灰定量滤纸包好, 置于石英坩锅中, 再将坩锅放入氧弹内环中。于氧弹底部加入 $20 \text{ mL } 0.0009 \text{ mol/L NaOH}$ 作为吸收液, 盖上弹盖, 拧紧, 再慢慢向氧弹内充氧至 1.8 MPa 。检查是否漏气, 然后接通电源点火。点燃后放置 60 min, 再打开放气阀慢慢放气 (放气时间为 5 min), 放出的气体用水吸收。

打开氧弹盖, 观察石英杯内及氧弹底部是否有渣, 若有渣表明此次燃烧失败需要重做。将氧弹内吸收液和氧弹外吸收液转移到 50 mL 容量瓶中, 用吸收液仔细洗涤氧弹的各部件, 合并所有溶液, 定容。同时, 用空白无灰滤纸重复相同步骤, 做空白实验。

3 结果与讨论

按照 2.3 节所述方法, 分别采用氧瓶法与氧弹法处理两种树脂样品, 其离子色谱分析图如图 1 和图 2 所示。从图 1 的离子色谱结果可见, 最高峰为 NO_2^- , 即该离子浓度最高, 而最高价的阴离子 NO_3^- 浓度并不高。这表明, 用氧瓶燃烧灰化样品时, 氮元素经燃烧并用碱液吸收后并没有全部转化为最高价态, 即燃烧不完全。这可能是因为, 含氮有机化合物中 N 元素转化为氧化物时需要温度较高, 或者, 氧瓶中氧气量不足, 大部分 NO 不能转化为 NO_2 , 而 NO 用空气作载气时吸收效率会大大

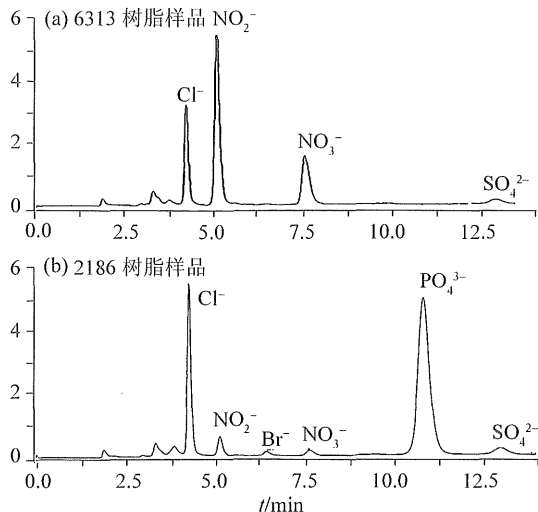


图 1 氧瓶法处理两种树脂的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatograms of two epoxy resins combusted by oxygen bottle method

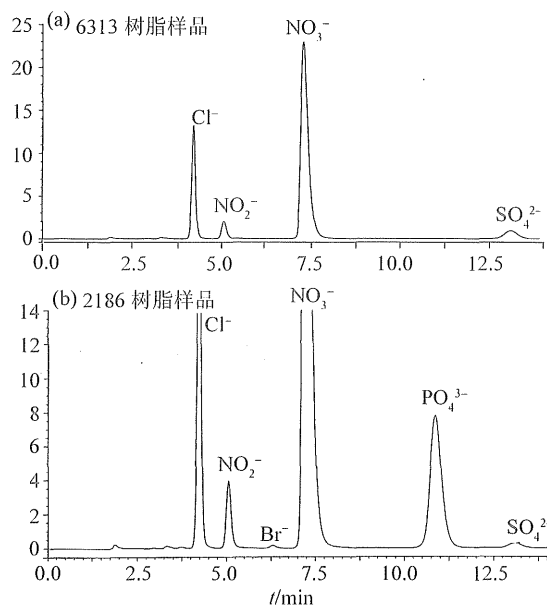


图 2 氧弹法处理两种树脂的离子色谱图

Fig. 2 Ion chromatograms of two epoxy resins combusted by oxygen bottle method

降低, 从而导致含氮有机化合物氮元素的测量结果偏低。

与氧瓶法处理所获得的离子色谱不同, 氧弹法处理树脂所得到的色谱图结果显示 (图 2), 最高峰为 NO_3^- , 即该离子浓度最高, 而 NO_2^- 浓度相对较小。这表明, 因为氧弹法良好的密闭性保证了样品中非金属元素不易损失, 待测物的吸收更加完全; 同时, 也由于氧弹法反应器中氧气含量更高。可使氮元素完全燃烧生成高价产物, 经碱液吸收后生成阴离子以 NO_3^- 为主的待测溶液。

分别采用氧瓶法与氧弹法处理两种环氧树脂样品,经离子色谱分析其氮含量,分析结果如表1所示。

表1 两种方法处理环氧树脂样品
后 N 含量的测定结果¹⁾

Table 1 Analytical result for nitrogen content in epoxy resin samples using oxygen bottle and oxygen bomb method, respectively

样品	平均值/% (n=9)	
	氧瓶法	氧弹法
6313# (6)	0.04	5.60
2186# (20)	5.32	19.57

1) () 内数值为该样品实际 N 质量分数

从表1中发现,无论采用氧瓶法或氧弹法测定 N 含量分别为6%和20%的两种树脂,均可获得良好的测量精密度。然而,采用氧瓶法所获得的两种树脂中 N 含量分别为0.04%和5.32%,均远低于两种树脂样品6%和20%的实际 N 含量;而采用氧弹法处理两种树脂样品所获得的测量结果非常接近样品实际的含 N 量,这表明氧弹法是测量树脂中含氮量的非常有效的方法。

4 结 语

对于氮元素的测定,氧弹燃烧灰化法比传统的氧瓶法更为有效。能使氮元素充分燃烧,经碱液吸收后生成阴离子产物而被离子色谱检测,测量结果接近实际值。该方法简便,快速,重现性好,可以成为一种有效的检测手段来检测环氧树脂中氮元素的含量。

参考文献:

- [1] MAUERER O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88:70-73.
- [2] HAMERTON I. Recent developments in epoxy resins [R]. Shrewbury: Rapra Technology Ltd, 1996. 91.
- [3] 万红梅. 无卤阻燃环氧树脂的合成与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [4] 王少明, 王爱萍, 荀其宁. 离子色谱在有机物和高分子材料分析中的应用[J]. 分析实验室, 2003, 22(2): 18-20.
WANG Shaoming, WANG Aiping, XUN Qining. Application of ion chromatography in analysis of organic compounds and polymer material[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(2): 18-20.
- [5] 刘浴枫. 国内外氧弹热量计发展现状及建议[J]. 煤化工, 2006, 12(6): 8-11
LIU Yufeng. Development status and some suggestions about oxygen bomb calorimeter at home and abroad [J]. Coal Chemical industry, 2006, 12(6): 8-11.
- [6] 李东, 孙家义. 氧弹分解-高效液相色谱法测定煤中氯[J]. 分析实验室, 2001, 20(5): 76-77.
LI Dong, SUN Jiayi. Determination of chlorine in coal by high performance liquid chromatography with oxygen bomb pre-treatment[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2001, 20(5): 76-77.
- [7] 党民团, 刘娟. 氧弹燃烧灰化法测定有机物中磷[J]. 理化检验-化学分册, 2002, 38(5): 238-239.
TANG Mintuan, LIU Juan. Application of The oxygen bomb ashing to the determination of phosphorus in organic substances[J]. PTCA (PARTB: Chemical Analysis), 2002, 38(5): 238-239.