

氧瓶燃燒法半微量測定 聚氯乙烯的氯含量

李曼孚 王海華 陳發捷 招錫津

(化學系)

摘 要

氧瓶燃燒法測定有機物中的鹵素，具有儀器簡單、結果準確、操作方便等一系列優點，在微量分析中已經得到廣泛採用。本文研究了它在半微量測定聚氯乙烯等的氯含量的應用，確定了分析誤差小於 $\pm 0.3\%$ 的測定方法。提出了用汞液滴定法測定氯離子時，採用1:1的溴酚藍(濃度0.05%)、二苯卡巴脲(濃度0.5%)組成的指示劑；它具有明顯、突躍的滴定終點。

氧瓶燃燒法^{[1][2]}測定有機物中的鹵素，由於結果準確，儀器簡單，操作方便，已經得到廣泛使用。此法測定氯時，將樣品在充滿氧氣和盛有鹼性過氧化氫溶液作為吸收劑的氧瓶中燃燒，待分解物被完全吸收後，測定吸收液中的氯離子量。

麥克唐納(Mac Donald)^[3]對於氯離子各種容量測定方法進行了比較，指出用汞液滴定法最為優越。其原理是二價的汞離子與鹵素離子生成水溶性難離解的鹵化汞，到達終點時，過量的汞離子與指示劑生成有色的絡合物。基於此原理，測定時採用硝酸汞為滴定劑，二苯卡巴脲為指示劑。滴定在80%左右的乙醇溶液中进行，滴定前溶液的PH值用硝酸調節至 3.6 ± 0.5 範圍內，能使終點明顯，測定結果準確。王昌益等^[4]採用濃縮吸收溶液的操作方法，節約了乙醇用量，使這方法滿意地用於微量分析中。

氧瓶燃燒法測定高分子化合物的氯含量的報導不多^[5]，同時一般微量測定方法常受設備限制還不易推廣，因此，研究它在半微量範圍內測定有機物、聚氯乙烯等的氯含量的應用，具有一定的實際意義。

半微量測定聚氯乙烯等聚合物的氯含量，關鍵在於保證樣品在燃燒過程中的分

本文於1965年2月26日收到。

解完全,以及用汞液滴定法测定氯离子时,如何获得明显的终点,使测定结果准确。采用上述微量分析操作及其改进方法往往不易得到满意的结果。为此,我们对汞液滴定在半微量分析中的使用条件作了较详细的研究,对指示剂的使用提出了改进,对样品的燃烧完全问题也进行了研究,使氧瓶燃烧法能满意地用于测定聚氯乙烯等的氯含量。

实 验 部 分

I. 仪器:

(1) 500 毫升氧瓶: 用同样体积硬质碘瓶改制, 在磨口塞子下端熔接带有铂片的铂丝, 或者用绕成圈蓝状的铂丝。铂丝的大小为直径 0.5—1 毫米, 距离铂片或圈蓝的长度约 4—6 厘米。铂片厚度 0.05 毫米, 大小为 2.0×1.5 平方厘米, 并用小针穿孔, 如图 1。

(2) 半微量分析天平: 感量 0.02 毫克。

(3) 酸度计: 国产 T₂₅ 型, 精度 ± 0.1 格/3pH。

(4) 微量滴定管: 10 毫升, 刻度 0.05 毫升。

II. 试剂:

(1) 2,4-二硝基氯苯: 分析纯。

(2) 对-氯苯甲酸: 分析纯。

(3) 氯化苯銻脛: 分析纯。

(4) 氯化钠: 分析纯, 含量不小于 99.8%。

(5) 95% 乙醇: 化学纯乙醇加少许硝酸银结晶重蒸馏而得。

(6) 二次蒸馏水。

(7) 6% 双氧水。

(8) 0.5N 和 0.05N 硝酸。

(9) 0.5N 和 0.05N 氢氧化钠溶液。

(10) 0.05% 溴酚蓝乙醇溶液。

(11) 0.5% 二苯卡巴踪的乙醇溶液。

(12) 粉末蔗糖: 分析纯。

(13) 0.02N 硝酸汞溶液: 称取 3.5—4.0 克分析纯 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 溶于 50 毫升 0.05N 硝酸中, 稀释到 1 升, 摇匀后, 静置 24 小时, 滤去红色 HgO 沉淀, 用标准氯化钠溶液进行标定, 标定手续和后面所述溶液中氯离子的测定方法相同。

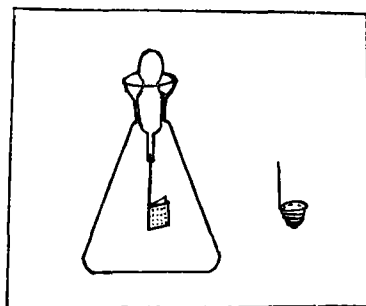


图 1 氧瓶

Ⅲ. 分析方法的確立:

(1) 樣品的分解:

採用 500 毫升碘瓶改製成的氧瓶, 用鉛薄或繞成圈藍狀的鉛絲作夾持樣品的容器, 都能使樣品分解完全。包裝樣品的濾紙大小為 3×2.5 平方厘米。對於含氯量高的樣品, 可以在樣品中滲入少許蔗糖粉末^[6]或用較大的濾紙包裝樣品, 使樣品和濾紙更好接觸, 可以促使樣品分解完全。

(2) 吸收溶液:

我們採用鹼性 H_2O_2 溶液作吸收液^[2], 鹼的量以能完全中和樣品分解所生成的 HCl, 並稍為過量為宜。其組成為 5—6 毫升 6% H_2O_2 , 2—3 毫升 0.5N NaOH, 3 毫升蒸餾水。這樣可保證分解產物吸收完全, 又方便於吸收液的濃縮和中和操作。

(3) 被測溶液和指示劑的組成:

濃縮吸收溶液至 8—10 毫升, 加進 30 毫升乙醇後, 用硝酸汞溶液滴定氯離子可以得到明顯穩定的終點。過份的濃縮, 因吸收液易沖出引起測定不準, 而且有固體 NaOH 析出給中和操作帶來很大的不便。

指示劑採用二苯卡巴脲和溴酚藍, 用量比為 1:1, 通常可採用 3—5 滴, 這樣能得到突躍、明顯的終點, 如表一。二苯卡巴脲必須在溶液呈酸性時加進, 否則得不到可靠的終點。

表 一

溴酚藍和二苯卡巴脲不同比例時, 觀察滴定終點的難易情況:

溴 酚 藍	3 滴	5 滴	8 滴	5 滴	8 滴
二 苯 卡 巴 脲	3 滴	5 滴	8 滴	8 滴	5 滴
終點明顯程度	明顯	最明顯	不明顯	不明顯	不明顯

實驗採用 10 毫升 0.02N 的 NaCl 溶液, 加 30 毫升乙醇和 0.8 毫升 0.05N 硝酸組成被測溶液。加進不同比例的指示劑後, 用 0.02N 硝酸汞溶液滴定, 觀察滴定過程終點顏色的變化情況。

(4) pH 值對滴定結果的影響:

滴定氯離子的準確度與被測溶液的 pH 值有關。當硝酸汞滴定液的 pH 值在 2.3—2.5 範圍內時, 被測液的適宜的 pH 範圍是 3.5 ± 0.5 , 此時滴定的最大誤差小於 $\pm 0.3\%$ 。過低的 pH 值使分析結果偏高, 過高的 pH 值則使分析結果偏低, 參看圖 2 結果。圖中表明用硝酸汞液滴定 0.02N NaCl 溶液, 在被測液的 pH 為 3.5 ± 0.5 時, 消耗滴定液的體積為 13.73 ± 0.04 毫升。

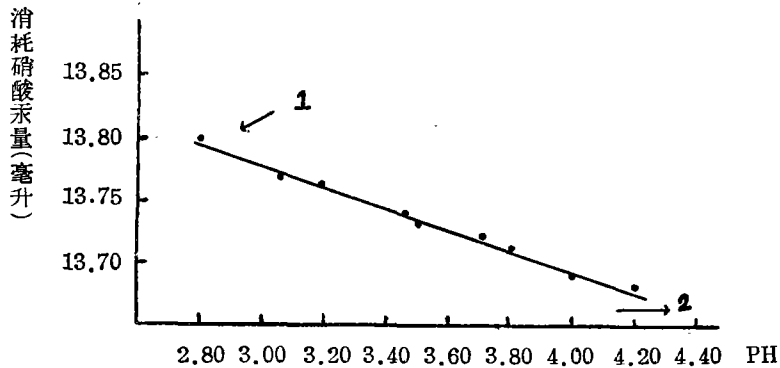


图 2 10毫升NaCl溶液的滴定值对PH值的依赖关系。

1—结果偏高。 2—桃红色过早出现，结果偏低。

(图 2 说明：实验用 10 毫升 0.02127N 的 NaCl 溶液，加进 30 毫升乙醇，用不同量的 0.05N 硝酸控制溶液的 pH 值。加 5 滴溴酚蓝和 5 滴二苯卡巴脲作指示剂后，随即用 0.02N 的硝酸汞液进行滴定，测定各种 pH 值下滴定所耗硝酸汞溶液的体积。)

IV. 样品的分析:

量出 2—3 毫升 0.5N NaOH 溶液，5—6 毫升 6% H₂O₂ 溶液和 2—3 毫升蒸馏水，放进氧瓶中，作为吸收液。准确称取含有 7—12 毫克氯的样品，用无灰滤纸包好，并在铂片上固定好。依氧瓶燃烧技术^{[1][7]}分解样品。燃烧结束后，振荡 5—10 分钟，置于台上放置约 40 分钟，并随时加以振荡，直至烟雾完全消失。放置时，可在瓶口加少许蒸馏水，有利于保证磨口的密封。吸收完成后，取出瓶塞，小心用 10 毫升蒸馏水洗滌：瓶塞、铂丝、铂片。然后，将吸收液加热煮沸除去多余的 H₂O₂，并小心浓缩至 8—10 毫升。冷却后，加 30 毫升乙醇、5 滴溴酚蓝，用 0.5N HNO₃ 中和溶液，当溶液由蓝变为黄绿色，改用 0.05N HNO₃ 调至黄色，精确加入 0.7 毫升 0.05N HNO₃。加 5 滴二苯卡巴脲，随即用 Hg(NO₃)₂ 溶液滴定，终点颜色由黄色转变为紫红色，非常明显、突跃。

用无灰滤纸依上述操作进行空白分析。

用上述方法测定了基准物质，分析误差小于 ±0.3%。对聚氯乙烯的分析，偏差小于 0.3%，测定值和用金属弹法分解试样，佛尔哈德法测定氯离子所得结果一致，见表二。

表 二: 分析结果

样 品	计算值 Cl%	氧 瓶 燃 烧 法		金 属 弹 法	
		测定值 Cl%	误差 %	测定值 Cl%	误差 %
氯化苧脲脲	17.49	17.47	-0.02	—	—
		17.36	-0.13		
		17.47	-0.02		

2,4-二硝基氯苯	17.50	17.46	-0.04	17.73	+0.23
		17.42	-0.08	17.34	-0.16
		17.50	0.00	17.45	-0.05
对一氯苯甲酸	22.65	22.54	-0.11	22.64	-0.01
		22.68	+0.03	22.55	-0.10
		22.77	+0.12	22.72	+0.07
聚氯乙 烯* $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	56.70	56.72	+0.02	56.70	0.00
		56.59	-0.11	56.53	-0.17
		56.52	-0.18	56.46	-0.24
		56.65	-0.05	56.50	-0.20
		56.63	-0.07	56.48	-0.22
平均值	56.62	-0.08	56.53	-0.17	

* 上海生产的聚氯乙 烯經80°C真空干燥24小时,其理論含氯量依式子 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 求出。

討 論

1. 充足的氧气是样品分解完全的先决条件。在半微量分析中由于样品较多,采用500毫升的氧瓶是必要的。含氯量高粒子又紧密的样品可用較大的滤紙包扎,并尽量使样品鋪得均匀,才能保証样品燃燒完全。由于分析时采用碱性 H_2O_2 溶液作吸收液,利用振搖时鉑片的催化作用,或加热溶液都能使 H_2O_2 分解出氧,消除分解产物被吸收所产生的真空,使取出瓶塞不感困难。故不一定采用带有活栓的氧气瓶。

2. 鉑片制得的样品夹持器,使用方便、耐用,样品能分解完全。分解样品时,即使有时在鉑片上残留少許碳黑,也不会影响分析結果。鉑片的厚度以0.05毫米为宜,大小为 2×1.5 平方厘米;太厚或太大,鉑片的热容过大,耗热量大,不利于样品的完全分解,太薄易损坏。采用鉑絲制成的圈藍虽不如前者方便、牢固,但样品能和氧气更充分的接触,有利于样品的分解,这和余仲建等⁽⁸⁾的結果一致。

3. 在半微量分析中,燃燒产物的吸收完全需时40分钟以上。吸收時間短时,測定結果偏低。同时,用汞液滴定法測定氯离子时,由于吸收液中氯离子含量較大,滴定前濃縮吸收溶液,使滴定到达終点前生成較高濃度的 HgCl_2 。而 HgCl_2 具有一定的离解度, HgCl_2 离解生成的汞离子引起終点之前出現桃紅色,使終点不突跃。加进一定量的溴酚藍,它在 pH 小于3.6时的黄色能够屏蔽桃紅色⁽⁹⁾,使終点突跃明显,但过多的溴酚藍也会使終点不明显。

4. 滴定到达終点时,被滴溶液 pH 值的大小对于測定准确度起着大的影响。当

被测溶液采用一定比例的乙醇溶液, pH 值为 3.5 ± 0.5 时, 硝酸汞溶液的 pH 值和滴定所消耗的硝酸汞体积, 决定終点时的 pH 值。因此, 应使硝酸汞溶液的 pH 值接近被测溶液的 pH 值。一般 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值应为 2.3—2.5。pH 值太高 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 易水解, 太低使測定結果偏高。滴定消耗的硝酸汞应控制在 10—15 毫升范围内。

結 論

1. 确定了氧瓶燃燒法在半微量測定聚氯乙烯及有机物的氯含量的分析方法, 它具有操作简单, 終点突跃、明显, 耗醇量少等优点。分析誤差在 0.3% 以内, 适于一般实验室中使用。

2. 測定吸收溶液中的氯离子, 当标准硝酸汞溶液的 pH 值为 2.35—2.5 时, 被测溶液的适宜 pH 值为 3.5 ± 0.5 。浓缩吸收液至 8—10 毫升, 可以节约乙醇用量, 操作方便, 并具有明显、稳定的終点。

3. 提出用 1:1 溴酚藍(濃度 0.05%)、二苯卡巴脞(濃度 0.5%)組成的指示剂, 得到了明显、突跃的終点, 使半微量分析方法得到滿意的結果。对于微量分析, 当使用乙醇量較少, 滴定剂消耗較多时, 采用这种組成比的指示剂, 同样能得到明显, 突跃的終点。

致謝: 在工作过程中, 中南化学所分析組同志曾給予帮助, 特此致謝。

参 考 文 献

- [1] W.Schöniger, Mikrochim. Acta, 123(1955); 869(1956).
- [2] A.M.G.Mac Donald, The Analyst, 86,3(1961).
- [3] A.M.G.Mac Donald, Ind. Chemist, 35(1960).
- [4] 王昌益, 段 惠, 綦希瑛, 化学通报, [4]53(1962)。
- [5] J.Haslam, J.B.Hamilton and D.C.M.Squirrell, J.Appl, Chem, 10,97(1960)。
- [6] L.Mázor, K.M.Pápay and Klatsmányi, Talanta, 10,[5], 557 (1963)。
- [7] 胡振元, 化学通报[7]319(1959)。
- [8] 余仲建, 謝粵忠, 化学通报, [5],43(1964)。
- [9] F.E.Clarke. Anal. Chem, 22,553(1950)。

Полумикроопределение хлора поливинилхлорида методом сожжения в кислородной колбе

Ли Ман-фу, Ван Хай-хуа, чэнь фа-цзе,

Цжао Син-Цинь.

Резюме

Установлен метод сожжения в кислородной колбе для анализа содержания хлора в поливинилхлориде и органических соединениях. Ошибка анализа меньше $\pm 0.3\%$, этот метод можно применять в обычных лабораториях. Предложено применить смешанный индикатор из 0.05% — ного раствора бромфенолового синия и 0.5% — ного раствора дифенилкабазона в отношении 1:1 при титровании аниона хлора ртутным раствором. Смешанный индикатор дает видную и скачкообразную конечную точку титрования.