

五氟化溴的比色法测定

唐延吉

本文叙述了一种五氟化溴气体定量取样方法。探讨了戈德曼(E. Goldman)等人的酚红测溴法重现性不佳的原因,重新确定了适宜条件,用于五氟化溴的测定,得到了较满意的结果。

一、前言

本文在于研究一种供气相色谱法进行核对的五氟化溴的定量方法。

五氟化溴的直接测定法报道甚少,且不详细。看到的有红外光度法^[1,2],气体滴定法^[3],气相色谱法^[4],核磁共振法^[5]等,但设备及操作较烦。本工作为先将五氟化溴用氢氧化钠溶液吸收,随后测定吸收液中溴离子浓度而计算出五氟化溴含量的间接法。

本文叙述了五氟化溴的定量取样方法,并探讨了戈德曼(E. Goldman)等人所述的酚红测溴法^[6]重现性不佳的原因,重新确定了适宜条件,得到了较满意的结果。

二、实验部份

1. 仪器及试剂的配制 分光光度计:法国若比-依冯(JOBIN-YVON)厂制造,Maroc II型,1厘米液槽。溴标准溶液:准确称取0.4185克KBrO₃,配制成1升水溶液。取此溶液25.0毫升,配制成500毫升水溶液,得10.0微克溴/毫升。酚红溶液:称取0.100克酚红,加1粒氢氧化钠,用水溶解,配制成500毫升水溶液,其浓度为0.020%。氯胺T溶液:0.20%水溶液,暗处保存,可使用一星期。醋酸-醋酸钠缓冲溶液:称取34.0克NaAc·3H₂O,溶于300毫升水中,加15.0毫升冰醋酸,配制成500毫升水溶液;其pH≈4.7。硫代硫酸钠溶液:约2M水溶液。亚硫酸钠溶液:0.6毫克/毫升水溶液,当天配制。重铬酸钾溶液:0.8毫克/毫升水溶液。

2. 五氟化溴的取样及定量吸收 五氟化溴化学性质活泼。为了抵销可能出现的系统误差,采用气相色谱法同一套设备(图1),仅将气相色谱柱更换为球形聚乙烯缓冲导管。五氟化溴样品罐温度为61~63°C。样品经过的管道均为φ6×1紫铜管,外部缠有电阻丝加热,以保证样品气体不致凝结。六通阀取样管温度为60°C,量管体积约2毫升。取样压力由量程为0~100毫米汞柱的光标微压计指示。载气为氮气或氩气,载气流速约为30毫升/分。取样时间为5分钟。正式取样前,样品经过的管道先用样品气预处理数次。然后接上聚乙烯缓冲导管,其全长约30厘米,内径约4毫米,中端为一圆球形扩大,直径约4厘米,最下端尖咀直径约0.5毫米,插入吸收液底部。吸收液为10.0毫升1N氢氧化钠溶液,盛于磨口试管中,液柱高度约12厘米。气体吸收取样结束后,取下聚乙烯导管,将吸收液反复吸入导管,摇动洗涤数次,以保证将吸附在导管上的样品洗入吸收液中。

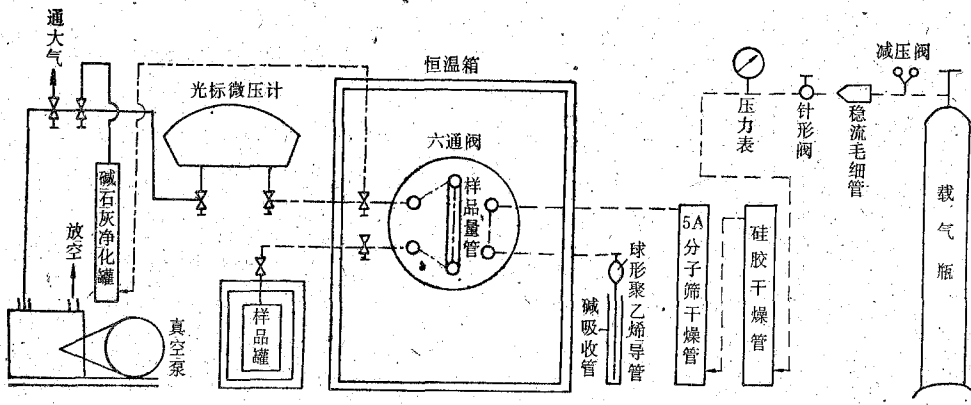


图 1 五氟化溴气体取样装置示意图
 - - - - - 样品-真空系统; ———— 载气-取样系统。

3. 酚红比色法主要条件试验及结果 酚红测溴法的机理尚不很清楚。戈德曼等人认为是基于：溴离子被氯胺T氧化生成的次溴酸，可与酚红生成溴酚兰，借助于溴酚兰的吸光度而测定溴离子浓度。由于过剩的氯胺T对溴酚兰有破坏作用，用还原剂硫代硫酸钠将其除去。

实验方法概述：往 10 毫升容量瓶中，准确取入溴标准液 0~3.0 毫升(或五氟化溴碱吸收液，溴含量 0~30 微克)，加 0.75 毫升 3 N H₂SO₄，加 1.0 毫升亚硫酸钠溶液，摇匀，放置 5 分钟后，加 1.0 毫升重铬酸钾溶液，摇匀，放置 5 分钟后，加 0.30 毫升酚红溶液，滴加 1 N 氢氧化钠溶液中和到红色，加 0.5 毫升醋酸-醋酸钠缓冲溶液，加水至约 8 毫升，

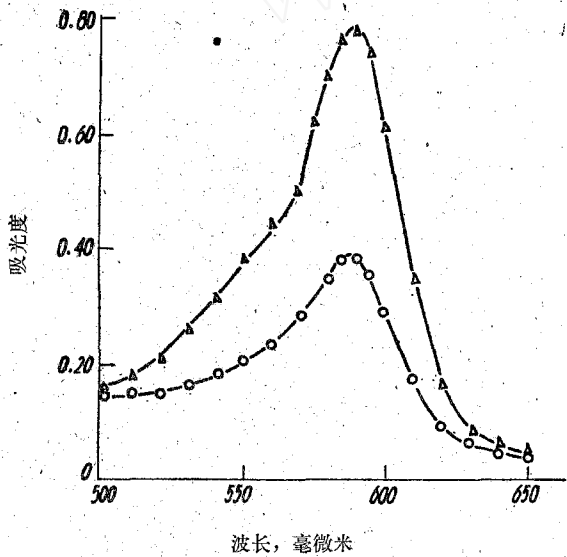


图 2 吸收光谱

▲——25 微克溴对水测量；○——“空白”对水测量。

加 0.25 毫升氯胺 T，计时并摇匀，到 30 分钟时，加 0.2 毫升硫代硫酸钠溶液，用水稀释到刻度，摇匀，在分光光度计上，用 1 厘米液槽，以水作参比，在 589 毫微米测量吸光度。

1) 吸收光谱的测定 上述溴溶液及“空白”溶液的吸收光谱如图 2 所示，均在 589 毫微米处有最大吸收。

2) 酚红加入量的影响 酚红加入量的影响如图 3 所示。随酚红加入量增加：吸光度达到极大值所需的时间延长；达到极大的吸光度较大；吸光度达到极大后的稳定时间增长。

3) 氯胺 T 加入量的影响 氯胺 T 加入量的影响如图 4 所示。随氯胺 T

加入量增加：吸光度达到极大值所需的时间缩短；达到极大的吸光度相同；吸光度达到极大后的稳定时间较短。

4) 过量重铬酸钾的影响 重铬酸钾的影响如图 5 所示。当重铬酸钾加入量超过 1 毫升后，将逐渐引起偏高的结果。

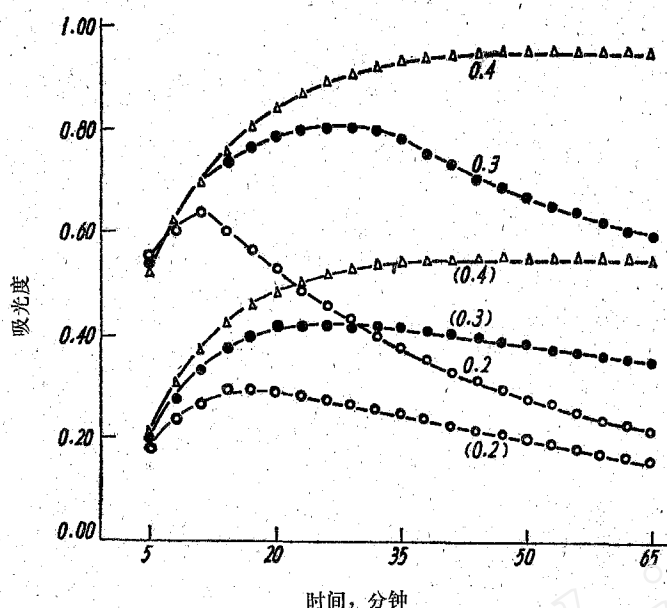


图3 酚红加入量的影响(25微克溴及“空白”)
图中数字为酚红加入毫升数, 括号为相应的“空白”试验。

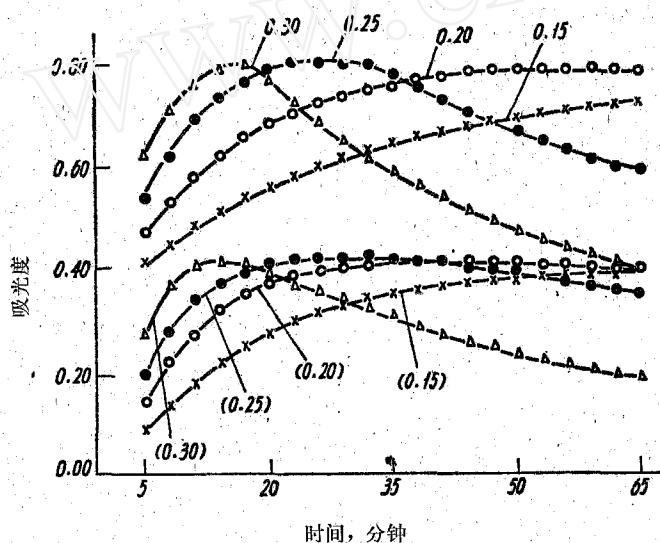


图4 氯胺T加入量的影响(25微克溴及“空白”)
图中数字为氯胺T加入毫升数, 括号为相应的“空白”试验。

5) 标准曲线及工作曲线的绘制 标准曲线的绘制: 取溴标准溶液, 按前述实验方法, 以“空白”溶液作参比, 绘制的标准曲线如图6所示。

工作曲线的绘制: 实验中观察到, 若以五氟化溴取样压力为横坐标, 以相对应的总溴量(取五氟化溴的碱吸收液, 按前述实验方法测得吸光度, 从标准曲线上查出溴含量, 计算出吸收液中总溴量)为纵坐标绘制的工作曲线, 得到一条直线, 但在纵坐标上有一截距, 即取样压力为零而溴含量不为零。这是因为六通阀取样管表面对五氟化溴有一饱和吸附

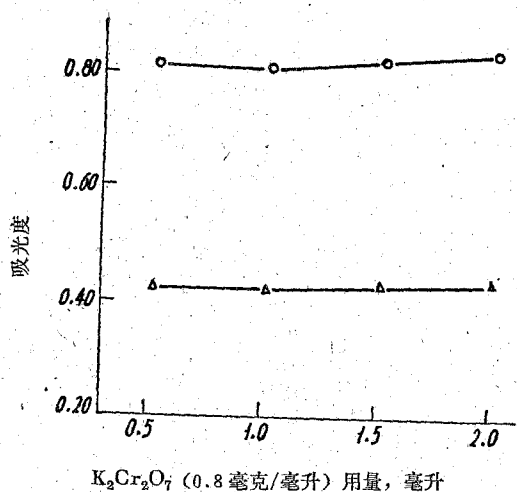


图 5 重铬酸钾加入量的影响
25 微克溴及“空白”。

量, 载气可将其解吸下来并进入吸收液。因此, 在绘制五氟化溴取样压力-总溴量工作曲线时, 应将此纵坐标上的截距作为“本底”扣去, 所得工作曲线如图 7 所示。

6) 方法的精密度及五氟化溴的氟溴克原子比的验证 表 1 结果表明, 方法的精密度在 $\pm 10\%$ 以内; 计算为五氟化溴的克原子比在 $\pm 10\%$ 精密度以内与理论值 5.0 相符。

4. 样品中五氟化溴的测定

对一个 $\text{BrF}_5\text{-HF-F}_2$ 体系中 BrF_5 的含量, 本法与气相色谱法^[7]测定的结果相符。结果见表 2。

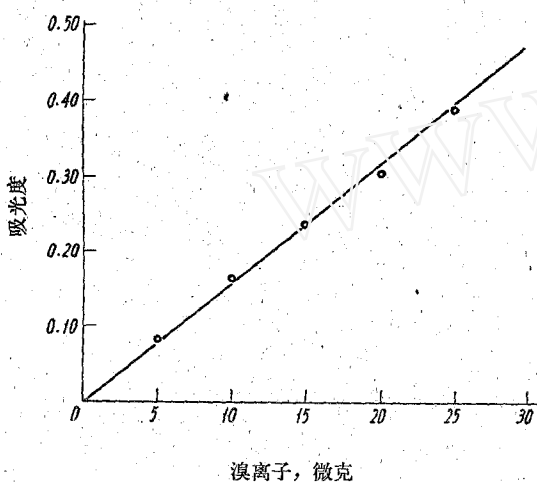


图 6 标准曲线

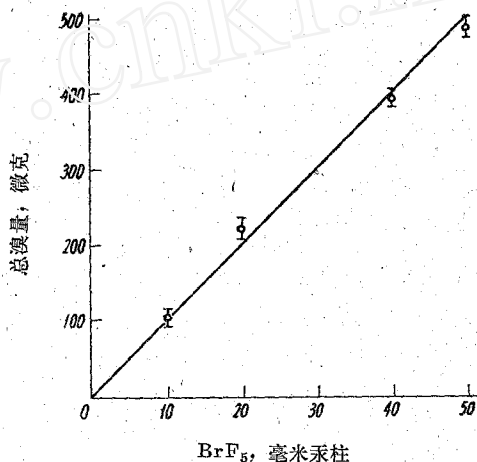


图 7 工作曲线

表 1 方法的精密度及氟溴克原子比的验证结果

取样压力, 毫米汞柱	总氟量*, 微克	精密度, %	总溴量, 微克	精密度, %	氟/溴, 克原子比
50	613 ± 17.8	2.9	485 ± 9.9	2.0	5.3 ₂
40	488 ± 13.7	2.8	390 ± 10.5	2.7	5.0 ₇
20	253 ± 21.0	8.3	225 ± 12.4	5.5	4.7 ₃
10	126 ± 10.5	8.3	106 ± 8.9	8.4	5.0 ₆

* 用 *Anal. Chim. Acta*, 25, 179 (1961) 所述方法。

表 2 样品中五氟化溴的含量

取 样 压 力, 毫米汞柱	本 法		气 相 色 谱 法	
	BrF ₅ , %	精 密 度, %	BrF ₅ , %	精 密 度, %
30	58.0±2.7	4.8		
20			58±1.8	3

三、讨 论

1. 酚红法是测定溶液中溴离子的含量, 而五氟化溴用氢氧化钠溶液吸收后, 溶液中可能存在溴酸根, 次溴酸根离子, 本文采取在酸性溶液中, 用亚硫酸钠将高价溴还原为溴离子, 并用重铬酸钾破坏过剩的亚硫酸根离子, 然后用酚红法测溴离子含量, 实验证实是成功的。

2. 在试探性实验中观察到, 用较细长的聚乙烯直导管-碱吸收法取样, 由于五氟化溴吸收不完全, 分析结果不仅偏低, 而且精密度不佳。采用球形聚乙烯缓冲导管-碱吸收法取样后, 因五氟化溴样品先被导管球体内空气稀释, 吸收则较完全。本文作者还用此原理于六氟化铀的定量吸收取样^[8], 亦获得满意的结果。

3. 戈德曼等人所述的酚红测溴法, 所运用的酚红加入量, 根据计算接近于本文图 3 中加入 0.4 毫升的情况; 所选用的氯胺 T 加入量, 根据计算接近于本文图 4 中加入 0.2 毫升的情况, 而他们将反应停止在氯胺 T 加入后 20 分钟左右。显然, 他们所确定的上述条件是不适宜的。因为, 无论有溴离子存在的溶液或无溴离子存在的“空白”溶液, 均处于吸光度明显上升的阶段, 这就是导致该法精密度不佳的原因。

4. 本文图 4 所示结果表明, 无论有或无溴离子存在的溶液, 虽然氯胺 T 加入量不同, 但分别达到极大的吸光度是相同的。戈德曼等人认为, 随氯胺 T 加入量增加, “空白”吸光度将显著增加。我们认为, 这是他们在氯胺 T 加入后, 停止反应的时间选择不合理造成的。

作者感谢刘桢年、沈敏新、佟富顺同志对此工作所给予的协助。

参 考 文 献

- [1] H. M. Haendler et al., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1939(1954).
- [2] R. Aubeau et al., *Anal. Chem.*, **44**, 1628(1972).
- [3] I. Sheft et al., *Anal. Chem.*, **25**, 1877(1953).
- [4] W. S. Pappas et al., *Anal. Chem.*, **40**, 2176(1968).
- [5] J. N. Shoolery et al., *Anal. Abstr.*, **7**, 126(1960).
- [6] E. Goldman et al., *J. Am. Water Works Assoc.*, **51**, 1051(1959).
- [7] 刘桢年等, 气相色谱分析(1974年会议资料选编), 原子能出版社, (1976) p. 21.
- [8] 王美中等, 气相色谱分析(1974年会议资料选编)原子能出版社, (1976) p. 15.