

氯酸锂电解液中微量高氯酸根的 萃取分光光度测定

本 所 三 室

摘 要

在大量氯酸盐存在下, 确定了用硫酸亚铁使氯酸盐还原, 当 $\text{pH} = 3-4$ 时, 用苯萃取 ClO_4^- ——灿烂绿络合物, 测定了高氯酸根。结果表明, 在 25 毫升萃取液中, ClO_4^- 于 2—100 微克范围内遵守比尔定律。大量 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、和少量的 CrO_4^{2-} 不影响测定。方法可用于氯酸锂电解液中微量高氯酸根的测定, 也可用于氯酸盐产品中微量高氯酸根的测定。

测定氯酸盐中的微量高氯酸根是一个困难的任务。虽然有不少测定微量高氯酸根的方法, 如: 用试亚铁灵作试剂光度法测定^[1], 用二氯乙烷作溶剂, 萃取高氯酸盐与亚甲基兰生成的络合物, 进行分光光度测定^[2]; 用硝基苯在三—2.2—联吡啶—亚铁络合阳离子存在下萃取, 用光度法测定^[3]; 用结晶紫为显色剂, 溶剂萃取分光光度测定^[4]等。但这些方法在大量氯酸根存在时测定很困难。В. А. Голосникая 等用灿烂绿(亮绿)

作显色剂, 在氯酸盐存在下, 萃取光度法测定高氯酸根^[5]。但用苯萃取时, 氯酸根超过高氯酸根 1 倍时即有干扰。

我们把应用灿烂绿的方法进行了改进。用 FeSO_4 使 0.5 克氯酸盐还原^[6], 不分离铁, 用苯萃取灿烂绿与高氯酸根的络合物, 在 25 毫升萃取液中测定 2—100 微克 ClO_4^- 。测定了氯酸锂电解液中微量的高氯酸根。方法也可用于测定氯酸盐产品中的微量高氯酸盐。

调查总结报告 青海省第一地质队
1967.12.

- [2] 盐田设计说明书 本所四室盐田组
- [3] 设备防结盐文献小结 本所二室二组
- [4] 关于应用涂料防止设备结盐探索试验小结 本所二室二组
- [5] 察尔汉晶间卤水抽动过程中添加亚铁氰化钾防盐析探索试验小结 本

所二室二组

- [6] 淡水防盐析工艺试验 本所二室二组
- [7] 一九七一年工作总结 本所二室一组
- [8] 离心泵输送粘性液体的特性换算水泵技术, 74 年第 4 期
- [9] 陕西水利科技, 1973 年第 6 期
- [10] 泵和管道测定小结 本所二室一组

实验部分

(一)仪器和试剂

1. 72 型分光光度计, 0.5 厘米液槽, 具玻盖;

2. 具塞玻璃比色管, 50 毫升;

3. 氢氧化钠: A. R, 8 N;

4. 苯: A. R (萃取后废苯经三次蒸馏可回收使用);

5. 酒石酸: A. R, 50% 溶液;

6. 灿烂绿: 20 毫克/毫升溶液。称量 10.0 克 F. M. P. E. Merck 出品的灿烂绿, 加热, 溶于少量水中, 移于 500 毫升容量瓶, 用重蒸馏水稀释至刻度, 装入棕色瓶中备用;

7. 硫酸亚铁溶液: 向 300 毫升水中, 于搅拌下加入 100 毫升浓 H_2SO_4 , 在热溶液中溶解 280 克粉状 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 冷后稀释至 1 升。

8. 标准 ClO_4^- 溶液: 准确称取 0.6963 克优级纯 KClO_4 溶于 100 毫升水中, 移于 500 毫升量瓶中, 用重蒸馏水稀释至刻度, 混匀, 得 1 毫升 = 1 毫克 ClO_4^- 储备液。

储备液经稀释 20 倍得 1 毫升 = 50 微克工作溶液。

(二)操作步骤

向 250 毫升烧杯中加入 50 毫升 3.6 N 硫酸的 28% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 用蒸馏水稀释至 100 毫升, 在沸水浴上加热, 滴加 H_2O_2 使 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+} , 溶液冷后, 加入 30 毫升 50% 酒石酸溶液, 用 8 N NaOH 中和, 调 pH = 3—4, 转移溶液到 250 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 取 10 毫升溶液和 50 微克 ClO_4^- 溶液于预先置有 70 毫克灿烂绿的 50 毫升比色管中, 混匀, 加入 25 毫升苯, 用蒸馏水稀释至标线, 振荡萃取 1 分钟, 再静置 15 分钟, 将有机相转移到离心试管中, 离心 1 分钟, 以除去少量水份, 最后移

于 0.5 厘米液槽, 盖上玻盖, 以苯为空白, 在 72 型分光光度计上, 于波长 610 毫微米处测定溶液光密度值。

(三)吸收曲线

按操作步骤, 但分别加入 12.5、25、50 微克 ClO_4^- , 以苯为空白, 于不同波长测定光密度值。结果如图 1。从图可见, 络合物最大吸收为 650 毫微米。为了扩大测定范围, 我们采用 610 毫微米波长。

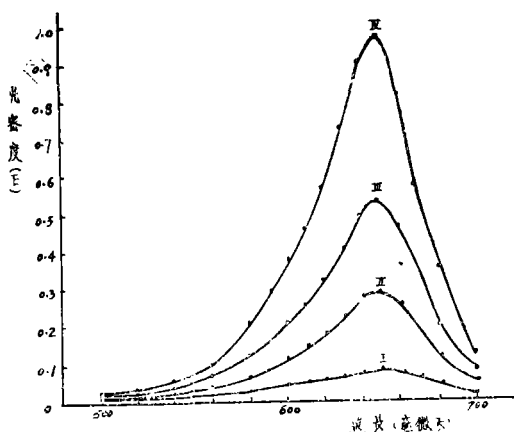


图 1 ClO_4^- —灿烂绿在苯中的光吸收曲线
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.28$ 克, 灿烂绿 = 70 毫克, pH = 3—4; 水相: 有机相 = 1:1; 萃取剂苯 = 25 毫升; 苯空白。

I. 铁盐溶液; II. 铁盐 + 12.5 微克 ClO_4^- ;
III. 铁盐 + 25 微克 ClO_4^- ; IV. 铁盐 + 50 微克 ClO_4^- 。

(四)络合物的形成和溶液 pH 值的关系

按操作步骤, 于不同溶液 pH 值下萃取测定。水相酸度太大, 颜色变浅, pH 在 4.3 以后颜色不稳, 到中性时绿色消失, 萃取水相从图 2 可见 pH = 2.6—4.3 时光密度值稳定不变。

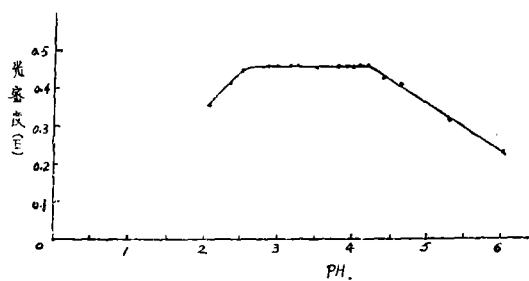


图2 pH 值对光密度的影响

$\text{ClO}_4^- = 50$ 微克; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.28$ 克; 灿烂绿 = 80 毫克; 水相: 有机相 = 1:1; 萃取剂苯 = 25 毫升; 波长 = 610 毫微米; 苯空白。

表1 络合物萃取时间对光密度的关系

萃取时间 (分钟)	光密度值 (在 610 毫微米波长下)
1/2	0.463
1	0.465
2	0.465
3	0.472

(五) 灿烂绿用量试验

按操作步骤, 改变灿烂绿用量, 灿烂绿加入 60 毫克以后光密度值稳定不变。结果见图 3。

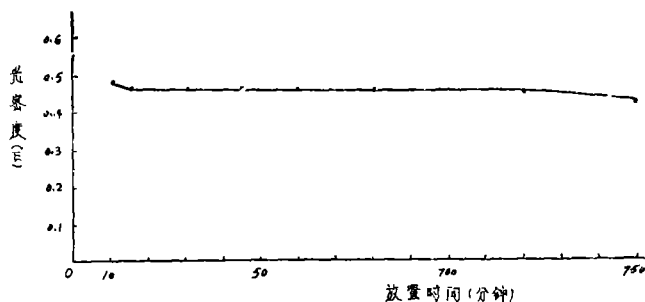


图4 放置时间对络合物颜色稳定性的影响

$\text{ClO}_4^- = 50$ 微克, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.28$ 克; $\text{pH} = 3-4$; 灿烂绿 = 80 毫克; 水相: 有机相 = 1:1; 萃取剂苯 = 25 毫升; 波长 = 610 毫微米; 苯空白。

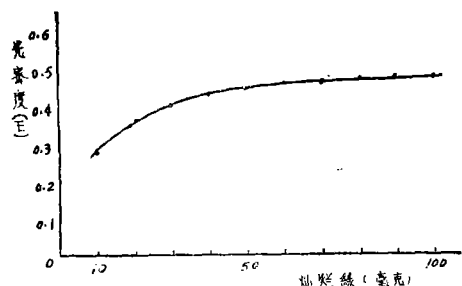


图3 灿烂绿用量对光密度的影响

$\text{ClO}_4^- = 50$ 微克; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.28$ 克; $\text{pH} = 3-4$; 水相: 有机相 = 1:1; 萃取剂苯 = 25 毫升; 波长 = 610 毫微米; 苯空白。

(六) 萃取时间和络合物颜色的稳定性试验

按操作步骤, 加入苯用水稀释至刻度后, 振荡萃取 1/2、1、2、3 分钟, 静置一刻钟后测定光密度值。萃取时间对光密度影响不大 (见表 1)。萃取 1 分钟, 萃取络合物放置 15 分钟开始测定, 颜色 2 小时内稳定不变 (图 4)。

(七) 干扰物质及其消除

1. ClO_4^- 干扰的消除及铁盐的影响

文献[6]曾用 FeSO_4 还原 ClO_3^- 后测定剩余的 FeSO_4 以间接测定 ClO_3^- 。据此, 我们用还原法破坏 ClO_3^- ; 取含有 0.5 克 ClO_3^- 的溶液, 加入不同量 ClO_4^- , 加入 50 毫升 28% 硫酸亚铁溶液到 250 毫升烧杯中, 稀释至 100 毫升, 将 1.8 N H_2SO_4 酸度的硫酸亚铁溶液放置在沸水浴上加热半小时, 冷后加入 30 毫升 50% 酒石酸溶液调 $\text{pH} = 3-4$, 移于 250 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 取出 10 毫升溶液, 加入 70 毫克灿烂绿, 按操作步骤进行测定。操作同上, 但不加氯酸

表2 ClO_3^- 干扰的消除和铁盐(Fe^{2+})对光密度的影响

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (克)	ClO_3^- (微克)	ClO_4^- (微克)	光密度值 (在610毫微米波长下)	注
0.28	0	50	0.455	加 H_2O_2 使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。
0.56	0	50	0.465	
1.32	0	50	0.475	
0.56	0	10	0.130	
0.56	20,000	10	0.130	
0.56	0	50	0.465	
0.56	20,000	50	0.465	

盐试验了铁盐(Fe^{2+} 预先加几滴 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+}) 对高氯酸盐光密度值的影响, 当有大量铁盐存在时光密度值基本不变, 结果见表2。方法可于250毫升溶液中, 在0.5克 ClO_3^- 存在下测定微量 ClO_4^- 。

2. 其他物质干扰试验

考虑到氯酸盐电解过程中, 除有大量 ClO_3^- 外, 可能还会引入其他杂质, 经试验, 大量 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 和少量的 CrO_4^{2-} 对测定无影响。

分 析 方 法

(一) 标准曲线的绘制

取含有不同量的 ClO_4^- 溶液 (25 毫升被萃取的水相含 5—100 微克 ClO_4^-), 按分析方法处理取样, 用苯萃取显色后, 以苯为空白, 在波长 610 毫微米处测定光密度值, 以 ClO_4^- 含量为横坐标, 光密度值为纵坐标, 绘制标准曲线(图5)。

(二) 分析手续

将 ClO_3^- 含量不超过 0.5 克的微量 ClO_4^- 的样品放置在 250 毫升烧杯中, 加入 50 毫升 3.6 N 硫酸的 28% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 加入蒸馏水至体积 100 毫升, 盖上表皿, 放在沸水浴上加热半小时后 (溶液仍为 Fe^{2+} 的绿

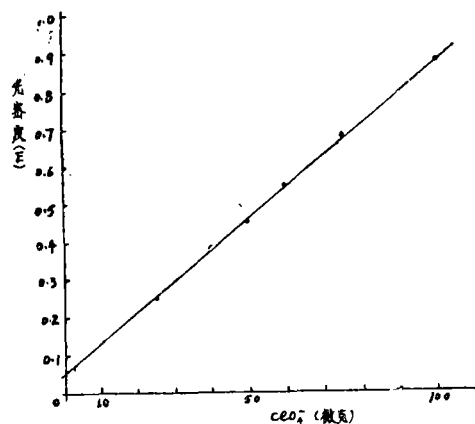


图5 ClO_4^- —灿烂绿在苯中的标准曲线
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.28$ 克;
 灿烂绿 = 70 毫克, $\text{pH} = 3-4$; 水相: 有机相 = 1:1; 萃取剂苯 = 25 毫升; 0.5 厘米液槽; 波长 = 610 毫微米; 苯空白。

色时应滴加 1 毫升 36% H_2O_2 , 使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} , 溶液呈红棕色), 冷却, 加入 30 毫升 50% 酒石酸溶液, 用 8 N NaOH 中和, 调 $\text{pH} = 3-4$, 转移溶液到 250 毫升量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度。取 5 或 10 毫升溶液到放有 3.5 毫升含有 70 毫克灿烂绿的 50 毫升具塞比色管中, 摇匀, 准确加入 25 毫升苯, 用蒸馏水稀释至标线, 振荡, 萃取 1 分钟, 静置 15 分钟, 取上层有机相到离心试管, 离心 1 分钟, 用毛细管吸取溶液到干燥的 0.5 厘米液槽中, 盖上玻盖, 在 72 型分光光度计上, 在 610 毫微米波长处测定光密度值。按标准曲

水和卤水中低含量重水的红外光谱测定

本 所 三 室

一、引 言

水中重水含量的测定法,常用的有比重法、浮沉子法、质谱法、色谱法和红外吸收光谱法等。前两种方法皆基于比重的测定,而以精确度较高的浮沉子法应用较多。由于水中杂质对此法测定有很大的影响,因而需预先将样品严格净化,操作复杂,很费时间。质谱法和色谱法虽较上法快速但须有专门的仪器设备及液氮冷阱等,给使用带来一定限制。红外吸收光谱法具有快速、简便和用样量少等优点,并能对各种浓度的重水样品进行分析,特别在很浓或很稀的两种情况下,还能给出与质谱法相比拟的精确度,因而常被采用。

由于氢的同位素的存在,天然水中除主要组份 H_2O 外,也含有约 0.015 克分子%

的 D_2O 。一般说来,重水样品总是由 H_2O 、 HDO 和 D_2O 这三种分子组成,在液态情况下,水分子的混合物能依照反应式: $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HDO}$ 而迅速达到平衡状态。在 25°C 时,其平衡常数 $\frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = 3.8$

物质的红外吸收光谱起源于分子振动(转动)能级跃迁时对相应频率的红外辐射的吸收。 H_2O 分子为等腰三角形构型,具有对称键伸缩振动(ν_1),变角振动(ν_2),和反对称键伸缩振动(ν_3)等三个基频振动。当 H 原子被 D 取代后,其构型不变,但因 H 原子与 D 原子的质量不同,其相应的吸收带的频率也各有差异,因而可用于分析^[1-3]。

高浓度重水的红外光谱测定,国内已有报导^[4]。在有关文献启发下^[5-7],初步建立了用红外光谱测定低浓度 D_2O 的方法。结合我们的工作需要,并将该方法推广用于地

线找出相应的 ClO_4^- 含量。

参 考 文 献

- [1] Z. Gregorowicz, F. Buhl, Z. Klima, Mikrochim-Acta, № 1, 116-121(1963).
- [2] I. Iwasaki S. Utsumi C. Kang, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, № 3, 325-331(1963).
- [3] Y. Yamamoto, K. Kotsuji, Bull.

Chem. Soc. Japan., 37, № 6, 785-788(1964).

- [4] S. Uchikawa, Bull. Chem. Soc. Japan., 40, № 4, 798-801(1967).
- [5] В. А. Голосницкая и В. И. Петрашень, Ж. аналит. химии, Том 17, № 7, 878-882 (1962).
- [6] Е. В. 阿列克谢也夫斯基等著,定量分析,中册,390-392 页。高等教育出版社。1954 年。