

研究简报

高分子化合物中氟的微量分析*

王 昌 益 和 海 清

(云南大学化学系) (云南省化工研究所)

氟碳高聚物与含三氟甲基的有机物,其定量分解是困难的^[1]。为促进 C—F 键完全断裂,常加入助燃剂苯甲酸^[2]、十二烷基醇^[3]等。为避免氟样品燃烧产物与玻璃容器上的硼、铝等作用^[4],氧瓶一般不用玻璃质^[2-6]。

在其分解后氟离子的测定中,硝酸钍滴定法终点不明显,而且其结果与化学当量计算不符,需要校正^[4],样品含硫、磷及砷等元素将干扰氟离子的测定^[7]。

多年来,有机氟元素微量分析的许多方法是不令人满意的^[8]。

七十年代出现的氟离子选择性电极作指示电极的钍盐电位滴定,其终点毫伏突跃性差^[3,6],硫、磷及砷元素仍然干扰测定。氟电极的校正曲线法不存在上述问题^[2,4],但其准确度却达不到有机元素微量分析误差的常规要求。

本文是用胶带纸助燃烧的石英氧瓶分解高分子氟化合物,在 80% 丙酮介质下,以苏木精作指示剂的硝酸钍滴定。本方法能定量地分解氟碳高聚物及含三氟甲基的有机物;滴定终点明显并按化学当量进行反应;比较容易的消除 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} (或 AsO_3^{3-}) 的干扰。此法简便、快速,绝对误差 $\pm 0.3\%$,适于含 C、H、O、N、Cl、Br、I、Si、S、P、As 等元素的高分子化合物中氟的微量分析。

实 验 部 分

试剂与仪器

0.01N $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 标准溶液,其准确浓度以 ARNaF (我们用氟氯化钡重量法^[9],求得其含量是 99.45%) 来标定;苏木精 (Hematoxylin, C. I. 1246.) 0.25% 乙醇溶液。

石英氧瓶,500 毫升;包裹样品的滤纸旗,其上衬贴一条胶带纸(胶带纸系熊猫牌,上海软木纸厂生产);70°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) 搅拌恒温浴。

条件实验

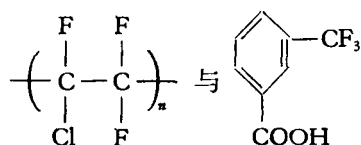
(1) 滴定终点与线性关系

0.01 N $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 滴定 0.01 N NaF 溶液,滴定介质有水、乙醇、异丙醇与丙酮等。确定 80% 丙酮介质中的滴定终点最明显,其线性关系良好,反应是按化学当量进行。

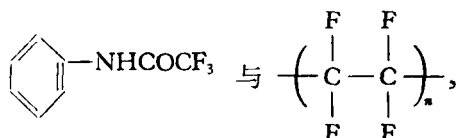
(2) 高分子氟化合物的氧瓶分解

* 1979 年 8 月 20 日收到。

玻璃氧瓶分解高分子氟化物,导致氟分析值偏低,即使有某些助燃剂存在亦不能改善。用石英氧瓶(不加助燃剂)分解氟碳高聚物及含三氟甲基的有机物,其中有一部分如



等能得到正确的分析值,而另一部分样品如



其分析值则偏低。

当采用衬贴胶带纸的滤纸旗包裹样品,以 500 毫升石英氧瓶分解之,则其均获得正确分析结果(表 1)。胶带纸的作用是增高分解温度与提供氢元素以利于氟碳高分子分解生成氟化氢。胶带纸作为氧瓶分解法中的助燃剂,较之文献上所采用的各种助燃剂更为简便与有效,而且燃烧火焰无喷溅现象。

(3) 吸收溶液中二氧化碳的排除

存在于水溶液中的二氧化碳,以及样品与滤纸在燃烧后生成的二氧化碳,将与滴定剂 La^{+++} 生成碳酸镧沉淀而使氟分析值偏高。为此溶液需在酸性环境和 70°C 恒温浴内搅拌五分钟而将溶液内的二氧化碳排除掉。但是温度不可过高,因为温度过高将会导致样品燃烧产物氟化氢的蒸发损失而使氟分析值偏低。

(4) 样品含硫干扰的排除

燃烧产物 SO_4^{2-} 将使氟分析值严重偏高。若加入过量沉淀剂 Ba^{++} 溶液,则氟分析值严重偏低。当 Ba^{++} 溶液滴定 SO_4^{2-} 于等当点时,方获正确结果。

(5) 样品含磷、砷干扰的排除

本文按照文献^[20]方法,加入过量镉盐,可简便有效地消除其干扰。

分析操作

(1) 一般分析操作

在微量天平上,准确称取 2—3 毫克样品于衬贴有胶带纸的滤纸旗上。加 5—7 毫升去离子水于石英氧瓶内,按 Schöniger 方法分解样品,振荡吸收燃烧产物后,用约 10 毫升 AR 丙酮冲洗瓶塞及铂丝,加入一滴 2M 高氯酸,于 70°C 恒温浴内搅拌 5 分钟,加入 1 克 AR 优洛托品、20 毫升丙酮与 4 滴 0.25% 苏木精指示剂,在电磁搅拌下以 0.01N La^{+++} 标准溶液滴定至终点(黄色到紫红色)。空白值约 0.08 毫升。

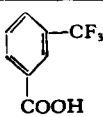
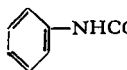
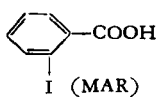
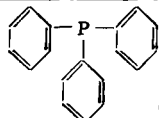
(2) 样品含 P、As 时的分析操作

同(1)。唯在加入 1 克优洛托品之后需再加入 0.3 毫升 0.5M 二氯化镉溶液。终点是混浊性浅黄色到紫红色。

(3) 样品含 S 时的分析操作

同(1)。在加入 20 毫升丙酮之后,再加入一滴 0.2% 钼啉指示剂,溶液呈黄色,以 0.01N

表 (1) 分析结果

化 合 物	含有元素	计算值 F(%)	分析值 F(%)	绝对误差(%)
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{Cl} & \text{F} \end{array} \right)_n^*$	CClF	48.92	48.74 48.79 49.12	-0.18 -0.13 +0.20
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n^*$	CF	75.98	76.23 76.28 76.13	+0.25 +0.30 +0.15
 (MAR)**	CHOF	29.98	29.92 30.12 30.16	-0.06 +0.14 +0.18
 (MAR)	CHONF	30.14	30.24 29.98 29.88	+0.10 -0.16 -0.26
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (MAR)	CHOCIBrF	48.92	48.81 48.76	-0.11 -0.16
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加  (MAR)	CHOCIF	48.92	48.91 48.96	-0.01 +0.04
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (MAR)	CHOCISF	48.92	48.82 48.85 48.67	-0.10 -0.07 -0.25
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加  (MAR)	CHPClF	48.92	48.92 48.78	0.00 -0.14
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加 $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{ASO}(\text{OH})_2$ (MAR)	CHONASCIF	48.92	48.97 48.85	+0.05 -0.07
$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ 加 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR)	CHONaSiClF	48.92	48.85 48.72	-0.07 -0.20

* 样品经碳氯或碳元素微量分析符合理论值, 样品来源于北京化工研究院。

** MAR 是英国 BDH 公司生产有机微量分析标准样品。

Ba^{++} 溶液滴定至溶液刚呈淡红色时, 加入 1—2 滴 0.01N K_2SO_4 使溶液复呈黄色, 然后再加入 4 滴苏木精指示剂。以下同 (1)。

分析结果

表 1 看出, 本方法适于含 C、H、O、N、Cl、Br、I、Si、S、P、As 等高分子化合物中氟的微量分析, 其绝对误差是 $\pm 0.3\%$, 符合有机元素微量分析的常规要求。

参 考 文 献

- [1] Коршун, М. О., Климова, В. А., Чумаченко, М. Н., *ЖАХ.*, **10**, 358 (1955).
- [2] Shearer, D. A., Morris, G. F., *Microchem. J.*, **15**, 199 (1970).
- [3] Light, T. S., Mannion, R. F., *Anal. Chem.*, **41**, 107 (1969).
- [4] 穗积 启一郎、秋元 直茂, 分析化学, **20**, 467 (1971).
- [5] 水野 谨吾, ほか, 分析化学, **21**, 631 (1972).
- [6] Hassan, S. S. M., *Mikrochim. Acta*, **1974**, 889.
- [7] Ma. T. S., *Anal. Chem.*, **30**, 760 (1958).
- [8] 王昌益, 化学通报, **1966**(3), 23.
- [9] Clark, S. J., "Quantitative Methods of Organic Microanalysis", Butterworths, London, 1956. p. 128.
- [10] Hořáček, J., et al., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 323 (1969).

MICROANALYSIS OF FLUORINE IN FLUOROPOLYMERS

Wang Changyi

(Department of Chemistry, Yunnan University)

He Haiching

(Institute of Chemical Industries, Yunnan)

ABSTRACT

A simple, rapid and accurate method is presented for the micro-analysis of fluorine element in fluoropolymers. Fluoropolymers and CF_3 -containing organic compounds are quantitatively decomposed and titrated. The titration reaction is a stoichiometric one and has a sharp end-point. The absolute error of this method is $\pm 0.3\%$. Interferences of SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} (or AsO_3^{3-}) and CO_3^{2-} can be eliminated by a simple procedure. This method is suitable for microanalysis of F element in C, H, O, N, Cl Br, I, Si, S, P, As-containing fluoropolymers.