

钕量法测定高分子和 有机化合物中的磷和氟*

谢 正 秋

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本文介绍以 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 为氧瓶燃烧吸收剂, 以 EDTA 回滴过量 Nd^{3+} 来测定高分子和有机化合物中磷和氟含量。当化合物中同时含有磷和氟时, 先加入浓硝酸煮沸浓缩并蒸干除去 F^- 后测定 PO_4^{3-} , 然后通过测定磷氟总含量求出氟含量。分解和测定均在普通硬质玻璃氧瓶中进行。测定磷的最大误差为 $\pm 0.20\%$, 除全氟化合物误差为 -0.50% 外, 氟的测定最大误差为 $\pm 0.30\%$ 。

用化学方法测定有机化合物中磷和氟的含量, 通常先将有机磷和氟转变为 H_3PO_4 和 HF , 然后进行测定。用氧瓶分解含氟样品远较其它分解法如热水解法^[1]和 AlI_3 熔融法^[2]简便。但由于 F^- 腐蚀普通玻璃, 须在石英氧瓶中进行分解^[3,4]。用氧瓶法分解有机磷虽因易导致铂丝的断损而引起非议^[5,6], 但由于简便快速, 仍被普遍采用。对于生成的 F^- 和 PO_4^{3-} 的测定, 较为简便的方法是金属离子直接滴定法和不需过滤沉淀的金属-EDTA 络合滴定法。如测定 F^- 的镉盐^[7,8]、钍盐^[7,9]滴定法、La-EDTA、Pr-EDTA 络合滴定法^[10]以及测定 PO_4^{3-} 的镉盐^[11,12]、铈盐^[13]、铅盐^[14]滴定法、Ce-EDTA^[15]、Mg-EDTA^[16] 络合滴定法等。上述方法均限于氟或磷单元素的测定。当化合物中同时含有氟和磷时, 或先排除磷的干扰后测定氟, 或先排除氟的干扰后测定磷。本文介绍以 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 为燃烧吸收剂并以 EDTA 回滴过量 Nd^{3+} 来测定高分子和有机化合物中的磷或氟以及同时测定磷和氟的新方法。

实 验 部 分

1. 试剂

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (每升加入 0.5ml 浓盐酸)、EDTA、 NH_4F 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 ZnCl_2 均为 0.01mol; 0.1mol BaCl_2 ; 20% 的六次甲基四胺水溶液加浓盐酸调到规定的 pH3、5、5.5 和 6 的缓冲溶液; 0.15% 的二甲酚橙和甲基橙; 醋酸钠(固体)和 NH_4OH 溶液。

2. 试验

(1) Nd^{3+} 能定量地沉淀 F^- 和 PO_4^{3-} 为 NdF_3 和 NdPO_4 , 在室温下, 调节 pH3—6

* 1984年3月30日收到。

使 F^- 沉淀为 NdF_3 , 在 $pH 5-6$, PO_4^{3-} 沉淀为 $NdPO_4$, 但结合不牢固。当用 EDTA 回滴过量的 Nd^{3+} 时, 发现前者夺取沉淀中部分 Nd^{3+} 进行络合, 用二甲酚橙为指示剂滴定时, 无终点突跃。当改为加热至沸再冷却后滴定时, 终点敏锐, 测定结果准确, 反应完全按化学计算进行。

(2) 氟样品在氧瓶中燃烧吸收为 F^- 后, 受热挥发和腐蚀普通玻璃。以 Nd^{3+} 为燃烧吸收剂可以避免 F^- 腐蚀玻璃 (与玻璃中的 Al 和 B 作用^[17,18]) 和溶液受热时的样品挥发损失, 提高了振荡吸收效果。

(3) 样品燃烧时放出大量的 CO_2 , 当吸收溶液为弱碱性或中性时, CO_2 进入溶液变为 CO_3^{2-} , 使 Nd^{3+} 转变为 $Nd_2(CO_3)_3$ 沉淀, 以至稍过量的 Nd^{3+} 不足以使 F^- 和 PO_4^{3-} 全部变为 NdF_3 和 $NdPO_4$, 导致 F^- 腐蚀玻璃容器和加热时逸离。当溶液为酸性时, 可以减少 CO_2 进入吸收液, 本试验是 pH 值以 3 为最好。 pH 值 < 3 时沉淀不彻底; pH 值 > 4 时会增加 CO_2 对测定的干扰。

(4) SO_4^{2-} 的存在对 F^- 测定无干扰, 但导致测定 PO_4^{3-} 的结果偏高, 加入过量的 $BaCl_2$, 并滤去 $BaSO_4$ 后再进行测定, 溶液中存在 Ba^{2+} 不影响实验结果。

(5) 含硼样品燃烧时, 由于生成难溶解的 B_2O_3 , 以至不能辨别样品是否完全分解, 我们参考文献[19], 并改用醋酸钠为燃烧添加剂, 消除样品中硼元素对测定磷的干扰。

3. 测定方法

(1) 氟的测定 在 $2 \times 3cm^2$ 的滤纸旗上, 称取含氟量约为 1mg 的固体样品 (若样品为高氟或全氟化合物, 滤纸上应衬以胶带纸), 包好后, 将约过量 1ml 的 0.01mol $Nd(NO_3)_3$ 注入 500ml 氧瓶中, 加水至约 20ml 后进行燃烧分解。待火焰熄灭, 剧烈振荡至无烟后再振荡 2min。打开瓶塞, 用水冲洗瓶塞和铂丝, 此时溶液为 30—35ml。加热缓慢沸腾 3min。冷却后加入 5ml pH 值为 5.5 的缓冲溶液, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.01mol EDTA 滴定至由红变黄的终点 (注: 吸收 F^- 后溶液的 $pH \approx 3$)。

(2) 磷的测定 依前法称取含磷量为 0.5—1.0mg 的固体样品, 在盛有 20ml 水的氧瓶中燃烧吸收。吸收液慢慢沸腾 3min 后, 加入过量 1ml 的 0.01mol $Nd(NO_3)_3$ 和 5ml pH 值为 5.5 的缓冲溶液, 重新煮至沸腾。冷却后以二甲酚橙为指示剂, 用 0.01mol EDTA 滴至由红变黄的终点。

(3) 样品含镍、硼时磷的测定 方法同(2), 唯吸收液中加入 1ml 浓盐酸, 样品与约两倍量的醋酸钠混合后燃烧。煮沸除去 CO_2 并冷却后, 以甲基橙为指示剂, 用 1N NH_4OH 进行中和。然后加入 5ml pH 值为 5.5 的缓冲溶液和过量的 0.01mol EDTA, 以二甲酚橙为指示剂, 用 0.01mol $ZnCl_2$ 滴至红色, 再以 EDTA 滴至黄色, 加入过量 1ml 0.01mol $Nd(NO_3)_3$, 重新煮至沸腾再测定 PO_4^{3-} 。此处镍的滴定无定量关系, 因镍未全部转变为 Ni^{2+} 。

(4) 样品含氟时磷的测定 方法同(2), 唯吸收液尚须加入 1ml 浓 HNO_3 , 振荡吸收后, 移入 100ml 锥瓶中加热浓缩至约 2ml。以蒸汽浴蒸干, 然后加 0.5ml 蒸馏水再蒸干。以约 30ml 蒸馏水稀释后, 按(2)法继续进行测定。若样品中同时含硫, 则先除去氟后再用 $BaCl_2$ 沉淀 SO_4^{2-} 并滤去 $BaSO_4$ 以消除硫的干扰。

(5) 磷和氟总含量的测定 称取含氟量约为 1mg 的样品 (磷含量可不必考虑), 将

沉淀 F^- 和 PO_4^{3-} 并过量约 2ml 0.01mol $Nd(NO_3)_3$, 注入氧瓶中, 以水补至约 20ml, 按前法燃烧和吸收后, 用水冲洗瓶塞和铂丝, 使溶液约为 30ml. 加热沸腾 3min 后, 趁热加入 5ml pH 值为 5.5 的缓冲溶液, 冷却后, 按氟法继续测定磷和氟的总含量。

由(4)和(5)的结果按下式求出氟含量:

$$F\% = \frac{(MV)_{Nd^{3+}} - (MV)_{EDTA} - W \times P\% / 30.97}{W} \times 57 \times 100$$

式中, M 为克分子浓度, V 为 ml 数, W 为样品重 (mg), $P\%$ 为实测磷含量, 30.97 为磷原子量, 57 为 $3 \times F$ 的原子量。

结 果 与 讨 论

氟和磷部分测定结果列于表 1。

表 1 氟和磷测定结果

化 合 物	计算值(%)		测定值(%)	平均误差(%)
	氟	磷		
对-氟苯甲酸	13.56		13.41 13.40 13.37	-0.17
邻-三氟甲基间苯二胺双盐酸盐	22.89		23.01 23.22 22.99	+0.18
β -5 氟脲嘧啶丙酸乙酯	8.26		8.50 8.45 8.56	+0.24
1, 3-双-二乙醇缩乙醛-5-氟脲嘧啶	5.24		5.10 5.05 5.00	-0.21
聚乙撑亚胺 N-接支[β -(1-5 氟脲嘧啶)丙醛]	4.76		4.53 4.49 4.46	-0.27
三苯基磷		11.82	11.78 11.74 11.68	-0.09
甲撑-双(二苯基磷)		16.13	16.24 16.33 16.20	+0.13
丙撑-双(二苯基磷)加 Na_2SO_4		15.04	15.15 15.00 15.23	+0.09
丁撑-双(二苯基磷)加 Na_2SO_4		14.53	14.40 14.35 14.54	-0.10

续表 1

化 合 物	计算值(%)		测定值 (%)	平均误差(%)
	氟	磷		
聚-N,N-二-(β-氯代乙基)-O-[[β-[N'-[N''-[N'''-(β-氧乙基)-乙酰亚氨基]尿嘧啶基]-乙酰亚氨基]-乙基]-磷酸胺		5.98	5.85 5.98 5.77	-0.11
聚-N,N-二-(β-氯代乙基)-O-[[β-[N'-[N''-[N'''-(β-氧丙基)-乙酰亚氨基]5-甲基尿嘧啶基]-乙酰亚氨基]-丙基]-磷酸胺		5.72	5.56 5.62 5.51	-0.16
聚-O-乙基-O-[[β-[N'-[N''-[N'''-(β-氧丙基)-乙酰亚氨基]尿嘧啶基]-乙酰亚氨基]-丙基]-磷酸酯		6.67	6.70 6.50 6.71	-0.03
十一硼十四氢酸 π-环戊二烯基双(三苯基膦)合镍		7.94	7.95 7.85 7.79	-0.08
十硼十氢酸 π-环戊二烯基乙撑双(二苯基膦)合镍		10.67	10.79 10.85 10.87	+0.17
十二硼十二氢酸 π-环戊二烯基丙撑双(二苯基膦)合镍		10.20	10.25 10.02 11.99	-0.11
三硼八氢酸 π-环戊二烯基丁撑双(二苯基膦)合镍		10.50	10.60 10.45 10.40	-0.02
聚-N,N-二-(β-氯代乙基)-O-[[β-[N'-[N''-[N'''-(β-氧乙基)-乙酰亚氨基]5-氟尿嘧啶基]-乙酰亚氨基]-乙基]-磷酸胺	3.55	5.78	F:3.28 P:5.85 3.30 5.91 3.25 5.74	F:-0.27 P:+0.05
聚-N,N-二-(β-氯代乙基)-O-[[β-[N'-[N''-[N'''-(β-氧丙基)-乙酰亚氨基]5-氟尿嘧啶基]-乙酰亚氨基]-丙基]-磷酸胺	3.37	5.50	F:3.42 P:5.38 3.39 5.52 3.58 5.35	F:+0.09 P:-0.08
全氟丁酸钠加乙撑-双(二苯基膦)	56.35	15.57	F:55.83 P:15.76 55.76 15.70 55.88 15.68	F:-0.53 P:+0.14

高氟、全氟和含—CF₃化合物的分解向来是比较困难的。为了解决这些化合物中氟的测定值偏低问题,一些分析工作者曾建议加入葡萄糖、氯酸钾、硝酸钾、硝酸铵、石蜡等为助燃剂,目的是为了提高分解温度,以利于有机氟完全转变为无机氟。这些措施都收到了一定的效果,但都未能彻底解决偏低问题。我们按文献[8]以衬有胶带纸的滤纸称量样品来测定全氟丁酸钠,偏低值约为0.50%,较单纯使用滤纸称量燃烧测定效果好。但应注意不能使样品中氟的含量超过1mg。包样品时适当分散,不要过于集中,使样品与胶带纸能充分接触以利于燃烧的完全。

参 考 文 献

- [1] 能代 诚, 樋田 富雄, 分析化学(日), 1977, 26, 721.
- [2] Осадчий В. Д., Маклакова А. В., Заводск. Лаборатория, 1977, 43, 269.
- [3] Nara, A., Kobayashi, N., Hasegawa, K., Honba, K. and Baba, S., *Microchem. J.*, 1975, 20, 440.
- [4] 穗積啓一郎、秋元直茂, 分析化学(日), 1971, 20, 467.
- [5] Friese, H. J., *Mikrochim. Acta*, 1981, 1, 265.
- [6] 陈耀祖、杜禄华, 有机微量定量分析, 科学出版社, 1978, 214.
- [7] Light, T. S., Manion, R. F., *Anal. Chem.*, 1969, 41, 107.
- [8] 王昌益、和海青, 高分子通讯, 1980, (5), 309.
- [9] Hassan, S. S. M., *Mikrochim. Acta*, 1974, 889.
- [10] 刘惠英、何云陔、丁自荣、曾昭抡, 化学学报(增刊), 1981, 153.
- [11] Цыганова М. Ф., Новикова К. Ф., *ЖАХ*, 1969, 24(2), 272.
- [12] 云南省化工研究所有机微量分析小组, 分析化学, 1976, 4(6), 440.
- [13] Püschel, R. und Wittmann, H., *Mikrochim. Acta*, 1960, 670.
- [14] Hunter, T. L., *Anal. Chim. Acta*, 1966, 35, 398.
- [15] Selig, W., *Z. Anal. Chem.*, 1969, 247, 294.
- [16] Bennewitz, R. und Tänzer, I., *Mikrochim. Acta*, 1959, 835.
- [17] Olson, E. C. and Shaw, S. R., *Microchem. J.*, 1961, 5, 101.
- [18] Lévy, R. und Debal, E., *Mikrochim. Acta*, 1962, 224.
- [19] 谢正秋、赵明焕、段九菊, 高等学校化学学报, 1983, 4(5), 646.

DETERMINATION OF PHOSPHORUS AND FLUORINE IN POLYMERS AND ORGANIC COMPOUNDS WITH Nd^{3+}

XIE Zhengqiu

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

Procedures are developed for the determination of fluorine and phosphorus in polymers and organic compounds by titration with $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -EDTA after decomposing the sample by O-flask. An amount of sample corresponding to approximately 1 mg of fluorine is decomposed and absorbed in an O-flask containing an excess of 0.01 M Nd^{3+} (NO_3)₃. The absorbing liquid is boiled for 3 minutes. After being allowed to cool, a pH=5.5 buffer is added. In the presence of xylenol orange, the mixture is titrated with 0.01 M EDTA. The procedure for determining phosphorus is the same as described above, but precipitation reaction of NdPO_4 is carried out in pH 5.5 after eliminating CO_2 . If sample contains F and P, PO_4^{3-} in the solution containing F^- can be determined after eliminating F^- by adding HNO_3 and concentrating solution to dryness, and the percentage of F can be found after determining the total content of F and P. Determination procedure of total content is the same as F^- , but buffer is added while the mixture is hot. The maximum error of determining P is $\pm 0.20\%$ and F is $\pm 0.30\%$ except high fluorine or fully fluorinated compounds which give values approximately 0.50% lower than calculation.