

石墨中硼的比色测定

董万堂 宋殿金

(中国科学院应用化学研究所)

比较了直接在石英蒸馏瓶中不加 CaO 进行灰化,然后直接以磷酸溶解进行甲醇蒸馏分离硼,以姜黄素比色法测定石墨中硼的方法和在铂坩埚中加 CaO 灰化,以磷酸溶解后移入聚乙烯蒸馏瓶中进行蒸馏分离硼,以姜黄素比色法测定石墨中硼的方法。得出:当以石英蒸馏瓶不加 CaO 直接进行灰化,流出气体以 NaOH 溶液吸收,再以此溶液来接受甲醇馏出液时,所得结果能与加 CaO 灰化的结果相符合;但由于石英瓶经长时间使用后会磷酸所腐蚀,使结果重现性不佳。因此,拟定了在铂坩埚中加 CaO 灰化,以磷酸溶解后以聚乙烯瓶进行蒸馏分离硼,以姜黄素比色法测定石墨中硼的方法。所得结果表明,当含量在 $3 \times 10^{-5}\%$ 左右时,结果的相对标准偏差为 11%。

当取 2 克样品时,方法的测定下限为 $2 \times 10^{-6}\%$ (误差不大于 50%)。回收率在 95% 以上。

一、引言

为了满足分析石墨中低至 $6 \times 10^{-6}\%$ 硼的要求,本文进行了石墨经灰化、甲醇蒸馏分离硼后,以姜黄素比色法测定硼的实验。

目前比色测定低至 $6 \times 10^{-6}\%$ 硼的方法,多以姜黄素比色法为主;为了防止灰化石墨时硼的损失,可加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ^[1], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[2], CaO ^[3] 以及蔗糖酸钙^[4]等。

本文进行了将石墨在石英蒸馏瓶中不加 CaO 直接灰化,把燃烧后的气流通过碱性溶液吸收,然后加 H_3PO_4 溶解残渣,进行甲醇蒸馏分离,再以上述同一吸收溶液吸收馏出液的试验,和在铂坩埚中加 CaO 灰化,然后加 H_3PO_4 溶解,并洗入聚乙烯蒸馏瓶中进行甲醇蒸馏分离的实验。由于石英瓶在用久之后易被 H_3PO_4 腐蚀,结果重现性差。因此,本文采用了后一种方法。在比色测定时,采用了以前所拟定的姜黄素比色条件^[5]。

样品分析结果表明,当含硼量在 $3 \times 10^{-5}\%$ 左右时,5 次测定结果的相对标准偏差为 11%。

二、试剂及装置

磷酸:用五氧化二磷水解制成,比重约 1.8¹⁾。

甲醇:北京化工厂出品,加入少量氢氧化钠,蒸馏提纯一次,二级。

乙醇:配姜黄素试剂用的乙醇的提纯方法同甲醇,用于其他目的的乙醇不提纯。

氢氧化钠溶液(1N):以北京化工厂提纯三级试剂配制。

盐酸(6N):以北京化工厂的特纯三级试剂配制。

水:以石英蒸馏瓶蒸馏后使用。

1) 磷酸的制备方法:

取粉状 P_2O_5 于 500 毫升石英烧杯中(装满为止),把提纯水自聚乙烯洗瓶中喷射到 P_2O_5 中使其水解,此时温度将急剧上升,并有大量气体发生,因此应在通风橱中进行操作,并把石英烧杯放在冷水中冷却。待水解完毕后,冷却,加水稀释至约 300—400 毫升(此时溶液中会出现轻微碳化的有机物,对硼的蒸馏分离并无影响),加热浓缩,直至无水蒸气蒸发出为止。冷却后即可使用,所得磷酸的比重约 1.7—1.8,贮存于聚乙烯瓶中备用。在用之前应先检查一下其中的硼含量,如果硼量过多就不能用。浓缩后的磷酸在放置过程中如果出现磷酸结晶,可加入少许水,温热溶解。

草酸(10%)-丙酮溶液: 以北京化工厂的保证草酸试剂和提纯的丙酮(提纯方法同甲醇)配制。

姜黄素-乙醇溶液(0.025%): 英国莱特(Light)厂出品的姜黄素,用提纯的乙醇配制,不溶残渣用5B(日本)滤纸或经盐酸处理的其他牌号滤纸过滤。

石英皿: 约100毫升容量。

恒温水箱: 2个,使用温度分别为 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

光电比色计: 沪江仪器厂,71型,用2厘米液槽,530毫微米波长的滤光板。

坩埚炉: 内径约10厘米,使用温度为 $800-900^\circ\text{C}$ 。

灰化装置,石英蒸馏装置和聚乙烯蒸馏装置: 分别如图1,图2和图3所示。

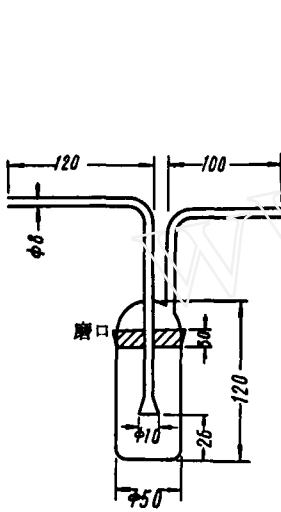


图1 灰化装置

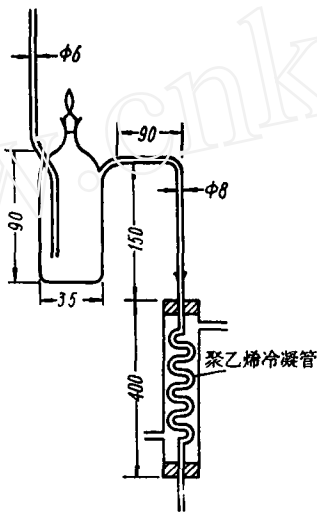


图2 石英蒸馏装置

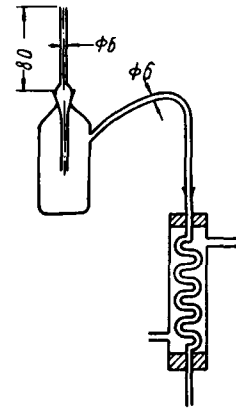


图3 聚乙烯蒸馏装置

三、条件试验

1. 在石英蒸馏装置中直接灰化时硼的损失情况 实验方法如下: 分别称取不同量的石墨样品于石英蒸馏瓶(图2)中,通氧气(300—400毫升/分),在 $800-900^\circ\text{C}$ 灰化。在灰化过程中,用10毫升0.1N氢氧化钠溶液吸收流出气体。灰化完毕后,将吸收液在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 蒸干,按姜黄素比色测定硼的手续^[5]测定硼。结果如表1。

由表1可知,直接灰化石墨时必须以碱性溶液接受所带出的气体,不然样品中的硼将随着取样量的增加而有较明显的损失。

另外,灰化时硼的带出量也随着氧气流速的增加而增加。为使灰化后的灰分不至于被吹出和石墨样品被带出,将流速控制在300—400毫升/分是适宜的。流速过慢则灰化时间拖长。

由于在石英瓶中不能加入CaO等碱性氧化物进行灰化试验,因此未进行有CaO时的灰化损失试验。

根据以上情况,拟定了如下的直接以石英蒸馏瓶进行灰化的操作手续,进行了石墨样品的分析和加入试验:

称取一定量样品置于石英蒸馏瓶中,按上述的试验方法进行灰化,并用石英皿中的10毫升0.1N氢氧化钠溶液吸收流出的气体。灰化完毕后冷却残渣,由于硼酸与磷酸共热时并不损失^[6],因此加入5毫升磷酸直接加热至沸进行溶解。煮沸1—2分钟后冷却,将此石英瓶连接到冷凝管上,加入15毫升甲醇,摇匀后放入沸水浴中蒸馏。馏出液以上述吸收气体用的同一

表1 直接灰化石墨时硼的损失情况

取样量*,克	吸收溶液中的硼量,微克
0.2	0.015
0.2	0.005
0.5	0.088
0.5	0.115
1.0	0.162
1.0	0.192

*硼含量在1ppm左右。

表2 用石英瓶直接灰化、蒸馏时,所得样品的分析结果和加入试验结果

取样量,克	测得硼量,微克	硼含量, $10^{-4}\%$	加入硼量,微克	回收硼量,微克
1.0	0.12	1.2	0.2	0.18
1.0	0.11	1.1	0.2	0.17
1.0	0.10	1.0	0.2	0.21
2.0	0.20	1.0	—	—
2.0	0.21	1.1	—	—
2.0	0.19	1.0	—	—

石英皿接受。待甲醇很少蒸出时(约需20分钟),稍冷却石英瓶,再加入10毫升甲醇进行蒸馏。如此共加入3次甲醇,进行蒸馏。蒸馏完毕后以少许水洗冷凝管,接受液放在 $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ 恒温水箱中蒸干。此残渣以1毫升水溶解,加入0.5毫升盐酸(6N),1毫升丙酮-草酸溶液和3毫升姜黄素试剂溶液,在 $55\pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水箱中蒸干,并在此温度下放置10分钟。取出,冷却后加入乙醇溶解,移于10毫升容量瓶中,准确地以乙醇稀释至刻度,过滤,进行比色测定。扣除空白值即求出硼量,实验结果见表2。

由表2的结果看出,用石英瓶直接灰化虽然亦可得到较好的结果,但由于磷酸对石英有一定的腐蚀作用,特别是在加热溶解时腐蚀更甚,因此当用新装置时,所得结果尚好,用过一段时间之后,结果就不稳定,一般要偏高。这可能是由于石英材料中硼溶出的缘故。因此,我们又在铂坩埚中加入CaO,进行了灰化试验和样品分析。

2. 在铂坩埚中加入CaO进行灰化的情况 为了克服由于在石英蒸馏瓶中直接灰化时所带来的结果的不稳定性,又以图1的装置,将石墨样品放在铂坩埚中并加入CaO,进行了灰化实验。将灰化后的残渣以1毫升水和5毫升磷酸溶解,以少量甲醇把磷酸溶液移入图3的聚乙烯蒸馏瓶中进行甲醇蒸馏分离硼,然后进行硼的测定。所拟定的样品分析操作步骤如下:

称取适当量的研细的石墨样品于铂坩埚中,加入0.1克CaO,混匀,放入图1的灰化装置中,在 $800-900^{\circ}\text{C}$ 坩埚炉中通氧气灰化,氧气流速为300—400毫升/分。灰化完毕后,停止通氧气,冷却灰化装置。打开盖,取出坩埚,加入1毫升水和5毫升磷酸,加热溶解残渣。冷却后将磷酸溶液移入图3的聚乙烯瓶中,用15毫升甲醇分3—4次洗坩埚,全倒入瓶中,摇匀后,将瓶与冷凝管连接,冷凝管下端放一容积约为100毫升的石英皿,内装有10毫升0.1N氢氧化钠溶液,作为接受溶液,然后在沸水浴上进行蒸馏。待甲醇已蒸不出时,再加入15毫升甲醇继续

表3 加CaO灰化,聚乙烯瓶蒸馏分离硼所得样品分析结果*

样品编号	样品量,克	测得硼量,微克	硼含量, $\times 10^{-4}\%$	加入硼量,微克	硼回收量,微克	回收率,%
3	0.10	0.31	3.10	0.2	0.20	100
5	1.00	0.16	0.16	0.2	0.19	95
7	0.50	0.24	0.48	0.2	0.20	100
8	0.50	0.13**	0.26	0.2	0.19	95
6	1.00	0.12**	0.12	—	—	—
9	0.50	0.16	0.32	—	—	—

* 未加氧化钙灰化时的分析结果分别为: 3, $3.0\times 10^{-4}\%$; 5, $0.12\times 10^{-4}\%$; 7, $0.47\times 10^{-4}\%$; 8, $0.24\times 10^{-4}\%$; 6, $0.11\times 10^{-4}\%$ 。对含量为 $3\times 10^{-5}\%$ 左右的分析结果而言,5次测定的相对标准偏差为11%。

** 为4次测定结果的平均值,其余为3次测定结果的平均值。

进行蒸馏,重复此操作三次。蒸馏完毕后,以少许水洗冷凝管,石英皿放在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温水箱中蒸干。然后按上述的操作,以姜黄素比色法进行硼的测定,由工作曲线查出硼量。进行了若干样品的分析,所得结果见表 3。

工作曲线是在 5 毫升 H_3PO_4 中分别加 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 微克硼标准液,经蒸馏后测得的。

参 考 文 献

- [1] J. F. Possidoni et al., *Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1955, Vol. 8, P. 339.
- [2] 村木等,日本化学杂志, **78**, 850(1957).
- [3] G. Valentini et al., *Ann. Chim. Roma*, **49**, 1039(1959).
- [4] J. Coursier et al., *Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1955, Vol. 8, P. 487.
- [5] 董万堂,未发表。
- [6] 董万堂等,中国科学院应用化学研究所内部资料。

