

丁炔二醇中微量铝的测定

孙 晓 娟 祁 建 新

摘 要

本文介绍了使用X—型催化剂以改良的 Reppe法合成的丁炔二醇产品中微量铝的 Al—CAS—CTMAB— C_2H_5OH 四元络合物体系分光光度测定法。

前 言

近来,林西平等研制成了一种用于浆态反应器中甲醛乙炔化的X—型催化剂^[1]。该催化剂组分为 Cu—Bi—Al—O, 因此,合成的丁炔二醇产品(液体,下同)中铝的含量的多少可用来衡量丁炔二醇产品的质量及催化剂的寿命。关于该体系中铝的测定,过去未见报导。我们在文献^{[2]—[4]}的基础上,在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)存在下的乙醇体系中,采用铬天青S(CAS)法对丁炔二醇中铝的测定进行了试验,除铜、铁可用硫脲—抗坏血酸掩蔽,消除干扰外,其余共存元素不干扰测定。方法灵敏度高,重现性好,测定快速,精密度、准确度令人满意。

试 验 部 分

一、仪器和主要试剂

1. 721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂。
2. 铝标准液:准确称取高纯铝(99.999%)0.1000克溶于20毫升10%的氢氧化钠溶液中,加盐酸酸化,并过量40毫升,移入1000毫升容量瓶中,用去离子水稀释到刻度,摇匀,此溶液含量为100.0微克/毫升,临用时将此溶液稀释成1微克/毫升。
3. 铬天青S(CAS)溶液0.05%:称取试剂0.10克置于100毫升烧杯中,加水20毫升,乙醇20毫升,在热水浴中溶解,用乙醇稀释到200毫升。
4. CTMAB溶液0.2%:移取该试剂0.60克,溶于乙醇20毫升中,加水至300毫升。
5. CAS—CTMAB混合液:取CAS(0.05%)溶液与CTMAB(0.2%)等体积混合。

6. 氟化铵 5 %。

7. 硫脲溶液 5 %。

8. 混合酸：硝酸 + 高氯酸 = 4 + 1。

9. 抗坏血酸—硫脲溶液：取 5 % 硫脲溶液 40 毫升，加入抗坏血酸 0.1 克，溶解后稀释成 100 毫升，此溶液当天配制。

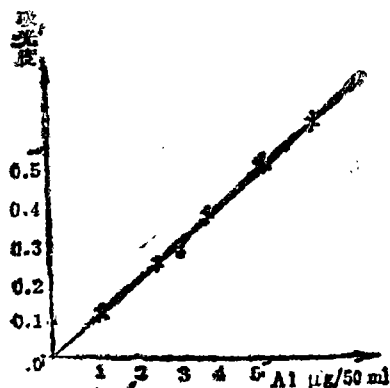
10. 醋酸钠溶液 4M：称取醋酸钠 330 克置于 1 升烧杯中，加水 400 毫升，加热溶解后，加入 1mg/ml 的铁溶液 10 毫升（用氯化铁配制），充分搅拌，待生成的氢氧化铁沉淀凝聚并下沉后，用松质滤纸过滤并将滤液稀释至 1000 毫升。

（本方法所用各种试剂均用去离子水配制，试剂除特指者外均为分析纯）。

二、试验方法

1. 样品的预处理：对于丁炔二醇精制品（经离子交换处理）可不必预处理。粗制品可吸取一定量试样（含铝 1—5 微克）两份各置于 100 毫升烧杯中，加入浓硝酸 5 毫升，加热蒸发近干；再加混合酸 5—10 毫升，蒸至近干，转移入 50 毫升容量瓶中；1 份加氟化铵 5 毫升，作为样品空白参比用，另一份不加，为试样测定用，以下步骤同标准曲线，测定样品吸光度时，以样品空白为参比。

2. 标准曲线的绘制：分别移取 1 μ g/ml 的铝标准溶液 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 毫升于 50 毫升容量瓶中，加水至 15 毫升，加入甲基橙指示剂 1 滴，滴加 (1 + 4) 氨水至恰呈黄色，立即滴加盐酸 (0.5N) 至恰呈红色并过量 4 毫升，加水至 30 毫升左右，加入硫脲—抗坏血酸 5 毫升，摇匀，立即准确加入 3.00 毫升 CAS—CTMAB 混合液，然后沿壁加入 4M 醋酸钠溶液 10 毫升，用去离子水稀释到刻度，摇匀，放置 45 分钟后，以试剂空白为参比，用 1 厘米比色皿于 645 nm 处测定吸光度，绘制标准曲线。（见下图）



结果与讨论

1. 络合物吸收峰：照按试验方法分别绘制纯试剂及络合物吸收曲线，可见络合物于 $\lambda = 645\text{nm}$ 处有一吸收峰。

2. 溶液 pH 值对测定的影响：经试验 pH 在 5.4~6.1 之间，溶液吸光值基本稳定不变，加入 4M 醋酸钠溶液 10 毫升可使溶液 pH 值稳定在此范围内。

3. 显色液的稳定性：经试验，显色后的溶液放置 30 分钟后发色完全，消光值趋于稳定。试验至 90 分钟消光值稳定不变。

4. 显色剂用量对吸光度的影响：试验结果表明，显色剂用量对吸光度的影响很大（见表一），故应准确加入，实验中显色剂加入量为 3.00 毫升。

表一 显色剂用量试验

CAS-CTMAB (ml)	1	2	3	4	5
吸光度	0.139	0.245	0.265	0.259	0.250

5. 共存元素的影响: 丁炔二醇试样经消解, 有机物基本破坏完全, 由于X-型催化剂主成分是铜、铋、铝, 催化剂使用后有可能使这些元素脱落而存在于丁炔二醇中。铜对铝的测定有干扰, 可以通过加入硫脲-抗坏血酸掩蔽。经试验, 在此条件下, 下列元素及含量不干扰测定。

表二 共存元素的影响

共存元素加入量 (μg)	样品中铝含量 (μg)	吸光度	相对偏差
0	3	0.265	—
Cu 20	3	0.260	1.9%
Fe 5	3	0.265	0
Bi 30	3	0.260	1.9%

6. 样品分析及精密度

样 品	单 次 测 定 值 (ppm)						平均值 \bar{x}	标 偏 s	s/\bar{x}
粗品丁炔二醇 (液)	92.80	92.80	93.80	93.40	93.80	93.60	93.37	0.463	0.49%
精品丁炔二醇 (液)	0.259	0.267	0.259	0.256	0.259	0.264	0.261	0.004	1.5%
x-07 液体样品	9.35	9.40	9.38	9.42	9.45	9.40	9.40	0.034	0.36%

7. 样品的加入标准回收率: 经试验上述样品经加入标准后其回收率为97~99%。

结 论

丁炔二醇产品中微量铝的分析可采用 $\text{Al-CAS-CTMAB-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 四元络合物体系进行分光光度测定。四元络合物体系与 Al-CAS 二元络合物及 Al-CAS-CTMAB 三元络合物体系分光光度法相比, 提高了反应灵敏度和测定的准确度, 同时测定的 pH 范围有扩展。本方法测定精密度优于 1.5%, 回收率为 97~99%。

算子法在聚合反应动力学中的应用

李 国 莹

摘 要

本文介绍处理聚合反应动力学问题的一种数学方法——算子法。给出了常用公式和求解程序，并作了实例分析。

一、引 言

继生成函数法，统计法，图形法之后，用算子法处理聚合反应动力学问题也已见效^{〔2〕}，〔3〕，本文结合实例介绍算子法在该领域中的应用。

（接第38页）

参 考 文 献

- 〔1〕 林西平，栗洪道. 石油化工，1987；16（4）：265
- 〔2〕 慈云祥，杨若明. 分析化学，1982；10（9）：529
- 〔3〕 李永华. 理化检验，1980；16（3）：33
- 〔4〕 万琼华. 贵州地质，1980；2：160

The Determination of Trace Aluminium in Butynediol

Sun Xiaojuan Qi Jianxin

ABSTRACT

In this paper, the determination of trace Aluminium in butynediol, which was synthesized by an improved. Reppe method with using X-type catalyst, was carried out by spectrophotometric analysis in CAS-CTMAB alcoholic system.