

散速度快,因而反应速度是由内扩散控制的。

2. 本文提出的内扩散动力学模型,关联了 CPE 的溶剥值与反应温度和反应时间的关系。由于溶剥值在氯化聚乙烯生产中是控制 CPE 质量的一个最重要的参数,因而这一模型具有一定的实用价值。

3. 本文首次提出了 PE 的烧结概念,研究结果支持了内扩散模型。PE 烧结对氯化反应速度的影响将是今后值得研究的课题。

4. 本文研究结果表明,PE 氯化反应的化学动力学在一定温度范围内也是氯化反应的控制步骤,因而需对此进行进一步研究。

注: 本文曾在中国化学会高分子学术论文报告会(1987)宣读。

赵际系本院 87 届毕业生。

### 参 考 文 献

- [1] 斋藤隆则等, 高分子化学(日) 29(332), 78~86 (1972)。
- [2] 王利生等, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 武汉, (1987)。
- [3] 米勒《乙烯及其工业衍生物》上册, 化学工业出版社, 511~513, (1986)。
- [4] J·塞克利等《气-固反应》, 中国建筑工业出版社(1986)。
- [5] 吉林大学等校编, 《物理化学》下册, 人民教育出版社, 149, (1978)。

## 在溴代十六烷基吡啶存在下半二甲酚橙与铍的显色反应

鄢国强(上海材料研究所)

铍的吸光光度测定方法很多, 但是这些方法的最佳 pH 范围大都很窄, 给操作带来不便。

半二甲酚橙(SXO)作为高灵敏度的显色剂已用于钙<sup>[1]</sup>、铋<sup>[2]</sup>、钍<sup>[3]</sup>、锆<sup>[4]</sup>及钒<sup>[5]</sup>等金属离子的吸光光度测定。但该试剂与铍显色反应的研究和应用尚未见报道。本文研究了在溴代十六烷基吡啶(CPB)存在下, 半二甲酚橙与铍的显色反应条件及应用。结果表明, 在 pH 6.4 的乙酸钠-乙酸缓冲溶液中, 形成了摩尔比为 Be: SXO: CPB=1: 2: 2 的三元配合物, 其最大吸收波长为 500 纳米, 摩尔吸光系数( $\epsilon_{500}$ )为  $9.06 \times 10^3$ , 桑德尔灵敏度(S)为 0.00099, 在 25 毫升体积内铍量在 0~12.5 微克范围内符合比尔定律。在 N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)存在下, 30 多种离子在一定量范围内无干扰。本法的最佳 pH 范围较宽(pH 5.5~7.5), 选择性好, 可以不经分离而直接用吸光光度法测定铍青铜中的铍, 结果令人满意。

### 实 验 部 分

#### 1. 主要试剂及仪器

半二甲酚橙溶液:  $2.0 \times 10^{-3}$  摩尔/升;

溴代十六烷基吡啶溶液:  $2.0 \times 10^{-2}$  摩尔/升;

乙酸钠-乙酸缓冲溶液(pH 6.4): 45.2 克无水乙酸钠溶于 400 毫升水中, 加入冰乙酸 2.3 毫升, 用水稀释至 500 毫升, 摇匀。

N-羟乙基乙二胺三乙酸溶液: 0.1 摩尔/升;

铍标准溶液: 按常规法配制成每毫升含铍 0.5 毫克的标准溶液, 使用时将溶液稀释至每毫升含铍 2.5 微克。

日立 557 型双波长双光束分光光度计;

上分 7211 型分光光度计;

雷磁 pH S-3 C 型酸度计。

#### 2. 实验方法

(1) 显色步骤 吸取含 10 微克铍的标准

溶液于 25 毫升容量瓶中,加水至约 10 毫升,加入 1 滴甲基橙指示剂,用 1:9 的氨水调至溶液呈黄色,加入半二甲酚橙溶液 3 毫升、溴代十六烷基吡啶溶液 1 毫升、pH 6.4 的缓冲溶液 3 毫升,用水稀释至标线,摇匀。以试剂空白作参比,在 500 纳米波长处,用 1 厘米比色皿,测量吸光度。

(2) 用掩蔽剂消除干扰的步骤:依次加入铍标准溶液、干扰离子溶液、0.1 摩尔/升的 N-羟乙基乙二胺三乙酸溶液 1 毫升,加水至约 10 毫升(铝存在时,沸水浴中加热 2~3 分钟,流水冷却),加入 1 滴甲基橙指示剂,用 1:9 的氨水调至溶液呈黄色。以下步骤与上同。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 铍的三元配合物形成条件

(1) 吸收光谱:由图 1 可知,显色体系

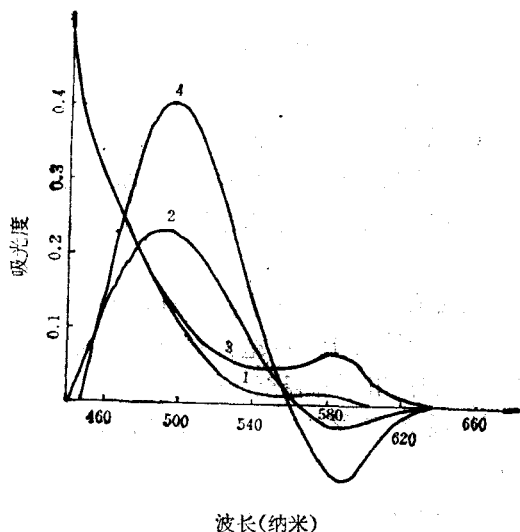


图 1 吸收光谱曲线

$[\text{Be}] = 4.44 \times 10^{-5}$  摩尔/升

$[\text{SXO}] = 2.4 \times 10^{-4}$  摩尔/升

$[\text{CPB}] = 8.0 \times 10^{-4}$  摩尔/升

1 厘米比色皿

曲线: 1—SXO(以水作参比)

2—Be-SXO(以 SXO 溶液作参比)

3—SXO-CPB(以水作参比)

4—Be-SXO-CPB(以 SXO-CPB 溶液作参比)

加入溴代十六烷基吡啶后,灵敏度提高了 73%,最大吸收峰均位于 500 纳米附近,而半二甲酚橙本身的吸收峰则位于 440 纳米波长处<sup>[6]</sup>。

(2) 温度的影响:室温低于 10°C 时,须放置 15 分钟显色才完全;15°C 以上,混匀后配合物的吸光度即刻可达最大值。

(3) pH 的影响:试验表明,配合物形成的最佳显色酸度在 pH 5.5~7.5 范围,故采用 pH 6.4。

(4) 半二甲酚橙用量的影响: $2.0 \times 10^{-3}$  摩尔/升的半二甲酚橙用量在 2~4 毫升时,吸光度达到最大且恒定,故采用 3 毫升。

(5) 缓冲溶液用量的影响:试验表明,缓冲溶液用量在 2~4 毫升时,吸光度达到恒定值;不足 2 毫升时,吸光度增高,但缓冲效果不好,稳定度降低;大于 4 毫升时,吸光度降低,故选用 3 毫升。

(6) 表面活性剂的影响及配合物的稳定度:比较了几种表面活性剂(阳离子型、阴离子混合型、非离子型)对铍-半二甲酚橙二元体系的影响,发现溴代十六烷基吡啶增溶的体系灵敏度较高,且稳定度高,显色后放置 8 小时吸光度基本不变,故选用溴代十六烷基吡啶。试验表明,显色体系中  $2.0 \times 10^{-2}$  摩尔/升的溴代十六烷基吡啶用量以 1 毫升为最佳。

(7) 标准曲线:在选定的条件下,铍量在 0~12.5 微克/25 毫升范围内符合比尔定律。线性回归法求得标准曲线的回归方程为  $A = -0.0055 + 0.0408 \times \text{铍量}$  (微克/25 毫升),回归系数(r)为 0.9999。表观摩尔吸光系数为  $9.06 \times 10^3$ ,桑德尔灵敏度为 0.00099。

### 2. 配合物的组成

当溴代十六烷基吡啶过量时,以等摩尔比法和连续变更法测得 Be: SXO=1:2;当半二甲酚橙过量时,测得 Be: CPB=1:2。由此可以推断,在本实验条件下,此三元配合物的组成为 Be: SXO: CPB=1:2:2。

### 3. 共存离子的干扰及掩蔽

在微酸性条件下,铁、汞、锰、铅、钒、铀及锆等离子均能与半二甲酚橙生成有色配合物而干扰铍的测定。本文在 0.1 摩尔/升的 N-羟乙基乙二胺三乙酸 1 毫升存在下,考察了共存离子对显色反应的影响。试验表明,加入掩蔽剂后,显色反应灵敏度略有降低,但方法的选择性则大大提高。当测定 10 微克铍,相对误差不大于 5% 时,下列元素的存在(非最大量)不干扰测定:银(100 微克,下同)、铝(100)、砷(50)、硼(1000)、铋(100)、钙(500)、镉(1000)、铈(10)、钴(50)、铬(40)、铜(5000)、铁(100)、镉(20)、汞(100)、镉(50)、钨(10)、镁(1000)、锰(200)、钼(50)、镍(1000)、磷(100)、铅(1000)、铈(100)、硅(2000)、锡(100)、铈(100)、碲(50)、钛(25)、钒(20)、钨(50)、铉(1000)及锆(40)。

铜的 N-羟乙基乙二胺三乙酸配合物颜色较深,但在 500 纳米波长处几乎无吸收,不影响测定。

#### 4. 铍青铜中铍的测定

(1) 分析步骤:称取 0.05~0.1 克试样置于 100 毫升两用瓶中,加入 1:1 的硝酸 5~10 毫升,温热使试样溶解,作用完毕后加入脲少许,冷却,加水至标线,摇匀。

于另一 100 毫升两用瓶中称入相同量的

无铍紫铜试样,按同样方法处理作为空白溶液。

分取试样溶液和空白溶液各 1~2 毫升,分别置于 25 毫升容量瓶中,以下按实验方法(2)进行。

(2) 检量线:用铜溶液打底,加铍标准溶液,按实验方法(2)绘制。检量线的回归方程为  $A = -0.0005 + 0.0286 \times \text{铍量}(\text{微克}/25 \text{毫升})$ 。

(3) 分析结果:用铍青铜试样进行分析,结果对照如下所示:

试 样	分析结果 (Be%)	
	重量法	本 法
4-253	1.86	1.86, 1.83, 1.85
4-329	0.56	0.56, 0.55, 0.55

由此表明,本法的准确度和精密度较好。

#### 参 考 文 献

- [1] 翁立达,理化检验(化学分册)(5),7~10(1978)。
- [2] 张秀纹,化学试剂 3(4),22~28(1981)。
- [3] 薛 光,分析化学,12(10),928~930(1984)。
- [4] 薛 光,冶金分析,6(1),33~35(1986)。
- [5] 薛 光,分析实验室 6(2),29~30(1987)。
- [6] 其田秩和、小友允、小玉数信,分析化学(日)27(7),429~434(1978)。

## 米糠中菲丁含磷量的测定

葛祖光 陈建新 李元玉(华东化工学院)

米糠中元素磷以菲丁(植酸钙镁)、核酸、酯类(甘油磷酸酯)、磷脂以及无机磷等形式存在,其中菲丁中磷占总磷的 80~90%。菲丁、酯类中的磷及无机磷都溶于酸,又称为酸溶性磷。测定菲丁中磷一般采用滴定、比色、电化学等方法。滴定法的主要缺点是终

点不易观察,比色、电化学等方法都需要专用分析仪器,并需经常测定标准工作曲线<sup>[1]</sup>。本文采用重量法测定菲丁中磷,可得到较为精确的数据,毋需专用分析仪器及标准工作曲线。