

二丁基镁产物中氯含量测定

宋刚, 吴广文*, 陶凌云, 朱少坤, 魏成林, 朱燕, 刘璇

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要:探讨了用电位滴定法分别测定二丁基镁产物中格氏试剂含量和总氯含量。格氏试剂 C_4H_9MgCl 在酸性水溶液中水解, 采用电位滴定法进行含量测定; 总氯测定是将有机氯在 $NaOH$ 和 C_2H_5OHI 的混合溶液作用下水解为 Cl^- , 然后进行测定。测定结果的相对标准偏差为 $0\sim 2.2\%$, 用标准加入法做回收率实验, 结果在 $95.2\%\sim 108.4\%$ 之间。

关键词:二丁基镁; 格氏试剂; 电位滴定; 总氯

中图分类号:O657.15 **文献标识码:**A

0 引言

二丁基镁广泛应用于有机合成, 可制备齐格勒-纳塔催化剂^[1-2], 也可直接用作脂肪族聚酯的催化剂^[3]。合成二丁基镁包括两步: (1) 在无水乙醚中镁粉与氯丁烷反应, 生成格氏试剂 C_4H_9MgCl ; (2) C_4H_9MgCl 与丁基锂反应生成二丁基镁, 蒸馏除去乙醚, 得到二丁基镁的己烷溶液^[4]。由于氯会造成催化剂中毒和设备腐蚀, 必须严格控制二丁基镁产品中的氯含量。分析合成方法发现, 第一步反应的主要副反应是 Wurtz 反应, 生成的 $MgCl_2$ 不溶于正己烷, 第二步反应生成的 $LiCl$ 也不溶于正己烷, 因此产物中的氯由两部分组成, C_4H_9MgCl 和氯丁烷。

氯离子含量的测定常采用比浊法、离子色谱法和电位滴定法。其中比浊法操作繁琐, 结果不稳定; 离子色谱法虽然适合测定水样中微量的氯离子含量, 测量精度高, 但是分析成本较高, 较难推广普及; 而电位滴定法既适用于常量分析, 也适用于微量分析, 选择性好, 无需复杂的前处理, 故作者选择电位滴定法。格氏试剂 C_4H_9MgCl 加入酸性水溶液中, 其中的氯变成 Cl^- , 采用电位滴定法进行含量测定; 总氯测定先将氯丁烷在 $NaOH$ 和 C_2H_5OHI 的混合溶液作用下水解为 Cl^- , 然后进行测定^[5]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

配制 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaCl$ 标准溶液: 准确称

取于 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的基准 $NaCl$ 0.5844 g , 用蒸馏水溶解, 将溶液转入 1000 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。

配制 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $AgNO_3$ 标准溶液: 称取 $AgNO_3$ 1.70 g 溶于水, 定容于 1000 mL 棕色容量瓶中。用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $NaCl$ 标准溶液标定。

配制 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯丁烷标准溶液: 准确称取 1 g 分析纯 1-氯丁烷 (准确至 0.0002 g) 置于烧杯中, 加入分析纯甲醇溶解, 将溶液转入 1000 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 备用。

待测样品为质量分数 14% 二丁基镁的正己烷溶液, 实验室合成, 外观为淡黄色透明液体, 对样品制得的乙烯聚合用催化剂同国外同类产品进行了催化性能比较, 催化剂聚合效率与进口催化剂相当, 达到应用要求。

ZD-2A 型电位滴定仪, 上海大普仪器公司生产; 216 型银电极、217 型饱和甘汞电极, 上海电光器材厂生产; 磁力搅拌加热器, 巩义市英峪华仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 电位滴定法测定格氏试剂含量 在 250 mL 烧杯中加入 50 mL 蒸馏水和 3 mL 浓硝酸, 用取样器取 5 mL 二丁基镁溶液缓慢加入到硝酸溶液中。插入甘汞电极和银电极, 将烧杯置于磁力搅拌器上, 在均匀搅拌下用硝酸银标准溶液滴定, 记录消耗的硝酸银溶液的体积及对应的电位值。在滴定终点前后, 每加入 0.05 mL 硝酸银, 记录一次电位值, 观察电位突跃, 继续滴定至电位基

本无变化为止。

1.2.2 电位滴定法分析总氯含量 在250 mL锥形瓶中加入50 mL蒸馏水和3 mL浓硝酸,将锥形瓶放入冰水浴中,用取样器取5 mL二丁基镁溶液缓慢加入到硝酸溶液中混合均匀。将锥形瓶中的溶液加入到装有电动搅拌器、温度计和回流冷凝管的250 mL三口烧瓶中,然后加入20 mL C_2H_5OH 和20 mL质量分数为20%的NaOH溶液,搅拌均匀,加热,反应一定时间后用稀硝酸调节pH值为弱酸性,插入甘汞电极和银电极,进行电位滴定。

样品中Cl的质量分数按下式计算:

$$Cl = \frac{cV \times 35.45}{W}$$

式中:Cl为样品中Cl的质量分数, $mg \cdot g^{-1}$; c 为 $AgNO_3$ 溶液的浓度, $mol \cdot L^{-1}$; V 是到达终点所用 $AgNO_3$ 溶液的体积, mL; W 是样品质量, g。

2 结果与讨论

2.1 E-V 曲线

电位滴定法是利用电极电位和浓度之间的关系来确定物质含量,即向试液中滴加已知浓度的滴定剂硝酸银,使之发生反应 $Cl + Ag^+ = AgCl \downarrow$,并在滴定过程中监测电压的变化,根据反应达到等当点时(Δg^+)离子浓度的突变所引起的电压(E)的“突跃”来确定滴定终点,从而进行定量分析^[6]。以 $AgNO_3$ 溶液滴定 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ NaCl溶液的E-V曲线如图1所示。

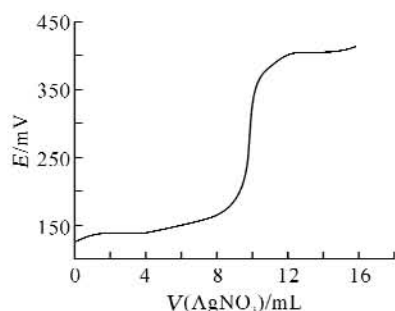


图1 电位滴定E-V曲线

Fig. 1 The E-V curve of potentiometric titration

2.2 测定格氏试剂含量的干扰实验

二丁基镁样品中有少量氯丁烷,因此需要考察氯丁烷是否对格氏试剂含量测定产生干扰。取一定量的标准NaCl溶液,向其中加入1 mL 1-氯丁烷、50 mL蒸馏水和3 mL硝酸,然后电位滴定分析 Cl^- 含量,结果如表1所示。

由表1可知,氯丁烷不会对格氏试剂含量测定产生干扰,表明在弱酸性条件下氯丁烷中的氯极少变成 Cl^- 而进入溶液中。

表1 氯丁烷干扰实验结果

Table 1 1-Chlorobutane interference experiment result for Grignard reagent

| 实验序号 | NaCl 取样量/mmol | 1-氯丁烷加入量/mL | 测得 NaCl 量/mmol | 回收率/% |
|------|---------------|-------------|----------------|-------|
| 1 | 0.250 | 0 | 0.254 | 101.6 |
| 2 | 0.250 | 0 | 0.245 | 98.0 |
| 3 | 0.250 | 1 | 0.248 | 99.2 |
| 4 | 0.250 | 1 | 0.250 | 100.0 |

2.3 格氏试剂含量的测定结果

表2中样品的格氏试剂含量为 $2.267 mg \cdot L^{-1}$,测定结果的相对标准偏差为2.2%,具有较好的精密度。

表2 电位滴定分析格氏试剂结果

Table 2 Determination results of potentiometer titration for Grignard reagent

| 样品取样量/mL | 测定结果/($mg \cdot L^{-1}$) | | | | 平均值 | 标准偏差/% |
|----------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 5 | 2.212 | 2.268 | 2.274 | 2.216 | 2.267 | 2.2 |
| | 2.315 | 2.213 | 2.327 | 2.315 | | |

2.4 总氯量测定中水解条件的选择

氯丁烷中的氯水解为 Cl^- 与水解条件密切相关,影响水解率的因素有水解温度、水解时间、氢氧根离子浓度等。以 $1 g \cdot L^{-1}$ 1-氯丁烷标准溶液进行水解实验,确定水解的最佳条件。

2.4.1 水解时间 准确移取1-氯丁烷标准溶液5 mL,按照1.2.2方法处理标准溶液,控制水解温度为 $50^\circ C$ 、NaOH的加入量为20 mL,考察水解时间对水解率的影响,结果如图2所示。

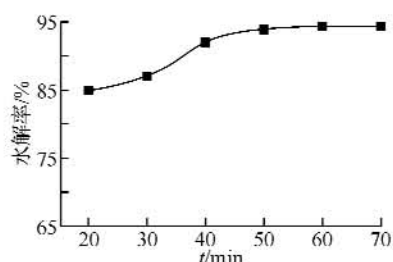


图2 水解时间对水解率的影响

Fig. 2 Effect of hydrolysis time on hydrolysis rate

由图2可知,当水解时间为60 min时,水解已完全,水解率达到95%;继续延长水解时间,水解率无明显变化,故选择水解时间为60 min。

2.4.2 水解温度 准确移取1-氯丁烷标准溶液5 mL,控制水解时间为60 min、NaOH加入量为20 mL,考察水解温度对水解率的影响,结果如图3所示。

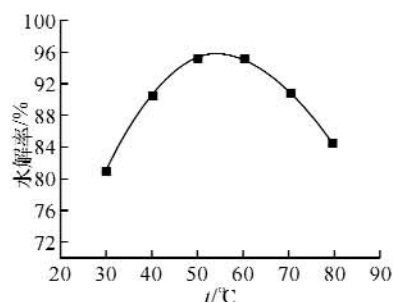
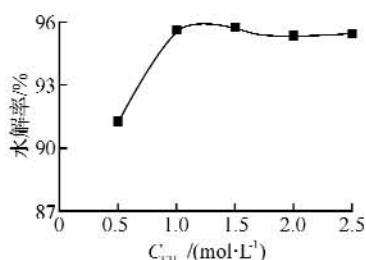


图 3 水解温度对水解率的影响

Fig. 3 Effect of hydrolysis temperature on hydrolysis rate

由图 3 可知,随着水解温度的升高,水解率逐渐增加,50~60 °C 时水解率最高;当温度高于 60 °C,水解率逐渐降低,这是 1-氯丁烷在温度高时挥发掉造成的,故选择水解温度为 50 °C。

2.4.3 氢氧根离子浓度 准确移取 1-氯丁烷标准溶液 5 mL,控制水解时间为 60 min、水解温度为 50 °C,考察 OH^- 浓度对水解率的影响,结果如图 4 所示。

图 4 OH^- 浓度对水解率的影响Fig. 4 Effect of $[\text{OH}^-]$ on hydrolysis rate

由图 4 可知,当 OH^- 浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水解率达到最高;继续增大 OH^- 浓度,结果无明显变化,故选择 OH^- 浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.5 总氯量测定的准确度和精密度

准确移取 25 mL 浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 1-氯丁烷标准溶液,用甲醇稀释至 50 mL,得到浓度为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1-氯丁烷标准溶液。分别取 5 mL 浓度为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1-氯丁烷标准溶液,按照 1.2.2 方法处理标准溶液,做 4 次平行实验,结果如表 3 所示。

表 3 总氯含量测定的准确度和精密度

Table 3 Accuracy and precision of determination of total chlorine content

| 标样浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 平行测定结果/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | 平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 相对标准 偏差 / % |
|--|--|-----|---|----------------|
| 1 000 | 955 | 958 | 964 | 1.1 |
| | 965 | 978 | | |
| 500 | 460 | 481 | 472 | 1.9 |
| | 472 | 474 | | |

由表 3 可知,本方法的相对标准偏差在 0~1.9% 之间,具有较好的精密度。实验中以 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银进行电位滴定,0.1 mL 即能产生超过 50 mV 的突跃,据此计算检出限为 $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.6 总氯含量测定及加标回收实验

取 5 mL 二丁基镁样品进行加标回收实验,结果如表 4 所示。由表 4 可知,该方法的回收率在 95.2%~108.4% 之间。

表 4 样品总氯测定结果

Table 4 Determination results of total chlorine content of samples

| 样品总氯含量/mg | 加标量/mg | 测定量/mg | 回收率 / % |
|---------------|--------|--------|---------|
| | 1.92 | 9.98 | 108.4 |
| 7.29($n=5$) | 3.84 | 10.60 | 95.2 |
| | 5.76 | 12.57 | 96.3 |

3 结 语

综合考虑二丁基镁的合成方法,用电位滴定法分别测定二丁基镁产品中 $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ 含量和总氯含量。结果表明:**a.** 测定方法可行,准确度和精密度均较好,可用于生产过程和产品质量的控制;**b.** 该方法的检测下限低,测定范围宽;**c.** 仪器简单,分析成本低,且操作手续易掌握。

参考文献:

- [1] 刘炼,胡百九. 二丁基镁对镍催化体系合成高顺式聚丁二烯的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(6):32-33.
- [2] 戴东,王梅,王瑜. 第三组分 Et_2Mg 对二茂锆/铝氧烷体系催化乙烯聚合反应的影响[J]. 分子催化,2004,18(6):12-16.
- [3] 刘炼,魏志勇. 二丁基镁引发内酯开环聚合制备脂肪族聚酯[J]. 功能材料,2007,38(5):1915-1917.
- [4] Conrad W K, Jerome F E. Diorganomagnesium Reagents and Methods of Preparing Same: US, 3766280[P]. 1973-10-16.
- [5] 赵霞,田松柏. 石油中总氯量的电位滴定测定[J]. 石油化工与腐蚀,2007,24(2):54-56.
- [6] 张二华,陈少瑾,陈宜菲. 氯离子电位滴定法终点的计算[J]. 广东化工,2006,5(33):48-50.

Determination of chlorine content in dibutylmagnesium

SONG Gang, WU Guang-wen*, TAO Ling-yun, ZHU Shao-kun, WEI Cheng-lin, ZHU Yan, LIU Xuan

(Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper studied the content determination of Grignard reagent and total chlorine by potentiometric titration in dibutylmagnesium. The concentration of Grignard reagent C_4H_9MgCl was determined by potentiometric titration after it was hydrolyzed in acidic aqueous solution. The sample was added into the mixture solution of $NaOH-C_2H_5OH$, after chlorine changed into Cl^- , then the total chlorine determination was carried out. The relative standard deviation of determination results was 0—2.2%, and the recovery range was 95.2%—108.4% through the method of standard addition.

Key words: dibutylmagnesium; grignard reagent; potentiometric titration; total chlorine

本文编辑:张 瑞



(上接第 5 页)

Theoretical studies of the relationship between the hydroxyl group structure and Brønsted acid strength in the isomorphously substituted MFI zeolite

JIN Fang¹, WU Gui-ying², WU Yuan-xin¹, GUO Jia¹, LI Yong-dan³

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical and Pharmaceutical Engineering,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074;

2. School of Chemical and Materials Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi 435003, China;

3. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The Brønsted(Br) acid sites have important influence on the activity of the MFI catalyst. The ab initio and density functional theory simulations were carried out to investigate the Br acid strength of a series of clusters that approximates a catalytic acid site within isomorphously substituted MFI. The calculations were performed with the 2T bridged hydroxyl cluster models ($T12-O2H-Si$ where $T12=Al, Ga, B$) and terminal silanol groups. The proton affinity, the distance of OH bond, the charge on the proton, the ionicity of the OH bond, the relative electrophilicity, as well as NH_3 adsorption energy are good indicator of acid strength. It is observed that with the RBLYP method and DNP basis set, the simulation results predict that acid strength increases in the order $Si(OH) < B(OH)Si < Ga(OH)Si < Al(OH)Si$.

Key words: MFI; Brønsted; acid strength; ab initio; DFT

本文编辑:张 瑞