



次氯酸钠法制备亚溴酸钠溶液

本所五室三组

一、前言

亚溴酸钠溶液在国外工业生产和应用已有十余年的历史^[1,2]。它在纺织业的上浆、褪浆、染色等方面已有明显的效果^[3]，因此促使人们对亚溴酸钠溶液及其晶体的制备、性质、用途等方面引起兴趣，从而开展了大量的科研工作^[3,4,5,6]。

我们在亚溴酸钠溶液的制备研究工作上，曾进行了工艺路线比较的探索试验，并选择了适宜的工艺路线，即次氯酸钠法制备亚溴酸钠溶液。

本法的制成品，是含亚溴酸钠 170 克/立升（相当于含活性溴 400 克/立升以上）的黄色液体，比重 1.45，pH 13~14。

本法的溴素最终利用率大于 30%，这个指标与国外类似的工艺路线相比较，已达到国外的最高水平^[7,8]。

二、工艺流程简述

首先是在冰浴中通氯气于氢氧化钠溶液中，制得次氯酸钠溶液，然后将此溶液冷至零度以下加入溴素，以形成次溴酸钠（简称为溴化工序）。继而将此制成液进行歧化，以形成亚溴酸钠（简称为歧化工序）。再行脱除

残余的次卤酸钠，以保持制成液中亚溴酸钠的稳定（简称为脱卤工序）。将脱卤后的溶液进行低温真空蒸发（简称为蒸发工序）。蒸发后溶液即行过滤，以分离废渣。这种溶液，即为亚溴酸钠溶液成品。（见图 1）

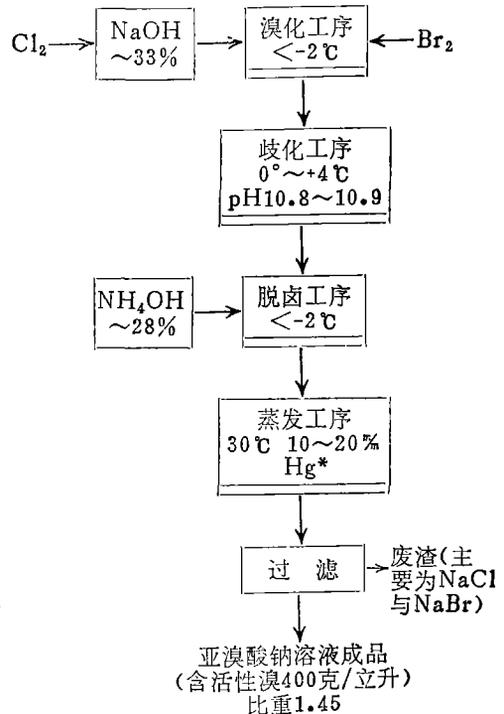
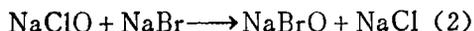
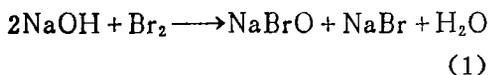


图 1 次氯酸钠法制备亚溴酸钠溶液的工艺流程示意图

* 指比当地气压低 10—20 毫米汞柱

三、反应机理简述

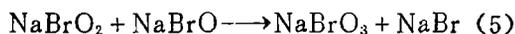
工艺过程的主要反应是利用溴素与氢氧化钠反应,在 -2°C 以下有产生次溴酸钠的现象,继而使反应所得的一部分溴化钠与次氯酸钠反应而生成一部分次溴酸钠,从而提高了次溴酸钠的浓度与得率。



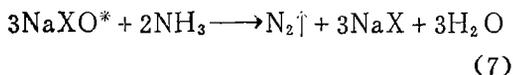
由于在 $0^{\circ}\sim+4^{\circ}\text{C}$ 的条件下,并适当控制其pH值,次溴酸钠即产生歧化反应而形成亚溴酸钠。若条件控制不当将使溴利用率降低,甚至使反应不生成亚溴酸钠,而形成溴酸钠和溴化钠。



副反应有:



在歧化反应达到平衡之后,溶液中必然残存相当量的次氯酸钠与次溴酸钠混盐,为避免产生反应(5),就需即行将此类盐去除。选用的去除剂为氨水。



由反应方程式可以看出产生的废渣为大量的NaCl与少量的NaBr,及更少量的溴酸钠。这类废渣基本上可使用酸法来回收溴素。

四、试验部分

(一)溴化和歧化反应的主要影响因素:

按探索试验结果^[7],可确定在溴化和歧

化两工序中,对溴素转化为亚溴酸钠的最高转化率(简称为最高转化率)有直接影响的主要因素如下:

- 1.歧化反应的pH值;
- 2.歧化反应的温度;
- 3.溴化反应时的次氯酸钠与溴素的当量比(简称为当量比);
- 4.溴化反应时,次氯酸钠溶液的浓度及其所含的残碱浓度。

由于上述因素相互干涉,再加上控制的技术难于满足要求,所以体现出的总反应时间略有波动。因而反应终点的确定必须采用快速分析。本实验采用容量分析法,仍能控制得较好。下面对上述因素,分别加以详述:

1.歧化反应pH值的影响:

试验选择了10.5、10.7、10.8、10.9和11.1等五个歧化反应pH值,同时固定当量比为3,次氯酸钠溶液的浓度为7.5N,残碱为2.5N。歧化温度为 $+2^{\circ}\text{C}$ 。

表1 歧化反应pH值对最高转化率的关系

$$\text{当量比} \left(\frac{N_{\text{NaClO}}}{N_{\text{Br}_2}} \right) = 3, \quad \begin{array}{l} \text{NaClO } 7.5\text{N} \\ \text{NaOH残 } 2.5\text{N} \end{array}, \quad t = +2^{\circ}\text{C}$$

序号	试验编号	pH值	最高转化率 %	平均最高转化率 %
1	74-8-15'	10.5	36.84	36.20
2	74-8-23		35.60	
3	74-8-23'		36.30	
4	74-5-24		35.21	
5	74-5-24'		35.70	
6	74-8-9	10.7	39.30	38.96
7	74-8-9'		38.58	
8	74-8-12		38.64	
9	74-8-12'		38.82	
10	74-8-19		38.40	
11	74-8-22		39.20	
12	74-8-22'		38.80	

* X代表溴或氯

倍,乃至三倍之久,造成不必要的动力消耗与生产周期的延长。结果见表2与图3。

表2 歧化反应的温度对最高转化率的的关系

序号	试验编号	歧化温度(°C)	最高转化率%	平均最高转化率%
1	74-7-11	0	39.81	39.80
2	74-7-12		39.66	
3	74-7-15		40.01	
4	74-7-9	+2	40.40	40.27
5	74-6-11		40.40	
6	74-7-9'		40.00	
7	74-7-10	+4	39.60	39.70
8	74-7-12		30.79	

13	74-6-7	10.8	40.20	39.70
14	74-6-10		39.00	
15	74-6-10'		39.00	
16	74-6-11		40.40	
17	74-6-11'		38.80	
18	74-7-9		40.40	
19	74-7-9'	40.00		
20	74-8-13	10.9	40.08	40.00
21	74-8-13'		39.39	
22	74-8-14		39.37	
23	74-8-21		40.60	
24	74-8-22		40.60	
25	74-8-15	11.1	39.00	39.00
26	74-8-16		38.84	
27	74-8-23		39.20	
28	74-8-25		38.70	

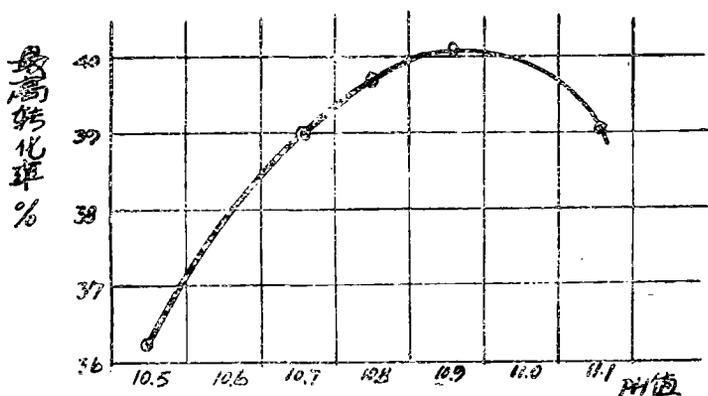


图2 歧化反应 pH 值对最高转化率的的影响

表1数据和图2的曲线指出:歧化反应的pH值以10.8~10.9为最佳。过高的pH值,将使最高转化率的达到时间相应地延长。而在最佳pH值范围内,其最高峰的达到时间为70~80分钟。

2. 歧化反应温度对最高转化率的关系:

经试验选取了0°C、+2°C、+4°C三个歧化反应的温度来看,对最高转化率并无明显的影响。但是试验证实,在温度高于+4°C时,反应加速,往往引起操作控制困难而失败。当温度低于0°C时,反应迟缓,往往使反应的时间由一般的70~80分钟延长至两

3. 溴化反应时当量比的影响:

次氯酸钠与液溴的当量比值,对液溴转化为亚溴酸钠的最高转化率有很大的影响。探索试验指出,在当量比大于3~3.5时,最高转化率并无明显的增长,但将延长反应时间,且使制成液中次氯酸钠的残存量大为提高,给去卤工序带来很大的困

难,因而对当量比2、2.5、3、3.5作了较为详细的试验。结果见表3和图4。

4. 溴化反应时次氯酸钠浓度及其残碱含量的影响:

试验对7.5N、6.5N、5.6N、4.5N等4个次氯酸钠浓度进行了研究。其残碱浓度保持在2.5N左右。结果列于表4和图5。试验结果表明次氯酸钠浓度在7.5N最为适宜。过高时,反应过程中会析出过多的晶粒,引起搅拌困难,影响操作。过低时,反应时间会延长2~3倍,且最高转化率偏低。残碱浓度必须保证反应(1)的平衡,并且为使

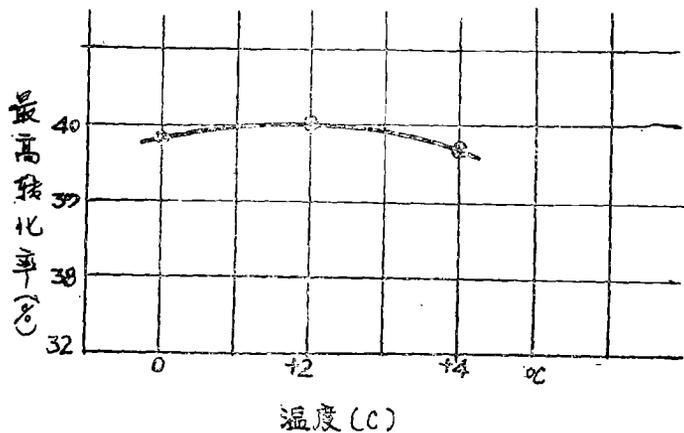


图3 歧化反应温度对最高转化率的影响

表3 溴化反应的当量比对最高转化率的影响

序号	试验编号	当量比	最高转化率 %	平均最高转化率 %
1	74-7-23	2.0	35.60	34.30
2	74-8-1		33.60	
3	74-8-1'		34.20	
4	74-6-28	2.5	38.10	37.30
5	74-7-4		37.50	
6	74-7-16		36.29	
7	74-7-31		36.90	
8	74-7-9	3.0	40.40	39.90
9	74-7-9'		40.00	
10	74-6-11		40.40	
11	74-6-10'		39.00	
12	74-7-1	3.5	39.60	40.03
13	74-7-3		40.60	
14	74-7-5		40.60	

表4 溴化反应时次氯酸钠浓度与残碱含量对转化率的影响

序号	试验编号	NaClO 浓度(N)	最高转化率 %	平均最高转化率 %
1	74-7-9	7.5	40.40	39.80
2	74-7-9'		40.00	
3	74-6-10'		39.00	
4	74-8-2	6.5	39.60	39.43
5	74-8-7'		39.30	
6	74-8-7''		39.40	
7	74-7-30	5.5	39.40	39.00
8	74-8-7		38.60	
9	74-8-3	4.5	35.85	36.10
10	74-8-8'		36.35	

操作方便, 使其略有偏高, 否则将会因 pH 值过低 (小于或等于歧化反应的规定值), 反应猛烈, 使温度无法控制, 直至试验失败。

(二) 次卤酸钠去除试验:

当歧化反应完成时, 溴的转化率可达 40% 左右, 但是其中次卤酸钠含量几乎与亚溴酸钠等量, 此时除提高反应温度以使次卤

酸钠迅速分解外, 在次卤酸钠与亚溴酸钠的当量比小于 1:2 时, 就可以加入氨水, 以除去次卤酸钠。否则会因次卤酸钠的存在, 而引起反应(5)发生, 致使亚溴酸钠损失过多。

试验过程是将歧化后的反应液冷冻至 -5 °C 以下, 按次卤酸钠含量的 105% 加入氨水。

氨水加入量 (ml)

$$V = \frac{V_1}{V_3} \times V_2 \times N_2 \times \frac{17.03}{3000} \times MF \times 105\%$$

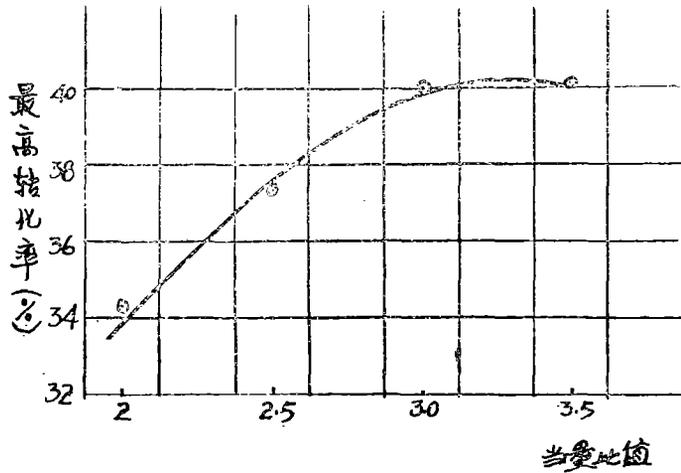


图4 溴化反应的当量比值与最高转化率的关系

其中

$\frac{17.03}{3000}$ 为氨(NH₃)的毫克当量数

M F M: 氨水的百分浓度, F: 氨水比重

V₁ 歧化反应后溶液的总体积(ml)

V₂, N₂ 标准 Na₃AsO₃ 溶液的滴定体积(ml) 与浓度

V₃ 取样体积(ml)

105% 氨水加入百分数

列于表5的试验结果证明,在上述条件下,次卤酸钠的去除率可达98~99%,而亚溴酸钠的损失率可保持在6%以下。

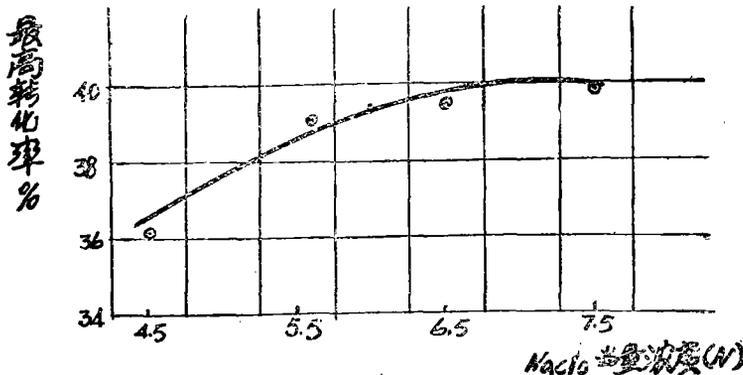


图5 溴化反应时,次氯酸钠浓度对转化率的影响

(三) 优惠操作条件的确定:

1. 次氯酸钠液溶的配制:

将521克固体氢氧化钠溶于1立升水中,经冷却后,缓慢地通入氯气365克,在冰浴中使反应液温度控制在20°C左右。通完氯气后,放置2~3小时,以使氯气充分溶解,然后在20°C左右过滤。可得含NaClO 7.6N, 残碱2.9N

的溶液1.2升,其比重为1.36左右。

2. 溴化反应: 将上述溶液,置于冰盐浴中冷冻至-2°C以下,并不断搅拌,以免次氯酸钠晶体沉降。然后按当量比等于3,滴加入所需的溴素。反应温度控制在-2°C以下。加完后其pH值应维持在11.3左右为好。此时溶液呈橘黄色。

3. 歧化反应: 将溴化反应后的溶液,用浓HCl(12N)调整pH值至10.8~10.9,温度控制在0°~+4°C范围内,反应60分钟后取样分析,待求得最高转化点后,即将溶液温度升至+6°~+7°C,以使次卤酸钠自行分解。当次卤酸钠与亚溴酸钠的当量比值小于1:2时,即将溶液温度降至0°C左右,然后滴加浓碱液(50%),使pH值升至13.2左右即可保持产品的相对稳定。

4. 去卤反应: 将歧化后的溶液,冷冻至-7°C左右,逐滴加入规定的氨水。溶液温度最高不得超过-5°C。

5. 蒸发工序: 将去卤后的溶液,置于30°C和真空度10~20毫米汞柱的条件下,浓缩30%左右。

表5 初制亚溴酸钠溶液中次卤酸钠的加氨去除数据表

序号	试验编号	试样体积 (毫升)	亚溴酸钠当量	加氨量 (%)	加氨温度 (℃)	次卤酸钠 去除率(%)	亚溴酸钠 损失率(%)
			次卤酸钠当量				
1	74-9-19	100	> 2	100	-2~-6	100.0	5.4
2	74-9-24	100	> 2	100	-5℃以下	99.5	6.0
3	74-10-24	100	> 2	100	-3~-7	98.9	2.5
4	74-11-11	300	> 2	100	-5~-7	98.5	3.5
5	74-11-15	300	> 2	102	-5℃以下	99.1	1.8
6	74-11-12	300	> 2	100	-5~-7	97.4	5.0
7	74-11-26	500	> 2	105	-5℃以下	99.7	0.4
8	74-11-28	500	> 2	105	-5℃以下	100.0	4.6
9	74-1-7	500	2.29	102.5	-5~-7	99.7	1.6
10	74-1-8	500	3.01	102	-7	99.2	0.3
11	74-1-10	500	2.20	102	-7	99.7	5.0
12	74-12-12	1000	> 2	105	-5~-7	99.4	6.7
13	74-12-11	1000	> 2	105	-5~-7	99.2	3.5

表6 溴化歧化反应数据

序号	试验编号	NaClO 用量 (毫升)	Br ₂ 用 量(克)	歧化之 pH值	歧化温度 (℃)	歧化后稳定 用硷(毫升)	稳定液 pH值	稳定液 比重	滤液重 (克)	滤渣重 (克)	歧化时最高 转化率(%)
1	75-1-8	500	98	10.8	+2~+4	15(19.5N)	13.35	1.372	743	78	39.2
2	75-1-9	500	98	10.8	~+2	15(19.5N)	13.40	1.413	769	60	40.4
3	75-1-10	500	98	10.8	+2~+3	10(19.5N)	13.20	1.400	785	54	40.0
4	75-1-13	500	98	10.8	~+2	10(19.5N)	—	1.409	778	64	42.9

表7 去卤反应数据

序号	试验编号	加氨百分比 (%)	加氨时溶液 温度(℃)	加氨后滤 液重(克)	加氨后滤 渣重(克)	滤液比重	NaXO去 除率(%)	NaBrO ₂ 损失率(%)
1	75-1-8	102	-7	714	28	1.353	99.2	0.3
2	75-1-9	102	-5~-7	723	58	1.360	98.0	6.8
3	75-1-10	102	-7	757	37	1.362	99.7	5.0
4	75-1-13	102	-7~-8	732	55	1.369	100.0	3.9

表8 低温真空蒸发数据

序号	试验编号	蒸发温度 (℃)	蒸发真空度 (毫米汞柱)	浓缩率 (%)	蒸发损失 率(%)	蒸发后滤 液重(克)	蒸发后滤 渣重(克)	滤液比重 (10°~12℃)	连续操作溴素 总利用率(%)
1	75-1-8	30.5	16~18	28.3	5.87	439	78	1.446	31.1
2	75-1-9	31	16~18	33.9	6.13	332	85	1.476	31.25
3	75-1-10	31	16~18	28.9	3.27	450	88	1.438	33.25
4	75-1-13	31	16~18	30.5	7.73	423	77	1.472	34.1

表9 成品溶液全分析数据(%)

序号	试验编号	NaBrO ₂	NaBrO ₃	NaBr	NaCl	NaOH	总盐量	活性溴	比重/ 10°~12
1	75-1-9	11.46	3.11	4.83	22.93	3.71	45.64	27.16	1.446
2	75-1-9	12.69	2.90	7.53	19.17	3.90	47.19	30.04	1.476
3	75-1-10	11.91	3.30	5.28	22.72	3.48	46.87	28.21	1.438
4	75-1-13	13.50	3.44	5.99	22.12	2.96	47.53	32.00	1.472

然后去掉废渣,即可得含亚溴酸钠 170 克/升左右的成品溶液,其溴素的最终利用率大于 30%。

(四)优惠工艺条件下的连续操作试验:

为求取溴素的实际利用率,试验在上述优惠工艺条件下进行连续操作,以免除间断

操作而带来的损失。由表 6 ~ 9 所列的连续操作数据指出:本试验的溴素实际利用率在 30.0~34.1%,略高于国外专利中类似工艺的最高指标(31.7%)。

(五)优惠工艺条件的放大试验

由于亚溴酸钠溶液的制备影响因素较多,考虑到试验结果应用的可靠性,特将原

表10 优惠工艺条件下的放大试验数据

固定条件: 当量比 = 3、温度 0°~+4℃、pH10.8~10.9、N $\frac{NaClO \approx 7.5}{NaOH \approx 3.0}$

序号	试验编号	放大倍数与体积 (毫升)	最高转化率 (%)	溴素实际利用率 (%)	附注
1	74-10-28	2(200)	38.7	—	试验序号1~11所标最高转化率与报告前部分所得数据一致。
2	74-10-29	2(200)	38.6	—	
3	74-11-4	2(200)	39.7	—	
4	74-11-5	2(200)	38.5	—	
5	74-11-18	5(500)	40.4	—	
6	74-11-22	5(500)	40.4	—	
7	74-11-25	5(500)	39.6	—	
8	74-11-26	5(500)	38.7	—	
9	74-11-29	5(500)	38.4	—	
10	74-12-5	10(1000)	39.5	—	
11	74-12-26	10(1000)	39.3	—	
12*	75-2-6	20(2000)	—	30.35	试验序号12~19指出其溴素实际利用率均大于30%与指标要求一致。
13	75-2-20	25(2500)	—	33.7	
14	75-2-20'	25(2500)	—	30.7	
15	75-2-24	25(2500)	—	32.1	
16	75-2-24'	25(2500)	—	30.95	
17	75-2-25	25(2500)	—	30.40	
18	75-3-5	25(2500)	—	33.0	
19	75-3-10	25(2500)	—	32.78	

* 序 1~11, 未进行蒸发试验。序 12~19, 连续操作至成品得到为止, 故可求得溴素的总利用率。

试验规模(体积 100 毫升左右)作适当放大,以观察优惠工艺条件是否适用于较大体积的制备工作。

试验对放大倍数 2、5、10、25 作了较多的数据,列于表 10。由表 10 数据可见,所确定的工艺条件是适宜的,可靠的。

五、总 结

1. 亚溴酸钠溶液制备的工艺条件确定如下:

1) 次氯酸钠制备: 将 521 克固体氢氧化钠溶于 1 立升水中于冰浴中, 在低于 20°C 的条件下缓慢地通入氯气 365 克, 放置 2~3 小时后, 于 20°C 下过滤, 可得次氯酸钠溶液(7.6N 左右和残碱 2.9N 左右) 1200 毫升左右, 其比重为 1.36。

2) 取配制的次氯酸钠溶液在 -2°C 以下, 按当量比等于 3 的比例, 滴加入溴素。加完后, 溶液 pH 为 11.3 左右。(称为溴化反应)。

3) 将上述反应液在 0°~+4°C, pH 10.8~10.9 的条件下进行歧化反应。到 60 分钟时开始取样, 以分析反应液中次溴酸钠与次氯酸钠及亚溴酸钠的含量。在求得亚溴酸钠的高峰值后, 即将反应液的温度上升至 +6°~+7°C, 使次卤酸钠自行分解, 直至次卤酸钠与亚溴酸钠的当量比为 1:2 时, 即可将反应液冷却至 0°C 左右, 然后逐滴加入浓碱溶液(50%), 使反应液的 pH 值至 13.2 左右为止。

4) 上述所得的反应液即进行去卤工序。即是将反应液中残存的次卤酸钠用氨水作去除剂, 在 -5°C 以下, 按次卤酸钠含量的 105% 加入氨水。然后过滤, 去掉废渣, 即得待蒸发溶液。

5) 将制得的待蒸液置于 30°C ± 1°C 和真空度 10~20 毫米汞柱下进行真空蒸发。浓缩约 30%, 即得成品亚溴酸钠溶液(含 NaBrO₂ 170 克/升, 相当于活性溴 400 克/升以上),

溴素总利用率为 30~34%。

2. 本制备工艺条件在试验规模放大 2~25 倍的情况下, 主要参数不变, 从而肯定了研究所得工艺条件的稳定与可靠。其成品中杂质指标低于国外指标^[9,6]。

3. 本制备工艺的原材料消耗定额与动力消耗定额合计约为 5521 元/吨活性溴。详见本组所提出的“年产十吨活性溴(亚溴酸钠溶液)的设计计算报告”^[10]。

4. 亚溴酸钠溶液经国内有关生产单位的试用, 初步已见效果。因试用工作尚在进行, 仅作初步介绍。初试结果如下:

1) NaBrO₂ 作为还原染料悬浮体轧染氧化处理和色织的确良后整理, 有些优点, 可进一步作大量生产试用。

2) NaBrO₂ 和亚氯酸钠(NaClO₂) 一样, 不损伤纤维, 而又不象 NaClO₂ 那样在使用中放出有毒气体(ClO₂)。

由于 NaBrO₂ 是一种强氧化剂, 因而可在染整工艺中取代红矾与双氧水, 经初试认为 NaBrO₂ 的氧化性能仅次于红矾, 而优于双氧水。这样在染整工艺上可以排除对自然环境的污染, 又能解决双氧水在氧化浴与皂煮浴中自身迅速分解, 而降低双氧水有效利用率的缺点。

同时由于亚溴酸钠在高温的皂煮液中保持稳定, 对一般染料, 有可能合并氧化和皂煮工序, 从而提高水洗或皂煮效果或缩短机台长度。在色织的确良的后整理工序中, 双氧水可将退浆、煮炼、漂白三者合一, 但需高温处理才有较好的效果。而在高温中往往发生沾色和泡泡纱的泡泡消失等弊病。利用 NaBrO₂ 后, 初步看出对的确良泡泡纱处理远优于双氧水, 如用 NaBrO₂ 汽蒸 1 分钟和 50°C 下 2 分钟等处理后与双氧水闷 8~12 小时, 其退浆率与白度相近。从而认为可以提高效率, 缩短时间, 避免沾色。但是在单独使用 NaBrO₂ 的漂白效果较差, 若能与 NaClO₂ 适当配合使用, 则可达到褪漂一次完成的良好效果。

5. 亚溴酸钠是一个新型的氧化剂, 其用途正在不断开拓之中, 近年来按有关资料介绍, 它已用于除纺织工业外的造纸工业、木材工业等方面, 基本上都是利用其高氧化性能。为适应我国社会主义建设的需要, 对其新的用途及其性能的研究应予重视。

参 考 文 献

- [1] 町田荣作, 化学と工业, 20卷4期, 403~406页(1967)
- [2] 无机盐技术通讯, 第2期, 53页(1969.11.1)
- [3] 中国科学院青海盐湖研究所五室溴组编, 亚溴酸钠在纺织工业上的应用, (1974)
- [4] 影山俊文, 日本化学会志, 第6期, 1064~1068(1972)
- [5] C. L. Lee; M. W. Lister, Canadian Journal of chemistry, 49卷, 17期, 2822~2826(1971)
- [6] Massagli A.; Inddli, A., Inorg. chim. Acta, 4卷, 4期, 593~596(1970)
- [7] 中国科学院青海盐湖研究所五室溴组编写, 亚溴酸钠溶液的制备(第一报)适宜加工路线的选择, (1973)
- [8] Velghe, N; Claey, A; Anal. Chem. Acta. 60卷, 2期, 377~383(1972)
- [9] 外国专利报告:
①法国专利 1216216(1960)
②法国专利 72718(1960)
③法国专利 1315034(1963)
④日本特公 25543(1964)
⑤日本特公 31847(1970)
⑥日本特公 37135(1970)
⑦日本特公 37136(1970)
⑧日本特公 06489(1971)
⑨法国专利 2063109(1971)

[10] 中国科学院青海盐湖研究所五室溴组编写年产十吨活性溴(亚溴酸钠溶液)的设计计算报告(1974)

附: 制备工艺中主要分析方法:

在制备亚溴酸钠的实验过程中, 我们对固液相样品中的主要离子(BrO^- , BrO_2^- , BrO_3^-)的含量作了测定。同时, 也分析了杂质离子(Br^- , Cl^- , OH^-)的含量。

BrO^- , BrO_2^- 含量的测定采用亚砷酸盐的指示剂滴定法^[8]。

BrO_3^- 含量的测定采用碘量法。

Br^- 含量的测定采用次氯酸盐氧化法。

Cl^- 含量的测定采用摩尔法。

本实验报告着重介绍测定 BrO^- , BrO_2^- , BrO_3^- 的方法原理和步骤。

一、次卤酸盐含量的测定:

(一)原理: 次卤酸盐的测定系基于在碱性介质中, 次卤酸盐和亚砷酸盐(Ⅲ)的快速反应:



在碱性介质中, 溴酸盐是惰性的, 亚溴酸盐仅以缓慢的速度按方程式反应:



为避免此项干扰, 滴定时采用在等当点时, 不被或仅缓慢地为残余的次溴酸盐所破坏的可逆指示剂——溴百里酚兰。

(二)试剂:

1. 缓冲溶液: pH8.3的硼砂缓冲溶液。

2. 指示剂溶液: 将0.05克溴百里酚兰溶于100毫升水或0.04M氢氧化钠溶液中。

3. 0.1000N标准亚砷酸盐溶液:

准确称取4.9455克基准三氧化二砷试剂于300毫升烧杯中, 加入10毫升20%的氢氧化钠溶液, 使其溶解, 然后用水稀释到100~150毫升左右, 加入2滴酚钛指示剂, 用1:1的盐酸溶液中和至褪色, 再过剩2滴,

将此溶液移至 1 立升容量瓶中，加入 5 克碳酸氢钠，待溶解后，用水稀释到刻度，摇匀。此溶液浓度为 0.1000 N。

4. 0.1 N 标准硫代硫酸钠溶液：

将 25 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A、R) 置于少量蒸馏水中溶解。溶完后加入 0.1 克碳酸钠，用煮沸冷却后的蒸馏水稀释到 1 立升，混匀。放置数天后，用标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液标定其浓度。

5. 20% 碘化钾溶液。

6. 0.5% 淀粉溶液：0.5 克可溶性淀粉 (A、R.) 溶于少量水中，搅成糊状，然后倾入 100 毫升沸水中，搅拌数分钟后取下冷却至室温后贮于试剂瓶中备用。

7. 6 N 硫酸溶液。

(三) 测定方法：

取一定试样的反应液于 250 毫升碘量瓶中，用 0.1 N 亚砷酸盐标准溶液滴定至等当前约 0.2 毫升，加入 25 毫升，pH 8.3 的硼砂缓冲溶液及 0.5 毫升 0.05% 的溴百里酚兰指示剂溶液。连续滴定至溶液颜色由黄色变为黄绿色刚出现为止。保留此溶液以继续测定 BrO_2^- 之用。

(四) 结果计算：

NaBrO (以 Br^- 计) 克/升 =

$$\frac{(NV)_{\text{Na}_3\text{AsO}_3} \times 79.91}{V_s \times 2}$$

$(NV)_{\text{Na}_3\text{AsO}_3}$ —— 亚砷酸钠标准溶液的浓度 (N) 与滴定消耗体积 (ml)。

V_s —— 被测样品的取样体积 (ml)。

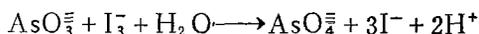
$\frac{79.91}{2}$ —— 次溴酸钠被还原成 Br^- 的克当量数。

二、亚溴酸盐含量的测定：

(一) 原理：经已用亚砷酸盐滴定除去样品中的次溴酸盐后，继而测定该样品中的亚溴酸盐，因对直接滴定来说，亚溴酸盐与亚

砷酸盐的反应速度太慢，可基于亚溴酸盐与大大过量的碘化物反应：

$\text{BrO}_2^- + 6\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Br}^- + 2\text{I}_3^- + 4\text{OH}^-$
在弱碱性溶液中，用亚砷酸盐滴定所形成的三碘化物：



从而实现对亚溴酸盐的快速测定。

(二) 试剂：同“次溴酸盐含量的测定”

(三) 测定方法：在测定次溴酸盐后的样品中迅速加入 5 毫升 20% KI 溶液，放置片刻，以 0.1 N 的亚砷酸盐溶液滴定所形成的三碘化物，以 1 毫升 0.5% 的淀粉溶液为指示剂，在等当点时，溶液颜色由淡紫色变为蓝绿色为止。

(四) 结果计算：

$$\text{NaBrO}_2 \text{ (以 } \text{Br}^- \text{ 计) 克/升} = \frac{NV \times 79.91}{V_s \times 4}$$

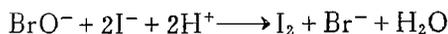
其中 NV —— 为 Na_3AsO_3 标准液的浓度 (N) 与滴定消耗体积 (ml)。

V_s —— 被测样品毫升数

$\frac{79.91}{4}$ —— BrO_2^- 被还原成 Br^- 的克当量数

三、次溴酸盐、亚溴酸盐、反溴酸盐总量的测定：

(一) 原理：次溴酸盐溶液总氧化力的测定系基于在酸性介质中，碘化物与 BrO^- ， BrO_2^- ， BrO_3^- 三组成的还原反应，并用碘量法测定此总氧化能力。



(二) 测定方法：取一定试样于 250 毫升碘量瓶中，继续加入 6 毫升 20% KI 溶液，50 毫升水及 20 毫升 3 M 硫酸。用标准硫代硫酸钠溶液滴定，以 0.5% 的淀粉溶液为指

示剂。溶液由蓝紫色转为无色即为终点。

(三)结果计算: 溴酸盐的含量可由次溴酸盐、亚溴酸盐、溴酸盐的总量减去次溴酸盐、亚溴酸盐总量而获得。

四、次氯酸盐的浓度和残碱的测定:

(一)次氯酸盐浓度的测定:

于 250 毫升碘量瓶中加入 10 毫升 3 N H_2SO_4 和 5 毫升 20% KI 溶液, 迅速加入适量的样品于碘量瓶中, 摇匀, 用水稀释至 150 毫升左右, 即用 0.05 N 标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 近终点时加入 0.5% 淀粉溶液 3 毫升, 继续滴定至蓝色消失为止。

结果计算:

$$N_{NaClO} = \frac{N_1 V_1}{V_s}$$

$N_1 V_1$ ——为标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度(N)与滴定消耗体积(ml)。

V_s ——试样体积(ml)。

(二)次氯酸钠溶液中残碱测定(过氧化氢法):

取 30% H_2O_2 溶液 5 毫升于 100 毫升烧杯内, 加水 25 毫升, 以甲基橙作指示剂, 用 0.1 N 盐酸中和, 然后加入 2 毫升 0.5 M 已中和的 $BaCl_2$ 溶液。将这种混合液倒入已取好样品的碘量瓶中, 用 0.1 N 标准盐酸滴定至甲基橙由黄色转橙色即为终点。

结果计算:

$$N_{OH^-} = \frac{N_1 V_1}{V_s}$$

NV ——标准盐酸溶液的浓度(N)与滴定消耗体积(ml)。

V_s ——试样体积(ml)。

氯化钾(来自盐田光卤石矿)在高镁母液中可浮性的研究

本所四室

引言

1958年以来, 上海化工研究院和化工矿山设计研究院, 先后曾对察尔汉地区进行过沟槽日晒光卤石矿和天然沉积光卤石矿经淡水分解后得到的粗钾用浮选法加工成精钾的试验研究。浮选过程基本上是在含 $MgCl_2$ 量很低的氯化钾和氯化钠饱和母液中进行的(通称低镁母液浮选)。在化工矿山设计研究

院进行该项工作的同时, 我所于1966年进行了冷分解和浮选法加工天然沉积光卤石矿制取精钾的小试验, 这是在含 $MgCl_2$ 量很高($MgCl_2$ 24~25%)的饱和母液中进行的(称高镁母液浮选), 并获得了较好的技术指标^[1]。

1967年的中间试验证实了小试验的结果^[2]。本试验的目的是, 以盐田日晒光卤石矿为原料, 经加水分解, 所得粗钾在高镁母液中浮选后能达到如下的技术指标: 精钾中KCl