

# 快速定量相分析

Л. Г. 别尔格 著

G725

科学出版社

# 快速定量相分析

(实验指导)

Л. Г. 别尔格 著

胡克源 译

科学出版社

1966

Скоростной количественный  
фазовый анализ

Издательство АН СССР

1952 г.

内 容 简 介

本书内容是介绍作者所首创的定量相分析法,本方法利用某些物质分解时产生的气体的体积来判断相组成。本书第一章简要地叙述了定量相分析的基本原理及其运用范围;第二、三章详细地介绍了所需主要仪器的型式,操作原理和校正方法,同时介绍了运算方法;最后两章中列举了许多典型例子来说明不同情况下如何运用定量相分析法来进行分析。本书的特点是内容通俗、细致、且易为读者所掌握。作者在其序言中指出定量相分析法的发展前途是异常广大的。

快速定量相分析

Л. Г. 别尔格 著

胡 克 源 译

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1955 年 2 月第 一 版 开本: 850 × 1168 1/32

1966 年 7 月第三次印刷 印张: 1 7/8

印数: 7,731—10,880 字数: 34,000

统一书号: 13031 · 1000

本社书号: 0150 · 13—4

定价: [科六] 0.34 元

# 目 錄

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 前言 .....                  | 1  |
| 第一章 快速相分析法的理論依據及其應用 ..... | 5  |
| 方法的要點 .....               | 5  |
| 快速相分析法的應用範圍 .....         | 6  |
| 第二章 儀器 .....              | 9  |
| 反應器 .....                 | 9  |
| 加熱爐 .....                 | 10 |
| 氣體量管 .....                | 12 |
| 非自動氣體量管 .....             | 12 |
| 自動氣體量管(I 型) .....         | 14 |
| 自動氣體量管(II 型) .....        | 17 |
| 自動氣體量管(III 型) .....       | 21 |
| 吸收氣體時自動氣體量管的操作條件 .....    | 22 |
| 微量氣體量管 .....              | 23 |
| 第三章 裝置的校正及定量計算 .....      | 25 |
| 反應器容積的測定 .....            | 25 |
| 量管的校正 .....               | 25 |
| 定量計算 .....                | 27 |
| 第四章 分析的進行 .....           | 31 |
| 水分的分析 .....               | 32 |

---

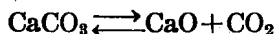
|                      |    |
|----------------------|----|
| 分析已知組成的混合物           | 33 |
| 石膏、高嶺土、白雲石及方解石混合物的分析 | 34 |
| 雜鹼石的分析               | 36 |
| 消石灰的分析               | 36 |
| 漂白粉的分析               | 37 |
| 黏土質碳酸鹽岩(泥灰岩)的分析      | 37 |
| 未知組成的混合物的分析          | 38 |
| 離解溫度相同的物質的分析         | 40 |
| 第五章 分析的特例            | 43 |
| 岩石中碳酸鹽的總測定           | 43 |
| 可溶於酸的硫化物的測定          | 44 |
| 岩石中有機物質的測定           | 45 |
| 加熱時要分解的物質中的水分之測定     | 47 |
| 附錄                   | 49 |
| 表                    | 49 |
| 計算圖                  |    |

## 前 言

分析化學不僅極廣泛地運用於研究實驗室和研究所中，而且在工廠及各種採礦的現場等地也是同樣重要。它的任務有兩方面：1. 定性分析——測定所檢驗的物質究竟含有那些元素或那些原子團；2. 定量分析——確定這些組成的重量關係。

但是，無論定性分析或定量分析都不能指示出被研究的對象的全部化學特徵，因為定性和定量分析僅能指示出被研究的對象含有某種原子團或某種離子以及它們的總含量。在檢驗各種沉積岩、天然鹽、原礦、軟泥層（Иловое отложение）等時，這些分析數據就完全不夠了，因為它們不能斷定混合物中的相組成，亦即不能確定存在於其中的相的量。

不均勻系統中的均勻部分稱作相。如冰水混合體具有兩相：冰是固相，水是液相。又如碳酸鈣在熱離解時



系統中含三相：兩個固相—— $\text{CaCO}_3$  及  $\text{CaO}$ ，一個氣相—— $\text{CO}_2$  以及其他例子。

在大多數情況下，只有相組成的知識才能給出關於混合物的成分和關於不同成分的共生礦的正確概念，也才能合理地組織所考察的岩石和原礦的技術加工。為解決這些類似的問題，人們已經研究出了結晶光學、熱譜學（Термография）、X-射線譜

學等專門的相分析方法。借助於相分析，不但可測定各種成分不同的化合物，且可將複鹽、叁鹽（Тройная соль）以及其他複雜化合物等同機械混合物及固體溶液區別開來，含有同一化學成分但結構不同的物質亦可藉此予以識別以及其他。

例如就方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）、菱鎂礦（ $\text{MgCO}_3$ ）和白雲石（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ）的混合物來說，化學分析僅分別給出鈣同鎂離子的總含量。因此當它們共同存在於礦中時，就不可能用這種方法來確定方解石、菱鎂礦和白雲石的含量究係多少。通常等當量的鈣和鎂相結合為白雲石，只有它們中過量的一種才按相應的鹽——方解石或菱鎂礦來計算；因此，假如三種鹽均存在於混合物中，其分析結果也就不正確了。化學分析僅能指示鉍礦中所含鉍的同氧的總量，但要測定礦物混合物中軟鉍礦、褐鉍礦、水鉍礦等含量時就必須運用相分析的方法了。

在煨燒生石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）以製取建築所需的半分子結晶水的石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）時，極易過熱而得到無水石膏。無水石膏的水化作用差，在建築上是劣質材料。由於在煨燒過的石膏中，除無水石膏外，通常生石膏也存在，其混合物可能與半分子結晶水的石膏一樣含有 6% 的結晶水，所以便不能根據其中水的百分含量來斷定是否煨燒過火。因此，依據其水分含量來判斷建築用石膏的質量，是根本不夠的，只有知道其相組成，亦即知道其中二結晶水的、半結晶水的以及無水的硫酸鈣的含量，才能預見其物理機械性能。

在鹽湖中，自同成分滷水裏可因溫度之不同或析出白鈉鎂礬或瀉利鹽與芒硝的混合物，或是兩者依次析出。通常的化學

分析仍然不能指出所析出的鹽的成分，即是它無法確定白鈉鎂礬或瀉利鹽與芒硝在混合物中的含量。然而定量相分析則能當三種鹽都存在時確定其中每一種的含量。

雖然，由於人們需要許多天然的或工業的混合物的定性的相組成的知識，從而使上述熱譜學、結晶光學、X-射線譜學等方法被廣泛地運用起來了，這些方法也是目前唯一流行的相分析方法。可惜，它們不可以稱為定量相分析法，其原因是它們的準確度低，其誤差約為  $\pm 5-10\%$ （結晶光學同 X-射線譜學）或者  $\pm 3-4\%$ （熱譜學）。此外尚需補充說明，X-射線譜學，結晶光學與熱譜學的方法都需要複雜而貴重的儀器，因此就不能廣泛地運用於野外開採的地點。最後，在相的分散非常高的情況下（如軟泥層）X-射線譜學與結晶光學的方法往往無用武之地了。

這本實驗指導中所述的快速相分析法是用來準確而迅速地測定各種天然與合成混合物的各相的量的（見 6—8 頁）；這方法也可稱作新的相分析法，它是作者所首創的。

這個新方法是第一個準確的定量相分析法；利用這方法可以用少量試料來測定許多礦物、原礦、鹽類的百分含量，無論這些礦和鹽是純品或與其他礦物或鹽類的複雜混合物，此方法均不受其限制，而且測定中也不需要事先自混合物中分離出所需測定的物質來。

就測定的速度來說，新的方法可列入快速方法一類。

此新方法所用儀器操作起來簡單，製作起來也很便利。

氫化鈣是必要試劑之一。

在同樣的慣常分析中，用新方法來進行分析，並不要求有特

殊技能的人員。

由此看來，運用此新方法於定量相分析，其前途是非常廣闊的。

# 第一章 快速相分析法的理論

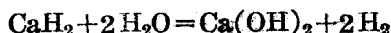
## 依據及其應用

### 方法的要點

快速相分析法所依據的原理是測量各種物質因某種化學變化而放出的氣體的體積，因之這方法適用於所有因加熱時離解或因分解而放出氣態產物的物質。而且分解時放出水蒸氣的物質也可列入此類。

因為水蒸氣易於凝結，自然不可以直接測量，因此需要使水蒸氣與其他可放出氣態產物的物質相作用。

水蒸氣異常活躍地與鹼金屬及鹼土金屬的氫化物相作用而放出氫。水蒸氣同金屬碳化物相作用時亦可放出氣態物質：如與碳化鈣起作用——放出乙炔，同碳化鋁起作用——放出甲烷，以及其他等等。水蒸氣與金屬氮化物起作用時則放出氨。例如  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ 。分析時使用氫化鈣最方便，只要讓水蒸氣通過氫化鈣，就能引起瞬時反應



結果放出等當量體積的氫。

其次，可以測量物質相互作用時所放出的氣體體積，藉此可確定參加反應的某物質的量。

上述方法的重要關鍵是：每種物質實際上均在某一溫度

進行離解反應，而且離解溫度與該物質是否係純態或與其他物質相混合無關；換言之，各種物質在一定外界壓力下，其離解溫度是一種常數。

離解溫度的固定不變是由於固體的劇烈離解過程與液體沸騰的過程頗為相似而引起的，即是當某一定溫度離解物質的離解壓達到與外部壓力相等時，便產生熱分解反應。更準確些說：固體物質之分解反應的急劇進行，開始於下列系統在指定壓力下處於平衡狀態時的溫度。

固態物質 I = 固態物質 II + 氣態產物

具有另一離解壓的其他物質滲入混合物中時，完全與彼此不相溶的液體一樣，不影響到原物質的離解過程。因此，便可很準確地來分別測量複雜混合物在緩慢或逐級加熱時所放出的氣體的體積，然後計算在不同溫度離解物質(相)的量，這種測量並不須事先將混合物分開成個別組成。

這一方法準確度高的另一原因是：少量物質離解時放出相當大體積的氣態產物，這就不難以足夠的準確度來量度它了。

### 快速相分析法的應用範圍

很多類物質都可用所擬定的定量快速相分析法來檢驗。它們可以分為下列一些類型的化合物：

- 1) 加熱時放出水蒸氣的各種結晶水化物；
- 2) 分解時放出水蒸氣的氫氧化物；
- 3) 離解成金屬氧化物及二氧化碳氣的碳酸鹽；
- 4) 離解時放出氧的某些氧化物；

## 5) 分解時逸出氮的銨鹽;

6) 因分解而放出各種氣態產物的許多化合物(草酸鹽放出  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$ ; 次氯酸鹽、氯酸鹽、過氯酸鹽及硝酸鹽放出氧; 有機酸鹽類放出  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , 碳氫化合物以及其他等等);

7) 同其他物質相作用而產生氣態物質的化合物 ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{MeO} + \text{C}$  以及其他)。

由此看來,爲數極多的物質都可以用上述方法來測定。

下面一些範圍是運用新的定量相分析方法的一些例子,這些例子是利用上述類型中的熱離解反應來進行分析的。

1. 測定沉積岩及土壤中方解石、白雲石、菱鎂礦、氫氧鎂石、針鐵礦、石膏、高嶺石、蛇紋石、方沸石、鈉沸石、各種含水矽酸鹽及鋁酸鹽等等的百分含量。

2. 測定鐵、錳、鋁、銅原礦中菱鐵礦、紅錳礦、水錳礦、軟錳礦、孔雀石、石膏、鋁礬土、水礬石、褐鐵石、針鐵礦以及其他的百分含量。

3. 鹽層中石膏、瀉利鹽、硫酸鎂石、白鈉鎂礬、雜鹵石、鉀石膏、某些硼酸鹽、碳酸鈉石等等的測定。

## 4. 工廠產品的慣常控制。

在大多數化學工廠中,不但要掌握原料的質量而且要控制成品的質量。新方法,依據許多物質熱分解的氣態產物,能很迅速地測定其含量。例如,重碳酸鉀或重碳酸鈉的含量很易依照這些產物加熱到  $150-200^\circ\text{C}$  時所放出的二氧化碳氣的體積來確定; 過氧化鋇、二氧化鉛、二氧化錳、過氧化氫的含量按放出

的氧來確定；酸式鹽——則按照熱分解時所放出的水蒸汽。同時此方法亦可測定原料或成品的濕度。

5. 某些醫藥製劑的檢查：例如蘇式硝酸鉍，汞製劑以及其他製劑的檢查。

6. 在鍋爐中生成的鍋垢或沉渣等許多化合物的定量相分析。

在表 1 及表 2 (見 49—51 頁) 中引有許多天然或合成的化合物，這些化合物或者是在加熱時離解，或是與其他物質相作用時分解。表上亦指出了相應化學反應的溫度及其氣態產物的成分。

## 第二章 儀器

用於定量相分析法的儀器並不複雜，且可在許多實驗室用自己的工具製作出來。它由以下各部分組成：

1) 反應器，2) 附有熱電偶及毫伏特計的管電爐，3) 氣體量管，4) 輔助儀器——溫度計、無液氣壓計或水銀氣壓計等。

### 反應器

將試料引入爐內的反應器是一端封閉，長 15—20 厘米，內徑約 5—6 毫米的管子。視檢驗對象的不同，反應管可用玻璃（用於溫度不高過 400—500°C）或石英、瓷或不銹鋼、鎳鉻、№2 合金等耐熱合金（用於溫度在 1000—1100°C 以下）製成。在使用金屬反應器時，必須注意不要使套有橡皮管伸在爐外的一端變成熾熱。為此，在反應器的管端要裝置特別的空氣散熱器（圖 1），或要用水冷卻。

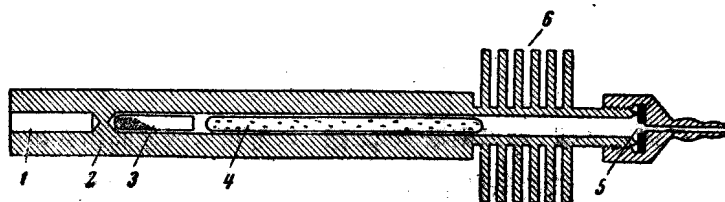


圖 1. 金屬反應器

1—放置熱電偶的槽孔；2—金屬塊（耐熱不銹鋼、鎳鉻、№2 合金）；3—試料管；4—石英、瓷或鋼的小棒；5—鉛或橡皮的襯墊；6—空氣冷卻葉片。

在反應器內放入小管(長約15—20毫米,直徑為3—4毫米)以盛放試料,這小管是用與反應器一樣的材料做的。因為反應器內的空氣會因加熱而膨脹,因此在氣體容量管上讀出的氣體的體積是兩部分之和,其一是被檢驗的物質在離解時所放出的氣體的體積( $V_{\text{真}}$ ),其他是因空氣遇熱膨脹後所增加的體積( $V_{\text{空}}$ )<sup>1)</sup>。很明顯,反應器內所容的空氣的體積愈小,則在計算真實體積時有礙的體積和誤差也將愈小。為此,將一瓷質或與反應器相同材料製成的小棒引入反應器內,置於試料管之後,該小棒的直徑小於反應器內徑0.5—1毫米。放出的氣體將由器壁同小棒間的間隙穿過。

將反應器放入爐內,要使試料位於爐子最熾熱部分。當所檢驗的物質放出的氣體是水蒸氣時,則在反應器伸出爐子約3—5厘米的部分盛放氫化鈣。

假使反應器不是金屬的,那末最好為它準備一個不大的耐熱金屬塊。將反應器和熱電偶套在這金屬塊內,這樣測定出的反應器內的溫度較之將熱電偶直接放爐中可更為準確,同時也可使反應器的加熱更為均勻。

## 加 熱 爐

任何管電爐(如馬爾斯 Марс 爐)均可用於所述的相分析法上。但是更好些的結構是那種可以拆開以便迅速冷卻的電爐,因為這樣可以更替進行相當多次數的分析。除去絕熱層的馬爾

---

1) 有礙體積之計算見27頁。

斯爐便是可以滿足以上要求的一種。在電熱線裸露着的爐子內則必須使金屬反應器與電熱線隔開，否則電熱線可能發生短路，並燒壞爐子。另一種沒有絕熱層結構的爐子是由嵌有電熱線的耐火泥管作成的，加熱線極易由 № 2 耐熱合金線（直徑 1 毫米）製成。

當進行同樣一類大規模分析時，逐級加熱更為有利，所謂逐級加熱即是循次地將試料保持於幾個為每一物質所嚴格測定出的已知溫度。在此種情況下，最好是使用不可拆開的爐子，這種爐子係由三、四個或者五個小管狀爐裝在一個套殼裏製成的。每個管爐接一可變電阻以便將每一管爐調節到不同溫度，這樣就可能依次地將反應器從一個管爐移入另一管爐，以便迅速進行大批分析。

爐溫可用一般附有毫伏特計（45 毫伏）的鎳鉻、鎳鋁熱電偶來測定。若是爐子是由 3—5 個指望有不同溫度的管爐組成的，那麼最好是有幾個熱電偶經相應的電鑰接聯於毫伏特計上，並將每個熱電偶置入相應的爐內。

用這方法來測爐子空間的溫度是足夠準確的。然而，要是爐子加熱得十分迅速，則所試驗的物質的溫度可能與爐溫有顯著的差別，即可能較爐溫低得很多。有時爐子空間與在試驗的物質間的溫度差別可達  $100^{\circ}\text{C}$ 。因此，在分析未知混合物時必須確定在相應溫度放出某種氣體時，最好是測量樣品自身的溫度。為此目的，我們將熱電偶置入反應器內，以使其露出的尾端插入要試驗的物質內。此外還必須考慮到被檢驗物質的用量很小，因此，熱電偶線的直徑也要盡可能的小，在任何情況下都不超過

0.5 毫米,否則熱電偶散熱將極顯著。

熱電偶位置及反應器內氣體的出口,示若圖 2。

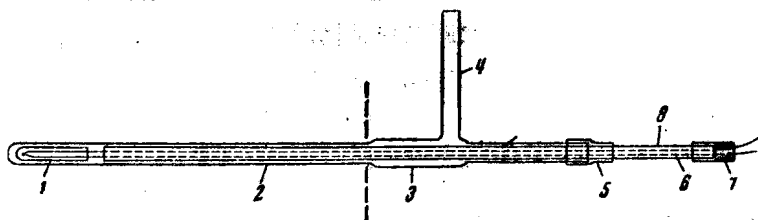


圖 2. 由石英或玻璃製成之反應器

1—試料管,熱電偶放在管內; 2—反應器; 3—反應器擴大部分,用來放置氫化鈣; 4—支路,用以放入氫化鈣; 5—結合管; 6—熱電偶; 7—帶結合管的橡皮塞; 8—隔離熱電偶的雙槽瓷管。

由圖可明顯地看出: 用來隔離熱電偶的雙槽瓷管代替了置入反應器內用來減少有礙的空氣體積的小棒。因此須將反應器的氣體出口附近部分作得大一些以便放置氫化鈣。

如果所用反應器是不銹鋼製成的,則不必將熱電偶插入所檢驗的物質,而將它插入反應器另端的特別槽孔裏(見圖 1),因為在這樣情況下,熱電偶鉗接端位於金屬錠中,離在試驗的物質很近 指示的溫度接近於樣品的溫度。

## 氣體量管

### 非自動氣體量管

用內徑盡可能小的橡皮管將反應器與氣體量管連接。使用普通氣體量管來量取被檢驗物質放出的氣態產物的體積是不適宜的,因為用它不可能準確地看出放出氣體的開端和終結,不可能一般地觀察反應過程。