

分析化学

2

1973

分 析 化 学

第一卷 第二期

目 录

报 告

- 脉冲加热法快速测定难熔金属中的氧.....刘崇嗣等 (1)
- 谷维素的分析.....上海医药工业研究院 (7)
- 空气中三丁基氯化锡及三丁基氟化锡的催化极谱测定
.....上海市药品检验所 (16)
.....上海市劳动卫生职业病防治院
- 锡的恒电流库仑滴定.....严辉宇、朱祥岩 (21)
- 岩石矿物中铬的原子吸收分光光度测定
.....中国科学院地球化学研究所中心分析室 (25)
- 原子吸收分析用的一种钽舟电热原子化装置
.....黄本立、金巨广、姚金玉、傅学起 (29)

仪 器 装 置

- 721 型分光光度计.....上海分析仪器厂技术组 (35)
- 射流在等离子体法天然气制乙炔工艺自动色谱分析上的应用
.....四川省化学研究所 (38)

经 验 交 流

- WD-701 光电直读光谱仪在纯铝分析中的应用桑 勇、钱大军、刚洪奎 (41)
.....王俊德、张允禄、方克强
- 应用磺基水杨酸比色测定几种有色金属中的铁
.....第一汽车制造厂工艺处化光室 (44)
- 用瓷坩埚代替铂坩埚熔融试样.....本溪钢铁公司钢铁研究所分析检验室 (46)
- 蒸馏分离比色测定微量锆的改进.....黄炳金、车维忠 (47)
- 铜合金中锌的络合滴定.....武登高 (49)

综 述

- 气相色谱法的进展.....中国科学院化学物理研究所色谱组 (50)
- 离子选择电极的发展.....汪厚基 (77)
- 小经验..... (92)
- 产品简介..... (93)

脉冲加热法快速测定难熔金属中的氧

刘 崇 嗣 等

摘 要

本文设计了测定金属中氧的一种新型热源装置。对一些稀有金属中氧的测定,同真空熔法作了对照试验,结果基本上一致,同标样结果也一致。

本法不用高真空、液氮和价值昂贵的高频感应炉热源。装置简单价廉,操作方便快捷,稳定性和重现性好。称样0.1克左右,含量在0.3—0.05%,相对平均偏差为±10%,8小时可完成40多个试样。适用于小型稀有金属工厂生产控制分析。

本法系将试样装在带盖石墨盒内,石墨盒夹在两个铜电极之间,在特制玻璃加热室内通入纯氩气,经石墨盒通交流低压电脉冲,瞬间通电3—4秒,通电周期末端温度即达3000℃以上,析出的一氧化碳,通过石墨盒的热壁析出,随载气通过转化剂定量地氧化为二氧化碳。生成的二氧化碳用甲醇丙酮体系非水滴定法测定,然后计算其含氧量。

前 言

在毛主席关于“备战、备荒、为人民”的伟大号召下,我国稀有金属工业不断飞跃发展。因此,对于影响稀有金属性能的氧夹杂物,迫切需要一种快速方法和简易价廉的装置进行测定。

要简化定氧装置和提高分析速度,首先要在热源方面探索途径。目前,测定金属中氧的方法首推真空熔法,热源用高频感应炉,装置复杂繁重。本法参考了脉冲加热法的热源^[1-3],根据惰性气氛熔法测氧的基本原理,设计一种简单快速脉冲加热发生器装置。为避免去气时间过长,石墨量减到最少,用带盖的小石墨盒代替石墨坩埚。

石墨盒在简单热源内通电加热。不用金属浴可分析难熔金属中的氧含量,石墨盒可加热到3000℃以上。热源由一般调压变压器、低压变压器和断电时间继电器组

成。在纯氩气中,经石墨盒通交流低压电脉冲(次级电流约400—500安),石墨盒夹在两个铜电极间,瞬间通电3—4秒。通电周期末端即达上述温度。由于脉冲时间短,石墨不大蒸发,热主要在石墨盒内,其他部件来不及被加热,不会析出气体。金属试样在石墨盒内很快熔化。石墨盒内产生还原或渗碳作用。熔解的氧化物立刻被碳还原析出一氧化碳,氮化物、氢化物热解离析出氮和氢气。

析出的一氧化碳通过石墨盒的热壁析出,金属蒸气化合成碳化物。

在3000℃以上,石墨盒内反应速度很快,从而保证试样中的氧被完全提取出来。

析出的一氧化碳被加热的五氧化二碘或氧化铜定量地氧化为二氧化碳。

生成的二氧化碳用甲醇丙酮体系的简便非水滴定法测定,然后计算其含氧量。

金属铌粉、钽粉、钛粉、海绵钛、海绵锆及其他金属的含氧量结果同真空熔化

法作了对照试验,基本上一致。与钼标样也一致。因此,证明了本法的可靠性。在不同时间内由不同的人员操作,分析结果均在误差范围内。

本法操作简易,分析速度快,稳定性和重现性好。称样 0.1 克左右,含量在 0.3—0.05%,相对平均偏差为 $\pm 10\%$,8 小时可完成 40 多个试样。若做一个试样(需要立刻报告结果),10 分钟即能完成。非常适用于小型稀有金属工厂生产控制分析。

因此,本法具有以下特点:1.设备价廉,为真空熔化法设备的十分之一;2.不用高频炉和高真空;3.不用汞,液氮、干冰,不用金属浴;4.操作简便;5.小型稀有金属工厂很快就可以上马;6.氧含量在 1.0—0.05% 时,具有较高的准确度。

实验装置和方法

(一) 流程

全部装置示意图如图 1 所示,主要由氩气净化、熔化试样加热器、一氧化碳转化炉和化学滴定四部分组成。

氩气由钢瓶供给(北京氧气厂生产的普通氩气,纯度 99.95%, $O_2 < 15\text{ppm}$),用减压阀控制流量,通过硅胶和分子筛脱水(若提高分析灵敏度可进一步脱氧)后,流过微型转子流量计。

由真空三通活塞 K_1 控制通入加热器 5。试样熔化后,流入的氩气把析出的一氧化碳经活塞 K_2 和无水过氧酸镁干燥管 6 (必要时安装钠石灰管 7 吸附金属析出的游离氯),通向一氧化碳转化炉 8 (内装五氧化二碘或氧化铜);然后载入吸收器内,进行滴定,氩气不断地放空。

在三通活塞 K_2 处接有三通活塞 K_3 ,与一般真空机械泵接通(真空度达 10^{-1} 托

左右即可),用于抽空加热器。全部接头用聚氯乙烯透明管连接。

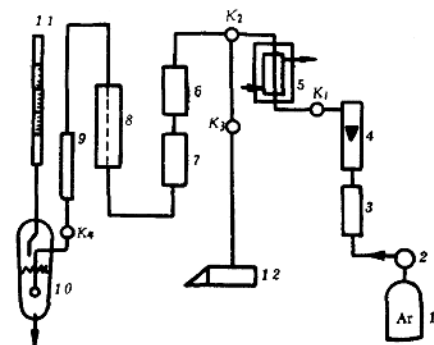


图 1 装置流程示意图

1. 氩气瓶; 2. 减压阀; 3. 干燥塔(内装硅胶和分子筛); 4. 微型转子流量计; 5. 脉冲加热器; 6. 无水过氧酸镁干燥管; 7. 碱石灰; 8. 一氧化碳转化炉(内装五氧化二碘或氧化铜); 9. 碘化钾或硫代硫酸钠用以吸收游离碘(如用氧化铜则不需这种试剂); 10. 吸收器; 11. 自动滴管; 12. 一般机械泵。

$K_1, 2, 3$ 真空三通活塞; K_4 一般四通活塞。

(二) 装置和试剂

(1) 脉冲电流发生器电路部分: 由主回路系统和控制回路系统组成。主回路系由 2 千伏安自耦变压器和 1.5 千伏安低压变压器及电流表、电压表等组成。低压变压器的低压端分别与两个铜电极连接。自耦变压器的输出通过控制回路上的交流接触器与低压变压器输入相连接。控制回路系统由开关、交流接触器、时间继电器和中间继电器等组成。用以控制主回路通电时间,现用 3.5—4 秒。

采用 2 千伏安自耦变压调压器,主要是用来控制供给低压变压器的电压,借以达到控制两电极间石墨体的温度。一般电压调至 220 伏时,低压变压器输入端电流为 32—42 安,而输出端电流大约为 400—600 安。按现用石墨盒尺寸温度可达 3000℃ 以上。详见电路图(图 2)。

(2) 加热器部分: 由玻璃罩、上下

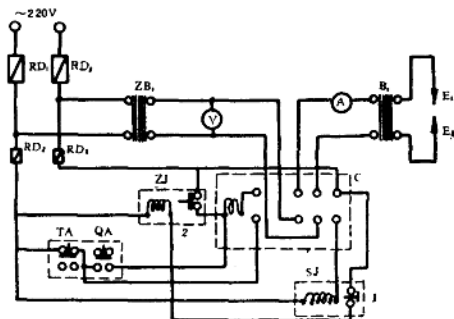


图2 脉冲电流发生器电路接线图

C—交流接触器 CJ10-20 型, 220 伏, 20 安;
SJ—时间继电器 JSJ 型, 220 伏, 10 安; ZJ—中
间继电器 522 型, 220 伏, 10 安(可用电磁继电器);
ZB₁—自耦变压器 2 千伏安, 0—250 伏; B₁—低
压变压器 1.5 千伏安, 220 伏/9—11 伏(可用 DG 型
干燥变压器, 2 千伏安, 11 伏); V—交流电压表
0—250 伏; A—交流电流表 0—50 安; RD₁—熔
断器 20 安(主回路); RD₂—熔断器 5A(控制回
路); TA/QA—按钮(起动停止各一个); I—常开;
2—常闭; E₁—上电极(紫铜); E₂—下电极
(紫铜)

铜电极和石墨盒组成。玻璃罩见图 4, 由
硬质玻璃或石英吹制。内径约 50 毫米, 高
约 85 毫米, 容积约为 100 毫升。外套用于
通冷却水。石墨盒通过罩上小孔放入或取
出, 小孔用橡皮塞密封。罩上上下两个圆
管用来插入铜电极及与焊在铜电极上特制
铜零件密封固定用。由于特制铜零件焊接
有弹性的波纹管及下电极底部装有弹簧。
这样可使石墨盒卡紧在上下电极之间。下
电极在外力作用下压缩弹簧, 石墨盒即可
松脱取出。由于铜电极与玻璃罩圆管之间
留有间隙, 气体可自由通过。加热器示意
图见图 3。

两个铜电极分别用紫铜柱做成 外径
18 毫米, 内径 10 毫米, 长 220 毫米的电极
水冷套。在管的另一端车成直径 12 × 10 毫
米凹槽, 能嵌入铜锭, 便于同石墨盒接触。
铜电极光洁度要求 $\nabla \nabla_6$ 。用直径 8 × 246
毫米紫铜管插入电极的圆筒内, 留出长约
45 毫米、使弯曲成 90°, 同铜电极焊接, 可
通入冷却水。铜电极旁侧焊通直径 8 × 40

毫米紫铜管, 可流出冷却水。组成脉冲加
热用的电极, 参看图 3。

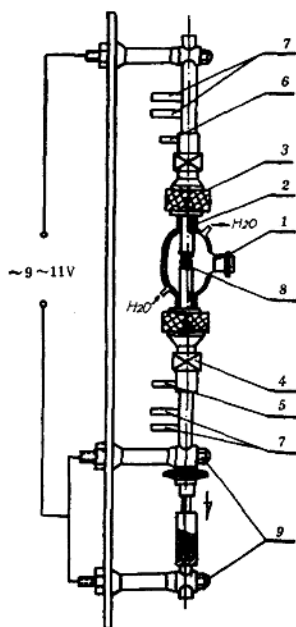


图3 脉冲加热器示意图

1—加热室(玻璃或石英); 2—水冷电极;
3—压圈或密封接头; 4—金属波纹管; 5—氩
气进口; 6—氩气出口; 7—进出水管; 8—盛
样盒(石墨); 9—装配杆。

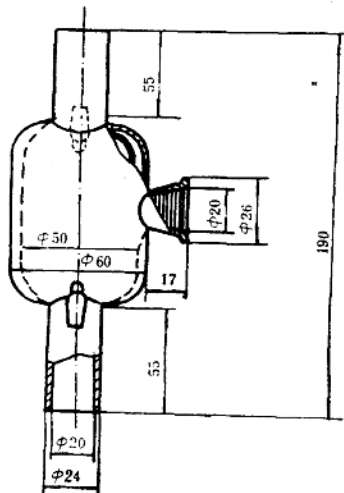


图4 玻璃罩(加热室)

石墨盒规格现为带密封盖, 内腔直径 6×6 毫米。用上海碳素厂出品的光谱纯石墨电极, 规格为 $\phi 10 \times 300$ 毫米。用车床车成。每次能装粉状试样 0.3 克, 固体试样 0.5 克以下。参看图 5。

(3) 一氧化碳转化炉部分: 转化炉用硬质玻璃制做, 可装入 60 克左右五氧化二碘转化剂。把接触温度计插入炉中心部位, 要严格控制 $160-180^{\circ}\text{C}$ 工作温度。析出的碘用碘化钾或干燥硫代硫酸钠吸收, 注意随时更换。工作完毕, 转化剂要同空气潮气隔离, 保持干燥, 否则影响转化效率。使用期限约为 2 个月。五氧化二碘的制备见文献^[4]。

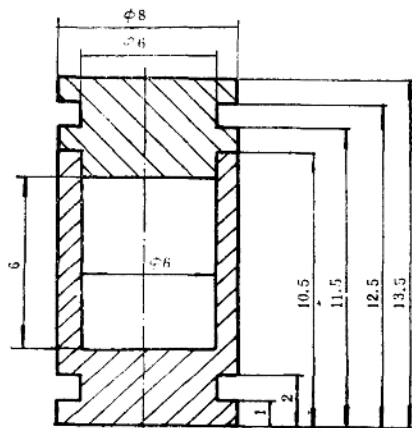


图5 石墨盒

也可以用丝状氧化铜作转化剂, 工作温度 $500-600^{\circ}\text{C}$ 。每隔一个月左右通氧活化。

(4) 二氧化碳吸收部分: 采用非水滴定法, 使用圆柱形吸收器。吸收兼滴定液的制备方法如下: 取 500 毫升分析纯甲醇和 500 毫升分析纯丙酮 (必要时脱水提纯), 混合为 1 升, 摇匀。加入 1 克分析纯氢氧化钾, 每升加入 0.01 克百里酚蓝和 0.2 克麝香酚酞指示剂, 溶液颜色是蓝紫色。贮存在密封棕色瓶内, 可制备若干

升备用。用自动滴定管连续滴定。

(5) 标定方法: 现用标准铝粉 (0.18% 氧) 进行标定, 计算出每毫升滴定液相当于若干克氧。

或用标钢 (含 0.1% 左右的碳) 用一般定碳法进行标定, 计算出每毫升相当于若干克碳, 再换算为若干克氧。

也可用标准二氧化碳气注射到系统内滴定, 再计算每毫升相当于若干克氧。

现用每毫升相当于 0.00014 克氧。滴定液要经常标定, 最好每两日标定一次。该滴定液适用于 $1-0.005\%$ 含量范围。

也可用过量氢氧化钡标准溶液吸收。过量的氢氧化钡用盐酸标准溶液滴定, 以酚酞为指示剂, 再换算其含氧量。

(三) 实验操作

用镊子选取 20—40 个石墨盒 (石墨盒壁不得有裂纹, 否则影响分析结果, 使重现性不好), 排列在清洁瓷盘内, 准备去气。

通氩气于全部系统, 控制流速为每分钟 130 毫升。升温一氧化碳转化炉。如果使用五氧化二碘转化剂, 控制炉温为 $160-180^{\circ}\text{C}$ 。如果使用氧化铜, 控制炉温为 $500-600^{\circ}\text{C}$ 。

因电压不稳, 随时调节调压变压器至初级电压 220 伏左右, 使初级电流为 36—40 安。在此条件下, 进行空石墨盒去气。

为此, 通水冷却, 关闭活塞 K_2 , 打开加热器的进样口, 使氩气由进样口排空。用镊子夹住空石墨盒, 从进样口送入石墨盒, 使其正好卡在两电极之间, 如接触不良, 影响去气效果和分析结果。然后塞住进样口, 旋动 K_1 活塞使氩气放空。启动真空机械泵, 转动活塞 K_2 、 K_3 使其通向加热器, 抽空至 10^{-1} 托。停真空泵, 关闭活塞 K_2 , 转动活塞 K_3 放气。再转动活塞 K_1 通入氩气, 观察转子流量计流速至 130

毫升/分, 关闭活塞 K_1 。在静态下, 启动脉冲电流发生器电键, 使电流指示36—40安, 去气4秒。旋开活塞 K_1 通入氩气, 打开进样口塞子, 取出石墨盒存放备用。其余石墨盒按上述同样手续去气。

氧含量为0.1%左右时, 称取铌粉试样或其他试样0.1000克; 氧含量0.05%左右时, 称样0.2克, 放入去过气的石墨盒内, 最好把石墨盒放在干燥器内(石墨盒去气前最好在红外灯下干燥)。

根据不同试样所需要电流的安培数进行空白试验。测定铌粉或钛粉时, 调至36安, 测定钽粉或金属钛调至36—38安。为此, 按照去气操作手续进行; 但调节电流为10安, 去气4秒。目的是去掉带入石墨盒内的空气。然后, 启动真空泵, 转动活塞 K_2 , K_3 通向加热器, 抽空至 10^{-1} 毫米。关闭活塞 K_2 , 停真空泵, 转动活塞 K_3 放气。按前手续转动活塞 K_1 , 通入氩气后再关闭活塞 K_1 。在静态下, 在36安通电4秒。立即旋开活塞 K_1 , K_2 , 使氩气通入全部系统, 载入二氧化碳吸收器内。

在现有水平下, 系统和石墨盒的空白消耗滴定液0.1—0.3毫升, 约相当于14—40微克氧量。

然后, 将装有试样的石墨盒, 按上述测定空白手续进行。

采用非水滴定法, 预先由滴管注入10毫升左右吸收兼滴定液于吸收器内, 作为吸收用。每加入新鲜溶液后, 要注射少量浓二氧化碳气中和溶剂, 使显澄清蓝色, 以后连续使用不再中和。通入每分钟130毫升流速氩气, 把析出的二氧化碳气载入吸收器内, 迅速滴入滴定液。不使溶液显黄色(如显黄色表示有大量二氧化碳存在, 应控制不使其显示黄色)。在吸收器后面装有小型日光灯作背景, 以便观察颜色的变化, 连续滴至溶液颜色由浅绿色变为澄清

蓝色, 即为终点。不要弃去溶液, 可连续使用。通入氩气于吸收器内时, 要控制活塞 K_4 , 防止倒吸。

按下式计算氧含量:

$$\text{氧}\% = \frac{(V_1 - V_2) \times T}{W} \times 100$$

式中 V_1 —— 滴定试样所消耗的滴定液毫升数; V_2 —— 滴定空白所消耗的滴定液毫升数; T —— 每毫升含氧量克数(0.0178N滴定液相当于0.00014克氧); W —— 试样重量, 克数。

实 验 结 果

用金属钛、钽、铌、钨等试样进行了熔化试验, 考察加热器的性能, 试验结果列于表1。

表1 各种金属熔化情况试验

金属试样	通电时间(秒)	通电次数	初级电压(伏)	次级电流(安)	熔化情况	金属熔点(℃)	备 注
Ti 粉	3	1	190		良好	1945	使用 $\phi 4 \times 4$ 毫米小石墨盒试验
Ta 粉	3	1	200	400	良好	3027	
Nb 粉	3	1	200		良好	1950	
Hf 粒	3	1	210		良好	2207	
W 块	3	1	210	440	良好	3370	
Ta 片	3	1	210		良好	3027	
Mo 块	3	1	210		良好	2620	

对于所析出气体, 采用了不同方法进行了测试, 其结果列于表2。

表2 非水滴定法和氢氧化钡吸收法对照结果

金属试样	脉 冲 加 热 法		标样结果 (氧%)
	非水滴定法, 氧%	氢氧化钡吸收法, 氧%	
SH标准	0.18	0.20	原标样用何法测试不详
Ta 粉	0.18	0.16	
	0.19	0.17	
平均值(%)	0.18	0.18	0.17

用脉冲加热法(采用非水滴定法测试), 分析了金属铌、钛、钽中氧, 并与其

他方法(包括其他单位协助分析的结果)进行了对照试验,列于表 3, 4, 5。

表 3 脉冲加热法和真空熔法微压法等对照结果

金属试样	脉冲加热法, 氧%	真空熔法微压法, 氧%	真空熔法色谱法, 氧%	厂家结果 氧%
6-1 铌粉	0.16			
	0.20			
	0.19			
	0.19			
	0.17			
	0.20			
	0.20			
	0.20			
	0.19			
	0.20			
平均值 (%)	0.19	0.19*	0.19**	0.19

* 真空熔法微压法系 8 次平均结果;

** 真空熔法色谱法系 10 次平均结果。

表 4 脉冲加热法和其他方法对照结果

金属试样	脉冲加热法, 氧%	平均值, 氧%	微压或色谱法, 氧%
3-1 钛粉	0.95	1.01	1.00
	1.06		
9-1 钛合金块	0.068	0.065	0.073
	0.060		
	0.067		
纯 钛 丝	0.110	0.101	0.093
	0.100		
	0.099		
	0.110		
	0.099		
海 绵 钛	0.088	0.082	0.081
	0.081		
	0.080		
	0.079		
	0.087		
	0.085		

表 5 不同单位的分析结果

金属试样	某 厂		某院色谱法	某 所		
	库仑法 (氧%)	色谱法 (氧%)		色谱法 (氧%)	脉冲法 (氧%)	微压法 (氧%)
铌-1	0.158	0.17	—	0.13	0.135	0.157
铌-2	0.41	0.49	0.42	0.41	0.50	0.394
铌-3	0.02	0.025	0.03	0.026	0.03	0.052
铌-4	0.284	—	0.31	0.23	0.31	0.267
6-1 铌粉	0.205	—	0.17	—	0.19	0.194

为了考验本法的稳定性, 在 1972 年 1—7 月对 6—1 铌粉进行了 126 次分析, 并对其精确度进行了统计, 列于表 6。

表 6 方法的精确度

6-1 铌粉, 氧%	0.19				
相对平均偏差 (%)	0	± 5	± 10	± 15	> ± 15
分析结果次数	34	51	22	9	10
占总数的百分比	27	40.5	17.5	7.1	7.9

由表 6 可知, 偏差在 10% 范围内的占总数的 85%。

结 语

本文用脉冲加热法作热源, 测定难熔金属中的氧, 所拟定的方法, 操作方便、快速, 设备简单。其费用仅为真空熔化法的十分之一。在 1.0—0.10% 氧含量范围内, 具有较高的准确度。灵敏度可达 0.05%。适用于实际需要, 对于新建厂矿更为适用。但是, 本法还存在一些问题, 例如、空白高, 需要增加氩气纯化设备, 以降低空白。加热器和电极有待进一步改善等等。希望兄弟单位试用, 并发现问题, 提出改进, 使之更好地为祖国的社会主义建设事业服务。

参 考 文 献

- [1] A. M. Вассерман и др., ЖАХ, 20, 1359 (1965).
 [2] C. G. Goldbeck et al., Anal. Chem., 40,

1393(1968).

- [3] Н. А. Сияева и др., Зав. Лаб., 1419 (1971).
 [4] 脉冲加热法测定难熔金属中氧的总结, 1971.
 (收稿日期: 1972年10月13日)

谷 维 素 的 分 析*

上海医药工业研究院

摘 要

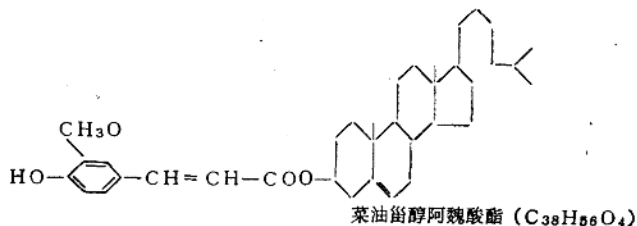
本文报导了在谷维素提取过程中应用紫外分光光度法的测定结果, 并确定了比色方法以适应生产需要。此外还利用薄层层析、气相层析、光谱分析等方法测试谷维素成品的质量, 包括组分及所含杂质。试验结果表明, 比色法和紫外分光光度法的测定结果接近, 能反映提取过程中成品和中间品的含量。谷维素成品的主要组分为24-亚甲基环木菠萝醇阿魏酸酯、环木菠萝醇阿魏酸酯、菜油留醇阿魏酸酯等。成品中含有少量糠脂和无机物。

谷维素是近年来发现的一种调整脑机能的新药, 国际上一直为资本主义国家所垄断。通过无产阶级文化大革命的战斗洗礼, 我国工人阶级遵照毛主席关于“外国有的, 我们要有, 外国没有的, 我们也要有。”的伟大教导, 根据“独立自主、自力更生”的精神, 从国内的米糠油中提取得到了谷维素, 为广大工农兵治疗植物神经系统疾病, 创造了条件。为了配合谷维素的工艺研究, 我们进行了一些分析鉴定

工作, 取得了比较满意的结果。

一、谷维素的紫外分光光度测定

谷维素是存在于米糠油中的阿魏酸和多种三萜(烯)醇的混合酯, 其组分受原料及提取方法的变动而略有不同, 因此不能用一种结构式表示, 以其中之一的菜油留醇阿魏酸酯为例, 具有如下的结构:



谷维素为白色至微黄色结晶, 难溶于水, 在甲醇、乙醇、石油醚、氯仿等溶剂中有一定的溶解度。在231, 291, 315毫微米处有吸收极大, 可在315毫微米处测定光密度来

计算含量, 其吸收系数($E_{1\%}^{1\text{cm}}$)以360计。^[1]

* 本工作系配合浙江省粮食厅油脂化工厂、上海粮油工业公司油脂研究室及上海油脂二厂的谷维素工艺研究进行的。

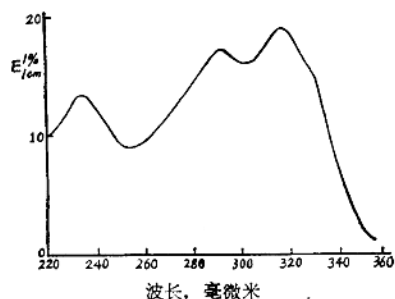


图 1 谷维生素的紫外吸收光谱

(一) 测定方法

取一定量样品(糠油取约 100 毫克, 蒸馏浓缩物及成品取约 15 毫克), 精密称定, 置 50 毫升容量瓶中, 加适量的正庚烷, 在水浴中不断振摇溶解, 冷却至室温, 再加正庚烷稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 弃去初滤液 10 毫升, 精密吸取续滤液 1 毫升, 置 25 毫升容量瓶中, 加正庚烷稀释至刻度, 摇匀, 置 1 厘米石英比色池中, 用分光光度计, 以正庚烷作空白, 在 315 毫微米处测定光密度, 算出供试液的吸收系数 ($E_{1\%}^{1\text{cm}}$) 并按下式计算即得

$$\text{谷维生素含量, \%} = \frac{E_{1\%}^{1\text{cm}}}{360} \times 100$$

(二) 米糠油的测定

米糠油是提取谷维生素的原料, 我国一些地区糠油中谷维生素含量(表 1)一般都

在 2% 以上, 脱稻梗米糠油的谷维生素含量一般较籼米为高。

表 1 糠油中谷维生素的测定

样 品	谷维生素含量(%)
上海糠油	2.00
北京糠油	2.04
昆山糠油	2.56
嘉兴矮脚南特(四等平籼糠油)	2.38
杭州早籼米糠油	2.07
嵊县早籼米糠油	2.20
嘉兴农垦 58 晚梗米糠油	2.73
嘉兴晚梗米糠油	2.56
青岛晚梗米糠油	2.81

(三) 清油、酸化油、蒸馏浓缩物及成品的测定

米糠油经碱炼后, 谷维生素大部分被捕集于皂脚, 经压滤得到清油。滤得的皂脚用酸中和即得酸化油, 后者在高真空下蒸馏出大部分脂肪酸即得蒸馏浓缩物。

由蒸馏浓缩物提取谷维生素, 曾试用二种方法。一种是加入甲醇碱液再皂化, 滤去肥皂, 滤液用盐酸中和, 搅和后待沉淀析出, 过滤, 用石油醚洗涤得粗品, 后者再用石油醚浸泡过滤、烘干, 水洗, 干燥得成品。另一种是加入石油醚, 加热溶解, 用甲醇连续萃取, 析出粗品, 再用石油醚洗涤得成品。以第一种方法较成熟。

用分光光度法测定提取过程中的中间品及成品, 结果见表 2 和表 3。

表 2 毛糠油、清油和酸化油中谷维生素的测定

试 编 验 号	毛 糠 油			清 油				酸 化 油				清油及酸	清油及酸
	投料 (公斤)	谷维素 含 量 (%)	折合谷 维 素 (公斤)	重 量 (公斤)	谷维素 含 量 (%)	谷维素量 (公斤)	清油中 谷维素 占毛糠 油中谷 维素 (%)	重 量 (公斤)	谷维素 含 量 (%)	谷维素量 (公斤)	酸化油 中谷维 素占毛 糠油中 谷维素 (%)	化油中谷 维素总量 (公斤)	化油中谷 维素占毛 糠油中谷 维 素 (%)
1	10.0	2.18	0.218	5.14	1.37	0.0704	32.3	4.57	3.06	0.1398	64.2	0.2102	96.5
2	12.0	2.18	0.262	6.74	1.84	0.1240	47.3	4.97	2.79	0.1370	52.3	0.2610	99.6
3	10.0	2.18	0.218	5.20	1.88	0.0977	45.0	4.50	2.64	0.1188	54.4	0.265	99.4
4	0.40	2.72	0.0109	0.199	0.58	0.00116	10.7	0.188	5.14	0.00967	89.0	0.01083	99.7
5	24.0	2.52	0.600	17.9	0.54	0.0967	16.2	6.0	8.24	0.494	82.3	0.5910	98.5
6	12.0	2.50	0.300	9.0	0.40	0.036	11.9	2.9	9.02	0.2605	86.9	0.02965	98.8

表3 用甲醇碱液皂化法提取过程中谷维素的测定

试 验 编 号		1	2	3
蒸馏浓缩物	重 量 (克)	500	200	500
	谷 含 量 (%)	33.1	16.4	34.1
	重 量 (克)	165.5	32.8	170.5
钠 皂 (I)	重 量 (克)	176	53	127
	谷 含 量 (%)	12.7	4.9	9.85
	重 量 (克)	22.37	2.6	12.51
	占蒸馏浓缩物中谷维素 (%)	13.50	7.92	7.35
甲醇回收后残物	重 量 (克)	83	98	122
	谷 含 量 (%)	13.68	13.80	15.0
	重 量 (克)	11.33	13.52	18.30
	占蒸馏浓缩物中谷维素 (%)	6.85	45.2	10.72
石油醚浸泡残物	重 量 (克)	193	49	198.5
	谷 含 量 (%)	20.9	15.0	17.9
	重 量 (克)	40.7	7.5	35.53
	占蒸馏浓缩物中谷维素 (%)	24.6	22.9	20.82
成 品 (IV)	重 量 (克)	111	8.0	120
	谷 含 量 (%)	73.3	84.0	87.5
	重 量 (克)	81.3	6.72	105
	占蒸馏浓缩物中谷维素 (%)	49.2	20.5	61.6
I 维 总 量	重 量 (克)	155.70	30.19	171.34
I 中 谷 占蒸馏浓缩物中谷维素 (%)	重 量 (克)	94.0	94.5	100.49

二、谷维素的比色测定

利用谷维素在氢氧化钾乙醇溶液中显亮黄色,同时加入氯仿以增加谷维素的溶解度,在一定的浓度范围内,谷维素的含量与光密度成线性关系,可用来达到定量测定目的。

(一) 测定方法

氢氧化钾—乙醇试剂的配制:取化学

纯 KOH 约 1 克,用 100 毫升 95% 的乙醇溶解(以酚酞作指示剂,用 0.1N 标准硫酸溶液标定)。然后再用 95% 的乙醇精密配成 0.1% 氢氧化钾乙醇液。

1. 样品的测定:

精确称取样品约 35 毫克,放入 25 毫升的容量瓶中,用氯仿溶解,并稀释至刻度;再吸取此溶液 5 毫升置于 25 毫升的容量瓶中,用氯仿稀释至刻度。

准确吸取上述样品溶液 1 毫升于 25 毫升的容量瓶中,加入适量的 95% 的乙醇摇匀,再加 0.1% 氢氧化钾乙醇液 1.5 毫升摇匀,得亮黄色溶液,然后再用 95% 的乙醇稀释至刻度,在波长 420 毫微米处进行比色。空白液不加 0.1% 氢氧化钾乙醇液,其余试剂同上。

2. 标准曲线的绘制:

准确称取已知含量的成品 60 毫克左右于 25 毫升的容量瓶中,用氯仿稀释至刻度,摇匀,再吸取上述液 5 毫升于 25 毫升的容量瓶中,用氯仿稀释至刻度,摇匀备用(溶液含谷维素约 500 微克/毫升)。

分别吸取上述溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 毫升于 25 毫升的容量瓶中,皆用氯仿补足至 1 毫升,然后加 95% 的乙醇约 20 毫升,再加 0.1% 的氢氧化钾乙醇液 1.5 毫升,显色后用 95% 的乙醇稀释至刻度,在波长 420 毫微米处进行比色。空白与样品项下同。以谷维素含量(微克)为横座标,以相应的光密度(E)为纵座标,连接各点得到一直线。

3. 计算:

$$\text{谷维素含量 \%} = \frac{A \times 125}{B} \times 100$$

A 为根据光密度(E)在标准曲线上查得的微克数。

B 为所取样品的微克数。

125 为稀释倍数。

(二) 试验情况

1. 条件试验:

用氢氧化钾乙醇液作为谷维素的显色剂, 根据 0.1% 的上述试剂加入的不同量 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 毫升) 观察显色效果, 并对显色的稳定性进行了试验。结果表明, 在加入氢氧化钾乙醇试剂 0.5—2.0 毫升时, 所测得的光密度值基本相同 (为保证显色完全, 我们采用 1.5 毫升)。在显色稳定性方面, 根据加入试剂后置于暗处放置不同时间测其光密度的结果, 5 分钟内即已显色完全, 90 分钟内稳定。

2. 不同方法测定结果对比:

十批样品测定结果, 以分光光度法为准, 误差在 +2.7~ -1.5% 之间 (表 4)

表 4 比色法测定方法的误差

样 品	谷 维 素 含 量 (%)		误差 (%) (以分光光度法为准)
	比 色 法	分光光度法	
嘉 善	99.30	96.60	+2.70
苏 州(1)	97.00	95.80	+1.20
杭 州(1)	95.70	95.05	+0.65
杭 州(2)	97.50	97.61	-0.21
南 通(1)	90.09	92.55	-1.46
南 通(2)	93.30	92.20	+1.10
昆 山	95.30	95.50	-0.20
上 海(10.14.1)	84.10	95.12	-0.98
上 海(10.15.1)	91.50	93.04	-1.44
上 海(10.16.1)	89.20	91.50	-1.28

(三) 各种中间品 (毛糠油、酸化油、蒸馏浓缩物) 的测定

精确称取中间品 (相当于含谷维素约 7 毫克) 放在 25 毫升的容量瓶中, 用氯仿溶解并稀释至刻度, 取 1 毫升氯仿样品液, 以下按成品项下测定。(谷维素含量计算见第 9 页, 但式中稀释倍数为 25)。

各种中间品的测定结果见表 5。

表 5 各种中间品中谷维素的测定

样 品	谷 维 素 含 量 (%)	
	比 色 法	分光光度法
毛 糠 油	58	1.83
	72	1.84
	161	2.32
	165	2.34
	166	2.16
	195	1.51
酸 化 油	495	4.66
昆 山 5		1.59
昆 山 6		2.58
蒸馏浓缩物	5.22	22.70
	5.23	23.70
	5.31	26.60
	5.33	23.50
	5.34	26.60
	5.24	21.20
昆 山 4		9.20
		20.40
		26.74
		28.70
		24.10
		28.81
		24.00
		7.09

(四) 谷维素片的测定

取本品 10 片, 精确称重, 研细。称取适量粉剂 (相当于谷维素约 25 毫克) 置于具塞试管中, 加水 20 毫升, 在水浴中微微加热几分钟, 取出放冷。准确加氯仿 25 毫升, 振摇抽取。待分层后, 吸去上层水层, 加无水硫酸钠 1 克, 振摇, 准确取氯仿样品液 5 毫升置于 25 毫升的容量瓶中, 用氯仿稀释至刻度, 再准确吸取该氯仿液 1 毫升, 以下按成品项下测定。

谷维素含量 (标示量, %) =

$$= \frac{A \times 125}{\frac{B}{\frac{0.1}{C}}} \times 100$$

式中 A 为根据谷维素片氯仿稀释液测得的光密度 (E) 在标准曲线中查得的微克数。

B 为所取样品的微克数。

C 为 10 片谷维素片的重量 (克)。

0.1 为 10 片谷维素片应含 0.1 克谷维素。

125 为稀释倍数。

谷维素片的测定结果如表 6。结果表明, 此法可以应用于片剂中谷维素含量的测定。

表6 谷维素片剂的测定

片剂批号	谷维素含量(%)	
	比色法	分光光度法
上 海 7101123	95.8	97.24
	100.6	
	96.0	
上 海 7101106	99.4	98.86
	99.5	
	100.8	
上 海 7101108	100.0	101.5
	98.0	
	100.0	

三、谷维素的薄层层析

米糠油中谷维素含量甚少,并与其他杂质共存。采用薄层层析,可使糠油及成品中谷维素与糠腊、甾醇及其他杂质分离(谷维素中各种阿魏酸组分尚不能分离)。

层析方法:在230目的层析用硅胶中,加入煅石膏13—15%,在研钵中混匀,加入二倍量的蒸馏水,再在研钵中混匀,随即铺于清洁的玻璃板上,在空气中放置过

夜,然后在105℃烘箱中烘半小时,取出置于干燥器中备用(硅胶层厚约0.3毫米,长约20厘米)。

将样品溶解于苯中,用毛细管点于上述已准备好的硅胶层上,然后将层析板置于密闭的层析缸中,加入苯—氯仿(3:1)作展层剂进行层析。以50%的硫酸溶液作显层剂(内含30%酞酐),在105℃烘箱中加热10分钟,在荧光灯(365毫微米)下观察色斑(见图2和表7)。

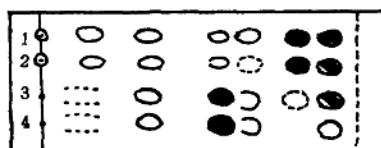


图2 谷维素的薄层层析

● 萤光色最深, . 萤光色次深,
○ 萤光色一般, ○ 萤光色较淡。

1. 毛糠油 2. 碱炼糠油
3. 粗品(谷维素~50%) 4. 成品(谷维素~92%)

表7 谷维素的薄层层析

样 品	比 移 值 (Rf)							
	0 (色斑#1)	0.17 (#2)	0.33 (#3)	0.35 (#4)	0.53 (#5)	0.61 (#6)	0.83 (#7)	0.95 (#8)
毛 糠 油	+	+	+	+	+	+	+++	++
		(褐色)	(褐色)	(兰色)	(紫色)		(褐色)	(紫色)
碱 炼 糠 油	+	+	-	+	+	痕 迹	+++	++
#406 粗 品 (谷维素~50%)	痕 迹	痕 迹	痕 迹	+	+++	+	痕 迹	++
#297 成 品 (谷维素~92%)	"	"	"	+	+++	+	-	+

毛糠油中色斑达8点,其中主要为Rf0.83,其次为0.95。糠油经碱炼,Rf0.61处减弱,Rf0.33处亦不明显。粗品#406中,Rf0.17、0.33三点显著减少,而Rf0.53处的浓度增大,0.83处仅有痕迹。#297成品的谷维素含量较高,色斑显著减少,在Rf0.53处浓度甚大,而在0.83处完全消失。

成品经层析后,曾取下Rf0.53处斑点溶解于庚烷,测得在231、291、315毫微

米处有吸收极大,显然系谷维素,Rf0.83、0.95处无吸收极大。

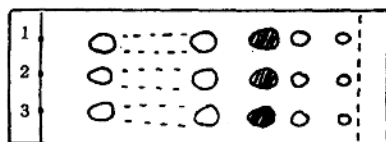


图3 谷维素成品的薄层层析(展层二次)(见图2注)

1. 日本制品 2. 上海成品#297 3. 上海成品#295

图 3 为层析二次所得的层析图,即将点样后的硅胶层析板在层析缸内展层一次后,待展层的溶媒挥发,然后再放入层析缸中,用相同的展层剂进行第二次层析。待展层完毕后,取出,凉干,再喷以醋酐-硫酸显色剂,加热,观察其色斑。这样不能计算 R_f 值,但色斑的分离较好。用这样的方法,将国产谷维素成品与国外制品对照,即先将日本同类产品(日本 γ -OZ)用氯仿萃取后点样于层析板上,在同一层析板上点上国产样品,展层二次,结果所得的色斑相同。

四、谷维素的红外光谱

为了进一步鉴定谷维素成品,采用红外光谱分析与国外同类产品做了比较。

首先按前述薄层层析法,点样进行层析,为了加大点样量,将样品点在层析板上,连成一线,与层析板狭的一边相平行。用苯-氯仿(3:1)层析。待展层完毕,在通风橱中干燥后,用另一玻璃板掩盖层析后的大部分硅胶(留出一部分硅胶)。玻璃板所掩盖的方向与层析板较长一边平行,然后喷以硫酸-醋酐溶液,取去此上覆玻璃板,在105℃烘箱中加热10分钟,被喷以硫酸-醋酐的硅胶显出色斑,借助显出色斑可确定未显色的部分。取下在315毫微米处有吸收极大而未显色部分,这样累积多块层析板,取下所需部分,积一定量后,用氯仿洗脱,然后将氯仿蒸去并在真空干燥器中干燥使氯仿全部挥发。将残留物压成溴化钾的盐片,测定其红外光谱。

红外光谱分析结果表明,石油醚萃取法所得谷维素和甲醇碱液法提取所得谷维素的红外光谱与日本同类产品 γ -OZ 的相同(见图4—6)。

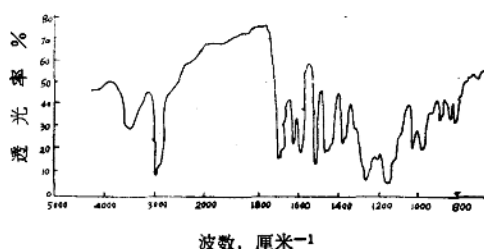


图 4 石油醚萃取法所得谷维素的红外光谱

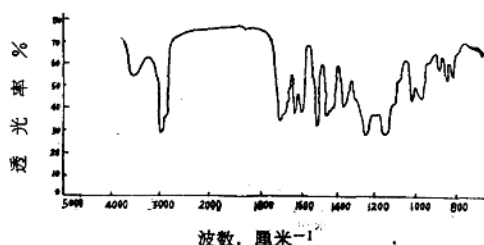


图 5 甲醇碱液法提取所得谷维素的红外光谱

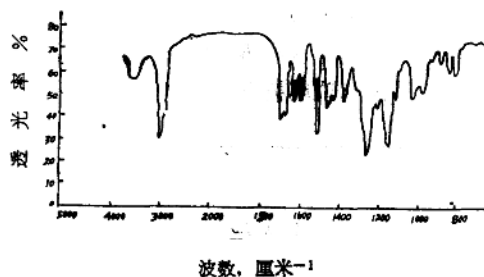


图 6 日本 γ -OZ 谷维素的红外光谱

五、谷维素的气相层析

我们用气相层析方法分辨谷维素中阿魏酸酯的组分。

谷维素成品系三萜(烯)醇阿魏酸酯的混合物,沸点甚高,不能用气相层析法直接测定,须先进行预处理,即用氢氧化钾乙醇溶液水解得各三萜(烯)醇再测定。

水解方法:取谷维素成品约40毫克,加20毫升2.5N 氢氧化钾乙醇溶液,在沸水浴上加热回流3小时,蒸去乙醇,加少

量热蒸馏水移入分液漏斗, 放冷至室温, 用乙醚振摇二次 (每次 50 毫升), 合并醚液, 用 1:250 及 1:125 的氢氧化钠各 20 毫升振摇洗涤, 再用蒸馏水洗至洗液对酚酞不呈红色并蒸干醚层。测定时加少量苯溶解之。

(一) 测定条件

采用自制高温气相层析仪、氢火焰离子化鉴定器。固定液 SE-30, 含量 1.7%。温度 230℃, 担体 Hyfro 80—100 目, 柱长 1.8 米, 内径 3 毫米, 载气氮气 25 毫升/分, 氢气 50 毫升/分, 空气 1000 毫升/分, 进样方式为柱上进样, 进样量 0.1—0.2 微升。

(二) 测定结果

1. 定性测定:

谷维素的气相层析结果见图 7—9。由图可见, 甲醇碱液萃取所得谷维素与日本 γ -OZ 谷维素的谱图很接近, 而在液—液萃取法所得的谷维素的谱图 (图 7) 中相对保留值为 2.67 处多一个峰, 以前未见报导。

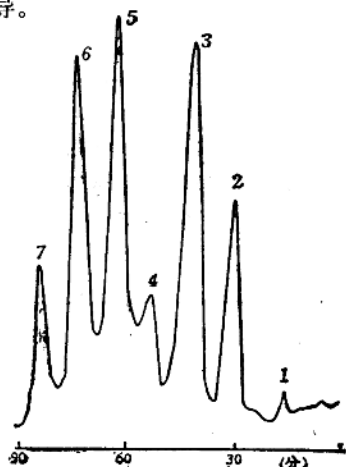


图 7 石油醚萃取所得谷维素的气相层析

1. 未知物; 2. 胆甾醇; 3. 菜油甾醇; 4. 环木波罗醇及/或 β -谷甾醇; 5. 环木波罗烯醇; 6. 24-亚甲基环木波罗醇; 7. 未知物。

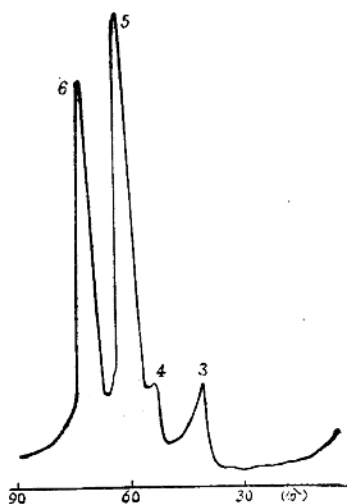


图 8 甲醇碱液提取所得谷维素的气相层析 (图中数字同图 7 注)

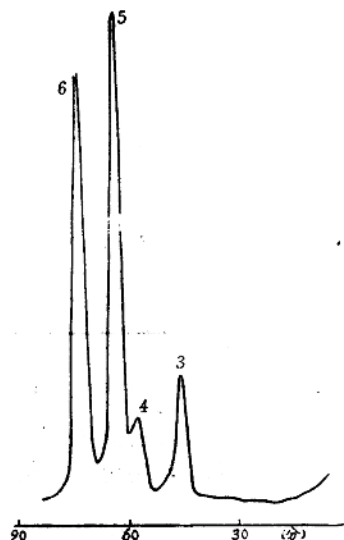


图 9 日本 γ -OZ 谷维素的气相层析 (图中数字同图 7 注)

谷维素中所含的各种三萜烯醇, 我们未进行分离提纯, 其定性分析结果参照文献报导的数据^[2], 所测得的各三萜烯醇的相对保留时间与文献值甚为接近, 结果见表 8。

表 8 谷维素成品各组分中三萜烯醇的相对保留时间 (以胆甾醇的相对保留时间为1.00)

物 质	分子式	相对保留时间		
		文献值 ^[2]	测 定 值	
			A	B
未知物	—	—	0.63	0.63
菜油甾醇	$C_{28}H_{48}O$	1.33	1.33	1.32
豆甾醇	$C_{29}H_{48}O$	1.51	—	—
β -谷甾醇*	$C_{29}H_{50}O$	1.71	1.72	1.72
环木波罗醇*	$C_{30}H_{52}O$	1.72	—	—
环木波罗烯醇	$C_{30}H_{50}O$	1.93	1.94	1.94
24-亚甲基环木波罗醇	$C_{31}H_{52}O$	2.21	2.25	2.25
未知物	—	—	2.68	2.65

* 环木波罗醇和 β -谷甾醇的相对保留值接近, 我们未能达到分离的目的。

2. 定量测定:

谷维素定量未得到已知样品, 各三萜烯醇间的含量用面积归一化法计算。各种成品的定量结果见表 9。

六、谷维素成品中的杂质

谷维素作为药品, 如其中含有害杂质, 如甲醇、角鲨烯、某些无机物, 将会危害人体的健康, 其中角鲨烯($C_{30}H_{50}$, 少量存在于米糠油中), 其氢过氧化物有致癌作用^[4]。为此, 我们对成品的杂质作了鉴别和测定。

表 9 谷维素成品的组成测定

样 品	测 定 值 (%)							
	未知物	菜油甾醇	环木波罗醇 (或/及) β -谷甾醇	环木波罗烯醇	24-亚甲基环木波罗醇	未知物		
甲醇碱液法所得谷维素#1	—	9.2 8.2	3.3 4.4	48.1 46.7	39.4 40.7	—		
甲醇碱液法所得谷维素#2	—	7.5 6.3	4.4 3.9	49.0 47.5	39.1 42.3	—		
石油醚萃取法所得谷维素#1 (上海)	—	10.1 9.0	4.6 4.6	36.8 38.1	48.4 48.3	—		
石油醚萃取法所得谷维素#2 (嘉善)	1.1 0.7	21.9 21.2	7.9 8.3	28.1 29.1	28.1 27.8	12.9 12.9		
日 本 (γ -OZ)	—	10.7 9.7	7.4 7.3	43.1 44.1	38.8 38.9	—		

表10。

(一) 谷维素成品中无机杂质测定

对各地代表性样品所得谷维素成品进行了发射光谱分析, 结果均大致相同, 见

表中钙离子的存在, 可能是测定时所用石墨电极中原来存在的钙离子。个别样品的钠离子存在, 完全可用水洗涤除去。

表10 谷维素成品的发射光谱分析结果 (%)*

样 品 来 源	Fe	Al	Ca	Si	Na	Mg	Mn	Cu	Ti	Pb
上海油脂二厂	0.1	0.1	0.5	0.1	—	0.1	0.001	0.001	—	0.01
浙江粮油化工厂	0.1	0.1	0.5	0.1	—	0.1	0.001	0.001	—	0.01
嘉善油厂	0.1	0.1	0.5	0.1	—	0.1	0.001	0.001	—	—
苏州肥皂厂	0.1	0.1	0.5	0.1	1.0	0.1	0.001	0.001	—	—

* 此项分析系由上海化工研究院物化室进行, 作者仅表谢意。

(二) 成品中甲醇的测定

在谷维素制取过程中多次使用甲醇,因此在所得成品中是否有未除尽的微量甲醇,应予以鉴定。方法是先将甲醇与谷维素分离,再测定甲醇。在甲醇的测定中,同样遇到谷维素在溶剂中的溶解度问题。经试验,以用四氯化碳比较合适,溶解度较大,用水萃取其中甲醇亦较方便。萃取后用离心分离水液,将水液中的甲醇氧化成甲醛,后者即可根据与Schiff试剂反应成紫红色和测定光密度值来确定样品中的微量甲醇^[3]。试验中采用过锰酸钾、草酸、Schiff三种试剂。本法对甲醇检出的灵敏度为0.0001毫升。

各样品中均未测得有甲醇的反应。

(三) 成品中角鲨烯的测定

1. 角鲨烯的硅胶薄层层析:

根据试验,我们选择了特制的硅胶板、显色灵敏的醋酐—硫酸溶液作显色剂、已烷—乙醚(7:3)作展层剂,对所配制的样品溶液(0.05克谷维素成品溶于0.25毫升苯,即200,000微克/毫升)和角鲨烯已知品(上海试剂总厂)溶液(苯溶液,配成2,000微克/毫升)进行了薄层层析。结果如图10所示。

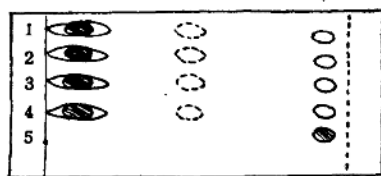


图10 角鲨烯的薄层层析

1. 上海成品(液液萃取)
2. 上海成品S-1-1
3. 上海成品S-1-3
4. 上海成品S-1-4
5. 角鲨烯20微克

根据图10结果,不同样品点样量在4000微克(0.02毫升)时,在角鲨烯位置

上有极淡的色斑,比角鲨烯已知品20微克(0.01毫升)为低,与10微克的角鲨烯已知品对照,在层析板上很难估计,因此,如有角鲨烯亦应在0.5%以下。为了进一步验证,将色斑取下又进行了气相层析。

2. 角鲨烯的气相层析:

用测定谷维素组分的条件可以测定角鲨烯。谷维素成品未经水解成其相应的甾醇时,在气相层析中不会出峰,故可测定成品中是否有角鲨烯的存在。

配制的谷维素成品液为成品1克溶于1毫升苯中(≈ 1000 微克/微升),角鲨烯已知品液为角鲨烯0.2042克溶于25毫升苯中(≈ 8 微克/微升)。在与成品相同的条件下,进1微升角鲨烯已知品液得峰高15厘米。试验中,取5微升谷维素成品液进样,在角鲨烯位置上未出峰,而在5微升成品液中加入0.3微升角鲨烯已知品液进样,则有峰出现。因此用本法亦未测得在谷维素成品中有角鲨烯存在,其极限值应在0.05%以下。

将谷维素成品用薄层层析在角鲨烯位置上出现的色斑,积足够量后用氯仿萃取,在水浴上蒸去氯仿,用苯溶后作气相层析,亦未在角鲨烯位置上出峰。因此薄层层析所得之色斑亦非角鲨烯。

(四) 成品中糖脂的测定

成品经薄层层析分离后,收集角鲨烯位置的色斑,用氯仿萃取,蒸除氯仿后在真空烘箱中干燥。加入溴化钾压成盐片。

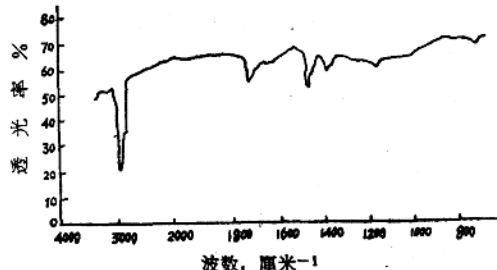


图11 成品中糖脂的红外光谱