

近代有机元素分析

林铁铮 编

科学出版社

54.662
335

近代有机元素分析

林铁铮 编

2K556/B1

1956/5

科学出版社

UP 9'6'6-

内 容 简 介

本书共分两篇。第一篇主要介绍有机元素的分解定量法。在本篇里主要通过样品的燃烧分解及对其产物的测定,介绍微量和半微量分析法,对超微量分析法也作了一些介绍,并介绍这些测定法的最近发展;另外还介绍了元素分析的基础理论研究。在第二篇里主要介绍各种放射线法,如 X 射线法、 γ 射线法、 β 射线法等。本书文献搜集至 1964 年。

近代有机元素分析

林 铁 铮 编

*

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

*

1966 年 5 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1966 年 5 月第一次印刷 印张:8 3/16

印数:0001—4,000 字数:213,000

统一书号:13031·2289

本社书号:3469·13—4

定价:[科六] 1.20 元

序

有机元素定量分析是有机分析最基本的组成部分。从 J. 利比希 (Liebig) 用常量法分析碳、氢算起, 有机元素分析已有了近百年的历史。在这段时期里, 有机元素分析经历了几次重大的改革。还在本世纪初, F. 埃米希 (Emich) 和 F. 普莱格耳 (Pregl) 等就已开展了半微量和微量法的工作。到了四十年代, D. D. 范斯莱克 (Van Slyke) 进一步减少了样品用量, 建立了超微量法。五十年代, 由于各种仪器分析方法的发展, 大大地促进了有机元素分析的发展。近二、三年来, 不少学者开展了有机元素分析的基础研究工作, 这将为有机元素分析的进一步发展提供理论基础。与此同时, 各种射线的应用又在有机元素分析中开辟了一个崭新的领域。二十年代末, 人们首次将 X 射线这一新技术引入有机元素分析, 三十多年来就相继出现了 γ 射线法、 β 射线法和中子法, 从而使有机元素分析形成了一个独立的系统。

今天, 人们谈及有机元素分析时, 常将其分为两大类。第一类是分解定量法; 第二类是非分解定量法, 也就是放射线法。

有机元素分析在国外已有专著论述, 国内则不多见。编者根据近几年国内外发表的七百篇文献报导, 试图就近年来出现的几个重要发展方向和发展趋势, 对近代有机元素定量分析进行综合评述, 并对今后的进展提出了一些肤浅的看法。编者期望本书能使读者对近代有机元素分析有所了解, 但是由于经验不足, 水平有限, 本书的内容尚不够充实, 缺点错误更属难免。恳切希望读者批评指教。

本书在编写过程中, 承中国科学院化学物理研究所李长治、李宁先、赵忠杨、周凤莲、卢佩章等同志的关怀和帮助, 特此致谢。

林铁铮 1965 年 2 月

目 录

第一篇 分解定量法

引 言	1
第一章 样品的燃烧分解	2
第一节 快速及自动化	2
1-1 空管燃烧法	2
1. 碳、氢的测定	4
2. 硫、卤素、磷的测定	6
3. 氧的测定	6
1-2 高温火焰燃烧法	7
1-3 催化燃烧法	10
1. 碳、氢的测定	11
2. 杜马法测定氮	19
3. 基耶达(Kjeldahl)法测定氮	27
4. 其他元素的测定	27
1-4 自动燃烧法	28
1-5 瞬时爆炸燃烧法	30
第二节 简便化	35
1-6 氧瓶燃烧法	35
1. 碳的测定	36
2. 硫的测定	36
3. 氯、溴、碘的测定	37
4. 氟的测定	38
5. 硫、卤素的同时测定	38
6. 磷的测定	39
7. 汞的测定	39
8. 其他元素的测定	39
1-7 真空燃烧法	42

1-8 强磷酸分解法	45
参考文献	47
第二章 燃烧分解产物的测定	56
第一节 仪器分析方法	56
2-1 气相色谱法	56
1. 碳、氢的测定	57
2. 氮的测定	60
3. 硫的测定	62
4. 氧的测定	63
5. 碳、硫的同时测定	63
6. 氮、氧的同时测定	63
7. 碳、氢、氮的同时测定	64
2-2 电分析法	68
2-3 光度分析法	70
第二节 高准确度法	71
2-4 化学容量法	72
2-5 仪器分析法	73
参考文献	76
第三章 超微量样品的测定	80
3-1 碳、氢的测定	80
3-2 氮的测定	81
3-3 硫的测定	82
3-4 卤素的测定	83
3-5 氧的测定	84
3-6 磷的测定	84
3-7 砷的测定	84
3-8 硫、卤素的同时测定	84
3-9 碳、氢、氮的同时测定	84
参考文献	85
第四章 各种元素测定方法的最近发展	87
第一节 碳、氢的测定	87
4-1 特殊化合物的碳、氢分析	87
4-2 容量法	87

4-3 氮燃烧产物的吸收	90
4-4 其他方面	91
第二节 氮的测定	91
4-5 基耶达法	91
4-6 杜马法	93
4-7 还原法	95
第三节 硫的测定	95
4-8 经典方法的若干改进	95
4-9 还原法	96
第四节 卤素的测定	96
4-10 经典方法的若干改进	96
4-11 还原法	97
4-12 氯化分解法	98
第五节 氧的测定	99
4-13 许次-翁特藻歇法的改进	99
4-14 其他方法	101
第六节 磷、硼、硅、汞、硒等的测定	102
4-15 磷的测定	102
4-16 硼的测定	102
4-17 硅的测定	103
4-18 汞的测定	103
4-19 硒的测定	104
第七节 多种元素的同时测定法	104
参考文献	111

第五章 元素分析的基础理论研究118

第一节 样品的燃烧氧化	118
5-1 空管法燃烧氧化	119
5-2 催化燃烧氧化	124
第二节 氧化催化剂的效能和工作条件	132
5-3 氧化催化剂的效能	133
1. 碳、氢分析用催化剂	133
2. 杜马法定氮用催化剂	141
3. 定氧用的一氧化碳氧化剂	149

5-4 氧化催化剂的工作条件	154
1. 碳、氢和氮分析用催化剂	154
2. 定氧用催化剂	166
5-5 其他催化剂	169
第三节 燃烧氧化产物的冲洗	170
第四节 干扰物的吸收	173
5-6 氮氧化产物的吸收	174
1. 二氧化锰	174
2. 氧化高铅	183
第五节 误差来源的研究	194
5-7 杜马法定氮	194
参考文献	199
结 语	201

第二篇 非分解定量法——放射线法

引 言	202
第六章 X 射线法、 γ 射线法	203
第一节 吸收法	203
6-1 多色吸收法	205
6-2 单色吸收法	208
6-3 γ 射线吸收法	210
6-4 K 俘获 X 射线吸收法	210
1. 铁 ⁵⁵ 法	210
2. 氢 ³ (氚)法	213
第二节 荧光法	214
6-5 石油产品中硫和添加剂的测定	215
6-6 石油产品中痕量金属的测定	218
6-7 其他样品的测定	220
第三节 散射法	221
参考文献	225
第七章 β 射线法	227
第一节 吸收法	227

第二节 反向散射法·····	232
参考文献·····	235
第八章 中子法 ·····	237
第一节 吸收法·····	237
8-1 浸渍法 ·····	237
8-2 反向散射法及透射法 ·····	239
第二节 照射分析法·····	241
8-3 氧的测定 ·····	242
8-4 卤素的测定 ·····	247
8-5 氮的测定 ·····	248
8-6 其他元素的测定 ·····	248
参考文献·····	250
第九章 同位素稀释分析法 ·····	251
参考文献·····	252
结 语 ·····	253

第一篇 分解定量法

引 言

自 1909 年埃米希^[1] 和 1911 年普莱格耳^[2] 开始进行有机元素微量分析以来,已有五十多年的历史了。在这半世纪中,有机元素分析对有机化学的发展做出了很大的贡献,成为化学研究和化学工业中不可缺少的工具。同时,有机化学各方面的发展又不断地推动着有机元素分析向前发展。特别是第二次世界大战以后,有机化学和化学工业各方面都有了显著的进展,并出现了许多新领域。新的情况对有机元素分析提出了愈来愈多的新要求。客观形势的发展要求它完成日益增加的日常分析及新型化合物的分析。已有的经典方法已经不能满足这些要求了,必须开辟新的途径,采用新的技术。

近几年,有机元素分析沿着快速、自动化、简便、准确及超微量等五个方向发展的这一事实,明确地反映着这种客观形势。最近出现的不少新方法、新技术也标志着这些方向。

在有机元素分析操作中,样品的燃烧分解和燃烧分解产物的测定是最关键的问题。因此,许多新方法、新技术都是针对这两个问题发展的。

本篇分为五章,首先介绍有关样品的燃烧分解和燃烧分解产物的测定方面最近的发展情况,然后分别叙述超微量方法及各种元素测定方法的发展情况,最后介绍元素分析基础理论研究的进展。

第一章 样品的燃烧分解

如何保证不同性质的样品迅速而又完全地分解,是有机元素分解定量法中最关键的问题之一。多年来许多人围绕这个问题进行了研究,提出了不少新方法和新技术。这些新方法和新技术提出的主要目的在于:(1)加快分解速度,(2)简化分解操作手续。属于前者的有:空管燃烧法^[3]、高温火焰燃烧法^[4]、催化燃烧法^[5]、自动燃烧法^[6]及瞬时爆炸燃烧法^[7]等。属于后者的有:氧瓶燃烧法^[8]、真空燃烧法^[9]及强磷酸分解法^[10]等。本章将分别介绍这些新的进展。

第一节 快速及自动化

1-1 空管燃烧法

经典的普莱格耳碳、氢分析法是采用氧化铜和铬酸铅作催化剂,要求严格地控制氧气的流速(3—5毫升/分)和燃烧速度,并还要求体系内保持一定的正压。按照这种操作,样品的燃烧氧化需要30—45分钟,而且不能保证样品的完全燃烧氧化。

为了缩短燃烧氧化时间,1940年E.季托夫(Титов)^[11]首先提出了使用高速氧气流的快速半微量碳、氢分析法。他把氧气流速从3—5毫升/分提高到25—30毫升/分。同年R.贝尔切(Belcher)等^[12]采用没有填充氧化剂的空管在很快的氧气流下进行燃烧分解的半微量法,测定了煤和焦炭中碳、氢和硫的含量。三年后他们又根据同样的原理,发表了有机物中碳、氢、硫、卤素的微量空管燃烧法^[13]。虽然这种方法显著地缩短了燃烧氧化时间,但是,由于样品放在小舟中,在高速氧气流下进行气化和热解,所以有可能来不及分解和完全氧化而被氧气冲出燃烧管外。实际上,本法对于

易挥发、易爆炸或含碳量较高的样品,常常得到偏低的结果。

1947年 M. O. 柯尔苏(Корсун)^[14]把样品放在一个套管中,以与氧气流方向相反的方向加热样品,让样品预先在套管中热解。这样他就以样品的预先热解与快速氧气流的合作,终于使快速空管燃烧法达到比较完善的程度。三十多年来,被元素分析工作者视为神圣、严格而又繁杂的普莱格耳经典法,首次为空管法所突破。柯尔苏认为,在整个燃烧过程中,样品的气化、裂解和裂解产物的氧化这三个过程是交织在一起的,而在经典法所需的燃烧时间中,绝大部分花费在样品的缓慢气化和裂解,以及有时在热解过程中所生成的碳的进一步燃烧,然而真正使裂解产物氧化的时间却是整个燃烧时间的一小部分,这样往往导致燃烧时间的拖长和氧化不足的结果。若是把样品的气化、裂解过程加快,那么就可以缩短整个燃烧氧化的时间。而且,样品的裂解产物一般比样品本身更容易氧化。当样品放在小舟中燃烧时,如前所述,样品气化后,来不及完全裂解和氧化就有被氧气带走的危险,这样就不能使样品预先达到完全的热解。为此柯尔苏提出,将样品装在一个一端开口、另一端封闭的玻璃套管中,套管放在燃烧管中时,使套管开口端背向氧气流而朝向燃烧管末端,然后以与氧气流方向相反的方向移动加热器来加热样品。这样,使样品在氧气不足的情况下首先进行迅速气化和热解,为使裂解产物氧化,通以 35—50 毫升/分的快速氧气流,从套管中赶出裂解产物,并送到高温的氧化区域中进行氧化。燃烧连同冲洗一共不超过 10—15 分钟。这样就大大加快了燃烧分解速度,保证了氧化的完全,取消了氧化催化剂。

1950年贝尔切等^[15]对于原来的方法进行了改进。他们采用倒T形燃烧管,在管中较宽的直立部分设有挡板,把这个部分作为热解产物的氧化室,并在氧化室入口填充石棉。这样,能够使裂解产物充分在氧化室受到氧化,因而大大消除了来不及被氧化而跑出管外的危险,克服了本法在首次提出时所存在的缺点。但是,和柯尔苏法比较,燃烧管的结构比较复杂,并且样品的气化、热解速

度不能过快。

这两种空管法受到了广大元素分析工作者的欢迎,得到了广泛的采用。这几年经过很多人的研究,现已被应用于碳、氢、硫、卤素、氧、磷、硅等单个元素或多种元素的同时测定。以下将分别介绍本法在这些方面的应用。

1. 碳、氢的测定

1961年 В. А. 克利莫娃 (Климова) 等根据样品在套管中燃烧分解机理的研究^[16], 提出了半封管中的空管燃烧法^[17]。她们发现, 采用柯尔苏所用套管的大小, 样品在套管中的热解并不是在整个样品的范围内同时进行的, 而是一步一步地进行。因此, 样品的气化、热解速度受到套管容积的限制。为了进一步加快气化、热解速度, 她们认为必须扩大样品的分解区域, 但是通常的燃烧管由于尺寸的限制, 不允许显著地放大套管, 如果把燃烧管放大, 将会增

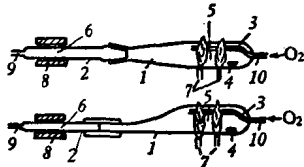


图 1

1. 分解管, 长130毫米, 直径15—17毫米;
2. 氧化管, 长160毫米, 直径5毫米; 3. 氧气导入管, 焊在分解管封口, 长80毫米, 直径2毫米; 4. 样品舟; 5. 分解区域; 6. 氧化区域; 7. 煤气灯; 8. 电炉, 长110毫米, 加热至950°C; 9. 燃烧管嘴; 10. 接在氧气瓶的玻璃支管, 长60毫米, 直径2毫米。

加其死体积, 而拖长燃烧产物冲洗的时间, 因此她们将通常燃烧管的结构加以改造。把燃烧管分成一端封口的分解管和氧化管两部分, 以磨口或橡皮管连接两管。这样既显著地扩大了分解区域, 而燃烧管总容积的改变又不大。图1是她们所设计的燃烧管。

样品放在小舟或者石英毛细管里 (开口朝向分解管封底)。样品的燃烧分解使用两个煤气灯来进行, 一个煤气灯固定在氧气导入管口, 另一个煤气灯从第一个固定煤气灯的位置向分解管的封闭底移动, 样品就立即发生爆燃。燃烧时间仅为2—3分钟, 燃烧后冲洗时间为7—10分钟。由于样品燃烧分解进行得很快, 所以分析者实际上不需要观察样品的分解情况。这样此法就

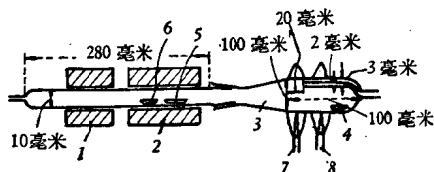
比柯尔苏原来的方法不但进一步加快了燃烧分解速度,同时又大大地简化了分解操作。因为使用柯尔苏的套管热解法,要求操作人员有一定熟练的操作技术,如果加热速度控制得不适当,就很容易引起样品的爆炸,而使分析结果偏低。接着她们应用这种燃烧法发表了碳、氢和硫或卤素的同时测定法^[18]。她们还提出了用银^[19]作为硫和卤素的高效能吸收剂。使用的装置如图2所示。

燃烧操作和碳、氢分析一样,以银的增量来测定硫或卤素。测定误差不超过 $\pm 0.3\%$ 。对于含卤素化合物的碳、氢分析,张喬之等^[20]采用高锰酸银热解产物来代替通用的银层作为卤素的吸收剂,以免由于高温所引起的银的熔化。

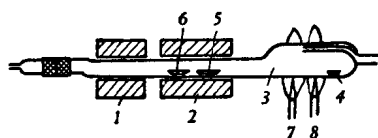
1964年H. Ф. 叶戈罗娃(Егорова)等^[21]利用程序升温电炉,进一步将这种宽径空管燃烧法改为自动燃烧法。测定装置如图3所示。

样品用固定的程序升温电炉在氧气流下进行燃烧。程序升温控制为,在开头2分钟内升温到

200℃,接着使它很快地上升到900℃,并保持7分钟,然后关闭它。燃烧及冲洗时间只需10分钟。当测定含硫和卤素样品时,在



A. 磨口连接



B. 橡皮管连接

图 2

1. 燃烧炉,长60毫米,加热至900℃; 2. 银加热炉,长140毫米,加热570—580℃(卤素测定时)或420—470℃(硫测定时); 3. 燃烧管; 4. 样品舟; 5. 装有银的石英舟,长80毫米; 6. 检查用小舟,长30毫米,装有银; 7, 8. 煤气灯。

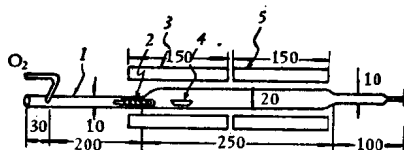


图 3 自动宽径管燃烧法装置

1. 燃烧管; 2. 石英填充物; 3. 样品燃烧炉(程序升温), 200→900℃; 4. 样品舟; 5. 固定炉, 900℃, 尺寸为毫米。

燃烧管中填充铂催化剂,并再填充金属铜和用浮石作担体的银,以分别吸收硫和卤素的分解产物。本法更简化了空管法的操作,实现了空管法的自动燃烧。

2. 硫、卤素、磷的测定

经典的普莱格耳接触燃烧法以及斯特腊冈德 (Stragand) 法定硫和卤素所需的燃烧分解时间为 40—50 分钟,而应用空管法只需要 15 分钟左右。例如 П. Н. 费多谢夫 (Федосеев)^[22] 采用高速氧气流(100 毫升/分)的空管法建立了快速定硫方法。燃烧时间为 15—20 分钟。产生的二氧化硫用稀过氧化氢溶液吸收,然后以碱滴定。总分析时间为 45 分钟。H. 斯威弗特 (Swift)^[23] 应用贝尔切的空管法装置,但把吸收硫之氧化物的银装在一个铂漏斗中,以免硫的氧化物会腐蚀燃烧管。燃烧和冲洗分别只需 4—6 分钟和 9—11 分钟。测定误差不超过 0.2%。P. B. 格尔哈德 (Gerhardt) 等^[24] 以高速氧气流(2 升/分)的高温(2400°F)空管法,提出了石油产品中硫和磷的快速同时测定法。产生的二氧化硫用碘酸溶液吸收后,立即以碘酸钾滴定。留在样品舟里的磷分解产物,被样品舟中的锌吸收,而变为磷酸锌,然后用钼蓝比色法测定。总测定时间为 20 分钟。M. 维契萨 (Večeřa) 等^[25] 采用设有两个石英烧结玻璃挡板的空管,快速测定了氯。燃烧时间为 20 分钟。费多谢夫等^[26] 也用空管法进行了氯、溴和碘的同时测定。他们在燃烧管后面,依次连接溴化钾管(650°C)、碘化钾管(450—500°C)及 10% 碘化钾溶液管,用来分别吸收氯、溴及碘分解产物,然后进行测定。最近有关这方面的报导还有:硫的测定^[27—30],硫、卤素的分别及同时测定^[31,32],卤素的测定^[33],氯、碘的同时测定^[34],氯、溴的分别测定^[35],氯、溴、碘的分别及同时测定^[36—38],氯^[39]、碘^[40]的测定等。

3. 氧的测定

空管法在测定氧方面也发挥了威力。柯尔苏等^[41]把样品放在套管中预先热解,试用于直接测定氧的过程中,发现样品中 90%

的氧在预先热解时已变为水、一氧化碳和二氧化碳。因此,他们认为套管分解法比常用的翁特藻歇(Unterzaucher)样品舟分解法好得多,因为样品预先热解得好,可以减少催化剂层的长度(该法所用催化剂层的长度只有翁特藻歇法的四分之一,即 5 厘米),从而,也可以缩短燃烧管长度(只用 20 厘米长就行了)。根据上述的初步结果,他们采用了稍长的套管(长为 7 厘米),将原来填在燃烧管中的碳催化剂装入套管中(填充长度为 5 厘米),使燃烧管成为没有填充物的空管,这样,大大地节约了在制备上很麻烦的碳催化剂,缩短了燃烧管。

由上述空管法在碳、氢、硫、卤素、磷等元素分析的应用情况可以看出,空管燃烧法不仅快速,而且省去催化剂等管内填充物,从而可以省去催化剂制备及更换的手续,同时能够避免填充剂所引起的空白值。虽然在样品气化、热解的技术上需要一定的熟练程度,但克利莫娃和叶戈罗娃等所作的改进,克服了这个缺点,为空管法的进一步发展和普及打下了良好的基础。可以期望,今后在这方面会有更大的发展。

1-2 高温火焰燃烧法

一般样品的气化产物要比样品本身容易氧化。假使把样品首先加热气化,然后将这气化产物送到高温的大量氧气中进行氧化,那么无论易挥发性的、或者难燃烧氧化的碳氢化合物以及含有氮、硫、卤素等其他元素的碳氢化合物也容易达到完全氧化。

根据这个想法,并在格罗特(Grote)卤素测定装置^[42]和瓦格(Voigt)型燃烧灯的基础上,1952 年 R.

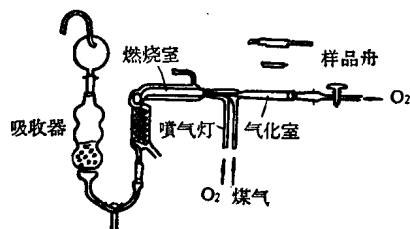


图 4 高温火焰燃烧法定卤素装置

维克博德(Wickbold)^[43]首次提出了用于卤素测定的高温火焰燃烧法。这种燃烧法的装置由气化室、喷气灯、燃烧室和吸收器四个部

分组成(图4)。在测定前拆开喷气灯,把煤气和氧气通入灯中,点燃喷气灯以产生高温火焰后,再用磨口把灯部和燃烧室连接,调节火焰使它达到整个燃烧室。然后在氧气流下加热气化放在气化室的样品,气化产物随着氧气进入喷气灯的高温火焰中而被燃烧氧化。0.1—0.5克样品的燃烧只需5分钟。采用这种燃烧法,他成功地进行了含卤素高达90%的样品中卤素的快速测定。

1960年W. 腊德马歇(Radmacher)等^[4]发展这种燃烧法,提出了碳、氢和硫的半微量快速测定方法。为使各种类型样品的气化更顺利地进行,他们把氧气流下的气化改为氮气流下的气化,并且用煤气灯加热灼热安置在气化室和燃烧室之间的毛细管,使气化产物一到毛细管口时立即着火燃烧。这样,不用煤气,省去在燃烧管外点燃喷气灯的手续,从而简化了燃烧管结构和操作手续。

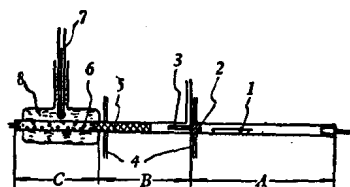


图5 高温火焰燃烧法半微量碳、氢测定用燃烧管

1. 样品舟; 2. 石英毛; 3. 毛细管; 4. 石棉板; 5. 石英毛; 6. PbO_2 ; 7. 温度计;
8. 浓 H_2SO_4 . A. 气化区域; B. 燃烧区域;
- C. 吸收区域。

用于本法的燃烧管如图5所示。在碳、氢分析时,对于10毫克的样品,整个燃烧时间仅需90秒钟。就是60毫克的样品,也只要5—10分钟。测定碳、氢和硫时,样品的燃烧法基本相同。只是测定硫时所用氧气流速要比测定碳、氢时稍微高些。气化所用的气体除了氮气和氮气外还可用二氧化碳气。

燃烧后,产物的测定,碳和氢测定时采用称重法,硫测定时,用过氧化氢溶液吸收硫的氧化物后,再用适当方法加以测定。这种测定硫方法的分析速度比常用的格罗特-克雷克耳(Grote-Krekeler)法快3倍。同年他们应用这种燃烧法,进行了固体和液体燃料中碳、氢和硫的半微量测定^[4]。他们认为,经过灼烧毛细管出口所引起的高温燃烧火焰,能够充分地保证一切气化产物的完全氧化,所以,在燃烧管中不必再填充氧化催化剂,并且燃烧速度可以很快。此外,在燃烧过程中可以直接观察到燃烧火焰,这样,可以观察和控