

632-22 3

元素微量分析新方法

M. O. 柯爾蘇 H. Э. 蓋爾曼 著

科學出版社

0656

3969

~~0708~~

元素微量分析新方法

M. O. 柯爾蘇 著
H. 9. 蓋爾曼

北京醫學院化學教學組譯

科 學 出 版 社

1956年9月

內 容 提 要

本書介紹了碳、氫、鹵素和硫的快速測定法以及氧和汞的測定法;這些微量分析新方法所依據的原理與經典微量分析的原理有本質上的不同。
本書適於科學研究機關及工廠實驗室分析工作人員之參考。

元素微量分析新方法

М. О. КОРШУН и Н. Э. РЕЛЬМАН
НОВЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТАР-
НОГО МИКРОАНАЛИЗА
ГОСХИМИЗДАТ, 1949

翻譯者 北京醫學院化學教學組
出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街117號
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 北 京 新 華 印 刷 廠
總經售 新 華 書 店

1956年9月第一版 書號: 0514 字數: 98,000
1956年9月第一次印刷 開本: 787×1092 1/25
(京)0001—6,950 印張: 4 22/25 插頁: 1

定價: (10)0.70 元

序

M. O. 柯爾蘇及 H. Э. 蓋爾曼的“元素微量分析新方法”這本書介紹了在蘇聯科學院有機化學研究所微量分析實驗室所創的有機物元素微量分析的快速方法。

讀者在這本書中可讀到關於有機物中最重要的幾個原素——碳、氫、氧、鹵素、硫和汞的定量測定新方法的描述。

在這些方法中最顯著的特點是在測定碳和氫的方法中大胆地廢棄了在氧流速、燃燒管內壓力以及燃燒速度等方面的“經典”的規矩，而能在空管中得到定量燃燒的結果。

本書所述方法的第二個突出的特點是從一個稱得量可同時測定幾種元素——碳、氫和鹵素；碳、氫和硫等。

這本書在有機物的元素微量化學分析中指出了一個新的前途，所以它不僅對專門的分析家有興趣，而且對廣大的有機化學家也一樣有興趣。

A. H. 涅斯米揚諾夫院士

作 者 的 話

在有機微量定量分析的多年工作中，我們遇到了很多組成不同性質不同的有機化合物的分析。我們確信，用經典微量分析方法遠不能正確地解決物質中所含的某些元素的測定的問題。

與改進已有的方法的同時，在我們的實驗室還進行了建立元素微量分析新方法的工作。

所有本書所述的方法都是在蘇聯科學院有機化學研究所微量分析實驗室創立的。其中每個方法都經常用各種有機化合物來檢查。

我們知道遠非所有分析實驗室都備有微量天平，所以我們確定了對基本方法來說可以在同樣儀器中處理不同大小的稱得量，並且還指出在普通分析天平上準確稱量的方式。

我們希望這些方法可以在進行有機物質元素分析的實驗室獲得應用。

這本小書如能在豐富微量元素定量分析新方法的工作發展中起個刺激作用，是作者所樂聞者也。

M. 柯爾蘇

H. 蓋爾曼

目 錄

序.....	i
作者的話.....	ii
緒言.....	1
非週期性天平.....	7
非週期性微量天平.....	7
非週期性半微量天平.....	12
非週期性分析天平.....	12
砝碼的校正.....	15
天平的裝置和稱重的條件.....	17
天平的打掃.....	18
結束語.....	18
參考文獻.....	19
碳與氫的測定.....	20
方法的原理.....	22
儀器.....	24
試劑.....	33
潤滑油與吸收劑的製備.....	33
分析的進行.....	35
在只含碳、氫、氧的物質中碳與氫的測定.....	35
在含氮的物質中碳與氫的測定.....	40
在含鹵素或硫或同時含有這兩種元素的化合物中碳與氫 的測定.....	43
在含重金屬或磷的物質中碳與氫的測定.....	46
方法的討論.....	47
參考文獻.....	49
氮的測定.....	51
方法的原理.....	53
儀器.....	53
試劑.....	63
儀器的準備.....	64
分析的進行.....	65

方法的討論	71
參考文獻	72
鹵素的測定	73
方法的原理	73
儀器	74
試劑	78
分析的進行	80
方法的討論	83
參考文獻	84
硫的測定	85
方法的原理	86
儀器	86
試劑	90
分析的進行	93
方法的討論	96
參考文獻	97
汞的測定	99
方法的原理	99
儀器	99
試劑	101
分析的進行	103
金汞齊的再生	104
方法的討論	105
參考文獻	105
一般的和輔助的儀器	107
電爐	107
小型的輔助儀器	108
參考文獻	113
附錄：原子量及其倍數表	114
儀器及試劑索引	115

緒 言

在本書中所講的新方法，除了氧和汞的測定外都是快速方法。這些方法所根據的原理與三十多年前普萊格爾(F. Pregl)所創的我們所謂‘經典微量分析方法的基礎理論’不同。

在有機分析家的面前有着雙重的任務。他首先應該迅速地把有機物分解，而使要分析的元素變成可以進行測定的形式；然後進行測定。這樣兩個任務都應該在最短時間內用最簡單的方法完成而毫無錯失。

分解有機物的最合適方法的選擇，應該對每個要予以定量測定的元素分別討論。

在經典微量元素分析方法中，氧化是使要分析的有機物分解的一般方法。據作者看，普遍用氧化來分解樣品不能認為永遠是正確的。在碳和氫的測定中，利用有機物完全氧化變成二氧化碳和水是十分合理的，因為二氧化碳和水是最適於氫和碳的定量測定的形式。但在測定鹵素時，氧化就不是一個分解樣品的好方法。鹵素的定量測定最好是先把鹵素變成鹵氫酸鹽，也就是變成還原形式。我們知道按照普萊格爾，在催化氧化時就必須用特殊方法把所得鹵素含氧化合物還原。我們還知道，用氧化方法分解有機物就不可能正確地測定脂肪系、芳香系及脂環系的多鹵代物類中的鹵素含量。因此，無疑的，在測定鹵素時，分解有機物的最合理、最正確的方法不是氧化而是還原。

在所有可能的還原方法中，最好用與金屬鉀加熱的方法，它又快又能沒有問題地解決所提出的問題。

到目前為止，利用與金屬鉀共熱的方法來分解有機物主要是用於氮和硫的定性檢定。把這種分解方法引用到定量分析中去，無疑的，一定不只限於測定鹵素，在不久的將來，還可以作為發展微量元

素分析一個新的分支的基礎。

測定硫時，經典方法是先用氧化分解，然後以硫酸鉍狀態用重量法測定硫。其中的氧化分解是不如還原過程可靠。在經典方法的情況中，把有機硫氧化成二氧化硫只有在用催化劑時才能進行，而且在這方面，它比起在氫流中還原成硫化氫的方法，沒有任何優點；這種還原方法對許多物質¹⁾甚至在沒有催化劑存在時都能順利地進行的。

用與金屬鉀加熱方法，有機硫也很容易變成硫化物，但是這樣，進一步的分析步驟就要更複雜了。在這種情況下，最合適的分解方法是在氫氣流中還原。

在測定硫時，選擇最好的分解方法還要看用什麼方法去結束分析。氧化就適於在硫酸根離子狀態用重量法測硫，而用還原法把硫變成硫化氫就最適於用碘量滴定法結束分析。由於用碘定量法測定硫化物比起硫酸鹽的測定要來得迅速、準確並且簡單得多的多，所以亦就顯示出還原分解法的優越了。

用不着把在有機物中測定氧時所用的分解方法與經典微量方法比較討論，因為經典方法中根本沒有氧的測定。但是在嘗試創立直接測氧方法的整個歷史中清楚地說明了，為要測定氧，只有在無氧介質中採用還原過程。這個過程應能使全部氧都結合成一個同一的易於定量測定的化合物。在高溫下，惰性氣流中用碳把有機物還原就恰好是這樣的一個過程，這樣所有的氧都能變成二氧化碳。

含汞有機物在加熱時，極易析出金屬汞，所以這裏所用的分解方法沒有原理上的意義。

在某種氣流中使物質分解時，稱得量分解速度很重要。常用的物質的“燃燒速度”的表示方法，一般就看作為燃燒時間的同義語。（事實上，如果用個更廣泛的名詞，我們說到物質的分解時，不論用什麼分解方法，都說分解）。

我們認為分解速度或分解時間有兩個意義。其中之一是表面分

1) 其中包括那含有與氧連接的硫的物質，如甲苯磺醯胺。

解速度，包括自看到稱得量第一次顯出熔融到它完全消失或分解的整個變化過程所經的時間。另外一個意義是稱得量分解的真實速度，亦即稱得量基本物質分解所經過的時間，這個時間一般比前一個小得多。正是因為這個，第二個意義是真實數值，所以從它的大小可以推出如何建立一個試樣分解的最好條件，雖然這只是極近似的。

在經典微量分析條件下，對大多數有機化合物來說，物質的分解多多少少地總是先把它熱分解，然後把分解產物氧化（或還原）成分析家所需的化合物。可惜的是，我們不知道在分解管裏的條件下分子分解的機理，並且也未見得能說出在個別分解方法範圍之內分解究竟有個什麼機理。

在測定碳和氫時，稱得量分解速度具有極大重要性。在按經典方法測定碳和氫時，燃燒時間平均要 30—40 分鐘，但是在這些時間中只有一小部份真的是用在物質的氧化，而大部份都用於在氧化前把稱得量慢慢加熱以及用於在燃燒時常會生成的炭的燃燒。如果我們採用如林德納 (Lindner) 所作的那樣，把 4 毫克萘在直徑為 8 毫米的燃燒管中，在氧氣速度為 4 毫升/分時燃燒，那麼過剩的氧祇佔全部的 40%。我們的觀察說明物質燃燒常常是只用幾分鐘，而相當多的情況下，在燃燒時開始後總是以分析家已不能更改的速度進行的¹⁾。在不知道或不能準確知道物質氧化所需的真實時間時，就必要去了解這些情況，並在氧化方法中稍加改變，以避免在快速燃燒時物質可能氧化得不完全。例如在反應系統中給予幾倍過量的氧，這就是一種這樣的改變方法。經典方法只能在氣體速度改變不顯著（在每分十分之幾毫升左右）時進行，那麼造成很多的過剩的氧自然是不可能的了。並且，照作者看來，分析家照經典方法測定複雜有機物中的碳和氫時，常常失敗的原因是氧氣不夠，甚至於燃燒進行得比分析家預料得還稍微快些時氧也不夠，並不能確信在前述例中萘的

1) 這時可能既不見物質爆炸亦不見閃光，然而雖然如此，但分析結果常是不能相符，並且碳的數據低得很多。

實際氧化過程真的是用了十分鐘，而不少於十分鐘。還很難預料當燃燒那些在現代有機化學中產生的組成最複雜的有機化合物時，究竟是如何進行的。非常可能在高溫作用下，與複雜分子分解的同時，它的組成部份還會重新結合成易揮發的氣態產物。在物質分解而生成游離基時也是如此。分析能否成功決定於物質和其分解產物的蒸汽能否在燃燒時接觸過量的氧氣，也決定於它是否能在被氣流帶出加熱區之前氧化好。

但是似乎物質在管中不能分解好；與氧化或還原同時總是有熱分解(或熱裂)過程進行。在碳和氫的測定的例子中，這種情形看得特別清楚，在燃燒時常會看到物質的焦化，亦即分解時有一部份碳以炭的狀態析出。

我們的觀察證實了下面的假定，即物質分解產物比物質本身更容易起反應，而且它比複雜有機物容易氧化。在許多年來用經典方法測定碳和氫時，我們先使物質在氧氣不足的情況下熱分解，然後在氧氣流中完全氧化。這個燃燒方法使我們可以在經典微量分析的條件下，得到複雜的難分析的物質的良好分析結果，而且用的方法比較簡單，稱得量就用氧氣燃燒而不需氧化劑。

本書所述的碳氫測定新方法還大大地證實了關於熱分解產物更易被氧化的假定。

在這裏我們正好來比一比經典方法與快速方法的基本原理。

在經典方法中，物質是在速度不大但嚴格不變(每分 3—5 毫升)的氧氣流中，在系統內壓力大(50—70 毫米水柱)時，燃燒 30—45 分鐘。物質蒸汽與氧的混合物通過管中的氧化劑層，在那裏稱得量完全氧化。

在新的快速方法中，物質是在氧氣不足時先經過迅速的熱分解，然後使熱分解產物氧化。為了使其氧化，把它和極大過量的氧的混合氣以每分 35—50 毫升的速度(即經典方法的速度的 10 倍)通過空的分解管內熱到 850—950° 的區域。反應過程在大氣壓力下進行。燃燒連同排氣一共不超過 10—15 分鐘。

按照克里莫娃 (Климова)¹⁾ 的實驗數據來說，只有物質先在氧氣不足情況下預先熱分解然後氧化其分解產物，才可能用快速燃燒方法在過量氧中使有機物質完全氧化。如果用這個方法而不用熱分解，那麼有機化合物就不可能氧化完全。

對經典微量分析來說，預先熱分解曾經被認為是一個促進物質完全氧化的肯定的因素，可是它沒有變成個規定，分析家看來，它是可採用可不採用的。

對碳和氫的快速測定來說，物質的預先熱分解是這個方法的基礎之一，是它的不可少的一部份。沒有它，這個方法就沒有存在的意義。特別是在快速測定碳和氫時，預先熱分解的效力顯示得最明顯最完全。但是它也成功地被用於硫的測定中，並且無疑地也用在氧的測定中。

我們認為物質預先熱分解這個分解方法應該用於任何基於在某種氣流中分解物質的快速微量元素分析方法中。

把氧速提高到經典方法的十倍以得到極大過量的氧，在這時使物質迅速燃燒，這個新的原則證明當系統中存有極大過量（最低限度大十倍）的氧時，物質很快的氧化完全。氧化作用是在氣體分解產物停留在加熱區的時候完成的，這個時間要用秒來度量。事實上，當氣體的體積速度為每分 50 毫升，燃燒管直徑為 9 毫米時，氣體的線速度等於每分鐘 800 毫米。加熱區長 300 毫米，因此分解產物與氧在加熱區內接觸的時間只有 20—25 秒！

說到在微量分析條件中的物質分解速度：我們仔細研究過測定碳和氫時在氧氣流中的燃燒，因為碳結構是組成有機物的基礎。

有機化合物中碳的含量一般在 70 % 到 80 % 之間，所以碳的破離及其完全氧化就成為最重要，最有關係也是最困難的工作。

我們指出的關於有機物質分解速度的規定也可用於在燃燒管內氣體流中所進行的其他元素的測定（硫及氧）。但是這些工作就比較

1) B. 克里莫娃，學位論文，蘇聯科學院有機化學研究所（1948 年）。

簡單些，總是把稱得量 10—20% 分解而變成所需形式就算完全了。這時，由碳所組成的有機物質的基本部份分解的完全不完全對分析不起決定性作用。

使用高速氣體的分析方法曾經成功地用於本書所述的硫的測定中，接着又把它用於氧的測定中，其後又推廣到所有利用在氣流裏加熱分解物質的分析方法中。

幾乎本書所述的每個方法都可能從一個稱得量同時測定幾個元素。其中首先是碳和氫的測定。在其中我們加進去一個新的原則，就是把“夾雜”的元素吸收在燃燒管外的個別吸收器中。自一個稱得量中可以測定碳、氫、鹵素或碳、氫、硫就是這個可能性的明顯而現實的例子。把分解產物分別吸收以便同時測定幾個元素的這個原則，也可能用於氫化過程。

與金屬鉀共熱使有機物分解的方法也能用以同時自一個稱得量測定不同元素。在分解完了時，把熔融物溶於已知體積水中。從這個溶液中取出的部份試樣就可用來進行各種容量測定。所有這些分析家感興趣的問題都得到了實際的解決。

我們想每個分析家都暗自幻想，從分析室拿出來的任一有機物都帶有一個說明全部元素分析進行情況的標籤，其中每一個數值的正確性都沒有任何可疑的。

把這個新的特殊的原理應用在微量定量分析上去就打開了進一步研究測定不同元素的新方法的廣大可能性。

非週期性天平

關於週期的或自由擺動的微量天平已經在從前出版的有機微量定量分析指南^[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]中再三地敘述過。但是最近十年來，一種新型的微量天平——就是所謂的非週期性微量天平大大地流行起來。

在微量分析文獻中關於這種天平的結構和其使用都沒有講過。因此我們認為在這裏需要作一個簡略的敘述。

非週期性微量天平

在許多種類型的微量天平中，帶有空氣阻尼和指針停點的光學讀數設備的非週期性微量天平，是對有機微量分析最適合的一種。

天平(圖 1)是放在鋁製的箱中，天平的底座也同樣用鋁製成。蓋子和箱的前壁都是裝有玻璃的木框，箱蓋上裝有毛玻璃以獲得均勻的照明。只有箱的前壁可以打開(往上提起)。沒有旁門。為了避免塵土，把升降樞放在木箱中。

天平最高載重 30 克，靈敏度為 0.001 毫克。游碼的刻度尺通常有 101 個刻痕，相當於 10 毫克。因此每一刻度相當於 0.1 毫克。每 5 刻度用長線表示，而每 10 刻度用數字表示。零位於左端刻度上，10 毫克位於右端刻度上。如果重 5 毫克的游碼放在零位，則天平處於平衡狀態。

關於游碼移動的機構以及測定天平靈敏度和零點的螺絲等與擺動天平相似。

天平盤的直徑為 40 毫米。每一個盤的下面有一個阻尼器——它是一個能自由地放入一金屬筒中的金屬活塞。在筒的中心固定一個向上開口的鐘。在這個倒放鐘的中心有一個使天平盤固定的針連接穩定裝置。鐘的直徑小於金屬活塞的直徑。活塞就像個蓋子似的把鐘蓋上。

當打開升降樞時，活塞開始帶着天平盤上下的擺動。利用在活塞圓柱和倒鐘間的空間中的空氣阻力以促進天平桿的擺動很快的停止。過 1—2 分鐘天平指針完全停止在相當於其荷重的位置上。

在按氣泡水準器確定天平在水平位置時，應該特別注意到當打開升降樞時使活塞不要碰到它伸入的圓柱的邊沿。否則天平桿會被“掛住”這時均勻擺動的指針可能突然停止。因此得到不正確的讀數。

應特別注意的是使要稱量的器皿和砝碼放在天平盤的正中心，因為傾斜的天平盤能夠引起上面懸掛有天平盤的活塞稍許移動。這樣就會像上面說的“掛住”了。

指針停止所需的時間因天平的不同而異。但是大多數不超過 2 分鐘。用 1 或 2 分鐘的沙計時器來測定讀數的時間。

百分之一和千分之一毫克的讀數是在顯微鏡幫助下觀察的，顯微鏡固定在天平箱左外壁的上部。刻度尺(我們稱為微量刻度尺)是畫在顯微鏡中的玻璃上。我們用細的黑線——稱為細毛代替在顯微鏡的接目鏡中的指針來觀看它沿着刻度尺移動。

進入顯微鏡的光線通過管子上一個特別的孔，用稜鏡系兩次折射而進入小鏡子中。這個鏡子是垂直地固定在天平橫桿上而與指針在一垂直於橫桿的平面上。打開升降樞時，鏡子就發生傾斜角度(對垂直線的角度)的改變，和天平指針改變一樣。反射光方向的改變引起細毛沿刻度尺的轉移，可在目鏡中明顯地看到。

光源可以用接通變壓器的低壓燈泡，或者用一個活動的鏡把普通燈的光線指向顯微鏡的管口。

代替指針的那根細毛在微量刻度尺上的位置是用四個螺絲來調節的；這四個螺絲是固定在天平左外壁上，兩個在箱上面兩個在下面。在裝天平的箱的壁上有一個特別的圓孔，顯微鏡的盒子，就伸到這裏面來。折射光線通過這圓孔從顯微鏡照在鏡上，相反的，反射光線從固定在天平桿上的鏡子進入盒子中的稜鏡，然後再進入觀察者的眼睛。

在按裝天平時，應當特別仔細的保護不要接觸鏡子，因為反射面

是在鏡的外面未用玻璃保護。鏡子表面的損壞會引起刻度尺和細毛的清晰度不好，很難讀數，甚至實際上不可能讀數。

微量刻度尺的零點在當中，其左邊和右邊都有 50 刻度。每 5 刻度用長線表示。此外從零點開始向左，向右每 10 刻度各用數字 10, 20, 30, 40, 50 來表示。

刻有整數毫克的那個大刻度尺使我們迅速找到游碼必需放的位置。但在精確讀數時最好不用從零點起兩邊超過 5 刻度的刻度尺的刻度，因為指針偏動大時會增加由天平的不均勻性和其靈敏度測定等有關的稱量誤差。

微量刻度尺的計算和擺動天平微量刻度尺相同。游碼在刻度尺上移動一刻度（即 0.1 毫克）則細毛沿刻度尺移動 10 刻度。微量刻度尺每一刻度相當於 0.01 毫克，而十分之一刻度顯然相當於千分之一毫克。細毛從零點往右移動相當於左邊天平盤過重，而往左移動是右面盤過重。

用非週期性微量天平稱重時用微量刻度尺的 1/10 刻度或 0.001 毫克作讀數單位，通常稱 0.001 毫克為“微毫克”或“ μ ”。我們以後用 μ 表示“微毫克”。

稱重。 在非週期性微量天平上稱重比自由擺動天平稱量簡單得多。主要的程序是——小數點以後的第五或第六位讀數——注意記下細毛停止在微量刻度尺的一定刻度或刻度的一部分*上的位置。

如果細毛在刻度尺零點的右邊讀數應算為正的，在左邊是負的，正的讀數應加上游碼的度數而負的讀數則應減去。

例

游碼的度數 (毫克)	微量刻度尺的讀數 (毫克)	最終結果 (毫克)
5.7	+ 0.047	5.747
5.8	- 0.053	5.747

零點讀數。 當天平未荷重而放下升降樞時，指針所在位置的

* 即停在不到一刻度地方——譯者註。

讀數稱為零點讀數。在微量分析中都是按照與零點讀數的差數來進行稱重的。如果兩次稱重必須連續進行，例如稱取稱得量時，就不必再定零點讀數。如果兩次稱重相隔約半小時或半小時以上（例如當實驗前及實驗後吸收器的稱重），必需進行檢查天平狀態是否沒有改變，而要重新定出零點讀數。假如零點讀數增加，應該從第二次稱重的讀數中減去改變的數量，如果零點讀數減少時應該加入¹⁾。（表 1）

表 1. 儀器稱重舉例

零點讀數(微克)			儀器重量(毫克)		儀器增重的計算 (毫克)
I	II	差數	I	II	
-15	-10	-5	1.038	5.269	$5.269 - 0.005 - 1.038 = 4.226$
-18	-27	+9	1.035	5.252	$5.252 + 0.009 - 1.035 = 4.226$
+5	+19	-14	1.058	5.298	$5.298 - 0.014 - 1.058 = 4.226$
+13	+5	+8	1.066	5.284	$5.284 - 0.008 - 1.066 = 4.226$

非週期性天平的操作質量和其他用於微量分析的天平一樣是決定於兩個數值：天平的靈敏度和精確度。

天平靈敏度的測定。 當天平荷重最小或游碼在微量刻度尺上一個刻度時，指針的偏斜就是天平的靈敏度。當游碼在零點和 0.1 毫克位置時所得到的微量刻度尺上的讀數，如符號相反則其絕對值之總和等於靈敏度；如符號相同則其差數等於靈敏度。

如前所述在理想的情況下，這個數目等於 100。這就是說移動游碼一個刻度就使得細毛在微量刻度尺上位置改變等於 10 刻度或 100 單位讀數。這裏 100 讀數單位等於 0.1 毫克而 1 個讀數單位等於 1 微毫克。

如果天平的靈敏度小於 100，就得考慮在稱重時引入相應的修正值。

1) 在這情況下，增加或減少不是絕對數值，而是零點讀數的改變，這個改變是使稱載物的重量有了相當的增或減的修正值。