

染料中間体的工业分析法

周雲程 編



科学技術出版社

內 容 提 要

本書介紹染料中間体的工业分析方法,全書分为三部分:首先討論染料中間体工业分析的典型方法,其中包括了仪器分析。次則分別介紹苯系,萘系,蒽系和杂环系染料中間体具体分析方法。最后叙述各种分析用的試剂溶液的制备及其标准化方法。

本書可供染料製造、印染工程技術人員以及从事分析工作者等参考。

染料中間体的工业分析法

編 者 周 雲 程

*

科 学 技 術 出 版 社 出 版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版业营业許可証出 079 号

大众文化印刷厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

統一書号:15119·025

开本 850×1168 1/32 · 印張 9 1/8 · 字數 211,000

1958年 4 月第 1 版

1958年 4 月第 1 次印刷 · 印數 1—2,000

定价: (10) 1.50 元

序 言

染料中間体的純度对染料色澤, 和产量有极大的影响, 关于介绍染料中間体分析方法的專門書籍国内比較少, 編者在1953年曾編譯, “染料中間体之分析”, 取材主要是选自日本“染料中間体及助剂品位檢定法”。这本书最大的缺点是分析方法不完备, 同时中間体的品种較少。編者在最近几年来陸續收集各国对于染料中間体分析方面的資料, 經過选择整理編成本书, 对于分析方法是力求完备, 特别是有关中間体中存在的异构体分析方法。所有在国内外交文献上已发表的資料大部均收集到本书中, 为了使讀者便于作进一步研究起見, 將参考文献列在每一章末尾, 以备查考。

編者鉴于使用仪器分析染料中間体在国外已有相当发展, 而这种分析技术国内虽然已在研究或应用, 但是还不普遍。这种分析技术是将来作研究工作中必不可缺少的, 因此在本书中推荐一些使用仪器分析染料中間体的方法以供讀者参考。在各种仪器分析方法中, 国内目前可以进行应用的是紙上色层分析, 由于设备簡單, 分析技术比較容易, 因此編者介绍几篇典型分析的方法以供讀者参考。使用极譜仪分析染料中間体, 在苏联已經采用来控制中間体生产过程, 并有一篇專門論文发表, 由于編者没有找到原来文献, 所以不能詳細介绍。此外关于使用分光光度計分析中間体方法, 现在也有很多国家在研究, 編者仅就文献上已发表的資料介绍。

本书介绍許多德国大德染料厂关于中間体分析方法的标准, 同时并根据各国已发表的文献資料加以补充。

本书中所介绍的中間体的品种是根据国内生产上的需要而

定，至于特殊的中間体可以根据本書第一章所述的分析方法概論作为研究的基础。

本書中所有化学名詞大部均按照“化学及化工名詞”。

本書編写时蒙上海市染料工业公司中心試驗室施礼廩，叶奕緯两位同志提供許多有关的分析資料，又蒙郑賢华同志校对蒽系中間計算公式。在本書編写后蒙郑兆崐同志提供許多宝贵意見，实深感激，并此誌謝。

編 者

目 录

序言	1
第一章 染料中间工业分析方法既論	1
第一节 凝固点和熔点的測定	2
(1) 凝固点的測定	2
(2) 熔点的測定	5
第二节 重氮化法	5
第三节 偶合法	11
第四节 溴化法	16
第五节 还原法	24
(1) 氯化亞錫还原法	24
(2) 三氯化鉄还原法	27
(3) 鋅粉还原法	28
第六节 重氮化合物的分析	30
(1) 氮量法	31
(2) 偶合法	34
第七节 紙上色层分析法	35
(1) 萘酚及萘胺磺酸化合 物的紙上色层分析	35
(2) <i>N</i> -芳基及 <i>N</i> -乙酰基 萘胺磺酸化合物的紙 上色层分析	43
(3) 二硝基化合物的紙上 色层分析	45
(4) 蒽醌磺酸化合物的紙 上色层分析	47
(5) 萘酚 AS 系化合物的 紙上色层分析	50
参考文献	53
第二章 苯系染料中间体	55
第一节 苯及甲苯	55
第二节 硝基化合物	63
(1) 硝基苯	63
(2) 鄰位及对位硝基甲苯	66
(3) 間位二硝基苯	69
(4) 2:4-二硝基甲苯	71

(5) 2:4-二硝基氯代苯·····72	(7) 4-硝基氯代苯-2-磺酸·····75
(6) 间位硝基苯磺酸·····74	
第三节 氨基化合物·····76	
(1) 苯胺·····76	(8) 对位硝基邻位甲苯胺···90
(2) 邻位甲苯胺·····79	(9) 5-硝基邻位甲苯胺·····91
(3) 间位氯代苯胺·····83	(10) 对位氨基苯磺酸·····92
(4) 对位氯代苯胺·····84	(11) 间位氨基苯磺酸·····93
(5) 间位二甲苯胺·····84	(12) 苯胺-2:4-二磺酸·····94
(6) 对位硝基苯胺·····87	(13) 二甲基苯胺·····94
(7) 间位硝基苯胺·····89	(14) 乙酰基乙酸苯胺·····97
第四节 二氨基化合物·····98	
(1) 间位苯二胺·····98	(3) 间位甲苯二胺·····104
(2) 对位苯二胺·····100	
第五节 羟基化合物·····105	
(1) 苯酚·····105	(6) 2:4-二硝基苯酚·····117
(2) 间位苯二酚·····109	(7) 对位氨基苯酚·····119
(3) 对位氯代苯酚·····112	(8) 间位氨基苯酚·····120
(4) 对位亚硝基苯酚·····113	(9) 对位氨基乙氧苯·····121
(5) 对位硝基苯酚·····115	
第六节 羧基化合物·····122	
(1) 苯甲酸·····122	(3) 水杨酸·····126
(2) 邻位氨基苯甲酸·····124	(4) 邻位苯二甲酸酐·····130
第七节 二氨基二苯化合物·····133	
(1) 联苯胺·····133	(4) 二氯代联苯胺·····139
(2) 邻-联甲氧基苯胺·····137	(5) 4:4'-二氨基对称二苯
(3) 邻-联甲苯胺·····138	乙烯-2:2'-二磺酸·····140
第八节 二苯胺化合物·····141	
(1) 二苯胺·····141	(3) 2:4-二硝基-4'-羟基-二苯胺·····143
(2) 4-氨基二苯胺·····142	
第九节 二苯基甲烷及二苯基代甲醇等化合物·····145	

(1) 二〔对位二甲氨基苯〕甲
烷……………145

(2) 米契盧酮……………145

(3) 四甲基二氨基二苯代
甲醇……………149

第十节 其他……………149

(1) 芘氯……………149

(2) 苯甲醛……………151

(3) 4-氯-2-甲基-苯硫
乙酸……………153

(4) 对位甲苯磺酰氯……………153

(5) 鄰位苯二腈……………155

(6) 氨基偶氮苯……………156

(7) 苯肼……………158

(8) 安安藍 B 鹽……………159

(9) 吡啶酚……………162

参考文献……………165

第三章 蒽系染料中間体……………171

第一节 蒽, 蒽磺酸及硝基蒽等化合物……………171

(1) 蒽……………171

(2) 2-蒽磺酸……………172

(3) 2:7 及 2:6(1:5)-蒽
二磺酸……………175

(4) 1:5-蒽二磺酸……………176

(5) 蒽磺酸及蒽二磺酸混
合物……………177

(6) 一硝基蒽……………178

第二节 蒽胺及蒽胺磺酸化合物……………181

(1) 1-蒽胺……………181

(2) 2-蒽胺……………183

(3) 1-蒽胺-4-磺酸……………186

(4) 1-蒽胺-6(7)-磺酸
(克利夫酸)……………188

(5) 2-蒽胺-1-磺酸(吐氏
酸)……………189

(6) 2-蒽胺-6-磺酸……………193

(7) 2-蒽胺-7-磺酸……………194

(8) 1(2)-蒽胺-4:8-二磺
酸……………195

(9) 1-蒽胺-3:8-二磺酸……………196

(10) 2-蒽胺-5:7(6:8)-二
磺酸……………197

(11) N-苯基周位酸及N-
(甲基)周位酸……………199

第三节 蒽酚及蒽酚磺酸化合物……………201

(1) 1-蒽酚……………201

(2) 2-蒽酚……………202

(3) 1-蒽酚-4-磺酸(NW
酸)……………205

(4) 2-蒽酚-6:8-二磺酸
(G 酸)……………207

(5) 2-蒽酚-3:6-二磺酸
(R 酸)……………209

(6) 2:1-氧化重氮萘-4-磺酸	212
--------------------------	-----

第四节 氨基萘酚磺酸化合物

(1) 2-氨基-5-萘酚-7-磺酸(J 酸)	212	(4) 1-氨基-8-萘酚-3:6-二磺酸(H 酸)	215
(2) 2-氨基-8-萘酚-6-磺酸(γ 酸)	213	(5) 羧酰-J-酸	217
(3) 1-氨基-8-萘酚-2:4-二磺酸(SS 酸)	214	(6) 双 J 酸	218

第五节 羧基及羰基化合物

(1) 2-羧基-3-萘甲酸	220	(3) 萘酚 AS 系的定性分析	224
(2) 萘酚 AS	222		

参考文献

第四章 蒽系染料中间体

第一节 蒽, 蒽醌等化合物

(1) 蒽	229	(3) 1:5-二氯代蒽醌	235
(2) 蒽醌	233		

第二节 蒽醌磺酸化合物

(1) 1-蒽醌磺酸	237	(3) 1:5-蒽醌二磺酸	244
(2) 2-蒽醌磺酸	240	(4) 1:8-蒽醌二磺酸	246

第三节 硝基蒽醌化合物

(1) 1-氯代-5-硝基蒽醌	249	(2) 1:5及1:8-二硝基蒽醌	252
-----------------------	-----	-------------------------	-----

第四节 氨基蒽醌化合物

(1) 1-氨基蒽醌	253	(5) 1-氯代-5-氨基蒽醌	258
(2) 2-氨基蒽醌	254	(6) 1-氯代-4-苯甲酰氨基蒽醌	260
(3) 1-氨基-2:4-二溴代蒽醌	255	(7) 1-氯代-5-苯甲酰氨基蒽醌	262
(4) 1:4-二氨基蒽醌隐色体	257		

参考文献

第五章 杂环系染料中间体

第一节	1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮·····	265
第二节	2-对苯氨基-6-甲基苯駢噻唑-7-磺酸·····	266
第三节	三氯三聚氰·····	267
第四节	菲·····	268
第五节	吡唑·····	270
第六节	苯駢蒽酮·····	271
第七节	吡唑吡啶酚·····	272
参考文献	·····	273
第六章	标准溶液的制备及标准化方法 ·····	274
第一节	1 <i>N</i> 亚硝酸钠标准溶液·····	274
第二节	0.1 <i>N</i> 对位甲苯胺重氮盐标准溶液·····	274
第三节	0.1 <i>N</i> 间位硝基苯胺重氮盐标准溶液·····	275
第四节	0.1 <i>N</i> 对位硝基苯胺重氮盐标准溶液·····	276
第五节	0.1 <i>N</i> 2:4-二氨基甲苯标准溶液·····	276
第六节	0.5 <i>N</i> 溴酸钾标准溶液·····	276
第七节	1 <i>N</i> 氯化亚锡标准溶液·····	277
第八节	0.2 <i>N</i> 三氯化钛标准溶液·····	278
参考文献	·····	280

第一章 染料中間體工業分析方法概論

分析染料中間體，首先要注意取樣方法，因為，染料中間體有許多是化學性質不甚穩定，在貯藏時期中要發生變質情況，此外有許多中間體成品是糊狀物，或是不均勻的粉末或固體塊子，所以在分析時如果所取的樣品不能代表整個包裝中中間體的成分時，即使分析時操作手續極正確，分析的誤差也是很大。一般中間體取樣方法如下：

1. 固體的塊子和粒子 用小煤鏟或取樣器從貯器的上中底層分別取樣，樣品的數量應根據中間體在貯器中變質的情況，大塊和小粒子的比例而定。例如間位苯二胺等大塊不易變質而小粒子變質情況常較嚴重，為了測定變質程度也有分別取樣測定的。一般是根據貯器中具體情況而決定大塊和小粒子的比例，以及上中底層的比例。樣品先軋成小粒（通常小於3毫米）混合後，再採取四分法取出1~2公斤，迅速裝入樣品瓶內封口，在分析前再磨細，繼續用四分法混合均勻，稱取分析用樣品。

2. 固體粉末或糊狀物 固體粉末或糊狀物比較均勻，可以用取樣管採取樣品，取樣管的構造是一個金屬管，一端尖銳，管當中有一個套管，另一端裝有把手。管子全長約 $\frac{3}{4}$ 和圓周的 $\frac{1}{4}$ 開有縱槽。在取樣時先旋轉內管使縱槽關閉，插入貯器後，再旋開套管上的縱槽，到樣品進入管內以後，再旋閉縱槽取出樣品。

如果糊狀物含水量較多，上中底層含水量不均勻時，應當從上下四周和中心各部分取樣。在必要時將貯器內的中間體溶解成溶液，或者調成均勻的漿狀物再取樣。

3. 液体 对一般在常温为液体或者稍经加热后能熔化成液体的(如苯酚二硝氯化苯等)中间体, 取样是比较方便, 在取样品时可用虹吸法, 或者用附有吸气球的吸管采取。

染料中间体的工业分析方法一般的来讲是采用重氮化法, 偶合法, 溴化法, 和还原法等。这些方法的准确度是因着中间体的化学性质和结构不同而有上下, 有的可以准确到 $\pm 0.1\%$ 而有些只有 $\pm 0.5\%$, 甚至有些分析误差在 $\pm 1\%$ 或者更大。两次分析的相对误差也颇不一致, 特别是分析有异构体存在的中间体。

分析中间体最困难的是异构体和存在极微量的未反应完全的有机物质。目前应用纸上色层分析解决了一小部分问题, 但是这项研究工作还不过是刚刚开始, 在文献上所发表的研究报导还很少。使用极谱仪来分析也是一个优良的方法。在本书中作一些初步的介绍。

染料中间体单依靠化学分析方法, 有时并不能决定是否合于生产染料的标准, 还要经过小型试制染料和标准工业品比色光, 例如 γ 酸、J 酸, 萘酚 AS 等根据化学分析方法已合规格, 但是小型试制染料后, 可能色光不正常。这一点也正是说明化学分析方法还存在着一些缺点, 有待于更进一步的研究。

分析时最好准确称取 1 克分子量的某个分数, (例如 $\frac{1}{10}, \frac{1}{20}$, 等), 标准溶液能够配准到恰为 $0.1N$ 或 $0.5N$ 时计算公式可以大为简化, 由滴定管上的读数, 可以迅速的得到分析结果, 这种方法非但能够立即的控制生产中的配料, 节约时间, 同时也可以避免因计算时所发生的错误。

第一节 凝固点和熔点的测定

(1) 凝固点的测定[1]

染料中间体分析中, 常常使用凝固点的测定来确定样品的纯

度是否合于工业規格，在分析中間体时采用凝固点測定比較定熔点有以下种种优点：

1. 含有少量杂质时，凝固点降低和杂质存在的量成正比例，由这一点可以迅速的測定一些中間体中所含有的异构体，而这些异构体如果使用化学方法測定是比較困难或需要時間很長。

2. 凝固点只有一个溫度界限，而熔点常因有微量的杂质存在，使熔点的开始到終了的溫度界限很長，并且很难觀察。由熔点測定的結果，不能指出样品的大約純度。

3. 凝固点測定时常取数量較多的样品，能代表整个包裝中的中間体；而熔点測定取量极少，由于有机物質在包裝中所处位置的不同，而变质情况亦极不一致，所以取样过少，(即使是充分混合后取样)測定出的熔点不足以代表全体。

4. 有些中間体由于存貯日期稍長，顏色变深，使熔点的觀察困难，而凝固点却仍可以清楚的測定出。在常溫为液体的中間体，測定凝固点比較測定熔点方便。

5. 凝固点的測定操作簡單，容易得到准确的結果，而熔点的測定常常因所使用的器具，加热的方法，以及每个觀察者的主观不同，同样的样品測定出的結果往往相差极大。

由于以上的这些优点，凝固点的測定在中間体分析中的应用占相当重要的地位，下面是測定凝固点时应注意的事項：

1. 样品必須充分干燥后再測定，微量的水分使凝固点下降很多。

2. 在室溫时为液体的中間体，可以直接測定凝固点，固体的中間体須放在凝固点測定的試管中，預先加热到較熔点高 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 的溫度后，再进行測定。

3. 測定凝固点时所取的样品应多，如此可使結晶时所发生的热量使溫度計指示出明显的溫度界限。同时，不致于因其他因素所造成的热量損失影响測定結果。

4. 測定凝固点用的試管是 25 毫米直徑, 長是 200 毫米。每次測定时可裝入 40~50 毫升样品; 試管在每次測定前应充分清潔, 干燥后再使用。

5. 溫度計使用水銀球比較大的, 可以使溫度的指示比較明显, 水銀球和毛細管的一部侵入样品內, 如此可以免去校正溫度讀數。

6. 液体在冷却到凝固点溫度以上 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 时, 加入晶种, (有时不加亦可), 同时用溫度計攪拌。到結晶急剧开始时, 溫度計应小心的在晶体中上下移动, 直到水銀柱上升到最高为止。不可用溫度計急剧攪拌, 否則測定結果不准确。

7. 样品的凝固点比較室溫高 10°C 左右时, 并不需要使用任何冷却浴, 試管仅由四周的空气交換热量就可以达到冷却作用。因此使用較多的样品, 晶体內部可以达到最高的溫度。使用任何一种液体冷却浴, (溫度和凝固点相差約 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$), 由于傳热較良, 反使所測定的凝固点較低。凝固点低的样品, 在測定时要使用冷却浴, 冷却浴的溫度是比凝固点低 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 。在样品开始結晶时加入晶种, 同时急剧攪拌, 使結晶尽可能的在全部液体中均匀进行。为了避免結晶的过于迅速进行, 可以將試管时常自冷却浴中取出再放入, 使結晶速度可以降低。

如果使用冰屑或者食鹽和冰作成的冰冷却剂时, 應該選擇厚壁的試管进行測定凝固点, 因为薄壁的試管容易破裂, 此外厚壁的試管傳热較慢, 可以不損失热量, 而使溫度讀數准确。

8. 第二次測定凝固点常較第一次測定結果为低, 这个原因是由于吸收空气中的水分所致, 如果第一次測定后的样品, 再重新測定时, 必須再將样品干燥。

9. 常常注意所使用的溫度計是否准确, 如果手边沒有校正溫度計的設備时, 可以使用化学純粹的試剂, (具有一定凝固点者) 来校正溫度計。

(2) 熔点的測定

熔点測定在中間体分析中使用較少，理由已如上文所述。个别的中間体因純度較高，也可以由熔点的測定来确定是否合于工业規格。

熔点測定时应注意下列各項事項[2]：

1. 拉制毛細管时，必須將玻璃管洗淨，毛細管的直徑一般是 1 毫米。
2. 当傳热液接近被测样品的熔点时，必須減緩加热速度，否則測定的結果不準確。当傳热液溫度离熔点約 10°C 左右时，每分鐘升高 $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 。
3. 溫度計的讀数，应加校正。

設 K = 水銀在玻璃中的膨脹系数，(平均为 0.00016)。

n = 暴露在傳热液体外的度数。

T° = 傳热液的溫度。

t° = 暴露部分的平均溫度(可用第二支溫度計測得)。

$$\Delta t = K \cdot n \cdot (T^{\circ} - t^{\circ})$$

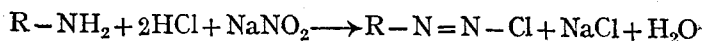
熔点愈高，校正值(Δt)亦愈高。

4. 样品必須先經干燥，否則影响熔点的測定。

关于熔点的測定仪器等，請讀者参考有关書籍，或化学世界 1956 年第 12 月号 606 頁專題討論，不在此書作詳細介紹。

第二节 重氮化法

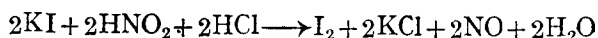
中間体凡含有第一級氨基的，大多数是采用重氮化法來測定純度。反应的进行是按照下列方程式：



因为亞硝酸不稳定，所以重氮化反应是用亞硝酸鈉和无机酸作用产生亞硝酸，再和氨基反应生成重氮鹽。由以上的反应式，可

以知道每一分子第一級氨基需要一分子亞硝酸鈉。在用重氮化法分析中間体时,使用的鹽酸超过理論量极多,使用过量鹽酸的理由,非但是阻止生成重氮氨基或是偶氮化合物的副反应,同时也使在滴定时維持相当高的酸度,可以促进重氮化反应的速度[3],此外酸度較高时使碘化鉀淀粉試紙的灵敏度可相应的提高[4]。

重氮化法分析中間体的終点是使用碘化鉀淀粉試紙来确定,在滴定液中有极微量的亞硝酸存在时,可以使試紙变藍。



在滴定液中如果鹽酸的濃度过高,亦可使試紙变藍,但是前者显色較快而色澤鮮明。在有些情况下,要檢查在酸度比較高的溶液中是否有亞硝酸存在,可以用硫磺試剂①[5]。

碘化鉀淀粉試紙的制备方法:將 10 克可溶性淀粉及 3 克碘化鉀(无碘酸鉀!)用蒸餾水溶解后稀釋到 1 公升,將上等品的濾紙浸此溶液,再在无灰的空气中阴干。試紙的灵敏度如下:——[4](溶液体积是 200 毫升)。

溶液中的鹽酸濃度 (N)	試紙变藍所需要 0.5N 亞硝酸鈉毫升数
0.05	0.082
0.25	0.037
0.5	0.027
1.0	0.027
2.0	0.026

由測定結果可以知道,在滴定时酸度如果超过 0.5N 以上时,試紙的灵敏度已达最高点,如果使用溴氫酸时,灵敏度还可以略为提高。

有許多第一級胺重氮化反应比較慢,例如苯胺,及甲氧基苯胺,对位甲苯胺等即是,在用重氮化法分析时,应加入溴化鉀作促进剂[6]。每 200~300 毫升滴定溶液加入 5 克溴化鉀,特别是在反重

① Diaminodiphenylmethane Sulfone

氮化时,加入溴化鉀可以使分析結果比較准确。

分析时的溫度由各种文献看来頗不一致,一般規定样品的重氮鹽比較稳定的,可以在室溫用亞硝酸鈉滴定,而样品的重氮鹽穩定度較差的,滴定溫度在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$, 或 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ 。但是也有些人提出相反的意見[7],認為重氮化分析可以在室溫或者更高的溫度进行,理由是溫度高,重氮化速度比較快,在整个分析过程中重氮鹽的分解在短時間內并不影响到分析的結果。編者的意見認為溫度影响到分析結果可能是不大,但是亞硝酸鈉的加入速度很难控制,如果重氮化反应速度慢时,溶液內有游离的亞硝酸,极可能自溶液中逸出,因此造成誤差,所以为了滴定結果比較准确起見,仍采用比較低的滴定溫度。个别的中間体,虽然重氮鹽非常不稳定,但是由于其他因素关系,也采用在室溫进行分析。有些反重氮化法甚至采用 30°C 左右的溫度。

有些中間体如 H, J, γ , 布魯納氏酸① 1-萘胺-4-磺酸等,在用重氮化法分析时发生分析結果远低于实际,原因是这种中間体的本身和其重氮鹽溶解度都极小,因此在滴定过程中,重氮鹽包复未重氮化的样品,使分析結果低落。在分析这些中間体时,采用濃度比較低的溶液,或反重氮化法,或是用間位二甲苯磺酸鈉作溶剂来进行分析,可以得到比較准确的結果。

重氮化法分析一般操作方法(德国大德染料厂方法):

如果样品是均匀的固体,称取 0.05 克分子。每含有一个游离磺酸基时,加入 55 毫升 1N 碳酸鈉溶液,(含游离的氨基則加 55 毫升 1N 鹽酸溶液),加入蒸餾水溶解后,冷却再加冰水稀釋到 500 毫升,用冰冷却到 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$,并加入 50 毫升鹽酸,(1.16)酸化。在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$,用 1N 亞硝酸鈉标准溶液滴定,滴定的速度最初为 5 毫升一次,逐漸减少,到临近終点时,每次 1 毫升,最后一滴一滴加入,在分析时必须將滴定的溶液攪拌。滴定管的管端沒入滴定液中,

① Brönner acid

如此可以避免亞硝酸的逸散。

終点用碘化鉀淀粉試紙確定，終点应保持 5~10 分鐘，再另作空白試驗求出亞硝酸鈉溶液消耗量。

如果样品是不均匀的糊狀物时，称取相当于 0.2 克分子的样品，用酸或碱液及蒸餾水溶解后，稀釋到 1 公升取出 250 毫升，如上述方法分析。

設分析时去用 1N 亞硝酸鈉标准溶液是 a 毫升(減去空白試驗用量)，样品的分子量是 M ，則

$$\frac{1 \times a \times \frac{M}{1000}}{\frac{M}{20}} \times 100 = 2a = \% \text{純度(或亞硝酸鈉值①)}$$

有些中间體必須使用反重氮化法，分析的操作法如下——用冰冷却样品溶液 (500 毫升) 到 5~10°C，加入所需亞硝酸鈉溶液的 95%，及 10 克溴化鉀，在急剧攪拌下，將 50 毫升鹽酸(1.16)一次倒入，1 分鐘后亞硝酸鈉应完全消耗，再用亞硝酸鈉标准溶液滴到終点。最高用量为 2~3 毫升，設用去 b' 毫升，第二次加入亞硝酸鈉标准溶液 b' 毫升，再如上法分析，第二次再用亞硝酸鈉标准溶液滴定到終点，如果第二次滴定不超过 1 毫升时，第二次滴定容积即可作为样品所需要的亞硝酸鈉标准溶液体积，設为 b 毫升，有时为准确起見，再試一次。計算方法应根据亞硝酸鈉的濃度和样品的取量。

反重氮化法使用的亞硝酸鈉濃度一般为 0.1~0.2N，个别的样品也有使用較濃的。

反重氮化法分析时首先要注意攪拌的效率，如果靠手动攪拌时，分析結果往往前后不一致，反不如將样品溶液和亞硝酸鈉溴化鉀溶液加到酸中。反重氮化法分析的原理是当酸加入欲分析的中间體样品和亞硝酸鈉溶液的一刹那間，中间體成极微細的游离酸

① Nitrite Value