

有机中间体的工业分析法

陈亚庆 编著
杨锦宗 主审

化学工业出版社



78110.1
1

有机中间体的工业分析法

陈亚庆 编著

杨锦宗 主审

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机中间体的工业分析法 / 陈亚庆编著. —北京:化学工业出版社, 1997

ISBN 7-5025-1745-6

I. 有… II. 陈… III. 有机-中间体-工业分析 IV. TQ110.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 11588 号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所
印 刷: 北京市通县京华印刷厂
装 订: 北京市通县京华印刷厂
版 次: 1997 年 1 月第 1 版
印 次: 1997 年 1 月第 1 次印刷
开 本: 850×1168 $\frac{1}{32}$
印 张: 10 $\frac{1}{8}$
字 数: 292 千字
印 数: 1—3000
定 价: 20.00 元

序

有机中间体在国民经济中占有相当重要地位。不仅在合成染料和颜料工业中不可缺少,而且在医药、炸药、香料、食品和塑料等工业中都有广泛用途。有机中间体的年需求量很大,其质量好坏直接影响由其合成的最终产品的质量。因而有机中间体的质量控制具有十分重要的意义。而要控制有机中间体的产品质量,就应根据其物理、化学性质,采用相应的分析方法。比如,目前在染料工业中尚在使用的定量分析方面的专著仍是 50 年代出版的,其中采用的都是经典的化学分析方法,许多新的近代分析技术未包括进去,而是分散在有关文献中。因此,收集已经发表的有机中间体的各类文献、整理正在工业上实际应用的有关工业分析方法,并将之编写成册,是一项十分有意义的工作。

陈亚庆同志长期从事有机中间体的定量分析、标准化及质量监测工作,他有志于编写《有机中间体的工业分析法》一书,早已在这方面积累了大量资料,尤其是近年出现的新技术(如气相色谱、液相色谱等)在有机中间体分析中的实际应用的资料,并将有关方法在自己的实验室中实际应用,从实践上证明这些方法是切实可行的,在此基础上编写成本书,这是最为可贵的。因此,本书所介绍的分析方法是可靠的、技术是先进的。本书的出版对有机中间体工业的发展将是一个新的贡献。

科学技术的发展是无止境的,有机中间体分析技术将来也一定会发展到更新、更高水平。在本书出版之前,我很高兴地简叙数行,以此共勉。

杨锦宗

1995 年 8 月

于大连理工大学化工学院

前 言

有机中间体多是由芳香族基本原料苯、萘、蒽醌等开始,经过磺化、硝化、还原等工艺过程而合成的一系列有机化合物,作为进一步合成染料、农药、医药等精细化工产品的原料。有机中间体产品质量的好坏,直接影响着所合成的染料、农药、医药等产品的质量。而控制有机中间体产品的质量,就需要采取适当的分析方法,以全面反映内在质量。近年来,我国精细化工工业发展很快,有关生产厂、从事研究开发的科技人员急需一本系统介绍有机中间体分析方法的工具书。

1942年,苏联的拉斯托夫斯基出版了《染料中间体的工业分析法》一书,并于1952年由高榕翻译成中文。该书介绍了数种染料中间体的分析方法。当时采用的主要是化学分析方法,操作过程比较复杂。1958年,周云程编著了同名书,比较详细地介绍了近百种染料中间体的分析方法。分析方法主要取自于日本《有机中间体及助剂品位检定法》及德国《有机合成技术》。这二部书对于有机中间体的生产,起到了很好的指导作用。随着生产的发展,对于有机中间体产品的质量要求越来越高,尤其是对于其中杂质及异构体的分析,仅用传统的化学分析方法是不行的。50~60年代,纸层分析法、薄层层析法、光谱分析法等在有机中间体的分析中已被广泛采用。近十年来,随着分析仪器的发展与普及,气相色谱、液相色谱分析方法已经实际应用于有机中间体的分析。仅在日本80余个染料、颜料中间体标准中,就有一半以上采用了仪器分析方法,而在国内现行的近50个染料中间体产品标准中,也有近20个标准采用了仪器分析方法。毫无疑问,采用仪器分析方法,比传统的化学分析方法能更全面的反映中间体产品的内在质量。而有关仪器分析方法在前述的两本书中,根本不可能提及。另外,随着生产发展,传统的化学分析方法也在不断改进、完善。所以,有必要将各分析方法系统整理出来,以满足当前生产与科研需要。1984年杨锦宗教授编著了《染料的分析与剖析》一书,系统介绍了各类染料的分析与剖析技术,尤其是近

代仪器如质谱、紫外、红外等分析技术,使人感到耳目一新。但对于有机中间体的分析,目前还尚无一本适应当前需要的比较系统的书。

作者本人 1982 年毕业于大连工学院(现大连理工大学)染料专业(现精细化工系)。毕业后一直从事染料中间体标准化及质量监测工作,主要收集国内外有机中间体标准资料及分析方法,进行分析方法的研究,制定染料中间体产品国家标准、行业标准、企业标准。在多年的工作中,深切感受到有机中间体产品质量控制的重要性,并有愿望将有关资料整理成书,服务于化工科研与生产,为我国有机中间体及精细化工行业的发展尽一点微薄之力。

本书名为《有机中间体的工业分析法》,力图全面介绍目前在有机中间体分析中所采用的各种方法,共引用国内外文献 300 余篇。文献多是经过验证、得到普遍承认的国内外标准。对于章节的安排,从实际应用的角度出发,首先介绍各种分析方法的原理与技术,然后按结构顺序介绍苯系、萘系、蒽系及杂环系 160 余种有机中间体产品的分析方法。各产品的分析方法中包括原理介绍、定性分析、物理常数测定及化学法、仪器法等具体分析方法。在第六章中介绍了近年来人们所普遍关注的有害芳胺的分析方法。附录中介绍了分析常用标准溶液的配制与标定、纸层法、板层法数据。全书注重理论与实际结合,重点在实用。

在本书的编写过程中,始终得到了大连理工大学杨锦宗教授的热心指导及化工部染料标准化技术归口单位、国家染料质检中心领导和同志们的大力关怀和支持。在初稿完成以后,杨教授对全面内容进行了审阅,并写了序;陈忠珏、刘宝库、沈日炯等高级工程师审阅了本书的主要章节;南京化工厂、天津宏发集团公司和吴江东风化工厂对本书的完成也给予了很大帮助。在此一并致谢。

限于作者的水平,书中可能会存在不少缺点甚至谬误,希望读者不吝指正。

化工部染料标准化技术归口单位

国家染料质量监测中心

陈亚庆

1995 年 10 月 10 日

、 内 容 提 要

本书介绍有机中间体的工业分析方法。全书分为三部分：首先讨论有机中间体的各种工业分析方法，包括取样、物理常数测定、化学分析、纸色谱、薄层色谱及仪器分析法等各种分析方法。然后分别介绍苯系、萘系、蒽系及杂环系有机中间体共 160 余个产品的具体分析方法及有害芳胺的分析方法。最后在附录中介绍了分析中常用的标准溶液的制备及纸色谱、薄层色谱数据。

本书对于重要有机中间体产品的分析方法作了系统介绍。可供有机中间体生产厂、用户、从事研究的工程技术人员及分析工作者参考。

目 录

第一章 有机中间体分析方法概论	1
第一节 有机中间体产品的取样方法	1
1.1.1 取样的单元数	2
1.1.2 液体产品的取样方法	2
1.1.3 固体产品的取样方法	2
1.1.3.1 固体细颗粒、粉末或膏状物	2
1.1.3.2 铸熔体	3
第二节 试样的干燥与脱水	3
1.2.1 液体试样	3
1.2.2 固体试样	3
1.2.2.1 干燥器法	3
1.2.2.2 恒温烘箱法	3
1.2.2.3 载气干燥法	3
第三节 物理常数的测定	4
1.3.1 熔点的测定	4
1.3.1.1 毛细管法	4
1.3.1.2 光透过法	6
1.3.2 结晶点的测定	8
1.3.3 密度的测定	10
1.3.3.1 密度瓶法	10
1.3.3.2 韦氏天平法	11
1.3.3.3 相对密度计法	12
第四节 水分和灰分的测定	13
1.4.1 水分的测定	13
1.4.1.1 溶剂抽提法	13
1.4.1.2 烘干法	14
1.4.1.3 卡尔·费休法及其改良法	14
1.4.2 灰分的测定	15

第五节 化学分析方法	15
1.5.1 重氮化法	15
1.5.2 偶合法	18
1.5.3 中和法	19
1.5.4 卤代法	20
1.5.5 银量法	22
第六节 色谱法	23
1.6.1 纸上层析法	23
1.6.2 薄板层析法	28
1.6.3 柱层析法	31
1.6.4 气相色谱法	32
1.6.5 高效液相色谱法	35
参考文献	37
第二章 苯系有机中间体	39
第一节 苯系硝基化合物	39
2.1.1 硝基苯类	39
硝基苯	39
邻硝基甲苯	39
间硝基甲苯	39
对硝基甲苯	39
2.1.2 二硝基苯类	45
间二硝基苯	46
2,4-二硝基甲苯	46
第二节 苯系卤素取代物	49
2.2.1 氯苯类	49
氯苯	49
邻二氯苯	49
对二氯苯	49
2.2.2 氯甲苯类	53
邻氯甲苯	53
对氯甲苯	53
2.2.3 苄基氯	56
2.2.4 硝基氯苯类	60

邻硝基氯苯	60
对硝基氯苯	60
2,4-二硝基氯苯	60
2,5-二氯硝基苯	60
2.2.5 邻硝基对氯甲苯	66
第三节 苯系氨基化合物	67
2.3.1 苯胺类	67
苯胺	67
邻甲苯胺	67
对甲苯胺	67
2.3.2 氯苯胺类	74
邻氯苯胺	74
间氯苯胺	74
对氯苯胺	74
2,5-二氯苯胺(大红色基 GG)	74
2.3.3 硝基苯胺类	78
邻硝基苯胺	78
间硝基苯胺	78
对硝基苯胺	78
2.3.4 硝基甲基苯胺类	81
2-氨基-4-硝基甲苯(大红色基 G)	81
4-氨基-3-硝基甲苯(红色基 GL)	81
2.3.5 <i>N</i> -取代苯胺类	86
<i>N</i> -甲基苯胺	86
<i>N,N</i> -二甲基苯胺	86
<i>N</i> -乙基苯胺	86
<i>N,N</i> -二乙基苯胺	86
<i>N</i> -乙基- <i>N</i> -苄基苯胺	86
2.3.6 苯二胺类	94
邻苯二胺	94
间苯二胺	94
对苯二胺	94
2,4-二氨基甲苯	94

2.3.7	二苯胺	98
2.3.8	乙酰苯胺	101
2.3.9	氨基乙酰苯胺类	103
	对氨基乙酰苯胺	103
	间氨基乙酰苯胺	103
2.3.10	乙酰乙酰苯胺类	104
	乙酰乙酰苯胺	104
	邻甲基乙酰乙酰苯胺	104
	邻氯乙酰乙酰苯胺	104
	2,4-二甲基乙酰乙酰苯胺	104
2.3.11	2-氰基-4-硝基苯胺	106
第四节	苯系羟基(甲氧基-乙氧基)化合物	108
2.4.1	苯酚类	108
	苯酚	108
	邻甲苯酚	108
	间甲苯酚	108
	对甲苯酚	108
2.4.2	苯二酚类	112
	邻苯二酚	112
	间苯二酚	112
	对苯二酚	112
2.4.3	硝基苯酚类	115
	邻硝基苯酚	115
	对硝基苯酚	115
2.4.4	氨基苯酚类	119
	间氨基苯酚	119
	对氨基苯酚	119
2.4.5	氨基苯醚类	121
	邻氨基苯甲醚	121
	对氨基苯甲醚	121
	对氨基苯乙醚	121
	2-氨基-4-甲基苯甲醚(克里西丁)	121
	2-氨基-5-硝基苯甲醚(红色基 B)	121

第五节 苯系磺酸化合物	128
2.5.1 苯磺酸	128
2.5.2 间硝基苯磺酸钠(防染盐 S)	129
2.5.3 氨基苯磺酸类	130
邻氨基苯磺酸	130
间氨基苯磺酸	130
对氨基苯磺酸	130
苯胺-2,5-双磺酸	130
苯胺-2,4-双磺酸	130
2.5.4 4-氨基甲苯-3-磺酸(4B-酸)	135
2.5.5 4-氨基-2-氯甲苯-5-磺酸(2B-酸)	136
2.5.6 5-氨基-2-氯甲苯-4-磺酸(CLT-酸)	137
2.5.7 对硝基甲苯邻磺酸	138
2.5.8 对硝基氯苯邻磺酸	140
2.5.9 苯磺酸甲酯	141
2.5.10 磺胺类	144
对氨基苯磺酰胺(磺胺)	144
邻甲苯磺酰胺	144
第六节 苯系羧基化合物	145
2.6.1 苯甲酸	145
2.6.2 羟基苯甲酸	148
邻羟基苯甲酸(水杨酸)	148
对羟基苯甲酸	148
3-甲基-2-羟基苯甲酸(邻甲酚酸)	148
2.6.3 苯甲醛	150
2.6.4 苯甲酰氯	153
2.6.5 邻苯二甲酸酐(苯酐)	154
2.6.6 氨基苯甲酸类	155
对氨基苯甲酸	155
邻氨基苯甲酸	155
2.6.7 对硝基苯甲酸	156
第七节 二氨基二苯化合物	157
2.7.1 联苯胺类	157

3,3'-二甲基联苯胺(联邻甲基苯胺)	158
3,3'-二甲氧基联苯胺(联大茴香胺)	158
3,3'-二氯联苯胺(联邻氯苯胺)	158
2.7.2 色酚 AS-G	159
2.7.3 对氨基偶氮苯	160
2.7.4 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(DSD 酸)	162
2.7.5 4-氨基二苯醚-2-磺酸	164
2.7.6 4,4'-二氨基二苯胺-2-磺酸(PP 酸)	166
参考文献	167
第三章 萘系有机中间体	172
第一节 2-萘磺酸	172
第二节 萘胺及萘胺磺酸	174
3.2.1 1-萘胺	174
3.2.2 1-萘胺-4-磺酸钠(1,4-酸钠)	176
3.2.3 1-萘胺-5-磺酸(劳伦酸)	179
3.2.4 克利夫酸	181
1-萘胺-6-磺酸(1,6-克利夫酸)	181
1-萘胺-7-磺酸(1,7-克利夫酸)	181
3.2.5 1-萘胺-8-磺酸(周位酸)	182
3.2.6 2-萘胺-1-磺酸(吐氏酸)	184
3.2.7 2-萘胺-4,8-二磺酸(氨基 C 酸)	187
3.2.8 <i>N</i> -苯基周位酸类	188
<i>N</i> -苯基-1-萘胺-8-磺酸(<i>N</i> -苯基周位酸)	188
<i>N</i> -对甲苯基-1-萘胺-8-磺酸(<i>N</i> -甲苯基周位酸)	188
第三节 萘酚及萘酚磺酸类	189
3.3.1 萘酚类	189
3.3.1.1 2-萘酚	189
3.3.1.2 1-萘酚	193
3.3.2 萘酚磺酸	196
3.3.2.1 1-萘酚-4-磺酸(尼文酸或 N. W-酸)	196
3.3.2.2 2-萘酚-6-磺酸钠盐(薛佛氏酸钠盐)	197
3.3.2.3 2-萘酚-6,8-二磺酸二钾盐(G-盐)	199
3.3.2.4 2-萘酚-3,6-二磺酸二钠盐(R-盐)	201

3.3.2.5	2,3-二羟基萘-6-磺酸钠	203
3.3.2.6	1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸(变色酸)	203
第四节	氨基萘酚磺酸类	205
3.4.1	2-氨基-5-萘酚-7-磺酸(J-酸)	205
3.4.2	2-氨基-8-萘酚-6-磺酸(Y-酸)	207
3.4.3	1-氨基-8-萘酚-2,4-二磺酸单钠盐(SS-酸单钠盐)	209
3.4.4	1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠盐(H-酸单钠盐)	210
3.4.5	N-苯基-J-酸	212
3.4.6	猩红酸二钠盐	213
第五节	萘系羧基化合物	215
3.5.1	羟基萘甲酸类	215
	2-羟基-3-萘甲酸(2,3-酸)	215
	1-羟基-2-萘甲酸(1,2-酸)	215
3.5.2	色酚类	218
	色酚 AS	219
	色酚 AS-D	219
	色酚 AS-OL	219
参考文献		221
第四章	蒽系有机中间体	224
第一节	蒽和蒽醌	224
4.1.1	精蒽	224
4.1.2	蒽醌	228
第二节	2-氯蒽醌	232
第三节	氨基及羟基蒽醌	233
4.3.1	1-氨基蒽醌	233
4.3.2	2-氨基蒽醌	238
4.3.3	1,4-二氨基蒽醌	239
4.3.4	2,6-二氨基蒽醌	240
4.3.5	1,4-二羟基蒽醌	242
4.3.6	1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸(溴氨酸)	243
参考文献		247
第五章	杂环系及其他类有机中间体	248
第一节	三聚氰氰	248

第二节	1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮(1,3,5-吡唑酮)	249
第三节	顺丁烯二酸酐(顺酐)	251
第四节	环己酮	252
第五节	己二酸	254
第六节	环己胺	254
第七节	氯乙酸	256
第八节	菲醌	257
第九节	咪唑	259
	参考文献	260
第六章	有害芳胺的分析	261
第一节	染料的剥离、精制与裂解	267
第二节	芳胺的分离	269
第三节	光谱法测定芳胺	269
6.3.1	氧化显色	269
6.3.2	重氮化与偶合	270
6.3.3	用其他试剂显色	270
第四节	色层法测定芳胺	271
第五节	气相色谱法测定芳胺	272
第六节	高效液相色谱法测定芳胺	274
	参考文献	274
附录一	常用标准溶液的配制与标定	276
附录二	有机中间体的纸色谱和薄层色谱数据	289

第一章 有机中间体分析方法概论

有机中间体是一类以苯、萘、蒽等为原料,经过一系列单元反应而引入氨基、羟基、卤素原子、磺酸基等基团的芳香族化合物。有机中间体产品的质量直接影响着所合成染料、医药、农药及其他最终产品的质量。

在有机中间体的工业分析中,通过对其物理常数如熔点、结晶点、密度等的测定,一定程度上可以反映出中间体产品的内在质量。对于有机中间体产品含量的分析,可以根据其分子结构的不同,相应地采取重氮化法、偶合法、中和法等化学分析方法。这些传统的化学分析方法,由于方法成熟、准确度较高,长期以来一直为人们所采用。

有机中间体产品中常含有少量异构体及其他有机杂质。采用比色法、纸上层析法和薄板层析法可以定量分析这些微量杂质。近年来,随着分析仪器的发展与完善,可以采用分析仪器对有机中间体产品的纯度及杂质进行全面分析。预期,气相色谱、液相色谱等分析方法将越来越广泛地应用于有机中间体的分析。

第一节 有机中间体产品的取样方法

有机中间体有许多是膏状物,或者是不均匀的粉末或固体,并且有许多中间体产品化学性质不稳定,在储存期间易发生变质,所以,采用合理的取样方法,使得所取样品能够充分代表整批产品或整个包装的产品质量,对于分析结果的影响很大。

取样时,通常以均匀产品为一批。液体样品可采用小型容器,如罐、桶、塑料容器,或大型容器,如槽、槽车、油罐汽车等。对于固体产品,可采用纸袋、罐、木箱、圆桶等包装。每个包装上应注明生产厂名、生产日期、批号及容器序号等。

1.1.1 取样的单元数

对于同一批产品,按表 1-1 所规定的取样单元数随机取样^[1]。

表 1-1 取样的单元数

包装数	取样数	包装数	取样数
1	1	126~216	6
2~8	2	217~343	7
9~27	3	344~512	8
28~64	4	513~729	9
65~125	5	730~1000	10

当每批样品中不同包装间质量变化较大时,有必要增加取样单元数。当总单元数超过 1001 时,取样单元数为总单元数的立方根。对于小批量产品,通常选择总包装数的 10%作为取样的单元数。

1.1.2 液体产品的取样方法^[2]

对于在常温下为液体或稍加热后能熔化为液体的中间体,可使用玻璃管插入容器中,用吸球直接吸取,也可以采用虹吸法吸取。

对于大型包装容器,可将样品视为三层,从每层的中部取样,然后等量混合。将所取样品放入带盖容器中,混合均匀,待分析。

1.1.3 固体产品的取样方法^[3]

1.1.3.1 固体细颗粒、粉末或膏状物

对于比较均匀的固体细颗粒或粉末,可采用金属管(图 1-1)取样,也可以使用取样铲(图 1-2)取样。取样器为一端尖锐的金属管,管内有

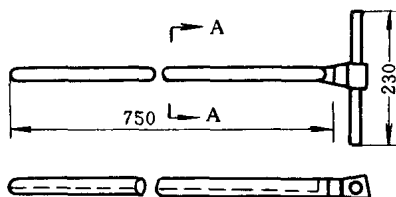


图 1-1 金属取样器

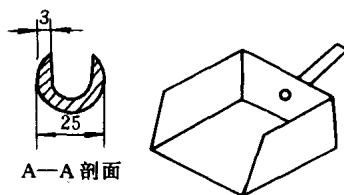


图 1-2 取样铲

一套管,另一端装有把手。在管子全长的 3/4 和圆周的 1/4 开有纵槽。在取样时先旋转内管使纵槽关闭,插入容器后,再旋开套管上的纵槽,