

国外分析化学专利文集

《国外分析化学专利文集》编译组编译

2

专利文献出版社

国外分析化学专利文集

• 2 •

《国外分析化学专利文集》编译组编译

专利文献出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北邢台印刷厂印刷

开本787/1092 1/16印张12.25字数235千字
1986年12月北京第一版1986年11月北京第一次印刷
科技书目〔136—57〕 统一书号17242 .70—2
印数1—3000 定价2.80元

目 录

2021/9/17

1. 铋的电位滴定测定法	(1)
2. 铝的萃取荧光测定法	(3)
3. 水中铅的测定方法	(4)
4. 二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐混合物的测定方法	(5)
5. 胺的定量测定法	(7)
6. 无水酒精中水的分光光度测定法	(9)
7. 锆的络合滴定测定法	(10)
8. 碳酸盐的动力学测定法	(11)
9. 水中甲醛的测定方法	(12)
10. 岩石中汞含量的测定仪器	(15)
11. 超微量碘离子的动力学测定法	(17)
12. 钼酸钡钙的分析方法	(19)
13. 钛磁铁矿中钒的矿物结构测定法	(20)
14. 钨酸钡钙的分析方法	(22)
15. 铟和镓中氧的测定装置	(24)
16. 盐酸猪毛菜碱的测定方法	(25)
17. 奴佛卡因的测定方法	(27)
18. 铅的分光光度测定法	(29)
19. 硫酸烟碱的测定方法	(30)
20. 水中氯离子的电位测定法	(31)
21. 铁氰酸根离子的测定方法	(32)
22. 锌的测定方法	(34)
23. 顺磁态铈的测定方法	(38)
24. 奎宁测定方法	(41)
25. 含硫、氟化合物中主成分和杂质的测定方法	(43)
26. 铜的萃取浓缩方法	(45)
27. 脂肪酸碱金属盐的测定方法	(46)
28. 抗坏血酸或脱氢抗坏血酸的测定方法	(48)
29. 碱金属砷酸盐的测定方法	(56)
30. 多相合金的分析方法	(57)
31. 电影感光材料中银的测定方法	(59)
32. 钢中铬的测定方法	(61)
33. 原子吸收分析法	(63)
34. 血液中多缩葡萄糖浓度的测定方法	(68)
35. 氨的测定方法	(70)

36. 阴离子表面活性物质的光度测定试剂	(72)
37. 血浆和血清中尿酸盐的测定方法	(74)
38. 锐钛矿中金红石的测定方法	(81)
39. 氯离子的伏安测定法	(82)
40. 氯化钛中氮的测定	(84)
41. 炉渣和熔剂中氢含量的测定装置	(85)
42. ZnO为主成分的试样中硼的等离子体发射光谱分析法	(87)
43. ZnO为主成分的试样中 Cr_2O_3 的X射线荧光测定法	(89)
44. ZnO为主成分的试样中 Sb_2O_3 的X射线荧光测定法	(92)
45. ZnO为主成分的试样中 MnO_2 的X射线荧光测定法	(94)
46. ZnO为主成分的试样中钴的X射线荧光测定法	(97)
47. ZnO为主成分的试样中铝的等离子体发射光谱分析法	(102)
48. ZnO为主成分的试样中NiO的X射线荧光测定法	(105)
49. 轧制铁鳞、铁粉中碳化硅的分析方法	(108)
50. 玻璃熔珠X射线荧光分析法	(110)
51. 无焰原子吸收法测定微量铈	(116)
52. 无焰原子吸收法测定微量硒	(118)
53. 钢中氧的测定方法	(121)
54. 液体金属中氧计量器	(124)
55. 熔融金属中气体测定方法	(125)
56. 铜水中氧含量的测定方法	(128)
57. 磷酸的分析方法	(132)
58. 氢气分析用钢样的取样方法	(134)
59. 磷的连续测定装置	(136)
60. 焊锡中铜的分析方法	(139)
61. 杂质的分析方法	(142)
62. 氧化锌元件中氧化铝含量的测定方法	(144)
63. 大气环境中含氯有机溶剂的分析方法	(145)
64. 大气环境中二甲基甲酰胺的分析方法	(148)
65. Mo的定量分析方法	(149)
66. 铝基金属熔液中氢含量的测定方法和装置	(154)
67. 铜水中氧含量测定装置	(157)
68. 熔融金属中氢的测定装置	(159)
69. 化学物质的微量分析方法	(162)
70. 液体分析仪器	(166)
71. 熔渣中重金属氧化物含量的检测方法和装置	(170)
72. 直接连续分析痕量砷的方法和仪器	(172)
73. 测定废水中铜含量的分析仪器	(175)
74. 体液样品中钙的测定方法	(178)

75. 测定液体样品中无机磷酸盐所用的水溶试剂和方法.....	(181)
76. 电解液中钨的滴定方法.....	(184)
77. 空气中醛类的测定方法.....	(186)

1. 铋的电位滴定测定法

发明者 В. Д. Чигиринцев 等

本发明系分析化学方面的，可用于合金和电解质中铋的电位滴定测定。

已知的电位滴定测定铋的方法，是在 pH 1.3~2.7 和邻菲绕啉同抗坏血酸（作稳定剂）存在下，用碘化钾溶液滴定待测溶液，铋与邻菲绕啉和碘生成难溶化合物。

方法的缺点是选择性不高，费事。

与本发明最接近的技术解决办法是利用沉淀法的电位滴定测定铋的方法，滴定时在硫化物—银指示电极存在下，用硫代乙酰胺作滴定剂。

此法的缺点是需要严格控制溶液 pH（用百里酚酞作指示剂），同时，需要很长时间制备溶液，因而分析复杂。

该法对锡是很灵敏的，因此，为了分析含有大量锡的镀锡电解质以及含锡合金，就需要费力地长时间操作使氧化锡转变为偏锡酸，通过过滤把偏锡酸沉淀与待测溶液分离。这样一来，测定铋（特别是低含量铋）就会大大增加分析时间，降低测定精度。

本发明目的一提高测定铋的选择性，缩短分析时间。

采用下述方法可以达到上述目的。即在用沉淀法电位滴定铋时，于待测溶液中加入氟化钠掩蔽锡，在银指示电极存在下用十二烷基二硫代磷酸钾溶液滴定。

在酸性介质中，于室温下进行滴定。

在组成为：

硫酸锡

(ТУ МХИ 2928—61) 40~60

硫酸

(ГОСТ 4204—66) 100~110

硝酸铋（平均）

(ГОСТ 4110—62) 0.5~0.8

乳化剂 ОП-10

(ГОСТ 8433—57) 2~5

木胶

(ГОСТ 3252—46) 0.5

氯化钠

(ГОСТ 4233—06) 0.3~0.5

的镀锡电解质中硝酸铋含量测定步骤如下：

将10毫升电解质放入150~200毫升烧杯中，加入90毫升氟化钠溶液（12~14克 NaF/升），在不断搅拌下，用银丝作指示电极，用十二烷基二硫代磷酸钾水溶液进行电位滴定。每次加入0.1毫升十二烷基二硫代磷酸钾，直至达到电位突跃。

试样中硝酸铋含量按下式计算：

$$Q = \frac{C_{\text{ДТФ}} \times V \times 131.67}{10} \quad (\text{克/升})$$

式中 C—十二烷基二硫代磷酸钾溶液浓度，

V—滴定消耗的试剂体积（131.67—硝酸铋的当量重量）。

测定时间 5~7 分钟。测定精度 +1.02%。

以往方法的分析时间一次测定约为 35~40 分钟，分析精度 +1.5~2%。

表中列出了用本发明方法测定电解质的结果。

试样体积 ml	测得铋量 mg	加入铋量 mg	铋 含 量		测 定 误 差	
			在试样中 mg	在电解质中 g/l	绝对误差 mg	相对误差 %
5	1.27	—	1.27	0.254	±0.000	0.00
10	2.59	—	2.59	0.259	±0.005	+1.97'
10	2.52	—	2.52	0.252	-0.002	-0.79
10	2.56	—	2.56	0.256	+0.002	+0.79
10	2.53	—	2.53	0.253	-0.001	-0.39
10	2.53	—	2.53	0.253	-0.001	-0.39
10	2.53	—	2.53	0.253	-0.001	-0.39
10	2.55	—	2.55	0.255	+0.001	+0.39
10	2.53	—	2.53	0.253	-0.001	-0.39
10	2.51	—	2.51	0.251	-0.003	-1.18
10	2.50	—	2.50	0.250	-0.004	-1.57
10	4.86	2.27	2.59	0.259	+0.005	+1.97
10	4.86	2.27	2.59	0.259	+0.005	+1.97
10	4.76	2.27	2.49	0.259	-0.005	-1.97
10	4.84	2.27	2.57	0.257	+0.003	+1.18

平均值：0.254g/l 1.02%

因此，应用本发明的方法电位滴定测定铋含量可以大大缩短分析时间，因为所用待测溶液无需再加处理。同时也不必确定溶液的pH，因为分析是在待测溶液本身的介质中进行。

此外，因为只有锡离子干扰铋的测定，而锡通过加入氟化钠又很容易被掩蔽，所以可大大提高分析选择性。

权利要求

与用沉淀法电位滴定测定铋含量的方法不同之处在于：为了提高分析选择性，减少分析时间，在待测溶液中加入氟化钠溶液，用银指示电极，以十二烷基二硫代磷酸钾溶液滴定。

观 伟译

2. 铝的萃取荧光测定法

发明者 Е. С. Данилви

本发明系无机材料的荧光分析法方面的，特别是关于萃取荧光测定法的，可用于测定矿石、金属及其合金、纯盐和矿物酸中微量铝。

已知有许多应用有机试剂光度和荧光测定铝的方法。

利用 2-羟基-3-磺基-5-硝基苯-偶氮-2-萘酚(硝基试镁灵)光度测定铝的方法也是大家所熟悉的。

现有的方法不能测定微量铝，因为它的灵敏度和选择性不能满足要求。

就技术实质和得到的结果而言，与本发明最接近的方法是：应用水杨醛-邻-氨基酚(САОФ)作有机物质萃取荧光测定溶液中铝的方法。

按照这种方法，在 pH 5.8~6.0 的水溶液(内含 0.05~0.5 微克 Al/5 毫升)中加入 0.3 毫升 0.1% САОФ 溶液，15 分钟后，用异戊醇萃取生成的有色络合物，随后在室温下测量萃取液的荧光强度。该方法可以在铁、铜、碘存在下测定铝。已知方法的缺点，是在铍、镉、锌、硒、钴、钍、铈、磷、锡这样一些元素存在下，测定铝的选择性差。

本发明的目的是提高萃取荧光测定铝的选择性。

采用下述方法可以达到上述目的。即在 pH 2.7~4.0 下，用 2-羟基-3-磺基-5-硝基苯-偶氮-2-萘酚作有机试剂萃取荧光测定铝。最适宜的 pH 值为 3.00~3.25。萃取液在测量荧光之前，最好冷却到 -150~-196℃。

在一定的 pH 下，铝与 2-羟基-3-磺基-5-硝基苯-偶氮-2-萘酚发生荧光反应，以及测定时的温度状态，

保证了测定铝的高灵敏度和高选择性，是该方法的特点。

方法的实质如下：

在 pH 2.7~4.0 的水溶液(含 0.004~0.06 微克 Al/毫升)中加入 0.1 毫升 0.1% 硝基试镁灵水溶液，在 60~65℃ 水浴中将溶液加热大约 15 分钟，用 5 毫升正丁醇萃取铝与硝基试镁灵形成的络合物。萃取液在测量荧光强度之前冷却到温度不高于 -150℃。荧光反应的最适 pH 为 3.00~3.25，而萃取液系冷却到 -150~-196℃。

铝与硝基试镁灵络合物的荧光光谱在波长 500~600 nm 范围内是一无结构谱带，其极大在 560 nm 处。作为萃取剂，推荐使用正丁醇，而戊醇和己醇也可以用。

高铈酸铵中铝的测定。

称取高铈酸铵 0.5 克置于石英杯中，加水约 15 毫升，加热溶解，然后加入 5 毫升醋酸盐缓冲溶液(pH 3.0)，将溶液转移入 25 毫升容量瓶中。加入 0.1 毫升 0.1% 硝基试镁灵水溶液，用水稀释至刻度，在 60~65℃ 下加热 15 分钟，然后将溶液冷却至室温，定量转移到 50 毫升分液漏斗中，加入 5 毫升正丁醇，剧烈振荡 1 分钟。将含有铝与硝基试镁灵络合物的有机层移入干试管中。然后取出 0.6 毫升萃取液放于坩埚中，在液氮中冷至 -196℃，用 $\lambda = 36$ nm 紫外光照射，在 560~565 nm 处测量荧光强度。

铝含量由校准曲线求得。铝浓度在 0.05~1 微克/25 毫升范围内，校准曲线是直线。

本法可以测定的铝浓度范围为 0.05~1 微克/25 毫升。与已知方法相比，本法的特点是选择性较高。在 25 毫升体积中测

定1微克铝时, 20毫克 ReO_4^- , 1000微克 I^- ; 500微克钼; 300微克铟; 200微克银、锌、稀土、锡和钇; 150微克铍、铅; 100微克钨、钍、锰(II)、钼、镉、铈、铪; 5微克铁、铜、镓无干扰。掩蔽物质存在时可以提高反应选择性, 它们的允许量为4毫克硫代硫酸钠、3毫克酒石酸、5毫克盐酸羟胺及硫酸胍。在3毫克酒石酸存在下测定1微克铝、500微克铈、RE、钇, 200微克锡和镉无干扰。

与已知方法相比, 本法的优点是在铍、铟、磷、硒和锌存在下萃取荧光测定铝。

权利要求

1. 应用有机试剂萃取荧光测定铝的方法特点是: 为了提高分析选择性, 应用2-羟基-3-磺基-5-硝基苯-偶氮-2-萘酚(硝基试镁灵)作有机试剂, 而测定系在pH 2.7~4.0下进行。

2. 权利要求1的方法特点是: 测定系在pH 3.00~3.25下进行。

3. 权利要求2的方法特点是: 萃取液在测量荧光之前冷却到-150~-196℃。

观 伟译

G01N 27/02

SU 874633

3. 水中铅的测定方法

发明者 П. Ф. СВИСТОВ等

发明属于分析化学, 属于测定铅的化学分析方法。

已知测定铅的方法是, 在分析溶液中加入硫化钠及玫瑰酸钠在酸性介质中的混合液。反应形成物的数量用光热法测定。

该方法的缺点是灵敏度不高及重现性不佳。

就技术实质及所得结果而言, 最接近推荐法的是下列测定铅的方法, 即在分析溶液中加入硫化钠及玫瑰酸钠在酸介质中的混合液, 萃取单基取代的双脘硫络合铅, 然后用光热测量法记录。

然而, 已知的方法准确度不高, 分析灵敏度低, 选择性不很高。

低含量铅的分析准确度超过20%。灵敏度近10微克/升。

发明的目的是提高分析灵敏度及准确度。

为达到所提的目的, 可采用在分析溶

液中加入硫化钠及玫瑰酸钠在酸介质中的混合液及随后用光热测量法分析水中铅的方法。冻结样品与试剂的混合液滴并用电测量法记录冻结液珠的充电时间, 而用光热方法测量其凝结时间。

此外, 铅的量根据测量值间的关系计算。

为了研究, 采用混有硫化钠及玫瑰酸钠的酸介质混合液的分析溶液液滴。将液滴置于冷室内, 预先冷却到接近零度的温度。然后将冷室中的液滴利用注射器挂在铂丝上, 给它充电 $10^{13} \sim 10^{14}$ 库伦。利用把挂有液珠的丝棒与仪器座架连结的办法使液珠接地和使它放电。

经过通入冷却室内的传送器把记录相转变及液滴充电过程的自记器与记录室内空气温度变化的自动记录器接通。同时根据光的光热散射确定液滴的结冻时间, 而光热散射可利用辐射在一定间隔瞄准光电记录仪($\Phi\Theta Y-22$)进行测量。根据二个

测定值(电测量及光热测量)的关系及预先给定的含量绘制工作曲线,根据该曲线测定样品中的铅含量。

例。取0.02毫升分析溶液与等体积的混合试剂溶液混合,而混合试剂是由等体积的0.05%硫化钠及0.1%玫棕酸钠在酸介质中的溶液(pH~3)组成的。

试剂混合物及分析溶液的液滴以近0.5毫米的直径在室温下挂在白金丝的一端上,与静电计及位于静电计一侧的充电电容器相联结。将带有液滴的丝置于容积为500cm³的冷室内,其内设有4个窗口。其中二个窗口用于照射液珠,并利用ΦЭY测量吸收及散射值。在光电倍增器的前面装置一个最大通过谱带λ=380nm的滤光器。在第三个窗口内安上温差电偶,通过第四个窗口用显微镜测量液滴的尺寸。通过冷却。冷室的温度可达-15℃。由于铅离子与硫化钠及玫棕酸钠的相互作用,致冷时液滴的结冻时间根据铅的含量而变动。用光电法测定结冻时间(t₁),用电测方法测定液珠充电的时间t₂)。工作

曲线用 $\frac{t_2}{t_1} - \lg C$ 坐标绘制,其中C为溶液中铅的含量,微克/升。

工作温度的范围为从+20到-26℃,含量测量的范围为由100到1000毫克/升。单次测量时间近15分钟。

权利要求

1.在分析溶液中加入硫化钠及玫棕酸钠在酸介质中的混合液,然后用光热方法测定水中铅的方法的特点是:为了提高分析的灵敏度及准确度,将试剂及样品的混合物液滴冻结并用电测量方法记录液珠的充电的时间,用光热方法测量其结冻的时间。

2.方法的另一特点是铅的含量根据测量值间的关系计算。

高树桢译

马翔校

张彦华校

G01N 31/16

SU 892297

4. 二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐混合物的测定方法

发明者 Г.Ф.Цвиндина等

本发明属于分析化学,亦即定量测定共存混合物中的二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸的碱金属盐的方法。

已知定量测定二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐方法是:基于二硫代氨基甲酸盐离子在碱性缓冲溶液中,在紫外区的吸收作用。

该法的缺点是测定选择性低。

按技术特性和达到结果来看,最接近本发明的是:将分析试样溶于水,随后用盐酸水溶液电位滴定制备的水溶液的定量测定混合物中二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐的方法。

该法的不足之处是准确度低(测定误差是10~20%)和灵敏度低(最小测定浓度是 5×10^{-3} 克分子/升)。

本发明目的是提高测定的灵敏度和准确度。

标准高氯酸当量浓度的标定是在同样条件下滴定准确称取的碳酸氢钠来确定。

由于可以分别测定混合组分各个浓度，与原法相比提高了准确度和灵敏度，使推荐方法能在合成的二硫代氨基甲酸时

和分析以二硫代氨基甲酸盐和它们的分解产物（浮选剂、杀虫剂、杀菌剂等）为基的物质时，微分测定混合物中的二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐。

原有法和推荐法测定混合物中二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐的数据的对比，列于表1。

表 1

方 法	指 标			
	相对偏差, %	灵敏度, 克分子/升	分析时间, 分	混合组分单个测定
原 有 法	10~20	5×10^{-3}	15~20	不 能
推 荐 法	1~3	5×10^{-5}	10~15	能

表2列出了一些混合物中的二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐微分测定的结果。

为达到提出的定量测定共存混合物中的二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐目的，将分析试样溶解在溶剂中，随后用无机酸溶液电位滴定制得溶液，采用的溶剂是乙酸酐，应用的无机酸溶液是高氯酸的乙酸溶液。

分析时间需10~15分钟，或相对误差 $\pm \delta = 1 \sim 3\%$ ，灵敏度为 5×10^{-5} 克分子/升。

实例。测定二硫代氨基甲酸胺和二硫

代氨基甲酸碱金属盐的混合物。

在滴定烧杯中，用20/30毫升乙酸酐溶解分析试样混合物（或者分取二硫代氨基甲酸盐溶液于乙酸中），混合物中二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐（钾、钠或铵）含量之比从1:1到1:5（组分总浓度是0.05~0.2克分子/升），然后在不断搅拌下，用相当量浓度高氯酸的乙酸溶液滴定。每加入一份高氯酸后即测定一次溶液的电极电位（ЭДС），建立电极电位（毫伏）—高氯酸溶液（毫升）关系图，在图上找出等当点，并计算单个盐的浓度。

表 2

混合物成分	总浓度克分子/升	组分之比	试验次数	相对偏差
吡啶二硫代氨基甲酸钠 二硫代氨基甲酸吡啶盐	0.05 ÷ 0.2	1 : 2	5	1.47
吡啶二硫代氨基甲酸钠 吡啶二硫代氨基甲酸吡啶盐	0.05 ÷ 0.2	2 : 1	5	1.26
吗啉二硫代氨基甲酸钠 吗啉二硫代氨基甲酸吗啉盐	0.05 ÷ 0.2	1 : 1	5	2.05
环己烷二硫代氨基甲酸钠 环己烷二硫代甲酸环己胺	0.05 ÷ 0.2	1 : 1	4	2.71
二乙基二硫代氨基甲酸钠 二乙基二硫代氨基甲酸二乙基胺	0.05 ÷ 0.2	1 : 1	4	1.79

权利要求

定量测定共存混合物中的二硫代氨基甲酸胺和二硫代氨基甲酸碱金属盐的方法,系将分析试样溶解在溶剂中,继之用无

机酸电位滴定制得溶液。方法的特点是测定的准确度和灵敏度提高了,应用的溶剂是乙酸酐,应用的无机酸是高氯酸的乙酸溶液。

喻银谷译 马翔校

G01N 31/16

SU 892298

5. 胺的定量测定法

发明者 Г. Ф. Бсѣих

本发明属于分析化学领域,即属于胺的定量测定方法。

已知胺的定量测定方法是用亚硝酸钠溶液滴定分析试样,先在金莲橙OO的存在下滴定,接着在甲基橙(金莲橙D)存在下继续滴定,最后在酚的亚甲青溶液存在下滴定。

该方法的缺点是测定时间长(1小时),准确度低。

就技术实质和要获得的结果而言,最接近本发明的胺的定量测定方法是在氯化锂存在下,用甲酰替二甲胺和醋酸混合物处理分析试样,随后用溶在二噁烷中的高氯酸溶液对试样溶液进行电位滴定。

此方法的缺点是操作复杂—甲酰替二甲胺需要不断净化,它在分析过程中生成的沉淀影响分析结果。此外并不是所有的胺都溶解于甲酰替二甲胺中。

本发明的目的是简化测定手续。

为达到上述目的采用如下胺的定量测定方法,即先用溶剂混合物处理分析试样,随后用溶在溶剂中的高氯酸溶液对试样溶液进行电位滴定。在处理分析试样和电位滴定阶段,采用丙醇,或者异丙醇,或者丙酮,或者乙腈与庚烷,或者苯,或者甲苯,或者二甲苯和水的混合物,它们的体积比分别是 $0.9 \sim 0.5 : 0.07 \sim 0.36 : 0.03 \sim 0.14$ 。并且在此二阶段中,采用相同的溶剂混合物,其成分的定量比亦相同。

在该有机溶剂混合物中的水,用作滴定过程中生成的沉淀的溶剂。

当在溶剂混合物中有水存在时,等当点有较明显的电极电位突跃,因此在自动电位滴定时,它对改善方法的准确度具有重要的意义。

分析操作很简单,一次分析仅需要4~6分钟。

三元混合物的工作溶液于开始滴定之前直接配制,先称取不超过 1×10^{-4} 克/摩尔的分析物质,置于烧杯中。三元混合物的总体积是30毫升。先加较好溶解分析物的那个溶剂组分,然后再加其他两个组分。

最后,用溶于相应混合物中的高氯酸溶液进行电位滴定。

实例1.称取0.00731克(1×10^{-4} 克/摩尔)叔丁胺溶解在20毫升丙醇中,然后再加入9毫升庚烷和1毫升水,这三部分的体积比是 $0.67 : 0.30 : 0.03$ 。最后用溶在同样体积比的丙醇、庚烷和水混合物中的0.1N高氯酸溶液进行滴定。

所测得主要物质(叔丁胺)的含量为99.7%。

实例2.称取0.0130克(1×10^{-4} 克/摩尔)脂族胺,溶解在10毫升苯中,然后加入15毫升异丙醇和4毫升水,这三部分的体积比分别是 $0.50 : 0.36 : 0.14$ 。最后用溶在同样体积比的异丙醇、苯和水混合

物中的0.1N高氯酸溶液进行电位滴定。

所测得的主要物质（脂肪胺）的含量为42%。

实例3. 称取0.01克（ 1×10^{-4} 克/摩尔）对-苯二胺，溶解在3毫升水中，然后加入18毫升异丙醇和9毫升甲苯，这三部分的体积比是0.60:0.30:0.10。最后用溶在同样体积比的异丙醇、甲苯和水混合物中的0.1N高氯酸溶液进行滴定。

所测得主要物质（对-苯二胺）的含量为93.2%。

实例4. 称取0.003克（ 1×10^{-4} 克/摩尔）仲丁胺，溶解在10毫升丙酮中，然后加入9毫升庚烷和1毫升水，这三部分的体积比分别是0.67:0.30:0.03。最后用溶在同样体积比的丙酮、庚烷和水混合物中的0.1N高氯酸溶液进行电位滴定。

所测得主要物质（仲丁胺）的含量为99.7%。

实例5. 称取0.003克（ 1×10^{-4} 克/摩尔）环己胺，溶解在6毫升乙腈中，然后加入2毫升二甲苯和1毫升水，这三

部分的体积比分别是0.90:0.07:0.03。

最后用溶在乙腈（甲苯）、二甲苯和水混合物（其体积比同上）中的0.1N高氯酸溶液进行电位滴定。

所测得主要物质（环己胺）的含量为99.8%。

在0.67:0.30:0.03异丙醇、庚烷和水混合物的介质中，用溶在异丙醇、庚烷和水混合物（其比同上）中的0.1N高氯酸溶液滴定测得的结果列于表1内。

在0.67:0.30:0.03丙酮、庚烷和水混合物的介质中，用溶在此溶剂混合物（其比同上）中的0.1N高氯酸溶液滴定的实例结果列于表2内。

本方法实际上是通用的。它可以广泛用于科学研究的分析实验室中，也可以用于工业企业的工厂和车间的分析实验室中。

胺的定量测定方法的应用，可以获得相当大的经济效益，因为有可能大大缩短胺的测定时间，降低有机溶剂的消耗量。

表 1

研究（分析）物质	主要物质的含量，%	
叔丁胺（分析纯）	99.7	0.5
1,4-二氨基丁烷（分析纯）	99.0	0.5
脂族胺	97.3	0.5
对-苯二胺	97.3	0.5
苯胺（工业纯）	80.0	0.5

表 2

研究（分析）物质	主要物质的含量，%	
仲丁胺	99.6	0.5
环己胺	99.4	0.5
脂族胺（工业纯）	42.0	0.5
对-苯二胺	97.3	0.5
苯胺（分析纯）	96.3	0.5

权利要求

胺的定量测定方法是用溶剂混合物处理分析试样,随后用溶在溶剂混合物中的高氯酸溶液对试样溶液进行电位滴定。其特点是,为了简化测定手续,在处理分析试样和电位滴定阶段采用丙醇,或异丙醇,

G01N 21/27

或丙酮,或乙腈与庚烷,或苯,或甲苯,或二甲苯和水的混合物,它们的体积比分别为 $0.9\sim 0.5:0.07\sim 0.36:0.03\sim 0.14$,并且在这两个阶段中,要采用同样的溶剂混合物,其组成的定量比亦要相同。

张彦华译 潘裕绶校

SU 893851

6. 无水酒精中水的分光光度测定法

发明者 Л. В. Левшин

本发明属于分析化学领域,主要属于分光光度法,可以用来定量测定无水酒精中的痕量水。

已知定量测定痕量水的方法是将活性物质加入溶液中,根据化学反应进行时溶液颜色的变化或者沉淀的出现来判断待研究溶液中水的存在。

但是上述方法不能定量测定各种介质中的水含量,因为这些方法是基于直接测量在水波长(相应于水分子吸收)的吸光度,或者在载体上含有金属离子的指示剂的吸光度。

这些方法虽然有可能测定水含量到 $n \times 10^{-1} \sim n \times 10^{-4} \%$,然而需要复杂的设备,冗长的时间和繁重的劳动。

就技术实质和要获得的结果而言,最接近推荐方法的无水酒精中水的分光光度测定法,是将试剂氯化钴加入试样中,随后在波长520nm处测量吸光度。

然而该已知方法仅能测定高含量的水(1~100%)。由于此方法灵敏度低,所以不能用它来测定微量水。

本发明的目的是提高分析的灵敏度。

按照如下无水酒精中水的分光光度测定方法可以达到上述目的,即预先加入试剂若丹明6 Ж(英文6 G),然后将无水酒精冷冻。

采用若丹明6 Ж作试剂是基于其溶解

度与无水酒精中水含量的依从关系。在测定小含量的水(0.003%以下)时,在加入试剂之后将无水酒精冷冻,这样可以在若丹明6 Ж的长波吸收带的顶点[波长 $\lambda_1 = 535\text{nm}$ 和 $\lambda_2 = 500\text{nm}$ 处检测光密度的变化。根据这些光密度比值与水浓度的依从关系标准曲线可以测定待测酒精中的水含量。当测定小含量的水,尤其形成氢键的化合物中的水时,必须预先使比色皿(吸收池)保持恒温。

实例1.称取若丹明6 Ж(9毫克),溶解在1毫升待分析的酒精中,用2毫米的比色皿于长波吸收带最大吸收波长处测量光密度。按照测得的光密度值(1.38),在标准曲线上查出酒精中的水含量(0.15%)。

实例2.称取若丹明6 Ж(4.5毫克),溶解在1毫升待分析酒精中。此时若丹明6 Ж完全溶解,其浓度为 10^{-2}M 。然后将待分析溶液的试样于温度 -115°C 冷冻在5毫米的比色皿(吸收池)中,并于长波吸收带的顶点波长处测定光密度比值,其值等于2.69,在标准曲线上相当于0.02%的水含量。

与已知方法相比较,推荐方法更简单,更快速,同时不需要大量的染料和待分析酒精,并且可以使水含量的测定极限从1%降低到0.01~0.003%。

1. 无水酒精中的分光光度测定方法包括预先加入试剂其特点是, 为了提高分析的灵敏度, 采用若丹明6B作试

剂。

2. 根据要求1, 在加入试剂之后, 将无水酒精试样冷冻。

张彦华译 潘裕纆校

G01N 31/16

SU 893873

7. 锆的络合滴定测定法

发明者 Б. И. Леваков等

本发明系属于分析化学方面的, 亦即锆的测定方法, 并可照射材料化学精制工艺过程中作检验之用。

已知的络合滴定测定锆, 系借助于在pH1.3~1.5和指示埃格隆蓝存在下用乙二胺四乙酸(EDTA)溶液进行滴定。

但上述方法的准确度较低且选择性欠佳, 铁、铈、锡、钛、钽干扰测定。

按技术实质和获得结果来说, 最接近推荐方法的是在二甲酚橙指示剂存在下, 用EDTA溶液络合滴定法测定锆。

但以上方法由于选择性不高而使测定的准确度较差。铁(II)、铈(IV)因与EDTA形成十分稳固的络合物, 故也干扰测定。此外当铈(IV)、铁(III)存在时, 该法也不适用于微量锆的测定, 实际上铈是一定存在于分析的放射性溶液中的。

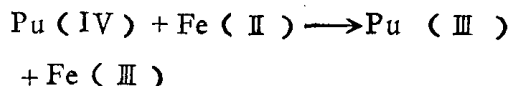
本发明的目的在于提高分析的准确度。

为达到此目的, 本发明提出的在二甲酚橙存在下络合滴定法测定锆, 系在分析溶液中, 预先加入抗坏血酸和铁(III), 并以二乙烯三胺基五乙酸(DTPA)作络合滴定剂。

以DTPA作滴定剂则可以在0.4~0.5摩尔/升酸性溶液中进行分析, 也即是说, 它与熟知的EDTA测定锆的方法相比

较, 具有高的选择性和灵敏度。

将抗坏血酸加入到分析溶液中, 使Pu(IV)还原到Pu(III)和使Fe(III)还原到Fe(II)状态。此时所生成的Pu(III)和Fe(II)不再妨碍在酸性介质中测定锆。同时, 所形成的铁(II)有催化抗坏血酸还原铈(IV)的反应。



使铈处于稳定的三价状态。因此, 若在分析的试液中不存在铁(III)离子或者不清楚铁(III)的含量时, 则建议加入铁(III)以使铈稳定在铈(III)的状态。

实例1. 将0.1摩尔/升抗坏血酸、三滴0.5%二甲酚橙, 加入到含有100μg锆(IV)和100μg铈(IV)被分析的酸性溶液(0.4摩尔/升)中, 待紫红色溶液出现后, 用0.001M DTPA溶液滴定锆(IV)至溶液转变呈黄色为止。在不加入铁(III)的情况下测定锆, 其偏差为5~7%。

实例2. 将0.1摩尔/升抗坏血酸溶液、0.001摩尔/升铁(III)、三滴0.5%二甲酚橙溶液, 加入到同上例(1)成份的待分析的酸性溶液中, 待溶液显现出紫一红色后, 用0.001M DTPA溶液滴定锆(IV)至溶液转变呈黄色为止。在此种情况下测定锆, 其偏差仅为1%。

因此, 所拟订的方法使测定锆准确度提高(达到1%)。由此, 也改善了照射

材料的萃取精制过程中的工艺技术指标。

权利要求

在二甲酚橙存在下,借助于络合滴定方法测定锆,其特点是在分析试液中预先加入抗坏血酸和铁(Ⅲ),并采用二乙烯

三胺基五乙酸作络合滴定剂,使分析的准确度大有提高。

盛筱仁译 喻银谷校

G01N 31/10

SU 895925

8. 碳酸盐的动力学测定法

发明者 Р. П. Пантандер等

本发明属于分析化学,也即测定碳酸盐的方法,并能测定用于培养闪烁的、光学的和声学器件中单晶体的碱金属卤化物和碱土金属中的碳酸盐杂质。

已知测定碳酸盐的动力方法,是在分析试样溶液中加入硝酸铬和络合剂(Ⅲ)有机试剂,随后,在弱酸介质中,测定三价铬络合物的形成速度。

但是,已知方法灵敏度低(100毫克/毫升)。

在技术特性和达到的结果来看,最接近于本发明的是用动力法测定水溶性碱金属卤化物和碱土金属中的碳酸盐,即在分析试样中加入氯化铬和有机试剂二甲酚橙,随后在弱酸介质中测定三价铬络合物形成速度。

但是上法灵敏度也不高(1微克/升),选择性低,100微克柠檬酸盐、草酸盐、酒石酸盐,100微克硫酸盐,200微克亚硫酸盐均干扰测定。

本发明的目的是提高测定方法的灵敏度和选择性。

为了实现动力法测定水溶性碱金属卤化物和碱土金属中的碳酸盐,可于分析试样中加入氯化铬和有机试剂,随后在弱酸介质中测定三价铬络合物形成速度,采用的有机试剂是铬天菁C。

本推荐方法是根据在pH5.10~5.15,碳酸盐存在下,测定铬Ⅲ同铬菁C生成络

合物的反应速度。当测定碳酸盐时,将试样溶于水中,然后于溶液中加入氯化铬、铬天菁C溶液和缓冲溶液,置溶液于 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 处恒温加热25~30分钟,然后混匀,从铬与铬天菁C形成的络合物光密度的变化测量反应速度,并且溶液颜色变化速度正比于碳酸盐浓度。碳酸盐的量可以从10毫升溶液中加入有5~100微克碳酸盐绘制的校正曲线上求得。

例1 测定氯化钾中的碳酸盐

溶解1克盐于5毫升水中,并移入混合容器中的一个支管中,另一支管中放入1毫升 $5 \times 10^{-2}\text{M}$ 氯化铬溶液,第三支管中放入2毫升 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 铬天菁C溶液和1毫升0.2M醋酸盐缓冲溶液,以保证混合容器中混合溶液的pH是5.10~5.15,同时进行用同样量的盐,但不含碳酸盐的参比试样操作,将混合容器放在 $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温器上,保持25~30分钟,然后混合溶液,并开动秒表,将溶液注入0.5厘米厚度的比色皿中,于CФ-5型分光光度计上595nm处测读光密度10分钟,从混合后第二分钟开始测读。由分析溶液和校正试样溶液所测得的数据计算由光密度一时间为座标绘制的斜线的斜率,从标准曲线的斜率差测得碳酸盐的含量。

例2 溴化钾中碳酸盐的测定

称2.5克盐溶于5毫升水中,并移入混合器的一个支管中,在另一支管中放1

毫升 5×10^{-4} M 氯化 溶液, 第三支管中放入 2 毫升 2×10^{-4} M 铬天菁 C 和 1 毫升缓冲溶液, 以下按例 分析操作进行。

这样, 上述测定 酸盐的动力法与原先方法相比, 灵敏度提高 5 到 0.5 毫克/毫升, 同时增加了分析的 选择性: 4000 微克硫酸盐, 1000 微克的亚硫酸盐, 500 微克的柠檬酸盐、草酸盐, 20 微克的酒石酸盐均不干扰测定。

权利要求

动力法测定水溶性碱金属卤化物和碱金属中的碳酸盐, 系在分析试样溶液中加入氯化铬和有机试剂, 随后测定在弱酸介质中三价铬生成的络合物的速度, 该法的特点是提高了分析灵敏度和选择性; 方法中采用的有机试剂是铬天菁 C。

喻银谷译 马 翔校

G01N 31/00

SU 900180

9. 水中甲醛的测定方法

发明者 В. И. Ригин 等

本发明属于分析化学领域, 主要属于环境保护项目中的医学化学控制部分。

已知水中甲醛的测定方法, 是用盐酸肼处理分析试样, 随后用光度法测定所获得的有色化合物。

方法的缺点是灵敏度低 (10 微升/升以上), 无选择性。

就技术实质而言, 最接近本发明的是用变色酸处理分析试样 随后用光度法测定所获得的有色化合物 为水中甲醛的测定方法。

该方法的缺点是准确度和灵敏度 (10 微升/升) 都不高。

上述已知方法不能测定, 尤其不能测定低于极限容许浓度 (50 微克/升) 的甲醛。

本发明的目的是提高准确度和灵敏度。

为达到上述目的, 按照水中甲醛的测定方法, 首先向分析试样中加入磷酸盐缓冲溶液, 然后使制备的试样混合物通过装满泡沫石英小球的柱 在石英小球上固定有醛- O_2 -氧还原酶 (醛氧化酶)。与此同时, 氧气亦通过此柱。随后用溶在二噁烷中的二- (3, 4, 6-三氯苯)-

草酸酯、9,10-二苯蒽和三甲胺混合物处理, 从柱中流出的溶液, 并在此时测量所得到溶液的化学荧光。

实例 在分析天平上称取 1.0000 克化学纯的甲醛, 置于 1000 毫升的容量瓶中, 用去离子水 (离子交换水) 溶解, 将甲醛含量为 1.0 克/升的制备溶液用作原始溶液来制备甲醛含量较低的溶液, 该溶液是用离子水成倍稀释原始溶液获得的。

向 10 毫升已知甲醛溶液含量的水试样中加入 1 毫升 pH 为 8 的磷酸盐缓冲溶液, 这种缓冲溶液是由等体积的 0.2 M KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 两种溶液混合配成的。将所得到的混合物加入注射计量器中, 并以恒定的流速通过含固定醛氧化酶的柱。与此同时纯氧气流亦流经此柱。从柱中流出的溶液引入流动的荧光光度计的比色皿内。同时往比色皿中加入等体积的荧光剂, 该荧光剂是溶解在新蒸馏的二噁烷中的 5.0×10^{-3} M 二- (3, 4, 6-三氯苯)-草酸酯、 2.5×10^{-4} M 9,10-二苯蒽和 2.00×10^{-4} M 三甲胺的混合物。在用酶和荧光剂处理分析试样时生成过氧化氢, 在过氧化氢作用下产生化学荧光, 最后测量化学荧光的强度, 根据校