

有机化合物中氯、溴元素的 微量自动分析*

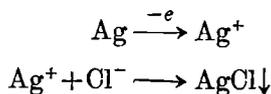
朱叔韬 杨秀林 胡裕杰
(中国科学院上海有机化学研究所)

本文报导了有机化合物中氯、溴元素的微量自动分析法。通过使用椭圆形的氧瓶和装在同一瓶中的银电极,使样品(3~5毫克)燃烧、吸收和库仑滴定能连续进行。每次测定约5分钟,测定误差小于0.5%。

有机化合物中氯、溴元素的微量分析,通常采用氧瓶分解及二苯基卡巴腓为指示剂的硝酸汞滴定法^[1]。但系手工操作,而且当存在对指示剂有干扰的金属离子时,测定就难以进行。我们在1974年进行了改进并制成了将氧瓶分解和银电量法相结合的氯、溴元素自动分析仪。

近年来国外在这方面也有所报导。其一是改进氧瓶燃烧技术,如改进燃烧瓶的设计或利用液体泵使吸收液流经检定系统,再结合电量法进行测定^[2,3]。其二是采用在氧气流下燃烧管分解的方法,用硝酸银自动滴定^[4,5],或通过臭氧化处理的碘化银后,用硫代硫酸钠自动滴定^[6],或用自动电量滴定^[7,8]。其三是在氮气下高温裂解,再用气相色谱检定所生成的氯化氢^[9]。

本法的特点是把燃烧分解和电量测定放在同一系统中进行。氧瓶做成椭圆形式,作为电极的四根银丝(二根作工作电极,二根作指示电极)倒装于瓶底。瓶中吸收液使电极完全浸没,吸收液在瓶中靠机械振动实现循环。样品用通电后炽热的铂螺旋丝燃烧分解,在吸收液迅速吸收的同时,生成的氯或溴离子,即可由银电极恒电流电解生成的银离子滴定:



滴定终点用双金属电流法指示。当指示电流达到预定值时,控制器就切断电解电源和时间计数器。恒定的电解电流与时间的乘积即为电量。再按法拉第电解定律计算样品中氯或溴的含量。实验装置的示意图如图1所示。

经实验表明,本法适用于有机化合物中氯或溴的微量测定,分析误差小于0.5%,每次测定约5分钟,同一吸收液可连续使用20次以上。本法也能用于碘的测定,分析误差小于1%。

* 1977年10月25日收到。

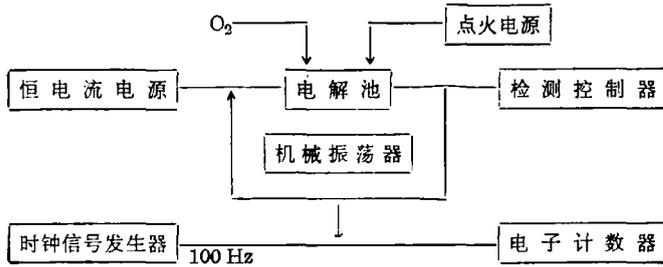


图1 实验装置示意图

实 验

试剂

1. 硝酸-醋酸混合液 硝酸 50 毫升加冰醋酸 800 毫升,并用蒸馏水稀释到 1 升。
2. 0.01N 氢氧化钠溶液。
3. 2% 硫酸脲溶液 称取 2 克硫酸脲,溶于 100 毫升水中。
4. 明胶溶液 称取明胶 620 毫克,加于 100 毫升水中,加热溶解至透明,冷却,贮于冰箱中。
5. 氯化钾溶液 每毫升约含 0.5 毫克氯化钾。

实验装置

1. 氧瓶和电极 如图 2-A 所示,氧瓶容积为 350~400 毫升。在瓶底磨口中安装如图 2-B 所示的电极。瓶上部磨口中,装有样品固定支架和点火装置如图 2-C。

2. 电子测量系统

(1) 电解电源: 采用集成运算放大器构成恒电流源(图 3)。输出电流 5~20 毫安,稳定度小于 0.1%。

(2) 检测、控制器: 用双金属电极指示法指示终点。检测电极电压为 100~200 毫伏。在电解过程中,由于溶液电导的变化,检测电极电流也发生变化,它通过一只运算放大器放大,当达到给定的终点值时,电压比较器翻转,由比较器推动的继电器电路便切断电流源和电子计数器。检测、控制器的原理如图 4 所示。

(3) 电量计测电路: 由于采用恒电流电解,电流用 UJ9 电位差计校正。电量计测转化为计测电解时间。计测电路由频率为 100 赫的时钟信号发生器和五位电子计数器组成。

3. 机械振动装置 用 1400 转/分的马达,经过机械减速装置,带动氧瓶作往复运动。振动频率为 140 次/分,振幅为 2.5 厘米。

分析操作

将仪器装置好后,在氧瓶中加入硝酸-醋酸混合液 4 毫升、0.01N 氢氧化钠 20 毫升、水 20 毫升、明胶溶液约 3 毫升及硫酸脲溶液 2 毫升(测定氯时可不加)。开动振动器,将检测器的指示电流读数调节到满刻度的 5~20% 时,加 1 毫升氯化钾溶液于氧瓶中,进行电解。当到达预定终点时,若自动停止电解,则表示仪器正常,即可进行样品分析。通氧后,

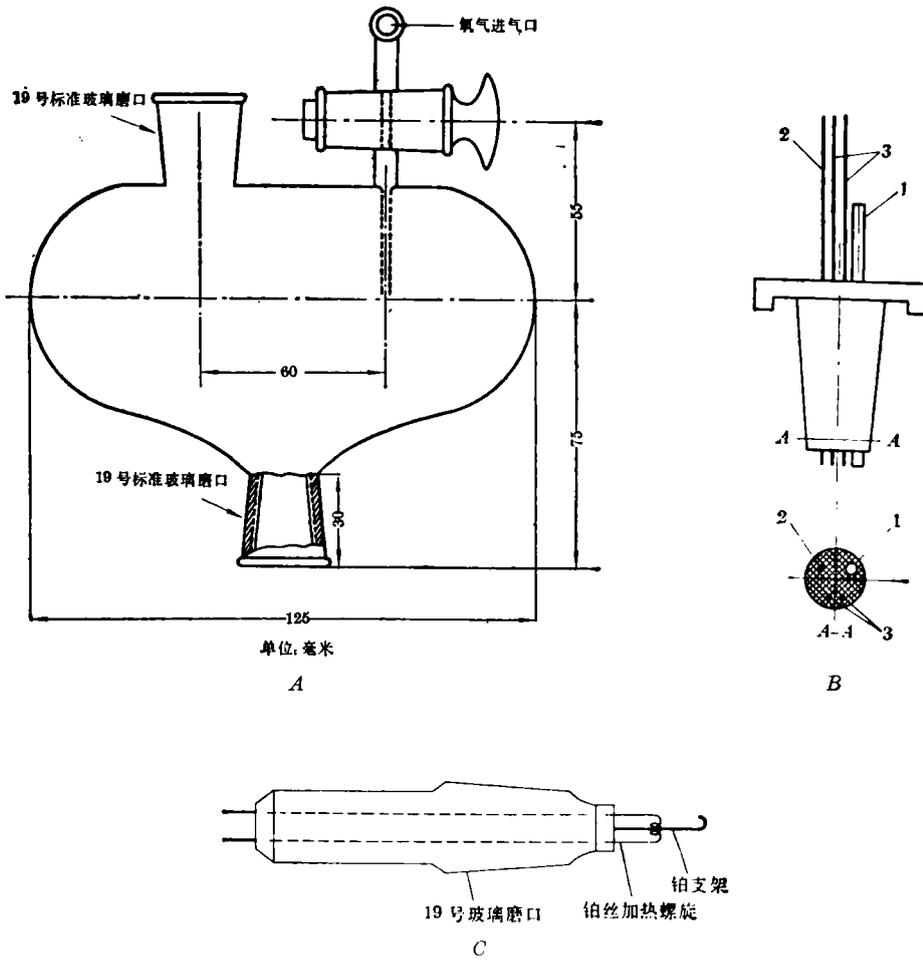


图2 实验装置

1, 2—发生电极, 3—检测电极(均以银为材料)

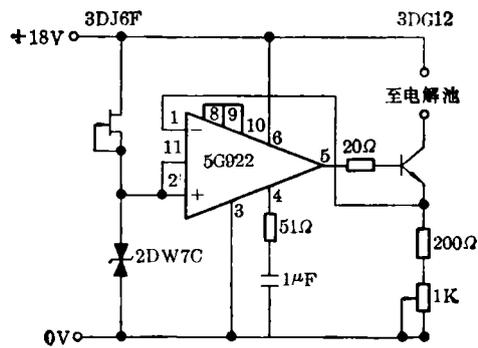


图3 恒电流源原理图

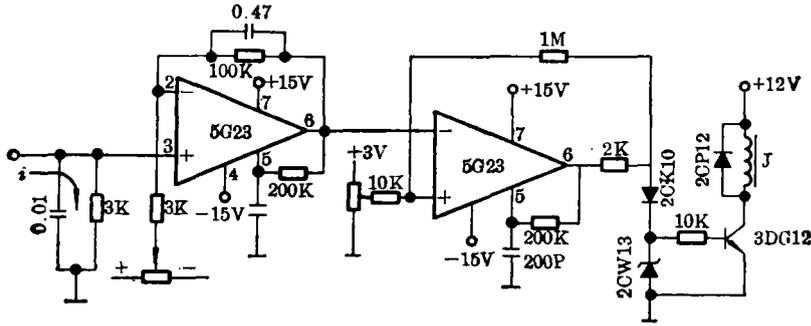


图 4 检测、控制器原理图

将包有样品的滤纸或胶纸固定在样品固定支架上，通电点火。启动振荡器及电解开关直至电解终点。按下式计算氯或溴的含量。

$$X \% = \frac{I \times D \times f}{S \times W \times 96500} \times 100 \%$$

I 为电解电流(毫安); D 为计数; f 为被测元素的原子量; S 为每秒计数; W 为样品重量(毫克)。

分析结果

在表 1~3 中分别例举了几个标准样品和一些实例的分析结果。

表 1 1-氯-2, 4-二硝基苯的多次分析结果(氯, 17.51%)

编号	样品重量(毫克)	分析值(%)	误差(%)	编号	样品重量(毫克)	分析值(%)	误差(%)
1	5.265	17.13	-0.38	7	4.036	17.33	-0.18
2	3.982	17.48	-0.03	8	3.749	17.43	-0.08
3	3.807	17.38	-0.13	9	4.479	17.31	-0.20
4	5.007	17.40	-0.11	10	4.696	17.47	-0.04
5	3.880	17.29	-0.22	11	4.120	17.30	-0.21
6	4.205	17.63	+0.12				

表 2 几个标准样品的分析结果

样品名称	分子式	理论值(因素%)	n	\bar{X} (%)	E (%)	S (%)
苯基异硫脲氯	$C_8H_{10}N_2SHCl$	17.49	9	17.75	+0.26	0.18
氯代苯甲酸	ClC_6H_4COOH	22.65	13	22.56	-0.09	0.20
1-氯-2, 4-二硝基苯	$ClC_6H_3(NO_2)_2$	17.51	11	17.38	-0.13	0.17
1-溴-4-硝基苯	$BrC_6H_4NO_2$	39.51	7	39.52	+0.01	0.27
邻碘苯甲酸	IC_6H_4COOH	51.17	15	50.83	-0.34	0.40

n ——分析次数; E ——理论值与实测平均值之差;

S ——标准偏差 ($S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X} - x_i)^2}{n-1}}$; \bar{X} ——实测平均值; x_i ——单次分析值)。

表 3 一些实例的分析结果

样 品	计 算 值 (卤 素 %)	实 测 值 (卤 素 %)
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	22.65	22.58, 22.70
$\text{C}_{10}\text{F}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	5.40	5.05, 5.15
K_2PtCl_4	34.17	34.95, 34.44
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	21.56	21.60, 21.46
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	20.79	21.19, 20.85
$\text{F}_3\text{C}_4\text{N}_2\text{Cl}$	21.04	21.26, 21.35
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	23.88	23.60, 23.82
$\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$	30.39	30.51
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	39.75	39.44, 39.89
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	41.81	42.16, 42.62
$\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}_2$	39.54	39.75, 39.21
$\text{C}_3\text{F}_7\text{C}_3\text{N}_3(\text{C}_3\text{F}_6\text{I})_2$	31.69	31.32, 31.01

参 考 文 献

- [1] 中国科学院有机化学研究所, 未发表.
 [2] D. F. Ketchum, H. E. Pragle Johnson, *Microchem. J.* **11**, 139 (1966).
 [3] R. Cassat, M. Pont, *Bull. Soc. Chim. (France)* 1229 (1972).
 [4] G. Kainz, H. A. Müller, *Z. Anal. Chem.* **253**, 180 (1971).
 [5] F. Scheidl, V. Toome, *Microchem. J.* **18**, 42 (1973).
 [6] P. Calmé, M. Keyser, *Mikrochim. Acta* 644 (1971).
 [7] E. Dabal, R. Levy, *Microchem. J.* **16**, 277 (1971).
 [8] D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, *Anal. Chem.* **32**, 1245 (1960).
 [9] М. Н. Чумаченко, Н. Н. Алексева, М. В. Егорушкина, *Ж. Анал. Хим.* **26**, 1625, 1805 (1971).

MICRODETERMINATION OF CHLORINE AND BROMINE IN ORGANIC COMPOUNDS

CHU SHU-TAO YANG SHIU-LIN HU YU-CHIEH

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

An automatic method is described for the microdetermination of chlorine and bromine in organic compounds. Using an oval oxygen flask in combination with a silver electrode system, the combustion, absorption and coulometric titration of the sample (3 to 5 mg) are carried out successively in the same vessel.

Each determination takes ca. 5 min. and the absolute error is below 0.5%.