

## 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

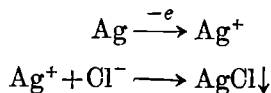
(中国科学院上海有机化学研究所)

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腈为指示剂的硝酸汞滴定法<sup>[1]</sup>。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<sup>[2,3]</sup>。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<sup>[4,5]</sup>,或通过臭氧化处理的碘化银后,用硫代硫酸钠自动滴定<sup>[6]</sup>,或用自动电量滴定<sup>[7,8]</sup>。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<sup>[9]</sup>。

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。

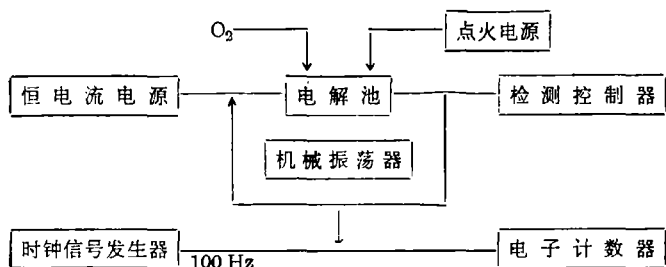


图1 实验装置示意图

## 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% 硫酸肼溶液 称取 2 克硫酸肼,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 毫升及硫酸肼溶液 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,

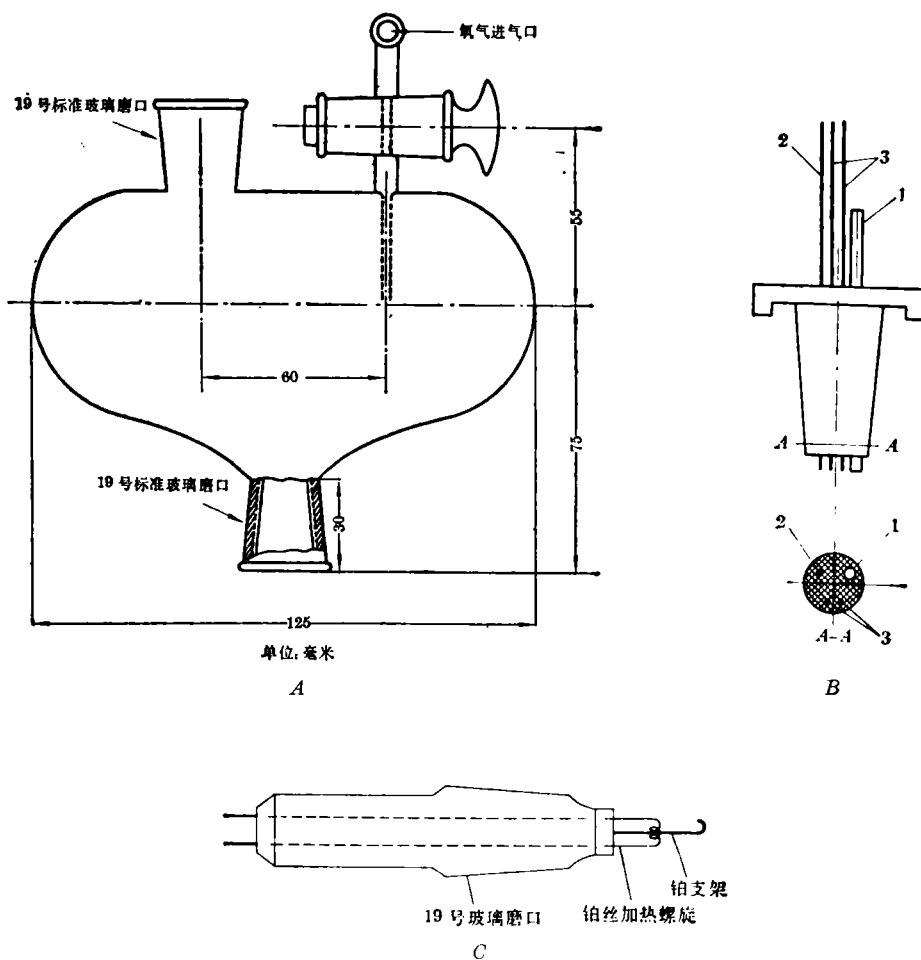


图2 实验装置

1, 2—发生电极, 3—检测电极(均以银为材料)

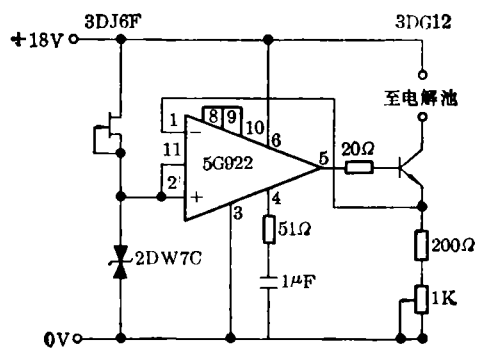


图3 恒电流源原理图

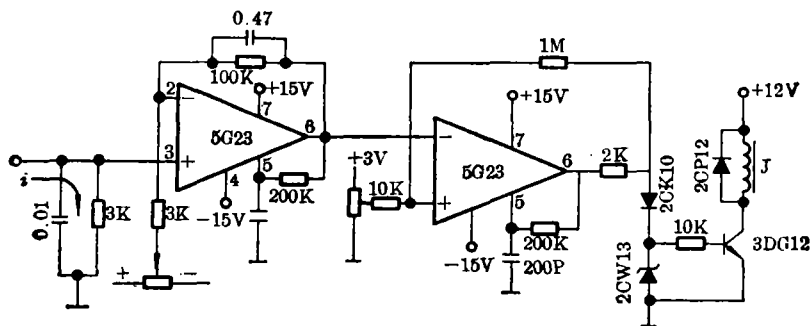


图4 检测、控制器原理图

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。启动振动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 (元素%)	$n$	$\bar{X}$ (%)	$E$ (%)	$S$ (%)
苯基异硫脲氯	$C_6H_{10}N_2SHCl$	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;

$S$ ——标准离差 ( $S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X} - x_i)^2}{n-1}}$ ;  $\bar{X}$ ——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
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	34.17	34.95, 34.44
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	21.56	21.60, 21.46
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCl}$	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
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	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. Алексеева, 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%.