

# 有机化合物中碳和氢的定量分析

## 中心实验室瀝青组

有机化合物的碳氢测定主要是燃烧法，将有机化合物通过燃烧，定量地转化为  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ，然后分别吸收测定。这种方法在1831年由李比息(Liebig)首先提出，后由 F. 普列格尔(Pregl)建立了微量测定法，至今已有几十年的历史，这些年来在样品的分解，燃烧产物的测定或干扰物质的去除和仪器等方面均有很大的改进和发展。首先在燃烧条件方面，普列格尔开始采用的是“万能”填充剂，即  $\text{CuO}/\text{PbCrO}_4/\text{Ag 丝}/\text{PbO}_2$ 。其中氧化铜保持在  $700^\circ\text{C}$  下作为氧化剂，银丝及铬酸铅分别吸收卤素及硫等干扰物质，过氧化铅在  $180-200^\circ\text{C}$  作氧化氮吸收剂，样品在每分钟 4 毫升氧气流中以  $800^\circ\text{C}$  煤气火焰灼烧，整个测定过程要 1 小时，填充剂均需严格规定，且对含角甲基的化合物测定不易准确。后来 J. B. 尼德尔(Niederl)作了改进，用  $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Pt}/\text{CuO}$  作填充剂，利用 Pt 提高氧化能力，之后又改成  $\text{Pt}/\text{CuO}/\text{Ag 丝}/\text{PbO}_2/\text{Ag 丝}$ 。但这些尚不能达到完善地步，又有人采用了各种金属氧化物作填充剂，1955年柯勃尔(Körbl)提出了以高锰酸银  $500^\circ\text{C}$  热分解产物作填充剂，因为分解后的银是以分子状态均匀分布于二氧化锰中，具有良好的吸卤素及硫的性能。此外尚有不用填充剂的空管法，是以快速氧气流及高温( $900^\circ\text{C}$ )氧化，空管法对某些化合物会出现燃烧不完全的情况而使结果偏低。国内一般采用柯勃尔方法较多。其次，对氧化氮的吸收问题多年来也进行了改进，最早采用的是过氧化铅，由于过氧化铅吸收氧化氮时的反应须保持  $185^\circ\text{C}$ ，必须用一种载热体迴流加热达到之，由于温度对分析结果影响很大，目前已不大采用。现在使用最多的是二氧化锰，它只要在室温下就能定量地吸收氧化氮。对于  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的测定方面，目前使用

最多的仍是重量法，以无水高氯酸镁，氧化钙或硅胶等吸收水，以烧碱石棉或苏打石灰吸收  $\text{CO}_2$ ，吸收管采用最多的还是开口的普列格尔式或它的改良式。容量法及压力法用得较少。近年来气相色谱有了迅速的发展，用自动记录测定碳氢，一个样品仅 90 秒即可，这是一个快速自动化的发展方向。

根据以上各种方法，我们采用柯勃尔法，由于其填充料简单，分解温度低，速度快等优点，一般仪器设备国内均易得到，在无微量天平情况下可以采用半微量或万分之一天平代替，燃烧过程及称量过程结合我室具体情况适当改进，利用空气在每分钟 35—50 毫升流速下燃烧，也能得到很好效果，测定误差在  $\pm 0.3\%$  以内。

### 一、方法原理

有机物在氧气流下，通过  $550 \pm 50^\circ\text{C}$  的高锰酸银热分解产物的氧化区，使碳与氢成为二氧化碳和水，分别用烧碱石棉和无水高氯酸镁吸收，称量得碳、氢含量。卤素、硫生或卤化银、硫酸银被截留住，氮被氧化成氮的氧化物为二氧化锰所吸收。

### 二、试剂

#### 1. 高锰酸银热分解产物：

一般以自制为宜。称取高锰酸钾 19.4 克溶于 400 毫升预热到  $90-100^\circ\text{C}$  的蒸馏水中，再向水溶液内加入硝酸银 20.4 克，搅拌均匀，深色有光泽的高锰酸银结晶立即析出，用砂芯漏斗过滤，并以 150 毫升蒸馏水冲洗；粗产品用 400 毫升水重结晶，然后在  $60-70^\circ\text{C}$  下干燥。(高锰酸银在沸腾水中容易分解，因此重结晶时最好用预热的水而避免将高锰酸银加在水中煮沸)。

取重结晶的高锰酸银 1—2 克于 15 厘米长试管中，在 120°C 管式电炉内或用煤气灯小火焰在底部慢慢加热，高锰酸银很快剧烈分解，这时其体积约增大三倍，而生成一种灰黑色无定形细粒，在 500±50°C 管式电炉内加热这一分解产物 1—2 小时，即可填入燃烧管内使用。

2. 银丝:

直径 0.2—0.4 毫米，用以传热，同时用以吸收卤素及硫。

3. 石棉:

取分析用酸洗石棉，拣去粗硬纤维，筛除粉末以后，放在布氏漏斗上用水洗涤，然后移入烧杯中，加入浓盐酸，搅动后，放置数小时，过滤，用蒸馏水洗到无氯离子，把洗好的石棉放在表面皿上，用镊子拨松后，120°C 下烘干，保存在具磨口塞的玻璃瓶中，使用前，用带铂尖的镊子夹持少许，放在氧化焰中灼烧后再填

入燃烧管中。

4. 无水高氯酸镁:

用以吸收水份。

5. 烧碱石棉:

20—30 筛目，(较 10—20 目耐用)用以吸收二氧化碳。

6. 二氧化锰:

将 50 克二氧化锰倾入 500 毫升 5% 硫酸内，加热搅拌 30 分钟，倾泻法除去硫酸洗液，砂芯漏斗上过滤，用热蒸馏水洗到不呈酸性反应为止，将湿的二氧化锰压成薄层，150°C 烘箱内烘干，研碎后即可使用。

7. 活塞胶合剂:

取 1 份石蜡与 4 份松香，加热熔融，混合均匀即可备用。

三、仪器设备: (图 1 装置全图)。

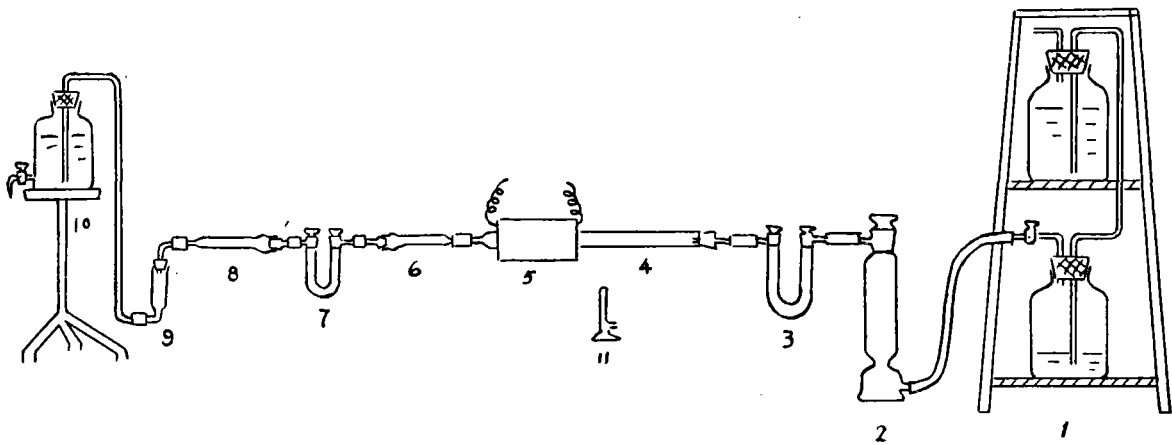


图 1 装置全图

1. 贮气瓶; 2. 干燥塔; 3. 干燥管; 4. 燃烧管; 5. 电炉; 6. 水吸收管; 7. 氧化氮吸收管;  
8. 二氧化碳吸收管; 9. 保护管; 10. 抽气瓶; 11. 煤气灯。

1. 贮气瓶:

取二个 3000—5000 毫升的厚壁玻璃瓶，瓶口装橡皮塞，上下用虹吸管连通，上瓶装水，下瓶装氧气或空气，用排水法放出氧气，出气管连上活塞可以调节流速。

2. 干燥塔:

取 250 毫升的干燥塔，内间隔填充粒状氢

氧化钾(或氢氧化钠)和无水氯化钙，最上层要充填氯化钙，气体由下而上流过干燥塔。

3. 干燥管:

用 1×15 厘米规格的 U 型管，一半充填无水高氯酸镁，一半充填烧碱石棉，中间以棉花隔开，仪器按装时需将高氯酸镁一端联向燃烧管。

4. 燃烧管: (图 2)

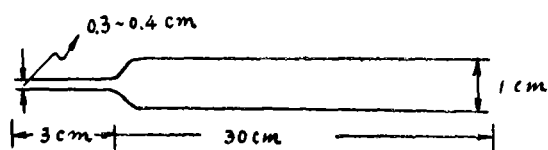


图 2 燃烧管

将出口端拉细之上玻九五料硬质玻管(石英管更佳),洗净烘干后,先装入厚约 5 毫米的一层银丝,并有一端伸入出口端细颈中便于

传热,再依次填入 2 毫米厚的石棉塞,4—6 厘米厚的高锰酸银热分解产物,最后擦净管壁,填入 2 毫米厚的石棉塞即可使用。

5. 电炉:

长 7 厘米的管式电炉,温度保持  $550 \pm 50^\circ\text{C}$ ,可以自绕,在直径 2 厘米磁管上包上一层石棉纸,绕上 24 号镍铬丝,外面再包上石棉纸,放于直径 5 厘米的铁皮管中,中间塞以石棉泥以绝缘保温,镍铬丝二端联于调压变压器上,调节输入电压以控制恒温。

6. 水吸收管: (图 3)

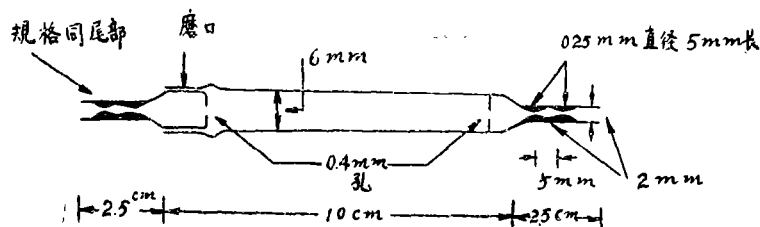


图 3 吸收管

将吸收管依次用洗液,水,蒸馏水洗净,  $120^\circ\text{C}$  下烘干,自无活塞的出口端开始依次填入 3—4 毫米厚的脱脂棉,数段长 5 毫米的毛细管,1.5—2 厘米厚的粗粒无水高氯酸镁,再充填细粒无水高氯酸镁,最后是 5 毫米厚的脱脂棉,各层填充物之间用薄层脱脂棉隔开,把管口与管塞用热风吹热,涂上活塞胶合剂,趁热立即将管塞放进管口,并加以旋转,这时管口应呈透明状,管口外边多余之胶合剂,用蘸有苯或乙酸乙酯之棉花擦净。新装之吸收管必须先通入  $\text{CO}_2$  使之饱和,然后通入净化之空气去除过量  $\text{CO}_2$  方可使用。

取洗净的吸收管,自无活塞的出口端开始依次填入 3—4 毫米厚的脱脂棉,2—3 厘米无水高氯酸镁,3—4 毫米脱脂棉,再充填烧碱石棉,最后是 5 毫米厚脱脂棉,封好管塞。

7. 氧化氮吸收管:

取  $1 \times 10$  厘米规格的 U 型管,洗净后,自进气端距管口 5 厘米处开始到管长  $\frac{2}{3}$  处,填入二氧化锰,余下  $\frac{1}{3}$  填入无水高氯酸镁,吸收剂之间及两端分别填入脱脂棉,活塞同样以胶合剂封住。

9. 防护管: (图 4)

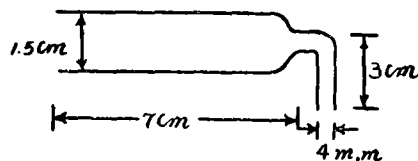


图 4 防护管

为防止外界水汽侵入,在二氧化碳吸收管出口端接一防护管,管内填无水高氯酸镁,两端堵上棉花,用接有玻管的塞子塞好。

10. 抽气瓶:

取 2 升左右的下口瓶一个,瓶口插入一气体导管至底部,下口装一水导出管,瓶内装水。此瓶作用有三: (1) 抽气作用,使气流不致受

8. 二氧化碳吸收管: (图 3)

燃烧管与吸收管内填充物之阻力影响而不易通过，(2)用以测量气体流速，(3)检验系统漏气情况。

- 11. 铂舟：(图5)  
称样用。

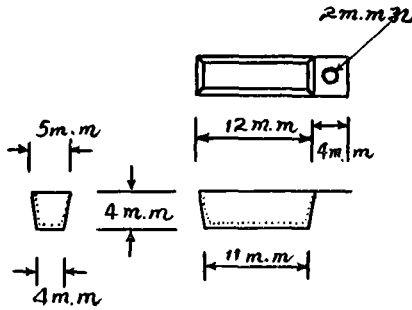


图5 铂舟(重量约0.5克)

- 12. 天平：  
使用半微量天平或万分之一天平。
- 13. 铂金包头的镊子：  
用以拿取铂舟称样用。
- 14. 铂丝棒：

取直径0.7—0.8毫米的铂丝6厘米插在烧红的玻璃棒头上，插入深度约5毫米，将铂丝头上弯曲一小段成钩状，用作钩取燃烧完的铂舟用。

- 15. 不锈钢称样刀：

称样用，取直径3毫米不锈钢丝15厘米，头部于火焰上烧红后，打扁，用锉刀及砂皮磨光即可。

- 16. 麂皮：

10×10厘米大小数块，贮于培养皿中，用以擦净吸收管用。用肥皂和温的蒸馏水(内放少量NH<sub>4</sub>OH)洗涤，在室温中干燥。

- 17. 橡皮管：

一般采用厚壁橡皮管，内径2—3毫米，外径1厘米左右。新的橡皮管在使用前先在60℃的40—50% KOH溶液中浸二小时，然后再用水洗净。

- 18. 微型干燥器：

用以冷却干燥铂舟用。由直径4厘米的圆

铝块(或铜块)和一玻璃罩构成。

#### 四、操作方法

1. 将仪器如图1按装好，接头处用厚壁橡皮管联接，接头内玻璃端要相互脚接，各个固定接头都用胶合剂封好。

2. 检查系统漏气情况，将空气进气处的活塞关闭，开放抽气瓶下口处活塞，稍停后，如没有水流出，表示系统气密情况良好，如不断流出，说明系统漏气，应逐段加以检查，待不漏气时方可开始分析。

- 3. 空白测定：

每天进行分析前必须测定空白，待电炉升到550±50℃后，调节空气流速为35毫升/分，按有样品时一样进行空烧后，拆下吸收管称量，再以同样方法测定一次，前后二次吸收管的重量差即为空白值。

- 4. 样品的称取：

将铂舟先在火焰上烧红1分钟后，于微量干燥器内冷却，称取4—8毫克样品备用(用万分之一天平时适当增加为10—20毫克)。

- 5. 吸收管的称取：

自系统上取下吸收管，二端立即用带有玻璃棒的橡皮管塞上，带到天平室称量，天平室温度与分析室之间差距不宜过大，否则不易做准。称量前取下二端的橡皮管，二手各拿一块麂皮，将吸收管擦净后，立即进行称量。由于周围空气湿度对吸收管称量影响很大，因而要求每根吸收管称量时间在一分半钟内完成。

- 6. 燃烧过程：

称好样装好系统后，将样品连同铂舟推入燃烧管内至离电炉约2—3厘米处，立即塞好燃烧管，调节好空气流速，用煤气灯在管外加热，顺气流方向自远而近慢慢移向铂舟，在铂舟下停留约10分钟，最后一直移到与电炉连接，加热温度一般在800—1000℃，将样品慢慢地赶入氧化区，使反应完全，整个燃烧过程约20分钟，熄火后再通气流1分钟，关闭气流，取下吸收管，称量。

1120

3

五、計 算

$$C\% = \frac{w_1}{g} \times 27.29$$

$$H\% = \frac{w_2}{g} \times 11.19$$

$w_1, w_2$ : 分别为  $CO_2$  及  $H_2O$  之毫克数:

$g$ : 样品之毫克数

六、結 果

根据我室半年多来工作情况, 使用半微量天平, 国产吸收管, 石英燃烧管, 用空气代氧气燃烧能达到绝对误差  $\pm 0.3\%$  精度。部分数据如下:

样 品	理 論 值		平 均 值		实 驗 值		誤 差 %	
	C%	H%	C%	H%	C%	H%	$\Delta C\%$	$\Delta H\%$
苯 甲 酸 $C_7H_6O_2$	68.84	4.95			69.15	4.98	+0.31	+0.03
					69.14	5.15	+0.30	+0.20
氯仿 A 1号	—	—	83.95	10.88	84.05	10.96	+0.10	+0.08
					83.84	10.80	-0.11	-0.08
氯仿 A 2号	—	—	83.70	11.59	83.55	11.55	-0.15	-0.04
					83.85	11.62	+0.15	+0.03
原 油 1号	—	—	85.16	10.89	85.30	10.86	+0.14	-0.03
					85.02	10.92	-0.14	+0.03
原 油 2号	—	—	85.30	10.89	85.19	10.87	-0.11	-0.02
					85.64	10.95	+0.34	+0.06
					85.07	10.84	-0.23	-0.05

七、注 意 事 项

1. 用麂皮擦净过而未称重的吸收管, 绝对不能用手去碰, 拿取时, 需隔以麂皮。

2. 空白值至少连获三个以上的稳定数据(一般应小于 0.1 毫克)方可作样品, 空白稳定后吸收管之重量即作为恒重, 此数据在半小时有效, 过时必须重新恒重。

3. 发现吸收管稍有阻塞, 必须立即调换。

4. 系统误差如果以标准样品检查后发现过大, 应立即停止试验、同时检查燃烧管、空气净化状况、流速及吸收管等。

5. 水吸收管与二氧化碳吸收管安装于系统上时, 均需将有活塞一端与氧化氮吸收管连接。

分散有机物质中瀝青质的研究

(苏) E. П. 許什尼娜等

瀝青质的定义: 不溶于石油醚, 丙酮, 醇类或  $C_6-C_7$  烷烃, 但溶于二硫化碳, 氯仿, 苯及其衍生物的石油和瀝青物质, 它们是复杂

的高分子化合物, 含有 C, H, O, S, N 及一些金属元素。许多研究者倾向于它们具有芳香结构, 其中 O, S 可在核上或在桥键上, 在芳核