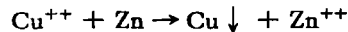
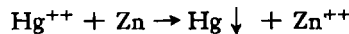
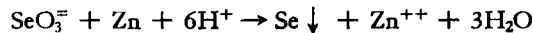


有机物中氮的簡易測定

官自元

(四川省芳香工业研究室)

在有机物中測定氮,应用得較多而普遍的是克氏法。但該法中的蒸餾是一項冗长的操作。为了避免蒸餾步驟,有些研究者提出了一些不用蒸餾的測定方法。其中最簡易的是先将消解液中和,再加入过量的碱液以分解铵盐,而后用酸回滴剩余的碱。但此法不甚严密,干扰离子較多,若操作不善,誤差也較大^[1]。目前应用得較多的是甲醛法。由于硒、汞、銅等离子对本法有干扰,故消解时不能加入这些接触剂以縮短消解時間。因而,此法虽避免了冗长的蒸餾操作,但却带来了消解的困难。为此,作者曾研究过,用滴加硫化鈉的方法^[2],以除去硒、汞与銅等离子,以及其他研究者提出的用二氧化硫除去硒接触剂的簡易甲醛測定法^[3,4]。但这些方法最大的缺点是重金属离子于中和时发生沉淀,和磷酸分子中氫离子的分級游离,常使終点不明显,而影响結果的准确度。比較适合的是用氧化还原法^[5]。此法能避免大部分重金属离子及磷酸的干扰。但具有氧化还原性质的离子,如 Fe^{+++} 、 Cu^{++} 、 Hg^{++} 、 SeO_3^- 对本法測定却又有严重的干扰。因此本法在消解时亦不得使用接触剂是其缺点。經我們研究,消解时仍可按一般步驟,加入硒、汞或銅盐作接触剂,消解完毕后,可加入鋅粒从溶液中置換出这些接触剂,而使之沉淀下来,避免干扰。



这样不仅可使氧化还原法应用于加过接触剂的消解液中铵盐的測定,从而使分析時間得以大大縮短。对不宜用甲醛法測定,而含鋁、鈣和磷酸較多的有机物試样也可采用本法进行測定。

实 驗 部 分

称取1克左右的有机干物质(含氮以20—40毫克为宜,若試样称量增加,硫酸和硫酸鉀用量应按比例增加),移入250—500毫升的克氏瓶中。加入硒粉0.1克(或硫酸銅0.5克,或汞液1滴均可),硫酸鉀7克和浓硫酸15毫升。初小火,后大火加热至沸,消化至溶液无色为止。通常約一两小时就可結束。然后去火略为冷却,加水100毫升,鋅粒1—2克,搖盪至溶液无色为止,使全部接触剂从溶液中沉淀出来。将溶液滤入250毫升容量瓶中,并用水洗滌滤紙上殘渣,稀釋至刻度。搖勻。吸取50毫升于500毫升三角瓶中,加20%氫氧化鈉至生成的沉淀又溶解,使pH达到11.5—12.5为止。精确加入20毫升0.15N次溴酸鉀溶液(滴加稀氫氧化鉀液于飽和溴水中,使呈淡黄色,然后用同法約測之,再加水稀釋至0.15N,最好制备新鮮的溶液),搖勻,放置5分鐘(并不時搖盪),然后加入20%碘化鉀溶液20毫升,并加入30%硫酸使溶液呈酸性,在暗处放置3分鐘。用0.1N标准

硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色后,加入5毫升淀粉指示剂,继续滴定到蓝色恰好褪去为止。同时做一空白试验,试验结果可按下式计算:

$$N\% = \frac{(ml_{\text{空白试验}} - ml_{\text{试样}}) \times N_{Na_2S_2O_3} \times 0.004667}{\text{试样重} \times \frac{50}{250}} \times 100$$

结果与讨论

氧化还原法与蒸馏法在分析接触剂不同的消解液中的铵时,所得结果见表1—3。

表1 铜盐作接触剂时分析结果的比较

试 样	含 氮 量 (%)		与蒸馏法的偏差
	氧化还原法	蒸 馏 法	
油 餅	3.61	3.57	+0.04
香 叶	2.12	2.10	+0.02
樟 櫟 草	1.51	1.49	+0.02

表2 汞作接触剂时分析结果的比较

试 样	含 氮 量 (%)		与蒸馏法的偏差
	氧化还原法	蒸 馏 法	
油 餅	3.65	3.60	+0.05
香 叶	2.15	2.12	+0.03
樟 櫟 草	1.50	1.48	+0.02

表3 硒粉作接触剂时分析结果的比较

试 样	含 氮 量 (%)		与蒸馏法的偏差
	氧化还原法	蒸 馏 法	
油 餅	3.57	3.53	+0.04
香 叶	2.09	2.06	+0.03
樟 櫟 草	1.49	1.47	+0.02

从试验结果可看出,尽管消化时采用的接触剂不同,改进后的氧化还原法均可应用。由于改进后的氧化还原法消解时可以使用接触剂,因此分析时间比不用接触剂的可为缩短。

同时溶液中若有少量氧化还原性质的离子存在,对改进后的氧化还原法也没有多大影响。因为接触剂 Cu^{++} 、 Hg^{++} 、 SeO_3^- 等在酸性溶液中可被锌置换出,而高价铁、锰离子则可还原成低价状态的离子,虽然在次溴酸钾作用下可再被氧化,从而多消耗标准氧化液,但在碘化钾作用下它们又被还原,同样又多消耗了等当量的标准还原液,使二者影响可以互相抵消。从表4、5可看出少量的锰对本测定法并无影响,但少量的铁略有影响,铁愈多则影响愈大。其原因,看来主要是高价铁经锌还原成低价铁后,在过滤洗滌过程中有部分亚铁又被氧化成高铁,因而在次溴酸钾作用时少消耗了标准氧化液,但另一方面在碘化钾作用时就多消耗了标准还原液,使两者消耗的当量不相等,不能互相抵消,因此使测

表 4 干扰离子錳存在的影响

实际含量 (毫克)	干扰离子加入的量(毫克)		本法測定值 (毫克)	偏 差
	錳	銅		
25	5	200	24.96	-0.04
25	10	200	25.07	+0.07
25	20	200	24.95	-0.05
25	30	200	25.06	+0.06

表 5 干扰离子鉄存在的影响

实际含量 (毫克)	干扰离子加入的量(毫克)		本法測定值 (毫克)	偏 差
	鉄	銅		
25	5	200	24.91	-0.09
25	10	200	24.87	-0.17
25	20	200	24.18	-0.32
25	30	200	24.56	-0.44

定的結果偏低。不过鉄含量在 5 毫克以下对分析結果已无明显影响。根据 A. П. 維諾格拉夫院士^[6]分析許多样品得到的植物体中化学元素的平均成分为 N—0.3%, Fe—0.02%, Mn—0.001%, 氮为鉄的 15 倍, 为錳含量的 300 倍。因此在分析一般有机物中的氮时, 錳、鉄不至发生影响或影响甚微, 可忽略不計。

摘 要

作者提出了克氏消解液中不用蒸餾法定氮的改进氧化还原法。硒、汞或銅盐接触剂用鋅置換以除去。

参 考 文 献

- [1] 官自元: 化学通报, 第 5 期, 51 頁, 1961。
- [2] 官自元: 甲醛法定蛋白質的改进。1957。(未发表)。
- [3] Adams, C. I., Spaulding, G. H.: Anal. Chem., 27, 103 1955.
- [4] 麻生和卫、德江茂、矢野喜代子: 分析化学, 8 (11), 757, 1959。
- [5] 王生輝: 化学世界, 17, 81, 1963。
- [6] E. N. 拉特涅尔: 植物的营养和施肥。第 7 頁, 科学出版社, 1956。

DETERMINATION OF NITROGEN IN ORGANIC SUBSTANCES

KUAN TZE-YAN

(Laboratory of Aromatic Industry, Szechuan)

(ABSTRACT)

A modified oxidation-reduction titration method for the determination of nitrogen in organic matter after Kjeldahl digestion is described. The catalysts including copper, selenium or mercury, which often interfere with the end point of oxidation-reduction titration, were removed by addition of zinc granules.