

气体中氧的除去和微量氧的分析

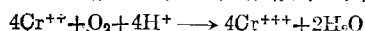
程銘時 賀智端

(中国科学院应用化学研究所)

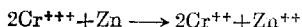
高分子的聚合、加工成形以及性能和反应的研究,往往都需要在惰性气氛或无氧的条件下进行.在一般所用的惰性气体和某些气态单体里,常含有少量的氧,均需设法除去或测定它的含量.气体中氧的清除,通常都是使气体通过某种固体或液体除氧剂,使氧产生反应而除去.使用固体除氧剂时,一般都需在较高温度进行,很不方便,对在高温下容易变化的气体言,还根本无法使用.液体除氧剂都在常温使用,常用的有焦性没食子酸的碱性溶液、铜氨溶液、蒽醌-次硫酸钠溶液、氯化亚铬的盐酸溶液等九种,其中以氯化亚铬盐酸溶液的除氧效率为最高^[1].本文对氯化亚铬除氧剂的使用作了详细的说明,并且介绍一种气体中微量氧的分析方法,都曾经在本实验室里满意地长时期使用过.

一、氧的除去

氯化亚铬溶液的除氧作用,基于亚铬离子在酸性溶液中的氧化:



亚铬盐类酸性溶液与分子氧的反应十分迅速,用亚铬盐配制除氧剂,很容易与空气中的氧接触,亚铬被氧化而失去除氧作用.但是,当有锌汞齐共存时,三价铬可随时还原成二价铬,



这样,除氧剂就可以用安定的铬盐来配制,而且除氧剂的使用寿命也长得多.

以氯化亚铬盐酸溶液作除氧剂时,所用的装置如图1,各部件用厚壁橡皮管相连,全部固定在一个木制的支架上,整个装置可以随实验的需要而移动.装置中最主要的部份是吸收柱,装设时先将内管放在柱的中央,在缩小处填放一层粗玻璃棉(高2厘米左右),然后在玻璃棉上放置200—300克预先制备好的锌汞齐.锌汞齐放好后,盖上吸收柱顶端的橡皮塞,从液体进口管注入氯化铬盐酸溶液(绿色),三价铬随即被锌还原成二价铬,数小时后溶液成深蓝色,整个除氧设备即可使用.

锌汞齐可按下述手续制备,将240克20筛孔的锌粒(化学纯)加入100毫升3N的盐酸中,搅拌半

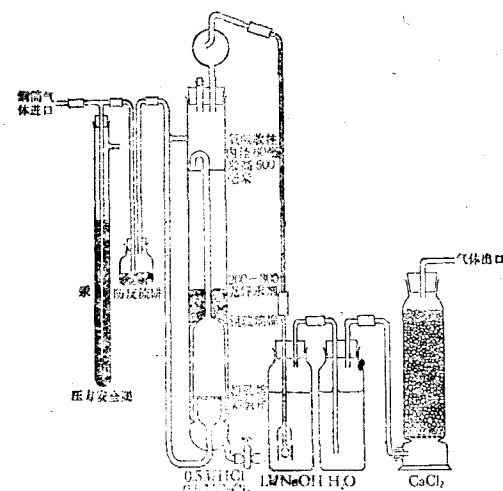


图1 气体除氧装置

分钟后,再加入100毫升0.013M的氯化汞溶液(5毫升在25°时的饱和溶液稀释至100毫升),加入氯化汞后,氢气停止产生,继续搅拌3分钟,用蒸馏水洗滌几次后即可使用.氯化铬溶液的配制,可将无水氯化铬或氯化铬的水合物,溶解在0.5M的盐酸中,使成0.5M CrCl_2 的溶液,煮沸冷却后使用.亚铬溶液除了可以用氯化亚铬盐酸溶液外,也可以用硫酸亚铬的硫酸溶液,配制方法和上述手续相似,即用锌汞齐使硫酸铬还原为硫酸亚铬^[2].铬盐以使用现成试剂最为方便,没有成品时,也可以用过氧化氢使重铬酸钾还原而得^[3].

用这样一套除氧设备以除去钢筒氮气中的氧,除氧剂可以连续使用3—6个月,在此期间除了暂停使用时需要将气体进出口封闭外,没有必要再加其他的处理.亚铬除氧剂的寿命主要

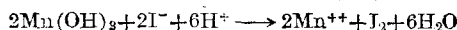
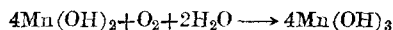
决定于两个因素：第一，锌汞齐消损完畢致使三价铬不能还原；第二，氢离子的消耗以致酸度降低，铬盐水解成氧化铬悬浮在溶液里而失去除氧的作用。遇到第一种情形，須換置新制备的锌汞齐，产生第二种情况时，可以再加入盐酸使沉淀溶解而使除氧剂再生。

二、微量氧的分析

为测定除氧剂的效率和其他工作的要求，需要一种绝对的分析方法以测定气体中微量氧的含量。在本实验室里采用的方法基于氢氧化锰与分子氧间的灵敏反应（Winkler 反应），与 Straten^[4] 以及 Pepkowitz 和 Shirley^[5] 所建议的手續相似，但在設備和操作手續上作了某些改动，以适应目前的具体情况。本方法适用于各种不含有可氧化或可还原杂质（如硫化氢、二氧化硫、氮的氧化物等）的气体中微量氧的分析，待分析气体中的氧含量在 1% 以下时，灵敏度和精确度均可达到 0.001% 氧。

方法簡述

用新鮮配制的氢氧化锰在碘化钾水溶液里的悬浮液使与已知体积的待测气体在振荡下起反应，氢氧化锰为分子氧所氧化，经过酸处理后放出等当量的碘，用硫代硫酸钠标准溶液作碘法滴定从而計算氧含量。反应如下：



可知一分子的氧生成二分子的碘。

設 备

所用的集气和反应設備如图 2，反应瓶是一个容量 1000 毫升的厚壁圆底烧瓶，上接一个具有活栓的磨口塞，再用一小段真空橡皮管与集气管道相連。反应瓶内放置一个在振荡下容易破裂的薄壁开口安瓿，用来在反应时制备氢氧化锰。設備中所有活栓和磨口均須紧密，并用适量真空油脂塗抹，以防漏气。

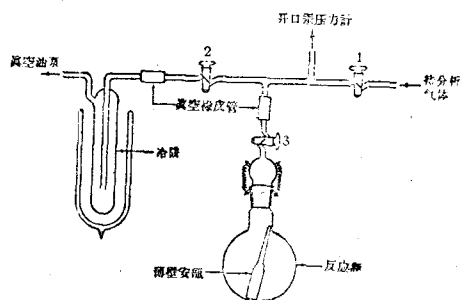


图 2 微量氧的分析装置

反应瓶的体积可在瓶内注滿蒸餾水至活栓处用称重法測定。

試 剂

所有试剂用分析純的化学藥品配制，为避免溶解的氧影响分析結果，反应试剂 1—3 都在每次进行分析前用剛煮沸并冷却的蒸餾水配制。待分析气体的氧含量在 1% 以下时，各试剂的配制方法和化学藥品的用量如下，氧含量在 1% 以上时，化学藥品的用量需酌量增加。

1. 碘化钾的鹼溶液——称取 0.3 克 KI 和 0.4 克 KOH，溶于 5—7 毫升水中。
2. 氯化锰溶液——称取 0.4 克 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 毫升水中。
3. 硫酸——用 3 毫升濃硫酸稀釋至 25 毫升。
4. 硫代硫酸钠溶液——0.002 N 或 0.02 N，視氧含量多寡而定。
5. 淀粉指示剂溶液。

操作手續

将配好的氯化锰溶液倒入反应瓶，碘化钾的鹼溶液注入安瓿内，然后把安瓿小心地移入反应瓶中，再将反应瓶与集气管道相接。用水浴将反应瓶加热至 40—50°C，关闭活栓 1，打开活栓 2 和 3，用油泵将反应器抽成真空，反应瓶内的液体沸騰，可将空气全部排出。

数分鐘后，关闭活栓 3，移去水浴，使反应瓶冷却至室温。以更迭注入和抽空的方法用待分析气体冲洗集气管道 2—3 次。

打开活栓 3, 将待分析气体注入反应瓶, 然后又抽成真空, 再将气体注入至压力与大气压相近。这样重复两次后, 关闭活栓 1 和 2, 记录大气压力及开口压力计的读数和室温。

关闭活栓 3, 取下反应瓶并称重, 以反应瓶内所盛物质的克数作为所占体积的毫升数。

用适当的力量摇动反应瓶, 使安瓿破裂, 氯化锰与氢氧化钾反应而产生氢氧化锰的悬浮液。然后用一个可作左右 90° 摆动, 速度可控制的机械振荡机, 不断摇动反应瓶 2 小时, 以使氧和氢氧化锰反应完全。摇动时活栓 3 的上端仍用一小段真空橡皮管套着, 并且用一段玻璃棒塞住出口。

振荡完毕后, 用一个玻璃漏斗代替塞在真空橡皮管上端的玻璃棒, 将配好的稀硫酸倒入漏斗, 用一根细毛细管赶跑活栓上面可能出现的气泡。打开活栓 3, 使硫酸流入反应瓶内。注入硫酸时, 为防止空气进入, 可在硫酸全部流进反应瓶前, 即将活栓关闭。

加入硫酸后, 轻轻摇动反应瓶, 直至全部沉淀溶解。然后除下磨口塞, 用蒸馏水洗涤内壁, 将洗涤液倒入反应瓶。再用硫代硫酸钠标准溶液滴定反应瓶中产生的碘, 滴定时用微量或半微量滴定管, 淀粉溶液作指示剂。

空白試驗

由于试剂中可能含有的高价锰盐、铁盐或其他还原性杂质, 在分析过程中将参与反应, 所以在每使用一批试剂时, 须作空白试验。作空白试验时, 用同样的操作手续, 但在抽空反应瓶后, 不再注入气体。

計 算

试样中的氧含量按下式计算:

$$\text{O}_2\% = \frac{1560(A-B)N(273+t)}{(V-v)(P-p)} \quad (\text{标准状况下的体积比})$$

其中 A = 硫代硫酸钠溶液用量, 毫升;

B = 空白试验时硫代硫酸钠溶液用量, 毫升;

N = 硫代硫酸钠溶液当量浓度;

t = 室温, °C;

V = 反应瓶体积, 毫升;

v = 反应瓶内反应液所占体积, 毫升;

P = 反应瓶内气体的压力, 毫米汞柱;

p = 温度 t 时的水蒸气压力, 毫米汞柱。

三、分析結果和除氧效率

基于 Winkler 反应的微量氧的分析方法, 产生误差的主要原因有: 1. 反应的完全程度, 2. 试剂中溶解的氧, 3. 可能发生的漏气现象, 4. 试剂中存在的高价物。如设备的磨口紧密, 用前述的分析方法和操作手续, 前面三个因素的影响几可完全避免。试剂中所含的高价物 (如 Mn^{+++} , Fe^{+++} 等), 和氧分子一样, 参与反应而放出碘, 因此试剂的纯度是影响分析精确度的重要因素。使用国产分析用化学试剂, 所作的试剂空白试验的结果如表 1, 显示前述方法可以测定的最低氧含量可达 0.001%。

表 1 试剂空白试验数据

試驗次序	试剂中高价物的氧当量, 毫克	相当于反应瓶所容气体中的氧含量
1	0.016	0.0011
2	0.012	0.0008
3	0.012	0.0008
4	0.015	0.0010

为测定氯化亚铬盐酸溶液的除氧效率, 曾用前述分析方法对不同来源的钢筒氮气在除氧前

后分別作了氧含量的測定。当氮气流通过除氧剂的流速为每分鐘 200 毫升时，氧含量的分析結果如表 2。东北地区供应的鋼筒氮中的氧含量差异很大，含量多的可达百分之几；經过氯化亞鉻

表 2 氮氣中氧含量的分析結果

鋼 筒 氮 氣	氧含量, O ₂ %(体积比)		
	未經除氧处理	經氯化亞鉻鹽酸溶液洗滌后	經焦性沒食子酸的鹼溶液洗滌后
1	0.320	0.006 0.005 0.006	—
2	6.0*	0.038	1.560

* 通用容量法的分析結果。

鹽酸溶液洗滌一次后，氧含量即下降到十万分之几到万分之几，視氮氣中原来的含氧量而定，已可滿足許多工作的要求。焦性沒食子酸的鹼溶液是最常用的除氧剂，从上面的分析結果显示，氯化亞鉻鹽酸溶液的除氧效率比焦性沒食子酸的鹼溶液的除氧效率要高出 41 倍，这个数值与用显色指示剂的半定量方法所得的估計值(高出約 43 倍)^[1]、相符。

考 参 文 献

- [1] H. W. Stone, J. Am. Chem., Soc. **53**, 2591 (1936); 參閱 R. E. Dodd and P. L. Robinson, Experimental Inorganic chemistry, 168 頁, Elsevier Press, Houston Texas, 1953.
- [2] H. W. Stone and C. Beeson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **8**, 188 (1936).
- [3] J. Lingane and R. S. Peasok, Anal. Chem., **20**, 428 (1948).
- [4] H. A. G. van Straten, Anal. Chim. Acta, **10**, 243 (1954).
- [5] L. P. Pepkowitz and E. L. Shirley, Anal. Chem., **25**, 1718 (1953).