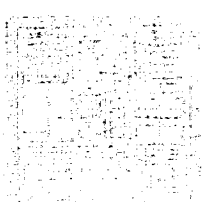


# 工業分析

上册

格利芬 (R. S. Griffin) 編著

程瀛章 宋廷愷 譯



中國科學圖書儀器公司印行

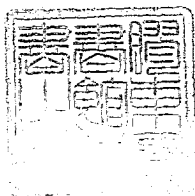
MG  
TQ014  
8

# 工業分析

上册

格利芬 (R. S. Griffin) 編著

程瀛章 宋廷愷 譯



3 2338 7247 6

## 序

本書所載述之分析方法，乃由一大規模之工業試驗所訂定之標準方法中精選集成。除極少數例外，其方法歷經該試驗所各分析者應用，結果均甚信確。間有某種標準方法，雖未經試驗所充分試驗而證明其必可恃，因為既化學界權威認可，則一併列入俾臻完備。如書中所載酒精中雜醇油之分析方法，即屬此例。

每項分析方法下所示之程序，力求凡於分析稍有訓練之人利於遵循。更為節省篇幅計，某程序中必須另按若干參考。然若盡參考之能事，則又瑣碎而繁複，故凡程序之非過長者，概予重述。

編者對於所載述方法，均不附列其實驗的結果以表明其準確程度，亦不申述其理論。反之，有時將某物料應具之性質，作簡單之敘述；於是分析者能按所得之結果，發表切實的意見。某種物料之規範，則亦述及焉。

就本書之分量言，欲將全部分析化學包羅無遺，決不可能。如藥材，植物鹼及成藥之分析方法，均不錄，蓋此等主向藥物專家偏重者也。他如稀有元素及某種氣體之分析亦然。礦石，玻璃，琉璃物料之分析，應由專籍為之。本書所及，蓋為普通商業上應用分析方法之模範，其間雖亦列入某種特別分析方法，然其程序不甚冗長，此種方法，恐舍本書外不易另得，且由此或可推釋而旁及其他間

題。分析者如有某項問題而為本書所載方法中未述及者，則參考本書所附文獻可也。

本書所載述之方法，有為創作者。大部分則由其他來源採集者。沿用原本者固多，由其應用時所得之經驗而加修訂者亦有之。分析方法之採集，數歷寒暑，逐漸編成，故於原本方法，必列舉其出處與信譽，當為不可能之事。美國農業化學家協會之分析方法，雖有時次序上略加修改，頗稱便利，應特別推重。聯邦政府各機關所發表之種種刊物，亦經任意採擇焉。

本書第二版已將前版中所述之方法大加改訂，以適時應，非特將舊有方法之程序擴增，更添入分析方法四十種。食品之分析一章尤為費力，而水，污水，及土壤一章則全屬新穎之作。

所列表格，專為定量分析者應用。表中數值，均按一九二八年國際原子量表經單獨重行計算，力求準確，如讀者發見任何差誤而蒙指正，則編者不勝感激也。有須參考其他表格者，書中亦為指明。至如性質表，比重表等，則在參考文獻之諸手冊中，幾均有之。所列參考文獻，對於每種專門分析，至少列入權威之著作一種，以便有所引據。

書中插圖，可以輔程序敘述之不足。其中若干插圖，其來源如下：第 10 圖，美國材料試驗學會標準 D21—26；第 12 圖，美國礦業局，Tech. Paper 166, Petroleum Technology 39；第 22, 23, 25, 26 及 27 圖 Paper 25, No. 15, 19—23 (1919)；第 28, 29 及 30 圖，美國化學局，Circular 107；第 42 及 43 圖，美國材料試驗學

會標準 C 9—17；第 44 圖范朋克公司 (Fairbanks Co.) 所賜予，第七章之油脂常數表，大部分乃由留谷維次 (Lewkowitsch) 氏所著 “Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes” 中材料編纂而得。

本書第一版付印，經托爾波特博士 (Dr. H. P. Talbot) 批評指教，威廉斯博士 (Dr. R. S. Williams) 一部分校閱，West 衛斯特博士 (Dr. C. J. West) 供編參考文獻，整稿及閱校，編者深表謝忱。又巴里什君 (Mr. H. C. Parish) 及科爾生夫人 (Mrs. Helen B. Colson) 於校核刊表數值，頗多助力。

本書第二版問世，乃由各方面請求催促致之，編者爲情勢所迫，夜工趕編，若非經余妻一番策勵及贊助。則書成未敢必也。

格利芬

## 譯 例

(一)本書內所有專門名詞，以商務印書館出版之標準漢譯外國專名表為標準：表中所無者，則比附譯出之。

(二)本書非為通俗之用，故其中化學品名過冗長者，則代以公式，如二氧化碳不及  $\text{CO}_2$  之簡縮，故即用其公式。又有公式冗長而名稱較簡者則反之，如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  即以酒精或乙醇代之，諸如此類。

(三)重量及容積單位亦力求簡縮，如立方厘米作為；cc.；公分作克，所以不作 g 者，因克祇一字，已甚簡縮也。

(四)化學藥品之命名，以民國二十一年十一月國立編譯館所公布之『化學命名各原則』為標準。化學術語因尚未正式公布，故仍沿通用。

(五)物理學名詞亦以國立編譯館所公布之物理學名詞為標準。

(六)本書內所用計算因數，一部分已經譯者詳加校核，發現有錯誤之處，已為改正。惟尚有一部分以時間關係，不及繼續校核。希讀者於應用是項因數時，再校核一遍為要。

(七)本書內所舉各機關會社名稱，大部分譯為華名。有不能譯者，則仍照錄原名。

(八)參考引證悉用原名。

# 目 錄

	頁數
序.....	一
譯例.....	四

## 第 一 章

### 試 劑

液體試劑.....	1
容量分析用標準溶液.....	7
指示劑.....	14
玻璃量器及分析用玻璃之校準法.....	15
鉛器之管理.....	22
含鉛殘物之收回法.....	24
鉍酸之收回法.....	25

## 第 二 章

### 普通無機分析

砷酸.....	27
混合酸.....	29

	頁數
發煙硫酸.....	31
液體二氧化硫.....	33
鹼類.....	35
氫氧化鈣.....	38
食鹽.....	40
亞硝酸鈉.....	47
硫化鈉.....	48
矽酸鈉(水玻璃).....	48
次氯酸鈉漂白液.....	50
亞硫酸氫鈉.....	53
高錳酸鉀或重鉻酸鈉.....	55
鉀或鈉之氯化物.....	55
醋酸石灰.....	56
硫化鐵.....	59
小量磷之測定法.....	60
礫酸測定法.....	65
肥料內鉀質測定法及其他.....	70
岩石及砂質物料中鉀及鈉之測定法.....	73
磷酸鉛.....	76
波爾多殺蟲劑.....	81
波爾多殺蟲劑與巴黎綠及磷酸鉛之混合物.....	84



	頁數
巴黎綠.....	86
石灰硫磺溶液.....	91
藥製紗布中昇汞之測定法.....	95
蘆葦水管之石棉炭酸鈣分析法.....	96

### 第三章

#### 普通有機分析

氮.....	101
甲醇.....	109
乙醇或酒精.....	112
甲醛溶液.....	118
蠟酸.....	120
乙醚.....	122
甘油.....	124
糊精.....	131
蛋白質.....	133
草酸.....	136
藍錠.....	138
烟草及烟草之提出液.....	141
烟草精溶液.....	144
麥麩之發酵力.....	147

## 第 四 章

## 金 屬 分 析

	頁數
鋼鐵試樣採取法.....	153
炭鋼.....	154
合金鋼之定性分析法.....	165
合金鋼之定量分析法.....	169
銻鐵及錒鐵.....	185
銻錫及金屬錫.....	190
錫礦.....	193
低等錫礦之濃縮法.....	200
銻.....	202
銻粉.....	207
黃銅及青銅.....	208
鍍銀.....	219
白色合金類.....	221
銻汞齊中銻之測定法.....	232
鋼鐵上鍍銻或噴鍍銻之試驗法.....	233
馬口鐵及鋼之鍍錫試驗法.....	236
鍍鍍溶液.....	236
鍍鍍溶液.....	238

## 第 五 章

## 燃 料 分 析

	頁數
煤之試樣採取法.....	241
煤之近似分析法.....	246
煤之熱值.....	252
煤之元素分析法.....	261
煤及焦煤中磷之測定法.....	266
煤灰及其廢棄物.....	267
汽油.....	268
燃料油.....	281
液體燃料之熱值及硫量之測定法.....	291

## 第 六 章

## 油漆及油漆材料之分析

松脂.....	295
松脂，電氣鐵路上之規定條件.....	298
亞麻子油.....	299
桐油.....	301
混合塗料及其油中之色料.....	304
綠石墨柱用塗料.....	312

	頁數
紅鉛及棕鉛.....	315
鉛白(鹽基性碳酸物).....	319
鉻黃.....	322
二氧化鉻色料.....	326
油漆.....	332
日本乾燥劑.....	337
蟲膠及蟲膠油漆.....	339
黑色空氣乾燥絕緣油漆及黑色耐烤絕緣油漆.....	345

## 第 七 章

### 油脂及肥皂分析

動物及植物油脂.....	349
潤滑油.....	384
汽車油及無機油內之炭渣.....	398
油內非鹼化物質.....	400
蓖麻油.....	403
魚肝油.....	404
磺酸化油類.....	406
豚油.....	410
橄欖油.....	411
油酸(紅油).....	414

硬脂酸.....	415
牛油.....	417
油膏.....	419
羊毛油膏.....	423
蜂蠟.....	425
石蠟.....	429
肥皂.....	430
肥皂粉及除垢劑.....	447

## 第 八 章

### 木材,紙及造紙原料之分析

木材中之纖維.....	449
木漿試樣之採取及其試驗法.....	452
硫酸鹽蒸氣液.....	458
黑灰.....	466
亞硫酸液.....	468
礬.....	472
染料及色料.....	477
沉澱硫酸鋇.....	480
漂白劑(漂白粉及漂液).....	484
紙漿之漂白劑消耗量.....	487

	頁數
酒精.....	489
陶土(製紙用者).....	492
填料.....	494
膠.....	494
石灰.....	499
水化石灰.....	505
石灰石.....	509
松香.....	510
松香黏料及松香黏料乳液.....	513
緞光白料.....	517
滑石(作紙之填料用者).....	519
羣青.....	522
紙中之纖維.....	523
纖維分析用之標準紙.....	530
紙之化學分析法.....	531
紙之物理分析法.....	538
紙上之黏料.....	557
紙之金屬變色試驗法.....	561
濾紙.....	569
白水.....	571
硝化用之棉纖維素.....	572

	頁數
木材蒸餾之產物.....	579

## 第九章

### 織物及織物纖維之分析

織物之結構分析.....	533
布及紗綫中之纖維.....	588
粗細繩索之化學試驗法.....	597
繩索及繩索纖維之區別.....	599
石棉與棉組合之細繩.....	600

## 第十章

### 食品分析

食品中之顏料.....	603
食品中之金屬.....	609
粗纖維.....	614
食品中之二氧化硫.....	617
食品中之苯酸.....	619
食品中之水楊酸.....	623
食品中之蠟酸.....	627
食品中之硼酸及硼酸鹽.....	629
食品中之人造香料.....	631

---

	頁數
還原糖及蔗糖.....	634
甜菜中之蔗糖.....	649
糖製品.....	651
蜜.....	664
槲糖製品.....	669
番茄製品.....	672
水果及水果製品.....	676
奶油及奶油替代品.....	686
蛋.....	690
發酵粉.....	695
可可粉, 巧克力及椰子製品.....	703
可可奶油.....	713
飼料及混合穀料.....	717
麵粉.....	724
牛乳及乳精.....	734
煉乳及牛乳粉.....	744
乾酪.....	748
餡.....	751
杏仁精.....	756
山豆糖桂皮精及丁香精.....	759
薑汁.....	759



	頁數
檸檬精及橘子精.....	762
檸檬油及橘子油.....	768
薄荷油.....	769
薄荷精, 留蘭香精及冬青精.....	772
香蘭精(香草).....	774

## 第 十 一 章

### 水, 污水及土壤之分析

水及污水之衛生分析法.....	779
工業用水.....	808
汽鍋用水中之油質.....	818
溶解於水中之氧.....	819
鍋鱗.....	822
泉水.....	826
水中之銅, 鉛, 錫及銻.....	843
灌溉用水.....	847
土壤.....	849
離子濃度.....	860

## 第 十 二 章

### 雜 項 分 析

	頁數
皮革.....	867
鉛鹽中及皮革中之鉛.....	872
黃檀汁.....	874
包電綫之橡皮.....	875
表面淬硬用物料.....	880
磨刻玻璃用物料.....	883
金屬光澤劑.....	885
錫糊.....	888
肥料.....	890
磷峇.....	897
礬土.....	905
石炭酸焦油及其他相似之木材防腐用油類.....	910
驅除樹上蛀蟻用之木焦油.....	916
塗屋頂用之煤膏瀝青.....	916
築路用之瀝青質.....	918
粗煤膏及水煤氣煤膏.....	931
廢氧化物.....	838
漿灰及三和土.....	943
水泥之物理試驗法.....	946
水泥之化學分析法.....	959
砂及礫石之機械的試驗法.....	964

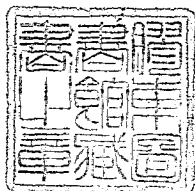
---

	頁數
表格.....	973
國際原子量表.....	974
分子量及原子量.....	977
分析因數.....	1000
容量分析溶液當量表.....	1009
參考文獻.....	1027
索引.....	1041

# 工業分析

## 第一章 試劑

### 液體試劑



**概述**——配製試劑所用之化學藥品，除另行指定外，普通均需高純度之品質。下述各種配製方法中所用之水，均為蒸溜水。各種溶液除本來潔淨或指定不必過濾外，均須過濾。所列處方，普通為配製一研溶液之用。通用淡綠色盛酸之玻璃瓶，其容量約二研半。

**冰醋酸**——含  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  99.5%。比重約 1.058

**稀醋酸** (比重 1.044)——取冰醋酸 400c.c. (立方厘米) 與水一研混和；則此溶液含  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  約 30%。

**苛性鉀酒精溶液** (半當量)——取純  $\text{KOH}$  30 克 (gram) (宜用酒精提純者) 溶於 95% 酒精一研中。

所得酒精及  $\text{KOH}$  之混合溶液，宜靜置以俟  $\text{KOH}$  完全溶解；

**注意**——所用酒精，宜先以  $\text{NaOH}$  少許試之；如顯呈黃色，則酒精中會有過多之  $\text{F}$  類；可依下法處理之：取  $\text{AgNO}_3$  1.5 克溶於水 3 c.c. 注入酒精一研中而竭力振盪之；另取  $\text{NaOH}$  3 克溶於溫熱酒精 15c.c. 中，冷卻後，注於以上之主液中；充份搖動之；澄清後，用虹吸法吸出澄清之液體而蒸溜之。蒸溜時加入浮石數片以防跳動。

然後速即過濾，或用虹吸法吸出之，以移去不溶解性之碳酸物。

氧化鋁乳精——先製明礬 (K 及 Al 之硫酸鹽) 之冷水飽和溶液，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  而攪之，及於石蕊色質呈鹼性反應而止；放置使澄清，用傾瀉法以水洗滌，至以  $\text{BaCl}_2$  溶液試驗洗液時呈極微之硫酸鹽檢定為度。傾去過量之水，貯於有玻塞之瓶中。

醋酸銨 (ammonium acetate) ——慎加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  1000c.c. (比重 0.90) 入冰醋酸 1250c.c. 中，每次加入少許且不絕攪拌，必要時宜冷卻之。所得混合溶液，內含醋酸銨  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  約 70%。

碳酸銨——取碳酸銨結晶體 250 克溶於水中，加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  1000c.c.。所得溶液含碳酸銨約 22%。此碳酸鹽之分子式通常均作  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$

氯化銨 (10%)——溶氯化銨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 100 克於水，置入一研量瓶中，再以水沖淡至刻痕。

濃氫氧化銨 (比重 0.90)——此溶液含  $\text{NH}_3$  28—29%。

稀氫氧化銨 (比重 0.96)——是為 400c.c. 濃液與 700c.c. 水之混合溶液，含  $\text{NH}_3$  約 10%。

鉬酸銨 (ammonium molybdate)——溶液(1)——秤 100% 純度之鉬酸 ( $\text{MoO}_3$ ) 113 克或當量較稀之酸，加水 300c.c.，濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  175c.c. 混和以後；再緩緩加入濃硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 75c.c. 且攪之。

溶液(2)——加濃  $\text{HNO}_3$  500c.c. 於水 1200c.c. 中。

待兩溶液完全冷卻後，以溶液(1)注入溶液(2)。(勿以溶液(2)

注入溶液(1)。加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 試劑 5c.c. 搖動混和，放置澄清，然後過濾。此試劑含鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 約 8%。

硝酸銨(20%)——溶 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  200 克於水中，沖淡至一呷。

脛酸銨(ammonium oxalate) (4%)——溶 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  40 克於水中，沖淡至一呷。

注意——此溶液所具之百分濃度，係指結晶鹽而言，非 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 之確量也。  
本書所應用其他之試劑有由含結晶水之藥品配製者，同此意。

磷酸銨(10%)——溶 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  100 克於水中，沖淡至一呷。

硫酸銨(25%)——溶 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  250 克於水中，沖淡至一呷。

硫化銨(無色)——以 $\text{H}_2\text{S}$ 氣通入濃 $\text{NH}_4\text{OH}$  750c.c. 中至飽和為度；然後再加濃 $\text{NH}_4\text{OH}$  500c.c. 及水一呷混和。

多硫化銨(黃色)——先如上法製得無色之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 一瓶，加硫粉 50—75 克而搖動之，使其溶化。

氯化銨(10%)——溶 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  100 克於水中，沖淡至一呷。

氫氧化銨(5%)——溶 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  50 克於水，沖淡至一呷。

氯化鈣(10%)——溶 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 克於水中，沖淡至一呷。

氫氧化鈣(石灰水)——製一 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之飽和溶液，貯於密塞之玻璃瓶中。應用時將溶液過濾，或將澄清之液體傾瀉而出之。

費林(Fehling)銅溶液(索克司力(Soxhlet)製法)——溶結晶硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 69.28 克於水中，沖淡至一研；用石棉過濾。

費林鹼性酒石酸鹽溶液(索克司力製法)——取酒石酸鉀鈉(Potassium Sodium Tartrate) 346 克及  $\text{NaOH}$  100 克溶於水中，沖淡至一研；放置兩日後，用石棉濾過。

注意——以上二溶液在蒙森(Munson)及華克(Walker)方法中亦用之。

費林銅溶液(阿令(Allihn)製法)——與索克司力製法同。

費林鹼性酒石酸鹽溶液(阿令製法)——取酒石酸鉀鈉 346 克及  $\text{KOH}$  250 克溶於水中，沖淡至一研。

氯化鐵(10%)——溶  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  100 克於水中，沖淡至一研。

濃鹽酸(比重 1.18—1.19)——此試劑含  $\text{HCl}$  重量 35.5—37.5%。

稀鹽酸(比重 1.12)——以濃  $\text{HCl}$  500c.c. 與水 400c.c. 混和。含  $\text{HCl}$  重量約 20%。

鹼基性醋酸鉛——以醋酸鉛正鹽 430 克，密陀僧( $\text{PbO}$ ) 130 克，與水一研沸騰半小時；冷卻而使澄清。用新沸之水將澄清之液體沖淡至其比重為 1.25 (室內溫度)。

注意——美國藥典上所規定之次醋酸鉛溶液，可以替用。

醋酸鉛正鹽(10%)——溶  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  100 克於水中，沖淡至一研。

氯化鎂銨(氧化鎂混合劑)——取  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  90 克(或無水  $MgCl_2$  45 克)及  $NH_4Cl$  240 克溶於一研水中,加濃  $NH_4OH$  50c.c.; 則此溶液 10c.c., 能沉澱  $H_3PO_4$  約 0.25 克或  $P_2O_5$  0.18 克。

氧化鎂洗液(洗磷酸鎂銨沉澱用)——以  $NH_4NO_3$  100 克溶於水中,加濃  $NH_4OH$  335c.c., 然後沖淡至一研。

氯化汞(5%)——以  $HgCl_2$  50 克溶於水中,沖淡至一研。

濃硝酸(比重 1.42)——此試劑含  $HNO_3$  69—70%。

稀硝酸(比重 1.20)——以水 600c.c., 將濃  $HNO_3$  400c.c. 沖淡之。

紅烟硝酸(比重 1.80)——即以過氧化氮氣飽和之濃  $HNO_3$  也。(不在實驗室中配製之)。

磷酸(糖漿狀)(比重 1.71)——此試劑含  $H_3PO_4$  85%。

重鉻酸鉀(4%)——取  $K_2Cr_2O_7$  40 克溶於水中,沖淡至一研。

鐵氰化鉀(1%)——取  $K_3Fe(CN)_6$  10 克溶於水中,沖淡至一研。

亞鐵氰化鉀(1.5%)——取  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  15 克溶於水中,沖淡至一研。

硫氰酸鉀(1%)——取  $KCNS$  10 克溶於水中,沖淡至一研。

硝酸銀(2.5%)——取 25 克結晶  $AgNO_3$  溶於水中,沖淡至一研。宜貯於暗色及具有玻塞之瓶中。

碳酸鈉(15%)——取無水  $Na_2CO_3$  150 克溶於水中,沖淡至一研。勿宜貯於蓋玻塞之瓶中,(宜用橡皮塞)。



氫氧化鈉(10%)——取 NaOH (由電解法製得者) 100 克溶於水中,沖淡至一升。貯於新記橡皮塞之瓶內。非必要時,勿露置空氣中。

磷酸鈉(10%)——取  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  100 克溶於水中,沖淡至一升。

濃硫酸 [比重 1.84 或 66° 波美(Bé)]——此試劑含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  約 94%。

稀硫酸——慎將濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200c.c. 徐徐注入 800c.c. 水中,同時攪盪之。含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  約 30%。

試驗碘值用之尉遲(Wijs)溶液——取重昇華之碘片 13 克溶於純冰醋酸一升中;取此溶液 25c.c. 以硫代硫酸鹽(thiosulfate) 0.1 N 液滴定之。再取碘溶液 25c.c., 置入小燒瓶內。以洗滌而乾燥之氣氣通入主部之碘溶液中,至硫代硫酸鹽溶液原有之滴定量適增一倍而止;然後將燒瓶內小量之碘溶液加入以中和游離之氣。

配得溶液後,貯之於琥珀色而有玻塞之瓶內待用。瓶口固封石蠟。

注意——(1)水分能損害尉遲溶液,故通入之氣氣先經過一洗瓶,再經過兩濃硫酸瓶吸乾之。

(2)碘溶液經氣氣通過後作校核滴定之法,即先以移液管移出溶液 25c.c., 加 10% 碘化鉀溶液 40c.c. 及水 75c.c. 混和,乃以硫代硫酸鹽溶液滴定至無色。如將玻璃置於白色之背景上,則不用澱粉指示劑,其終點亦甚明顯也。

## 容量分析用標準溶液

概述——普通實驗室中備用之各種溶液如下：

鹽酸	0.5 N
鹽酸	0.1 N
氫氧化鉀或氫氧化鈉	0.1 N
羧酸	0.1 N
過錳酸鉀	0.1 N
硫代硫酸鈉	0.1 N
碘	0.1 N
重鉻酸鉀	0.1 N
硝酸銀	0.1 N
硫氰酸鹽	0.1 N
亞砷酸	0.1 N

配製標準溶液權稱藥品時，必須用標準砝碼。所有容量器具（移液管，滴管，量瓶），必須在  $20^{\circ}\text{C}$  慎重校準。滴定溶液時，於記錄度數以前，至少宜待三分鐘，使滴管內附於壁上之薄層溶液下流至於靜止；記錄後，則必須計入校準該滴管容量時所得之校正數。

此等溶液之確實濃度如已測知，則不必適為 0.1 或 0.5 N。其濃度以「係數」表示之，所謂「係數」者，即求濃度之某溶液之 c.c. 數與另一溶液 c.c. 數之比；此另一溶液之濃度，已經確定。例如今有某 NaOH 溶液 50c.c.，需準 0.1N HCl 45c.c. 中和，則此 NaOH 溶液之係數即為  $\frac{45}{50} = 0.9$ 。故以未知濃度之某溶液之 c.c. 數乘其係數，即為濃度已確定之某溶液之 c.c. 數。

實驗室中所有之標準溶液，均在  $20^{\circ}\text{C}$  配製之；如在某一其他溫度時，其「係數」必須校正至  $20^{\circ}\text{C}$ （校正表見後）。此種溶液之「係數」不宜大於 1.005 或小於 0.995。每一溶液之係數，必須時時測定；每次測定離隔之時間，不得過一月。記錄每次測得之係數，並標明於瓶貼上。溶液滴定法之試驗，宜由化驗員二人同時行之，務求結果滿意，然後該溶液方可正式備用。

半當量(0.5N)鹽酸——(一升中含氯化氫 18.233 克或比重 1.2 濃鹽酸 43.0c.c.)。

測定法——依上示數量配合後，充分混和；用純碳酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 測定之。

碳酸鈉宜以極純之重碳酸鈉加熱依下述任何一法製得之：

(1) 取純重碳酸鈉 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 粉盛於鉛皿中至半滿度，置於  $200^{\circ}\text{C}$  之空氣浴中，熱至  $270^{\circ}$ — $280^{\circ}$ （勿高於  $300^{\circ}$ ）。歷半小時後，置乾燥器中冷卻，當尚未完全冷卻時，將已成之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  移入溫暖乾燥及有玻塞之玻管或小玻瓶中。如是則權稱時便利而迅速也。標準測定 0.5N 酸時，每次準稱約 1.1 克應用。

(2) 取純  $\text{NaHCO}_3$  1.75 克入權稱後之鉛坩堝內，置於石棉板上；板之中央有一孔，可納坩堝至半深。坩堝蓋妥後，乃加熱使其底部呈暗紅色。繼續加熱，至少歷半小時。置乾燥器中冷卻，再準確權稱製得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之重量。

將稱得之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  需用量（內宜無水分及塊狀物）溶於水約 100c.c. 中，加甲基橙 (methyl orange) 二滴，以鹽酸滴定至黃色轉

爲橘紅色而止。精密試驗時，宜另取經  $\text{CO}_2$  飽和之蒸溜水 100c.c.，加甲基橙二滴，觀察其色是否與以上終點之橘紅色相同。

計算法——純  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 克，與 0.5N 鹽酸 37.736 c.c. 相當

設  $A =$  所取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之重量，

$B =$  HCl c.c. 數 (滴定消耗量)，

及  $F =$  HCl 及溶液之係數；

則 
$$F = \frac{37.736A}{B}$$

配製酸溶液時，須求  $F$  大於 1；再加入必需量之蒸溜水使其濃度準爲 0.5N，充分混和後，復依上法標準測定之。

舉例——設係數爲 1.042，則溶液每呎中，所加入之水爲 42c.c.

其他方法——以移液管移取鹽酸 25c.c. 入厄倫邁爾 (Erlenmeyer) 燒瓶中，加碳酸鈣過量以中和酸度；再加鉻酸鉀或鉻酸鈉指示劑溶液數滴，用 0.1N 硝酸銀溶液滴定至呈微紅色而止。記錄

\*此處所用之重碳酸鈉，不宜移爲他用。未應用時，宜先償加試驗並確定其純度。瓶貼上宜註明「專爲標準測定用」字樣。

硝酸銀之 c.c. 數。另取鹽酸 25c.c.，用 0.1N 硝酸銀依樣滴定，惟多加一滴；熱至沸騰，靜置暗處使其澄清，以曾熱至  $140-150^\circ\text{C}$  及權稱後之古區 (Gooch) 坩堝過濾；用熱水洗淨，試驗濾液確定硝酸銀之過量。將所得之氯化銀沉澱，在  $140-150^\circ\text{C}$  烘乾，冷卻而權稱之。或置古區坩堝於一較大之鉛坩堝中而加熱，氯化銀沉澱之邊緣開始熔解爲度，冷卻而權稱之。

計算法

設  $A =$  與準 0.5N 鹽酸 25c.c. 相當之氯化銀量  $= 1.7917$  克,

$B =$  氯化銀沉澱之重量,

及  $F =$  鹽酸之係數;

$$\text{則 } F = \frac{B}{1.7917} .$$

**0.1N 鹽酸**——(1 呷中含氯化氫 3.647 克或濃 HCl 8.45c.c.)

測定法——與 0.5N HCl 之測定法相同。取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 克(準確稱之)入精確之量瓶內,加水 500c.c. 使溶解。以移液管移取 100c.c.,以 0.1N HCl 滴定之。

**0.1N 苛性鹼**——(1 呷中含 KOH 5.61 克或 NaOH 4.001 克。每製溶液 1 呷,則稱取棒狀 KOH 5.8 克或棒狀 NaOH 4.2 克)。

測定法——用移液管移出溶液 50c.c.,加甲基橙指示劑二滴,以 0.1N HCl 滴定之。另移出 50c.c.,加苯酚 (Phenolphthalein) 指示劑而同樣滴定之。所用指示劑不同,則所得溶液之係數亦異,瓶貼上務須標明之。以 0.1NHCl 之係數乘其所用去之 c.c. 數,再以 50 除之,即得本溶液之係數。

**0.1N 碳酸**——(1 呷中含  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  6.302 克)

測定法——移取溶液 50c.c.,以 0.1N 苛性鹼及苯酚指示劑測定之。以鹼溶液之 c.c. 數乘其苯酚指示劑所得之係數,再以 50 除之,即得本溶液之係數。

注意——又可以 0.1N 過錳酸鉀 ( $\text{KMnO}_4$ ) 溶液測定之。過錳酸鉀溶液宜貯於棕色之玻璃中,遮蔽光線。

**0.1N 過錳酸鉀**——(1 呎中含  $\text{KMnO}_4$  3.161 克)

注意——先將  $\text{KMnO}_4$  溶於少量之蒸溜水中。用玻璃毛或內置石棉層之古區玻璃濾過。然後以水沖淡至某容量。貯於暗色之玻璃中，避散光線。

**測定法**——精確稱取純粹及新乾燥之萘酸鈉 6.700 克溶於熱蒸溜水 250—300c.c. 中，移入 1 呎量瓶內，在  $20^\circ\text{C}$  以水加滿至 1 呎。本溶液之濃度，即為準 0.1N。

移取上述溶液 50c.c. 入厄倫邁爾燒瓶中，加濃硫酸 5c.c.，熱至沸騰，速以過錳酸鉀溶液滴定之。當開始滴定時，過錳酸鉀溶液宜緩緩加入。最初發生淡而較永久之紅色，即為終點。以過錳酸鉀溶液之 c.c. 數除 50，即得本溶液之係數。

**其他方法(1)**——移取 0.1N 萘酸溶液 50c.c.，加蒸溜水 50c.c. 及濃硫酸 5c.c.；熱至沸騰，以過錳酸鉀溶液滴定至呈永久之紅色而止。以過錳酸鉀溶液之 c.c. 數，除萘酸溶液之係數與 50 之積，即得過錳酸鉀溶液之係數。

**其他方法(2)**——稱亞鐵硫酸銨  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  1.9607 克溶於 100c.c. 蒸溜水中，加濃硫酸 5c.c.，冷卻後，速以過錳酸鉀溶液滴定至永久之紅色而止。以 50 除過錳酸鉀溶液之 c.c. 數，即得本過錳酸鉀溶液之係數。

**0.1N 硫代硫酸鈉**——(1 呎中含  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  24.820 克)

**測定法**——用 0.1N 重鉻酸鉀溶液測定之。其法如下：精確稱取化學純粹及新近乾燥之  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  4.9035 克溶於蒸溜水 200c.c. 中，入 1 呎量瓶內，以  $20^\circ\text{C}$  之水加滿至刻痕。即得 0.1N 溶

液。置蒸溜水 100c.c. 及 10% KI 溶液 30c.c. 於容量 350c.c. 及有玻塞之瓶內，然後以準確之移液管移出重鉻酸鹽溶液 50c.c. 加入其中，繼加濃 HCl 約 7c.c.，搖動混和，靜置三分鐘，在冷水下沖激，使其冷卻，至當移動玻塞時，其上附着之液體能被吸入為度；慎將玻塞洗淨，以硫代硫酸鹽溶液滴定之；待大部分黃色之碘既消失，方加入澱粉溶液約 1c.c.，繼續滴定至溶液由深藍色轉為海綠色而止。行此滴定法時，如審慎周詳，則硫代硫酸鈉溶液雖僅加 1 滴，亦能轉色也。

以硫代硫酸鹽溶液之 c.c. 數除重鉻酸鉀之 c.c. 數(即 50)，即得 0.1N 硫代硫酸鈉溶液之係數。

0.1N 碘——(1 呷中含昇華碘 12.693 克)

注意——本溶液宜貯於暗色之玻璃瓶中，遮蔽光線。

每製溶液 1 呷，稱取碘片 12.7 克，同時稱取純 KI 20—25 克；先將 KI 溶於最少量之水中，然後加入碘片；俟溶解後，再以水沖淡至 1 呷。

測定法——移取 0.1N 硫代硫酸鈉溶液 50c.c. 加澱粉指示劑後，以碘溶液滴定至藍色。此處之澱粉指示劑，開始滴定时即可直接加入也。以碘溶液之 c.c. 數除 0.1N 硫代硫酸鈉溶液之係數與 50 之積，即得 0.1N 碘溶液之係數。

0.1N 重鉻酸鉀——(1 呷中含  $K_2Cr_2O_7$  4.9035 克)

注意——本鹽有極純粹之品質可得，如能精製配製，宜為準 0.1N 溶液。

測定法——以移液管移取溶液 50c.c. 置於 350c.c. 而有玻塞

之燒瓶或其他玻璃瓶中；加水 150c.c. 及濃  $H_2SO_4$  5c.c.，待十分冷卻後，加 10% KI 溶液 25c.c.；貫以玻璃塞，放置十分鐘，以 0.1N 硫代硫酸鈉溶液滴定析出之碘；待大部分黃色之碘消失後，加澱粉指示劑溶液，滴定至深藍色轉為淡綠色而止，此其終點也。以硫代硫酸鈉之 c.c. 數乘其係數，再以 50 除其積，即得 0.1N 重鉻酸鉀溶液之係數。

**0.1N 硝酸銀**——(1 呷中含  $AgNO_3$  16.989 克)

測定法——移取溶液 25c.c.，稀釋至 250c.c.，加稀鹽酸微過量，放置之俟其澄清，以權稱後之古區坩堝濾過  $AgCl$  沉澱，以極稀之  $HCl$  洗淨，最後用蒸溜水洗滌一次；在  $110^\circ C$  烘乾。置古區坩堝於大鉛坩堝中而緩灼之，至  $AgCl$  沉澱之邊緣開始熔融而止。冷卻後權其重量。

以 0.3584 除  $AgCl$  之重量，即得 0.1N 硝酸銀溶液之係數。

**0.6N 硫氰酸鹽**——(1 呷中含  $KSCN$  9.717 克或  $NH_4SCN$  7.611 克)

測定法——移取 0.1N 硝酸銀溶液 50c.c. 置白瓷皿中，加水 100c.c.，稀硝酸 5c.c. 及硝酸鐵溶液 5c.c.，後者之濃度，約為 10% 且絕對不含氯化物者(參閱第 15 頁)。乃以 0.1N 硫氰酸鹽溶液滴定之，至呈紅色為度(以在燈光下察視為佳)。以 50 乘 0.1N 硝酸銀溶液之係數，除以硫氰酸鹽溶液之 c.c. 數，即得 0.1N 硫氰酸鹽溶液之係數。

**0.1N 亞砷酸**——(1 呷中含  $As_2O_3$  4.948 克)。取純  $Na_2CO_3$  約



20 克溶於蒸溜水約 250c.c., 加極純之  $As_2O_3$  昇華粉末 4.96 克, 溫熱而搖動之使完全溶解, 待溶液清澈, 冷卻, 然後在  $20^{\circ}C$  以水沖淡至 1 呎。

測定法——移取溶液 50c.c. 置玻璃杯中, 加蒸溜水 100c.c. 稀釋; 以 0.1N 碘溶液滴定, 近終點時, 加入澱粉指示劑溶液而完畢滴定。以 0.1N 碘溶液之 c.c. 數乘其係數, 以 50 除之, 即得 0.1N 亞砷酸溶液酸之係數。

## 指 示 劑

下列諸指示劑溶液, 均須貯備:

甲基橙, 甲基紅, 苯酚, 澱粉, 鉻酸鉀或鈉, 硝酸鐵。

配製方法如下:

**甲基橙**——溶本品 1 克於蒸溜水中, 稀釋至 1 呎。

**甲基紅**——溶 1 克於 95% 酒精 100c.c. 中。

**苯酚**——溶 5 克於 50% 酒精 500c.c. 中。因溶液微呈酸性作用, 故須慎加 0.01N 苛性鹼溶液中和而呈極微之紅色, 然後加 0.01N 酸液 1 或 2 滴以消去之。

**澱粉**——取藕粉 5 克與冷水少許研和, 然後加沸水 1000c.c., 同時攪拌之; 放置之使冷卻, 然後將澄清液體傾瀉而出, 能過濾最佳。加桂皮油或  $CHCl_3$  2c.c. 以防腐。

注意——所謂「溶解性澱粉」者, 不可用為指示劑。

**鉻酸鉀或鈉**——取  $K_2CrO_4$  25 克或  $Na_2CrO_4$  21 克溶於少許蒸

溜水中，加 1 或 2 滴  $\text{AgNO}_3$  溶液以去氯化物（宜加  $\text{AgNO}_3$  溶液足量，使生紅磚色沉澱），過濾後，稀釋至 250c.c.。

**硝酸鐵**——取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  10 克溶於蒸溜水中，加稀  $\text{HNO}_3$  數滴，以水沖淡至 100c.c.。取溶液少許，以  $\text{AgNO}_3$  溶液試之，確定其中不含氯化物。

注意——鐵明礬  $[\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  可代硝酸鐵用，惟宜加濃  $\text{HNO}_3$  少量。溶液宜貯於琥珀色之玻璃瓶中，勿露於空氣中。

參考——Sutton: "Volumetric Analysis".

## 玻璃量器及分析用砝碼之校準法

**概述**——準確之玻璃量器及砝碼為定量分析法精準之基本要素。標準砝碼者，乃在  $4^\circ\text{C}$  時在真空中純水 1 克之容量也。但試驗時必須指定  $4^\circ\text{C}$  之溫度，事多不便。故美國之玻璃量器，其標準溫度為  $20^\circ\text{C}$ ；其在  $20^\circ\text{C}$  之真正容量，可由其所貫  $20^\circ\text{C}$  水之重量（在空氣中以黃銅砝碼稱得者）計算之。表二中所示者，普通已足應用。如需精確之數，則須參考美國標準局原刊物可也。

**容量器量瓶**——先以鉻酸洗液洗去垢物，繼以蒸溜水漂淨，乾燥後，在室內溫度權稱，然後貫水至刻痕，再權其量。測定水之溫度，由表二中計算  $20^\circ\text{C}$  時之相當容量。如量瓶之容量在 200c.c. 以下，則權稱至第二位小數；較大者，則至第一位小數已敷應用。

注意——如量瓶載水之重量，超過天平之規定最高負荷時，則可用已校準之移液管及滴管將水量出之，惟水之溫度，須為  $20^\circ\text{C}$ 。

表一 水或 0.1N 溶液於  $t^{\circ}$  時在玻璃管內之容量

校正至 20°C 時之容量表

容量 c.c. 數	在校正時應增加之 c.c. 數										在校正時應減去之 c.c. 數																			
	15°	16°	17°	18°	19°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	15°	16°	17°	18°	19°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
5	.004	.003	.002	.002	.001	.001	.002	.003	.004	.005	.006	.007	.009	.010	.011	.004	.003	.002	.002	.001	.001	.002	.003	.004	.005	.006	.007	.009	.010	.011
10	.008	.006	.005	.003	.002	.002	.004	.006	.008	.010	.012	.015	.018	.020	.023	.008	.006	.005	.003	.002	.002	.004	.006	.008	.010	.012	.015	.018	.020	.023
15	.011	.009	.007	.005	.003	.003	.006	.009	.012	.015	.019	.022	.028	.030	.034	.011	.009	.007	.005	.003	.003	.006	.009	.012	.015	.019	.022	.028	.030	.034
20	.015	.013	.010	.007	.004	.004	.008	.012	.016	.020	.025	.030	.035	.040	.046	.015	.013	.010	.007	.004	.004	.008	.012	.016	.020	.025	.030	.035	.040	.046
25	.018	.016	.012	.008	.004	.004	.009	.014	.020	.025	.031	.037	.044	.050	.057	.018	.016	.012	.008	.004	.004	.009	.014	.020	.025	.031	.037	.044	.050	.057
30	.023	.020	.015	.010	.005	.005	.011	.017	.024	.029	.037	.045	.053	.061	.069	.023	.020	.015	.010	.005	.005	.011	.017	.024	.029	.037	.045	.053	.061	.069
35	.027	.022	.017	.012	.006	.006	.013	.020	.028	.034	.044	.052	.062	.071	.080	.027	.022	.017	.012	.006	.006	.013	.020	.028	.034	.044	.052	.062	.071	.080
40	.030	.025	.020	.014	.007	.007	.015	.023	.032	.039	.050	.060	.070	.081	.092	.030	.025	.020	.014	.007	.007	.015	.023	.032	.039	.050	.060	.070	.081	.092
45	.034	.028	.022	.015	.008	.008	.017	.026	.036	.046	.056	.067	.079	.091	.103	.034	.028	.022	.015	.008	.008	.017	.026	.036	.046	.056	.067	.079	.091	.103
50	.038	.031	.024	.017	.009	.009	.019	.029	.040	.051	.063	.075	.088	.101	.115	.038	.031	.024	.017	.009	.009	.019	.029	.040	.051	.063	.075	.088	.101	.115
100	.076	.063	.049	.034	.018	.018	.038	.056	.080	.102	.126	.150	.176	.202	.229	.076	.063	.049	.034	.018	.018	.038	.056	.080	.102	.126	.150	.176	.202	.229

應用滴管時，可依四捨五入法將上列各數縮至 0.01c.c. 即可。當精密試驗應用小於 25c.c. 之移液管時，則宜用次位小數。如為 N 溶液，則上列校正數，應再加 50%；如為 0.5N 溶液，則加 25%。

表二——由在空氣中權稱之水量測定玻璃量器  
之真正容量之校正數

(美國標準局 Circular 19)

指定容量 1 磅

(將表內之校正數加於水之重量克數即得在 20°C 時之準確容量)

溫度 °C	十 分 之 一 度 數									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	2.07	2.08	2.10	2.11	2.12	2.14	2.15	2.16	2.17	2.19
16	2.20	2.21	2.23	2.24	2.25	2.27	2.28	2.29	2.31	2.32
17	2.34	2.35	2.37	2.38	2.40	2.41	2.43	2.44	2.46	2.47
18	2.49	2.50	2.52	2.54	2.55	2.57	2.58	2.60	2.62	2.63
19	2.65	2.66	2.68	2.70	2.72	2.73	2.75	2.77	2.79	2.80
20	2.82	2.84	2.86	2.87	2.89	2.91	2.93	2.95	2.96	2.98
21	3.00	3.02	3.04	3.06	3.08	3.10	3.12	3.13	3.15	3.17
22	3.19	3.21	3.23	3.25	3.27	3.29	3.31	3.33	3.35	3.38
23	3.40	3.42	3.44	3.46	3.48	3.50	3.52	3.54	3.57	3.59
24	3.61	3.63	3.65	3.67	3.70	3.72	3.74	3.76	4.79	3.81
25	3.83	3.85	3.88	3.90	3.92	3.95	3.97	3.99	4.02	4.04
26	4.06	4.09	4.11	4.14	4.16	4.18	4.21	4.23	4.26	4.28
27	4.30	4.33	4.35	4.38	4.40	4.43	4.45	4.48	4.51	4.53
28	4.56	4.58	4.62	4.63	4.66	4.69	4.71	4.74	4.76	4.79
29	4.82	4.84	4.87	4.90	4.92	4.95	4.98	5.01	5.03	5.06

如指定之容量,小或大於 1 磅時,則用比例法計算其校正數。

移液管——移液管流注之時間，普通均在管上標明；否則可隨管量之大小，依下表所示之範圍任意擇定其時間，刻於管球上。

表三——移液管之流注時間

移液管之大小 c.c.數	流 注 時 間 秒 數
10 或以下	12—15
10—50	15—20
50—100	20—30
100 或以上	30—40

校準時，先以鉻酸洗液洗去污垢，再用水漂淨酸質；吸水至上端刻痕，後流注於權稱後之厄倫邁爾燒瓶中，在擇定時間之終了時（由水向下流注時為始），使移液管之下端與液體表面接觸，然後立刻取出。

所用之厄倫邁爾燒瓶，愈小愈佳；盛水後，宜立刻權稱之以減小蒸發之損失量。校準小移液管，則水之溫度，必須正為  $20^{\circ}\text{C}$ 。容量在  $25\text{c.c.}$  以上者，則於權稱後須立刻測定水之溫度，再計算  $20^{\circ}\text{C}$  時之相當容量。

滴管——普通之滴管，均用阿斯特瓦德 (Ostwald) 移液管校準之(圖一)。先以彈夾將移液管接於滴管之出口一端：如有邊管者，則接於邊管上。同時用橡皮管及彈夾接一玻璃出口管於移液管之底部。然後將滴管充分洗淨，貫水至頂端刻痕以上。將全部儀器，固定裝置勿使搖動。啓開彈夾則水由滴管流入移液管中；注意水內

須無氣泡；至滴管內水之高度與零度刻痕齊，而移液管內水之高度與下端刻痕齊。校準之法，先放滴管內之水流入移液管至上端刻痕，然後啓移液管底部之彈夾，使水由上端刻痕至下端刻痕而流出；記錄滴管上之度數。仿此手續，再三行之；待滴管內之水幾流罄而達刻痕之終點而止。在移液管內水由下端刻痕升至上端刻痕所需時間若干，精確記錄之。然後再以水盛滴管內至零度刻痕，使直接流下而達上述之刻痕終點，盛入權稱後之厄倫邁爾燒瓶內；三分鐘後，記錄滴管上之度數。水之溫度，須為  $20^{\circ}\text{C}$ ，如在其他溫度時，應計算至  $20^{\circ}\text{C}$ 。



圖一  
阿斯特瓦德  
校準用移液管

滴管內全量之  $20^{\circ}\text{C}$  之水，分數次流入而盛滿於移液管內，以其次數除水之容量，即得移液管之容量。計算至第三位小數。設移液管之容量為  $2.001\text{c.c.}$ ，則陸續每次滴管上之度數與  $2.001, 4.002, 6.003$  等連續數之差，即為此滴管在此等刻痕處之差誤也。滴管宜編號碼；校正數宜刊表以明之。或以曲線表示每一  $\text{c.c.}$  之正或負校正數。

**分析用砝碼**——每組砝碼之最簡單之校準方法，即與另組正確之標準砝碼取同值者——比較之。實則每組中大部分之砝碼，須仿此法校正，若同組中各砝碼之相互之比均為正確；如是則砝碼之校準方法，僅以各砝碼精確比較之可也。最完美之校準方法為理查咨 (T.W. Richards) 之代替法\*。

\* J. Am. Chem. Soc., 22, 144 (1900)。

受校準之砝碼須置天平上逐一權秤，以代替法比較其重量；各分數砝碼之和必須爲一克。校準時爲便利起見，可由另組砝碼中借取一厘克砝碼增加運用。相同之砝碼，須作標記以資識別。其在匣內排列之位置，宜永遠勿變。

取厘克砝碼一，置天平左稱盤上，用任何重物權衡之；此以用粗砝碼一組爲最便利。校準時，以一5毫克砝碼置左稱盤上，如是則騎砝碼可在某一定範圍內左右移動也。校定零點，然後另取厘克砝碼代替前者，則因需同一平衡點，騎碼或須向左右移動；所移越之度數，即該二砝碼之正或負之差數也。依此方法，將每一砝碼與其相同砝碼及小砝碼之合數比較之。

設某組中有一準確之砝碼，則可由此計算各砝碼正或負之校正數以得正確相互之比。普通以厘克爲準確之砝碼，由此以加減法作初步之計算；其他砝碼之量值，均以此厘克砝碼數表示而列成一表。然由此法所得各砝碼之重量值與其表面之重量值，相差過遠，頗感不便，蓋所設標準過小也。欲定較便利之標準，可將每一砝碼所得之重量值，以一較大砝碼之重量值除之（普通10克砝碼相宜），換言之，將每砝碼所得之重量值與較大標準砝碼所得重量值之相當約數比較之；其差數即爲該砝碼之校正數。負數示不足，正數示過量。表四爲某組砝碼之校準舉例，至10克砝碼爲止。

表四——砵碼校準數量表

表面 重量值	用代替法 所得之結果	初步重量值 (正確) 克數	10.01768之 約數(理論) 克數	校正數 (正確減理論)
(0.01)=比較標準		標準	0.01002	-0.00002
(0.01')=(0.01)	+0.00006	0.01006	0.01002	+0.00004
(0.01'')=(0.01)	-0.00001	0.01005	0.01002	+0.00003
(0.02)=(0.01)+0.01'	-0.00001	0.02005	0.02004	+0.00001
(0.05)=(0.02)+...	-0.00007	0.05009	0.05009	0.00000
(0.1)=(0.05)+...	-0.00006	0.10019	0.10018	-0.00001
(0.1')=(0.1)	+0.00001	0.10020	0.10018	+0.00002
(0.2)=(0.1)+(0.1')	-0.00004	0.20035	0.20035	0.00000
(0.5)=(0.2)+...	-0.00011	0.50088	0.50088	0.00000
(1)=(0.5)+.....	-0.00004	1.00183	1.00177	+0.00006
(1')= (1)	-0.00002	1.00181	1.00177	+0.00004
(1'')= (1)	-0.00006	1.00177	1.00177	0.00000
(2)=(1')+(1'')	+0.00025	2.00383	2.00354	-0.00029
(5)=(2)+.....	-0.00040	5.00884	5.00884	0.00000
(10)=(5)+...	-0.00040	10.01768	10.01768	標準

精密稱量時，須將校正數列表以明之；普通包括由 0.1 始至 0.99 克各砵碼以及 1 克以上各砵碼之組合量之校正數。

注意——(1)校正數之正負問題，有時易於淆亂。如某砵碼過輕，其校正數宜為負，因所差之重量必須以鑄砵碼補足之耳，如是則其表面重量值之和是過重也。

(2)任何較大之砵碼，如實際重量值與其表面重量值相差過遠時，則宜啓其頂蓋，設法增減其質量而再校準之。



## 鉑器之管理

**潔淨法**——分析者所用之器皿，必須保持清潔。鉑皿及坩堝用後，應即潔淨而擦光之；此種習慣，甚易養成。用器皿者既於其工作方面增加信任，而器皿本身之壽命亦因而延長矣。

鉑面大部分之雜質，可用潮濕之海砂（圓潤之砂粒），以手擦去之。但勿損耗鉑之質量。

置重硫酸鉀或硼砂於鉑皿中熔融，浸熱水中煮沸，再如上用海砂擦之，則其表面光潔無比。如欲使其外表面光潔，則置於較大之另一皿中，使熔融物與內外全部之表面接觸可也，

鈉汞齊能使鉑潤濕；雖汞齊中加有其他金屬亦然，而無與鉑成汞齊之性質。故鈉汞齊為鉑器之有效潔淨劑。其用法即以布塗鈉汞齊於鉑面上，以水濕之，則鈉被氧化溶於水中；而汞則與其他之雜金屬成汞齊可拭去之。最後如上法再用海砂擦光。

去鉑器上污漬之法，即將該器燒灼至紅熱，取乾燥  $\text{NH}_4\text{Cl}$  一匙投入其中是也。

試驗有無鹼金屬與鉑成合金，其法先將該鉑器浸入煮沸之鹽酸中，數分鐘後，以水充分洗淨，再浸入煮沸而不含氯之  $\text{HNO}_3$ ，如其形狀重量均無變化，則二酸均未發生化學作用，此示該鉑器之鉑內無鹼金屬存在。

**應用時之注意**——鉑之性質，雖在任何溫度不為酸類所侵，不為空氣所氧化，然實則有數物質能在低溫度時損害之而起化合物

用；慎勿忽略爲要。

在高溫度時，鹼金屬之碳酸鹽與鉑毫無作用，惟苛性鹼類，鹼土金屬，硝酸鹽及氰化物能在紅熱溫度時侵害之，尤以鉍及鋰之氫氧化合物爲然。不含鹼類之硫磺，與鉑無作用；然磷及砒與之同熱，鉑卽被損。

當磷酸鎂鉍沉澱於鉑坩堝中燒灼時，輒因濾紙之炭質而起還原作用發生磷質，令鉑變脆性，尤以該沉澱未經完全乾燥時爲甚。燒灼其他磷酸鹽而有還原劑存在時，所得結果亦同。故於此宜十分謹慎，因微量之磷卽能損害鉑器也。

海棉狀或細粉狀之鉑能與熔融之過氧化鈉起劇烈之化學作用。故過氧化鈉在鉑坩堝內熔融，雖僅數次，坩堝卽被損害。

在高溫度時，如鉑與易還原性金屬之化合物接觸，亦甚危險；因生成低熔點之鉑合金故也。此種性質，以鉛爲最。

鉑又不宜與燃燒之炭質接觸，固其殘渣內有因還原作用生成之矽質，能與鉑化合而使之變脆易裂。

燒灼鉑坩堝之熱源，酒精燈較勝於煤氣。如有煤氣，首宜注意空氣之供給務須充足，使煤氣燃燒完全；否則火焰中之游離炭質，與鉑化合成炭化物，再經氧化後，鉑中卽生胞，坩堝卽告損害。是以燃燒煤氣時，宜勿使還原焰與鉑接觸。

用本生燈燒灼時，鉑之表面常現暗灰色，非磨光不能移去之，鉑三角架，輒以此呈暗灰色而生脆性。故供此用之鉑器，如能常以潮濕之海沙潔淨，則雖質量不免稍有損失，整個之器皿必能完好而

延長其壽命。

### 含鉑殘物之收回法

如殘物內之鉑鹽全屬水溶性者，則先蒸發至乾涸以去酒精，次以水提取之。如有金屬鉑，石棉或其他不溶性之固體，則先蒸發至乾涸，次以王水（濃  $\text{HNO}_3$  1 份，濃  $\text{HCl}$  3 份）處理，使鉑完全溶解，再蒸發至乾涸，加稀  $\text{HCl}$  少許溫熱，以水提取之。然後將水溶液過濾，洗淨濾紙上之殘渣至不含鉑鹽而止。保存濾液備用。

先配製  $\text{NaOH}$  溶液，其比重為 1.20 加甘油 8%，熱至沸騰；注入澄清之鉑溶液，則鉑即沉澱。先用水洗滌，次用  $\text{HCl}$ ，復用水洗淨；乾燥後，入瓷坩堝中灼之。俟冷，權其重量。然後移入燒瓶內浸於水中；置湯鍋上徐徐加熱，同時以王水分數次加入其中，每次少許；事後，將溶液移入瓷器中蒸發至成厚漿狀，繼續以  $\text{HCl}$  及水交換蒸發之，至無氧化氮濃烟發出而止。此時之重要點，即將  $\text{HNO}_3$  完全驅出是也。惟因有  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  存在，故溶液之色，常為極深之紅棕色；將溶液稍溫，通入氯氣使飽和，至呈黃色乃已。則  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  即轉為  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ，蒸發至厚漿狀以去氯氣；酌量稀釋，然後過濾；如有大量之不溶性物質，則宜灼熱而權稱之，由原重量中減去。然後將濾液稀釋，其濃度為溶液 100c.c. 中含鉑 10 克（或稀釋至任何其他濃度亦可）。

## 鉬酸之收回法

(磷之測定法中所用鉬酸)

鉬酸爲昂貴之試藥，由磷酸鹽測定法中，處理之使還原，事固  
有爲也。

法將含鉬之一切殘渣傾入 12 吋之大圓瓶內，瓶口插一漏斗，  
其下端接一玻管，管長離瓶底約 3 吋以下。及瓶內盛物既滿則取  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  50 克溶於水 100c.c.，又  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  100 克溶於水 200c.c.，  
將此二溶液加於瓶中，充分混和，置之澄清；取出澄清溶液少許，  
熱至沸騰，再加  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ；如有沉澱發生，則傾回玻瓶內，再加  
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液於瓶內，使發生沉澱。

待鉬酸鹽完全沉澱，放置過夜，用虹吸法吸出澄清之液體而棄  
之。如是繼續以含鉬之殘渣傾入大瓶中，待幾滿時再依上法行之。

大瓶內黃色之沉澱積貯既多，則取出之，用濾紙在畢希勒  
(Büchner) 濾器上過濾，以 2%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗滌之；將濾紙上潮濕  
之沉澱物置於開口之瓶內，露於空氣中(遮防灰塵)約二星期之久；  
或入烘爐中乾燥亦可。所得成品，內含純  $\text{MoO}_3$  92%。進行磷之測  
定法時，即可取此磷鉬酸鉍以製新鮮之鉬酸鹽溶液也。配製之法，  
即秤  $\text{MoO}_3$  當量之黃色沉澱，溶於普通需用量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  中。黃色  
沉澱每 100 克，則取  $\text{MgCO}_3$  7.5 克，溶於最少量  $\text{HNO}_3$  而加入之；  
濾去  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ，取濾液依普通之方法製成鉬酸鉍溶液。



## 第二章 普通無機分析

### 硫 磺

**概述**——純粹之硫磺，普通祇測定其水中之水分，灰分及硫之成分。後者之測定，則利用其在二硫化炭( $CS_2$ )中之溶解度，其法如下。然在不純之試料中，除有能溶於  $CS_2$  之溶性硫外，尚有其他物質存在。昇華硫磺非完全能溶於  $CS_2$ ，此宜注意者也。欲精密測定硫磺之百分量，則取研細之試樣約0.1 克仿本章所述石灰硫磺溶液中硫之總量之分析手續行之。

**水分**——取磨碎之試樣 2—5 克，置平底皿中，在  $105^{\circ}C$  以下烘乾，至重量不變為度。損失者即為水分。

**硫(溶於二硫化炭者)**——將水分測定後之硫磺溶於  $CS_2$  中。另備古區坩堝一，內置經少許  $CS_2$  處理後之石棉層。乾燥後權其重量：將硫磺之  $CS_2$  溶液過濾：先以  $CS_2$  洗滌殘渣，繼以醚(ether)洗淨之，烘乾而權稱其重量。由 100% 中減去水分及  $CS_2$  不溶性物質百分量之和，其差即為硫磺(溶於  $CS_2$  者)之百分量。

**灰分**——取試樣 2—5 克置於權稱後之蒸坩堝中燒灼之；初用緩火，後用極強之提里爾(Tirrill)火焰。冷卻後，稱灰分之重量。

**油及焦油**——硫磺中如有微量之油類或瀝青質存在，則對於某種用途即有阻礙。其重量不能由簡單之提出法測定，因硫磺本身

略能溶解於提出時所用之溶劑中，況其量又甚小(千分之三以下)。然普通可用石油醚提出之，再以銅箔除去溶解之硫磺。

儀器——(1)量瓶，(100c.c.)

(2)索克司力燒瓶二，容量約 250c.c.

(3)尉力(Wiley)連續提出器，無坩堝或套管

(4)以  $4 \times 15$  吋之銅箔片捲成螺旋狀，使箔面不互相接觸；於其一端角留露約  $3/8$  吋方之面積，中穿一小孔，以金屬線鈎繫之；俾箔圈可由尉力管升舉。穿孔之方形面積，須在箔圈之中心。

程序——稱粉狀試樣 50 克。如知其含油量甚高，則重量尚可減少。置於 100c.c. 量瓶中，加重蒸溜之石油醚約 50c.c.；每隔半小時，充分搖動一次，歷數小時後，放置之使澄清。將澄清之液體傾瀉而出，經濾器而入尉力提出管中；再加溶劑 30c.c. 於留餘之硫磺中而搖動之，放置澄清，如前法濾過。如是繼續以新石油醚液洗滌硫磺而搖動之，待用溶劑約 175c.c. 或已足浸沒管內之銅箔而止。

先以稀硝酸洗滌銅箔圈，次以水漂淨；後用酒精及醚使之乾燥；置於尉力管中。乃將管中之石油醚加熱沸騰，使溶解之硫磺完全與銅化成硫化銅而積於銅箔之上方已。移溶液入玻璃杯中，濾去鬆散之之硫化銅沉澱；用石油醚少許洗滌箔圈尉力管及濾器。將溶液在低熱徐徐蒸發至乾涸而稱殘餘物之重量。權稱時取一大小形狀相同之燒瓶用為衡重體。

注意——如事非迫急，則上述沸騰之手續可以免却。將石油醚提出液置入高玻璃瓶內，塞塞筒口，在室內溫度靜置之；經 24—48 小時後，祇能將硫磺完全除去。能再以新

箱圈假溶液中過夜更佳。

## 混 合 酸

**概述**——下述之方法，專用以分析所謂混合酸者。此類混合酸均由硫酸及硝酸組成。其混合量依應用之目的而異。此外尚含有亞硝酸硫酸(nitrosyl-sulfuric acid)，蓋由二酸互相作用而成。

**總酸度**——取試樣 50c.c.，入權稱後之瓶中；立蓋瓶口而權稱之。取水 400c.c. 置玻璃杯中，浸稱瓶於水內，以左手執近瓶之底部，將瓶身傾斜使有玻塞之一端適在水面以下；然後以玻璃鉗移去玻塞，使瓶內之酸，徐徐流入水中；如是則酸之濃烟留於瓶內而漸為流入瓶內之水所吸收。此種傾注法，如稍練習之，可使濃烟毫無損失。苟有氣泡逸出致濃烟發生於水面之上時，則此測定將不準確，必須重作。

最後在玻璃杯中用水漂淨稱瓶，將玻璃杯中之溶液移入 1 呎量瓶內，沖淡至刻痕而充分混和。移取 100c.c. 以 0.5N NaOH 及甲基橙滴定之，計算試料 1 克所需之 0.5N NaOH c.c. 數。

**硫酸**——用倫格 (Lunge) 移液管稱試樣約 5 克兩份，各置入 6 吋蒸發皿中\*；加水 5c.c.，在蒸汽鍋上蒸發半小時，再加水 2c.c. 蒸發二十分鐘<sup>參</sup>；冷却後，速以 0.5N NaOH 及甲基橙滴定之，即為

\* 如無倫格移液管，用普通之 4c.c. 移液管亦可。先以移液管移取試料 4c.c. 入權稱後之稱瓶中，任移液管流注數秒鐘後，迅即將稱瓶加蓋而權稱之。然後以該移液管移取試料兩份置兩蒸發皿中，每次移液管流注之時間宜同，則得重量相等之試料。



$\text{H}_2\text{SO}_4$  之總量。計算試樣 1 克所需之滴定量。

注意 普通之混合液依上法蒸發後， $\text{HNO}_3$  即除去。然必須將另一份酸液同時蒸發之以資校核也。蒸發後加二苯胺 (diphenylamine) 少許。宜不呈藍色。如蒸發不能盡去  $\text{HNO}_3$ ，則在滴定以前，可加尿素 1 克以去之。

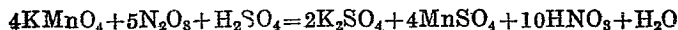
亞硝酸硫酸——以測定酸度時所用之移液管移取試樣 15c.c. 加於水 150c.c. 中。計算試料之重量。速以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定之，即得亞硝酸 ( $\text{HNOSO}_4$ ) 之量。計算試料 1 克所需之滴定量。

計算法——先計算試料 1 克所需之以上各滴定量，次計算試料中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之總量而減去  $\text{HNOSO}_4$  之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  當量。

由總酸度滴定量中減去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之總量，將其差計為  $\text{HNO}_3$  量而減去  $\text{HNOSO}_4$  之  $\text{HNO}_3$  當量，即得  $\text{HNO}_3$  之確量。

由 100% 減去  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  及  $\text{HNOSO}_4$  百分量之和，即得水之百分量。

測定亞硝酸硫酸時之反應如下：



係數——0.1N  $\text{KMnO}_4$  1c.c. =  $\text{HNOSO}_4$  0.006354 克

=  $\text{N}_2\text{O}_5$  0.001900 克

0.5N  $\text{NaOH}$  1c.c. =  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.02452 克

=  $\text{HNO}_3$  0.03151 克

$\text{HNOSO}_4 \times 0.4959 = \text{HNO}_3$

$\text{HNOSO}_4 \times 0.2991 = \text{N}_2\text{O}_5$

$\text{HNOSO}_4 \times 0.7718 = \text{H}_2\text{SO}_4$

## 發 烟 硫 酸

概述——發烟硫酸即三氧化硫( $\text{SO}_3$ )之濃硫酸溶液也。由  $\text{SO}_3$  總量之測定,可計算游離  $\text{SO}_3$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之量。游離  $\text{SO}_3$  之含量無定——普通為 18 至 25% 然有高於 60% 者。

$\text{SO}_3$  總量——發烟硫酸易吸收水分,故取試料時宜特別謹慎。最妥善之取法如下:取普通玻璃管一,將其一端熔閉,吹成約 0.75 吋之球形;將另一端拉成毛細管;冷卻後,權其重量。然後將玻璃球微溫,以毛細管之一端浸入發烟硫酸中,速將玻璃球冷卻,如是則玻璃中之空氣遇冷而縮,將硫酸吸入其中矣。乃將玻璃球移去而正置之。封閉毛細管口。拭淨而再權稱之,即得內盛發烟硫酸之重量。當處理玻璃球時,務宜謹慎。因發烟硫酸乃危險品也。

於 500c.c. 而具玻塞之瓶中,盛蒸溜水至三分之二容量,加一定某過量之 0.5N NaOH。設發烟硫酸內  $\text{SO}_3$  之總量為 90%,則由此計算所需之 NaOH 量已足有餘。

以玻璃球浸入此溶液中,用套橡皮短管之玻璃掃棒將玻璃球向瓶底抵住,謹慎截斷毛細管,乃塞瓶口而搖動之,則玻璃球及毛細管均碎裂,斯時酸已完全與鹼接觸,可斷言也。加甲基橙指示劑,以 0.5N 或 0.1N HCl 滴定過量之 NaOH。然後移入 500c.c. 量瓶中,以蒸溜水沖淡至刻痕,充分混和。移取 100c.c. 入 250c.c. 玻杯中;另取 10% 氯化鋇 ( $\text{BaCl}_2$ ) 溶液 5c.c., 沖淡至 50c.c. 而加入玻杯中。此處之主要點,即  $\text{BaCl}_2$  溶液宜逐滴加入而兩溶液均須熱至沸騰

是也。

$\text{BaCl}_2$  溶液既加入後，能騰沸 5 分鐘再靜置過夜最佳；次晨在蒸氣鍋上重熱，然後過濾，欲事求迅速，至少須沸騰 30 分鐘，俟其澄清後過濾，以沸水洗淨。將沉澱移入權稱後之鉈坩堝中燒灼之；冷卻後，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  潤濕，再燒灼之（初用緩火以防濺濺）；置乾燥器中冷卻而權硫酞鉍（ $\text{BaSO}_4$ ）之重量。計算試料內  $\text{SO}_3$  之重量。

**計算法**——由 100% 中減去  $\text{SO}_3$  總量之百分量，其差即為合成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之水之百分量；再由 100% 減去，其差即為游離  $\text{SO}_3$  之百分量。報告式如下：

三氧化硫總量，

相當於：

硫酸，

游離三氧化硫，

**係數**—— $0.5\text{NNaOH}1\text{c.c.} = \text{SO}_3 0.020016\text{克}$

$\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = \text{SO}_3$

$\text{H}_2\text{O} \times 5.44 = \text{H}_2\text{SO}_4$

**注意**——（1）行滴定法之目的，校核而已。依理論言之，由此所得  $\text{SO}_3$  之總量，應與由沉澱法所得者相同。然實際由前者所得之結果輒較高。如由二法所得之結果相差過遠，則宜將後者之結果償加覆核。

（2）試驗時必須分取試料之約數部分重量，又因由水量計算  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量時所用之係數甚大，故試驗時須十分精密。如事實允許，則至少宜連作五個測定而取其平均之結果。

(3)發烟硫酸宜貯於玻塞之瓶中，遮蔽光線。

(4)發烟硫酸之凝固點，隨游離  $\text{SO}_3$  之量而異。故分析之結果可以其凝固點校核之。

## 液體二氧化硫

**概述**——二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 為較易液化之氣體。市上供給者即貯於鋼筒中之液體也。其熔點約為  $-76^\circ\text{C}$ ，沸點  $-10^\circ\text{C}$ 。製造方法，即以黃鐵礦，閃鋅礦或其他含硫之礦石焙焙，將所生之二氧化硫氣體凝結，或再蒸溜之。又可將硫磺燃燒製得之，固不待言矣。

今日市上所售之液體  $\text{SO}_2$ ，其純度輒在 99.8% 以上，無色，乾燥時無腐蝕性；其主要之雜質為水分及少量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。如含水分過多，即能腐蝕金屬，而同時進展分解作用，硫化氫 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 及硫磺因而先後產生，硫即溶解於其液體中而呈黃色也。普通市售品常含水分 0.3—0.5%，經二次蒸溜提純之品質，則多不超過 0.1%

下列各種試驗，為確定液體  $\text{SO}_2$  純度之用：

**顏色**——傾斜  $\text{SO}_2$  之鋼筒，使其出口在水平線下，啓其活塞，傾出液體若干入潔淨之玻杯中。高等品呈無色，或至深為淺麥棕色。

**蒸發後之殘餘物**——傾出 100c.c. 入一漏斗管中；管之下部有 0.1c.c. 之刻度。任液體自行蒸發至無  $\text{SO}_2$  臭味時，記錄殘餘物之容量。大部分為水，內或有少量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

**注意**——取用二甲苯 (Xylol) 法測定水分時應用之漏斗管，結果亦佳。

銅之腐蝕試驗——傾注液體 50c.c. 入潔淨而擦光之銅皿中。此皿之形狀，與汽油腐蝕試驗時所用者彷彿（見後）。任液體自行蒸發後，銅面宜無灰黑色之污物。否則即示有硫化氫存在也。

## 鹼類

（鈉及鉀之氫氧化合物，碳酸鹽，及重碳酸鹽）

概述——分析鹼金屬之碳酸鹽及重碳酸鹽之混合物，或碳酸鹽及氫氧化合物之混合物，則用苯酚及甲基橙為指示劑，以標準酸行複滴定法即可。如僅有鈉或鉀存在，則其中碳酸鹽及氫氧化合物之重量可直接計算之；否則，鈉與鉀鹽之比量須另行滴定。（鉀鹽之測定法，參閱第 72 頁）。複滴定法多為含碳酸鹽少量之氫氧化合物及碳酸鹽之混合物適用；如碳酸鹽之量甚高，則宜用氯化銻法測定之。欲精密測定重碳酸鹽，則須行  $\text{AgNO}_3$  苛性滴定法；其法見後。

報告結果時，總鹼度以  $\text{Na}_2\text{O}$ （或  $\text{K}_2\text{O}$ ）表示之，其他各種鹼度亦然。

。 下述分析方法中所用之試料，假定僅含鈉或鉀而非兩者同時存在，其他化合物為碳酸鹽，重碳酸鹽，氫氧化合物，碳酸鹽與重碳酸鹽，或碳酸鹽與氫氧化合物。（重碳酸鹽與氫氧化合物不能同時存在）。

水分——稱試料若干，量愈多愈佳；迅速溶於無  $\text{CO}_2$  之水中，沖淡至某容量；取其與試料 1 或 2 克相當之某約數部分容量，置入鉛皿或瓷皿中，蒸發至乾涸；在  $105^\circ\text{C}$  烘乾，至重量不變而止。損

失者即為水分之重量。

注意——如試料為純鹼 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 或珠灰 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )，則直接稱 1—5 克量，烘乾至重量不變即可。如為苛性鈉或苛性鉀，則普通均計算『差數』為其水分量；蓋苛性鹼易成碳酸鹽，難於精確測定也。如有重碳酸鹽存在，則依上述之方法，重碳酸鹽將成碳酸鹽，故又不能適用；斯時宜將試料在  $200^\circ\text{C}$  加熱，至少歷二小時；則損失者為水分與  $\text{CO}_2$  之重量。由另測得之重碳酸鹽量計算其中應有之  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ，由前損失量中減去即得水分正確之重量。

計算法—— $\text{NaHCO}_3 \times 0.3691 = \text{放出之 } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ 量}$   
 $\text{KHCO}_3 \times 0.3098 = \text{放出之 } \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ 量}$

### 鹼類之測定

定性試驗——取試料少許，溶於無  $\text{CO}_2$  之水中，加  $\text{BaCl}_2$  溶液過量，迅速過濾；如濾液於苯酚指示劑呈鹼性反應，則有氫氧化合物存在。再加  $\text{BaCl}_2$  溶液於濾液中，以確定其過量；加酸，觀察有無氣泡發生，以決定其有無碳酸鹽或重碳酸鹽存在。有氫氧化合物，則無重碳酸鹽，可斷言也。如無氫氧化合物，則重碳酸鹽之存在與否，須以定量分析法確定之。如用甲基橙指示劑時之滴定量，較用苯酚指示劑時之滴量大逾二倍，則示有重碳酸鹽存在也。

碳酸鹽及重碳酸鹽——取大量試料溶於新沸過之水中。取與試料 1 克(必要時或 1 克以上)相當之某約數部分容量，以 0.5N 酸及苯酚指示劑滴定至終點；然後加甲基橙指示劑，仿滴定苛性鈉之方法滴定至終點，如苯酚指示劑之滴定量適為甲基橙指示劑全部

滴定量之一半，則示僅有碳酸鹽而無重碳酸鹽存在。

如有重碳酸鹽存在，則苯酚指示劑滴定量之二倍，乃代表碳酸鹽之重量；其與甲基橙滴定量之差，乃代表重碳酸鹽之重量。當僅有碳酸鹽存在時，則由甲基橙之滴定量直接計算碳酸鹽或  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$  之重量。計算時用下列各係數：

$$\begin{aligned} \text{計算法——} 0.5N \text{ 酸 } 1\text{c.c.} &= \text{NaOH } 0.02000 \text{ 克} \\ &= \text{KOH } 0.02805 \text{ 克} \\ &= \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.02650 \text{ 克} \\ &= \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.03455 \text{ 克} \\ &= \text{K}_2\text{O } 0.02355 \text{ 克} \\ &= \text{Na}_2\text{O } 0.01550 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——(1)上述方法，僅於與苛性鹼同存在之小量碳酸鹽適用。與碳酸鹽同存在之小量苛性鹼，或碳酸鹽與重碳酸鹽之混合物用此方法分析時，則僅得約略之結果(見下)。

(2)測定時須有足量之水存在，使無  $\text{CO}_2$  氣泡發生。酸液宜緩緩加入，同時攪拌之。各項手續宜審慎進行，方得美滿之結果。

(3)所謂“紐約—利物浦”(New York Liverpool)試驗者，即將  $\text{Na}_2\text{O}$  之百分數乘 1.03226，“紐喀斯爾”(Newcastle)試驗係以 1.013 乘  $\text{Na}_2\text{O}$  之百分數。

**苛性鈉(或苛性鉀)之分析法**——苛性鈉或苛性鉀，內輒含不定量之碳酸鹽。碳酸鹽及氫氧化合物可同時測定之，其法如下：取大量試料溶於新沸過之水中，沖淡至某容量。行此手續，愈快愈佳；且非必要時，勿露置空氣中，因苛性鹼之能吸收水分及  $\text{CO}_2$  也。

移取溶液與試料約 1 克相當之某約數部分容量，置入 500c.c.

玻杯中，沖淡至約 450c.c.，加苯酚指示劑溶液 1c.c.，以 0.5N 酸滴定至無色。滴定時使滴管之出口端浸於溶液表面下。然後加甲基橙指示劑 3 或 4 滴，繼續滴定至紅色。第一次所用之酸，乃中和氫氧化化合物之全部及碳酸鹽之一半。蓋苯酚指示劑呈中性故也。用甲基橙時之滴定量(全量)，即代表總鹼度。

設  $x$  = 用苯酚指示劑時所用去之 c.c. 數，

及  $y$  = 用甲基橙指示劑時所用去之 c.c. 數；

則  $2(y-x)$  = 碳酸鹽所需之 c.c. 數

$y-2(y-x)$  或  $2x-y$  = 氫氧化化合物所需之 c.c. 數。

碳酸鈉或碳酸鉀及其重碳酸鹽之分析法——取大量試料溶於新沸過之大量蒸溜水中。測其容量；取此溶液少許，用  $BaCl_2$  溶液試之，以觀有無氫氧化化合物存在。試驗法見前。

總鹼量——移取溶液與試料 1 克相當之某約數部分容量，入 500c.c. 玻杯中；必要時，取量宜稍多。加甲基橙溶液 3 滴，迅速滴定至終點。此為初步滴定。另取同約數部分容量之溶液，加入初步滴定時所需用之酸量，但減少一 c.c.。注意勿使氣泡發生致遭損失。蓋以表面玻璃，沸騰使去  $CO_2$ ；冷卻後，加甲基橙溶液 2 滴，準確滴定至終點。當近終點時，將溶液充分攪和。酸液宜逐滴加入，則其顏色之變化甚明顯。

苛性鹼——如試料中有氫氧化化合物，則移取溶液與試料 1 克相當之某約數部分容量，置 250c.c. 玻杯中，加 10%  $BaCl_2$  溶液 100c.c. 充分攪和，加苯酚指示劑 5 滴，以 0.5N 酸於冷時滴定之。



由滴定量計算 NaOH 或 KOH 之重量。

注意——氫氧化合物不能與重碳酸鹽同時存在。故由總鹼量之滴定量中減去上得之滴定量，其差即代表碳酸鹽之重量。

**重碳酸鹽**——移取溶液與試料 5 克相當之某約數部分容量，置入 250c.c. 玻杯中，以 0.5N NaOH 溶液滴定之；以溶液 1 滴置白瓷板上與 AgNO<sub>3</sub> 指示劑 (10% 溶液) 1 滴接觸時，立現暗色為止，由滴定量計算重碳酸鹽之重量。

**計算法**——0.5N 苛性鹼液 1c.c. = NaHCO<sub>3</sub> 0.04200 克  
= KHCO<sub>3</sub> 0.05005 克

注意——(1) 欲求碳酸鹽之重量，可由總鹼量之滴定量中減去重碳酸鹽之滴定量 (均以試料 1 克為基礎)，將其差數計為碳酸鹽之重量。

(2) 新製之碳酸鈉及碳酸鉀 (純鹼及珠灰)，不應含有重碳酸鹽，至多極微量而已。置於空氣中後，則吸收 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 而生重碳酸鹽。故精密之試驗，宜測定重碳酸鹽之重量。

**雜質**——鹼類中之雜質，常為氯化物，硫酸鹽，又鐵及礬土；各依通常之分析法測定之。測定硫酸鹽時，宜於沉澱以前，加 HCl 而沸騰之以去過量之 CO<sub>2</sub>。鐵質則宜以色度計測定之最佳。

## 氫氧化銨

**概述**——氨水 (美國藥典) 為含 NH<sub>3</sub> 重量 10% 之溶液。較強之氨水 (美國藥典) 則 NH<sub>3</sub> 之重量為 28% 市售濃氫氧化銨之強度與此同。煤氣工業所產之粗氨水普通含 NH<sub>3</sub> 在 1.25 與 2% 之間，

大都蒸濃至 15—17% 而售出。

氨易揮發，故取得試料後宜迅速分析之，貯於密封之瓶中。

**比重**——在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時，用比重計或威斯特發爾 (Westphal) 秤測定其比重。精準之試驗，宜將溫度校準在一度以內。普通工業上之試驗，則將在室內溫度測得之比重，依標準氨氣表校正至  $15.5^{\circ}\text{C}$  即可。因係數隨溫度而異，故其校正數不能由公式計算之。

**氨， $\text{NH}_3$  純氨水**——試驗強溶液時，則移取 25c.c. 入稱瓶中，密蓋而權其重量。另取 250c.c. 量瓶一，盛水滿至三分之二容量；以前用之移液管再移取氨水 25c.c. 置入量瓶內。使移液管之下端與水之表面接近，流注同樣之時間，然後沖淡至刻痕，充分混和；取沖淡之溶液 25c.c.，加甲基紅或甲基橙指示劑（見第三章『克爾達爾—千甯—亞諾爾特』測氮方法，注意(3)），以 0.5N HCl 滴定之。由試料之重量及其滴定量，計算  $\text{NH}_3$  之重量百分數：

$$\begin{aligned} \text{計算法} & \text{—— } 0.5\text{N HCl } 1\text{c.c.} = \text{NH}_3 \text{ 0.008516 克} \\ & = \text{NH}_4\text{OH } 0.017524 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——以上測定中所取之溶液量，專指濃氨水而言。如濃度較低之試料，則宜取用較大之某約數部分容量之溶液。

**粗氨水**——煤氣工業所產之粗氨水，內含硫酸銨與其他鹽類，以及游離  $\text{NH}_3$ ，故宜測定其中氨之總量。

**濃液之分析法**，與純氨水相同；取液體試料 25 c.c.，沖淡至 250c.c.；移取 25c.c.，置於盛有蒸溜水 100—150 c.c. 之圓底燒瓶內，預備用回氣球與冷凝管連接；加鋅數粒或碎浮石數片及 NaOH

約 5 克；連接冷凝管而蒸溜之。加甲基橙或甲基紅（見第三章測氮方法）指示劑 1 或 2 滴於 0.5N HCl 50c.c. 中，即以此酸收集氨氣；冷凝管之下端接一受器，受器之下端則浸於酸液內。如是待蒸出 100c.c. 乃止。如 0.5N 酸液中指示劑之紅色已消失，則立刻再加酸液 25c.c. 而繼續蒸滴，使  $\text{NH}_3$  全為大量之酸所吸收而毫無損失。乃以 0.5N 或 0.1N 苛性鹼液滴定餘剩之酸，由用去之酸量，如前述計算  $\text{NH}_3$  之重量。

注意——上述方法，專為分析濃氨水用。如為較淡之氨水，可不必沖淡，取試料液 25 或 50c.c. 加苛性鹼後，直接蒸溜之。如分析極稀之廢液，則蒸溜一次，至少需試料 100c.c.，蓋雖蒸溜之效力頗高，廢液內  $\text{NH}_3$  之含量僅為萬分之幾也。

## 食 鹽

概述——美國食鹽之標準，即以無水之成品為基礎時，所含各種雜質之量有一定限度，如下：

硫酸鈣	1.4%
鈣及鎂之氯化物	0.5%
不溶解性物質	0.1%*
氯化鋇	0.05%

除以上各種雜質外，有時尚含少量磷酸鈣，硫酸鈉及硫酸鎂。盛於桌面上胡椒末罐中之散鹽，常加 1% 以下之  $\text{MgCO}_3$  以防結

\* 1924年十二月，美國化學局修改標準，謂不溶解性物者，當然指不溶解性硫酸鈣以外之物質而言。

塊。天然鹽中或含有小量之碳酸鈉，氯化鉀及其他雜質。

分析之結果(除水分外)，其百分量均由無水分之試料計算之。

形態——置試料於顯微鏡下審視之，注意其大概之形態。其體質宜勻和一律，無外物摻雜其間。另加稀HCl 1 滴，注意有無(CO<sub>2</sub>) 氣泡發生。

溶解度及化學反應——先製蒸溜水飽和溶液；以石蕊試紙試之；如溶液渾濁而加酸可轉清澈時，則內有磷酸鈣或碳酸鹽存在。

試料之製備——以 20 孔篩將試料篩過，必要時宜磨碎之，然勿過細，使大部留於 80 孔篩上即可。用四分法混和。需用試料若干份，一次稱就最佳。

水分——取試料 10 克置入乾燥而經權稱之厄倫邁爾燒瓶中，其容量約 250c.c.；權其重量。輕輕搖動燒瓶，使試料勻鋪於瓶底上；瓶頸插一小漏斗；攔於三角架上，以煤氣爐之弱火加熱，其溫度約為 250°C，時間每次為 1 小時。至連續稱得之重量其相差數在 0.005 克以內為度。加熱時，其偶然將瓶搖動，俾試料得平均乾燥。損失量即為水分之重量。

磷酐 (Phosphoric anhydride)——取試料 25 克溶於蒸溜水中；如內有鈣鹽者，則加硝酸足量去渾濁，必要時宜濾過。置入 250c.c. 量瓶中，沖淡至刻痕，充分混和。移取 100c.c. (與試料 10 克相當)，加濃硝酸 10c.c. 以 NH<sub>4</sub>OH 中和大部分之酸質；近中和時，乃加鉍酸鉍溶液過量而溫熱之；靜置 1 小時後，如內有磷酸鹽存在，即有黃色沉澱生成；如溶液呈黃色而無沉澱，則作報告時，僅云

含微量之磷酸鹽可也。取權稱後之濾紙，將黃色沉澱過濾，以 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗滌後，(再以冷水洗淨  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 置入稱瓶中，在  $105^\circ\text{C}$ ，烘乾，權所得磷鉬酸鉍之重量。

計算法—— $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, 12\text{MoO}_3 \times 0.038 = \text{P}_2\text{O}_5$

不溶性物質——取試料 10 克置於 250c.c. 玻杯中，加室內溫度之水 200c.c.；靜置半小時，不時攪拌之。預備古區坩堝一，內置洗淨之石棉層，在  $100^\circ\text{C}$  烘乾，權其重量；過濾，以套有橡皮短管之玻璃掃棒將玻杯內之不溶性物質移入坩堝中，用水至多 50c.c. 再以水少量洗滌約十次，每次用水 10c.c.；迄取洗液 10c.c. 加  $\text{AgNO}_3$  溶液數滴試驗時，呈極微之白色渾濁而止。乃在  $101^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變。此為「不溶性物質」之重量。如超過 0.1%，則須試驗其性質如何。

三氧化硫配製溶液——取試料 20 克入 400c.c. 玻杯中，溶於水 150c.c. 及濃鹽酸 50c.c. 之混合液中；加蓋熱至沸騰，再沸騰 10 分鐘；濾入 500c.c. 量瓶中，以熱水少許洗滌殘渣至洗液中無氣為度。併合洗液及濾液，冷卻後，沖淡至刻痕(溶液 A)。

測定法——取溶液 A 250c.c. (與試料 10 克相當) 置入 400c.c. 玻杯中，熱至沸騰，逐滴加入 10%  $\text{BaCl}_2$  熱溶液稍過量而攪拌之；置蒸氣鍋上溫熱蒸發至半乾時不絕攪拌之，然後蒸發至乾涸；加熱水少許，用傾瀉法洗滌沉澱，最後用套有橡皮短管之玻璃掃棒及熱水將沉澱移入密綑之濾紙上，再以水洗滌至洗液中無氣而止。試驗濾液中有無  $\text{SO}_3$  存在。將  $\text{BaSO}_4$  烘乾而燒灼，權其重量，計算  $\text{SO}$

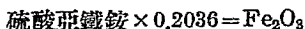
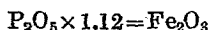
之量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = \text{SO}_3$

氧化鐵及礬土 (a) 無  $\text{P}_2\text{O}_5$  存在時——加濃硝酸數滴於餘剩之溶液 A 250c.c. 中(與試料 10 克相當,)沸騰使 Fe 氧化,然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量,沸騰以去氨之臭味;過濾,用熱水洗滌;將沉澱在噴燈上燒灼;冷卻後,權其重量。此為  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  之重量。

(b) 有  $\text{P}_2\text{O}_5$  存在時——於餘剩之溶液 A 250c.c. 中,加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  足量使與  $\text{P}_2\text{O}_5$  化合(所加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量,宜由另行測得之  $\text{P}_2\text{O}_5$  量計算之,)然後稍加過量。欲計算須加 Fe 若干,可依下法進行之:

稱硫酸亞鐵鉍 1 克溶於少許水中,加濃  $\text{HNO}_3$  數滴而沸騰,乃以水沖淡至 100c.c.。需此液若干,由下列如近似係數計算之:



將所需之鐵溶液加入後,再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量而沸騰之以去氨之臭味,則  $\text{P}_2\text{O}_5$  完全沉澱為  $\text{FePO}_4$  餘剩之 Fe 即成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱。然後過濾,灼熱,冷卻而權稱之。此為  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  之重量。由此減去以前測定之  $\text{P}_2\text{O}_5$  量及加入之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量,其餘數即為試料中之  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  之重量。

石灰總量——於上得之  $\text{NH}_4\text{OH}$  濾液中加 10% 檸檬 (通常 10c.c. 已足) 及甲基橙數滴,逐滴加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  使中和,不絕攪拌之;再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量 1c.c. 而攪拌之,靜置於溫暖處歷 3 小時,

用傾瀉法將面部澄清之液體過濾，保藏濾液預備測定  $MgO$  之用。加  $(NH_4)_2C_2O_4$  稀液於少許蒸液中，試驗尚有  $CaO$  存在否；以 1%  $(NH_4)_2C_2O_4$  溶液 10c.c. 洗滌玻璃杯中之沉澱一次，傾洗液於濾紙上濾過。合併洗液及濾液，然後以溫熱之稀鹽酸溶解濾紙上及玻璃杯中之沉澱，沖淡至 100c.c.，加  $H_2C_2O_4$  少許，再如前重行沉澱之手續，歷 3 小時過濾。仍用  $(NH_4)_2C_2O_4$  溶液洗淨，保存濾液及洗液。用噴燈燒灼乾燥之沉澱至重量不變而止。冷卻後，權其重量，即  $CaO$  也。

注意——又可仿普通方法以 0.1N  $KMnO_4$  直接滴定  $CaC_2O_4$

**氫氧化鎂**——將  $CaC_2O_4$  沉澱之濾液及洗液合併，必要時須沸騰蒸濃至 150c.c.，加  $(NH_4)_2HPO_4$  約 2 克，待完全溶解後，加鹽酸足量使溶液澄清。 $Na_2HPO_4$  或  $NaNH_4HPO_4$  可代替  $(NH_4)_2HPO_4$  之用。溶液冷卻後，加  $NH_4OH$  而攪拌之，至呈鹼性而止；再加  $NH_4OH$  1—2c.c. 過量，靜置約 12 小時後，濾去面部之澄清液體，用傾瀉法以稀  $NH_4OH$  (1:10) 洗滌三或四次；以鹽酸溶解沉澱，沖淡至約 75c.c. 加  $(NH_4)_2HPO_4$  少許，再如前加  $NH_4OH$  使其沉澱；靜置 6—12 小時後過濾；洗滌沉澱迄洗液中無  $Cl$  而止，然後行灼熱等手續，最後權  $Mg_2P_2O_7$  之重量。計算  $MgO$  之重量。

**計算法**—— $Mg_2P_2O_7 \times 0.3621 = MgO$

**氯化鋇**——如試料含有  $SO_3$ ，則  $Ba$  不能存在於溶液中，然在不溶解物質內則有之。試料中無  $SO_3$  時，則取稀  $H_2SO_4$  5c.c. 加於備測定  $P_2O_5$  之溶液 100c.c. 中（與試料 10 克相當，）熱至沸騰，靜置數小時，能過夜最佳。如發生沉澱，則將溶液於熱時過濾，用熱水

洗滌；乃置於鉑坩堝內灼燃而權稱之。計算  $\text{BaCl}_2$  之重量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.8923 = \text{BaCl}_2$

酸炭鉀—— $\text{K}_2\text{O}$  之重量；普通不常測定。其測定方法，見後。

氯化鈉\*——取預備測定  $\text{P}_2\text{O}_5$  之溶液 25c.c.，沖淡至 250c.c.，充分混和；移出 50c.c.，此與試料 0.5 克相當。再沖淡至 250c.c. 而  
入大厄倫邁爾燒瓶中，加稀硝酸 5c.c. 及硝酸銀溶液過量，竭力搖動，靜置暗處使其澄清，至少歷 1 小時；然後以權稱後之古區坩堝過濾；用內含硝酸銀溶液數滴之水洗滌，最後以煮沸之蒸溜水洗滌 1 次。在  $105^\circ\text{C}$  烘乾後，置古區坩堝於較大之鉑坩堝中，緩緩加熱，至氯化銀之邊緣開始熔融而止。在乾燥器中冷卻而權稱之。計算氯化鈉之重量。

計算法—— $\text{AgCl} \times 0.4078 = \text{NaCl}$

計算法——由  $\text{SO}_3$  量計算  $\text{CaSO}_4$  之量。餘多之  $\text{SO}_3$ ，則計為  $\text{MgSO}_4$ ；如再有餘，則計為  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。如或  $\text{CaO}$  多於  $\text{SO}_3$ ，則將餘多之  $\text{CaO}$  量計為  $\text{CaCO}_3$ （試料溶液呈渾濁示有碳酸鹽存在時，）或計為  $\text{CaO}$ （試料呈鹼性反應時，）或計為  $\text{CaCl}_2$ （試料溶液清澈而呈中性反應時。）

由  $\text{P}_2\text{O}_5$  之全量中，必須先以  $\text{CaO}$  計算  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ；將其多於  $\text{CaO}$  之量計為  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ；如再有餘，則計為  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。多於  $\text{SO}_3$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  之  $\text{MgO}$  量，則計為  $\text{MgCO}_3$ ， $\text{MgO}$ ，或  $\text{MgCl}_2$ （與  $\text{CaO}$  之計算情形相同。） $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  即以本身之重量為試驗之結果。

\* 普通以“差數”計算之。



如有  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , 或  $\text{MgCl}_2$  存在, 則未由  $\text{AgCl}$  總量計算  $\text{NaCl}$  量時, 將此等物質之  $\text{AgCl}$  當量由  $\text{AgCl}$  總量中減去之。

如有碳酸鉀存在, 則計算  $\text{KCl}$  當量, 由  $\text{NaCl}$  量中減去其當量。

注意——鐵之測定法, 以色度定量法為最佳。見水之分析。

$$\text{係數——SO} \times 1.700 = \text{CaSO}_4$$

$$\text{SO}_3 \times 1.504 = \text{MgSO}_4$$

$$\text{SO}_3 \times 1.774 = \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{CaO} \times 1.785 = \text{CaCO}_3$$

$$\text{CaO} \times 1.321 = \text{Ca(OH)}_2$$

$$\text{CaO} \times 1.979 = \text{CaCl}_2$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 2.184 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 1.852 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 2.000 = \text{Na}_2\text{HPO}_4$$

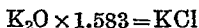
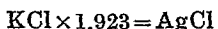
$$\text{MgO} \times 2.092 = \text{MgCO}_3$$

$$\text{MgO} \times 2.362 = \text{MgCl}_2$$

$$\text{CaCl}_2 \times 2.583 = \text{AgCl}$$

$$\text{MgCl}_2 \times 3.010 = \text{AgCl}$$

$$\text{BaCl}_2 \times 1.376 = \text{AgCl}$$



參考——美國農業化學家協會 “Methods of Analysis” 112(1925)。

## 亞 硝 酸 鈉

$\text{NaNO}_2$  之測定——置試料於銜重之表面玻璃上，稱取準 4 克量，溶於水中；如溶液中有大量之浮懸物，須濾去之；將溶液移入瓶中，沖淡至 1 呎。

移取 0.1N  $\text{KMnO}_4$  溶液 50c.c. 置於容量 300—400c.c. 之潔淨大厄倫邁爾燒瓶中，加水 150c.c.；移出 25c.c.，與試料 0.1 克相當；加入於  $\text{KMnO}_4$  溶液中，熱至沸騰，加稀硫酸 20c.c.，靜置 10 分鐘後，以冷水衝激燒瓶使冷卻，然後加 10%  $\text{KI}$  溶液 30c.c.，當加硫酸時，有二氧化錳 ( $\text{MnO}_2$ ) 沉澱發生，然即為  $\text{KI}$  溶液溶解，故所得之溶液應為棕紅色透明之液體。用 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定之；待黃色之碘幾完全消失時，方可加澱粉指示劑溶液 5c.c. 而滴定至終點。

同時作一空白試驗，即以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  溶液，不加  $\text{NaNO}_2$  試料而依上法滴定之。將試料之滴定量由此空白滴定量中減去，由其差計算  $\text{NaNO}_2$  之量，

計算法—— $0.1\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 1\text{c.c.} = \text{NaNO}_2 0.00345\text{克}$

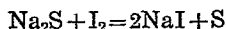
注意——在熱溶液中加入硫酸而待沉澱澄清後，其澄清之液體宜顯呈紫紅色；否則

$\text{MnO}_2$  之量尚不足；宜用較多過量之  $\text{KMnO}_4$  溶液重作試驗。

## 硫化鈉

**概述**——市售之硫化鈉有二種：(1) 結晶硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 由公式計含硫 13.35%；及 (2) 經過熔解之硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S}$ )，由公式計含硫 41.07%。實則結晶硫化鈉所含硫量較理論量輒高，因水分揮發故也，熔解硫化鈉中之水分，鮮有完全去盡者；故普通僅含硫約 25% 或當硫化鈉 62%。

**硫化物之硫**——取試料 10 克溶於水中，沖淡至 500c.c.；移取 25c.c.，加 0.1N 碘溶液 50c.c. (必要時宜再稍多)，以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定餘多之碘。硫為碘代替而沉澱；其反應如下：



計算 S 及  $\text{Na}_2\text{S}$  之百分量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1\text{N 碘溶液 } 1\text{c.c.} &= \text{S } 0.001603 \text{ 克} \\ &= \text{Na}_2\text{S } 0.003903 \text{ 克} \end{aligned}$$

**注意**——硫化鈉普通所需測定物質，即如上述。如欲測定其中之鐵質，則可取試料 5 克溶於水中，加 HCl 使呈酸性，沸騰以逐去  $\text{H}_2\text{S}$  氣；加硝酸數滴，攪續沸騰；然後過濾；加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使鐵質沉澱，再溶解於 5% 硫酸熱溶液中。經過瓊斯 (Jones) 還原器 (見第四章)，以標準過錳酸鉀滴定之 (或仿普通色度測定法測定之)。

## 矽酸鈉 (水玻璃)

**概述**——無水分之水玻璃普通以  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  表示其組成；內

含  $\text{Na}_2\text{O}$  20.45%，然組成隨製法之不同而異，市售品為  $40^\circ$  或  $50^\circ$  或  $60^\circ$  波美 (Bé) 之厚溶液；置於空氣中時，則先變成黏滯之濃漿，然後轉為堅硬之體質。

**比重**——稀薄之溶液，可以比重計測定之；否則，取厚溶液盛量瓶中滿至刻痕。權其重量，與同容量同溫度之水之重量比較之。

**水分**——在  $105^\circ\text{C}$  時，水分不能完全逸出。欲得準確之結果，必須灼熱之。

準確稱取試料約 10 克置玻杯中，加水稀釋後，移入 500c.c. 量瓶中，以水加滿至刻痕，充分混和。移 50c.c. 置於權稱後之鉈皿中，在蒸氣鍋上蒸發，後入烘爐中在  $105^\circ\text{C}$  烘乾；然後謹慎灼熱，防止濺潑，將殘餘物之重量，由取得試料之約數部分重量中減去，計算灼熱後損失量之百分量，是即水分也。

**二氧化矽**——另取約數部分溶液 50c.c. 置鉈皿中，沖淡至 100c.c.，緩緩加入濃鹽酸 5c.c.，蒸發至乾涸，在  $135^\circ\text{C}$  烤熱兩小時，再加鹽酸少許及水 5c.c. 而溫熱之；然後過濾，用熱水洗滌；將濾液蒸發至乾涸，如前烤熱半小時，再以濃鹽酸及水提取。將兩次所得之二氧化矽殘渣併置鉈皿中烘乾，在噴燈上燒灼之。置乾燥器中冷卻後而權其重量，即  $\text{SiO}_2$  之總量也。

注意——由二氧化矽之重量，可約略計算矽酸鈉之重量，如下： $\text{SiO}_2 \times 1.258 = \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 。

**氧化鈉**——(1) 測定  $\text{Na}_2\text{O}$  檢度，其法即以 0.1N 酸及苯酚指示劑滴定之。取約數部分容量 50c.c.，與試料 1 克量相當；以不含

CO<sub>2</sub> 之水稀釋。滴定至無色爲度。計算 Na<sub>2</sub>O 之重量。

計算法——0.1N 酸 1c.c. = Na<sub>2</sub>O 0.003100 克

(2) Na<sub>2</sub>O 總量，概括鈉之雜質，如氯化鈉，硫酸鈉。測定方法如下：

將 SiO<sub>2</sub> 之濃液合併，加 NH<sub>4</sub>OH 微過量而沸騰，加碳酸鈉溶液數 c.c. 煮化之，如有沉澱發生，則過濾；加硫酸使溶液微呈酸性反應，置鉛皿中蒸發至乾涸，乃灼熱至無白色濃烟發出而止。加水使成飽和溶液，又加碳酸鈉溶液數滴，蒸發至乾涸，再灼熱之。稱 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之重量。計算 Na<sub>2</sub>O 之總量。

計算法——Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> × 0.4364 = Na<sub>2</sub>O

硫酸鈉及氯化鈉——測定此種雜質，可取極稀薄之溶液仿普通之分析法行之。其法先於冷溶液中加稀酸使呈酸性反應，宜分數次加入，每次量不宜多。如用濃酸或稍加熱，則矽酸將沉澱，不可不慎也。測定硫酸鹽時，極稀之溶液，於加酸使成酸性後，可以加熱。

## 次氯酸鈉漂白液

概述——次氯酸鈉漂白液之製法如下：

- (1) 電解食鹽溶液。
- (2) 以碳酸鈉或硫酸鈉與漂白粉(次氯酸鈣)溶液作用。
- (3) 通氯氣於氫氧化鈉溶液中。

由(1)製得者，溶液不强；由(2)製得者，含有效氯約5%；由(3)製得之溶液，非僅含有效氯高至 10—15% 且較安定。

次氯酸鹽溶液之濃度，高低既相差甚遠，故測定時試料量之多少無一定。下述分析方法，係假定指含有有效氯約 10% 之溶液而言。所取試料之重量，濃度高者，則宜酌量減少之；極稀薄之溶液，則酌量多取之。

**比重**——用威斯特發爾秤或其他方法在 60°F 時測定之。

**游離鹼**——移取試料 25c.c.，置入已載水 500c.c. 之一斯量瓶中，沖淡至刻痕，充分混和。移取此稀溶液 50c.c. 置於 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加水約 150c.c. 及 KI 過量，然後注入 0.5N 鹽酸準 20c.c.，以 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液滴定至碘之黃色消失而止。乃加 0.1% 茜草色精磺酸鈉溶液\* (溶 1 克量於水 1 呎中) 10 滴，以 0.5N NaOH 滴定過多之鹽酸 (如無茜草色精磺酸鈉，可用甲基橙。) 以 NaOH 表示游離鹼之總量。

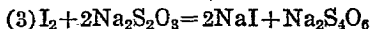
**計算法**——由上得之滴定量計算以 0.1N 溶液為基礎之滴定量。由加入之標準 HCl 量 (0.1N HCl 100 c.c.，為 0.5N HCl 20c.c. 之當量) 內減去 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  之 c.c. 數，再減去 0.1N NaOH 溶液之 c.c. 數，後者之容量，即以 5 乘 0.5N NaOH 之 c.c. 數而得；餘多之 0.1N HCl 即用以中和游離鹼者，由此計算試料中游離鹼之百分量，表示為 NaOH 之重量。

0.1N HCl 1c.c. = NaOH 0.00400 克

化學反應——(1)  $\text{NaOCl} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HOCl}$

(2)  $\text{HOCl} + 2\text{KI} = \text{KCl} + \text{KOH} + \text{I}_2$

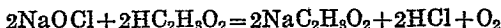
\* (Sodium alizarin Sulphonate)



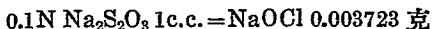
有效氯——取配就之稀薄試料溶液 50c.c. 加 0.1 N 亞砷酸 50c.c. 混和，以 0.1N 碘溶液滴定過量之  $As_2O_3$ ，用澱粉溶液少許為指示劑。由用去之  $As_2O_3$  容量計算有效氯之重量。

計算法——0.1N  $As_2O_3$  1c.c. = Cl 0.003546 克

次氯酸鈉——次氯酸鈉之氧化值，較相當量氯水之氧化值大二倍，如下列反應所示：



以 1.05 乘有效氯之百分量，即得 NaOCl 之百分量；或用下示之係數計算之：



氯之總量——移取稀薄試料溶液 50c.c. 入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶內，由滴管加入過氧化氫 ( $H_2O_2$ ) 足量以去有效氯，可用碘化鉀澱粉紙試之。過量之  $H_2O_2$ ，則用沸騰法逐去之。加稀硝酸使呈酸性，冷卻後，加硝酸銀試劑過量，乃置暗處使氯化銀沉澱澄清；然後以權稱後之古區坩堝過濾，經熱水洗淨後。將沉澱物吸乾；置坩堝於一大鉛坩堝中，以弱火灼熱，至沉澱邊緣開始熔融為度。置乾燥器中冷卻而權氯化銀之重量。計算氯之總量。

取同量之  $H_2O_2$  作空白試驗；如有 Cl 存在，須減去之。

計算法—— $AgCl \times 0.2474 = Cl$

注意——由此法測定氯之總量，未包括氯酸鹽中之氯。如試料中有氯酸鹽，則是項鹽中之氯宜加入總量中 ( $NaClO_3 \times 0.3331 = Cl$ )。

**氯化鈉**——其計算法如下：由氯之百分總量中（氯酸鹽之氯除外）減去有效氯量之半，由其餘數計算 NaCl 之重量。

計算法—— $\text{Cl} \times 1.6486 = \text{NaCl}$

**碳酸鈉**——取稀薄試料溶液 50c.c.，熱至沸騰，加  $\text{BaCl}_2$  溶液過量，靜置之，遠避含  $\text{CO}_2$  之氣體；待澄清後，過濾，用無  $\text{CO}_2$  之水洗滌；置權稱後之鉑坩堝中灼熱。權稱  $\text{BaCO}_3$  之重量。計算  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之重量。

計算法—— $\text{BaCO}_3 \times 0.5370 = \text{Na}_2\text{CO}_3$

注意——(1)如試料中有硫酸鹽，則上法不能應用；此時可以溫熱之稀鹽酸溶解灼熱後之  $\text{BaCO}_3$ 。然後權稱殘留  $\text{BaSO}_4$  之重量，由  $\text{BaCO}_3$  沉澱量中減去。

(2)由此法測得之結果輒稍低，惟普通已足準確。

**氫氧化鈉**——由游離鹼量中，減去以上測得碳酸鈉之 NaOH 當量，餘數即為 NaOH 鹼度。

計算法—— $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 0.7548 = \text{NaOH}$

## 亞硫酸氫鈉

**概述**——紡織工業中用作還原劑之亞硫酸氫鈉，市售品通常有兩種：(1)偏亞硫酸氫鈉乾燥結晶 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )；或(2)酸性亞硫酸鹽溶液，比重 33° 波美，含  $\text{SO}_2$  21% 或  $\text{NaHSO}_3$  36.25%。

普通需要測定者，即其濃度。如為液體，則更測定其密度或比重。



**比重**——用精準之威斯特發爾秤或比重計測定在 15.5°C 時之比重，同時測定波美(Bé)比重。

**溫度**——偏亞硫酸氫鈉結晶——移取 0.1N 碘溶液 100c.c. 置玻璃杯中。稱試料 0.4 命置入有玻塞之小稱瓶內。將稱瓶首端浸入碘溶液內，後以玻鉗移開玻塞，攪拌至試料完全溶解而止。乃以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定過量之碘；近終點時，方可加澱粉指示劑而完畢滴定。由用去之碘量計算試料之百分濃度。

$$\begin{aligned} \text{計算法} & \text{——} 0.1N \text{ 碘 } 1c.c. = SO_2 \text{ } 0.003203 \text{ 克} \\ & = Na_2S_2O_5 \text{ } 0.004753 \text{ 克} \end{aligned}$$

**酸性亞硫酸鹽溶液**——如液體之溫度為 15.5°C，則移取 10c.c.，如下法試驗之。如不知其溫度，則移取 10c.c. 置於權稱後之稱瓶中而再權稱之。另以新沸而冷卻之水盛於 1 呎量瓶中至全容量之四分之三，然後以原用之移液管，在同溫度移取試液 10c.c. 置入其中，使移液管流注同量之時間；乃以水加滿至刻痕，充分混和。

移取 0.1N 碘溶液 50c.c. 置玻璃杯中；再移取以上配就之稀薄試料溶液 25c.c. 加於其中，以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定過量之碘；近終點時，加澱粉液指示劑。以碘溶液之 c.c. 數乘其係數，除以原取試料四十分之一之重量，再乘 100，即得 SO<sub>2</sub> 或 NaHSO<sub>3</sub> 之百分量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} & \text{——} 0.1N \text{ 碘 } 1c.c. = SO_2 \text{ } 0.003203 \text{ 克} \\ & = NaHSO_3 \text{ } 0.005203 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——Van Nostrands' "Chemical Annual" 516, (1913) 內有亞硫酸

氫鈉溶液之密度，及相當之 $\text{NaHSO}_3$ 百分量，及波美比重表。可資參考。

參考——Knecht-Rawson-Leowenthal: "Manual of Dyeing", 2, 784, (1910)。

### 重鉻酸鉀或重鉻酸鈉

**重鉻酸鉀**——準確稱取試樣 8—9 克溶於水中，沖淡至 1 呎。移取 25c.c. 置於廣口而具玻塞之瓶中，加 10% 碘化鉀溶液 15c.c. 濃鹽酸 7c.c.；由滴管注入 0.1N 硫代硫酸鹽溶液迄紅棕色幾完全消失，於是加澱粉溶液數滴，謹慎滴定之，迄深藍色適變淡綠色而止。

計算法——0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1c.c.

$$= \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0.004903 克}$$

**重鉻酸鈉**——與重鉻酸鉀之方法同。計算時用下列各函數：

$$0.1\text{N } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 1c.c.} = \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0.004367 克}$$

$$= \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ 0.004967 克}$$

### 鉀及鈉之氰化物

**概述**——今日市售之氰化鉀，鮮有極純者；大部分均含有氰化鈉。用為殺蟲劑及毒劑時，則所含氰量之多寡為商業買賣之準繩。

以下所述，均為美國公立農業化學家協會之正式分析方法。

**謹防危險**——氰化物劇毒，切勿以手接之；磨碎時須戴面具，防細粉吸入也。氰化物溶液中切不可加濃酸。

**氫**——由稱瓶中稱取試樣 10 克溶於水中，注入 1 呎量瓶內，

沖淡至刻痕。移取 100c.c., 逐滴加入 0.1N  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定之, 同時攪拌; 迄加  $\text{AgNO}_3$  一滴生永久之渾濁爲度。觀下列反應, 則知  $\text{Ag}$  1 當量等於  $\text{CN}$  2 當量:  $2 \text{NaCN} + \text{AgNO}_3 = \text{NaCNAgCN} + \text{NaNO}_3$ , 由此計算結果。保存滴定後之溶液, 以備測定氧量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1\text{N } \text{AgNO}_3 \text{ 1c.c.} &= \text{CN } 0.005202 \text{ 克} \\ &= \text{NaCN } 0.009801 \text{ 克} \\ &= \text{KCN } 0.01302 \text{ 克} \end{aligned}$$

氯——於上述滴定後之溶液中加 10%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液數 c.c. 爲指示劑, 續以 0.1N  $\text{AgNO}_3$  滴定至呈  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  之紅棕色而止。

第一次滴定量代表  $\text{CN}$ , 第二次滴定量代表  $\text{CN}$  及  $\text{Cl}$ ; 觀下列反應式即知:

$$\text{NaCNAgCN} + \text{NaCl} + 2 \text{AgNO}_3 = 2 \text{NaNO}_3 + 2 \text{AgCN} + \text{AgCl}$$

故以 2 乘第一次之滴定量, 由第二次滴定後之總量中減去, 以其差數計算氯或氯化物之重量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1\text{N } \text{AgNO}_3 \text{ 1c.c.} &= \text{Cl } 0.003546 \text{ 克} \\ &= \text{NaCl } 0.005845 \text{ 克} \\ &= \text{KCl } 0.007455 \text{ 克} \end{aligned}$$

參考——美國農業化學家協會: "Chemical Methods of Analysis" 65(1925)

## 醋 酸 石 灰

概述——市售之灰色醋酸石灰, 卽爲造醋酸用之粗製品。行木材蒸溜時得醋酸, 木精, 焦油等之混合物, 醋酸及木精, 則以蒸溜法

與焦油分離；於其混合蒸溜液中，加石灰中和，蒸去木精，則留醋酸石灰。

通常必須測定者為水分及醋酸石灰之確量。高等品所含之水分，不應在5%以上；醋酸石灰之確量至少為80%；分析方法如下：

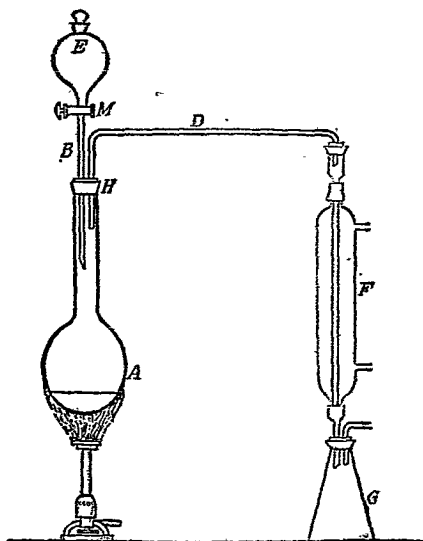
**水分**——取試樣 5—10 克，在 100°C 烘乾 2 小時，則水分當完全逸去。最好在乾燥器中冷卻而權稱後，再置爐中烘半小時而權稱之。損失之總量即水分之重量也。

**醋酸石灰**——用蒸溜法測定醋酸，由此計算醋酸之重量。所用儀器見圖二，準確稱取試料 2 克置於 250c.c. 克爾達爾 (Kjeldhal) 長頸燒瓶 A，加水 25c.c.；瓶口塞一隻孔塞，插入貯水之漏斗 (分液漏斗) E 及連接冷凝器 F。加 85%  $H_3PO_4$ ，比重 1.7；15c.c. 於燒瓶中；然後以羅斯 (Rose) 燈加熱沸騰，至容量約 20c.c. 而止。水蒸氣及醋酸蒸氣凝結而收集於受器 G，內盛 0.5N NaOH 溶液 30c.c.

微啓玻塞 M，滴水至燒瓶中；瓶 A 液體之容量，仍保持 20c.c. 繼續蒸溜 2 小時；移去受器 G，另取受器以替之。將 G 中所得之蒸溜液，以 0.5N NaOH 溶液及苯酚指示劑滴定其中之醋酸蒸溜液。15 分鐘後，滴定第二受器中之醋酸。如此繼續蒸溜迄無醋酸蒸出乃已。由中和醋酸所需之 0.5N NaOH 總量計算醋酸及醋酸鈣之重量。

**計算法**—— $0.5N NaOH 1c.c. = HC_2H_3O_2 0.03002$  克  
 $= Ca(C_2H_3O_2)_2 0.03954$  克

注意——(1)取應用之試劑作空白試驗，校正試劑中之酸量。空白試驗，甚為重要；



圖二——分析醋酸石灰之儀器

不可忽略。

(2) 蒸溜二小時後，受器 G 中之液體往往尚呈鹼性作用，此時可以 0.5N HCl 滴定過量之鹼而減去之。仍繼續蒸溜至得中性之蒸溜液為止。

參考——上法為紐約斯替爾威爾及格拉丁(Stillwell & Gladding) 在一九〇九年所設計。在著者化驗室中曾得美滿之結果。

## 硫化銻

概述——橡皮工業中應用之不純五硫化銻，通稱“金色硫化銻”(Golden Sulfide of Antimony) 以粗劣之黑色硫化亞銻( $Sb_2S_3$ )

與熟石灰，純鹼，木炭及硫磺煮得之。先將煮後之混合物過濾，蒸濃濾液使結晶，即得舍利普 (Schlipp) 鹽 ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ )；以硫酸處理之即得橘紅色之五硫化物。澄清後，用傾瀉法洗滌，烘乾。所得成品，普通尚含有若干硫酸鈣，游離硫及氧化亞銻 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )。然橡皮工業中所用者，須完全不含酸類及氯化物。游離硫之含量，普通由 5% 至 30%；顏色由橘紅至紫紅不定；與  $\text{CS}_2$  之作用亦各異。有能還原而成  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  者。在  $110^\circ\text{C}$  烘乾之不同樣品，性質亦各異。

**游離硫**——準確稱得試料 2 克置玻璃杯中，加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  使  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶解。取乾燥之濾紙置稱瓶中權其重量，用此濾紙過濾；用稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗滌殘渣，迄以鹽酸試驗洗液時無微量之  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  發生而止。將濾紙及殘渣在  $60^\circ\text{C}$  以下烘乾 5 小時（或至重量不變），所損失者即為  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  及水分之重量。（當精準測定時，須另取試料在  $60^\circ\text{C}$  以下烘乾測定其水分）。

慎將載有乾燥殘餘物之濾紙摺疊，置索克司力 (Soxhlet) 提出器內之提出杯中；以  $\text{CS}_2$  提取 12 小時；將大部分之  $\text{CS}_2$  蒸溜至索克司力器之上部，冷卻後，移去燒瓶，任殘餘之  $\text{CS}_2$  自行蒸發；在  $60^\circ\text{C}$  以下烘乾。權稱游離硫之重量。

注意——(1) 燒瓶未移去時，宜充分冷卻，因溫熱之  $\text{CS}_2$  能自燃也。

(2) 如僅測定游離硫而是項分析甚急要時，則直接可以三氯甲烷 ( $\text{CHCl}_3$ ) 或丙酮 (acetone) 提出之，不必先用  $\text{NH}_4\text{OH}$  處理。

**氧化亞銻(亞銻酸)**——將  $\text{CS}_2$  提取以後之殘餘物移入玻璃杯中。蒸發去  $\text{CS}_2$ ，然後溶於鹽酸 40c.c. 中。) 如不能完全溶解，則加

1/3 容量之  $\text{HNO}_3$  而蒸發至乾涸；然後以濃鹽酸 40c.c. 提取之)。加氯酸鉀 1 克，沸騰以去  $\text{Cl}$ ，乃蒸發至 25c.c.；冷卻後，如有結晶，則以足量之水溶解之。投入  $\text{KI}$  結晶 1—2 克，以澱粉為指示劑，用 0.1N 硫代硫酸鹽滴定之。澱粉指示劑宜於近終點時加入。此滴定方法，於有玻塞之厄倫邁爾燒瓶中之最佳，蓋加  $\text{KI}$  時可防碘之逸散也。

此滴定方法之原理，即以  $\text{KI}$  將  $\text{SbCl}_5$  還原成  $\text{SbCl}_3$ ，再滴定析出之游離碘是也。

$$\begin{aligned} \text{計算法——} 0.1\text{N 硫代硫酸鹽 } 1\text{c.c.} &= \text{Sb}_2\text{O}_3 \ 0.00729 \text{ 克} \\ &= \text{Sb } 0.00609 \text{ 克} \end{aligned}$$

**硫酸鈣**——如有  $\text{CaSO}_4$  存在，先以定性分析法肯定。其重量則由“差數”計算，即以水分，游離硫， $\text{Sb}_2\text{S}_5$  及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  各百分數之和，由 100% 減去是也。

參考——Weber, C.O. “The Chemistry of India Rubber”, 186;

Heiland Esch: “Manufacture of Rubber Goods”

## 小量砷之測定法

**概述**——通常三類物品須行砷之分析者(除砷鹽外)為:

1. 食物，藥材，及化學品。
2. 糊壁紙及織物。
3. 含砷之青銅。

前二類物品中之砷之分析方法，主要者為馬許 (Marsh) 法及

古最特(Gutzeit)法之各種改良法。合金中砷之測定方法，見第五章

## 馬許法

應用之儀器如下：燒瓶（普通八兩容積之廣口瓶配有雙孔木塞者最適用）與漏斗管一，U形管一，內置10%醋酸鉛溶液潤濕之棉花（去 $H_2S$ 用） $CaCl_2$ 乾燥管一，及直徑8毫米之硬玻璃管一。硬玻璃管之一端，拉成徑1毫米長4厘米之細管，管端為一狹窄之出口。透明石英所製之管，可以代硬玻璃管之用，甚為美滿。將玻璃管架於燃燒爐上；以鐵絲布包裹玻璃管與火焰相接觸之部分。

取無砷之鋅（棒狀或苔粒狀）20—30克置燒瓶中，再投入多孔之鉛板，使成一電偶。貫入木塞；由漏斗加入足量之20% $H_2SO_4$ ，則立起化學作用，先將瓶內之空氣驅出，待無爆炸之危險時，\*乃將玻璃管熱至透紅，使氣流通暢以證明所用之試劑，內無砷之存在。後以含有試料之20% $H_2SO_4$ 溶液，或取依下述任何一法製得含 $H_2SO_4$ 約20%之試料溶液，由漏斗徐徐加入，務使氣流通暢；如氣流漸弱，則加30% $H_2SO_4$ ，以後再加40%者，必求砷完全逐出。所需時間約為2至3小時。如在1小時以內，細管中無砷之鏡面生成，則可不必要再繼續試驗。

\* 試驗法如下：取一小試管，倒置近馬許玻璃管之細管出口上，使氣體上升盛滿其中。如是一分鐘後，以拇指閉住試管口，正置試管，將管口移近火焰而去拇指，此時如試管中盛滿爆炸性之混合氣體，則燃燒時即聞如大吠之聲。依此方法重複試驗，至燃燒時無聲而止。因氣較空氣輕，故盛氣時宜將試管顛倒，而於移近火焰燃燒時試管宜正置也。



如砷甚多，則將細管截斷而稱其量，或稱玻管全部之重量；將砷溶解於次氯酸鈉之溶液中（Sb 呈不溶解性），以水洗滌玻管，次以酒精洗之；烘乾，冷卻而權其重量。所損失者即為金屬砷之重量也。

如砷量甚小，則以所生成之鏡面與標準鏡面比較之。將標準鏡面，列成一組，由含  $As_2O_3$  自 0.005 至 0.05 克之標準溶液製得。配製標準溶液之法，即以純  $As_2O_3$  1 克溶於無砷之 NaOH 溶液中，加  $H_2SO_4$  使成酸性；沖淡至 1 呎，再以此溶液 10c.c. 沖淡至 1 呎，則後者 1c.c. =  $As_2O_3$  0.01 毫克。

桑格——布拉克——古最特 (Sanger-Black-Gutzeit) 法 (經修改者)

試劑——(a) 無砷硝酸及濃硫酸 (比重 1.42 及 1.84)。

(b) 無砷硫酸 (1.4) 或 無砷鹽酸 (1.3)。

(c) 無砷鋅——截鋅棒成長約 1 厘米之斷片。

(d) 醋酸鉛紙——以厚濾紙浸入 20% 醋酸鉛溶液中，乾燥後，裁成長約 16 厘米闊 4.5 厘米之紙條。

(e) 醋酸鉛棉——以吸水棉 (藥水棉花) 浸入 5% 醋酸鉛溶液中。

(f) 溴化汞紙——將厚而有密紋之繪圖紙 [與華德曼 (Whatman) 冷壓紙相彷彿] 裁成長約 12 厘米闊 2.5 毫米之紙條，浸於 5%  $HgBr_2$  之 95% 酒精溶液中 1 小時；將過多之溶液擠去，玻棒上使乾燥。應用時先將紙條之兩端裁去。

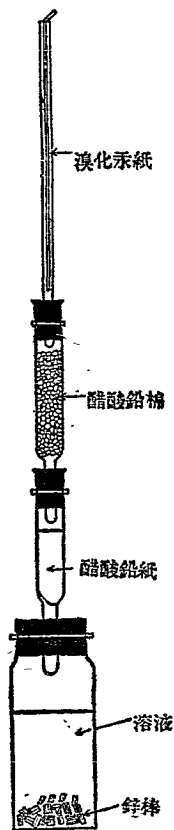
(g) 20% 碘化鉀溶液。

(h) 氯化亞錫溶液——取結晶氯化亞錫 40 克溶於濃鹽酸中成 100c.c. 溶液。

(i) 標準砷溶液——溶  $As_2O_3$  1 克於 20% NaOH 溶液 25c.c. 中，加新沸過之水約 475c.c.，又加稀硫酸 (1.4) 使呈酸性，再加濃硫酸 10c.c.；然後以新沸過之水沖淡至 1 呎。所得溶液 1c.c. 內含  $As_2O_3$  1 毫克。

儀器——取二兩容積之廣口瓶用爲發生器。瓶口配一有孔之橡皮塞上接徑 1 厘米長 6 厘米之玻管一，管內置捲成線圈狀之醋酸鉛試紙；上端管口又配有孔之橡皮塞，上接另一玻管，大小與第一玻管相同，內盛醋酸鉛棉花。各管中所用之醋酸鉛棉花，宜預先擠去其過多之溶液，其溫度宜一律，俾可得足資比較之痕漬也。第二玻管口仍配一有孔之橡皮塞，上插內徑 3 毫米長 12 厘米之細玻管一，內置溴化汞試紙一條(見圖三)。所用之橡皮塞，其外表均不宜有白色之塗層。

溶液之配製——稱得磨細而和勻之試料 5—50 克置瓷碗中。量之多少，依試料之性質及其氧化之難易而定。乾燥而含氧量高之試料，取 5 克；蔬菜藥料則取 25 克；如醋或啤酒等含固體量極少之液體則稱取 50 克，加濃  $HNO_3$  10—15c.c.。以錶玻璃蓋瓷碗上，凸面向上，其邊緣宜在碗內。加熱俟劇烈之作用完畢；冷卻後，加濃  $H_2SO_4$  10c.c.，置鐵絲布上加熱至呈暗紅色或黑色爲度；然後再加  $HNO_3$  一次 5c.c.，每次加後，宜熱之使蒸發，待  $SO_3$  濃烟發出後，視其液體之顏色如何，至呈無色或黃色爲度。於是蒸發至約 5c.c.



圖三——桑格—布拉  
克—古最特測砷用儀器

以去所有之硝酸或亞硝酸；冷卻後，加水10—15c.c. 稀釋，再蒸發使濃烟發出；然後冷卻，再加水稀釋，冷卻。最後以水沖淡至某容量（普通為25—100c.c. 視試料及其含砷量之多少而定）。

測定法——取已配就之溶液 20c.c.，如含砷量較高，則取含  $As_2O_3$  0.03 毫克之某約數部分容量，置入發生器內，加稀硫酸或稀鹽酸 20c.c.；此時如液體之總容量不滿 40c.c.，宜以水加足之。次加 20% KI 溶液 4c.c. 熱至約  $90^\circ C$ ，加  $SnCl_2$  溶液 3 滴。再熱 10 分鐘；置發生器於冰水盆內冷卻至  $5^\circ C$ ，加鋅棒 15 克，乃將儀器依上述裝就。發生器浸冰水中約 15 分鐘，然後移去，再使氣流進行 1 小時。取出試紙，以所生成之痕漬與由已知量之砷在同一狀態以下所生成之相似之痕漬比較之；後者之痕漬乃用含  $As_2O_3$  0.001, 0.002, 0.005, 0.010, 0.015, 0.025, 及 0.030 毫克之標準溶液一如進行試料時而得者；其所加之水， $H_2SO_4$  或  $HCl$  之量亦同，溶液之容量及內含酸之濃度，亦均與測定試料時相同。

注意——當比較痕漬時，必須應用原來儀器；所加之試劑及其取量亦然。再作一

空白之比較試驗以視試劑內砷之有無，有則改正之。空白試驗中  $As_2O_3$  量不應超過 0.001 毫克。

### 試驗時試料製備法

#### (1) 食物藥材及化學品

(a) 糖漿，醱酵粉及其他能溶於水或酸之物料不需初步處理。

(b) 啤酒依下法處理之：取 100c.c. (搖動使去  $CO_2$ ) 置於 7 寸蒸發皿內；加純濃  $HNO_3$  20c.c. 及純濃  $H_2SO_4$  3c.c.；謹慎加熱使起劇烈之化學作用，然後減低火力或竟離火，竭力攪拌之，迄無涎沫發生而止；此後任其沸騰，移入有柄大瓷碗中繼續沸騰以去  $HNO_3$ ；至碗內物焦化而有  $SO_3$  濃烟發出，此時宜手執碗柄，旋轉以防濺潑；所得殘渣宜為乾燥黑色細粉狀之焦物，如仍為液體，則於熱時拌入濾紙碎片至乾燥為止，但濾紙勿宜過多；冷卻後，加水 50c.c.；以攪拌將碗壁上附着之殘渣刮下與水混和，熱至沸騰，過濾；取其濾液徐徐注入馬許試驗儀器中而行測定法。

(c) 肉類，蔬菜類及其相似之物料依下法處理之；所加之酸量依情形而不同。取細粉狀試料 100 克置瓷皿中與純濃  $HNO_3$  23c.c. 在  $150-160^\circ C$  共熱。偶然拌攪之；至混合物呈深橘紅色時離火。加純濃  $H_2SO_4$  3c.c.，攪拌使亞硝酸氣逸去；至  $180^\circ C$  時，逐滴加入  $HNO_3$  8c.c.，且加且攪；然後增高溫度至  $200^\circ C$  迄  $SO_3$  濃烟發出及得乾燥之焦物而止。將焦物磨碎，以冷卻之 20%  $H_2SO_4$  提取，即以此溶液依馬許或古最特法測定之。

另一方法——取試料 5—20 克置瓷碗中與等體積之  $HNO_3$  在室內溫度消化數小

時，後加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20c.c. 再微熱消化之，使混合物開始發焦；乃加  $\text{HNO}_3$  約 2c.c. 加熱至  $\text{SO}_3$  濃烟發出為度。如此重行加酸及加熱之手續，務使其氧化完全。然後稀釋之，再蒸發使發生濃烟，則  $\text{HNO}_3$  盡去矣。加水4容量沖淡，或有加約二倍容量之  $\text{SO}_2$  飽和溶液而再蒸發使還原為亞砷狀態者，但普通均可不必。

(2) 糝壁紙及織物類——取 3.25 × 4 英寸 (與 0.01 方碼相當) 之試料紙一方或 12 × 10.8 英寸 (與 0.1 方碼相當) 之試料布一幅，及裁成碎片置瓷皿中或克爾達爾燒瓶中，加無砷之濃  $\text{HS}_2\text{O}_4$  25c.c. 無砷濃  $\text{HNO}_3$  1c.c. 之混合溶液 50c.c.，以微火加熱至完全焦化；繼續加熱至  $\text{SO}_3$  白色濃烟發出而止。冷却，加水沖淡，瀝入 1 呎量瓶中；冷却後，以水沖淡至刻痕而充分混和。取此溶液 250c.c.，依古曼特法處理之；即加無砷之鋅 2 克，任化學作用進行至鋅完全溶解，如化學作用過強，則宜取較小之某約數部分溶液而重行試驗；如醋酸鉛試紙上呈極淡弱之黃色，則每方碼中所含金屬砷之量如下：

溶液之容量 c.c. 數	砷 [每方碼中之哩數 (grains)]	
	紙	布
500	0.007	0.0007
400	0.009	0.0009
300	0.012	0.0012
200	0.018	0.0018
100	0.036	0.0036
10	0.36	0.036
1	3.6	0.36

注意——(1)美國麻省(Massachusetts)法律准每方碼之糊壁紙含 0.1 哩以下之砒,衣服則在 0.01 哩以下。

(2)如為法院案件,則用馬許法測定後而與標準比較之。

參考——Leach “Food Inspection and Analysis” 1913年版,74及728; J. Am. Chem. Soc., 11, 250; Proc. Am. Acad. Arts Sci., -26, 24; J. Soc. Chem. Ind. 26, 1115 (1907); 美國農業化學家協會 “Methods of Analysis” 171(1925)。

## 硼酸測定法

**概述**——下述硼酸或硼砂之測定方法,為美國農業化學家協會所採而認為正式之方法。肥料或混合肥料之分析,則用巴特勒特(Bartlett)法以測定其中水溶性之硼量;尤於分析含多量溶解性磷酸鹽及有機物之試料時為最適用。羅斯第麥(Ross-Deemer)方法能檢定酸溶性之硼量;試料中含溶解性磷酸鹽及有機物之量較其  $B_2O_3$  之量為小時,則此等試料以用此法分析為宜。食物內硼之測定方法見第十一章。

羅斯第麥方法——需用之試劑——(a) 10%  $BaCl_2$  溶液。

(b)  $Ba(OH)_2$  粉末。

(c) 0.1 N 硼酸標準溶液。

(d) NaOH 標準溶液——溶液中須無碳酸鹽存在。配置之方法,先以 NaOH 100 克溶於 100c.c. 水中使飽和;靜置於無  $CO_2$  之處;如是則  $Na_2CO_3$  即沉澱;以經酒精浸後之硬濾紙濾過。將一部

分之濾液，以新煮沸及冷卻之水沖淡，使其濃度為 0.1 N；再以硼酸標準溶液滴定之而精確測定其濃度為若干，其法與下述在礦物鹽內測定硼酸之法相同。

(e) HCl 溶液二，其一約 0.1N，另一約 0.5N。

(f) 中性甘露蜜醇 (Mannite or Mannitol)

(g) 甲基紅溶液——溶甲基紅 1 克於 95% 酒精 50c.c. 中，沖淡至 1 呎，必要時須過濾之。

(h) 苯酚指示劑溶液——溶 1 克量於酒精 100c.c. 中。

測定法在礦物鹽內者——取試料 5—10 克溶於熱水 50—75c.c. 中；如有碳酸鹽存在，則加濃 HCl 微過量以分解之。加熱至沸騰，加 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液足量以沉澱硫酸物，再加過量 10c.c.；次加 Ba(OH)<sub>2</sub> 粉末足量使成鹼性，分為數次加入，每次加量宜少，以免過量；沸騰 5 分鐘，或如有 NH<sub>3</sub> 存在，則將其完全驅出為止；過濾，洗滌入 300c.c. 燒瓶中，加 HCl 使成酸性，所加過量，與 0.1N 溶液數 c.c. 相當。沸騰 15 分鐘，逐去 CO<sub>2</sub>；乃置燒瓶於冷水中冷卻之，加甲基紅 4—5 滴，再加 NaOH 標準溶液中和，至由紅色變為黃色而止；如已過中和點或有疑竇時，則加約 0.1N HCl 數滴恢復紅色，然後再加最少量之 NaOH 溶液使成黃色；然後加中性甘露蜜醇 1—2 克及 (苯酚指示劑) 溶液十分之若干 c.c.；記錄滴管上之度數後，以 NaOH 標準溶液再滴定至呈紅色而止。再加甘露蜜醇少許，如紅色不見，則續加標準鹼溶液使其再呈紅色；如是重複行此手續，至加甘露蜜醇時，於中和點不再有任何變化為度。如受滴定之溶液內

含  $H_3BO_3$  甚低，則甘露蜜醇加一次已足矣。自加甘露蜜醇後，由標準鹼溶液之總滴定量，經空白試驗所得之滴定量校正後，計算試料中硼砂或硼酸之量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} & \text{—— } 0.1N \text{ NaOH } 1 \text{ c.c.} = H_3BO_3 \text{ } 0.006184 \text{ 克} \\ & = Na_2B_4O_7 \text{ } 0.005032 \text{ 克} \\ & = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \text{ } 0.009536 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——受分析之試料之酸溶液，當加  $CaCl_2$  溶液及足量之  $NH_4OH$  使呈鹼性時，如無沉澱發生，則此試料內無  $Fe$  及  $Al$  之磷酸鹽存在；而上述測定法中可不必加  $BaCl_2$  及  $Ba(OH)_2$ 。

在混合肥料及有機化合物中者——取試料 5 克置於 250c.c. 玻杯中，加熱水 50c.c.；蓋一錶玻璃。置湯鍋上消化約 15—20 分鐘後，過濾洗滌入另一同容量之玻杯中。將濾液熱至沸騰，加 10%  $BaCl_2$  溶液 15c.c.，急以  $Ba(OH)_2$  粉末加入使於苯酚指示劑呈鹼性；沸騰 5 分鐘，其勢宜緩，防泡沫溢出也。然後過濾洗滌，或濾入量瓶中，沖淡至刻痕。取某約數部分之溶液，置於鉑皿或瓷皿中蒸發至乾涸，灼熱其殘渣；能置於烘爐中在紅熱溫度以下加熱最佳，至有機物完全炭化為止。以熱水處理灼熱後之殘渣，加  $HCl$  使微呈酸性；加熱，幾達沸騰；再加  $Ba(OH)_2$  微過量使呈鹼性，濾入 300c.c. 燒瓶中，加稀  $HCl$  (1:9) 與 0.1N 溶液數 c.c. 相當之過量使呈酸性；沸騰以逐去  $CO_2$ 。然後依上節在礦物鹽內之測定法滴定之。

注意——(1) 如僅加微過量之  $Ba(OH)_2$ ，則濾液當蒸發時有變成鹼性之傾向而使硼砂損失；故必要時溶液中宜屢加  $Ba_2(OH)_2$  使呈鹼性，至蒸發完畢為止。



(2) 如由  $\text{BaCl}_2\text{—Ba(OH)}_2$  沉澱後之濾液未將其中溶解之有機物毀滅而即滴定之，則其終點不顯，難得準確之結果。故將濾液蒸發及將殘渣灼熱之目的即為除去妨害滴定之溶解有機質也。當試料中含  $\text{H}_3\text{BO}_3$  之量高於 0.5%，則試料之取量較小，其中有機質之存在量過小而與滴定終點無影響；在此情形時，則加  $\text{Ba(OH)}_2$  以後，將溶液沸騰以去  $\text{NH}_3$ ，不必將  $\text{BaCl}_2\text{—Ba(OH)}_2$  沉澱後之濾液蒸發也。然後加相當 0.1N 溶液數 c.c. 過量之  $\text{HCl}$ ，沸騰去  $\text{CO}_2$  而依在礦物鹽內者之測定法滴定之

(3) 肥料中之硼砂，除另有所指外，普通為無水之  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

(4) 食物中硼酸之測定法見第十章。

(5) 肥皂中硼砂之測定法見第八章。

**巴特勒特方法——儀器——**所應用之儀器為 200 c.c. 圓底燒瓶二，利比喜 (Liebig) 冷凝器，及受蒸溜液用之 200 c.c. 厄倫邁爾 燒瓶，其一圓底燒瓶 B，瓶口配雙孔橡皮塞，一孔插長玻管近至底部；第二孔插一短玻管而與冷凝器連接。另一圓底燒瓶 A，瓶口單孔橡皮塞，插短折玻管，用橡皮管與 B 之長玻管相接。用鐵夾及鐵圈將全部儀器支於兩鐵架上毋使搖動\*。

**測定法——**如試料為混合肥料或含無水硼砂約在 2% 以下者，則稱取試料 5 克置燒瓶 B 中；如為含硼砂在 2% 以上之藥品，則稱 2 克量已足。置於 B 瓶中，加 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5c.c. 及甲醇 20c.c.；連接冷凝器。置甲醇 100c.c. 於燒瓶 A 中；置 A 於湯鍋中而與 B 連接。置受瓶於冷凝器出口下。乃將湯鍋加熱，使 A 中發生甲醇之蒸氣由 B 經過。燒瓶 B 亦須加熱以保持 25 c.c. 之容量。將火力調整

\* 見 Leach: "Food Inspection and Analysis" 第四版, 884(1920)。

後，可不必十分注意之。頃刻間即可完畢兩次蒸溜。

如是約 30 分鐘，蒸出甲醇 100c.c.。事後，加苯酚指示劑 2—3 滴於蒸溜液中，再加 0.1N NaOH 溶液 5—10c.c. 至現紅色為度；將受瓶配塞而搖動之，立急連於有霍布金 (Hopkin) 玻璃或相似玻璃之酒精蒸溜塔上，蒸去其酒精，貯為他用；此時加熱宜用湯鍋不宜用直接之火。

瓶內之殘餘物，尚應在 10c.c. 以上；用最少量之水移入鉑皿或瓷皿中，乃置於蒸汽鍋或湯鍋上蒸發至乾涸，再以紅熱以下之溫度灼熱之；然後加 1N HCl 數滴使呈酸性，加水 20—25c.c.，置蒸汽鍋上溫熱 1—2 分鐘而濾入小燒瓶中；充分洗滌後，將濾液沖淡至約 50—75c.c.；連小燒瓶於空氣冷凝器。徐徐沸騰數分鐘以去  $\text{CO}_2$ ，加甲基紅 3—4 滴，再加 0.1N NaOH 溶液至紅色不見而止；然後加甘露蜜醇 1 克，如  $\text{B}_2\text{O}_3$  之含量較低者，則或加 1 克以下之量。此時如有  $\text{B}_2\text{O}_3$  存在，溶液即轉紅色；色之深淺，視其存在量之多少而定。如已用 NaOH，將溶液準確中和，則普通 0.01 或 0.02% 即能發生顏色之變化也。然後加苯酚指示劑溶液 2—3 滴，以 0.1N NaOH 標準溶液滴定之；此 0.1N NaOH 標準溶液乃以結晶兩次之硼酸所測定者也。取所用之各種試劑作空白試驗，雖然，如 NaOH 中不含  $\text{CO}_2$  者，則空白試驗之結果不宜在 0.2c.c. 以上。依羅斯第麥法計算結果。

參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis” 16(1925)。

## 肥料土壤植物灰等及鉀鹽中之鉀質測定法

### (A) 林達——格拉丁(Lindo-Gladding)法

(1) 試劑——(a) 氯化鉍溶液——溶  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 克於水 500c.c. 中，加磨碎之  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  5—10 克，偶然搖至 6—8 小時之久，靜置過夜使其澄清，過濾。所得之殘渣，可於製新溶液時再用。

(b) 鉍溶液——應用之氯化鉍溶液，10c.c. 中含金屬鉍 1 克（相當於  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  2.1 克）。對於含  $\text{K}_2\text{O}$  15% 以下之試料，則將此溶液沖淡，其比量為 1:4 取其稀薄溶液應用。

(c) 80% 酒精——在  $15^\circ\text{C}$  時之比重為 0.8645\*。

### (2) 溶液之配製法

(a) 混合肥料——置試料 2.5 克於 12.5 厘米之濾紙上，連續以沸水少量洗滌入 250c.c. 量瓶中至得濾液約 200c.c. 為度。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量及碳酸鉍  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  飽和溶液足量以沉澱其中之石灰；冷卻後，沖淡至 250c.c.，混和，再以乾燥之濾紙濾過。

(b) 鉀鹽；氯化鉀及硫酸鉀，硫酸鉀及氧化鎂，及鉀瀉利鹽——溶試料 2.5 克於水中，沖淡至 250c.c.。不需加  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液。

(c) 有機化合物——欲測定有機物質如棉子油渣烟草莖等其中  $\text{K}_2\text{O}$  之總量，先取試料 10 克加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使飽和，置於烘爐中以

\* 依美國變性酒精公式 30 (U.S.I.R. Reg. No.30, revised) 製得再以水沖淡使成容量 80% 之變性酒精亦可用之。

低紅熱溫度灼之，以消毀其有機質；加濃 HCl 少許，微熱之使與盛器分離，乃移入 500c.c. 量瓶中，仿(a)混合肥料之手續行之。

(d) 木材，棉子殼等之灰燼——取試料 10 克與水 300c.c. 沸騰 30 分鐘；當熱時加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量及  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  飽和溶液足量以沉澱石灰；冷卻後沖淡至 500c.c. 混和，以乾燥之濾紙濾過。

### (3) 測定方法

(a) 混合肥料——取(2,a)製得之溶液 50c.c. 此與試料 0.5 克相當；蒸發近至乾涸，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 1c.c.，蒸發至乾涸，灼熱之使完全成白色，則  $\text{K}_2\text{O}$  均成爲不揮發性之  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ，保持紅熱之溫度，將殘餘物溶於熱水中， $\text{K}_2\text{O}$  0.1 克至少需水 20c.c. 方能溶解；加 HCl 數滴及過量之鉍液；置瓷皿湯鍋上蒸發至厚糊狀，以 80% 之酒精處理之，勿露於  $\text{NH}_3$  中，過濾，以 80% 酒精充分洗滌沉澱，用傾瀉法洗滌，又在濾紙上洗滌之，迄濾液呈無色而止；最後以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (1,a) 10c.c. 洗滌或五六次以去沉澱內之雜質，再以 80% 酒精充分洗滌；然後在  $100^\circ\text{C}$  烘乾 30 分鐘。權稱  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  之重量。計算  $\text{K}_2\text{O}$  之量。

注意——所得沉澱應完全溶解於水。

(b) 氯化鉀——加 HCl 數滴於溶液(2,b) 50c.c. 中使呈酸性，加鉍溶液 10c.c.，蒸發至成厚糊狀，再依(3,a)處理之。

(c) 硫酸鉀，硫酸鉀及氧化鎂及鉀瀉利鹽——加 HCl 數滴於溶液(2,b) 50c.c. 中使呈酸性，加鉍溶液 15c.c. 而蒸發，仿(3,a)行之，惟所用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液之容量，宜爲 25c.c.

(d) 木材,及棉子殼等灰燼中之水溶性鉀質——取溶液(2,a),依(3,a)行之。勿忘上述之注意。

(4) 係數——由  $K_2PtCl_6$  計算  $KCl$  之量,其係數為 0.3067;計算  $K_2SO_4$  量用 0.3584;如計算  $K_2O$ ,則用 0.1937。

### (B) 其他方法

注意——當有溶解性硫酸鹽存在時,則(A)法較為適用。

試劑——與(A)林達——格拉丁法相同。

溶液之配製法——依林達格拉丁法(A,2)配製溶液。惟氫氧化鉍及磷酸鉍一概不用。

測定方法——取溶液 25c.c. (如  $K_2O$  在 10% 以下,則取 50c.c.), 沖淡至 150c.c., 熱至沸騰, 逐滴加入 10%  $BaCl_2$  溶液, 微過量, 同時攪拌之; 再依樣加  $Ba(OH)_2$  飽和溶液微過量, 在熱時濾過, 洗滌至沉澱中無  $Cl$  為度; 加濃  $NH_4OH$  1 c.c. 於濾液中, 再加碳酸鉍飽和溶液使過量之  $Ba$  完全沉澱而止。溫熱, 加純磷酸粉末 0.5 克或  $(NH_4)_2C_2O_4$  0.75 克, 過濾, 洗淨  $Cl$ 。置濾液於鉍皿中蒸發至乾涸, 再以直接火在紅熱以下之溫度灼之, 使揮發性物質完全逐去; 用熱水提取殘餘物, 以小濾紙過濾, 必要時須以水沖淡之, 使 0.1 克之  $K_2O$ , 至少成溶液 20c.c.; 加  $HCl$  數滴使呈酸性, 又加鉍溶液過量, 置瓷皿中在湯鍋上蒸發至厚糊狀, 以 80% 酒精用傾瀉法重複處理殘餘物, 復收集於權稱後之古區坩堝上處理之, 在  $100^\circ C$  烘乾而權其重量。如沉澱物中似有他物存在, 則仿(A)法取  $NH_4Cl$  溶液 10c.c. 數份洗滌可也。

參考——上述者為美國農業化學家協會之正式方法，見其所出版之“Methods of Analysis” 13 (1925)。

## 岩石及矽質物料中鉀及鈉之測定法

### 斯密(J. Lawrence Smith)方法

取研細之試料 0.5 克及純粹乾燥之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5 克置瑪瑙研钵中輕磨混和；然後加乾燥  $\text{CaCO}_3$  粉末 4 克精密混和\*。將此混合物移入大鉛坩堝中，以  $\text{CaCO}_3$  粉末少許將研钵刷淨。置鉛坩堝於石棉板上之一孔中，其孔之大小，適足使全坩堝之三分之二插入石棉板下；乃以小本生燈加熱至鉍鹽之濃烟不見而止。然後以強火加熱至坩堝之下部成紅熱；坩堝紅熱之部分不宜超過全坩堝之四分之三，熔融時並宜加蓋；如是在此不變之溫度加熱約 40—60 分鐘方已。

所需之溫度能使由  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作用而生成之  $\text{CaCl}_2$  在熔融狀態為度，然非全為液體，因  $\text{CaCl}_2$  之熔融液體將為大量之  $\text{CaCO}_3$  所吸收也。矽酸物本身不宜熔融，否則在分析程序終了時，已熔融之物體難於分裂也。

又如溫度過高，則鹼金屬之氯化物將揮發。某種矽亦酸鹽，例如內含多量亞鐵質者，當與上述之混合物加熱時，雖溫度尚不足使其分解，亦能熔融。如有此種情形發生，則再取試料，加 8—10 單位之  $\text{CaCO}_3$  重行灼熱為最佳。

\* 如為土壤，則取二倍之量。

因灼熱時容量收縮，故由坩堝中取出頗易。取出後，置於有蓋之瓷皿中，與水 50—75c.c. 沸騰半小時；水量因蒸發而損失，宜補償之。將溶液經濾紙而傾出，再加水於殘餘物中而沸騰之，傾瀉如前，如殘餘物已完全分裂成細粉狀，乃收集於濾紙上洗滌；然通常為一部分成塊狀或為粗粒，斯時必須用瓷研棒或瑪瑙研棒在皿中研細之，再加水沸騰；仿此重複行研磨，沸騰及傾瀉諸手續，每次任浮面精細之部分經濾紙傾出；則通常 1 小時內全部物體可成細散之狀態。

次以水洗滌，至取洗液少許加以  $\text{HNO}_3$  數滴使呈酸性時遇  $\text{AgNO}_3$  僅現極微之渾濁乃止\*。濾液中為鹼金屬矽酸鹽之氯化物，氯化鈣及氫氧化鈣。蒸濃濾液，但不能用玻璃器，因將溶解大量之鈉也。故用碳酸銨立將  $\text{Ca}$  沉澱，使其澄清，將澄清液體傾瀉入瓷（或鉑）皿中蒸濃；必要時可分數次逐漸蒸濃。最後以水連沉澱注入蒸發皿中迄液體之容量約為 30c.c. 時，再加碳酸銨溶液及濃  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，加熱，濾入鉑（或瓷）皿中，置湯鍋上蒸發至乾涸；稍稍灼熱以去  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，將殘餘之鹼金屬氯化物容於 3—5c.c. 水中，所得溶液含有微量不溶解之黑色或暗棕色絨狀物質，且或仍含有微量之  $\text{Ca}$ 。

如單獨測定鉀鹼，則由此處起，仿前法 (3,a) 行之；自『將殘餘物溶於熱水中』始。計算  $\text{K}_2\text{O}$  之百分量。

\* 殘餘物宜完全能溶於稀鹽酸中而無極少量之不可分解之硬質；雖石英亦不宜有存在。有時僅少許鐵質之黑色微粒溶解稍緩而已。如殘餘物不能完全溶解，則須重行全部分析手續。

如鉀鹼及鈉鹼兩者均須測定，則將鹼金屬氯化物溶於3—5c.c. 水中後，加碳酸鈉2或3滴及濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  而稍熱之；以極小之濾器過濾而入未權稱而可權稱之鉑皿中，置湯鍋上蒸發至乾涸，謹慎加熱至暗紅色而融之；冷卻後，權其重量，溶此混合氯化物於水中，經小濾器入瓷皿中；取其殘餘物及濾紙置於前用之鉑皿中灼熱而權其重量。由第一次之重量中減去之即得  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  之重量。用瓷皿中之濾液測定  $\text{K}_2\text{O}$ 。計算氯化物之總量，以  $\text{NaCl}$  表示之，加足量之氯化鉑溶液與之化合；是即以 1.67 乘所得之氯化物量之金屬  $\text{Pt}$  量也。蒸發至成漿狀，加 2.25N 之酸化酒精（以  $\text{HCl}$  氣通入 95% 酒精 1000c.c. 及濃  $\text{HCl}$  71c.c. 之混合物中而得）15c.c.，用小濾器過濾，以 80% 酒精洗滌至無  $\text{Pt}$  鹽為度，再以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液洗滌 (1.a)，最後再用 80% 酒精洗之；將沉澱物在濾紙上乾燥，以熱水溶解而洗於權稱後之鉑皿中，用吸氣法吸乾濾紙，蒸發至乾涸，置爐中在  $120^\circ\text{C}$  烘乾 1 小時；然後置乾燥器中冷卻而權  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  之重量；計算  $\text{K}_2\text{O}$  又  $\text{KCl}$  之重量。由  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  混合量中減去  $\text{KCl}$  而得  $\text{NaCl}$  之量；將後者計算  $\text{Na}_2\text{O}$ ，再計算試料內之百分量。

$$\text{計算法——}\text{K}_2\text{PtCl}_6 \times 0.1937 = \text{K}_2\text{O}$$

$$\text{K}_2\text{PtCl}_6 \times 0.3067 = \text{KCl}$$

$$\text{NaCl} \times 0.5303 = \text{Na}_2\text{O}$$

注意——由矽酸鹽中提取鹼類之各種方法中，以斯密法為最便利；除偶然有硼酸存在時不能適用外，其應用甚廣。依上述之分析方法，所得結果大都甚準確。惟為矽酸鹽內含鹼類甚豐，則礦物試樣有自 0.1 至 0.2% 之損失。在此情形時，如欲得十分準確

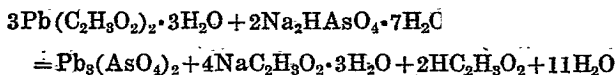


之結果，則將灼熱後之物體經水處理以後所得之殘餘物，依全部分析程度再重複行之可也。所用之試劑宜完全無鈉鹼，又宜避免溶液對於玻璃之作用則更不待言，因此來源能導入0.1或0.2之鈉鹼量也。

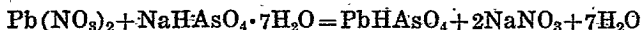
參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis” 32 (1925)；  
Fresenius：“Quantitative Chemical Analysis” 426。

## 砷 酸 鉛

**概述**——市售砷酸鉛殺蟲劑，普通為 $Pb_3(AsO_4)_2$ 或 $PbHAsO_4$ 或為二者之混合物，前者由醋酸鉛及砷酸鈉製得之，其化學反應如下：



後者由硝酸鉛及砷酸鈉製得之，其化學反應約略如下：



$Pb_3(AsO_4)_2$  理論上含  $PbO$  74.44% 及  $As_2O_5$  25.56%。 $PbHAsO_4$  含  $PbO$  64.29%， $As_2O_5$  33.11% 及組成水分 2.60%。工業分析習慣以  $PbO + As_2O_5$  之總量為『砷酸鉛』之重量；如再以 0.9740 除之，以含最大量之組成水分計，則售貨者所得，即為最高之利益。

**發揮性物質總量(水分等)**——如為普通之糊狀試料，首宜迅速充分混和；取 50 克置於扁平之玻璃庇特里(Petri)皿中，在  $105^\circ C$  烘乾至重量不變而止，測其損失之重量。如欲測定游離醋酸及游離氫，則宜保存原有之糊狀試料一部分備用。

將已烘乾之試料磨成細粉，混和，移少許入試料瓶中，在 $105-110^{\circ}\text{C}$  最烘乾 $1-2$ 小時。即取此無水之試料以測定 $\text{PbO}$ 及 $\text{As}_2\text{O}_5$ 之總量。

如試料為乾燥之粉末，則取 $2$ 克在 $105^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變，損失之重量即為水分。

**氧化鉛總量**——取乾燥試料粉末 $2.5$ 克入稀 $\text{HNO}_3(1:4)$   $75\text{c.c.}$  中，在蒸汽鍋上加熱，試料宜完全溶解而無殘渣。（如有多量殘渣，則須過濾；灼熱後權其重量。此為不溶解性物質）。

移溶液入 $250\text{c.c.}$ 量瓶中，冷卻至室內溫度，沖淡至刻痕。以移液管移取 $50\text{c.c.}$ 置於 $600\text{c.c.}$ 玻璃杯中，以水稀釋之，至少至 $400\text{c.c.}$ ；熱之近沸騰；加 $\text{NH}_4\text{OH}$ 使發生沉澱；然後再加稀 $\text{HNO}_3(1:10)$ 溶解之，其過量不宜在 $1-2\text{c.c.}$ 以上。由滴管內徐徐加入 $10\%$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 熱溶液 $50\text{c.c.}$ 。不絕攪拌，沸騰二三分鐘。約在 $14$ 分鐘內， $\text{PbCrO}_4$ 即能下降而溶液澄清。

當溶液未冷卻時，即以權稱後之古區坩堝過濾，用傾瀉法以熱水充分洗滌；在 $140-150^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變，計為 $\text{PbO}$ 之重量。

**計算法**—— $\text{PbCrO}_4 \times 0.6906 = \text{PbO}$

**注意**——(1)  $\text{PbCrO}_4$  沉澱中或有少量之磷酸鉛而使結果較高。然此誤差罕有超過 $0.1-0.2\%$ 者。

(2) 在 $140-150^{\circ}\text{C}$  烘乾之 $\text{PbCrO}_4$ ，亦可在 $105^{\circ}\text{C}$  乾燥之，然後置於大鉛坩堝中灼熱至暗紅色。勿使火焰與 $\text{PbCrO}_4$ 接觸。

**砷之總量**——取以上之試料 $\text{HNO}_3$ 溶液 $100\text{c.c.}$ 置於瓷皿或

鉈皿中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6c.c.，置湯鍋上加熱蒸發至成漿狀，然後置電熱板上蒸發至有稠密之白色濃烟發出而止；冷卻後，加水少許，再蒸發至生白烟，則  $\text{HNO}_3$  盡去矣；再冷卻之，洗入 100c.c. 量瓶中，沖淡至刻痕，以乾燥之濾紙過濾。取約數部分容量溶液 50c.c. 分析之。移此 50c.c. 溶液入 400c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加水 50c.c. 及 KI 結晶 1 克；沸騰迄溶液呈無色或極淡之黃色，而其容量仍須保持在 50c.c. 以上。以冷水沖激冷卻之，稀釋至約 200c.c.，加 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  一二滴至碘色適消滅而止。然後加甲基橙指示劑一滴及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末，後者初加入時，宜謹慎勿因起泡而遭損失。混和後，如溶液已變黃色，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  足量使適變為紅色；然後再加  $\text{NaHCO}_3$  粉末過量使再呈鹼性，所加  $\text{NaHCO}_3$  之過量約為 4—5 克。將溶液以 0.5N 或 0.1N 碘溶液滴定之；至碘之黃色在溶液中消失甚緩時，方加入澱粉指示劑 5c.c. 而繼續滴定至現藍色而止。取同量之試劑作空白試驗，而校正滴定量。由消耗之碘計算  $\text{As}_2\text{O}_5$  之百分量。

計算法——0.1N 碘液 1c.c. =  $\text{As}_2\text{O}_5$  0.005748 克

注意——(1) 加大過量之重碳酸鹽，則滴定時可得顯明之終點。

(2) 當有錒存在時，此法不能適用。如疑有錒存在，則依巴黎綠中砷之測定法行之。(見下)

磷酸鉛—— $\text{PbO}$  及  $\text{As}_2\text{O}_5$  之總量相加，以 0.9740 除其和，結果即為磷酸鉛之量

水溶解性物質之總量——取糊狀試料 4 克(如為乾燥之粉末，則稱取 2 克)權稱時至 0.01 克位即可。置於備蓋玻塞及內盛新沸而

，冷却之蒸溜水 1 呎之玻璃瓶中保持溫度  $32^{\circ}\text{C}$ ，歷 24 小時，在日間工作時間以內，每小時須充分搖動一次(共計八次)，在 24 小時終了時過濾，能用古區坩堝最佳，以最初之濾液洗滌濾瓶一二次而棄之；繼續過濾至得濾液 350c.c. 而止。取此濾液少許洗淨 250c.c. 之量瓶，然後盛滿至 250c.c. 傾全部 250c.c. 之溶液入權稱後之鉛皿中，置蒸汽鍋上蒸發至乾涸，在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變。權稱水溶性物質之總量，以厘克表示之，即直接為 4 克試料內水溶性物質之百分量。

注意——在  $32^{\circ}\text{C}$  經過 24 小時之手續，固所需求，然大都在室內溫度擺置兩三天(時時搖動之)已足準確。委託分析之人，對於測定水溶性雜質，往往規定浸溶之時間。

**水溶性 PbO** ——將以上測定之溶解性物質溶於小量之水中，加濃  $\text{HNO}_3$  數 c.c.，置蒸汽鍋上蒸發近乾涸，用水洗入小玻璃杯中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1c.c.，仍置蒸汽鍋上蒸發至成漿狀；然後置電熱板上蒸至生白烟而止。冷却後，加水 10c.c.，將玻璃杯轉動使  $\text{PbSO}_4$  集於中心。如確有  $\text{PbSO}_4$  存在，則靜置 1 小時；惟為準確起見，靜置過夜最佳。然後用小濾紙濾過，以 5% 稀硫酸洗滌之；將濾紙及沉澱烘乾，置於權稱後之瓷坩堝中灼熱。以少許之  $\text{HNO}_3$  處理殘渣；此處所加之  $\text{HNO}_3$ ，以後須蒸去也。乃加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  一二滴，輕緩灼熱，冷却後而稱  $\text{PbSO}_4$  之重量。計算 PbO 之量。

計算法—— $\text{PbSO}_4 \times 0.7360 = \text{PbO}$

**水溶性  $\text{As}_2\text{O}_5$**  ——取水溶性 PbO 之濾液用以測定水溶性  $\text{As}_2\text{O}_5$ ；其法與上述測定  $\text{As}_2\text{O}_5$  總量相同，惟滴定時碘液之濃

度爲 0.01N 而非 0.1N。其主要點乃爲得清澈之溶液而爲精細之滴定而已。取同量之試料作空白試驗，校正消耗之碘量（參閱上述方法下注意 (2)）。

**游離醋酸**——稱取原來濕試料 2—10 克，用水 20—40c.c. 移入 250c.c. 量瓶中；接一冷凝器而熱之，以蒸汽通入溶液中；調節燈瓶下之火焰使溶液之容量幾爲一常數。收集蒸溜液約 200c.c. 以 0.1N NaOH 及苯酚指示劑滴定之。計算醋酸之量。

**計算法**——0.1N NaOH 1c.c. =  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  0.0060 克

**游離氨**——取原來試料 2—10 克，用水洗入 200c.c. 蒸溜瓶中，沖淡至約 150c.c.，以蒸溜法蒸濃至約 25c.c.，收集蒸溜液於某已知量之 0.1N HCl 中，以標準鹼液滴定過多之 HCl，用甲基紅或洋紅爲指示劑。由消耗之酸量計算  $\text{NH}_3$  之量。

**結果之計算法**——由烘乾時損失之總量中減去游離醋酸或游離氨之量，其差卽爲水分，如不測定游離醋酸或游離氨，則烘乾時損失之總量卽爲在  $105^\circ\text{C}$  時損失之水分。

計算  $\text{PbO}$  及  $\text{As}_2\text{O}_5$  總量之百分量及水溶解性物質之百分量時，以絕對乾燥之試料爲基礎。再以 100% 乘各數，減去  $105^\circ\text{C}$  時水分之百分量，所得卽爲原來糊狀試料中之各百分量。由溶解性物質總量中減去溶解性  $\text{As}_2\text{O}_5$  及溶解性  $\text{PbO}$  之百分量，其差卽爲溶解性雜質之百分量。

**注意**——(1)上述測定水分， $\text{PbO}$  總量，As 總量，及水溶解性  $\text{As}_2\text{O}_5$  之分析程序，大部分爲美國農業化學家協會之方法，載於“Methods of Analysis”56(1925)。

惟爲切於實用起見，暫略加修改。

(2) 現今製造之砷酸鉛，罕有含多量之水溶性 PbO 者。故水溶性  $As_2O_5$ ，可直接由濃液中測定之，不必行除去鉛質之手續。

## 波爾多殺蟲劑

**概述**——標準波爾多(Bordeaux)殺蟲劑之配合量爲  $CuSO_4$  6 磅，石灰 4 磅於水 50 加侖中；然普通之配合量爲 5:5:50。用於桃樹上者爲 3:9:50。

下述分析方法，大部分爲美國農業化學家協會之正式方法。

**注意**——波爾多殺蟲劑，內常混有其他之殺蟲劑。此種混合物之分析方法，見第 86 頁。

**水分**——粉狀試料——取試料 2 克在  $105-110^{\circ}C$  烘乾至重量不變，其損失量即爲水分。

糊狀試料——取試料約 100 克，置烘爐中在  $90-110^{\circ}C$  加熱，迄可磨爲粉末而止，測定其損失量。將此完全乾燥之試料磨爲粉末，稱取 2 克量，依上述粉末狀試料之水分測定法測定其剩餘之水分；再測定原來糊狀試料中及未完全乾燥試料中之  $CO_2$ ，方法見後。用下式計算水分之總量：

$$M = \frac{(100-a)(b+c)}{100} + a - d$$

式中之 M = 原來糊狀試料中總水分之百分量，

a = 第一次烘乾後損失量之百分量，

b = 第二次烘乾後損失量之百分量，

$c$  = 第一次烘乾後糊狀試料中  $\text{CO}_2$  之百分量，

及  $d$  = 原來糊狀試料中總  $\text{CO}_2$  量之百分量。

**二氧化碳——儀器——**乃一200 c.c. 厄倫邁爾燒瓶，上貫雙孔塞，以分液漏斗插入其一孔中而漏斗尖端與瓶底相近；另以冷凝器向上傾斜離水平線 30 度角，其出口即插入另一孔中。冷凝器之上端接一  $\text{CaCl}_2$  管，此管更與一 U 形管相連，U 形管之中部盛以經 20%  $\text{CuSO}_4$  溶液飽和而後烘乾之浮石片，其兩端部則盛以  $\text{CaCl}_2$ ；在 U 形管之後再接以權稱後之 U 管二以吸收  $\text{CO}_2$ ，其一管中盛多孔隙之蘇打石灰，其二，則三分之一為蘇打石灰，三分之二為  $\text{CaCl}_2$ ； $\text{CaCl}_2$  置近出口之一端。取蓋斯勒 (Geissler) 玻璃一，半盛以濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，連於最後之 U 管上；由此可知氣流之速度。將抽氣器與蓋斯勒玻璃連接，抽空氣使由全部儀器經過。另以盛蘇打石灰之吸收塔與分液漏斗之口相連，以除去進入儀器內之空氣中之  $\text{CO}_2$ 。

**測定方法——**稱取乾燥試料粉末 2 克，或糊狀試料 10 克，置厄倫邁爾燒瓶中，加水 20c.c.。除已權稱之二 U 管外，連接其他各部分之儀器；以抽氣器抽入無  $\text{CO}_2$  之空氣經過之，使逐出儀器內原來之空氣，然後將已權稱之 U 管如上述連接之。先閉分液漏斗之活塞，以稀  $\text{HCl}$  (1:4) 50c.c. 注入其中，再與蘇打石灰吸收塔連接之；然後任酸液流入厄倫邁爾燒瓶中；如知有多量之  $\text{CO}_2$  存在，則宜緩緩加入；如  $\text{CO}_2$  量不多，則速加不妨。當燒瓶內已無氣泡發生時，乃以本生弱火焰加熱，同時冷凝器內開始流注冷水，而空氣亦緩緩經

過全部儀器，如是維持穩定而溫緩之沸騰及空氣之緩流，至冷凝器內有水蒸氣凝結，再沸騰 5 分鐘；然後移去火焰，繼續抽氣，使每分鐘約發生二氣泡；如是抽至儀器冷卻為止，取下已權稱之 U 形吸氣管，置天平箱中冷卻而再權稱之。所增加者即  $\text{CO}_2$  之重量也。

**銅——電解法**——取乾粉試料 2 克置玻璃杯內溶於水約 75c.c. 及濃  $\text{HNO}_3$  20c.c. 中，沖淡至 200c.c. 而依黃銅及青銅之方法（見第四章）電解之。計算試料中 Cu 之百分量。試驗電解後之溶液，有無剩餘銅存在。所有銅質，務須去盡。

**硫代硫酸鹽法**——溶乾粉試料 2 克於稀  $\text{HNO}_3$  (1:4) 25c.c. 中，沖淡至 50c.c.；加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量，沸騰以去過多之  $\text{NH}_3$ ；加（不必過濃）冰醋酸 3—4c.c.，冷卻後，加 30% KI 溶液 10c.c.，以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定（見下）至碘之黃色幾消失時，然後加澱粉指示劑而繼續滴定至藍色不見而止。由滴定量計算試料中銅百分量。

**硫代硫酸鹽標準溶液測定法**——精準稱約 0.25 克之純銅箔置 250c.c. 燒瓶中，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 5c.c.，溫熱之使溶解；沖淡至 50c.c.；沸騰以逐去紅烟；加濃溴水 5c.c.，沸騰以去溴素，離火，加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量（約需 8—9c.c.），再沸騰以去過多之  $\text{NH}_3$ ；如溶液變色而生沉澱，此即表示過多之  $\text{NH}_3$  已除去也。加冰醋酸微過量，(3—4c.c.) 沸騰 1 分鐘，冷卻至室內溫度，加 30% KI 溶液 10c.c.，以 0.1N 硫代硫酸鹽仿上節方法滴定之；近終點時，藍色變為淡紫色，斯時如以硫代硫酸鹽溶液逐滴加入，每次加後稍待片刻，則雖



以 1 滴以內之量亦可測定終點。硫代硫酸鹽溶液 1c.c. 宜與銅約 0.0063 克相當。

參考——美國農業化學家協會 “Methods of Analysis” 61(1925)。

### 波爾多殺蟲劑與巴黎綠及砷酸鉛之混合物

**概述**——波爾多殺蟲劑常與其他殺蟲劑混合，另立名目而售出之。下述者為美國農業化學家協會之分析方法。

#### 波爾多殺蟲劑與巴黎綠之混合物

**水分及二氧化碳**——(正式方法)——其測定法與波爾多殺蟲劑中之測定法相同。

**銅電解法(正式方法)**——稱取粉狀試料 1 克置小玻璃杯中，加 HBr (比重約為 1.3) 5c.c. 及濃 HCl 15c.c.；蒸發至乾涸以去 As。如是重行處理；再加濃 HCl 20c.c. 而蒸發至乾涸；以約 2N HCl (以濃 HCl 166c.c. 沖淡至 1 升而得) 25c.c. 加入殘餘物中，熱至沸騰，立刻過濾以去 SiO<sub>2</sub>；用水洗滌至得 125c.c. 容量為度。通入 H<sub>2</sub>S 氣至沉澱作用完畢而止，過濾，以經 H<sub>2</sub>S 氣飽和之 0.5N HCl 將沉澱充分洗滌；移濾紙及沉澱入 400c.c. 硬玻璃杯中，加濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4c.c. 及發烟 HNO<sub>3</sub> 少許而熱之，使有機物質完全氧化。置電熱板上加熱，使有大量之 SO<sub>2</sub> 白烟發出；此時 HNO<sub>3</sub> 已逐出矣。冷卻後，加水 2—3c.c.。再熱之發生白烟；冷卻，再加水 50c.c.，靜置 1 小時，如有沉澱，(PbSO<sub>4</sub>)，加 95% 酒精 100c.c.，靜置數小時，過夜最佳；然後以古區坩堝濾過，以酸化酒精(水 100c.c.，95% 酒精 200c.c. 及濃

$\text{H}_2\text{SO}_4$  3c.c.) 洗滌沉澱約十次, 再以 95% 酒精洗滌一次。

將  $\text{PbSO}_4$  沉澱之濾液及洗液 (如無沉澱, 則為  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液) 蒸發至生濃烟; 加發烟  $\text{HNO}_3$  數 c.c. 以毀滅有機物質; 繼續蒸發至容量約為 3c.c.; 乃以水 100c.c. 提取之。加濃  $\text{HNO}_3$  1c.c. 必要時須過濾, 洗入 150c.c. 玻杯中而電解之, 用已權稱而能轉動之陰極; 電流約為 3 安培。約 30 分鐘後, 所有之銅均澱積而出。當電流尚未斷絕時, 用虹吸法以水洗滌陰極上所鍍之銅。然後斷絕電流, 以酒精漂淨陰極, 置爐中烘乾數分鐘權稱銅之重量。計算試料中銅之百分量。

硫代硫酸鹽法(正式方法)——依上節所述, 將溶液最後蒸發至約 3c.c. 之容量, 以水 50c.c. 提取, 加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量。依波爾多殺蟲劑中銅之測定硫代硫酸鹽法之手續測定之。

砷之總量(正式方法)——取試料 2 克依巴黎綠中砷之總量之測定法(見後)行之。將結果計算  $\text{As}_2\text{O}_3$  之量。

氧化亞砷之總量(試用方法)——依巴黎綠中氧化亞砷總量之測定法(見後)行之。取用試料 0.5—1.0 克。

水溶性氧化亞砷(試用方法)——取試料 2 克依巴黎綠中水溶性氧化亞砷之測定法(見後)行之。於加  $\text{NaHCO}_3$  過量以前, 加稀  $\text{HCl}$  (1:4) 使微呈酸性反應。

波爾多殺蟲劑及砷酸鉛之混合物

水分及二氧化碳(正式方法)——與上法相同

銅(正式方法)——與上述相同, 用電解法或硫代硫酸鹽法測

定之。

**氧化鉛(正式方法)**——依上述銅之電解法之初步處理行之，斯時當以  $\text{PbSO}_4$  沉澱由古區坩堝濾過，最後在  $200^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變。所用之古區坩堝，未將  $\text{PbSO}_4$  過濾以前，同樣預以酸化酒精處理之。將結果計算  $\text{PbO}$  之量。

計算法—— $\text{PbSO}_4 \times 0.7360 = \text{PbO}$

**砷之總量(正式方法)**——取試料 2 克，依巴黎綠中砷之總量之測定法(見後)行之。將結果計為  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

**水溶性氧化砷(試用方法)**——依砷酸鉛中水溶性氧化砷之測定法(見後)行之。

參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis”63,64(1925)。

## 巴 黎 綠

**概述**——巴黎綠為銅之乙醯亞砷酸鹽 (Aceto Arsenite of Cu)。其理論上之組成為  $\text{As}_2\text{O}_3$  58.55%， $\text{CuO}$  31.39%，醋酸 11.84%。然商業品多含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，其量不應在 1% 以上。或有  $\text{CaSO}_4$  摻雜。

下為美國農業化學家協會之分析方法。

**水分(正式方法)**——取試料 2 克在  $105-110^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變而止。損失量即為水分，計為百分量。

**砷之總量(正式方法)**——(將砷酸鹽內之砷，變為  $\text{As}_2\text{O}_3$  而滴定之，然有硝酸鹽存在時，此法不能應用)。

試劑——(a) 澱粉指示劑——先取磨細之馬鈴薯澱粉 2 克與水少許調成薄漿，注入沸水約 200c.c. 中，不絕攪拌，即刻離火。

(b) 標準氧化亞砷溶液——取純  $As_2O_3$  4 克置玻璃杯中，加內含濃  $H_2SO_4$  20c.c. 之水約 300—400c.c.，沸騰使溶解；冷卻後，注入 1 呎量瓶中，沖淡至刻痕。

(c) 標準碘溶液——依下法配製約 0.05N 之溶液：取純碘 6.35 與二倍量之純 KI 精密混和；溶於少量之水中濾過。將濾液注入 1 呎量瓶中，沖淡至刻痕。用 (b) 測定之如下：移取  $As_2O_3$  溶液 50c.c. 置厄倫邁爾燒瓶中，沖淡至約 200c.c.，以  $NaHCO_3$  中和後，再加過量 4—5 克；乃由滴管加入標準碘溶液，不絕搖動燒瓶；迄碘之黃色在溶液中緩緩消失時，然後加澱粉指示劑 5c.c.，繼續逐滴加入碘溶液，至得永久之藍色為度，以  $As_2O_3$  及  $As_2O_5$  表示碘溶液之滴定量 ( $As_2O_3$  1 克 =  $As_2O_5$  1.1617 克)。

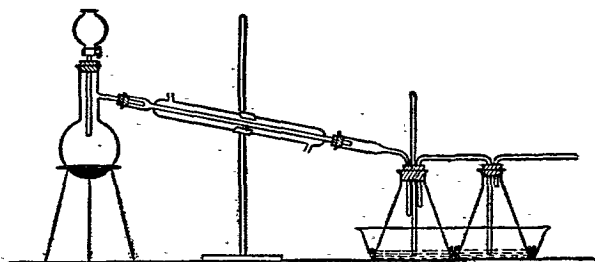
碘溶液宜常需新鮮配製之  $As_2O_3$  溶液不時測定之。

儀器——所用儀器如圖四所示，為一 500c.c. 蒸溜瓶，置於金屬絲網上，而此金屬網乃合於厚石棉板上之一圓孔中；厄倫邁爾燒瓶兩隻，容量均為 500c.c.，內盛水量為 40 及 100c.c.。第一燒瓶內之水不宜多於 40c.c.，否則恐有砷之損失。兩燒瓶置於盛冰水或用冷水繞流之淺盆內。

測定法——稱取含金屬砷 0.4 克以下之某量試料，用濃 HCl 100 c.c. 洗入蒸溜瓶內；加氧化亞銅 5 克而蒸溜之。

當蒸溜瓶內液體之容量約為 40c.c. 時，則由分液漏斗再加濃

HCl 50c.c. 而繼續蒸溜；如是重複加入 HCl 50c.c.，至得酸蒸溜液約 200c.c. 爲度，然後洗淨冷凝器及玻管；將厄倫邁爾燒瓶內之溶液及洗液注入 1 呎量瓶中，沖淡至刻痕而充分混和。移取 200c.c. 入厄倫邁爾燒瓶中，加 40% NaOH 溶液使近中和點，用苯酚指示



圖四——巴黎綠中鉍之測定裝置

劑而溶液宜冷卻；如已過中和點，則加濃 HCl 使微呈酸性。

自『以 NaHCO<sub>3</sub> 中和』始，依試劑 (C) 行之。由滴定量計算鉍之總量，以 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表出之。

注意——如用實驗室內普通之 0.1N 碘溶液，則其量可由 0.1N 碘溶液 1c.c. = As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.004948 克而計算之。斯時宜取蒸溜液 400c.c. 之約數部分行滴定手續。

**氧化亞鉍之總量 (正式方法)**——(下法即測定亞鉍爲 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，如有銻存在，亦同時測定 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。亞鐵鹽及亞銅鹽之存在能使結果不確。

試劑——試劑及溶液均與鉍之總量之測定法中所用者相同。

測定法——稱試料 0.3 克；用稀 HCl(1:4) 10—15c.c. 繼以水

100c.c.，洗入厄倫邁爾燒瓶中，置蒸汽鍋上以  $90^{\circ}\text{C}$  以下之溫度加熱僅使完全溶解而已。冷卻後，用  $\text{NaHCO}_3$  中和，再加 4—5 克過量；然後加 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液以溶解沉澱之銅；將溶液稍稀釋，依上述砷之總量之測定法行滴定手續。如有銅存在，則使澱粉指示劑發生同等藍色所需標準碘溶液若干 c.c. (可用當量之硫酸銅) 以校正試料之滴定量，再計算試料中  $\text{As}_2\text{O}_3$  之百分量。

#### 醋酸鈉溶解性之氧化亞砷 (試用方法)

試劑——(a) 醋酸鈉溶液——配製  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  之溶液，使 25c.c. 內含 12.5 克。

其他試劑與砷之總量之測定法中所用者相同。

測定法——取試料 1 克置於 100c.c. 量瓶中，加醋酸鈉溶液 25c.c.，沸騰 5 分鐘，沖淡至刻痕，搖動混和，以乾燥之濾紙過濾。取某約數部分容量之濾液，以標準碘溶液滴定之，其法與上述砷之總量測定法之滴定手續相同。計算  $\text{As}_2\text{O}_3$  之重量，即為醋酸鈉溶解性之  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

#### 水溶解性之氧化亞砷 (正式方法)

試劑——與砷之總量之測定法中所用者相同。

測定法——取試料 1 克置入 1 呎佛羅稜薩 (Florence) 燒瓶中，加新沸而冷卻至  $30^{\circ}\text{C}$  之水 1 呎，將瓶口貫塞，置水鍋中加熱，用節溫器保持  $32^{\circ}\text{C}$  之溫度，如是消化 24 小時，在此時間內，每隔 1 小時搖動一次，共搖動 8 次\*，以乾燥之濾紙過濾。取濾液 250c.c.

\* 參閱砷酸鉛之水溶解性物質總量之測定法下之注意。(見前)

先加  $\text{NaHCO}_3$  4—5克而後依上述砷之總量測定法而行滴定手續。再作空白試驗。取相同之試劑及容量使澱粉指示劑發生同等之藍色所需標準碘溶液若干 c.c. 以校正試料之滴定量。計算  $\text{As}_2\text{O}_3$  之重量，即為水溶解性之  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

氧化銅之總量——電解法(正式方法)——取試料 2 克置玻璃杯中，加水 100c.c. 及  $\text{NaOH}$  2 克處理之；充分沸騰使銅成氧化亞銅而沉澱；過濾，用熱水洗滌後，將沉澱溶於熱稀  $\text{HNO}_3$  (1:4) 中，冷卻後，移入 250c.c. 量瓶中，沖淡至刻痕。取此溶液 50—100c.c. 用電解法測定  $\text{Cu}$  之量，於一玻璃杯中用轉動之陰極及固定之陽極，或用轉動之螺旋式陽極而以 150c.c. 之鉍皿當陰極亦可，電流為 3 安培。俟銅完全澱積而出，用虹吸法以水洗滌之，再以酒精漂淨之，置爐中烘乾數分鐘。權其重量，計算  $\text{CuO}$  之百分量。

計算法  $\text{Cu} \times 1.2517 = \text{CuO}$

硫代硫酸鹽法(正式方法)——取以上配得  $\text{CuO}$  之  $\text{HNO}_3$  溶液某約數部分，以 0.1 N 硫代硫酸鹽溶液滴定之，其法與波爾多殺蟲中銅之測定法(見前)相同。計算  $\text{CuO}$  之百分量。

參考——美國農業化學家協會 “Methods of Analysis” 53(1925)。

## 石灰硫磺溶液

概述——石灰硫磺溶液之製造方法，即將硫磺及新製之熟石灰於水中沸騰之即得；加熱之方法，或用直接火或通以蒸汽。所得溶液，內含大量之多硫化物及硫代硫酸鹽及少量之硫酸鹽及亞硫

酸鹽。商業上之配合成分爲石灰 1 份及硫磺 2 份。所用石灰中須無氧化鎂存在。

分析用之試料宜貯於緊塞之瓶中，勿露空氣，因空氣甚易沉澱游離硫磺也。

下述之測定方法，註有『(正式方法)』者爲美國農業化學家協會之方法。

硫之總量(正式方法)——由緊塞之稱瓶內取得清淨之試料溶液約 10c.c. 而準確權其重量，取新沸而冷卻之水少許置 250c.c. 量瓶中，再以試料溶液注入其中，即以所用之水沖淡至刻痕；充分混和後，再分別盛滿於若干小玻瓶中，務勿多露於空氣中；將瓶貫塞，再以石蠟固封，然後藏之於較涼之暗處。測定硫之總量或行其他測定(除另行指定外)時，取此溶液 10c.c. 者之部分容量應用之。

取  $\text{Na}_2\text{O}_2$  2—3 克置 250c.c. 玻杯內，溶於 50c.c. 之冷水中，移取以上之試料溶液 10c.c. 注入其中，將移液管之下端浸入液體表面以下，至液體完全流出而必須提起時乃止。移液管須乾燥而清潔。以鍍玻片覆蓋玻杯，置蒸汽鍋上溫熱，須不時攪拌之，至硫磺完全氧化成硫酸鹽而黃色不見爲止；加水稀釋，加稀 HCl 使呈酸性；蒸發至乾涸，以有 HCl 酸性之水處理之；沸騰後，如見有二氧化矽存在，則濾去之；將濾液沖淡至 300c.c.，加濃 HCl 50c.c.，熱至沸騰，加過量之 10%  $\text{BaCl}_2$  溶液，不絕攪拌使緩緩沉澱； $\text{BaCl}_2$  溶液全量加入之時間約爲 4 分鐘( $\text{BaSO}_4$  1 克需溶液 11c.c.)，欲調節此速度，取一毛細短管接於  $\text{BaCl}_2$  滴管上最佳。 $\text{BaCl}_2$  溶液加入後，



置蒸汽鍋上蒸發至乾涸，用熱水提取，以定量用濾紙過濾，洗滌至無 Cl 而止，乃於本生火焰上灼熱至重量不變。權稱  $\text{BaSO}_4$  之重量，計算硫磺之重量。事前須試驗所用之試劑有無硫磺存在，如有，則須校正之。

**計算法**—— $\text{BaSO}_4 \times 0.1373 = \text{硫磺}$

**多硫化物中之硫磺**——移取以上之試料溶液 10c.c. 置小玻璃杯中，加水約 30c.c.，然後由滴管逐滴加入 0.1N HCl，不絕攪拌，至黃色完全不見而止。加甲基橙 2 滴，續加酸液至現最初之永久紅色為度。（擱置片刻，紅色即褪）。溶液中以有極細之硫磺存在而呈乳白色，然此不足妨害準確之終點。將溶液靜置片刻使硫會集，以權稱後之古區坩堝過濾，充分洗滌，在  $40^\circ\text{C}$  烘乾而稱游離硫磺之重量，此即多硫化物中之硫磺也。

注意——(1) 用弱酸將硫沉澱，則在溶液內之硫代硫酸鹽不致分解。

(2) 測定硫磺之其他方法如下：過濾時不用權稱後之古區坩堝而用小濾紙；充分洗滌後，置濾紙及沉澱於 10% KOH 溶液 50c.c. 中而緩沸之，待硫磺溶解而止。冷卻後加粗無硫酸鹽之 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 50c.c.，置蒸汽鍋上加熱逾 30 分鐘，然後加 HCl 使呈酸性，以  $\text{BaCl}_2$  依普通方法使之沉澱，最後稱  $\text{BaSO}_4$  之重量。取同量之 KOH 溶液作空白試驗，如有硫磺存在，則減去之。

**硫化物中之硫磺(正式方法)**——仿以上硫之總量之測定法中所述，取試料溶液 10c.c. 注入水 10—15c.c. 於一小玻璃杯中。計算沉澱硫磺所需之氯化鋅之氨溶液（見下注意）之重量而加入玻璃內，再加微過量；混和後，立刻過濾，用冷水洗滌沉澱兩次。

移濾紙及沉澱入原來之玻璃杯中，以水覆沒之；用玻璃棒搗碎濾紙，加 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 約3克，以鍍玻璃覆蓋玻璃杯；置蒸汽鍋上加熱，時時攪拌，至硫完全氧化為硫酸鹽而止；必要時須多加 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 也。後加稀 $\text{HCl}$ 使呈酸性，濾去裂碎之濾紙，以熱水充分洗滌；然後以其濾液依上述硫之總量之測定法行之。

所得結果為一硫化物及多硫化物中硫磺之總量。減去多硫化物中之硫量，其差即為(單硫)硫化物中之硫量也。

注意——(1) 氯化鋅之氨溶液——取 $\text{ZnCl}_2$ 50克，溶於水約500c.c.中，加濃 $\text{NH}_4\text{OH}$ 125c.c.以溶解初生成之沉澱；然後加 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 50克而沖淡至1升。此溶液1c.c.與硫磺0.0118克相當。

(2) 宜將所用之試劑，取等量作空白試驗；校正硫量。

(3) 多硫化物中之硫量與3.5倍硫化物中之硫量甚相近；此即表示溶液中之多硫化物，非僅為一種化合物，恐為 $\text{CaS}_4$ 及 $\text{CaS}_5$ 之混合物。

**硫代硫酸鹽中之硫磺(正式方法)**——取硫磺總量之測定法所配得之溶液50c.c.，注入於水50c.c.於250c.c.量瓶內，有如前述矣。加氯化鋅之氨溶液微過量，沖淡至刻痕，充分混和，以乾燥之濾紙過濾；取此濾液200c.c.，加甲基橙而以0.1N $\text{HCl}$ 準確滴定適至中和點；加澱粉糊指示劑數滴，以0.1N碘溶液滴定之。由碘溶液之量計算硫代硫酸鹽之硫磺量。

計算法——0.1N碘溶液1c.c.

= 硫磺 0.006413 克

=  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01581 克

**硫酸鹽中之硫磺(正式方法)**——入硫代硫酸鹽測定後之溶液中，加 HCl 微過量；熱至沸騰，徐徐加入 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液微過量，不絕攪拌，沸騰 30 分鐘；靜置過夜，過濾，灼熱而稱 BaSO<sub>4</sub> 之重量。計算硫磺之重量。

注意——如有亞硫酸鹽存在，則硫代硫酸鹽之測定結果過高。因亞硫酸鈣幾為不溶解性，其存在量極少，故可忽略其誤差也。普通硫酸鹽及亞硫酸鹽之含量高於 1% 之小分數以上者殊屬罕見。

**石灰之總量(正式方法)**——取硫總量之測定法中所配得之溶液 25c.c.，加濃 HCl 10c.c.；置鍋蒸汽鍋上蒸發至乾涸，加水及稀 HCl 少許處理之，溫熱使 CaCl<sub>2</sub> 溶解，濾去硫磺，如有 SiO<sub>2</sub> 存在亦同時濾去，加濃 HNO<sub>3</sub> 少許於濾液中，沸騰使其氧化；加氨水使成鹼性溶液，如有 Fe 及 Al 存在，過濾；熱至沸騰，以過量之 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 飽和溶液沉澱 Ca 鹽，沸騰使 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成為較粗之微粒；靜置 1 小時後，過濾，用熱水洗滌；置噴燈上灼熱至重量不變而權 CaO 之重量。又可用 0.1N KMnO<sub>4</sub> 溶液依普通方法滴定以代替灼熱之方法。

參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis” 68(1925)。

## 藥製紗布中昇汞之測定法

權紗布 30 克，或如其量不足，則取全部之試料置於 200c.c. 分液漏斗中；充實裝妥後，加溫熱之稀 HCl(1 呎中含濃 HCl 15c.c.) 200c.c.。任酸液由漏斗緩緩流入 1000c.c. 玻杯中，流出之速度，每

秒鐘約為 2 或 3 滴；待完全流出後，再加溫熱之稀 HCl 100c.c. 入漏斗中而再流出，如是重複共計 5 次，洗滌紗布所用之酸共為 800c.c.。

通  $H_2S$  入溶液中歷 1 小時，靜置過夜；以權稱後之古區坩堝或濾紙過濾，用水洗滌六次，再以酒精洗滌三次；用木塞塞住濾器之底部，加  $CS_2$  足量以浸沒  $HgS$  沉澱，靜置半小時；然後移去木塞，使  $CS_2$  下流；以  $CS_2$  洗滌一次，再以酒精洗滌三次；乾燥後權其重量。

如用古區坩堝，則將坩堝置於內有  $CS_2$  之玻杯中，使  $HgS$  沉澱完全浸沒於  $CS_2$  中，靜置半小時，後行同上諸手續。計算紗布一千份中  $HgCl_2$  之份量。

$$\text{計算法} \quad \frac{W \times 1.167 \times 100}{S} = \text{每千份紗布中 } HgCl_2 \text{ 之份量。}$$

$W = HgS$  之重量， $S =$  紗布之重量。

注意——此為美國政府試驗藥製外科用綑帶所規定之方法。

### 遮護水管之石棉碳酸鎂分析法

概述——本品為長纖維石棉及輕質碳酸鎂之塑作混合物。普通購買時所規定者如下：

長纖維石棉 至少 10%

碳酸鎂 至少 85%

碳酸鎂之量，由經驗式  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$  計算之。市上遮

護物之碳酸鎂輒含水分約 2.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  則在 1% 以下，惟所含  $\text{CaCO}_3$  之量，罕有高於 3% 者。

下述分析方法，大部係美國氧化鎂商會所規定。

**試料之製備**——取試料時務宜謹慎；蓋石棉與碳酸鎂本不易於黏合也。採取足資代表之塊狀試料若干以備分析之用。切勿搖動或擠捏之，以免碳酸鎂之損失。用四分法採取磨碎之試料，則碳酸鎂必遭損失也。依下法採取，可得平均代表之試料。

以鋒薄而銳利之小刀切取試料 10 片；切時慎將石棉纖維光切之，勿使由有碳酸鎂之處牽拖而出；然後將每片修正為立方形狀，仍須將石棉纖維光整切斷之。最後將各立方形裂碎而充分混和，必要時可用四分法分之。如是得試料約 25 克，貯於直壁之廣口瓶內。分析時，取試料以前，宜將玻璃瓶充分搖動使之混和。

**石棉**——搖出玻璃瓶內之試料\*，稱取約 5 克置入 350c.c. 玻杯中加水 100c.c. 及甲基橙指示劑 2 滴；然後加  $\text{HCl}$  約一法液濃度，攪拌至碳酸鎂完全溶解而呈永久之紅色而止。（通常試料 1 克需酸 25c.c.）。立刻用乾燥而權稱之古區坩堝過濾，以冷水洗滌。保藏濾液。將石棉在 105—110°C 烘乾至重量不變。

**氧化鐵及氧化鋁\*\***——於上得之濾液及洗液中，每試料 1 克加濃  $\text{HCl}$  5c.c.，熱至沸騰；加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量；沸騰以去  $\text{NH}_3$  之

\*，勿以手指或其他可壓縮試料之器具取出之。需試料若干，宜由瓶內搖出之而再權稱。

\*\* 見第 100 頁注意(1)。

臭味，過濾，以熱水洗滌；置於權稱後之鉑坩堝中強灼之；入乾燥器中冷卻而稱  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  之重量。

**碳酸鈣**——將  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  之濾液置入 250c.c. 玻璃杯中，熱至沸騰；加  $\text{HCl}$  使微呈酸性，沖淡至 500c.c. (如必要時，依此行之) 加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  試劑 25c.c.，再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量；沸騰 5 分鐘而冷卻之，用傾瀉法濾入 1 坩量瓶中。以冷水洗滌沉澱兩三次，每次用水 50c.c.；以熱稀  $\text{HCl}$  溶解濾紙上之沉澱，使其溶液流入於原來沉澱之玻璃杯中；以冷水充分洗滌濾紙；將溶液及洗液熱至沸騰，加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液數 c.c.，再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量，冷卻後過濾入以前之 1 坩量瓶內，以冷水洗滌沉澱，拋棄洗液。置沉澱於權稱後之鉑坩堝中，用噴燈灼熱，置乾燥器中冷卻後速稱  $\text{CaO}$  之重量，計算  $\text{CaCO}_3$  之重量。

計算法—— $\text{CaO} \times 1.785 = \text{CaCO}_3$

**碳酸鎂**——將以上所得在 1 坩量瓶內之混合濾液沖淡至刻痕。移取代表原來試料 0.5 克之 100c.c. 溶液，置於 500c.c. 玻璃杯中，沖淡至約 400c.c.，加  $\text{HCl}$  微過量，然後加  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  飽和溶液 15—20c.c. 及  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量；攪拌使沉澱完全；靜置於較涼之處，次日用傾瀉法經灼熱而權稱後之古區坩堝過濾；用至少量之稀  $\text{HCl}$  將沉澱溶解而入玻璃杯中，加磷酸鹽溶液數滴，再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量而攪拌之；如前再行沉澱法。置 6 小時後，即以前用之古區坩堝過濾，用稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:10) 洗滌；灼熱時；其勢先宜極緩，然後以強火灼之，每二十分鐘一次，至重量不變而止。權稱焦磷酸鎂

( $Mg_2P_2O_7$ )之重量。計算  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$ 。

計算法—— $Mg_2P_2O_7 \times 0.837 = Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$ 。

受潮之水分——取試料 2 克置於鍍玻璃上或扁平之皿中，在  $105^\circ C$  烘乾至重量不變。損失者即為受潮水分之重量。

注意(1) 普通習慣祇測定石棉及碳酸鎂之重量。此時由氧化鐵及氧化鋁及碳酸鈣測定法中所得之沉澱，當然不必再權稱矣。實際上在  $CaC_2O_4$  沉澱以前，不必先將  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  除去，兩者可同時過濾之。

(2) 由  $Mg_2P_2O_7$  量計算碳酸鎂之量所用之係數 0.837 由經驗得來。計算所得結果，與以理論係數 0.840 計得之成分較近。

(3) 有若干鹽基性碳酸鎂，其成分各異，如依上法而不能得圓滿之結果時，則所用之碳酸鎂，其成分與普通不同。在此情形下，必須詳細分析以測定石棉，受潮水分，灼熱時之損失量， $CO_2$ ， $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ， $CaO$  及  $MgO$ 。計算碳酸鎂之成分時，先假設在灼熱時石棉本身即損失 14%；將  $CaO$  計為  $CaCO_3$  後，以所餘之  $CO_2$  計為  $MgCO_3$ ； $MgO$  之餘數，則計為  $Mg(OH)_2$ 。鹽基性碳酸鎂之結晶水，則由灼熱時之損失量計算之；然須先減去  $CO_2$ ， $Mg(OH)_2$  中所需之  $H_2O$  及石棉之損失量。此法甚為準確，惟若為例行分析，則時間消耗過多，而所費亦昂。

計算法—— $CaO \quad \times 1.7847 = CaCO_3$

$CO_2 \quad \times 1.9164 = MgCO_3$

$MgO \quad \times 1.4469 = Mg(OH)_2$

$Mg(OH)_2 \times 0.3088 = H_2O$

參考——J. Ind. Eng. Chem., 15, 50(1923),

## 第三章 普通有機分析

### 氮

**概述**——有機物質及肥料中氮之測定，其原理即先將氮變成氨( $\text{NH}_3$ )，再測定氨量。應用之分析方法，視有無硝酸鹽存在而不同。每次分析時，輒作空白之試驗以校正試劑中存在少量之氮，空白試驗所用試劑之容量與分析試料時所用者相同。

在著者化驗室中所作大部分之分析，均認干寧 (Gunning) 方法較克爾達爾 (Kjeldahl) 方法為佳。(閱第 103 頁普通注意事項)。

#### 硝酸鹽不存在時所用之方法

**克爾達爾方法\***——取試料 0.7—3.5 克(視 N 之含量而定)置於梨形蒸解瓶內，加氧化汞\*\* 約 0.7 克或相當量之金屬汞及濃硫酸 20—30c.c. 又可再加結晶硫酸銅 0.1 至 0.3 克，或僅加硫酸銅而不用汞。將燒瓶傾斜，在酸之沸點以下加熱至泡沫消失而止。(如起涎沫過烈，可加石蠟一片以防止之)。然後增高熱度使酸沸騰；至瓶內物變為黃色時或相近無色時再蒸解 4 小時。

冷卻後，用水 200c.c. 稀釋之，加鋅粒或厚石數片及  $\text{K}_2\text{S}$  溶液

\* 普通用 0.5N 之酸。測定極微量之氮時，則用 0.1N 酸。

\*\* 如用  $\text{HgO}$ ，則宜由濕法製得，非由  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  製之。



(工業用之  $K_2S^*$  40克溶於水 1 呎中) 25c.c. 而搖動之, 次加 NaOH 飽和溶液 (無氮之化合物) 50c.c. 或於必要時加量稍多, 使溶液呈強鹼性, 沿瓶之內壁徐徐加入, 勿使立刻與酸溶液混和。NaOH 溶液之比重宜為 1.43—1.48; 溶工業用之 NaOH 450 克於水 1 呎中即得。

用克爾達爾之連接玻璃球將燒瓶連於冷凝器上, 冷凝器之出口端伸至受器中標準酸液表面以下; 轉動燒瓶使內容充分混和, 始行蒸溜: 將  $NH_3$  完全蒸出而收集於過多之標準酸液內。普通用 0.1N HCl 50 c.c. 或 0.5N HCl 10c.c. 已足。未蒸溜時, 酸液中宜先置有洋紅, 甲基橙, 或甲基紅指示劑。(閱普通注意事項(3))。蒸溜未完畢以前, 如酸液中之顏色已變, 則減少試料或增多酸液重行測定之。最初蒸出之溜液 150c.c. 內已含全量之  $NH_3$ 。蒸溜之時間, 通常為 40—90 分鐘。用蒸溜水洗淨冷凝器, 以 0.1N 鹼液滴定過多之酸。

$K_2S$  能除去溶液中之 Hg, 以阻汞鉍化合物之生成; 用鹼液不能完全分解汞鉍化合物也。加鋅使發生氫氣以防蒸溜時跳動。

**干寧方法**——所用儀器與克爾達爾方法同。依氮量之多少, 取試料 0.7—3.5 克置入 500c.c. 蒸解瓶中, 加粉狀  $K_2SO_4$  或無水  $Na_2SO_4$  10 克 (無氮之特選純品為麵包作用者), 及濃  $H_2SO_4$  25c.c. 同時加  $CuSO_4$  結晶 2.0 克或銅線 0.1 克, 仿克爾達爾方法而行蒸溜之手續。先在酸之沸點以下加熱, 逐漸增高溫度以至泡沫消失,

\* 可取硫化鈉 40 克或硫代硫酸鈉 80 克溶於 1 呎水中。此溶液可代替  $K_2S$  溶液之用。

至溶液變為無色或幾為無色時，再蒸解 4 小時。不需加  $K_2S$ 。冷卻後，沖淡，加  $NaOH$  過量；依克爾達爾方法蒸溜而後滴定之。當中和時，最好加甲基橙或石蕊色質溶液數滴，則可知所加之  $NaOH$  是否過量。

注意——(1)為便利起見，每次蒸解時，用等量之  $H_2SO_4$ ；是量酸液，需渡  $NaOH$  溶液若干中和，須測定之並註明於  $NaOH$  瓶貼上。

(2)如用銅線，則易知某長度之重量為 0.1 克，即依此長度剪斷若干線條備用。用銅線之方法，雖未經美國農業化學家協會採為正式之手續，然由實驗測得之結果，甚為準確。

**克爾達爾——干寧——亞諾爾特方法**——取試料 0.7—3.5 克 (依  $N$  量之多少而定) 置於蒸解燒瓶中，加粉狀  $K_2SO_4$  或無水  $Na_2SO_4$  15—18 克， $CuSO_4$  1 克或  $HgO$  約 0.7 克 (或當量之金屬汞)，及濃  $H_2SO_4$  25c.c.；加熱至泡沫消失，然後沸騰；至混合物變為無色或幾無色時，繼續蒸解之，至少歷 2 小時。冷卻，用水 200c.c. 稀釋之；加  $K_2S$  溶液\* 50c.c. 加  $NaOH$  溶液使呈強鹼性，依克爾達爾方法蒸溜而後滴定之。

普通注意事項——(1)取等量之試劑作空白試劑。

(2)所述各方法，均可得準確之結果，著者認干寧方法為最便利而克爾達爾方法則較迅速。

(3)普通於滴定過多之標準酸時，用洋紅或甲基紅為指示劑。用甲基橙亦可得準確之結果，其法如下：

\* 閱前頁註脚。如用  $CuSO_4$  以代替  $Hg$  或  $HgO$ ，則此溶液可以不加。

取一與盛蒸溜液者大小形狀相同之盛器，加蒸溜液同容量之蒸溜水及等量之指示劑(兩三滴即足)。然後將過多之酸滴定至其顏色與蒸溜水相同。(以試劑作空白試驗時所行之滴定，當然亦須滴定至相同之終點)。

(4)某種物質蒸解時，需用  $H_2SO_4$  量較上述者為多，此時必須注意燒瓶中之液體在未蒸溜時顯呈鹼性。

(5)加  $NaOH$  過量不可太多，否則發生泡沫。

### 硝酸鹽存在時所用之方法

由此等方法所得之結果，為氮之總量，硝酸鹽之氮亦包括在內。

**修改後之克爾達爾方法**——取試料 0.7—3.5 克置於蒸解瓶中，(1)加濃  $H_2SO_4$  30c.c.，內含水楊酸 (Salicylic acid) 1 克，搖動使充分混和，靜置之，至少歷 30 分鐘，然後加結晶硫代硫酸鈉 5 克；或(2)加濃  $H_2SO_4$  30c.c. 內含水楊酸 2 克，靜置三十分鐘，時時攪拌之使完全溶解而止，然後漸加鋅粉 2 克，將瓶搖動。鋅粉宜為極細之粉末，鋅粒或鋅屑不為功。

將蒸解燒瓶裝於鐵架上，用弱火加熱；待發生泡沫之危險時期已過去後，然後加強火力使酸沸騰，至瓶內不再發生白烟而止，所需時間約為 5—10 分鐘；然後加  $HgO$  約 0.7 克或當量金屬汞，繼續沸騰至瓶內之液體變為無色或幾無色而止，如事前瓶中之液體有變成固體之現象，則再加濃  $H_2SO_4$  10c.c.。然後依克爾達爾方法完畢其測定，取所用之試劑作空白試驗。

**修改後之干寧方法**——取試料 0.7—3.5 克置於 500c.c. 蒸解瓶中，加內含水楊酸 1 克之濃  $H_2SO_4$  30c.c.，搖動混和，靜置至少歷

30 分鐘。不時搖動之，或至完全成爲溶液而止；加硫代硫酸鈉 5 克加熱 5 分鐘；冷卻後，加粉狀  $K_2SO_4$  或無水  $N_2SO_4$  10 克（特選純品爲麵包作所用者。）溫熱之以去泡沫；然後用強火加熱使溶液幾呈無色。沖淡，中和後依干甯方法蒸溜之。

**絕對法或氧化銅法**——此法之原理，即將氮游離而以氮量計（azotometer）測定其量是也，工業上不常應用，惟美國農業化學家協會所出版之“Methods of Analysis”（1925），第 9 頁。有述之。

## 氮 氣

**氧化鎂法**——依  $NH_3$  量之多少取試料 0.7—3.5 克置於蒸溜瓶內，瓶內已先盛有水約 200c.c. 及不含碳酸物之  $MgO$  5 克以上；用克爾達爾玻璃球將蒸溜瓶連接於冷凝器上而蒸溜之；蒸溜約 100c.c. 之溜液入一定量之標準酸液內，以標準鹼液滴定過多之酸。

## 硝酸中之氮及氨氮

**還原鐵法**——取試料 1 克置於 500c.c. 燒瓶中，加水約 30c.c. 及還原鐵 2—3 克；待溶解性硝酸鹽及銨鹽完全溶解後，加稀硫酸（1:1）20c.c.，充分搖動；瓶口插一長脚漏斗以免損失。靜置片刻，待劇烈之作用轉滯時，乃緩熱之；然後沸騰 5 分鐘，冷卻，加水約 100c.c.，石蠟少許及不含或幾無碳酸鹽之  $MgO$  7—10 克；用克爾達爾玻璃球將燒瓶連於克爾達爾方法中所用之冷凝器上，沸騰 40 分

鐘使幾近乾涸：收集  $\text{NH}_3$  於定量之標準酸液中，依普通手續用標準鹼液滴定過多之酸。所得之氮即代表試料中之硝酸鹽及銨鹽。

分析硝酸鹽之方法，即如上述，惟用硝酸鹽溶液 25c.c. (與試料 0.25 克相當) 及還原鐵 5 克而已：沸騰後，加水 75c.c 及  $\text{NaOH}$  溶液過量，再依上述方法完畢測定手續。

### 硝酸鹽中之氮

**鋅—鐵法**——溶試料 10 克於水，沖淡至 500c.c.。取該溶液 25c.c.，此與試料 0.5 克相當，置於 400c.c. 蒸溜瓶中，加水 120c.c.，洗淨而乾燥之鋅粉 5 克及還原鐵 5 克；加  $\text{NaOH}$  飽和溶液 (見第 102 頁) 80c.c.；將蒸溜瓶與冷凝器連接，同時行蒸溜及還原作用，收集  $\text{NH}_3$  於過量之標準酸中；繼續蒸溜至得蒸溜液約 100c.c. 而止，以標準鹼液滴定過多之酸。所得之氮，代表試料中之硝酸鹽及  $\text{NH}_4$  鹽。

**酸硫亞鐵—鋅—鹼法**——取硝酸鹽 0.5 克置於 600—700c.c. 燒瓶中，加水 200c.c.，鋅粉 5 克，硫酸亞鐵 1—2 克及 30%  $\text{NaOH}$  溶液 50c.c.；連於蒸溜器上而蒸溜之，收集蒸溜液於 0.1N 酸中，以標準鹼液滴定過多之酸。

### 有效有機氮之測定法

**溶解於中性過錳酸鉀之有機氮**——先行水不溶解性有機氮之初步試驗，法取試料 1 克置於 11 厘米濾紙上，以室內溫度之水洗滌

至濾液之容量為 250c.c. 而止。乾燥度，依克爾達爾或干甯方法測定留餘物中之氮。必要時須校正濾紙中之氮。

取相當於 0.05 克水不溶解性有機氮之試料若干，置於 11 厘米濾紙上，以室內溫度之水洗滌至濾液之容量為 250c.c. 而止。用溫水 25c.c. 將留餘物移入 400c.c. 格利芬低形玻杯中，加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 克，混和後，加 2% 過錳酸鉀溶液 100c.c.；蓋以表面玻璃，浸於蒸汽或熱湯鍋中 30 分鐘，使玻杯內之水平面在湯鍋之水平面以下。每 10 分鐘攪拌二次。在蒸解結束時，由鍋中取出，立刻加冷水 100 c.c. 而以 15 厘米摺疊之厚濾紙過濾；以少量之冷水水洗滌迄濾液之容量約為 400c.c.。用克爾達爾或干甯方法測定留餘物中及濾紙中之氮，校正濾紙中之氮。如是所得之氮為不活潑水溶解性之有機氮；由水溶解性之有機氮之總量內減去，即得溶解於中性過錳酸鉀之水溶解性有機氮之百分量。

溶解於鹼性過錳酸鉀之有機氮——試料之預備—— (a) 混合肥料——取與水溶解性有機氮 0.050 克相當之試料若干置濾紙上，以室內溫度之水洗滌至濾液之容量為 250c.c. 而止。

(b) 原料——取與水溶解性有機氮 0.050 相當之試料置小研鉢中，加岩磷酸鹽約 2 克，充分混和；移於濾紙上以室內溫度之水洗滌，迄得濾液 250c.c. 而止。如有多量之脂肪或油類存在，則先宜用醚(ether)洗滌之。

測定法——將上述經水提出後之留餘物在  $80^\circ\text{C}$  以下烘乾而移入 500—600c.c. 克爾達爾蒸溜瓶中；加水 20c.c.，小玻璃珠 15—20

粒或浮石片亦可，如豌豆大小石蠟一片，及鹼性過錳酸鉀溶液（以純  $\text{KMnO}_4$  25 克及  $\text{NaOH}$  150 克各溶解於水中；冷卻後混和，沖淡至 1 呎）100c.c.。將蒸溜瓶連於直立冷凝器，冷凝器之出口，接於盛有標準酸之受器。在蒸溜溫度以下用微火緩緩蒸解，至少歷 30 分鐘，火焰與瓶底之間，乃為粗鐵絲布及石棉紙板。逐漸增高火力，迄逾起沫之危險時期，乃蒸溜之：得蒸溜液 95 c.c. 已可矣；乃依普通方法滴定之。如有起沫之傾向，則延長蒸解之時間而後開始蒸溜，決無困難也。當蒸解時，宜不時將燒瓶緩緩轉動，尤於似有物體附着於瓶內之四週時為要。所得氮量即為活潑性水溶性之有機氮。

計算法——計算時用下列各係數：

$$\begin{aligned}
 0.1N \text{ 酸 } 1 \text{ c.c.} &= N \text{ } 0.001401 \text{ 克} \\
 &= \text{NH}_3 \text{ } 0.001703 \text{ 克} \\
 &= \text{KNO}_3 \text{ } 0.01011 \text{ 克} \\
 &= (\text{NH}_4)_2\text{O} \text{ } 0.002604 \text{ 克} \\
 &= \text{酪精} (N \times 6.38) \text{ } 0.008937 \text{ 克} \\
 &= \text{膠質} (N \times 5.6) \text{ } 0.007844 \text{ 克} \\
 &= \text{蛋白質} (N \times 6.25) \text{ } 0.008755 \text{ 克} \\
 &= \text{蛋白質} (N \times 5.7) * \text{ } 0.007985 \text{ 克}
 \end{aligned}$$

參考——上述方法均為美國農業化學家協會之正式方法，見所出版之“Methods of Analysis” 6—12(1925)。並參閱 J. Am. Leather Chem. Assoc., 11, 454 (1916)。

\* 在小麥類物品中。

## 甲 醇

**概述**——所述方法為分析製變性酒精之甲醇 (Methy alcohol) 之用。甲醇亦稱木精。

其試料須由木材之分解蒸餾而來；較純之木精，必須具有下列各要點：

**顏色**——用蒸餾水將新製之 0.1 N 碘溶液 2c.c. 沖淡至 1000c.c.。甲醇試料之顏色不宜比此再深。

**比重**——在 60°F 時 (15.5°C)，其比重不宜高於 0.830；此與特拉爾斯(Tralles)91度相當。

**沸點**——在 75°C 及一氣壓 (760 毫米) 時，將試料 100c.c. 在燒瓶中依下述情形緩緩加熱，至少宜得蒸餾液 90c.c.。

注甲醇 100c.c. 於短頸銅燒瓶中，其容量約為 180—200 c.c.，置燒瓶於中有直徑約 30 毫米之圓孔之石棉板上。燒瓶之頸部，接一闊 12 毫米長 17 毫米之分溜管一，其玻球適在邊管下 1 厘米，邊與利比喜(Liebig) 冷凝器相接，冷凝器之外套水管，至短須為 400 毫米。分溜管之上出口插入標準溫度計，務使其汞球在分溜管玻球之中央。調節蒸溜之速度，使在 1 分鐘內蒸出 5 c.c.，集於量筒中。在 1 氣壓及 75°C 溫度，至少可收集溜液 90c.c.。

如蒸溜時，氣壓稍變，則每差 30 毫米，以 1°C 視之可也。例如，在 770 毫米時，蒸出 90c.c. 之溫度為 75.3°C；在 750 毫米時，則為 74.7°C 矣。



**與水之混和性**——與二倍其容量之水混和時，其溶液宜清澈或僅呈極微之透明度。

**丙酮 (acetone) 之含量**——當依下述墨星格 (Messinger) 法試驗時，則在 100c.c. 中，丙酮或計為丙酮之物質，其量必須在 20 克及 10 克之間。

用標準移液管移取試料 10c.c. 置於 50c.c. 有玻塞之量瓶中；以蒸溜水沖淡至刻痕而充分混和；移取此溶液 (用標準移液管)，5c.c.，加 2N NaOH 溶液 10c.c. 處理之；然後加 0.1N 碘溶液 50c.c.，攪拌 3 分鐘後，加稀  $H_2SO_4$  使呈酸性；以 0.1N 硫代硫酸鈉溶液及澱粉指示劑溶液數滴滴定過多之碘。甲醇所消耗碘溶液之量，應為 10.3 至 20.7c.c.。

**重要點**——溶液之溫度必須保持在  $15^\circ$  及  $20^\circ C$  之間。

**計算法**——設  $X$  = 甲醇 100c.c. 中之劑量 (克)

$y$  = 所需 0.1N 碘液之 c.c. 數

及  $N$  = 滴定時所取之甲醇 c.c. 數

則  $X = \frac{y \times 0.096672^*}{N}$

**空白試驗**——為校正所作空白試驗法如下：

由稱瓶內準確稱取先靈洋行經理之卡爾巴姆藥廠 (Kahlbaum) 出品純丙酮 16 克置入內已盛該廠純甲醇之 100 c.c. 標準量瓶中，再以甲醇加滿至刻痕；依上述方法例定丙酮之量。如測得試料中丙

\* 此為美國統稅條例第 61 條 (1925 年改訂) 附錄中之數目。如用新定之原子量，則為 0.096747。

酮之量，較加入之丙酮量為少，則將空白試驗之校正數與測得之丙酮量之差，加諸丙酮之測定量中；否則減去之。每一試料，宜分別作空白試驗，惟注意試驗時所處理之手續必須相同。

酯類 (Esters)——試料 100c.c. 中，含酯類不宜在 5 克以上。其量以醋酸甲烷計算之，測定方法如下：

注甲醇 5c.c. 於燒瓶中，加無碳酸鹽之 N NaOH 溶液 10c.c. 連接回復冷凝器；沸騰 2 小時，或依下法進行亦可：在室內溫度靜置過夜，然後接以普通之冷凝器，在蒸汽鍋上加熱 30 分鐘。冷却蒸解後之液體，以 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及苯酚指示劑滴定過多之 NaOH。

計算法——醋酸甲烷 (甲醇 100c.c. 中之克數)

$$= \frac{07.04 \times \text{消耗之 N NaOH c.c. 數} \times 100}{\text{甲醇之 c.c. 數}}$$

$$= 1.48 \times \text{消耗之 N NaOH c.c. 數}$$

溴素吸收量——甲醇必含有木材中之大量雜質，故至多 25c.c. 至少 15c.c. 之甲醇應能將含溴素 0.5 克之標準溶液去色；其法如下：

先配製標準溶液，法以 KBr 12.4006 克及 KBrO<sub>3</sub> (經試驗確屬純粹且在 100°C 烘乾 2 小時之成品) 3.481 克溶於水 1 升中，取此標準溶液 50c.c.，內含 Br 0.5 克。置於容量約 200c.c. 及有玻塞之燒瓶內；加稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4) 10c.c. 使呈酸性；充分搖動，靜置數分鐘；然後由滴管逐滴加入木精至溴素色完全消去而止。木精由滴管中流出之速度，每分鐘不宜超過 5c.c.。混合溶液之溫度應為 20°C。

此外尚有一要點，即甲醇與乙醇混合後，此乙醇即不適於製飲

料之用。

參考——美國稅收改訂條例第61條(1925)。(又參閱 Treasury Decision 2779)

## 乙醇或酒精

**概述**——試料宜清澈，無色而具乙醇之特別臭味。藥用酒精在美國例須受美國藥典上所規定之定性試驗。

**比重**——用威斯特發爾秤或比重瓶測定 60°F 時之比重。溫度必須準確為 60°F (15.5°C)。

**乙醇**——由比重計算乙醇之容量及重量百分數。李赤(Leach) 所著：(Food Inspection and Analysis) (第四版) 第 690—703 頁有計算表可以參考；凡諾斯特朗 (Van Nostrand) 書局之 Chemical Annual 中亦有之。

**美國稅局標準**(Proof)——以 2 乘乙醇之容量百分數即得。

**不發揮性殘渣**——置試料 100c.c. 於權稱後之鎊皿中，在蒸汽鍋上蒸發至近乾涸；然後置於蒸汽烘箱中在沸水之溫度烘乾 2.5 小時；置乾燥器中冷卻而權其重量。欲得不揮發性殘渣之百分量，以比重除所得之重量即得。

**計為醋酸之酸度**——以 0.1N NaOH 及苯酚指示劑將試料 100c.c. 滴定至永久之紅色而止。

**計算法**——0.1N NaOH 1 c.c. = 醋酸 0.0060 克

**酯類**——取水 30c.c. 將試料 250c.c. 沖淡，徐徐蒸溜入 250c.c. 量瓶內，幾及刻痕而止；以水加滿至刻痕，充分搖動使混和。取該溶

液某約數部分容量(溶液 A)而測定其中之酯醛及呋喃醛(Furfural)。

移取溶液(A) 50c.c. 置入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中, 以 0.1 N NaOH 及苯酚指示劑使準確呈中和性, 然後精準量取 25—50c.c. 之過量 0.1N NaNOH 加入其中; 連接回復冷凝器, 沸騰 1 小時; 或在蓋塞之燒瓶中靜置過夜, 而後在沸點以下之溫度用回復冷凝器加熱半小時。冷卻後以 0.1N 酸及苯酚指示劑滴定之。以 0.0088 乘用於鹼化之 0.1N NaOH c.c. 數, 即得計為醋酸乙烷之酯類之克數; 除以試料之比重, 再以 2 乘之, 即得其百分量。

**醛類(硝酸銀定性試驗)**——先配製下述之溶液:  $\text{AgNO}_3$  3 克, NaOH 3 克及濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  20c.c.。將  $\text{AgNO}_3$  於 100c.c. 量瓶中溶於少許之水, 加  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 後加 NaOH, 然後以水加足至 100c.c.。取此溶液 10c.c.。以水 10c.c. 沖淡而置於有玻塞之瓶中, 加上述鹼性  $\text{AgNO}_3$  溶液 1c.c.; 靜置暗處, 1 小時後即刻過濾; 加過量  $\text{HNO}_3$  於濾液中, 然後加 HCl 數滴試驗有無 Ag, 如有  $\text{AgCl}$  沉澱發生(示有未還原之銀鹽), 則酒精中含醛之量, 在最高准許量之下。

注意——此化驗法於 1907 年一月二十日為美國政府所規定。

**醛類(定量測定)**——需用之溶液——(a) **無醛類之酒精**——取普通 95% 酒精 1500c.c. 置於 2 呎蒸溜瓶中, 加 NaOH (或 KOH) 約 25 克, 蒸溜至約 100c.c., 加間兩苯駢二胺氫氧化鹽<sup>(1)</sup>於蒸溜瓶中, 貫塞而置之數天(或置於大燒瓶中, 在蒸汽鍋上用回復冷凝器加熱

(1)(meta-phenylenediamine hydrochloride)

數小時)；然後緩緩蒸溜，將最先之 100c.c. 及最後之 200c.c. 棄而不用。

(b) 亞硫酸鹽—馬尾藻色精溶液<sup>(2)</sup>——以純馬尾藻色精 0.50 克溶於水 500c.c. 中，然後加溶於水之  $\text{SO}_2$  5 克\*，沖淡至 1 呎；置之使呈無色，配製時，溶液量宜少而溫度須低，因其濃度僅能保持數日而已。

(c) 標準乙醛溶液<sup>(3)</sup>——取醛氨 5 克與乙醚置乳鉢中研磨之，將乙醚傾瀉而出：如此重復數次，然後將此提純之鹽置於空氣通暢處乾燥，最後置真空乾燥器中在濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  上乾燥。取此提純之醛氨 1.386 克溶於 95% 酒精 50c.c. 中，加 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酒精溶液 (95% 酒精溶液 1 呎中含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  49.04 克) 22.7c.c.，以 95% 酒精加足至 100c.c.，外再加 0.8c.c. 以校正  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  沉澱之容量。靜置過夜，過濾。此溶液 100c.c. 含乙醛 1 克而能保持此濃度。

最便利之標準即以強醛溶液 2c.c. 以 50% (容量) 酒精沖淡至 100c.c.。所得溶液 1c.c. = 乙醛 0.0002 克。此標準溶液宜臨時配製，因一二日內其強度即失。

進行手續——依下述方法測定溶液 (A) 中之醛類：取溶液 10c.c. 以無醛之酒精 (50% 容量) 沖淡至 50c.c.，加馬尾藻色精溶

(2) (Sulfite-fuchsin Solution)

(3) (aldehyde ammonia)

\* 以  $\text{SO}_2$  飽和蒸溜水 1 呎；取某約數部分容量溶液，以 0.1N 碘測定。計算溶液 1c.c. 中之  $\text{SO}_2$  量。然後取代表  $\text{SO}_2$  5 克之某量溶液。

液 25c.c., 在 15°C 靜置 15 分鐘。當溶液及試劑混合時, 其溫度均為 15°C。依同樣方法, 由標準乙醛溶液配製已知強度之標準而與試料作顏色之比較。計算原來試料中醛類之百分量 (溶液(A) 10c.c. = 原來試料 10c.c.)。

**呋喃醛**——以不含呋喃醛之酒精 (50% 容量) 將溶液(A) 沖淡至 50c.c., 加無色苯胺(aniline) 2c.c. 及稀 HCl(5:4) 0.5c.c.; 置湯鍋上在 15°C 加熱 15 分鐘。由標準呋喃醛溶液配製已知強度之標準及依樣作空白試驗而比較其顏色。計算原來試料中呋喃醛之重量。最便利之標準, 其含呋喃醛之量為 0.00005 至 0.0030 克: 每級增加 0.00005 克。

**標準呋喃醛溶液**——以新近經二次蒸溜之呋喃醛 1 克溶於 95% 酒精 100c.c. 中。此強溶液可以保藏之。取 1c.c., 以 50% (容量) 酒精沖淡至 100c.c., 則所得稀溶液 1c.c. 內含呋喃醛 0.0001 克。

**雜醇油 (Fusel Oil)**——取原來之試料 100c.c. 置於 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。加 0.5N NaOH 20c.c.; 連接回復冷凝器, 沸騰 1 小時使鹼化。(在室內溫度靜置過夜亦可)。於是行蒸溜手續, 得溜液 90c.c.; 然後加 25c.c. 水於燒瓶內而繼續蒸溜, 速收集濾液 115c.c. 而止。

當醛類之量超過十萬分之 15 分時, 則加間兩苯駢二胺氫氯化鹽 0.5 克於蒸溜液中, 連接回復冷凝器而沸騰 1 小時, 得蒸溜液 100c.c., 加水 25c.c. 於蒸溜瓶中而繼續蒸溜, 再收集溜液 25c.c. 而止。

以磨碎之食鹽飽和蒸溜液，再加入食鹽之飽和溶液，俾得比重 1.10；乃用 40, 30, 20, 及 10c.c. 之純粹  $\text{CCl}_4$ \* 提取共四次，以食鹽飽和溶液洗滌  $\text{CCl}_4$  提出液三次，每次用 50c.c.；然後以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  飽和溶液洗滌二次；於是移注  $\text{CCl}_4$  提出溶液於內盛氧化液（取  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  100 克溶於水 900c.c. 中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100c.c. 即得）50c.c. 之燒瓶中，在回復冷凝器下沸騰 8 小時。乃加水 30c.c. 而蒸溜之，至蒸溜瓶中僅餘 20c.c. 爲度。加甲基橙於蒸溜液中，使之中和；以 0.1N  $\text{NaOH}$  及苯酚指示劑滴定由戊醇之氧化而生成之纈草酸 (Valeric acid)。將結果計爲戊醇（雜醇油主要成分）之量。

計算法——0.1N  $\text{NaOH}$  1c.c. = 戊醇 0.0088 克

注意——(1)所得蒸溜液，對甲基橙理宜不呈酸性。如中和時所需 0.1N  $\text{NaOH}$  之量在 1c.c. 以上，則結果不可恃，宜重行測定之。用  $\text{CCl}_4$  100c.c. 作空白試驗，試驗時，自  $\text{NaCl}$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  洗滌之手續爲始。

(2)鹼化時及第一次蒸溜時可用橡皮塞；氧化及第二次蒸溜時必須用包有錫箔之木塞，木塞及錫箔宜時時更換之。

甲醇(木精)(A) 李希與巴台 (Riche and Bardy) 法——此法乃用以試驗商業製酒用酒精中之甲醇者，檢驗有無甲基苯胺紫 (methylaniline violet) 之生成而測定之。分析手續見第十章。

(B) 氧化法——取試料 20 c.c.，沖淡至 100 c.c.，置於 200c.c. 蒸溜瓶中；加鉻酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 5—8 克，使甲醇氧化成甲醛。行蒸溜手

\* 取普通之  $\text{CCl}_4$  與其十分之一容量之濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  混和；每隔若干時間，充分搖動之；然後靜置過夜，用自來水洗滌，以去酸質及雜質；除去水分，加  $\text{NaOH}$  溶液過量而蒸出  $\text{CCl}_4$ 。

續；收集溜液 10c.c. 依下列任何一法以試甲醛之有無：

(1) 海納(Hehner)法——入以上所得之蒸溜液中加新鮮牛乳 100 c.c. 混和，盛試管中至全管容量之三分之一；慎沿管壁注下濃  $H_2SO_4$ ，勿使混和；在兩液體之交界處如有紫或藍色發現，即示有甲醛存在。此方法甚為精細，試料中如有萬分之一甲醛亦可檢出之。

(2) 李赤(Leach)法——將以上所得之蒸溜液與同容量之純牛乳在瓷碗中混和，加濃  $HCl$  10c.c.， $HCl$  每 500c.c. 中含 10%  $FeCl_3$  溶液約 1 c.c. 以直接火加熱至  $80-90^\circ C$ ，轉動瓷碗使塊狀結物裂碎。此時如見紫色，則示有甲醛存在。

(3) 硫酸嗎啡法——取硫酸嗎啡 0.5 克溶於濃  $H_2SO_4$  500c.c. 中。取此溶液 5c.c. 盛於試管中，加以上所得之蒸溜液 1—2c.c.；片刻之後，如見紫色，則示有甲醛存在。

注意——同時宜以純乙醇及內攪有甲醇者作空白試驗。

硝酸鹽——以 0.1N  $NaOH$  (用苯酚指示劑) 中和 50c.c. 之試料，蒸發幾乾，以蒸溜水少許提取之；加苯二磺酸 (Phenoldisulfonic acid) 1c.c.，然後再加  $NH_4OH$  使呈鹼性。顯明之橘黃色即示有硝酸鹽存在。同時作空白試驗，取蒸溜水 50c.c. 蒸發之，確定當蒸發時並無硝酸鹽之濃烟發生。

硫磺化合物——取試料 100c.c. 置鉛皿中，加 0.1N  $NaOH$  (用苯酚指示劑) 使微呈鹼性；加  $H_2O_2$  5c.c.，蒸發至乾涸，再於酒精燈上灼燃之。將灼燃後之留餘物溶於 50c.c. 水中，加稀鹽酸 5c.c.，熱至沸騰，加 10%  $BaCl_2$  溶液 5c.c. 沸騰 15 分鐘，如有沉澱發生，則



過濾之；灼熱後而權稱其重量。計算硫之重量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.1374 = \text{S}$

注意——同時取測定時所用之同量試料作空白試驗。如有硫存在，則測定其重量而減去之。

參考——美國農部化學局，Cir. 74, p5; 美國農部化學局，Bull. 167, 再版 p.; 185; Leach: "Food Inspection and Analysis" 第四版, 777; 美國藥典第 9 版 35; 美國農業化學家協會: "Methods of Analysis" 369—373(1925)。

## 甲 醛 溶 液

概述——甲醛為氣體物質，其公式為  $\text{HCHO}$ 。其水溶液為消毒劑，殺蟲劑及除臭劑。美國藥典之甲醛溶液含  $\text{HCHO}$  至少為重量 37%。甲醛溶液中多少含有甲醇以制止疊合作用 (polymerization)。

下述之甲醛測定法為美國農業化學家協會所採用之正式方法。

過氧化氫法——試劑——(a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  法液。

(b) NaOH 法液 (1c.c. =  $\text{HCHO}$  0.03002 克)。

(c) 過氧化氫: 溶液約 3%。如呈酸性，則用 (d) 為指示劑而以 (b) 中和之。

(d) 石蕊色質溶液: 以提純之石蕊色質製成溶液。此溶液 3 滴加於蒸溜水 50c.c. 中，須呈顯明之藍色。

測定方法——權取 N NaOH 溶液 50c.c. 置於 500c.c. 厄倫

邁爾燒瓶中，加  $H_2O_2$  50c.c.，然後用一可以權稱之移液管加入試料 3c.c.，使移液管之出口端與燒瓶內之液面接近。瓶頸中插一漏斗；置蒸汽鍋上加熱 5 分鐘，不時搖動之；離蒸汽鍋，以水洗濯漏斗，使燒瓶冷卻至室內溫度，乃以 N 酸及石蕊色質溶液指示劑滴定過多之 NaOH。注意未滴定時，必須使燒瓶冷卻，則可得顯明之終點。由 NaOH 之消耗量計算甲醛之百分量。

注意——美國藥典規定甲醇溶液不得多含酸質，取 20 c.c.，以苯酚指示劑，及 N NaOH 滴定時，至多需用 1c.c. 使其中和。由上述方法測定 HCHO，欲得精確之結果，則以中和酸度所需用之 NaOH 校正甲醛所消耗之 NaOH 量。如酸質過多，則宜計算碳酸之量而報告之。

0.1N NaOH 1c.c. = HCOOH 0.0406 克

氰化物法\*——試劑——(a) 1.0N  $AgNO_3$

(b) 0.1N  $NH_4SCN$ 。

(c) KCN 溶液：取 KCN 3.1 克溶液於 500c.c. 水中。

(d) 50%  $HNO_3$ 。

測定方法——取 0.1N  $AgNO_3$  15c.c. 置 50c.c. 量瓶中，以 50%  $HNO_3$  6 滴處理之。加 KCN 溶液 10c.c.，沖淡至刻痕；充分搖動；以乾燥之濾紙過濾，即以 0.1N  $NH_4SCN$  將濾液 25c.c. 滴定之，所用指示劑為高鐵礬飽和溶液 5c.c.，滴定至呈淡紅棕色而止。另取 0.1N  $AgNO_3$  15 c.c.，加 50%  $HNO_3$  6 滴使呈酸性，再以 KCN 溶液 10c.c. 處理之；所加之 KCN 溶液內加有已知量（其重

\* 僅於稀溶液適用。

量由比重計算之)之甲醛溶液,此甲醛溶液,內含HCHO至多0.025克。以水加足至50c.c.,過濾液,取約數部分容量溶液25c.c.,以0.1 N  $\text{NH}_4\text{SCN}$  如前法滴定過多之銀。在此兩滴定中,所用0.1 N 硫氰酸鹽溶液量之差數,以二乘之,即得甲醛所消耗之KCN相當之0.1N 硫氰酸鹽溶液之c.c.數。計算甲醛之百分量。

計算法——0.1N 硫氰酸鹽 1c.c. = HCHO 0.003002克。

參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis”, 67(1925)。

## 蟻 酸

概述——蟻酸之濃度大有不同,如30,50,75及90%。稀溶液即將濃者沖淡而製得之。又常混有HCl及 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,其量之多少,以提純手續之精拙而不同。

比重  $15.5^\circ\text{C}$ ——以威斯特發爾秤測定之。如需精確之結果,則宜用比重瓶。

硫酸——由稱瓶內稱取試料約20克置玻杯中,加水250c.c.沖淡之;加濃HCl 5c.c.:熱至沸騰,且加10%  $\text{BaCl}_2$  熱溶液過量,繼續沸騰,至少15分鐘,歷數小時後;將 $\text{BaSO}_4$ 過濾,依通常方法洗滌,灼熱而權稱其重量。計算 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之重量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.4202 = \text{H}_2\text{SO}_4$

鹽酸——稱得試料液10—20克置於300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。(先宜用硫酸重鉻酸鹽溶液將此燒瓶洗滌以去油膩而免沉澱附着於瓶壁之上)。以水150c.c.沖淡;加濃 $\text{HNO}_3$  5c.c.,後加 $\text{AgNO}_3$

過量。搖動燒瓶使其中之沉澱澄清；用權稱後之古區坩堝過濾，以冷蒸溜水洗滌之。在 100—110°C 烘乾，然後置坩堝於大鉑坩堝中灼之，至沉澱之邊緣開始熔融而止。乃置乾燥器中冷卻而稱 AgCl 之重量。計為 HCl 之量。

計算法—— $\text{AgCl} \times 0.2544 = \text{HCl}$

蟻酸——由稱瓶內準確稱取試料 8—10 克入約半盛蒸溜水之 500 c.c. 量瓶中；以水加滿至刻痕，充分混和。移取此溶液 50 c.c. 置入 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液使呈鹼性，微熱之；加 0.1N  $\text{KMnO}_4$  溶液過量。所加之過錳酸鉀溶液必須過量，以氧化蟻酸使成  $\text{CO}_2$  及水而有多量之  $\text{MnO}_2$  沉澱發生。然後加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 c.c. 使呈酸性反應。由滴管注入某量之 0.1N 蔞酸\* 至沉澱溶解而過錳酸鉀之紫紅色消失而止。最後以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  將過多之  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  滴定之。所用 0.1N  $\text{KMnO}_4$  之總量中減去與  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  相當之量，其差數即用以氧化蟻酸者也。

計算法——0.1N  $\text{KMnO}_4$  1 c.c. = 蟻酸 0.002301 克

注意——如已知無其他之酸類存在，則直接可以苯酚指示劑及 0.1N NaOH 滴定蟻酸之量。

0.1N NaOH 1 c.c. = 蟻酸 0.004602 克

參考——Am. Chem. Jour., 17, 539 (1895)。

\* 蔞酸之濃度，殊可不必一定。如非 0.1N 則量取與測定時同容量之蔞酸溶液，以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定之可也。

## 乙 酐

**概述**——乙酐之腐蝕性極強，其蒸氣於目及肺遠呈刺戟，故試驗時務宜審慎；如手上稍被濺潑，急宜洗去之。乙酐為醋酸二分子之縮合物，除去水分而製得之；惟其化學反應為可逆性，由是因水之作用，常有醋酸存在其中，則：



**份量之測定**——純粹之試料，內僅含乙酐及醋酸，可由下述之直接滴定法而得美滿之結果。然如試料不純，則宜用苯胺法，後法為美國政府所採用；普通除另指定外，均用是法測定之。

**直接滴定法**——由稱瓶中準確稱取試料約 25 克置於 2 呎量瓶中，瓶內已先盛無  $\text{CO}_2$  之水；置之過夜，以無  $\text{CO}_2$  之水加滿至刻痕。取出 50c.c. 約數部分溶液，以苯酚指示劑及 0.1N NaOH 滴定之。將滴定量計為醋酸之量。

0.1N NaOH 1 c.c. = 醋酸 0.006003 克

因乙酐 100% 與醋酸 117.654 % 相當，則

$$\text{乙酐之百分量} = \frac{A-100}{117.654-100} \times 100 = 5.664(A-100),$$

式中 A 為由滴定測得之醋酸百分量。

**苯胺法**——充分搖動試料，即以此試料漂洗滴管二次。再洗淨

**注意**——因滴定醋酸時如稍有誤差，結果即增加近六倍之量，故行滴定手續時宜特別謹慎。宜取約數部分容量溶液數分滴定之而取其平均值。校正滴管之容量及標準溶液之溫度關係。所用之標準 NaOH 溶液內須無  $\text{CO}_2$ 。

兩個 50c.c. 之稱瓶而乾燥之，又 5 c.c. 之稱瓶兩個。(盛乙醇之稱瓶或其他儀器，不可用酒精乾燥之)。

已準確權稱之 5c.c. 兩小稱瓶內，由滴管注入乙酐試料液各 5c.c.；立刻將瓶口貫塞而權稱之，即得所取乙酐之重量。取 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶二，內各盛 N NaOH 50c.c. 及水 50c.c.；慎將稱瓶放入其中。當未放入時，將稱瓶之蓋稍稍鬆啓，如是則瓶蓋易與稱瓶分離而使其內容物與 NaOH 溶液混和也。在室內溫度靜置 30—45 分鐘，不時搖動之；然後以 N 或 0.5 N 酸及苯酚指示劑滴定。加 2 或 3 c.c. 過量之酸，再置之 15 分鐘，不時搖動之，最後以 0.1N NaOH 回復滴定過多之酸至現紅色而止。由滴定量計算 N NaOH 之 c.c. 數，代表試料 100 克中醋酸之總量者。稱之曰 A。

以完全乾燥及新蒸溜之苯胺約 20c.c. 各注入 50c.c. 之二稱瓶中，(苯胺宜在固體 NaOH 上蒸溜之，放棄最初之蒸溜液)。然後由滴管加入乙酐 2 c.c.；此時宜特別謹慎，加乙酐不可過速，並宜將稱瓶輕微轉動使乙酐能充分勻和而入。加畢後，將稱瓶貫塞，置之使達室內溫度；然後權稱，即得所加乙酐之重量。

乙酐加入後 1 小時，移注該混合物於 500 c.c. 量瓶中，以等量之中性酒精及水配合之溶液加滿至刻痕。取此溶液 50c.c.，以 0.1N NaOH 滴定之。由滴定量計算與試料 100 克中留餘之醋酸相當之 N NaOH c.c. 數。稱之曰 B。

由 A 減去 B，即得與試料 100 克中半數之乙酐量相當之

N NaOH c.c. 數；以 0.10205\* 乘之，則得試料 100 克中乙酐之克數，即百分量。

**無機酸**——取試料若干與冷水搖動之。依普通方法用  $\text{AgNO}_3$  及  $\text{BaCl}_2$  檢驗 HCl 及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之有無。取一定量之乙酐試料作定量分析。

注意——如有無機酸存在，則行乙酐之滴定法時，宜將此類酸質所需中和之 NaOH 量由空量中校正之。

**沸點**——純粹乙酐之沸點約為  $138^\circ\text{C}$ 。優良之試料，應能在  $130$  及  $140^\circ\text{C}$  之間完全蒸溜而出。

參考——Worden: "Technology of Cellulose Esters" 8, 2910—2917.

## 甘 油

**概述**——普通測定甘油之方法有二——(1) 乙酐酯 (acetin) 法，即將甘油以醋酸鈉處理使變成三乙酐酯 (triacetin) 及乙酐，再將生成之三乙酐酯定量鹼化之。(2) 重鉻酸鹽法，其原理即當  $\text{H}_2\text{SO}_4$  存在時， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  能將甘油完全氧化為  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ 。

乙酐酯法為英法德美各國之甘油分析委員會各代表開會時公決採用，因分析普通之粗製甘油所得結果較重鉻酸鹽法為準確；故此法可隨時採用。但應用此方法時，甘油內所含之水分必須在 60% 以下。總之分析粗製或提純之甘油，可用乙酐酯法；而分析肥皂甘油水，可用重鉻酸鹽法。

\* 此係數為乙酐之分子量被 1000 所除而得。此法對於其他之酸酐亦可應用，如丁酐 (分子量 = 158.11)，其係數則為其分子量之 0.001。

### 乙 醚 酯 法

**需用試劑**——(a)最優良之乙醚——此宜慎加選擇。良好之品質，當取 7.5c.c. 作空白試驗時，鹼化其中雜質所需之 N NaOH 溶液必須在 0.1c.c. 以下；且蒸解時溶液所發生之顏色宜微淡。(見下述空白試驗) 乙醚之純度可以苯胺法試驗之(見前)

(b)純粹而經熔融之醋酸鈉——取普通之醋酸鈉置於鉛、砒或鎳皿中重複溶解，勿使焦化；立刻磨碎，置於有玻塞之瓶中或乾燥器中。最重複者，即此醋酸鈉應無水分。

(c) NaOH (約 N 而無碳酸鹽者)——取純粹 NaOH 溶於同量之水(無  $\text{CO}_2$ ) 中。澄清後，以石棉過濾；以無  $\text{CO}_2$  之水將濾液沖淡至得需要之濃度。

(d) N NaOH (無碳酸鹽)——依上法配製而謹慎測定之。某種 NaOH 溶液經沸騰後，其濃度即減小；此種溶液宜棄之。

(e) N 酸——用 N NaOH 測定之。

(f) 苯酚指示劑溶液——取其粉末若干溶於酒精中，得 0.5% 之溶液；以 N NaOH 中和至呈極微之紅色而止。

**分析手續**——迅速而準確稱取甘油 1.25—1.5 克置於約 250c.c. 燒瓶中，此燒瓶乃經充分洗淨而乾燥者，瓶頸稍狹(圓底最佳)。稱稱時可用格累頓(Gruthun)或倫格(Lunge)移液管。加無水醋酸鈉約 3 克及乙醚 7.5c.c.；用磨光之玻璃交接(較為適宜)或橡皮塞將直立之利比喜冷凝器連接於燒瓶上，冷凝器之內管長至多 50 厘米，其內徑至多為 9—10 毫米，用時較為便利。如用橡皮塞連接，則



宜先以溫熱之乙酐蒸氣處理之。

燒瓶下加熱，適至沸騰，宜防止瓶內玻壁上有乾燥之鹽類結出；如是 1 小時後，稍稍冷卻；迄至約  $80^{\circ}\text{C}$  時，以無  $\text{CO}_2$  之水 50c.c. 由冷凝管加入；注意燒瓶不可與冷凝器離移。冷卻之目的，為避免加水時蒸氣突由燒瓶中衝出及免除燒瓶破裂之危險而已。在燒瓶內物質未凝固以前加水，雖可節省時間，但使瓶內物質凝固，於次日再進行試驗亦無妨礙也。惟過多之乙酐在熱水中較在冷水中容易水解，此宜誌之。瓶內之物質，可以溫熱，但勿超過  $80^{\circ}\text{C}$ ，至完全溶解而止；所得溶液中或有由粗甘油來之暗色有機雜質，聽之可也。轉動燒瓶，則溶解更速。

當冷凝器未移去時，將燒瓶及其內容物充分冷卻。乃以水洗滌冷凝器之內玻璃管而由燒瓶移去。洗滌橡皮塞或磨光玻璃交接處；然後以經酸液洗滌之濾紙濾入容量約 1 呎之硬玻璃量瓶內，以無  $\text{CO}_2$  之冷蒸溜水充分洗滌。加苯酚指示劑溶液 (f) 2c.c.，然後注入  $\text{NaOH}$  溶液 (c) 或 (d) 至溶液全部呈微紅之黃色而止。行此中和手續時宜特別留意；鹼液宜沿燒瓶之內壁緩緩流入，同時將瓶內物不時振盪使轉攪之，至溶液幾被完全中和，可由鹼液加入時局部所發生之紅色消失漸緩以知之。此時方以無  $\text{CO}_2$  之水洗淨燒瓶之內壁而後逐滴加入鹼液；每加一滴後，宜搖動混和。如是至得需要之顏色而止。

斯時乃由滴管加入 50 c.c. 或由計算所得之某過量  $\text{N NaOH}$  (d)，注意其確實之量為若干。燒瓶上插一玻璃管作為冷凝器，沸騰

15分鐘後，速即冷卻，愈速愈佳；然後以N酸(e)滴定過多之NaOH至呈帶紅之黃色或其他另行選定之顏色而止\*。此時如再加指示劑，紅色即變深，則聽之可也。取最初之終點即可。

經下述之空白試驗校正後，由消耗之NaOH量計算甘油(包括可以乙醚基化之雜質)之百分量。

N NaOH 1 c.c. = 甘油 0.03069 克

N 溶液之膨脹係數，每 c.c. 每  $1^{\circ}\text{C}$  為 0.00033；必要時宜據此校正。

**空白試驗**——因乙醚及醋酸鈉內或含有於結果有影響之雜質，故必須取與分析時等量之乙醚及醋酸鈉作空白試驗。此處可不必將融解物之溶液過濾，祇求於行中和手續以前，有充分之時間使乙醚水解即可。中和後，可不必再加 10 c.c. 以上之N鹼液(d)，因通常粗肥皂液在鹼化後有當量之鹼液存在也。欲測定N NaOH之酸當量，則將分析時所用之全量 50c.c.，以無  $\text{CO}_2$  之水 300c.c. 沖淡而滴定之，勿必煮沸。

**可以乙醚基化雜質之甘油值**——某種粗製甘油，內除甘油外，或含有可以乙醚基化雜質；欲測定其重量，可以在  $160^{\circ}\text{C}$  之總殘渣(見下)溶於 1 或 2 c.c. 水中，洗入乙醚基化瓶內而蒸發至乾涸；然後加適量之無水醋酸鈉及乙醚，而仿普通分析法行之。

**甘油之確量**——經空白試驗校正後，將上節之結果計為甘油之量而由甘油之總量中減去，即得甘油之確量。

\* 如有沉澱，即示有鐵或氧化鋁存在而結果增高，宜依下述方法校正之。

在  $160^{\circ}\text{C}$  時之殘渣總量——如甘油呈酸性，則加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使微呈鹼性以免有機酸之損失。然為防止多基甘油之生成起見，其鹼度不得超過  $0.2\% \text{Na}_2\text{O}$ 。故如甘油之鹼度已太強時，則加  $\text{N HCl}$  足量使減低其鹼度至  $0.2\%$ 。

取試料 10 克置於 100c.c. 燒瓶中，加水稀釋之；計算需  $\text{N HCl}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  若干而加入之，至呈需要之鹼度。沖淡至 100c.c.，充分和勻。移取此溶液 10c.c. 置入權稱後之庇特里 (Petri) 皿中或其他相似之皿中，皿之直徑為 2.5 吋，深 0.5 吋，其底扁平。如粗製甘油中含有有機殘渣過高，則取試料量宜少，使有機殘渣不超過 30—40 毫克為度。

置皿於湯鍋上加熱迄蒸去大部分之水而止；然後置入烘爐中在  $130\text{—}140^{\circ}\text{C}$  之溫度使甘油或至少大部分之甘油蒸發；迄幾無蒸氣放出時，將皿移去而冷卻之。加水 0.5—1c.c.，將皿轉動使殘渣完全或幾全部溶解。置皿於湯鍋上或烘爐之頂面緩緩蒸發以去水分。所得殘渣，須能容受  $160^{\circ}\text{C}$  之溫度，設烘爐之溫度增高至  $160^{\circ}\text{C}$ ，不致濺潑。須臾即將烘爐之溫度增高至  $160^{\circ}\text{C}$ 。乃置皿入爐中，正在  $160^{\circ}\text{C}$  時加熱 1 小時。不多不少，適為一小時。由爐中移出冷卻，以水處理其殘渣而如前法蒸去其水分；然後再置皿於爐中加熱 1 小時；乃入乾燥器中在濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  上冷卻之；權其重量。再加水潤濕之，在  $160^{\circ}\text{C}$  加熱 1 小時。如是再三行此手續，迄每小時得 1—1.5 毫克之常數損失量而止。

如本為酸性甘油，則所加之  $\text{N Na}_2\text{CO}_3$  宜校正之；每加 1c.c.，減

去 0.03 克。如爲鹼性甘油，則所加之  $\text{NHCl}$ ，將  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  變成  $\text{NaCl}$ ，則計算所增加之重量而校正之。由校正後之重量計算在  $160^\circ\text{C}$  時總殘渣之百分量。用此殘渣以測定不揮發性之可以乙醚基化雜質(見上)。

### 重鉻酸鹽法

需用試料——(a) 純  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，曾在無塵埃或有機物蒸氣之空氣中乾燥之粉末。以此作爲標準。

(b) 稀重鉻酸鹽溶液——取以上之重鉻酸鹽 7.4564 克溶於蒸餾水中，在  $15.5^\circ\text{C}$  加滿至 1 呎。

(c) 結晶硫酸亞鐵銨——有謂此鹽之組成不變，其說實不可恃。其溶液必須如下法用重鉻酸鹽測定之：

將重鉻酸鹽 3.7282 克(a)於 50c.c. 水中，加 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (容量百分量) 50c.c.，再由稱瓶取出稍過量之硫酸亞鐵銨而加入之，以稀重鉻酸鹽溶液(b)回復滴定。亞鐵鹽計算所得之值，以重鉻酸鹽表示之。

(d) 碳酸銀——配製每次試驗所需之量。先製一  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  之 0.5% 溶液，於此溶液 140c.c. 中加  $\text{N Na}_2\text{CO}_3$  4.9c.c.，則得  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  沉澱。(所加之  $\text{N Na}_2\text{CO}_3$ ，宜較計算之量略遜；如加過量，則澱積不快)。放置之使澱積，傾去澄清之液體，用傾瀉法洗滌一次。

(e) 次醋酸鉛——以純醋酸鉛之 10% 溶液與過量之密陀僧 ( $\text{PbO}$ ) 煮沸一小時，令液體之容量不變；趁熱時過濾，棄棄沉澱。使

濾液與  $\text{CO}_2$  隔絕而保藏之。

(f) 鐵氰化鉀——以此鹽新製極稀薄之溶液，內約含 0.1%。

分析手續——稱甘油 20 克入量瓶中，以水加滿至 250c.c.。移取 25c.c. 入 100c.c. 量瓶中，加入製得之碳酸銀而放置之，不時搖動；十分鐘後加鹽基性醋酸鉛(e) 微過量(普通約為 5c.c.)；放置數分鐘後，以水沖淡至 100c.c.，然後再加 0.15c.c. 以補贖其沉澱所占之容量，充分混和；以在空氣中乾燥之濾紙濾入試管中，撥棄最初所得之 10c.c. 濾液；如濾液渾濁不清，可回入再過濾之。取濾液一部分，加鹽基性醋酸鉛少許試之，不宜再有沉澱發生，大都加 5c.c. 已足；然有時粗製品需量較多，此時宜取甘油另一約數部分容量 25c.c.，加鹽基性醋酸鉛 6c.c. 提純之，但勿加過量。

如所得濾液完全清澈，則收集於厄倫邁爾燒瓶中，移取 25c.c. 入另一燒瓶或玻璃杯中，均經  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗淨者；加稀硫酸 (1:4) 12 滴使過量之鉛成  $\text{PbSO}_4$  而沉澱；然後加  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  粉末 3.7282 克，用水 25c.c. 洗入之。放置而不時搖動之，迄重鉻酸鹽完全溶解而止。(在冷時無還原作用發生)。

加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 50c.c.，浸燒瓶於沸水中 2 小時，使與塵埃及有機物蒸氣如酒精等隔絕，直至滴定手續完畢方已。由稱瓶內取硫酸亞鐵鉍，加微過量於燒瓶中。用鐵氰化鉀指示劑在瓷板上試驗而觀察其顏色如何；如呈藍色即示所加之硫酸亞鐵鉍已過量，乃以重鉻酸鹽回復滴定之。由被還原重鉻酸鹽之重量計算甘油之百分量。

計算法—— $K_2Cr_2O_7$  1 克 = 甘油 0.13411 克

注意——(1)以上所得甘油之百分量,包括提純以後內尚存在之可氧化之不純物,欲校正非揮發性之雜質,可取  $160^\circ C$  時之殘渣行重鉻酸鹽試驗法。

(2)氧化劑中酸之濃度及氧化之時間,宜嚴密遵守,此甚重要。

(3)甘油溶液,未加重鉻酸鹽以前,內有微過量鉛質;務須加  $H_2SO_4$  使之沉澱,一如上述方法中所示者。

(4)處理絕無氯化物之粗製甘油時,所加  $Ag_2CO_3$  之重量,可減少至五分之一,鹽基性醋酸鉛可減至 0.5c.c.。

(5)有時可加  $K_2SO_4$  少許,以期濾液之清澈。

(6)理論上對於含三甲基甘油或多基甘油之粗製品,乙醚酯法及重鉻酸鹽法均不正確;但由前法所得之結果比較相近。

參考——J. Ind. Eng. Chem., 3, 679 (1911)。美國甘油分析小組所通過之報告。

## 糊 精

概述——糊精之化學公式為  $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。普通均視為澱粉及右旋糖之中間物。商業品之製法,即將乾澱粉熱至  $200—250^\circ C$ ; 或先以酸類潤濕澱粉,在  $50^\circ C$  乾燥,然後加熱至  $140—170^\circ C$ 。所得成品,為數種糊精及未變化澱粉之無一定組成之混合物,內或含有多少之右旋糖。糊精能溶於冷水,成厚而黏之漿狀物,黏性甚強,故都用以代替阿拉伯樹膠製造膠水及印花布調色糊等用。

水分——取試料 5 克,置於權稱後之銷皿中,在  $100^\circ C$  烘乾

至重量不變而止。

灰分——將測定水分以後之殘餘物灼熱，得白色或灰白色之餘燼而止。入乾燥器中冷卻而權其重量。

冷水不溶性物質——(澱粉)——取試料 25 克拌入 250c.c. 水中，洗入 200c.c. 瓶內，不時搖動之；數小時後，沖淡至 500c.c.；放置過夜，次日移取澄清液體 50c.c. 入權稱後之蒸發皿中，置湯鍋上蒸發後，再在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變，所得者為試料 2.5 克中溶解性固體之量；以 2.5 除之，再乘 100 即得其百分量。以溶解性固體及水分百分量之和由 100% 減去，其差即為不溶性物質(未經變化之澱粉)之百分量。

右旋糖蒙森及華克(Munson Walker)方法——取試料 10 克與水混和，充分攪拌後，洗入 250c.c. 量瓶中。加次醋酸鉛溶液 5 c.c.，沖淡至 250c.c. 而充分混和。放置之使沉澱澄清，乃以乾燥之濾紙過濾，不必洗滌；加無水  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  結晶數粒以去鉛質，再以乾燥之濾紙過濾。移取所得溶液 50c.c.，仿第十章蒙森及華克方法測定還原糖類之重量。計算右旋糖之重量時，採用蒙森及華克表中第三行之數值。

糊精——移取測定右旋糖時所配製之溶液(已去鉛質而過濾者)100c.c. 入 250c.c. 燒瓶中，加稀  $\text{HCl}(1:1)$  20c.c. 及水 100c.c.，置湯鍋上加熱 2.5 小時。冷卻後，加  $\text{NaOH}$  中和之，使於石蕊試紙幾呈中性反應；乃注入量瓶中，沖淡至 500c.c.。移取此溶液 50c.c. (與原來試料 0.4 克相當)，仿上述右旋糖用蒙森及華克方法測定

還原糖類。將還原糖類之總量計爲右旋糖之重量，減去以上測定之右旋糖量，以 0.9 乘其差數，即得糊精之百分量。

注意——依此方法，內如有溶解性澱粉，則亦被測定包括於糊精之內。然通常以其性質與糊精頗相似，不另行測定；以所費時間太不值得也。

**黏滯性 (viscosity)** ——法用都德里 (Dudley) 管在 25°C 測定之。取純蔗糖 120 克溶於水 100c.c.；先以此溶液測驗都德里管應得糖溶液之黏滯性約爲 100 秒。測定時，都德里管外有一套管，內盛同溫度之水；以溶液盛於內管至稍在刻痕以上，然後使流出適抵上端刻痕；一手握管使溶液流下，一手握停錶即開始紀錄。測定由上端刻痕流至下端刻痕所需之秒數。如是經試驗數次而取其平均值。如此試驗以後，即依樣測定試料溶液之粘滯性。取試料 40 克與水約 150c.c. 混和，煮沸 1 分鐘，充分攪拌之；移入 200 c.c. 量瓶中；冷卻後，以水加滿至容量 200c.c.，務使溶液之溫度爲 25°C；即以此溶液測定黏滯性。

注意——此溶液之粘滯性，頗與加熱之時間有關。宜先以試料與溫水少許調和，然後速即移入玻璃杯內，杯內已盛剩餘而近沸點之水；速即煮沸，沸騰適足 1 分鐘。

## 蛋 白 質

**概述**——市售品蛋白質之主要來源有二，即卵與血清是也。後者較卵蛋白質爲廉而凝厚力較大。其用途大部銷印花布業；除印染精細之顏色外，普通即用以固定染料及礦物質顏料。血清蛋白質之顏色爲暗濁之黃色以至黑色之『乾血』不等。卵蛋白質則概爲淡黃



色之透明體。其品質，須無粒塊，蓋此卽示局部之凝結作用。優良之品，當以冷水處理時，幾能完全溶解。試驗時應以蛋白質加入於水中，勿以水加入蛋白質。（如欲貯藏其溶液，可加約 1% 之氧化亞砷）。

**定性試驗**——市售之蛋白質，內常摻有糊精、樹膠、糖、麥粉等物。作空白試驗時，先將試料磨成粉末，取 5 克量（準確權稱）。緩緩加入於 50c.c. 水內，使溶解性物質完全溶解；純品應無殘渣留存。旋加醋酸數滴，用絲或細紗布過濾入 500c.c. 量瓶中。所得不溶性之殘渣，內含有已凝結之蛋白質、酪素、澱粉或膜狀物質。以極稀之 NaOH 溶液處理之，過濾；加醋酸於濾液內使呈中性爲度；如有酪素存在則先爲 NaOH 溶解，中和時卽有沉澱發生。

將原來之濾液加足至 500c.c.。傾出 100 c.c. 入玻杯中而沸騰之，則蛋白質應立即凝結；過濾，以醋酸少許及亞鐵氰化鉀處理濾液，藉以斷定濾液中確已無蛋白質存在；如仍有沉澱發生，則濾去之。（雖 Zn 能成白色之亞鐵氰化物沉澱而去，但普通此沉澱多爲酪素）。將濾液冷卻，加濃單甯酸少許，則膠質沉澱而出，過濾；蒸發濾液使之濃縮，冷卻後，加過量酒精處理之，如有沉澱發生，卽示有樹膠或糊精存在。過濾，沸騰以去酒精，加稀 HCl 而熱之。將過多之 HCl 中和後，仿普通方法以費林溶液試之；如有還原作用，卽有糖之存在；但可不必證明其存在也。用酒精處理原來之固體試料，亦能將糖提出。

**水溶性可凝性蛋白質**——移取試料之原來水溶液 100 c.c.

(與試料 1 克相當) 置入玻璃杯中，加醋酸鈉約 1 克而煮沸之，以裝有白金錐形而經權稱之過濾器用吸氣法過濾，用熱水洗滌之，在 100°C 烘乾後而稱其重量。

水分——取試料 2 克置瓷皿中，在 100°C 烘乾至重量不變。損失者即為水分。

灰分——因其灰分為可溶性，故能依下述方法進行測定最佳，蓋非由熔燃法以測定灰分之普通方法也。其法如下：

於水分測定後之留餘物中，加濃  $\text{HNO}_3$  數滴及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 或 3 滴處理之，徐徐加熱，則蛋白質溶解而得澄清黃色之液體；可以蒸發至乾涸而毫無困難。灼熱已乾之殘渣至重量不變而止，此即「硫酸化灰分」，測定其重量。阿倫 (Allen) 將各種試料測定之結果刊下：

表五——蛋白質之硫酸化灰分

	標 記	硫 酸 化 灰 分 百分量
卵蛋白質	1	7.4
卵蛋白質	2	7.0
血清蛋白質	提煉	9.1
血清蛋白質	初步	8.5
血清蛋白質	0	9.2
血清蛋白質	2	8.9
血清蛋白質	3	9.7
血清蛋白質	黑色	6.2

蛋白質中如加有糖或糊精者，則所得之灰分其量較低。如量過

高，則尚須檢驗其中之鋅或其他之無機物質。

參考——Allen: "Commercial Organic Analysis" 2d ed., 4, 44 (1898)。

## 單甯酸

**概述**——估計所謂「單甯」物質中之單甯酸之方法甚多；但此種方法大部分用於鞣皮用單甯物質之估值。對於染色用單甯物質，非必能應用也。

經普洛克托(Proctor) 修改之盧溫泰爾(Loewenthal) 方法，對於鞣皮及染色用之單甯物質，大都均可應用。雖然，鞣皮用單甯物質，有不宜用盧溫泰爾法分析者，斯時宜用美國製革化學家協會之正式方法。

染色用單甯物質或單甯酸之各種測定如下：

**水分**——如為固體試料，稱取 1 克之量；如為液體，則取 5 克之量，置於鉛坩堝或皿器中，在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變。損失之重量即為水分。

**灰分**——用本生燈謹慎灼熱以上所得之留餘物，及後增高火力而強灼之。入乾燥器中冷卻而權其重量。

**收斂質總量**——(盧溫泰爾——普洛克托方法)——取固體試料 1 克溶於水中，沖淡至 1 呎；如為液體，則取 5 克量沖淡至 1 呎。移取其溶液 10c.c. 置於內已盛水 750c.c. 之大瓷皿中，加藍錠磷酸溶液 25c.c.，以標準  $\text{KMnO}_4$  滴定之；其法與黃櫨(Sumac)之分析(見第十二章)完全相同。

**收斂性非單甯質**——取上述之溶液 50c.c. 置於 8 英兩堅厚之瓶中，加 2% 純膠溶液 25c.c.，酸性 NaCl 飽和溶液 25c.c. 及陶土 10 克；充分搖動約 5 分鐘，以乾燥之濾紙過濾，單甯質即已除去矣。取濾液少許，再加純膠溶液以試沉澱是否完全。（如尚未完全，則製一較 2% 更濃之純膠溶液；取 25c.c. 而重行試驗之）。取濾液 20c.c. 而滴定之，計算收斂性非單甯質之百分量；濾液 20c.c. 與原來之試料溶液 10c.c. 相當。

**單甯酸或單甯質**——以單甯質表示之收斂性總量與收斂性非單甯質之差，即為單甯質之百分量。

注意——(1) 以上所用各溶液，其配製方法如下：

(a) **藍靛磺酸溶液**——取純藍靛磺酸 5 克溶於水中，加濃  $H_2SO_4$  50 克，沖淡至 1 呷。如無藍靛磺酸，則以純藍靛 1 克，加濃  $H_2SO_4$  60 克，以 70—80°C 之溫度加熱使成磺酸物，以水沖淡至 1 呷。

(b) **KMnO<sub>4</sub> 溶液(約 0.01N)**——此應以萘酸或萘酸鈉精確測定之。

(c) **純膠溶液**——取納爾遜純膠 20 克，在水中浸 2 或 3 小時，然後再加水，置蒸汽鍋上加熱使溶解。沖淡至 1 呷。

(d) **酸性 NaCl 飽和溶液**——先製  $H_2SO_4$  5% 溶液，以食鹽飽和之。

(2) 計算單甯質之滴定量時，可用係數： $0.01N KMnO_4$  1c.c. = 單甯質 0.0004157 克。

(3) 分析混合單甯質或含單甯質之提出液時，習慣上常將單甯質計為萘酸之量。 $0.01N KMnO_4$  1c.c. = 萘酸 0.0006302 克。

(4) 上述方法，於分析純單甯酸或染色用單甯質時尤為合用。

參考——Knecht-Rawson-Loewenthal: "Manual of Dyeing" 2.802.

## 藍 靛

## 粉 或 糊

概述——試驗藍靛之方法，可分為三種：

(1) 使成磺酸。

(a) 以氧化法測定之。

(b) 以還原法測定之。

(2) 在鹼性溶液中使純藍靛還原，再使氧化，分離而煉純之，再權其重量；或溶於酸中，仿(1)滴定之。

(3) 用揮發性溶劑提出之。

商業品藍靛分天然人造兩種。時至今日，天然品已全為人造品所代替。天然藍靛，常為塊狀；內除純藍靛以外，尚含有其他有機及無機物質，蓋由製造時混入，其含量依純藍靛量之多少而異，又以原料之來源不同而異。礦物雜質包括砂土，矽酸物及碳酸鈣。有機雜質包括(1)藍靛膠，(2)棕靛及(3)紅靛。

人造藍靛實為純粹之藍靛。常為糊狀，含純藍靛 20% 及水 80%。

水分——如為塊狀試料，須先研為細粉；取 1 克之量，在 100—105°C 烘乾至重量不變。如為糊狀試料，則充分混和後，速稱 10—15 克，權稱之手續愈速愈佳，在 100—105°C 烘乾至重量不變。損失者即為水份。

純藍靛(低亞硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )還原法)——由此方法可得準

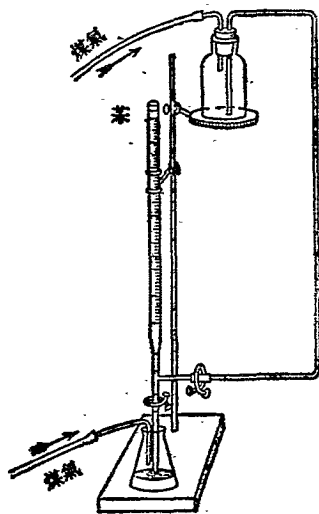
確之純藍澱之重量，而其他雜質則於此毫無影響。此方法甚為迅速，誤差之來源極少，因其顏色之變化，頗易覺察也。

磺酸化法——準確稱取乾藍澱細粉 1 克，與濃  $H_2SO_4$  6 c.c. 在  $41^\circ-49^\circ C$  共熱 5 小時，不時攪拌之；然後注入水中，以水加足 1 呎容量；如為天然藍澱，則常有不溶性殘渣，惟殘渣內已無純藍澱。溫度不宜超過  $49^\circ C$ ，否則溶液呈暗色，致滴定時發生困難也。

溶液配製法——任何新製之低亞硫酸鈉溶液可代滴定溶液之用，惟其中所含鹼量至多為 1%。低亞硫酸鈉之適宜濃度即為其溶液 25—20c.c. 能消失 0.1 克藍澱或 0.1% 溶液 100c.c. 之染料是也。配製低亞硫酸鹽之方法，即取比重 1.36—1.38 (72—76 Tw 特窩台爾浮秤度數) 之亞硫酸氫鈉液體 400c.c. 與水 950c.c. 混和，另取鉀粉 25 克與水 50c.c. 調成糊狀而分數小部分加入亞硫酸氫鈉溶液中，須於 15 分鐘內加畢，緩緩攪拌或搖動之；放置 1 小時後，引出澄清之液體入石灰水中，石灰水之製法即以優良之生石灰 45 克與水 200 c.c. 混和而得。加於石灰水中後，乃攪拌片刻，然後靜置 12 小時；引出澄清之低亞硫酸鹽溶液，於每 1 呎中，加比重 1.38 (76 Tw.) 之 NaOH 溶液 5c.c.，如是溶液須顯呈鹼性反應，否則再加 NaOH 溶液少許。

低亞硫酸鹽溶液之校準測定法——取純粹之標準藍澱粉末，已知其純藍澱含量及磺酸鹽之含量如以上變成磺酸化法所述者，稱 1 克之量溶於水中，以水加足至 1 呎。移取該溶液 100c.c. 入燒瓶中，由滴管加入低亞硫酸鹽溶液迄藍色完全消失而止。在未滴定

時，必須先通入  $\text{CO}_2$  或煤氣於燒瓶中，以逐去空氣而得還原性之



圖五——滴定純藍錠之儀器

大氣。滴管之出口端須拉長至 8—10 厘米而浸於液體表面以下；迄藍色完全消失時，方提起之；乃逐滴加入還原液至藍色完全消失而止；行此滴定，手續宜快，以防氧化。

由滴定量計算低亞硫酸鹽溶液之濃度而以純藍錠量表示之。然後稀釋其溶液，迄 25—30c.c. 可使 100c.c. 之標準純藍錠溶液去色。再將此稀薄溶液滴定而得其以純藍錠量表示之準確濃度。行此

最後之滴定法以前，將低亞硫酸鹽溶液置入 2 呎玻瓶中，注入苯足量使成厚 1—2 厘米之表面層以隔絕空氣，同時連接煤氣出口使煤氣可通入玻瓶中（見圖五）。

磺酸化試料之滴定——移取前節所述磺酸化法製得之溶液與純藍錠 0.1 克相當之某約數部分容量，以低亞硫酸鈉溶液仿校準測定法滴定之。所需低亞硫酸鈉溶液之量，至少為 25c.c.，如不及此數，則移去較大之某約數部分溶液重行滴定。滴定時應取試料兩

### 份同時進行之。

注意——滴定手續，愈速愈佳；同時須特別留意勿滴過終點。如滴定之手續過緩，則其溶液將重行氧化而成藍澀致結果因之過高。分析者如稍有經驗，對於此滴定方法，無多困難，尤於人造藍澀為然；惟不純之天然藍澀，則欲測定準確之終點，常發生困難，故宜取試料數份同時測定而取其平均值；於此種滴定手續不嫺熟之人，依此方法而行較為妥善。

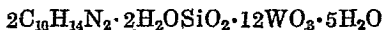
**礦物質(灰分)**——準確稱取乾燥之試料粉末 1 克，置鉑皿中而緩緩灼熱之迄有機質完全焚去。因其中大都有  $\text{CaCO}_3$  存在，故灼熱時宜謹慎勿令  $\text{CO}_2$  逐出。再準確之試驗，則將所得之灰分，更用噴燈強灼之而測定  $\text{CaO}$  之重量，計為  $\text{CaCO}_3$  之重量；而後校正礦物質之重量。

參考——Badisch Aniline-u. Soda-Fabrik: "Indigo Pure" 26。

## 烟草及烟草之提出液

**概述**——分析之結果，以收到之試料為基礎；因行人工乾燥法，恐有烟草精損失也。(如烟草過濕不便研磨時，則可在  $60^\circ\text{C}$  以下烘乾)。受分析之試料宜磨成細粉，使能過二十號篩為度，或再細則更佳。

**烟草精(矽鎢酸法)**——將試料依下述方法在蒸汽中蒸餾之。餾液中之烟草精，沉澱為淡紅色之烟草精矽鎢酸物，其公式如下：



此鹽在灼熱後，即得  $\text{SiO}_2$  及  $\text{WO}_3$  剩餘物，乃由其量計算烟草精



之重量。

試劑——(a) 矽鎢酸溶液——配製矽鎢酸  $4\text{H}_2\text{OSiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ \*之12%溶液。

(b) 氫氧化鈉溶液——取 NaOH 400 克溶於水中，沖淡至 1 升。

(c) 稀鹽酸(1:4)

測定方法——稱取內含烟草精 0.1 至 1 克之試料若干（如試料中含烟草精甚少，云約 0.1%，則不必增加其重量致於蒸餾時有妨礙）；用水洗入 500c.c. 圓底蒸餾瓶中；加石蠟少許以阻發生泡沫，又浮石數片及 NaOH 溶液微過量，加苯酚指示劑，速通入蒸汽蒸餾之，經過良好之冷凝器，由受器管而入燒瓶中，燒瓶中盛稀 HCl 10 c.c.。如是蒸餾手續既穩妥後，乃於蒸餾瓶下加熱，使儘量濃縮液體；然切勿使之跳動及有不溶性之物質分離。迄取餾液數 c.c.，以矽鎢酸 1 滴及稀 HCl 1 滴處理時，不發生渾濁為度；乃以苯酚指示劑肯定蒸餾瓶中殘渣之鹼性。餾液之容量或有 1000—1500c.c.；設法縮小其容量求其便利而已（置於蒸汽鍋上蒸濃，烟草精不致損失）。混和後，如溶液不清，則以乾燥之大濾紙濾過。取其溶液一小部分，用甲基橙試之，肯定其為酸性；移取含烟草精約 0.1 克之某約數部分溶液入玻杯中（如試料中含烟草精之量極小，則取 0.01 克之某約數部分容量而用之）；溶液每 100c.c. 中，加稀 HCl 3c.c.；或

\* 矽鎢酸有多種，其公式為  $4\text{H}_2\text{OSiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  及  $4\text{H}_2\text{OSiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  者不能用，因與烟草精不能成結晶沉澱也。

經甲基橙試驗，知溶液中原來之酸性不足，多加若干；假設有烟草精存在，則每 0.01 克量中，加矽鎢酸溶液 1c.c 充分攪拌之，放置過夜；次日攪拌其沉澱，宜迅速沉降且為結晶形者。然後以無灰之濾紙過濾，用稀 HCl (1:1000) 洗滌之；移濾紙及沉澱於權稱後之鉑坩堝中，謹慎乾燥後，灼熱至炭質完全焚去；最後在忒克羅 (Teclu) 或米克 (Meker) 燈上加熱，至多 10 分鐘。以 0.114\* 乘所得殘渣之重量，即得此約數部分溶液中存在之烟草精之重量。計算原來試料中之百分量。

灰分——取試料 2 克，置於權稱後之鉑皿中而灼熱之；以水潤濕而再灼熱。如是重複數次，至無炭粒存在而止。置乾燥中冷卻而權其重量。

將灰分溶於熱水中，過濾，保藏濾液。灼熱不溶解性之灰而權其重量。冷卻濾液，以 0.1 N 酸及甲基橙滴定之。中和試料 1 克內水溶性灰分所需 0.5N 酸之 c.c. 數，即為水溶性灰分之鹼度。

將不溶性灰分溶於 0.5N HCl 中。以甲基橙及 0.1N 鹼液滴定過多之酸量。所需 0.1N 鹼液之 c.c. 數，由 125 中減去，再以 2 除之，即得水溶性灰分之鹼度。（有時必須用二倍量之 0.5N 酸，於此則將所用 0.1N 鹼液之 c.c. 數由 250 減去，再以 2 除之）。

測定水溶性灰分以後，加濃 HCl 而沸騰之，以無灰之濾紙過濾其溶液；加濃 HCl 於其殘渣中，溫熱，沖淡，以原來之濾紙過濾，用蒸餾水洗滌，灼熱而權其重量。此為鹽酸中不溶性灰分之百

\* 係數 0.114 為美國農業化學家協會正式方法中所定。理論上宜為 0.1117。

## 分量。

注意——(1)純烟草含烟草精約 1.0—3.3% (平均約 1.7%)，捲烟約 1.5% 咀嚼烟草約 1.1%。

(2)紙烟之外包紙。紙烟所用之紙，幾完全為填料存在以改良其燃燒時之性質及顏色。此種填料，概為 Al, Ca, 及 Mg 之碳酸物及氧化物。最優良之紙，乃以上澱粉漿之亞麻布製之；有時或加有少量之  $KNO_3$ 。

參考——Azor Thurston: "Analysis of Cigarettes, Cigars, and tobacco" Bull. 2 Agricultural Commission of Ohio, Dairy and Food Div., Bureau of Drugs, November, 1914; 美國農業化學家協會: "Methods of Analysis" p. 66(1925)。

## 烟草精溶液

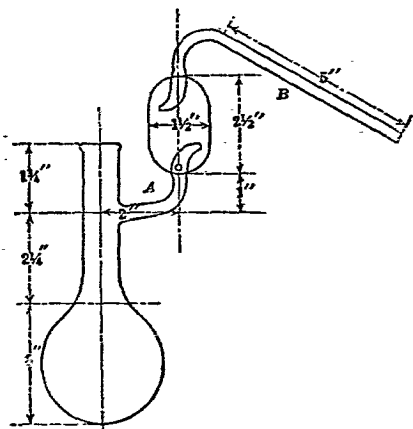
概述——依第四號處方(譯者按，此為美國製變性酒精之處方也)製變性酒精所用之烟草精溶液，即用此法以分析之。此變性劑必須具有下列各分析條件：

烟草精之測定——取溶液 20c.c. 入特備之 250c.c. 提精燒瓶中(圖六)\*；加 0.1N NaOH 50c.c.，通蒸汽蒸餾之，迄餾液不再呈鹼性反應而止(約 500c.c.)。將餾液洗入 700c.c. 燒瓶中。另取燒瓶二，各盛同容量之水，每瓶中加入果系組林(Resazurin)溶液\*\* 8 滴

\* 美國稅務條例第 30 條規定用克爾達爾燒瓶，上裝玻璃管。惟著者等以為圖中特別燒瓶較為便利，且同樣準確。

\*\* 果系組林溶液……溶結晶 0.2 克於蒸餾水中，加 0.1N  $NH_3$  溶液 40c.c. 而沖淡至 1 升。

爲指示劑；於一瓶中加 0.1N 酸 1 滴，另一瓶中加 0.1N 鹼液 1 滴。則於透射之光線中觀之，加酸者宜呈紅色，而加鹼者呈藍色。然後



圖六——測定烟草精用燒瓶

以 0.1N  $H_2SO_4$  滴定而與二燒瓶中之蒸餾水比較之；迄烟草精之蒸餾液在透射之光線中呈紅色而無藍色爲止。如分析者無經驗，則頗難察辨此終點，應謹慎行之以得近似之結果。能將三燒瓶排置於白紙之上，於瓶背再張一白紙以觀察其顏色最佳；依此法比較顏色稍易。中和時所需 0.1N  $H_2SO_4$  之量至少爲 23.2c.c.（此與烟草精 1.88 % 相當；爲烟草變性劑所需最少之量）。

計算法：——

所用 0.1N  $H_2SO_4$  c.c. 數  $\times \frac{0.16213}{2} =$  烟草精之百分量

**有色物質之試驗**——烟草變性劑原本之處方中，須加黃色及藍色之混合染料使呈綠色。1916年八月十一日美國財政部因感染料缺乏，規定此變性劑可免用黃色而僅用藍色染料。

如變性劑呈綠色，則依下述方法試驗其有色物質；

取變性劑 1c.c.，以水沖淡至 100c.c.，加  $H_2SO_4$  數滴使呈酸性。以白棉布一塊浸入此溶液中而沸騰之；如是重復依此手續進行，必要時須多加棉布及水，使溶液中之藍色完全染着於棉布上；然後加白毛布一塊，如前法沸騰，使盡去黃色。經沸騰後之棉布及毛布。均宜染有顯明之顏色——棉布藍色，毛布黃色。

如變性劑呈藍色，則可不必依上述之方法試驗之。

**顏色之強度**——如變性劑為綠色，則當在盧味榜 (Lovibond) 色調計之  $\frac{1}{2}$  吋小盒中觀察時，至少必須與二十四號黃與三號藍之混合顏色相等。

如為藍色，則依下述方法行之：取試料溶液 1c.c.，加水 100c.c. 稀釋之。另取硫酸銅 ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) 5 克溶於 100c.c. 水中。取此二溶液各 50c.c. 置涅斯勒 (Nessler) 管中而比較其顏色，強度至少相等。

注意——(1)本規定用玫瑰酸為指示劑，惟用累采組林時，所得終點較佳。1913年九月四日由華盛頓統稅署長之通信中已准用累采組林。

(2)累采組林結晶為德國叔加德博士 (Dr. Theodore Schuchardt) 製得；又可向紐約愛麥與阿美恩公司 (Eimer & Amend) 及那胡得科爾曼與柏爾公司 (Coleman and Bell Co. Norwood, Ohio) 購得之。

(3)如烟草精溶液在分析以前已於日光中放置多時，則藍色略褪；暫勿棄之，通入空氣數分鐘使已還原之染料重行氧化。然後取出一部分行有色物質之試驗。

參考——美國統稅改訂條例第 30 條(1907 年七月十五日)；又其改訂條例第 61 條附錄(1925 年八月)；又見 Treasury Decision 1223(1925 年九月五日)。

## 麥麵之醱酵力。

### 林特涅(Lintner)值

**概述**——麥麵或麥麵麵粉之最重要之檢驗，即其醱酵活力或林特涅值，即將澱粉轉化為右旋糖之能力之測定是也。此項測定，亦為交易上之重要基礎。當以 1:20 之麥麵提出液 0.1c.c. 轉化足量之澱粉使能還原費林混合溶液 5c.c. 時，則其林特涅值即為 100。

分析之方法甚多，但均非完美。欲求滿意之結果，所最要者，即製試劑及提出液時所用水。內應無銨化合物，亞硝酸物及其他能影響酵素轉化作用之雜質是也。取用之水，宜先加  $\text{KMnO}_4$  及  $\text{NaOH}$  少許而再蒸餾之，所得餾液，宜於石蕊色質或茜草色精糊呈中性反應。當二人取同樣試料作測定以資校對時，則非特必須行同樣之手續，且所用之澱粉亦必須相同。下述分析手續中，第一法為林氏(A.R. Ling)所定，應用最廣；第二法為塞費德(Seyffert)之修改方法，程序較短，可得與第一法相近之結果，惟大都用以為工廠管理上之試驗而已。

不論何種麥麵，如其分析方法在意見紛歧之中，則究採用何法分析，事前應得有關各方之同意。

**試料之預備**——如試料為提出液，則除將其稀釋外，不需其他之預備手續。如為原本之麥麩，則先研為細粉，稱取 25 克，以蒸餾水 500c.c. 在  $21^{\circ}\text{C}$  使蒸解 3 小時，每隔半小時攪拌一次；用乾燥之濾紙過濾，放棄最初所得之 100c.c. 濾液。

**溶液**——需用之溶液如下：

**澱粉溶液**——以澱粉溶於沸水中，其比量為水每 100c.c.，溶性澱粉 2 克。冷卻至  $20^{\circ}\text{C}$  備用。其溶液宜為流動體（非膠狀液）以表示其轉化為溶性澱粉之作用完全，且於費林溶液祇呈極微弱可以忽略之還原作用；於石蕊色質溶液宜呈中性反應。

測定林特涅值時所用之溶性澱粉，可由售化學藥品之商店中購得之。其製法如下：取純粹山薯澱粉 500 克，加  $\text{HCl}(1:4)$  1 呎，使在室內溫度 ( $15-18^{\circ}\text{C}$ ) 消化七日，每日攪拌之；先以自來水用傾瀉法洗淨，後以蒸餾水洗滌迄無酸質而止；於畢希勒 (Büchner) 漏斗上置一濾紙，收集洗淨之澱粉於其上，用吸氣法竭力吸乾，乃鋪於無釉之新蓋板上，微熱 ( $43^{\circ}\text{C}$ ) 烘乾，愈速愈佳；乾燥後，置乳鉢中磨碎，以細毛篩篩過之。

**費林溶液**——(1) 取無鐵質及無水分之純粹硫酸銅結晶 30.64 克溶於水中，沖淡至 500c.c.。

(2) 取品質優良之  $\text{NaOH}$  (至少 97%  $\text{NaOH}$ ) 70 克及結晶兩次之酒石酸鉀鈉 175 克溶於 400c.c. 水中，沖淡至 500c.c.。

應用時，慎以硫酸銅溶液加於同容量之鹼性酒石酸鉀鈉溶液中。(如二溶液各貯於二瓶中，待應用時臨時混合，則較易保存)。每

次測定，用此混合溶液 5c.c.。

**測定方法——第一法——**取甚清澈之提出液 3c.c. 入 200c.c. 量瓶中使與 2% 澱粉溶液 100c.c. 在 20°C 作用 1 小時；然後加 0.1N NaOH 溶液 10c.c. 以停止其醱酵作用，冷卻至 15°C，以同溫度之水加滿至 200c.c.，搖動使混和；然後如下述以費林溶液每 5c.c. 之量滴定之；加醋酸於新製之  $K_4Fe(CN)_6$  溶液中使呈酸性，以此溶液潤濕雙層濾紙之濾器以爲外用之指示劑：

移取費林混合溶液 5c.c. 入 150c.c. 燒瓶中，加熱沸騰；然後由滴管加入澱粉溶液，先加少量，約 5c.c.，每次加後，將溶液旋動而熱至沸騰，迄銅完全還原而止；速以玻棒蘸液體一滴與指示劑接觸以試作用是否完全。

計算林特涅值之公式爲  $L = \frac{1000}{xy}$ ；L = 醱酵力（林特涅值）；x = 完全沖淡之轉化澱粉溶液中所含之麥麩提出液之 c.c. 數，即原來加於 100c.c. 澱粉溶液中量之半數；及 y = 費林混合溶液 5c.c. 還原所需提出液之 c.c. 數。

注意——上述方法（即於 2% 澱粉溶液 100 c.c. 取用麥麩提出液 3 c.c.）對於發酵量超過林特涅值 50 之麥麩爲不準確。關於此種麥麩，提出液之取量必須減少，例如爲 2 c.c.。又蒸餾酒精及製醋者所常用之麥麩，其醱酵量最高（30 林特涅值以上），則其取量必須再減少。所生成之麥芽糖，其量不應超過所用澱粉量之 45%（費林溶液 5c.c. = 麥芽糖 0.04 克）。

**第二法——**以刻有 1c.c. 百分之一容量之莫兒（Mohr）移液管移取以前所製得之麥麩提出液注入十六支清淨之試管中，其量如



下：0.1, 0.11, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22, 0.25, 0.28, 0.33, 0.40, 0.50, 0.70, 1.0 及 2.0c.c. 預備紀錄時間。於每試管中，速加 2% 澱粉溶液 10c.c.，緩緩搖動使混和，但勿令液體與手接觸；然後置於 20°C 湯鍋中加熱。在 20 分鐘，40 分鐘及 1 小時以後各再搖動之。在 1 小時終了時，於每試管中加費林混合溶液 5 c.c. 而如前將液體旋動之，可以拇指置於管口而振動之，使充分混和，仍以試管夾挾緊而置沸水中 10 分鐘。如是則內有過多麥麩溶液之試管呈黃色，費林混合溶液過多者則呈藍色；擇定既非黃色又非藍色之試管，或一為黃色一為藍色兩相隣接之試管，前者之林特涅值，既知所加麥麩提出液之數，可直接由表六得之；後者則計算二試管中之林特涅值而取其平均數。

如所釋定二試管之顏色相差太遠，則須重行試驗，必須求其互相接近。如林特涅值在 80 以上，則未試驗時，將麥麩提出液用同容量之水沖淡；試驗後以 2 乘所得之林特涅值。如林特涅值極高，則仍須將麥麩提出液沖淡幾倍，以相當倍數乘所得之林特涅值。因上述之理由，故最好先作一初步之試驗，例如用麥麩提出 0.1 及 0.2c.c.，宜先決定沖淡至如何程度以及需用試管若干。

如試管中未還原之費林溶液顏色太淡致目力難於辨識時，則可依下法試驗銅之存在與否：用雙層濾紙將試管中之液體過濾，加同容量之醋酸，充分混和後，取其半量注入於另一試管中，加黃血鹽溶液 1 滴於其一試管中，觀其顏色如何；如有銅存在，則現暗紅色。 $K_4Fe(CN)_6$  溶液宜臨時配製，取此鹽結晶如豆形大一粒溶於

水 10c.c. 米中即得。

表六——林特涅值之計算

塞費德 (Seyffert) 修改法

麥麩提出液 c.c.	林特涅值	麥麩提出液 c.c.	林特涅值	麥麩提出液 c.c.	林特涅值
0.100	100.00	0.220	45.5	0.38	26.3
0.105	95.2	0.225	44.5	0.39	25.6
0.110	90.9	0.230	43.5	0.40	25.0
0.115	87.0	0.235	42.6	0.45	22.2
0.120	83.3	0.240	41.7	0.50	20.0
0.125	80.0	0.245	40.8	0.55	18.2
0.130	76.9	0.250	40.0	0.60	16.7
0.135	74.1	0.255	39.2	0.65	15.4
0.140	71.4	0.260	38.5	0.70	14.3
0.145	69.0	0.265	37.7	0.75	13.3
0.150	66.7	0.270	37.0	0.80	12.5
0.155	64.5	0.275	36.4	0.85	11.8
0.160	62.5	0.280	35.7	0.90	11.1
0.165	60.6	0.285	35.1	0.95	10.5
0.170	58.8	0.290	34.5	1.00	10.0
0.135	57.1	0.295	33.9	1.10	9.1
0.180	55.6	0.30	33.3	1.25	8.0
0.185	54.1	0.31	32.3	1.40	7.1
0.190	52.6	0.32	31.3	1.60	6.3
0.195	51.3	0.33	30.3	2.00	5.0
0.200	50.0	0.34	29.4	2.50	4.0
0.205	48.8	0.35	28.6	3.30	3.0
0.210	47.6	0.36	27.8	5.00	2.0
0.215	46.5	0.37	27.0	10.00	1.0

參考——Allen: Commercial Organic Analysis" 4th ed., 1,136(1915).



## 第四章 金屬分析

### 鋼鐵試樣採取法

**概述**——任意擇取足以代表全部貨品之鋼鐵，不論其為棒，棍，軌，樑或車軸等，必須謹慎標記之。由每件上取得 1 至 2 英兩之混合鑽屑試料。

**鑽取之地位**——為免除成分不勻起見，取鑽屑之地位，應分散於各點，依理想各部冷却之先後而加選擇。此於物件之斷面行之為佳。例如欲取鋼軌之試料，則其鑽屑之處所，一為首端之外面相近，首端之中心，另為鐙部之中央，足部之中心是也，如不能在斷面上鑽取時，則由足以代表相當地位之外面鑽取之。

**表面之潔淨**——如於縱面取鑽屑，則須以金鋼砂，砂皮或其他摩擦物除去鐵銹及鱗片物；但最先取得之鑽屑，不宜無故撥棄之。如由斷片鑽取試料，則宜棄其鐵銹及有污物之一部分。

**鑽屑之形態**——所取鑽屑宜為薄小之碎片而非長螺線形之旋捲物，蓋如是鑽屑方能十分混和也。欲達到此目的，可用鈍口之半寸曲鑽或平口鑽採取之。

**去除污物**——試料中宜無油膩或其他外物之存在，此甚重要，務宜審慎行事。先以毛刷去鋼鐵上之附着物；收集鑽屑於潔白之紙上。鑽上勿塗油脂或其他滑潤物。

由每件取得混合之鑽屑後，則將其置入清潔廣口而有玻塞之瓶中，緊塞之。每瓶上須作標記以資識別。

## 炭 鋼

概述——所述方法包括單純炭鋼之分析，即僅含炭，錳，磷，矽，硫之鋼也。

有時另述其他分析方法，則必係特種原因而為本法所不能應用者。

試料之預備——行鋼之分析法，取試料時宜注意下列各點：

(1) 試料必須為無鱗片物，油膩，污垢或其他外物之鑽屑或碎片，應用割切之機具時，不可塗水，油或其他滑潤物。如用鑽取之試料，則鑽之直徑應在 0.5 吋以上，0.75 吋以下。

(2) 試料必須勻細：在分析以前，須充分混和之。

(3) 如試件之因表面淬硬或減炭化而改變者，則勿以表面之鑽屑包括於分析試料之內。

(4) 經熱處理後之試件，在取試料以前，應再加熱而後緩冷之。

(5) 圓或扁平之試件，厚在 1 吋或 1 吋以下者，則取試料時，宜鑽過金屬體之全部厚面；或則如在銑牀上取試料時，須將全部斷面截下。

(6) 如試料之斷面大於 1 吋時，則於外邊及中心之中間，與其軸平行而鑽取之。如事屬困難，則由試件之一面鑽取之，迄所得之鑽屑足以代表上述部分之試料時方收集之。

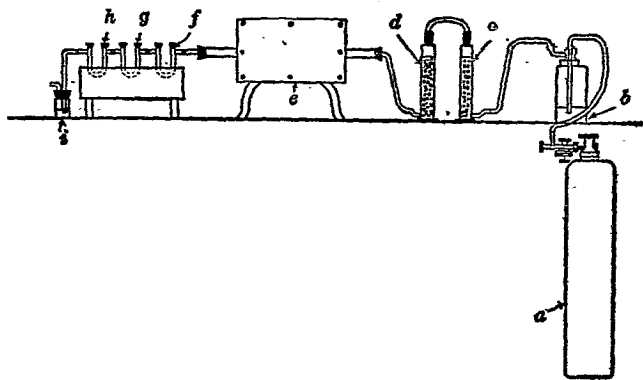
(7) 當收納鐵屑時，宜檢視其中有無油膩及其他外物存在。

如有油膩，須用醚除去之，而後充分乾燥；如有外物存在，則以磁鉄吸出而另行分析之。

**炭之總量**——以電爐直接燃燒法測定炭之總量。燃燒儀器裝置之大概情形如下(見圖七)：

(a) 氧氣箱。

(b) 盛  $H_2SO_4$  之安全瓶，



圖七——鋼中炭之測定裝置

(c)  $CaCl_2$  塔。

(d) 蘇打石灰塔。

(e) 霍斯金斯(Hoskins)多管電爐。

(f) 盛鋅粒之 U 形管。

(g)  $CaCl_2$  U 形管。

(h) 吸收  $\text{CO}_2$  之蘇打石灰管。

(i)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液瓶(此為出氣口,又為氣體速度之指示瓶)。

燃燒儀器之裝置,宜時時試驗勿使漏氣(見Blair:“Chemical Analysis of Iron”,138頁,圖63)。開始工作時,於權稱  $\text{CO}_2$  之吸收管以前,先將其與燃燒儀器連接,通氧氣10分鐘後而權其量,再通氧氣30分鐘後而權稱之;如是繼續通氧氣迄吸收管之重量不變而止。

試料之取量稍有不同。含0.30—1.50%炭質之鋼,取0.25以下毫米厚之鑽屑2克;如C之百分量稍低者,則取在20—及60—孔之間之鑽屑3—5克。移入人造鋼玉砂船或黏土船中,上覆燒灼後之礬土或人造鋼玉砂一層以保護之。船中鑽屑之放置,宜使堅實勿疏鬆。如僅將旋捲之鑽屑散鋪於船身而非為深厚堅實之體積,則鑽屑層稍薄之處,輒含有未燃燒之金屬。鑽屑互相密接,則通氧氣燃燒時,可交互熱至白熱也。

乃將船引入燃燒管內之中部。溫度為 $1000^\circ\text{C}$ 。通氧氣之速度,每10秒鐘為25氣泡,或每10分鐘為250c.c.。當鋼開始燃燒時,即有一急速之氣流發生,轉瞬即息;待氧化完全後,則氧氣通過之速度又復如前矣。氧化共30分鐘,後將所有之 $\text{CO}_2$ ,完全由燃燒管中驅出而入吸收裝置中。

權稱  $\text{CO}_2$  吸收管之重量。由  $\text{CO}_2$  之重量計算試料中C之百分量。

計算法—— $\text{CO}_2 \times 0.2727 = \text{C}$

注意——(1)如鑽屑笨重不能過 20 孔篩，則以溶液法分析之。溶解鋼 2—5 克，每 1 克量用氯化銅鉀溶液 75c.c.，仿第 186 頁所述銹鐵及鑄鐵中炭之總量測定法而分析之；但此法應用於合金鋼時則不足恃，祇於其鑽屑不能完全直接燃燒之單純鋼可應用之。

(2)  $\text{CaCl}_2$  U 形管(g)在重裝後，須以  $\text{CO}_2$  氣使其內容物飽和，因新鮮之  $\text{CaCl}_2$  乾燥劑能吸收  $\text{CO}_2$  致開始試驗時結果降低之故。

(3) 蘇打石灰須為鈉及鈣氫氧化物之混合物，鋼中炭質測定用最滿意之蘇打石灰為 12 孔及含水 15% 者。

(4) 蘇打石灰吸收管內所裝之蘇打石灰僅占四分之三，其餘為  $\text{CaCl}_2$  以吸收由蘇打石灰吸收  $\text{CO}_2$  後所生成之水分。

(5) 蘇打石灰能吸收約 0.6—0.7 克之  $\text{CO}_2$ ，過此量則必須更新之。如  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液中有  $\text{BaCO}_3$  沉澱，此表示吸收管內已經  $\text{CO}_2$  飽和矣。

(6) 燃燒爐前後裝置中所用之  $\text{CaCl}_2$  及蘇打石灰，品質應相同。

**石墨炭**——權試料 10 克入 200c.c. 玻杯中，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 150c.c. 置蒸汽鍋上加熱迄鋼完全溶解而止。在有活動底之古區坩鍋中用石棉過濾，以水洗滌，繼以稀  $\text{HCl}$  (1:1)，水， $\text{NH}_4\text{OH}$  (1%) 水， $\text{HCl}$  (1:1)，水依次序洗滌，最後再水洗之，在  $100^\circ\text{C}$  烘乾 1 小時；將石棉及其炭質移入燃燒船中而如『炭之總量』所述測定其炭質。

注意——鋼中之炭不常為石墨狀，但有時炭質可成石墨而分出，尤於經緩慢冷卻而含炭量甚高之鋼為然。

**化合炭**——炭之總量與石墨炭之差即為化合炭。



**錳(鉍酸鹽法)**——用亞砷酸鈉(第一法,見下)滴定之方法,普通已足準確;但如其分析方法有商榷之餘地或需絕對準確時,則宜用硫酸亞鐵鉍及  $\text{KMnO}_4$  滴定之(第二法)。滴定以前之手續,則兩法均同,如下: 權稱試料適 1 克之量置入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中使溶解於稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 50c.c. 內; 冷卻後, 加鉍酸鈉 0.5 克; 沸騰以去紅色, 加  $\text{FeSO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  飽和溶液數滴以溶解沉澱  $\text{MnO}_2$ ; 然後加熱迄氧化氮之濃烟完全透出而止; 冷卻至  $15^\circ\text{C}$ , 加鉍酸鈉 1 克, 極力搖動燒瓶數分鐘, 加 3%  $\text{HNO}_3^*$  50c.c., 乃將溶液經多孔性人造鋼玉砂杯, 濾入吸氣瓶中, 在杯中之溶液不可過滿, 免與橡皮之連接物接觸。以稀硝酸 50—100c.c. 洗滌, 最後以水洗之。依下列任何一法滴定濾液:

**第一法**——用標準亞砷酸鈉溶液滴定燒瓶內之濾液, 迄加溶液 2 滴時不再發生顏色之變化而止。亞砷酸鈉溶液滴入燒瓶中之濾液時, 即發生清澈之斑點, 迄達終點乃已。

**亞砷酸鈉溶液**——每製溶液 1 升, 須取無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2.5 克溶於蒸溜水中, 加  $\text{As}_2\text{O}_3$  1 克於其熱溶液中。沸騰使  $\text{As}_2\text{O}_3$  完全溶解。冷卻後沖淡至 1 升。

**校準測定法**——取 0.05N  $\text{KMnO}_4$  溶液適 20c.c. 入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中, 沖淡至 150c.c., 加無色之濃  $\text{HNO}_3$  15c.c., 以亞砷

3%  $\text{HNO}_3$  宜以濃  $\text{HNO}_3$  60c.c. 加於 1940 c.c. 水中而製得之; 然後加鉍酸鈉 4 或 5 克, 搖動之, 放置過夜以備應用。如是則毀滅氮之低氧化物; 蓋後者能使結果減低也。

酸鈉溶液如上滴定之。共取試料三份行滴定試驗，務求結果美滿而取其平均值。計算亞砷酸鈉溶液之 Mn 係數。

$$\text{計算法——Mn 係數} = \frac{0.0110}{\text{亞砷酸鈉溶液 c.c. 數}}$$

第二法——於燒瓶濾液內加標準硫酸亞鐵銨溶液過量，然後以 0.05N  $\text{KMnO}_4$  溶液將其過多之量回復滴定之，至呈永久之微紅色為度。

計算法——仿試料之測定法作空白試驗俾得  $\text{KMnO}_4$  溶液之硫酸亞鐵銨溶液當量。行回復滴定时需用  $\text{KMnO}_4$  溶液若干 c.c.，由所加硫酸亞鐵銨之  $\text{KMnO}_4$  當量中減去，其差即為試料中 Mn 所需之  $\text{KMnO}_4$  溶液之 c.c. 數；以 Mn 係數乘之即得試料中 Mn 之重量。

標準溶液——(a) 0.05N  $\text{KMnO}_4$ ：溶純  $\text{KMnO}_4$  1.58 克於水中，沖淡至 1 呎。

(b) 硫液亞鐵銨：溶  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20 克於水，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50c.c.，沖淡至 1 呎。

校準測定法——用美國標準局所規定之標準萘酸鈉測定之，其法如下：溶萘酸鈉 0.15 克於 125c.c. 熱水中 (80—90°C)，置 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶內，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 10c.c.，立刻以 0.05N  $\text{KMnO}_4$  滴定，竭力繼續攪拌溶液。加  $\text{KMnO}_4$  溶液之速度，每分鐘至多為 10—15c.c.，不宜再多，而最後之 0.5—1c.c. 須逐滴加入；注意必須於第一滴完全去色以後，方可加第二滴。當達終點時，溶液之溫度不宜在 60° 以下。

$$\text{計算法——Mn 係數} = \frac{0.0246}{\text{KMnO}_4 \text{ 溶液 c.c. 數}}$$

如  $\text{KMnO}_4$  之 Fe 係數已依上法用  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  測定者，則以 0.1967 乘之即得 Mn 係數。

磷——在 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中溶試料 2 克於稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 60c.c.，加  $\text{KMnO}_4$  飽和溶液 5c.c. 於其無紅烟發生之沸騰溶液中，繼續沸騰迄紅色不見而止；如無棕色之氧化錳沉澱存在，則再稍加  $\text{KMnO}_4$ ；如有棕色之永久沉澱發生，則將燒瓶冷卻而加酒石酸結晶一粒，煮沸使之清澈，乃由電熱板移去，待 2—3 分鐘以後，加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  15c.c.。如有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  存在，則加  $\text{HNO}_3$  少許溶解之。熱至  $80^\circ\text{C}$ ：加鉍酸鹽溶液 60c.c.，搖動 5 分鐘，放置半小時或至沉澱集積為度，速以 11 厘米之濾紙濾過，以 2%  $\text{HNO}_3$  洗滌黃色沉澱五次，然後以 1%  $\text{KNO}_3$  溶液（不可用  $\text{NaNO}_3$ ）洗滌迄無酸質而止（約洗 15 次）。

將濾紙及沉澱物置於漂淨之原來所用燒瓶中，加冷水約 50c.c 由滴管加入某一定準確過量之  $\text{NaOH}$  溶液，每次 5c.c.，至黃色沉澱溶解而止；瓶口配塞而極力振盪之使濾紙裂碎，以醫藥用小滴管加 1% 苯酚指示劑溶液 3 滴，乃以標準  $\text{HNO}_3$  滴定至紅色消失而止。

計算法——仿試料之測定法行空白試驗，以  $\text{HNO}_3$  溶液表示  $\text{NaOH}$  溶液之數值。所加  $\text{NaOH}$  溶液若干，於其  $\text{HNO}_3$  溶液之當量中減去滴定時所用去  $\text{HNO}_3$  溶液之數量，其差即為相當於試料中 P 之  $\text{HNO}_3$  之 c.c. 數；以 P 表示之  $\text{HNO}_3$  值乘之即得試料中 P

之重量。計算 P 之百分量。

溶液——鉬酸鹽溶液:

(1)  $\text{MoO}_3$  (85%) 151 克

水 600c.c.

濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  150c.c.

(2) 水 1000c.c.

濃  $\text{HNO}_3$  675c.c.

溶液(1) 800c.c.

配製溶液(1)時，將  $\text{MoO}_3$  完全注入於水中，搖動之使成懸膠體，在未澱積以前，速注入  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，搖動使粉末溶解。配製溶液(2)時，則先將酸與水混和，充分冷卻，然後用一漏斗速以溶液(1) 800c.c. 注入其中；搖動之，加磷酸鈉或磷酸銨結晶數粒而搖動之，放置過夜以備應用。用時祇取其上面澄清之液體。

標準硝酸：以濃  $\text{HNO}_3$  10c.c. 沖淡至 1 呎 (須用無色之  $\text{HNO}_3$ )。

標準氫氧化鈉：取  $\text{NaOH}$  8 克溶於 400c.c. 水中，加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液足量以沉澱碳酸鹽，立刻過濾，加滿至 1 呎。

1%  $\text{KNO}_3$  溶液(洗滌用)：每呎中 10 克。

2% 硝酸(洗滌用)：每呎內含濃  $\text{HNO}_3$  20c.c.，

校準測定法——首先測定標準  $\text{HNO}_3$  之濃度而以  $\text{NaOH}$  表示之。次如上法滴定純黃色磷鉬酸銨 0.5 克而測定標準  $\text{HNO}_3$  之濃度，此濃度以磷表示之。磷鉬酸銨宜在  $100^\circ\text{C}$  烘乾 1 小時後方

可應用。

$$\text{計算法——P 係數} = \frac{0.00825}{\text{HNO}_3 \text{ c.c. 數}}$$

標準磷鉬酸鉍溶液之製法如下：加  $\text{HNO}_3$  於  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  之稀溶液中使呈酸性，加  $\text{MoO}_3$  溶液過量，過濾，以熱水充分洗滌沉澱，然後在  $150^\circ\text{C}$  烘乾。貯於具有玻璃塞之小罇中。用焦性磷酸鹽法\*測定磷量。純磷鉬酸鉍含磷 1.65%。

注意——見下述之其他方法。

磷(其他方法)——其原理不將黃色沉澱滴定而以 9—厘米之濾紙過濾，此濾紙乃經乾燥而置於有玻璃塞之稱瓶中權稱者。以 2%  $\text{HNO}_3$  洗滌至少 5 次去 Fe 鹽，用吸水物吸去濾紙及沉澱上過多之水分，然後置爐中在  $100^\circ\text{C}$  烘乾 1 小時；置稱瓶中權其重量。如用鋼 2 克，則沉澱之重量毫克數  $\times 0.00825 \times 100 =$  磷之百分量。

注意——(1)當以  $\text{HNO}_3$  中和氨溶液時，則加  $\text{HNO}_3$  須至溶液呈黃色而止，否則或有小量之鐵質分出而使結果過高。

(2)洗滌黃色沉澱之溶液，其濃度必須依照所規定者。務使洗滌至無酸而止。此事甚為重要。

(3)當取試料數份試驗時，則具有黃色沉澱及濾紙之玻璃瓶必須塞緊；且於留餘之試驗手續未安排妥當以前，不應立即加鹼。

(4)當用上述之其他方法試驗時，須謹慎所用之濾紙為經乾燥而置於稱瓶中權稱者。最後權稱濾紙及沉澱之重量時，其方式宜適與稱濾紙時之方式相同。

\* 權某量黃色沉澱溶於  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，加氧化鎂混合劑過量使沉澱，過濾，灼熱而權稱  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量(見第十二章)。

**矽**——稱鋼 4 克置瓷碗或蒸發皿中，加矽混合物（見下）60c.c. 至氣泡消失後，用水漂洗皿之內壁而蓋以錶玻璃。置電熱板上緩緩沸騰至於乾涸，再烤之使  $\text{SiO}_2$  去水；然後冷卻，以稀  $\text{HCl}$  (1:3) 75c.c. 提取，加熱沸騰之，迄溶液清澈乃已。當熱時以 11—厘米濾紙過濾，輪流以熱稀  $\text{HCl}$ (1:1) 及熱水洗滌至無  $\text{Fe}$  而止；然後再以水洗滌去其酸質。乃置鉛坩堝中灼熱而權稱  $\text{SiO}_2$  之重量。計為  $\text{Si}$  之重量。（如沉澱為紅色，則加  $\text{HF}$  揮發之，蒸至乾涸，灼熱而再權稱之。損失者即為  $\text{SiO}_2$  之重量）。

計算法—— $\text{SiO}_2 \times 0.4672 = \text{Si}$

**矽混合物**——注濃  $\text{HNO}_3$  500c.c. 入 1500c.c. 水中，再注入濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150c.c.。

謹慎——混合溶液時須依上述次序，加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  時宜緩；待冷卻後搖動之。

**硫**——普通硫之測定方法有二，重量法即將硫氧化為硫酸根，使其沉澱而權稱  $\text{BaSO}_4$  之重量；放氣法即將硫變成  $\text{H}_2\text{S}$  而放出，吸收  $\text{H}_2\text{S}$  氣而後滴定之。在著者實驗室中，所有鋼之分析均用重量分析法。有時某種性質特殊之鋼須與組成相似之標準鋼同用放氣法分析之。

重量法——取試料 5 克置於 250c.c. 有蓋之玻杯內，加王水（濃  $\text{HNO}_3$  1 份：濃  $\text{HCl}$  3 份）75c.c. 使溶解，每次祇加少許，待劇烈之作用息止後方可繼續再加。溶解後，加無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約 0.5 克，置電熱板上蒸發至乾涸；再烘焙半小時，加濃  $\text{HCl}$  30c.c. 再蒸發烘焙之。再加濃  $\text{HCl}$  30c.c. 而蒸發至成糖漿狀；然後加濃  $\text{HCl}$  5c.c.，

水 10c.c. 及 20— 及 30— 孔無硫之鋅粉約 5 克，置蒸汽鍋上加熱使鐵鹽完全還原為亞鐵鹽；必要時酸宜多加。溶液變為無色時，則知鐵已完全被還原矣。濾去  $\text{SiO}_2$  及未溶解之鋅，以水洗滌之；將濾液沖淡至 100c.c. 而熱至沸騰；當沸騰時，緩緩加入 10%  $\text{BaCl}_2$  熱溶液 10c.c. 每次加 1 滴；放置之，過夜最佳，使沉澱集積。（如事甚急促，則沸騰 30 分鐘，待沉澱積集而立刻過濾）。以 2%  $\text{HCl}$  冷溶液洗滌  $\text{BaSO}_4$  沉澱一二次，然後以熱水洗滌至無氯化物為度。乃置於權稱後之鉛坩堝中灼熱之；冷卻後，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$  1 滴及  $\text{HF}$  1c.c.，置電熱板之邊沿處蒸發至乾涸，最後灼熱之，在乾燥器中冷卻而稱  $\text{BaSO}_4$  之重量。取相同之試劑作空白試驗，將所得之  $\text{BaSO}_4$  量由上減去之。計為硫磺之重量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.1373 = \text{S}$

注意——此法主為美國標準局之方法，經著者憑化驗室經驗所得略加修改。

放氣法——稱鋼 5 克，置於 500c.c. 佛羅稜薩 (Florence) 燒瓶中，瓶口貫一雙孔塞，一孔插雙玻璃安全管，管之下端浸於液體內；另一孔插氣體之出口管，與通入高玻璃底部之玻璃管相連接。置  $\text{CdCl}_2$  溶液 30c.c. 於玻璃杯中，再以水貫入至其容量之三分之二；以稀  $\text{HCl}(1:1)$  100c.c. 加於燒瓶內，乃以阿共(Argand) 燈緩緩加熱，至鋼試料完全溶解後，則沸騰之，使燒瓶內最後微量之  $\text{H}_2\text{S}$  氣被水蒸氣所逐出。移去燒瓶，加澱粉指示劑\* 2c.c. 及濃  $\text{HCl}$  30c.c. 於玻璃杯中，立刻以標準碘溶液滴定至現藍色而止。由碘溶液之係數計

\* 見第 14 頁。

算 S 之百分量。

溶液——氯化鎘溶液——溶  $\text{CdCl}_2$  30 克於 300c.c. 水中，以此加入於 800c.c. 水及 1200c.c.  $\text{NH}_4\text{OH}$  中。

碘溶液——溶碘 4 克及 KI 8 克於少許之水中，加滿至 1 升。

校準測定法——準確移取 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液 10c.c. 將碘溶液測定。計算碘溶液之係數，由其係數而得試料 5 克中 S 之百分量。

計算法——0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1c.c. = S 0.001603 克

$$\begin{aligned} \text{則 S 係數} &= \frac{1}{\text{碘溶液 c.c. 數}} \times 10 \times \frac{0.001603}{5} \\ &= \frac{0.003206}{\text{碘溶液 c.c. 數}} \end{aligned}$$

注意——(1) 試驗時須謹慎勿使試料積屑附於濕燒瓶之頸部。

(2)  $\text{H}_2\text{S}$  氣完全驅出後，則通至玻璃底部之玻璃管因水蒸氣之凝結溫度頗高，故不宜再行加熱。

(3) 如積屑粗大而溶解甚緩時，則有多量之酸鹽  $\text{H}_2\text{S}$  而過， $\text{NH}_3$  與  $\text{CdCl}_2$  即為其所中和。在此情形時，務宜謹慎使溶液中  $\text{NH}_3$  之濃度保持不變。但此種試料以下述純鐵與鑄鐵部份中之厄力奧特 (Elliott) 法分析之為佳。

參考——Blair) "The Chemical Analysis of Iron" Lord and Demorest: "Metallurgical Analysis"

## 合金鋼之定性分析法



概述——所述定性方法，包括檢驗合金鋼中之鉻，鎳，銅，鉍，鈦，鎢，鉬及鈳。

初步試驗——溶試料 1 克於稀 HCl (1:1) 50c.c. 中。加 HCl 時，如立刻現藍色，則示有鈷存在。作用完全以後，如有鉻，鎳，銅，鈷，及鈦，則均在溶液中，而鎢，鉬及鈳成黑色之不溶性物，此黑色之殘渣澱積以後，其溶液如呈綠色，則示有鎳或鉻存在。有黑色之殘渣時，則加  $\text{NaClO}_3$  0.5 克，將溶液沸騰 5 分鐘，如黑色變呈檸檬色，則示有鎢存在；如殘渣完全溶解，則示有鉬及鈳而無鎢。

如殘渣不溶解，則將  $\text{WO}_3$  濾去以後，以稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 20c.c. 處理其溶液；蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟發出。加水 50c.c. 於蒸發後之殘渣中，緩緩加熱至溶解為度，即以此溶液試驗，俾證銅，鉬，鈦，及鈳之有無。

證實試驗——鉬\*——將上得之溶液沖淡至 200c.c.，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使大部分中和，然後通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和；沸騰使鉬及銅之硫化物凝聚。濾去沉澱，洗滌後，以低溫度灼熱之；乃以 10%  $\text{NaOH}$  溶液處理坩堝中鉬及銅之氧化物， $\text{MoO}_3$  遂溶解而  $\text{CuO}$  則否；過濾後；依下述步驟試驗濾液中之鉬：

(1) 加稀 HCl (1:1) 於濾液中使稍稍呈酸性反應，加 5%  $\text{SnCl}_2$  溶液 1c.c.，次加  $\text{KCNS}$  結晶數粒，如有 Mo 存在，即呈不褪之紅色。

(2) 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 於濾液中使呈酸性反應；通入  $\text{H}_2\text{S}$  使飽

\* 見下定量分析法部分。

和，如發生暗棕色之沉澱即示有鉬之存在。過濾，灼熱而以稀硫酸(1:1)及鋅處理之。如有鉬存在，則溶液之顏色，初為藍色，然後由藍而綠，最後變為棕色。

**銅**——將 NaOH 溶液處理後之黑色不溶解性殘渣溶於硝酸中，以水沖淡，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量，如現藍色，則證明有銅存在。

**鈮及鈦\***——將由鉬及銅之硫化物濾去後之濾液蒸濃至約 100c.c. 加  $\text{KMnO}_4$  溶液微過量。次將溶液沸騰數分鐘，冷卻至室內溫度，加新製之  $\text{H}_2\text{O}_2$  10c.c.，沖淡至 100c.c. 等分為兩部分。如僅有鈦存在，其溶液呈黃色；如僅有鈮存在，則呈深棕色；如兩者俱存在，則因鈮故，呈顯明之棕色。當有鈮存在而欲檢驗鈦，其法可加 HF 1 滴於一部分之溶液中，則因鈦而發生之黃色即被毀滅；然後以此溶液與另一部分溶液比較之，如顏色有變，即示有鈦存在。

**錳**——由前述之初步試驗，即可示錳之存在與否。

**鉻**——當有錳存在而檢驗鉻，鎳及鈷時，其法另權試料一克入 250c.c. 玻杯中，加稀 HCl(1:1) 100c.c. 而沸騰使反應完畢。所得溶液之容量應約為 50c.c.。加同容量內含  $\text{NaClO}_3$  0.5 克之水，沸騰 5 分鐘，則錳變為黃色之  $\text{WO}_3$ ，濾過而棄之。

大量之鐵與此類鮮明之試驗有妨礙。故能用離分法由濾液中除去過量之鐵質最佳，其法如下：

加稀  $\text{HNO}_3$ (1:1) 3c.c.，速急蒸發至約 40c.c.，冷卻至室內溫度，以至少量之稀 HCl(1:1) 將其移入分液漏斗中。所得溶液之容

\* 見下定量分析法部分。

量不宜超過 50c.c., 加醚 30c.c. 而搖動之; 則下層液體僅含小量之鐵及鉍, 然含所有其他之元素。將此下層液流入玻璃杯內; 置蒸汽鍋上緩緩加熱以去微量之醚; 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$  20c.c., 蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟放出為止; 冷卻, 加水 50c.c., 待乾鹽溶解後, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  使存在之銅及鉍成硫化物而沉澱。過濾, 沸騰濾液以逐去  $\text{H}_2\text{S}$  氣。

將所得之濾液分為二部分。於其一部分中加  $\frac{1}{2}$  其容量之濃  $\text{HNO}_3$ , 繼加  $\text{KMnO}_4$  濃溶液過量, 沸騰 10 分鐘; 待澱積以後, 如其溶液呈黃色, 則示有鉻存在。沸騰宜猛烈, 使過多之  $\text{KMnO}_4$  分解而成  $\text{MnO}_2$  之沉澱。

移 20c.c. 入貫有新製之  $\text{H}_2\text{O}_2$  5c.c. 之試管中, 如黃色之鉻酸鹽即變藍色, 即證明有鉻存在; 再以醚振盪之, 則後者能將鉻之化合物提出而其本身呈藍色。

鎳——於上述另一部分溶液中加枸橼酸 5 克處理之, 加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈強鹼性, 再通  $\text{H}_2\text{S}$  飽和, 則鈷, 鎳, 鐵, 及錳即成硫化物而沉澱。過濾, 慎置於鉛坩堝中灼熱之; 將灼後之物質移入玻璃杯內, 使溶解於稀  $\text{HCl}(1:1)$  中而其溶液仍含少量之氨; 加過硫酸銨約 0.5 克, 沸騰, 濾去鐵及錳之氧化物。

將內含鎳及鈷之濾液分為二部分。於其一部分內加二甲基乙二醛 1% 酒精溶液 5c.c., 鮮紅色之沉澱即證明有鎳存在。

注意——欲試驗鋼內有無鎳存在之迅便方法如下: 以二甲基乙二醛 1% 酒精溶液 1 容量與 4 容量之 50%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混和。取此混合液體小量處理鋼之光潔表面; 然後再加 2 或 3 滴之 60%  $\text{KOH}$  溶液。如有鎳存在, 則現鮮紅之顏色。

**鉍**——於加過硫酸銨之另一部分溶液中，加稀 HCl(1:1)使略呈酸性反應，熱至沸騰，加新製之亞硝基乙駢苯醇(Nitroso-beta-naphthol)溶液，此溶液之製法，即溶 0.5 克量於 75% 熱醋酸 10c.c. 中是也。將玻璃杯中之溶液沸騰數分鐘，如有鉍存在，則成紅色之化合物而與過多之有機試劑一同沉澱；當熱時過濾。置沉澱於瓷坩堝中而灼熱之，使鉍完全成爲氧化物。以稀 HCl (1:1) 處理留餘物，則如有鉍存在，即得藍色之溶液。欲再證明之，可加氨水使成氨性溶液，即呈紅色。

參考——Methods of the Chemists of the United Steel Corporation for Sampling and Analysis of Alloy Steels. 此書由鋼鐵業化學師委員會主席坎柏(J.M. Camp)於 1921 年出版。

## 合金鋼之定量分析法

**概述**——除 C, Mn, P, Si, 及 S 以外，另含 Cu, Ni, Cr, V, W Mo 及 Ti 等金屬一種或數種之合金炭鋼，均可以此法分析之。

**取試料法**——取合金鋼之試料時，所宜注意之各點，與第 154 頁炭鋼中所述者相同。

**炭之總量**——與第 154 頁炭鋼下所述之手續相同，刪去注意(1)。

**鉍**——普通合金鋼所應用之鉍酸鹽法——溶試料 1 克於稀 HCl(1:1)60c.c. 中，待完全溶解後，逐滴加入 HNO<sub>3</sub> 使 Fe 氧化，加等容量之水沸騰 10 分鐘；過濾；以稀 HCl(1:7)洗滌所得之 WO<sub>3</sub>。

加  $\text{HNO}_3$  入濾液中，蒸發幾近乾涸以去  $\text{HCl}$ ；最後微量之  $\text{HCl}$ ，則加  $\text{AgNO}_3$  以除去之。然後加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 75c.c. 冷卻後，仿炭鋼中所述鉍酸鹽定錳法(第 158 頁)，以標準亞砷酸鈉溶液滴定之。

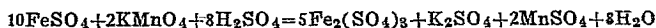
高鉻鋼 (High-Chromé Steel) 所用之方法——如含鉻量在 2% 以上，則依下法進行：溶鋼 1 克於稀  $\text{HCl}$  (1:1) 60c.c. 中，依上述之鉍酸鹽法行之，至最後微量之  $\text{HCl}$  被  $\text{HNO}_3$  因蒸發作用而排去為止。乃加無色濃  $\text{HNO}_3$  100c.c.，置電熱板上加熱至沸騰；然後投入  $\text{NaClO}_3$  或  $\text{KClO}_3$  粉末，每次少許，待前次加入時所發生之氣泡息滅後，方可繼續再加；共加 2—2.5 克為度。 $\text{MnO}_2$  即成棕色之粉末而沉澱，再加氯酸物 0.5 克而緩緩沸騰 10 分鐘；如時至 3 或 4 分鐘已見有  $\text{SiO}_2$  存在，則加  $\text{HF}$  數滴，再加氯酸物 1 克及濃  $\text{HNO}_3$  25c.c. 而再沸騰 10 分鐘。將玻璃杯由電熱板移去，置於冷水中冷卻之，至  $\text{MnO}_2$  沉澱積集時，即用有活動底及石棉層之古區坩堝濾過。不需沖淡也；最後移  $\text{MnO}_2$  沉澱於濾器上，以無色\* 之濃  $\text{HNO}_3$  洗滌玻璃杯及坩堝中之石棉三次或四次，或至濾液呈無色而止。此洗滌手續，所需酸液至多為 15—20c.c.；每次用酸少許使完全濾過後，再加第二次之酸液；最後以冷水少許洗之。

以冷水洗滌  $\text{MnO}_2$  至無酸質以後(每次用水洗滌時，宜待完全濾過後，方加第二次洗滌之水。用水至多 20c.c.)，將石棉及沉澱洗回而入原來有  $\text{MnO}_2$  附着之玻璃杯中，由滴管加入標準硫酸亞鐵

\* 如  $\text{HNO}_3$  中有氮之低氧化物(由闊置過久及光之作用而生)而發生顏色，可通入強烈之空氣流使為無色。

鉍溶液(見注意),每次5c.c.,迄於攪拌而溫熱後,  $\text{MnO}_2$  完全溶解而止;以玻棒搗碎石棉及沉澱之塊狀物,加水少許,然後以標準  $\text{KMnO}_4$  溶液(見注意)滴定至現紅色能持久2或3分鐘為度。記錄滴管上之讀數。將所用去  $\text{KMnO}_4$  之量由硫酸亞鐵鉍溶液之相當量中減去,其差即為與沉澱中之 Mn 相當之  $\text{KMnO}_4$  標準溶液量;以  $\text{KMnO}_4$  溶液之 Mn 係數乘之,計為百分量。

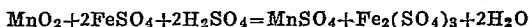
注意——滴定時所用之硫酸亞鐵鉍及  $\text{KMnO}_4$  溶液即炭鋼中定錳之方法中(見第159頁)所用之藥品溶液。但用鉍鹽方法分析時,則 Mn 係數不同。鉍鹽方法中所有之化學反應如下:



上列反應中 1 Mn 與 5 Fe 相當,則 Mn 係數可由  $\text{KMnO}_4$  之 Fe 係數依下式計算之:

$$\begin{aligned}\text{Mn 係數} &= \text{Fe 係數} \times \frac{54.93}{279.20} \\ &= \text{Fe 係數} \times 0.1967.\end{aligned}$$

如依上法將  $\text{MnO}_2$  滴定時,其反應如下:



在此反應內, 1 Mn 與 2 Fe 相當,則 Mn 係數可由  $\text{KMnO}_4$  之 Fe 係數,依下式計算之:

$$\begin{aligned}\text{Mn 係數} &= \text{Fe 係數} \times \frac{54.93}{111.68} \\ &= \text{Fe 係數} \times 0.4919\end{aligned}$$

磷——取鋼 2—5 克置蓋皿內,加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 溶解之;蒸發乾涸,以暗紅熱之溫度燒灼;冷卻後,加稀  $\text{HCl}$  (1:1) 溶解,過濾;

加  $\text{HNO}_3$  而蒸發幾近乾涸者數次使變成硝酸鹽。仿炭鋼中磷之測定法(第 160 頁)而行之。

**矽**——不含錳之合金鋼，則依第 163 頁所述炭鋼中之方法以測定矽之重量。

注意——(1)矽質殘渣，普通均含有鈦及鋁，故應加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{HF}$  而蒸發之。

(2)如有錳存在，則將  $\text{WO}_3$  及  $\text{SiO}_2$  混合權稱，俟後述錳之分析法再分開之可也。

**硫**——分析合金鋼中硫之測定方法有二，與普通炭鋼相同。放氣法較為簡捷，對於普通之合金鋼適用。重量法則較為可恃，除例行化驗已知其組成者外，均可用之。

**重量法**——仿第 163 頁所述之重量法而行之。如有錳存在，則成  $\text{WO}_3$  而分出，與  $\text{SiO}_2$  及鋅同時濾過。

**放氣法**——稱取鑽屑 5 克置於放氣瓶中，仿第 164 頁所述之硫之測定放氣法而行之。儀器之裝置如前，惟於放氣瓶及內盛  $\text{CdCl}_2$  氨溶液之玻杯之間，接一長 10 吋之試管，管口貫一雙孔橡皮塞；於其一孔中，插入由放氣瓶來之玻管幾近試管之底；於另一孔中，插一彎成二直角之玻管，此管之一臂，射出至橡皮塞以下，另一臂則引入盛  $\text{CdCl}_2$  溶液之玻杯中。每次測定時，試管中盛水 20c.c.

進行之手續，與第 164 頁所述者相同；惟用濃  $\text{HCl}$  以代稀  $\text{HCl}(1;2)$ 。注意勿使不需用之過多  $\text{HCl}$  蒸溜而出。玻杯中之溶液既經滴定後，乃以試管中之溶液加入其中而繼續滴定至呈藍色而止。

銅——取試料 5 克溶於濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12c.c. 及水 150c.c. 之混合物中。以熱水沖淡至 500c.c.，熱至沸騰；取硫代硫酸鈉 3 克溶於水 10c.c. 中而加入之，沸騰數分鐘使沉澱澄清；過濾，用熱水洗滌之。乾燥後，將沉澱（內除  $\text{CuS}$  外或含有石墨氧化矽等物）移入小玻璃杯中；先燃燒濾紙，得灰燼而加入於主部之沉澱物中，以王水消化沉澱物，後以熱水沖淡，過濾，洗滌；加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴而蒸發至有  $\text{SO}_3$  濃烟放出而止；冷卻後，使溶解於水中，加濃  $\text{HNO}_3$  15c.c. 沖淡至約 250c.c.，用電解法（見後）測定銅量。

注意——(1)如為不溶於酸或含鉛之銅，則依錐之測定法（砷鹽法）處理之，濾去  $\text{WO}_3$ ，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  12c.c. 於濾液中，蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟發出為度，以熱水沖淡至 500c.c. 依上述之手續行之，自『熱至沸騰；取硫代硫酸鈉 3 克溶於水 10c.c. 中而加入之，』為始。

(2)由電解法又可測定  $\text{CuO}$  之重量而計算之  $\text{Cu}$  重量。其法即以上述任何方法中所得之硫酸鹽溶液稀薄至約 50c.c.，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量，過濾，以氨水洗滌；通  $\text{H}_2\text{S}$  於其冷溶液中，過濾，以  $\text{H}_2\text{S}$  水洗滌之。置硫化物沉澱於小瓷皿中加王水溶解，蒸發近乾涸，以水稀釋，熱至沸騰；加  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$  稀溶液微過量，乃以無灰之小濾紙濾之；用熱水洗滌；乾燥後，移沉澱入鉛坩堝中；先燃燒濾紙，以其灰加入沉澱中。加  $\text{HNO}_3$  以潤濕沉澱而緩緩熱之，熱度漸次增高至紅熱而止；冷卻後，稱  $\text{CuO}$  之量，計算  $\text{Cu}$  之重量。

計算法—— $\text{CuO} \times 0.7989 = \text{Cu}$

鑲（氰化物法）——稱鋼之鑲屑試料 1 克置於 400c.c. 玻璃杯中，加稀  $\text{HCl}$  (1:1) 20c.c. 溶解。待化學反應完畢後，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:1)



10c.c.而沸之，至紅色之濃烟逐出後，加枸橼酸 100c.c. 而沖淡至 300c.c.，以移液管移取標準  $\text{AgNO}_3$  溶液 5c.c. 而加入之，又加足量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  以去白色之渾濁，然後加  $\text{KI}$  溶液 2c.c. 而以標準  $\text{KCN}$  溶液滴定至渾濁消失而止。如分析者稍有經驗，則檢視終點頗易；當  $\text{KCN}$  溶液 1 滴擊於液體之表面而發生較四週清澈之斑痕，則尚未及終點；當已達到終點時，溶液中之渾濁宜完全消失。

氰化鉀先與鎳作用，然後與碘化鉀起變化；如滴定時超過終點，則可加  $\text{AgNO}_3$  迄適現渾濁為度，滴定時最好旁置受滴定之溶液一杯，內不加  $\text{AgNO}_3$ ，俾可與既滴定後之一杯溶液比較其清澈度。然如所用之枸橼酸不潔，則溶液亦變濁，故宜在加  $\text{AgNO}_3$  以前濾過之。

溶液——標準硝酸銀：取  $\text{AgNO}_3$  2.885 克溶於水中，沖淡至 1 升。

碘化鉀：溶  $\text{KI}$  50 克於水 250c.c. 中。

枸橼酸：溶  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  380 克於濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  270c.c. 及水 1430c.c. 之混合液體中，然後加枸橼酸 240 克。

注意——如無  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，則依下法配製之：

(a) 注濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  166c.c. 於水 250c.c. 中。

(b) 注濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  712c.c. 於水 880c.c. 中。

將溶液(a)注入(b)中，混和時須謹慎，因有大量之熱發生也。後取枸橼酸 240 克溶解於其中。

標準氰化物：取純  $\text{KCN}$  8.85 克 (或 98%  $\text{KCN}$  9.03 克) 及

KOH 10 克溶於水中，沖淡至 2000c.c.。

標準測定法——普通以美國標準局之含鎳 3.5% 之標準鋼校準測定 KCN 溶液，其滴定手續同上。上述之溶液 1 c.c. 與 0.10% 鎳相當。另再作一滴定法，以求  $\text{AgNO}_3$  與 KCN 之關係，即於經校準滴定後之 KCN 溶液內加標準  $\text{AgNO}_3$  10c.c.，再以標準 KCN 溶液滴定至渾濁消失而止。將所需 KCN 量之半數，由每次測定時所需之量中減去。例如：設  $\text{AgNO}_3$  10c.c. 需 KCN 5.2c.c. 以消滅渾濁，而實際測定時所需之量為 5.6c.c.，則  $\text{KCN } 5.6 - 2.6^* = 3c.c.$  為試料實際所需以去渾濁之量，故

$$\frac{(3.0c.c. \times \text{Ni 係數})}{(\text{試料之重量})} \times 100 = \text{Ni 之百分量。}$$

設所用之標準鋼含 Ni 準為 3.5%，則

$$\text{Ni 係數} = \frac{0.0350}{(\text{所需 KCN c.c. 數}) - (\text{相當於 } \text{AgNO}_3 \text{ 5c.c. 之 KCN c.c. 數})}$$

注意——(1)如有 2% 或以上之鎳存在，則仍依上法分析之；但所加枸橼酸溶液為 200c.c.

(2)欲得顯明之終點，必須有硫酸鹽存在。 $\text{AgI}$  能溶於大過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，故須留意加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使溶液僅呈極微弱之鹼性作用為度，但必須為鹼性之溶液。

(3)滴定後之溶液置於開口之玻璃杯中片刻後，表面即結有薄膜一層，此與分析無關。

(4)所用之  $\text{AgNO}_3$  溶液，其濃度不宜較以上所規定者再高。如用強溶液，則以後所生成之  $\text{AgI}$ ，不為渾濁之溶液而為結厚之沉澱，雖與氯化物起化學作用。

\* 5.2c.c. 之半數。

(5)如試料中有 V, Cr, W, Mo 或 Mn 存在, 雖其量甚多, 與分析無礙。銅可以 KCN 滴定之, 但普通其含量甚低, 可忽略之。如不能斷定有無銅之存在, 則宜依下述之二巰乙二醛肟法測定 Ni 量。

**鎳(二甲基乙二醛肟法)**——取試料 1 克溶於稀 HCl(1:1)25c.c 中。待完全溶解後, 逐滴加入 HNO<sub>3</sub> 使 Fe 氧化, 加等容量之水而沸騰 10 分鐘; 濾入 600c.c. 玻杯中而以稀 HCl 洗滌。沸騰, 以枸橼酸 10 克溶於水 50c.c. 中而加入之; 沖淡至約 300c.c., 加 NH<sub>4</sub>OH 使微呈鹼性反應, 然後加醋酸微過量而熱至沸騰, 加二甲基乙二醛肟溶液約 20c.c., 或五倍於 Ni 之二甲基乙二醛肟量。加 NH<sub>4</sub>OH 迄有 NH<sub>3</sub> 之臭味而呈鹼性反應為止; 當熱時, 以權稱後之古區坩堝過濾, 洗滌後, 在 100—120°C 烘乾 45 分鐘。權稱鎳化乙二醛肟(Nickel glyoxime)之重量。計算 Ni 之量。

**計算法**——鎳化乙二醛肟  $\times 0.3033 = \text{Ni}$

**鉻**——取鋼 1 克溶於稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1:3) 20c.c. 中, 待完全溶解後, 以稀 HNO<sub>3</sub>(1:3) 逐滴加入使 Fe 氧化(大概 5c.c. 已足)。沸騰使去氧化氮之濃烟, 以熱水沖淡至 150 c.c.。當沸騰時, 由移液管加入 KMnO<sub>4</sub> 強溶液, 每次數滴, 加後而沸騰之, 迄有 MnO<sub>2</sub> 沉澱分出, 再經 20 分鐘之沸騰其沉澱不致消失而止。所加之 KMnO<sub>4</sub> 溶液, 宜避免不必要之過量, 因如有過多之 KMnO<sub>4</sub> 存在, 則由 KMnO<sub>4</sub> 成 MnO<sub>2</sub> 之還原作用發生困難而延長沸騰之時間也。於是離火, 使之澄清, 如 KMnO<sub>4</sub> 成 MnO<sub>2</sub> 之還原作用完全後, MnO<sub>2</sub> 積集甚速, 其上部為黃色之澄清液體; 如不完全, 則 MnO<sub>2</sub> 沉降甚緩而

其上部之液體呈紅色，此時必須再沸騰之。將既冷却之溶液過濾，濾入 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中最佳；加漿狀  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5c.c. 及某已知過量之硫酸亞鐵銨，以標準  $\text{KMnO}_4$  滴定過多之量。將所用去之  $\text{KMnO}_4$  量由本來加入之硫酸亞鐵銨量（以  $\text{KMnO}_4$  表示）中減去，以其差計為 Cr 之量。

在硫酸亞鐵銨溶液與  $\text{KMnO}_4$  溶液之關係既知以後， $\text{H}_3\text{PO}_4$  加於鐵鹽溶液中可去鐵液之顏色以得鮮明之終點易於察視也。

溶液——硫酸亞鐵銨：取  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50 克溶於水 1900c.c. 中，再加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100c.c.。

過錳酸鉀：取  $\text{KMnO}_4$  1.58 克溶於水中，沖淡至 1 升。

校準測定法——取純  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.7021 克溶於濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15c.c. 及水 150c.c. 之混合液中。以此溶液滴定  $\text{KMnO}_4$  溶液而得 Fe 係數，由此係數計算 Cr 係數（又可計算釩係數）。

計算法——因  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.7021 克與 Fe 0.1 克相當，故與  $\text{KMnO}_4$  溶液 1c.c. 相當之 Fe 係數

$$= \frac{0.2}{\text{用去之 } \text{KMnO}_4 \text{ 溶液 c.c. 數}}$$

因在此反應中，1 Cr 與 3 Fe 相當，故得

$$\begin{aligned} \text{Cr 係數} &= \text{Fe 係數} \times \frac{52.01}{167.52} \\ &= \text{Fe 係數} \times 0.3105. \end{aligned}$$

釩——定性試驗——取試料約 0.5 克溶於稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) 10c.c. 中，加熱至反應完畢而止。加濃  $\text{HNO}_3$  5c.c. 而沸之，迄無紅

烟發出而止。如見有鎢存在，則濾過。將溶液分半，注於兩 6 吋試管中；於一試管中，加水 5c.c.；於另一試管中，加 3%  $H_2O_2$  溶液 5c.c.。如有 V 存在，則加過氧化氫之試管內溶液之顏色必較另一試管為紅，雖 V 之量僅為萬分之若干，亦可察得之。如有 Ti 而無 V 存在，則為黃色；如現紅色，則示 V 之存在，同時亦可有 Ti。加 0.05N  $FeSO_4$ \* 溶液，每次加 1c.c.，加後須搖動之，迄紅色漸次消失而止。如 Ti 存在時，紅色即轉黃色。如無 Ti 存在，則紅色不轉黃色而漸隱褪。

定量分析法——稱鑽屑 5 克置於有蓋之玻璃杯中使溶於稀 HCl (1:1) 30c.c. 中；溶解後，加 HF 數滴而溫熱之，徐徐加入  $HNO_3$  1 或 2 c.c. 使 Fe 氧化。蒸發至約 10c.c.。冷卻後，注於 150c.c. 之短頸分液漏斗中。以 HCl (1:1) 洗滌玻璃杯，將所有之溶液移入漏斗中。為保持小容量起見，洗滌玻璃杯之酸液，陸續分數小部分加入，每次為 5—6c.c.。漏斗中溶液之容量不應超過 40c.c.。將漏斗及其內容冷卻之，慎加用 HCl 飽和之醚 45c.c.。貫塞，竭力搖動 5 分鐘，搖動時，置漏斗於自來水下冷卻之。乃將漏斗擱置於架上待醚層分出，兩層之間，分線宜清晰。然後謹慎移去玻塞，引出下層之水溶液至於玻璃活塞之下，慎使漏斗之莖內盡空。加於稀 HCl (1:1) 5—6c.c. 於漏斗內而再搖動之。然後使液體層分離如前，引去酸液而加入於第一次之提出液中。洗滌醚層所用之酸，宜竭力減少，因用酸較多，則能由醚中移出 Fe，而後於水溶液中須除去之 Fe 反

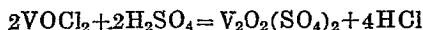
\* 可用硫酸亞鐵銨。

增加也。

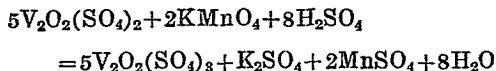
當行分析之全部手續時，醚及漏斗，均宜於手發生冷感；如任熱手使之發熱，則蒸氣壓力甚大，玻塞有彈出之虞。所得之水溶液中，溶有微量之醚，小量之  $\text{FeCl}_3$ （不應超過原來溶液中量之 2%），及 V, Ni, Co, Mn, Al, 及 Cu 之全部氧化物。加大過量之 HCl 於此溶液中而蒸乾數次，使鈦酸還原為二氧化鈦，其反應如下：



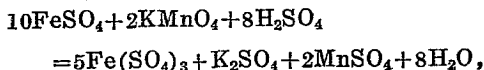
加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c., 蒸發至 HCl 完全逐出而見有  $\text{SO}_3$  之濃烟而止。如是則硫酸鈦由下列反應而成：



冷卻後，沖淡至 200—300c.c., 溫熱至  $60^\circ\text{C}$  而以標準  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定之。化學反應為：



與滴定亞鐵鹽之反應比較之：



得知 10V 與 10Fe 相當而

$$\text{V} = 0.9126\text{Fe}.$$

故以 Fe 表示之  $\text{KMnO}_4$  值，乘以 0.9126 即得以 V 表示之  $\text{KMnO}_4$  值。

注意——(1)少量之鐵與上述之反應無關，但如有鉻存在，其量為 2% 或以上，則

終點爲鉻鹽之顏色所遮蔽。硫酸亞鐵爲淡藍色，硫酸鉻爲綠色，故不能由溶液之顏色而斷定有無鉻之存在，過錳酸鉀之去色爲其存在時之唯一表示方法也。在此種情形時，則依下述鉻及鉻之分析法而行之。

(2)取應用之試劑作空白試驗。將所得之結果由滴定量中減去之，再計算鉻之含量。

**鉻及鉻**——取鋼 1 克置於 500c.c. 玻杯內，使溶解於水 50c.c. 及濃  $H_2SO_4$  10c.c. 中，依上述測定法進行至預備滴定時而止。然後加入標準硫酸亞鐵鉍溶液至棕色不見爲度，普通鉻鋼其溶液無色；如爲鉻鋼，則呈綠色。然後再加過量數 c.c. 乃緩加標準溶  $KMnO_4$  溶液而竭力振盪之，至攪拌 30 秒鐘後，得不褪之淡紅色而止。如試料內有 5 或 6% 之鉻存在，則有經驗之人，不難由鉻之綠色中察視其紅色。欲知鉻之量，則紀錄所用去之硫酸亞鐵鉍及  $KMnO_4$  溶液之量，而依前述鉻之測定法中計算鉻量。

其次，加硫酸亞鐵鉍於溶液中適除其紅色。其溶液即預備滴定鉻量之用。加 2% 鐵氰化鉀 2c.c. (常用此量)，緩緩滴入標準硫酸亞鐵鉍而不絕攪拌之，至呈無黃色之純綠色而止。如有多量之鉻存在，則加硫酸亞鐵鉍至鉻之綠色發暗爲止。當滴定時，不時加入指示劑一滴，注意此一滴指示劑與溶液混合之處是否現綠色。以硫酸亞鐵鉍之 Fe 係數乘 0.9126 即得 V 之含量。

以無 V 而其他組成相同之鋼作空白試驗。同時能再以含已知量 V 之鋼行 V 之測定亦佳。

注意——(1)鉻之存在，能增加空白試驗之測定量。如有鋼存在，則加鐵氰化鉀時即生沉澱。斯時可於濾過  $MnO_2$  以前加鐵氰化鉀而將鐵氰化鉀及  $MnO_2$  同時濾過。如

滴定時加鐵氰化鉀而仍有沉澱發生，則用倍量之鐵氰化鉀另作測定使銅沉澱。如有銀存在，緩緩亦有沉澱發生，然鉍則無關係也。如試料為錫銅，則待溶解後，宜消化至  $WO_3$  呈顯黃色為度，然後加過錳酸鉀足量使沉澱因  $MnO_2$  之生成而變為深棕色。

(2) 進行鉍與鉍之滴定時，加過錳酸鉀使與硫酸亞鐵銨作用，迄加 3 滴能發生紅色而攪拌 30 秒鐘後不稍褪色，此事甚為重要，加硫酸亞鐵銨時迨加 3 滴之量能發生顯著之暗色，但不應為藍色。不熟知此反應之人，分析時較妥善之方法為加過量之過錳酸鉀而以亞砷酸鹽溶液滴定其過量。

錫——如砂亦須測定，則用第一法；否則用第二法。

第一法——精準稱取鑽屑 1 克入 250c.c. 玻杯中，加王水 100c.c. (濃  $HCl$  75c.c. + 濃  $HNO_3$  25c.c.)，待反應完畢後，蒸發至乾涸。加稀  $HCl$  (1:1) 20c.c. 及  $HNO_3$  數滴煮沸之使留餘物溶解。以水 100c.c. 沖淡，沸騰至  $WO_3$  為顯黃色之沉澱而止。過濾，以熱  $HCl$  (1:1) 充分洗滌以去  $Fe$ 。乃置鉍坩堝中灼之，使濾紙完全焚去，但灼  $WO_3$  之溫度勿宜在暗紅熱以上。置乾燥器中冷卻而權其重量。

加  $H_2SO_4$  3 滴及  $HF$  5c.c.，置烟櫃中蒸發去酸，最後將坩堝近頂處加熱以逐去  $H_2SO_4$ 。當蒸發時，慎防濺液免遭損失。灼熱至暗紅色而後權稱之。損失者即為  $SiO_2$ 。計算  $Si$  之重量。

計算法—— $SiO_2 \times 0.4672 = Si$

$WO_3$  沉澱中常含有多少之  $Fe_2O_3$ 。校正之方法，可加  $Na_2CO_3$  5 克及  $NaNO_3$  結晶數粒而熔融之使  $WO_3$  溶解。冷卻熔融物，溶解於水中而濾去  $Fe_2O_3$  之殘渣。以熱水洗淨，灼熱後而稱其量。將所



得之重量由已去  $\text{SiO}_2$  之  $\text{WO}_3$  量中減去，其差即為  $\text{WO}_3$  之量。計算鎢之重量。

計算法—— $\text{WO}_3 \times 0.7931 = W$

注意——當過濾  $\text{WO}_3$  時，如玻璃杯內四週附有沉澱，則將玻璃杯中酸洗出，然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  數 c.c. 以出之，再以水少許漂入鉑坩堝中。蒸發至乾涸，然後置濾紙於此坩堝中而灼之。

第二法——取鑽屑 1 克置於 400c.c. 玻璃杯中，加稀  $\text{HCl}$  (1:1) 50c.c. 處理之；消化至反應完畢而止。加內含  $\text{NaClO}_3$  0.5 克之水 100c.c. 沸騰，使 W 變成檸檬黃色之  $\text{WO}_3$ 。過濾，洗滌，及灼熱如前。高速鋼含 Si 量不多，故常不需加  $\text{HF}$  而蒸發也。如疑試料中含 Si 之量在 0.5% 以上時，則將  $\text{WO}_3$  灼熱後，宜重行此蒸發手續，再如上述以無水之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融，用水提取，過濾，洗滌，灼熱而再權稱之。最後二重量之差即為  $\text{WO}_3$ 。計算 W 之量。

鉍——定性試驗法——溶鑽屑 0.5 克於稀  $\text{HCl}$  (1:1) 25c.c. 中。加  $\text{KClO}_3$  2 克，如有 W 存在，則加熱至其沉渣呈黃色。過濾，以  $\text{KOH}$  10 克溶於水 10c.c. 而加入濾液中。沸騰數分鐘，過濾，將溶液注入一大試管中。加  $\text{HCl}$  迄有  $\text{KCl}$  結晶生成，然後加錫數粒而加熱適至沸騰。冷卻，加  $\text{KCNS}$  0.5 克。如有鉍存在，則現紅色，其色之深淺，依其存在量之多少而不同。

加  $\text{KOH}$  使  $\text{Fe}$  沉澱，蓋  $\text{Fe}$  能與  $\text{KCNS}$  發生紅色也。溶液中當有錫存在時，不宜加熱過久，否則試驗即失其效。此試驗可檢出 0.2% 或以下之鉍量。

定量分析法——取鑽屑 2 克置於 450c.c. 玻杯中，加濃 HCl 50c.c.。熱至沸騰而加濃 HNO<sub>3</sub>，每次數滴，迄試料溶解而 Fe 完全氧化而止。所加 HNO<sub>3</sub>，除使 Fe 完全氧化之量外，不宜多加。硝酸加入後，溶液中即有炭質之黑膜存在。蒸發至開始成糊狀，加熱水 50c.c. 及 HCl 10c.c. 而沸騰數分鐘。如有 W 存在，則 WO<sub>3</sub> 即分出。過濾，以有 HCl 酸性之水洗滌之。加 NaOH 溶液於濾液中而搖動燒瓶使其中大部分之酸被中和，但勿使發生暗色。

將溶液移入分液漏斗中。移去漏斗頂部之玻塞，使溶液逐滴流出而入 500c.c. 量瓶中，瓶中貫有近沸騰之 6% NaOH 溶液 150c.c. 當溶液由漏斗滴入量瓶中時，宜竭力搖動量瓶。此事甚重要，否則鉍即隨 Fe(OH)<sub>3</sub> 下降。最後洗滌漏斗，將洗液加入 NaOH 溶液中。鐵及大部分之鉻均成氫氧化物而沉澱。少量之鉻則成鉻酸鹽而在溶液中。

將量瓶中之溶液沖淡至 500c.c.，充分混和，用一大濾紙濾過而放棄最初數 c.c. 之濾液。取濾液適 250c.c. 移入 500c.c. 玻杯中，HCl 至適與甲基橙呈酸性反應而止；然後加濃 HCl 4c.c. 過量。加亞加硫酸數滴使常存在之少量 CrO<sub>3</sub> 還原而沸騰之。加醋酸鉍 40c.c.，此試劑即以 30% 醋酸加入濃 NH<sub>4</sub>OH 中迄中和而止以製得之。然後加 1% 醋酸鉛溶液 40c.c.，充分攪拌，以緊密之濾紙過濾而以熱水洗滌之。將沉澱及濾紙置瓷坩堝中灼熱之而權稱 PbMoO<sub>4</sub> 之重量。計算 Mo 之重量。

計算法—— $\text{PbMoO}_4 \times 0.2614 = \text{Mo}$

注意——(1)當試料溶解而以  $\text{HNO}_3$  使其氧化後，或有少許之鉬酸沉澱，混於  $\text{WO}_3$  沉澱中。

(2)加  $\text{NaOH}$  處理，使成溶解性之  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ，但  $\text{Fe}$  則成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  而沉澱。如酸性溶液非緩緩加入同時不將瓶搖動，則鉬酸可與  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱一同下降，加醋酸鈦之目的，即以其離解作用使減低溶液之酸度也。

(3)如有多量之  $\text{W}$  存在，則將  $\text{W O}_3$  溶於  $\text{NaOH}$  溶液中，沖淡至 50c.c.，加濃  $\text{HCl}$  使溶液呈酸性反應，然後加 20c.c. 過量，而將溶液蒸發至其容量為 10c.c.，沖淡至 50c.c. 而沸騰之。濾去  $\text{WO}_3$  以其濾液加入於主部濾液中。

**鉬——定性試驗法——見鈦(定性試驗)。**

**定量分析法——**置試料 1 克於 500c.c. 燒瓶中，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) 40c.c. 熱至沸騰使反應完畢。如有殘渣，聽之可也。沖淡至 250c.c.，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使生成微量之沉澱為度；然後加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  數克及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴，或足使溶液清澈即可。加熱使  $\text{Fe}$  完全還原，其試驗方法即取溶液 1 滴，以  $\text{KCNS}$  試之；然後加水 25c.c.，濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  15c.c. 及  $\text{KCN}$  10 克之溶液。熱至沸騰歷數分鐘。

取 9—1 厘米之濾紙二，置燒瓶中加水振盪之使爛。然後將此紙漿注入內有鉈圓錐之漏斗而經過。過濾時置漏斗於吸氣瓶上，用吸氣法濾過之。過濾宜快以防  $\text{Fe}$  之氧化而以水洗淨。置濾紙及沉澱於鉈坩堝中灼之使濾紙完全焚去；然後加曾經融過及無水之重硫酸鉀 4 克；熱至熔融，而保持透紅熱之溫度數分鐘。冷卻後，加水至坩堝容量之一半，及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c.，加熱至熔塊完全溶解而止。冷卻後，移入涅斯勒(Nessler) 管或其他之顏色比較器具中，沖淡至

100c.c., 加  $\text{H}_2\text{O}_2$  (普通 3% 溶液) 3c.c.。如有 Ti 存在, 則立呈黃色。於另一空管中, 加 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100c.c.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  3c.c. 及標準硫酸鈦溶液, 每次少量加入後而搖動之, 迄所呈之黃色與試料所呈之顏色相等為度。則試料中鈦之含量與所加標準硫酸鈦中之鈦量相同。

注意——(1) 所用  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 不宜含有乙醯苯胺(acetanilide)或其他之防腐劑。用純粹 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液為最佳。

(2) 標準鈦溶液: 將  $\text{TiO}_2$  以暗紅熱之溫度灼熱至重量不變。稱取此無水之粉末 0.5 克與純  $\text{KHSO}_4$  5 克置鉑坩堝中, 慎以低紅熱之溫度加熱使熔融 5—10 分鐘, 迄  $\text{TiO}_2$  完全融解而成為清澈之液體。將坩堝稍冷卻, 加澆  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c. 而再加熱使之液化。冷卻, 將坩堝及其內容物置於盛 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之 200—300c.c. 水中。當融化物溶解後, 洗滌坩堝而移去之。 $\text{TiO}_2$  宜完全溶解而成為清澈之溶液。如有殘渣存在, 則濾去之, 洗淨灼熱而稱其量, 由所取  $\text{TiO}_2$  之量中減去, 以其差數計算溶液之濃度。最後以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  沖淡溶液, 迄其溶液 1c.c. 中含 Ti 0.001 克而止。

$$\text{TiO}_2 \times 0.6005 = \text{Ti}$$

參考——Lord and Demor; “Metallurgical Analysis” 第四版; Blair “Chemical Analysis of Iron”; “Commercial Analysis of Special Steels”; “Methods of the Chemists of the United States Steel Corporation for Sampling and Analysis of Alloy Steels”, 36—42(1921)。

## 銑鐵及鑄鐵

概述——所述方法包括各種銑鐵及鑄鐵之分析。

取試料法——取鐵之試料時宜注意下列各點:

(1) 試料以鑽屑為最佳，採取時不用水，油或其他潤滑劑，且絕無沙質，污垢及其他外物。又不得用磁鐵以去外物，蓋恐無磁性之石墨炭損失也。

(2) 所有試料應置於硬化鋼之研鉢中磨碎之。

(3) 鑄鐵之試料，如其料件之厚在 1 吋以下，則其鑽屑應代表斷面之全部。如厚在 1 吋以上時，則其試料應在表面與中心之間採取之。

(4) 鐵之鑽屑應在表面及中心之間採取之。

炭之總量——以溶液—燃燒方法測定炭之總量。燃燒裝置之大概情形見第 155 頁圖七。

取試料 1 克溶於氯化銅鉀溶液 75c.c. 中。用自動攪拌器不絕攪拌迄試料溶解(見注意(1))或放置過夜。如玻杯底部所有之銅已消失，則示其溶解已完全矣。乃以權稱後而有石棉層及活動底板之古區坩堝過濾。以稀 HCl(1:10) 洗滌 5 次，然後以水洗滌 5 次。當過濾及洗滌時，不宜使空氣由石棉層抽過。將石棉及沉澱移入燃燒船中，謹慎勿令炭質有所損失，乃於 100°C 烘乾。

乾燥後，乃引入燃燒管之中部，行此測定時，燃燒管之溫度為 850—900°C (測定石墨炭之溫度與此同)。以氧氣通入，其速度為 10 秒鐘約 26 氣泡，或每 10 分鐘 250c.c.，當炭質開始燃燒時，其初即有一急速之氣流發出，但不久即息滅。及船中之殘餘物已完全氧化後，則氧氣通過之速度又復如前。氧化 30 分鐘後，將燃燒管中之 CO<sub>2</sub> 完全驅入吸收器中。權稱 CO<sub>2</sub> 之量，計為 C 之重量。

計算法—— $\text{CO}_2 \times 0.2727 = \text{C}$

氯化銅鉀溶液: 溶  $2\text{KCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  900 克於水 2700c.c. 中, 加濃  $\text{HCl}$  215c.c. 用玻璃毛及石棉濾過。

注意——(1) 著者等以為能旋動之電極用為攪拌器, 使試料溶解, 則甚便利, 但此時當然無電流通過。

(2) 如為合金鐵, 則此法不能應用。此時所應用之方法, 必須取 20 孔而非 30 孔之粉狀試料若干與密陀僧 2 克混和, 直接燃燒至  $1000^\circ\text{C}$  以測定其炭量。密陀僧在未用前, 宜在同一溫度作空白試驗, 由已測得之  $\text{CO}_2$  量中減去。

(3) 參閱炭鋼中炭總量之測定(第 157 頁)下註之注意, (3) 至 (6)。

石墨炭——稱試料 1 克置於 200c.c. 玻璃杯中, 加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 60c.c.。置蒸汽鍋上加熱至鐵完全溶解。用有活動底及石棉層之古區坩堝過濾, 以水洗滌; 再以稀  $\text{HCl}$  (1:1); 水;  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1%); 水;  $\text{HCl}$  (1:1); 水; 最後再以水洗滌之。將石棉及沉澱物移入燃燒船內, 置爐中在  $100^\circ\text{C}$  烘乾, 測定炭量如常法。

化合炭——炭之總量及石墨炭之差數即為化合炭之重量。

在特殊情形時, 可以比色法測定化合炭, 其法如下: 取試料 0.2 克置小試管中使溶於稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 6c.c. 中, 過濾, 用最少量之水洗滌, 將濾液之顏色與以標準銹鐵作同樣試驗所得之顏色比較之。標準銹鐵中之 C 量與試料中所含之量相差不得過 0.1%。

錳(鉍酸鹽法)——取鑽屑 1 克置小玻璃杯中, 加稀  $\text{HNO}_3$  (1:2) 25c.c. 溶解之。溶解後, 濾入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中, 以稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 30c.c. 洗滌之, 將濾液冷卻, 加鉍酸鈉約 0.5 克, 沸騰使紅色

消失，加  $\text{FeSO}_4$  或硫代硫酸鈉飽和溶液數滴使沉澱之  $\text{MnO}_2$  溶解。然後加熱使氧化氮濃烟逐出，冷卻至  $15^\circ\text{C}$ ，加鉍酸鈉約 0.5 克，將燒瓶竭力搖動數分鐘，加 3%  $\text{HNO}_3$ \*50c.c.，以特別多孔性之人造鋼玉砂杯濾入吸氣瓶中，謹慎勿令杯中之溶液過滿致與橡皮銜接物相觸。用此硝酸洗滌，最後以水洗之。乃自此處為始，仿第 158 頁所述進行，校準測定時取用已知錳含量之鋼(非鋼)可也。

磷——取試料 1 克置 250c.c. 玻杯中，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 100 c.c. 溶解之。加  $\text{KMnO}_4$  飽和溶液 5c.c.，沸騰迄過量之  $\text{KMnO}_4$  分解而有  $\text{MnO}_2$  沉澱而止。加酒石酸結晶數粒，沸騰使溶液清澈，再沸騰數分鐘使亞硝酸完全逐出。濾入 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，以熱水充分洗滌。加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  15c.c.，仿第 160 頁所述炭鋼中磷之測定法進行之。

矽——稱試料 1 克入 12—厘米瓷碗或蒸發皿中，加矽之混合物(見注意(2))60c.c.。待泡沫消失後，以水漂洗皿內四週，覆以鍍玻璃。置電熱板上緩緩加熱迄有  $\text{FeSO}_4$  之一層白色膜生成及  $\text{SO}_3$  濃烟發出而止。移去瓷皿而冷卻之。立以稀  $\text{HCl}$ (1:3) 沖淡而煮沸。保持沸點之溫度至溶液清澈為度。當溶液熱時以 11—厘米濾紙濾過，以熱  $\text{HCl}$  (1:1) 及熱水輪流洗滌至濾紙及其上之  $\text{SiO}_2$  內無鐵質為止。然後洗滌濾紙迄無酸質而止；強烈灼熱而稱  $\text{SiO}_2$  之重量。計算 Si 之量。

\* 配製方法如下：加濃  $\text{HNO}_3$  60c.c. 於水 1940 c.c. 中，然後加鉍酸鈉 3—4 克而搖動之。放置過夜然後應用。

計算法—— $\text{SiO}_2 \times 0.4672 = \text{Si}$ 

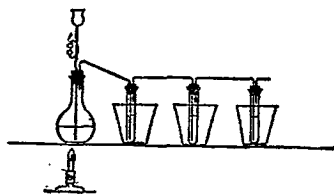
注意——(1)如沉澱中有未溶解之 Fe 而呈紅色，則加 H.F 而揮發之，灼熱後再稱其量，損失者即為  $\text{SiO}_2$ ，計算 Si 之重量。

(2)砂之混合物——加濃  $\text{HNO}_3$  500c.c. 於 1500 c.c. 水中，然後加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150 c.c. 而不紹攪拌之。

硫(放氣法)——依第 164 頁所述進行之。

注意——如鑽屑粗大溶解甚緩，則有多量之酸蒸過而與  $\text{CdCl}_2$  溶液中中之  $\text{NH}_3$  中和。在此情形時，須謹慎使溶液中  $\text{NH}_3$  之濃度保持不變。實則此種試料，依下述之厄力奧特(Elliott)法分析最佳。

硫(厄力奧特放氣法)——取試料 5 克與純粹無水之亞鐵氰化鉀細粉充分混和，包裹於 11 厘米之濾紙中。置入堯坩堝中，覆蓋



圖八——測定鐵中硫之裝置(厄力奧特放氣法)

之，入密閉之烘爐中在  $750-850^\circ\text{C}$  強熱 20 分鐘。取出緩緩冷卻。如爐中之溫度未至  $850^\circ\text{C}$  以上或未歷過久之時間時，則坩堝中之物質應為焦黑之紙完全遮蔽。冷卻後，將坩堝中之物質移入玻璃乳鉢中稍稍研碎，最後移入 500c.c. 燒瓶中。

將放氣瓶與一冷凝管(1×8 吋之試管)連接，管中貫水約 2 吋



而直置於滿盛水之圓錐形玻璃杯中。由此再接內貫  $\text{CdCl}_2$  溶液 60c.c. 之第二試管，其後更接一內含更多量  $\text{CdCl}_2$  溶液之第三試管（見圖八）。

於放氣瓶中，加濃  $\text{HCl}$  50c.c.，熱之迄試料溶解而所有  $\text{H}_2\text{S}$  逐出方已。乃拆去裝置，將  $\text{CdS}$  洗入玻璃杯中。加澱粉溶液 3c.c. 及濃  $\text{HCl}$  15c.c.，立刻以標準碘溶液滴定至呈永久之藍色為止。

溶液——氯化鎘溶液——取  $\text{CdCl}_2$  20 克溶水中，加  $\text{HCl}$  數滴助其溶解。然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  至沉澱再完全溶解而止。加醋酸使微呈酸性，再加 20c.c. 過量。沖淡至 2 呎。

標準碘溶液——與前述放氣法（第 165 頁）中所用者相同。

校準測定法——與炭鋼中硫之測定法（第 165 頁）下所述者相同。

注意——銅，鈦及鈳有時須測定，可依 Blair, 7th ed., 184—185 頁所述之方法行之。

參考——Blair: “Chemical Analysis of Iron”, Lord and Demorest: “Metallurgical Analysis”。

## 銑錫及金屬錫

概述——銑錫及金屬錫中普通所需測定之物質為砷，銻，鉍，銅，鐵，鉛，硫，試料宜為極細之鑽屑或鉋屑或鋸屑，以後者最佳，因最精細；蓋準確之測定大有賴於試料之形態也。

砷——稱試料 5 克入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$

50c.c. 蒸解之使完全分解。將溶液冷卻，沖淡至 200c.c.，加濃 HCl 10c.c.。再冷卻之，加氨水令稍為鹼性溶液。加羧酸結晶 20 克而振盪之使完全溶解。乃通入  $H_2S$  1 小時，使沉澱沉積，過濾，以稀  $H_2S$  水洗之。加溫熱之  $Na_2S$  溶液於濾紙上以溶解砷及銻之硫化物而入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。加濃  $H_2SO_4$  15c.c. 及約 3 克經融過之  $KHSO_4$ 。蒸發至有  $SO_3$  濃烟發出而止。加水 50c.c. 及濃 HCl 100c.c.，溫熱之使溶性鹽完全溶解；然後通  $H_2S$  1 小時。用經稀 HCl (2:1) 洗滌之濾紙將  $As_2S_3$  過濾，以同濃度之酸洗滌濾紙及沉澱。保藏濾液預備測定銻。

以溫熱之  $Na_2S$  溶液注於濾紙上使  $As_2S_3$  溶解而入 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃  $H_2SO_4$  10c.c. 及融過之  $KHSO_4$  3 克，蒸發至有  $SO_3$  濃烟發出而止。加水 100c.c. 及濃 HCl 5c.c. 溶解，以  $NH_4OH$  及石蕊試紙中和之，然後加 HCl 使微呈酸性反應。冷卻，慎加  $NaHCO_3$ ，每次少許，迄溶液呈鹼性反應而止。然後以 0.2 N 碘溶液仿第 199 頁錫鑛中砷之測定法滴定之。

銻——將  $As_2S_3$  濾過後之濾液沖淡至二倍容量，通入強烈之  $H_2S$  氣流約 10 分鐘使硫化銻沉澱。過濾，以溫熱之  $Na_2S$  溶液溶解沉澱而再濾過。仿第 200 頁錫鑛中銻之測定法進行之。

鉛——取試料 5 克入 400c.c. 玻杯中，將玻杯置於蒸氣鍋上，加濃 HCl 40c.c. 及  $KClO_3$  結晶數粒，每次一粒迄溶液呈黃色而止。然後沸騰 5 分鐘，或待過多之 Cl 逐出而止。冷卻，緩緩加入 NaOH 強溶液，至生成之白色沉澱溶解而止，然後加  $Na_2S$  強溶液 50c.c.

置於溫暖之處歷5小時後過濾，以稀  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液洗滌。加熱稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 於濾紙上使沉澱溶解而濾過。收集濾液於 250c.c. 玻杯中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15c.c.，蒸發以至發生濃烟，冷卻，以水 100c.c. 提取之而沸騰數分鐘。再冷卻之，使沉澱澄清，將  $\text{PbSO}_4$  過濾而以內加醋酸呈酸性之醋酸鉍溶液溶解之。最後仿第 197 頁所述錫礦中鉛之測定法，使為  $\text{PbCrO}_4$  沉澱而測定之。

鐵——於  $\text{PbSO}_4$  沉澱後之濾液中，通入  $\text{H}_2\text{S}$  經 1 小時，使  $\text{Cu}$  及  $\text{Bi}$  沉澱。過濾，以稀  $\text{H}_2\text{S}$  水洗滌硫化物，以備分析  $\text{Cu}$  及  $\text{Bi}$  之用。所有  $\text{Fe}$  則在濾液中，內  $\text{CuS}$  及  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  已除去矣。乃加溴素於濾液中而沸騰之，使鐵完全氧化。過多之溴素則因沸騰而逐去，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量，沸騰迄  $\text{NH}_3$  之臭味極弱乃止。使沉澱澄清，乃將  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  濾過，以熱水洗滌之。灼熱後，置乾燥器中冷卻而權其重量。

普通視灼熱沉澱之組成為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已足準確。如欲測定  $\text{Al}$  之量或欲知此金屬是否存在。則將所得之殘渣與  $\text{KHSO}_4$  熔融。溶融過物於水中，加足量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使成 5% 溶液，經過瓊斯(Jones) 還原器後，以 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{Fe}$  量。計算  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之量，由混合氧化物之量中減去，其差即為  $\text{Al}$ 。

計算法——0.1 N  $\text{KMnO}_4$  1c.c. =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.007984 克

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.5291 = \text{Al}$$

鉍及銅——加稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 於  $\text{CuS}$  及  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  沉澱之濾紙上使此二硫化物溶解而入 250c.c. 玻杯中。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使  $\text{Bi}$  沉澱，過

濾，仿第 198 頁所述各元素之測定法測定 Cu 及 Bi 之量。

硫——稱試料 10 克置於放氣瓶中，依照第 164 頁所述炭鋼中硫之測定放氣法所用儀器連接之。行鋼之分析時，用稀 HCl (1:1) 100c.c.，今改用濃 HCl 100c.c.，及溴水 100c.c. 以代 CdCl<sub>2</sub> 氨水溶液，用以吸收氣體。沸騰放氣瓶內之溶液至 H<sub>2</sub>S 完全逐出而止；然後拆卸裝置，沸去溴素，加氨水使微呈鹼性，然後加 HCl 使微呈酸性。沖淡至約 400c.c.，熱至沸騰，逐滴加入 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液 15c.c.。加入後，再沸騰 30 分鐘，待 BaSO<sub>4</sub> 沉澱澄清後，乃過濾，灼熱，冷卻而稱 BaSO<sub>4</sub> 之重量，計算 S 之重量。

計算法—— $BaSO_4 \times 0.1373 = S$

## 錫 鑛

概述——天然界中鮮有金屬狀態之錫。其鑛之存在，鑛脈及灘積均有。錫石 (Cassiterite) 為重要之錫鑛，概存在於灘積中。其氧化物之顏色為黑色，棕色，紅黃色，黃色或棕白色。其鑛石劃痕為白色以至棕色。純粹之鑛，含錫 78.77%，比重為 6.8—7.10，次曰黃錫鑛 (Stannite) (比重 4.3—4.52)，為錫，硫，鐵，銅之混合物，有時亦含鋅。

常與錫氧化物混合之雜質為黃鐵鑛，毒砂 (arsenopyrite)，鎢鐵鑛 (Fe 及 Mn 之鎢酸物)，黃銅鑛，含鈦之鐵，鈳鐵鑛 (Columbite)，氧化鐵，電氣石，(Tourmaline)，有時或為閃鋅鑛及方鉛鑛，欲鑑定鑛石是否為 SnO<sub>2</sub>，可取鑛之細粉若干置瓷坩堝中，加三

或四倍量之  $\text{NaCN}$  熔融之，將融過物溶於水中。如為  $\text{SnO}_2$ ，則見有錫球粒存在，又可將鑛與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及木炭混和，置木炭上以還原熔融化之。

在鑛脈中之錫鑛，則其砂土之混合物質以內，含花崗岩，板岩，正長岩 (Syenite) 石英或長石，且石榴石，鉛石亦常有之。螢石亦常存在，然鑛學者有以此為錫石之可恃象症。

某種灘積之鑛含  $\text{SnO}_2$  常甚富，然普通之鑛石，不論由鑛脈或鑛牀中來，含  $\text{SnO}_2$  僅為 1—5%。沿大西洋海岸之錫鑛，大概成分頗高，可直接分析之，極低等之鑛石，在分析以前，必須濃縮之，其法有如下述(第 200 頁)。

下述方法，為分析高等鑛石或已經濃縮之礦用。

試料之預備——取得相當之試料後，置瑪瑙研鉢中磨碎之，至能過 200 孔篩為止。此手續甚為重要，因分析結果之準確與否大有賴於試料之形態也。

錫——錫之測定，有下述二法。一為氰化物法，最為準確，諸如疑難或法化學問題，均以此法分析之。但其方法，以有毒物試劑，頗難運用。如須分析多數之試料，則濕法雖需分析之試料一份或數份與標準試料或氰化物法互相對照，但多用此方法分析之，然必須富有經驗，方可得準確之結果也。

氰化物法——取試料 5 克，加濃  $\text{HCl}$  50c.c. 處理之，沸騰 15 分鐘，加濃  $\text{HNO}_3$  10c.c. 而再沸騰 10 分鐘。則所有金屬雜質如  $\text{Fe}$  等即被除去矣。過濾，以溫熱之  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗滌以去其中之  $\text{WO}_3$ ，

然後以水洗之，將沉澱烘乾，並將其儘量與濾紙分離，燃燒濾紙，以所得之灰分加於沉澱中。乃加 NaCN (毒!) 細粉 20 克混和，置入火泥坩堝中，然後上面再覆以 NaCN 粉末 10 克，加蓋後，以暗紅熱之溫度熱之使熔融 20 分鐘。(此項手續，宜於透風櫥中之行，以避有毒之烟霧)。即置於透風櫥中使之冷卻，勿啓其蓋，注意當坩堝由火移開時，莫振動之。待充分冷卻後，乃裂破坩堝，將渣搗碎，充分洗滌坩堝之底部以去氰化物，乾燥後稱其重量。

坩堝底部內，除 Sn 外，或含有小量之 Sb 及其他金屬。故必須測定其中之 Sn 量而計算原來試料中之百分量，分析坩堝底部之方法見後錒鐵之分析法。

**濕法**——準確稱取試料 0.3 克置於 15c.c. 鐵坩堝中，加  $\text{Na}_2\text{O}_2^*$  約 3 克，以玻棒充分攪拌使混和。即刻加蓋，先以低火加熱使漸融化以防爆炸。然後增高溫度熔融之至得完全勻淨之融化體而止。共需時間約 15 分鐘。

完全融熔後，冷卻，置坩堝於玻璃杯中，加足量之水浸沒坩堝使消化，至融化物完全脫離而溶解爲止，將坩堝及其蓋移去，充分洗滌。加濃 HCl 迄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶解爲度。如熔融之手續有效，則此時溶液中除有少許之  $\text{SiO}_2$  及由坩堝來之鱗屑外，不宜有其他之殘渣留存。坩堝上之鱗屑與未分解之鑛質甚易區別也。如鑛質尚未完全分解，則停止進行，重作試驗。

\* 所用之  $\text{Na}_2\text{O}_2$  品質宜新鮮；否則不能使鑛物融解，而須重作試驗也。如遇氧化物是否良好發生問題時，則取一原。聽裝啓封應用。

將酸性溶液移入 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃 HCl 500c.c. 取約 3×1 吋厚 0.010 吋之鎳\*三片置入溶液中。沸騰 1 小時，乃離火，置自來水下冷卻之，同時通入 CO<sub>2</sub> 強烈之氣流以逐去溶液中空氣幾盡。其法於厄倫邁爾燒瓶口配一雙孔塞，以玻管貫入一孔中，外與 CO<sub>2</sub> 發生器相連。當溶液充分冷卻後，以澱粉溶液 5c.c. 由第二孔加入，同時 CO<sub>2</sub> 尚繼續通過。移去玻管，以水漂洗之，速即以配插滴管尖端之一孔塞貫於瓶口。乃以盛 0.1 N 碘液之滴管之出口端插入孔內而滴定之。如有空氣侵入，則溶液將被氧化而使結果降低。由滴定量計算金屬 Sn 之重量。

計算法——0.1N 碘溶液 1c.c. = Sn .005935 克

硫——取試料 1 克入 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃 HNO 15 c.c. 及 KClO<sub>3</sub> 一匙。以小錶玻璃覆蓋瓶口，消化 15—20 分鐘。移去錶玻璃，蒸發至乾涸。加濃 HCl 15c.c. 提取之，待溶解後，再沖淡至 100c.c. 加 NH<sub>4</sub>OH 使成鹼性溶液，加 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 10 c.c. 而沸騰之。過濾，洗淨，加 HCl 使濾液微呈酸性作用，用石蕊試紙試之以免大過量。沸騰，使 CO<sub>2</sub> 完全逸去，逐滴加入 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液 15c.c. 於沸騰之溶液中。沸騰 15 分鐘，然後離火，置之使澄清（至少 1 小時），過濾，用熱水洗滌，灼熱而權 BaSO<sub>4</sub> 之重量。計算 S 之量。

計算法——BaSO<sub>4</sub> × 0.1373 = S

\* 此可由美國紐約愛麥阿美恩公司 (Eimer & Amend) 得之，狀為 6 吋長之條片。

鐵——稱試料 1 克入 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃 HCl 10c.c. 及濃 HNO<sub>3</sub> 15c.c.，蒸發至乾涸而以濃 HCl 10c.c. 提取之。然後沖淡至 100c.c.，過濾，充分洗滌之。於濃液中加 NH<sub>4</sub>OH 微量，熱至沸騰，俟其澄清乃過濾。加 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 熱溶液於濾紙上以溶解沉澱而濾過。加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 少許於其溶液中。此時如溶液呈黃色，則示有鈦存在。如斷其無鈦，則將此溫熱之鐵質溶液由瓊斯還原器經過而以 0.1 N KMnO<sub>4</sub> 滴定之。

如有鈦存在，則將溶液蒸濃至 SO<sub>3</sub> 濃烟發出而止，以水 100 c.c. 提取之，通入 H<sub>2</sub>S 至飽和使 Fe 還原，沸騰以去 H<sub>2</sub>S 之臭味，必要時須過濾以去硫，冷卻，加 HgCl<sub>2</sub> 飽和溶液 2 或 3c.c. 以去最後微痕之硫化物，然後直接以 0.1 N KMnO<sub>4</sub> 滴定之，計算 Fe 之重量。

計算法——0.1 N KMnO<sub>4</sub> 1c.c. = Fe 0.005584 克

矽——取試料 0.5 克與 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 克在鐵坩堝中熔融之，其法與以上錫之測定法(濕法)中所述者相同。加水 100c.c. 於融解物中消化之，加 HCl 至溶液清澈為度。蒸發至乾涸，再在 150°C 焙烤 0.5 小時。再加稀 HCl (1:4) 100c.c. 提取，沸騰，過濾，洗滌，置於權稱後之鉑坩堝中在噴燈上充分灼熱之而權其重量，所得之留餘物，除有由鐵坩堝來之鱗屑外，為 SiO<sub>2</sub> 無疑，可不必加 HF 蒸發再證實之。如其中混有鱗屑，則在權稱以後，必須加 HF 而蒸發之；然後再灼熱而權稱之，計算經 HF 處理後所損失之重量，即 SiO<sub>2</sub> 也。

鉛——取試料 3 克，加濃 HNO<sub>3</sub> 20c.c. 消化之迄棕色之濃烟



完全逐出而止。加濃 HCl 10c.c. 再消化 10 分鐘。冷卻，加濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15c.c.，蒸發至有 SO<sub>3</sub> 白色之濃烟發生而止。冷卻之，沖淡至 100c.c. 而煮沸之，使溶解性鹽類完全溶解。然後冷卻，過濾，以 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗滌不溶解性之殘渣內除由礦物中來之不溶性物質外，尚有 PbSO<sub>4</sub> 沉澱。以加醋酸使微呈酸性之醋酸鉍熱溶液分數次注於濾紙上使 PbSO<sub>4</sub> 溶解，收集溶液於 150c.c. 燒瓶中。以冷水充分洗滌濾紙上不溶性物質，將濾液及洗液沖淡至 300c.c.。熱至沸騰而加過量之 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液。沸騰 1—2 分鐘，俟其澄清後，乃以權稱後之古區坩堝過濾，以熱水洗滌，置於石棉板上或入較大之鉑坩堝中緩緩灼熱之。稱 PbCrO<sub>4</sub> 之重量。計算 Pb 之重量。

計算法—— $\text{PbCrO}_4 \times 0.6411 = \text{Pb}$

鉍——將 PbSO<sub>4</sub> 及不溶性物質過濾後之原本濾液溫熱之，通入 H<sub>2</sub>S 1 小時。過濾，以稀 H<sub>2</sub>S 水溶液洗滌。加溫熱之稀 HNO<sub>3</sub> (1:1) 於濾紙上使沉澱溶解而入 250c.c. 玻璃杯中。充分洗滌濾紙。加氨水於濾液中使成氨溶液，熱至沸騰，立即離火而濾去 Bi(OH)<sub>3</sub>。(保存濾液為測銅之用)。加溫熱之稀 HCl (1:1) 於濾紙上使鉍之沉澱溶解而入 600c.c. 玻璃杯中，所用之稀酸愈少愈佳。以石蕊試紙置溶液中，加氨水使成顯著之氨性溶液，然後加稀 HCl (1:1) 1c.c.。如以前加 NH<sub>4</sub>OH 中和之手續甚為妥適，則此時加稀 HCl 1c.c. 後，宜顯呈酸性反應。

注沸水 400c.c. 於溶液中，則 Bi 即成 BiOCl 而沉澱。置於溫暖之處 1 小時使沉澱澄清。以權稱後古區坩堝過濾，用冷水洗滌，

在  $105^{\circ}\text{C}$  烘乾 4 小時而權  $\text{BiOCl}$  之重量。計算金屬  $\text{Bi}$  之重量。

計算法—— $\text{BiOCl} \times 0.8024 = \text{Bi}$

銅——於  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  過濾後之濾液中加  $\text{HCl}$  使微呈酸性反應，通入  $\text{H}_2\text{S}$  15 分鐘。將  $\text{CuS}$  濾過，置於權稱後之瓷坩堝中灼熱之，冷卻，加濃  $\text{HNO}_3$  2c.c.，蒸發至乾涸而再灼熱之。稱  $\text{CuO}$  之重量。計算  $\text{Cu}$  之重量。

計算法—— $\text{CuO} \times 0.7989 = \text{Cu}$

砷——稱試料 1 克入 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30c.c. 及熔過之  $\text{KHSO}_4$  5 克，再置入 1 吋方之濾紙一張。加熱至溶液呈無色。冷卻，加水 50c.c. 及濃  $\text{HCl}$  100c.c.。溫熱使溶性鹽溶解。通入  $\text{H}_2\text{S}$  1 小時。 $\text{As}$  即沉澱而出但  $\text{Sb}$  則否。乃將硫化砷及其鏽中之不溶性物質由曾以稀  $\text{HCl}$  (2:1) 洗滌之濾紙過濾。所用之濾紙必須用  $\text{HCl}$  處理，以防銻在紙上沉澱。以稀  $\text{HCl}$  (2:1) 洗滌沉澱，保存濾液預備測銻之用。

注溫熱之  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液於濾紙上使硫化砷溶解而入 500c.c. 厄倫邁爾燒玻中。洗滌後，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10c.c. 及融解之  $\text{KHSO}_4$  約 3 克於其溶液中。蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟發出。冷卻，加水 100c.c. 及濃  $\text{HCl}$  5c.c.，加熱至溶性鹽完全溶解而止。取石蕊試紙一小張置溶液中，加氨水使成微弱之鹼性溶液，然後加  $\text{HCl}$  使顯呈酸性反應。冷卻後，慎加  $\text{NaHCO}_3$ ，分數次每次加少量，迄呈鹼性反應而止；(較大過量可得顯銳之終點)。乃加澱粉溶液 5c.c. 以 0.1 N 碘溶液滴定至藍色而止。計算  $\text{As}$  之量。

計算法——0.1 N 碘溶液 1c.c. = As 0.003748 克

錫——將硫化砷過濾後之酸性溶液沖淡至一二倍容量，通入  $H_2S$  強烈之氣流 10 分鐘，澄清後，將硫化錫過濾，以稀  $H_2S$  水溶液洗滌之。注溫熱之  $Na_2S$  溶液於濾紙上使硫化錫溶解而濾入 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。洗淨後，加濃  $H_2SO_4$  10c.c. 及熔過之  $KHSO_4$  約 3 克於其溶液中。蒸發至發生  $SO_3$  濃烟，冷卻加水 50c.c. 及濃  $HCl$  10c.c.，加熱至溶性鹽完全溶解而止。再加濃  $HCl$  10c.c.，沖淡至 200c.c.，冷卻，以 0.1 N  $KMnO_4$  滴定之。滴定時，用第 224 頁所述錫之測定法中所用之過錳酸鉀溶液。先宜以純錫測定之。

參考——上述分析方法，大部分為美國東方金屬公司 (Eastern Metal and Refining Company) 所規定者，經著者實驗室中充分試用，認為可恃。但測錫之濕法，除分析者於此有經驗外，普通常有困難發生。參閱 R. W. Lodge: "Notes on Assaying".

### 低等錫鑛之濃縮法

概述——因  $SnO_2$  之比重較大，故可以洗滌濃縮法使與沙土及其他外物分離。不幸錫鐵鑛之比重為 7.2—7.5，較  $SnO_2$  為高，故如有此鑛存在，以後仍須提純之。如錫鑛中含有多量之  $Fe_2O_3$ ，則須用酸溶去之，否則結果所得之 Sn 不為堅實之粒狀物而為含 Fe 之多孔性有磁性之物質。為分析應用起見，低等鑛預備方法之程序如下：

#### (1) 濃縮。

(2) 烤焙濃縮物。

(3) 將濃縮物淘洗及加王水煮沸。

(4) 再將濃縮物淘洗

濃縮——稱鑛石 500—100 克，搗碎之便可通過 40 孔篩為度。如搗碎過細，則  $\text{SnO}_2$  黏膩，然又必碎至  $\text{SnO}_2$  能由沙土中析出方可。謹慎重複淘洗，至不能再得濃縮物而止。其法即將磨碎之鑛置於淺鍋中，加水少許而搖動之。然後慎將上層輕浮之物質（尾屑）傾去，而使較重之金屬物質積聚於底部。淘洗之手續勿過密；如濃縮物中尚有少量之沙土存在，無妨也。放棄廢渣及尾屑。

烤焙——將所得濃縮物（內含  $\text{SnO}_2$ ，黃鐵鑛，鑛中存在其他較重之物質及少量之沙土）烘乾，然後置於黏土皿或鐵皿中。置皿於烘爐中，爐底已顯紅，乃於完好之煙囪下緩緩加熱。及無  $\text{SO}_2$  臭味發出時，將皿移去，冷卻；取木炭細粉少許拌入鑛中，則硫酸物，砷酸物及銻酸物即被還原為亞性狀態，而  $\text{Sb}$  及  $\text{As}$  旋即析出成游離狀態；此尤以  $\text{As}$  存在時為必須之手續也。於是再重複烤焙之，迄為呆性之烤焙\*而止。此時濃縮物中所有之物質均為氧化物。方以淘洗法洗去氧化鐵及二氧化矽，然後以酸處理之，或直接以酸處理後再淘洗之。

加酸處理——加王水（濃  $\text{HNO}_3$  1 分：濃  $\text{HCl}$  3 分）於濃縮物中而煮沸之， $\text{SnO}_2$  不溶解。而其他鑛中之雜質除若干之  $\text{SiO}_2$ ， $\text{TiO}_2$  及某種不溶於王水之物質外，均被溶解。如有多量之  $\text{SiO}_2$  存在，宜

\* 即不再有  $\text{SO}_2$  或  $\text{As}_2\text{O}_3$  濃煙發出之時也。

再淘洗之。有時須將廢物研細而再淘洗之。乃將所有濃縮之鑛烘乾，權稱，研細之使能過 80 孔篩爲度。

於是可預備依前述之方法分析濃縮物。分析所得之結果宜以濃縮物及原來鑛石爲基礎而報告之。

### 鋅 (生鋅)

**概述**——普通製黃銅及其他相似合金之生鋅，依其所含 Pb 及其他雜質量之多少可分爲四類：A, 『高等品』；B, 『中等品』；C, 『黃銅原料』，D, 『選品』。第五類則更低，稱曰『西路精品』(Prime Western)，則專爲鍍鐵之用。此類生鋅之品質有一定標準，美國材料試驗學會有所規定。

下述之取試料法及分析法，概爲美國所認爲標準之方法也。對於鋅及鋅製品之生產者及消耗者在較大之實驗室中甚爲適用。分析方法即原本爲厄力奧特 (Elliott) 及斯托累 (Storer) 及布來司 (Price) 所擬定者。如所需之儀器及藥品，有所未備，必要時得採用其他方法分析之。

**取試料法**——由載貨車上自由擇取鋅板十片，於每板之縱面居中鋸斷之，取其鋸屑爲分析之用。或沿每板之斜角線鑽 4 毫米 (3/8 吋) 之小孔三個，須完全鑽穿鋅板並注意其鑽屑之形態宜精細。鑽孔之地位，須在斜角線之中點及斜角線之任何一端與其中點之半途處。以強有力之磁鐵吸引鑽屑或鋸屑使除去由鑽或鋸來之鐵屑，然後將試料充分混和。鑽或鋸宜先充分潔淨，應用時不可塗

滑潤油等物。

鉛(電解法)——取試料 8.643\* 克入 400c.c. 玻杯中,加水使浸沒爲度。然後謹慎徐徐加入濃  $\text{HNO}_3$  30c.c.。待作用完畢後,將溶液沸騰數分鐘以去氧化氮之濃烟。洗滌鍍玻璃及玻杯中之四壁,將溶液移入 250c.c. 玻杯中。沖淡至 200c.c., 乃用能轉動之白金陰極及靜止之白金絲網陽極,以 5 安培之電流電解之,電解之時間,依 Pb 量之多少而不同,約爲 30—45 分鐘。試驗溶液中之 Pb 是否已完全結出之法,即先洗滌鍍玻璃及玻杯之內壁迄溶液之高度增加 0.5 吋而止。然後繼續通電 15 分鐘,如新露於溶液中之白金電極之表面仍光潔如初,則示溶液中之 Pb 已完全結出矣。乃以水洗滌陽極三四次,再以酒精洗滌一次,置爐中或電板上在  $210^\circ\text{C}$  烘乾 0.5 小時而權  $\text{PbO}_2$  之重量。

以 100 除  $\text{PbO}_2$  之重量毫克數即得 Pb 之百分量。欲除去陽極上  $\text{PbO}_2$  之結出物,可將此電極浸於稀  $\text{HNO}_3$  中,加銅一片以除去之。

鉛(可交換用之『鉛酸』法)——依生鋅之種類 A, B, C, D, 取試料鑽屑 25, 15, 10 或 5 克置 350c.c. 玻杯中,再依試料取量之多寡,加 300, 180, 120 或 60c.c. 之『鉛酸』\*\*。及尚餘鋅約 1 克未溶

\* 依美國材料試驗學會: “Triennial Standards” (1918) 及 E. F. Smith 之 “Electro Analysis” 4th ed., 102 頁內所載,用經驗係數重量而 8.643 而不用理論的 8.662。

\*\* “鉛酸”者  $\text{PbSO}_4$  飽和之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 容量及水 7 容量之溶液也。其配製方法如

解之時，以緊密之濾紙濾過，用『鉛酸』由洗瓶射出洗滌玻璃杯二次。以水將濾紙上之不溶物洗入原來之玻璃杯中，加小量之熱稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 溶解之。加『鉛酸』40c.c.，置電熱板上蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟逸出而止。冷卻後，加水 35c.c. (此即由『鉛酸』中蒸出之水量也)，熱至沸騰，乃加入第一次之濾液 (含大部之鋅及或有小量之  $\text{PbSO}_4$ )，充分攪拌而放置之，至少 5 小時，能經夜最佳。以權稱後之古區坩堝濾過，以『鉛酸』洗滌，然後以酒精及水等量之混合溶液洗滌，最後單用酒精洗之。置古區坩堝入瓷坩堝中以防  $\text{PbSO}_4$  被火焰氣氛還原及石棉層之攪動，用提里爾 (Tirrill) 燈以全熱之溫度灼熱 5 分鐘。冷卻而稱  $\text{PbSO}_4$  之重量。計為 Pb 之量。

計算法—— $\text{PbSO}_4 \times 0.6833 = \text{Pb}$

鐵——取試料 25 克置入 700c.c. 高玻璃杯中，慎加濃  $\text{HNO}_3$  125c.c. 溶解之。煮沸，沖淡至約 300c.c.，加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10 克，然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  迄  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  重行溶解而止。煮沸，使之澄清，以 11 厘米德國老牌黑帶濾紙 (G.S. & S. "Black Bibbon") 或其他相似之濾紙過濾。以稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  及熱水洗滌。將  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱溶於熱稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) 中，以熱水洗滌：必要時將濾液沖淡，使其中含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  下：注濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  300c.c. 於水 1800c.c. 中；另取醋酸鉛 1 克溶於 300c.c. 水內，加入此熱溶液而攪和之。將此溶液澄清數日後，乃以虹吸法吸出溶液經厚石棉層濾過而用之。當應用“鉛酸”時，不必計  $\text{PbSO}_4$  之溶解度，因溶液之容量常加足使與所加入“鉛酸”之容量相等；故當  $\text{PbSO}_4$  過濾時，濾液中除原來加入“鉛酸”中之 Pb 外，並不另有其他 Pb 之存在。

之量爲約 5%，乃由瓊斯還原器\* 經過。先以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150c.c. 洗滌，次以水 100c.c. 洗之，乃用 1 呎中含約 0.2 克之  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定之。 $\text{KMnO}_4$  溶液 1c.c. 與 Fe 約 0.000334 克相等。用同量之酸及水作空白試驗而校正之。

校準測定法——用美國標準局所出之蓆酸鈉以測定  $\text{KMnO}_4$  溶液，其法如下：稱取  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0.0200 克兩份置入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加熱水 (80—90°C) 50—75c.c. 溶解之，再加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 10c.c.。立刻以  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定之，竭力不絕攪拌。所需  $\text{KMnO}_4$  溶液之量約 49—50c.c.。當加入  $\text{KMnO}_4$  溶液時，其速度每分鐘不得過 10—15c.c.，且最後之 0.5—1c.c.，更宜謹慎加入之，待前滴完全去色後，方可再加第二滴。當達終點時，溶液之溫度不應在 60°C 以下。滴定時能以一小溫度計用爲攪拌棒則更佳。

$$\text{計算法——Fe 係數} = \frac{0.01667}{\text{用去之 } \text{KMnO}_4 \text{ 溶液 c.c. 數}}$$

錫——置鑽屑 25 克於 500c.c. 高玻璃杯中，加水 250c.c. 及濃  $\text{HCl}$  55c.c. 而攪拌之。待作用將完畢時，再加酸而攪拌之，每次加約 2c.c. 後放置片刻，如是加至約 2 克量之  $\text{Zn}$  溶解而止。所需酸量共約 60c.c.。能先加酸液 55c.c. 使溶解過夜則最佳。

先將未溶解之錫一片移置濾紙上，過濾，以水洗滌二次。放棄濾液，將濾紙上之未溶解物質洗入 500c.c. 玻璃杯中；加蓋而溶解於  $\text{HNO}_3$  中，將溶液移入瓷碗中，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 20c.c.，蒸發至發

\* 瓊斯還原器之使用法見後。如溶液在未通過還原器以前其中有大量之  $\text{PbSO}_4$  存在，則宜濾去之以免還原器被其堵塞也。



生  $\text{SO}_3$  濃烟而止。用水約 100c.c. 提取，煮沸，冷卻，放置之迄硫酸鉛完全沉積。濾去  $\text{PbSO}_4$ ，以水洗滌，保存濾液而棄  $\text{PbSO}_4$  沉澱。將濾液沖淡至 400c.c.，加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  約 10 克，通入  $\text{H}_2\text{S}$  1 小時。有時必須加  $\text{NH}_4\text{OH}$  一或二滴於沖淡之溶液中使  $\text{CdS}$  開始沉澱。

放置之使沉澱積聚而下降，然後用活動底之古區坩堝濾去不純之  $\text{CdS}$ 。慎將坩堝之底取出而置於 200c.c. 高玻璃杯中以移去  $\text{CdS}$  用石棉漿少許拭去坩堝內壁附着之  $\text{CdS}$ ；加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) 60c.c. 而煮沸 0.5 小時。如生鋅內含有大量之  $\text{Cd}$ ，則所加之酸量必須增加。所加之稀酸能溶解  $\text{CdS}$  及  $\text{ZnS}$  而  $\text{PbS}$  則否。

過濾，沖淡至 300c.c.；加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  約 5 克，再通  $\text{H}_2\text{S}$  發生沉澱蓋以去微量之  $\text{Zn}$  也。如有大量之  $\text{Cd}$  存在，則必須進行第三次沉澱。待最後一次沉澱後，澄清過濾，將沉澱移入權稱後之鉑皿中；加蓋，使溶解於稀  $\text{HCl}$  (1:3)。又將留於濾紙上之硫化物溶於熱  $\text{HCl}$  (1:3)，而加入於鉑皿內之溶液中。加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  少許，乃置電熱板上蒸發迄發生  $\text{SO}_3$  之濃烟而止。用水稀釋，加濃  $\text{HNO}_3$  數 c.c. 使碎濾紙氧化，再蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟發出而止。如是謹慎將皿加熱以去過多之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。最後熱至 500 至 600°C，或至暗紅熱，冷卻而權稱  $\text{CdSO}_4$  之量。計為  $\text{Cd}$  之重量。

計算法—— $\text{CdSO}_4 \times 0.5392 = \text{Cd}$ 。

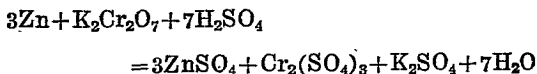
編(其他方法)——依上述手續進行迄  $\text{CdS}$  溶於  $\text{HCl}$  而止。加  $\text{HNO}_3$  使氧化，如有硫磺生成則濾去之。將溶液移入 200c.c. 玻璃杯中，加苯酚指示劑溶液一或二滴，然後加純  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$  溶

液迄呈永久之紅色而止。加純 KCN 之強溶液，不絕攪拌迄氫氧化鎘沉澱完全重行溶解爲度。所加之 KCN 不可過量。將溶液沖淡至 200c.c.，用能轉動之鉛陽極或陰極及 5 安培之電流電解之（Cd 於陰極結出）。所需時間爲 1—2 小時。宜時時試驗溶液中有無 Cd 存在，其法如下：先增加玻杯內溶液之高度\*，經 20 分鐘後，檢視新露於溶液中之鉛極之表面如何，如仍光潔如初，則示 Cd 完全結出矣。最後以水洗滌電極，然後以酒精洗之，在 100°C 烘乾，冷卻而權稱。所增加之重量卽爲 Cd 之重量。

參考——Report of Subcommittee of Division of Industrial Chemists and Chemical Engineers, J. Ind. Eng. Chem. 7, 547 (June, 1915).

## 鋅 粉

概述——鋅粉之商業買賣，全以其還原力爲本，所謂還原力，卽以金屬鋅之量或以商業上稱有效鋅者測計之。用  $K_2Cr_2O_7$  及硫酸以測定有效鋅之方法，所發生之化學反應如下：



溶液之校準測定法——配製純  $K_2Cr_2O_7$  溶液，其濃度爲 1 升中含約 40 克。用校準之移液管移取此溶液適 10c.c. 入厄倫邁爾燒瓶中。加水約 150c.c. 濃  $H_2SO_4$  3c.c. 及 10% KI 溶液 15c.c. 以 0.1 N 硫代硫酸鹽溶液滴定分出之碘，近終點時，方加澱粉指示劑溶液

\* 與上述鉛之分析法(電解法)相似。

少許，當由暗棕之綠色變為淡綠色時，即已達到準確之終點矣。其顏色之變化甚顯銳。由以下之係數計算重鉻酸鹽之確實濃度：硫代硫酸鹽溶液 1c.c. =  $K_2Cr_2O_7$  70.004903 克。

注意——可得純粹之  $K_2Cr_2O_7$  不必準測定之。

**分析程序**——精準稱取鋅粉 1 克入 350c.c. 玻杯中，加標準  $K_2Cr_2O_7$  溶液 50c.c.，以蒸溜水沖淡至約 200c.c.。然後逐滴加入稀  $H_2SO_4$  20c.c.，其速度每分鐘為 1c.c.，加時攪拌不絕。不絕攪拌，事甚重要。蓋使無氫氣泡逸出也。最後加濃  $H_2SO_4$  5c.c.，放置之迄不再發生化學作用為度。普通即有多少不為酸所侵害之 Pb 存在。加熱適至沸騰，然後冷卻至室內溫度。乃將溶液移入 500c.c. 量瓶中，沖淡至刻痕，充分混和後，移取 200c.c. 置一玻杯中；加 10% KI 溶液 15c.c.，依前述方法以 0.1 N 硫代硫酸鹽溶液滴定之。計算與硫代硫酸鹽溶液滴定量相當之  $K_2Cr_2O_7$  重量，以 2.5 乘之，由原來加入 50c.c.  $K_2Cr_2O_7$  溶液中之重量中減去之，再由其差數計算金屬 Zn 之重量。

**計算法**—— $K_2Cr_2O_7 \times 0.667 = Zn$

參考——Classen: "Ausgewählte Methoden der Analytischen Chemie", 1, 353.

## 黃銅及青銅

**概述**——所述方法包括黃銅或青銅類合金之分析。此類合金含下列各元素二種或二種以上：Cu, Pb, Sn, Zn, P, Fe, Ni, Mn,

As, Sb, 及 Al (後者則僅少量而已)。但白色合金及含多量 Al 之鋁合金不在其內。分析時取用之試料應為極精細而無油, 鐵質及其他外物之鑷屑。如不知合金之組成, 則應先取試料 1 克作一定性試驗。

有時須採用其他分析方法, 此必為某種特殊原因而為第一法所不能應用時方可採用之。

鑄——取試料 1 克溶於 15c.c. 發烟  $\text{HNO}_3$  中, 置電熱板上蒸發迄大部分游離酸被逐出為度。加濃  $\text{HCl}$  10c.c. 而蒸發至乾涸。加  $\text{HCl}$  10c.c. 及水 50c.c. 使留餘物溶解, 熱至沸騰, 以化學純粹 20 孔之粒狀鋅使 Pb, Sn 或 Cu 沉澱。所加之 Zn 宜過量使繼續進行代替作用以盡去溶液中之 Pb, Sn 或 Cu, 過濾之前, 加濃  $\text{HCl}$  5—10c.c. 於其溶液中, 立刻以迅捷之濾器過濾, 濾器之圓錐形處已先置粒狀鋅 1—2 克。過濾後, 以熱水充分洗滌, 加  $\text{NH}_4\text{OH}$  以中和濾液 (容量約為 150c.c.) 迄得永久重大而凝聚之白色沉澱而止。然後再加濃  $\text{HNO}_3$  溶解之, 加過量約 3c.c., 熱至  $70^\circ\text{C}$ , 加鉬酸鉍溶液 60c.c. 使磷沉澱。搖動 5 分鐘, 至少放置 0.5 小時或至黃色沉澱完全澄清為度。以 2%  $\text{HNO}_3$  洗滌沉澱 5 次, 然後以 1%  $\text{KNO}_3$  溶液洗之迄無酸質而止 (約 15 次)。

將濾紙及沉澱置入原來之燒瓶中, 此燒瓶已用水充分漂洗者。加冷水約 50c.c. 及由滴管加入某定量之標準  $\text{NaOH}$  溶液, 每次 5c.c. 迄黃色沉澱完全溶解而止。乃將燒瓶貫塞而劇烈搖動之使濾紙碎裂; 取醫藥用小滴管加 1% 苯酚指示劑溶液 3 滴, 乃以標準

HNO<sub>3</sub> 滴定至紅色消失而止。第 161 頁所述鋼中之磷測定法中所用之標準酸及鹼，此處亦可用之。

計算法——與所加 NaOH 容量相當之 HNO<sub>3</sub> c.c. 數中減去需用之 HNO<sub>3</sub> 數，其差即為與試料中之磷相當之 HNO<sub>3</sub> c.c. 數，以 HNO<sub>3</sub> 之磷值乘之即得試料中之磷量。

錫——如合金含錫在 1.5% 以上者：稱試料 1 克入 250c.c. 玻璃杯中，加稀 HNO<sub>3</sub> (2:1) 15c.c.，立刻蓋以錶玻璃，待化學作用完畢後，沸騰至無紅色之濃烟發出而止。置玻璃杯於熱湯鍋上消化 0.5 小時。以水 50c.c. 稀釋之，立刻過濾，如合金內含磷質，則以 2% 硝酸充分洗滌之。

以亞鐵氰化鉀或硫化鉍溶液試最後一滴之濾液，不得有沉澱發生。乃置濾紙及沉澱於權稱後之瓷坩堝中，先焚去濾紙，然後以提里爾燈之全熱量灼熱 15 分鐘。置乾燥器中冷卻而權稱之，此乃代表 SnO<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及微量之 Fe, Cu 及 Pb。（保存此混合氧化物）。P 及 Sb 另行測定，計為氧化物之重量而由上得之重量中減去，其差即為 SnO<sub>2</sub>。計算 Sn 之重量。

計算法—— $\text{SnO}_2 \times 0.7877 = \text{Sn}$

如合金含錫在 1.5% 以下者：溶試料 50 克於稀 HNO<sub>3</sub> (2:1) 40c.c. 中而依上法處理之。此處之濾液宜加滿至某一定容量而取其與試料 1 克相當之某約數部分容量之溶液為測定 Cu, Pb 及 Sn 之用。

注意——如黃銅或青銅含 Sn 10% 以下及 P 0.7% 以下者，則不必將所得之合

氧化物再行提純；但如所含之量在此數以上時，其混合氧化物必須依上法提純之：將灼熱後之沉澱與磨細之硫及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之混合物置於有蓋之壺坩堝中溶解，至無  $\text{SO}_2$  之臭味而止，其混合量為沉澱 1 分，S 及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  各 3 分。冷卻後，將融解物溶於熱水中；加  $\text{Na}_3\text{SO}_2$  過量使多硫化物變為一硫化物，過濾，充分洗滌沉澱。此沉澱中含有 Cu, Pb 及 Fe。溶解於稀  $\text{HNO}_3(1:3)$  中而依普通方法用電解法測定 Cu 及 Pb，用  $\text{NH}_4\text{OH}$  測定 Fe。所得之重量均計為氧化物之重量而由原來沉澱之重量中減去。

計算法—— $\text{P} \times 2.2892 = \text{P}_2\text{O}_5$

$\text{Sb} \times 1.2628 = \text{Sb}_2\text{O}_4$

$\text{PbO}_2 \times 0.9331 = \text{PbO}$

$\text{Fe} \times 1.4298 = \text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Cu} \times 1.2517 = \text{CuO}$

銅及鉛——含鉛 10% 或以下者：將 Sn 測定後之濾液沖淡至約 20c.c.，加濃  $\text{HNO}_3$  迄溶液中約含 10% 而止。加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1c.c.。置此溶液於玻璃杯中而電解之，開始時用 2 安培電流，逐漸增高至 3 安培，則溶液中之藍色即消失。用能轉動之陽極或陰極電解 45 分鐘。屆時電極停止轉動，但勿斷絕電流。將玻璃杯向下方移去，當電極適離去溶液時乃將電流絕止。速由洗瓶內射出蒸溜水洗滌電極而移去之，浸入甲醇中。然後持電極於火上不絕轉動使其上之甲醇在空氣中焚去。置乾燥器中冷卻而權稱之。陰極上者為金屬 Cu，陽極上者為  $\text{PbO}_2$ 。將後者計為 Pb 之重量。

再以新電極電解溶液，以試驗其中之 Cu 及 Pb 已完全移去否。權所得結出物之重量。

計算法—— $\text{PbO}_2 \times 0.8643 = \text{Pb}^*$

注意——(1)如無 Pb 存在，則在電解以前加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4c.c. 可得優良之 Cu 結出物。

(2)電極在未稱以前，應完全乾燥，此須特別注意也。所用之酒精應常更新，蓋因其能吸水分而難乾燥也。

(3)如試料中僅有微痕之 Pb 存在，則須另取試料 5 克專為測定此元素之用。

如合金含 Pb 在 10% 以上時，則所結出之  $\text{PbO}_2$ ，恐由陽極剝落，故電解法為不適用，宜依下法測定之：

於 Sn 測定後之濾液中加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10c.c. 蒸發溶液至  $\text{SO}_3$  濃烟自由逸出而止。然後充分冷卻，加水 150c.c.：沸騰，放置之使完全冷卻。以權稱後之古區坩堝濾過  $\text{PbSO}_4$ ，用 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液洗滌，然後以水與酒精等量之混合溶液洗之迄洗液中無酸質而止。酒精洗液不宜流入主部之濾液中，因與電解 Cu 時有妨礙也。用酒精洗滌之目的，不過除去第一次洗液中之酸質而已。

將古區坩堝置爐中乾燥使去酒精及水分，然後置於鉛坩堝中灼至暗紅熱。置乾燥器中冷卻而稱  $\text{PbSO}_4$  之重量。計為 Pb 之重量。

計算法—— $\text{PbSO}_4 \times 0.6833 = \text{Pb}$

注意——如依此分析法測定 Pb，則將所得之濾液行電解法以測定 Cu。

銻(電解法)——於銅及鉛測定後之濾液中加濃\*\* $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c.

\* 此為經驗係數(第 203 頁)。

\*\* 或取其某約數部分容量之溶液。(見注意 1)

(不可再多),蒸發至  $\text{SO}_3$  濃烟發生而止。冷卻後,漂入適宜之玻璃杯中,沖淡至約 150c.c.,加 30%  $\text{NaOH}$  溶液 50c.c. 而電解之,用 3 安培及 2.5 弗打之電流及塗銅之陰極,前述測銅時之陰極可以應用。在 15 分鐘內,鋅概可結出。將鋅之結出物權稱後,溶解於稀  $\text{HCl}$  (1:1) 中,洗滌電極。烘乾而權稱之;然後再置入原來之電解溶液中而電解 10 分鐘以肯定鋅已完全移去。此測定法與測定銅之手續完全相同,權稱金屬鋅之重量。

注意——(1)電極上  $\text{Zn}$  之重量不得超過 0.1 克。故如合金中含  $\text{Zn}$  在 10% 以上時,須將由  $\text{Cu}$  及  $\text{Pb}$  測定後之濾液在量瓶中沖淡至某一便利之容量,取其某約數部分容量代表金屬  $\text{Zn}$  在 0.1 克以下者。

(2)如已將  $\text{Pb}$  測定為  $\text{PbSO}_4$  且已用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10c.c., 則再加 30%  $\text{NaOH}$  溶液 25c.c. 以制過多之酸。

(3)應當以  $\text{NaOH}$  作空白試驗以決定其中並無鋅。所用  $\text{NaOH}$  須為電解製得之優良品。

**鋅(磷酸鹽法)**——於  $\text{Cu}$  及  $\text{Pb}$  電解後之濾液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量使  $\text{Fe}$  及  $\text{Al}$  成氧化物而沉澱。過濾,依下法測定濾液中之  $\text{Zn}$ :

於上述溶液中加濃  $\text{HCl}$  使微呈酸性作用,然後加 2c.c. 過量。於是加過量之鉍或鈉之磷酸鹽 10% 溶液而熱至沸騰。速即加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  迄沉澱重行溶解而止。緩緩加入醋酸使再呈酸性反應,再加 1c.c. 過量。竭力攪拌至沉澱呈結晶狀態而止,攪時注意勿使套橡皮頭之玻棒與玻璃杯之內壁接觸。靜置數小時後,以權稱後之古區坩堝過濾,用熱水洗滌,強灼之而稱  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量。計算  $\text{Zn}$  之



重量。

計算法—— $Zn_2P_2O_7 \times 0.4290 = Zn$

錳(鉍酸鹽法)——取試料 10 克溶於稀  $HNO_3$  (1:1) 70c.c.; 酸宜分數次加入, 每次少量使緩緩發生作用以防泡沫而遭損失也。蒸發至約半容量。加水 30—40c.c., 濾去  $SnO_2$  而以熱水充分洗滌之。如 Mn 及 Fe 均須測定, 則將溶液加足至某容量, 保留其半, 備測定 Fe 之用, 以另半測定 Mn。普通所稱錳青銅者, 含 Mn 量大都甚低, 斯時取與試料 5 克相當之某約數部分容量溶液而分析之, 然所取約數部分容量溶液中所含之 Mn 量不宜在 0.015 克以上。先用電解法移去 Cu 及 Pb 而後蒸發至 50—75c.c.; 冷卻至自來水溫度, 加鉍酸鈉約 0.5 克, 放置數分鐘而偶然搖動之。於古區坩堝之橡皮套具上裝一入造鋼玉砂製過濾管, 使下入於坩堝玻套中。用吸氣法過濾, 溶液不應進入於離橡皮在管外相接處 0.5 吋以內之地位中。立刻以標準亞砷酸鈉溶液將濾液滴定。

注意——配製亞砷酸鈉溶液, 其濃度宜為 1 升中約含  $As_2O_3$  1 克。第 158 頁所述鋼中錳之測定法中所用之亞砷酸鈉溶液可以應用。

錳(另一方法)——如僅須測定試料中之 Sn 及 Mn, 則可將由 Sn 測定後之濾液置於 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中, 蒸發使減縮其容量。加濃  $HNO_3$  (須為水白色者) 50c.c. 而煮沸之。加  $KClO_3$  2—3 克, 每次數粒, 沸騰使  $MnO_2$  完全沉澱及氧化氮濃烟完全逐去。以石棉層之古區坩堝過濾, 使  $HNO_3$  完全濾去, 然後以熱水洗滌至無酸質而止。將石棉及其上之沉澱移入原來之燒瓶中, 加某過量之

標準亞鐵硫酸銨溶液，每次 5c.c. 攪拌至棕色之  $MnO_2$  溶解而止。未溶解以前，如發見有塊狀物則必須先搗碎之。乃以標準  $KMnO_4$  溶液滴定過多之亞鐵鹽至呈紅色而止。(第 177 頁鋼中鉻之測定法中所用之標準亞鐵硫酸銨及  $KMnO_4$  溶液可以應用)。由所加之亞鐵硫酸銨溶液(以  $KMnO_4$  溶液表示之)之量減去回復滴定时所需  $KMnO_4$  之量，其差即為存在於沉澱中 Mn 所消耗之  $KMnO_4$  溶液之量。計算  $KMnO_4$  溶液之 Mn 係數，即以 0.4919 乘其 Fe 係數而得。

鐵——取 Mn 測定後之濾液 5 克之某約數部分容量溶液，或則，如 Mn 不測定，取試料細粉 5—10 克溶於  $HNO_3$  中，沸騰使逐去氧化氮濃烟而以水 100c.c. 稀釋之。濾去偏錫酸 (metastannic acid) 而以熱水充分洗滌之。加  $NH_4Cl$  少許於濾液中，又加過量之  $NH_4OH$  使生成之  $Zn(OH)_2$  重行溶解。熱至沸騰，過濾而以熱水洗滌沉澱，迄洗液中不含 Cu 而止，將沉澱溶解於稀 HCl (1:1) 而再依上述之手續行之。第二次沉澱以後，注熱稀  $H_2SO_4$  (1:4) 於濾紙上使  $Fe(OH)_2$  溶解，以 1:4 酸及熱水充分洗滌濾紙。稀釋溶液至其中含  $H_2SO_4$  約 5% 為度。於是依下述方法預備瓊斯還原器 (見注意 (2))：

連接吸氣器及真空抽氣器，當還原器之玻璃活塞關閉時(或大約在此情形時)，以溫熱之 5%  $H_2SO_4$  充滿還原器中，然後將活塞一啓，使酸液緩緩流出。繼續注入酸液迄已流過 200c.c. 為度，然後關閉活塞，此時漏斗中尚留有少量之液體也。乃移去濾液，再注入

溫熱之 5% 酸 100c.c.。以 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  溶液試之，理應溶液 1 滴即能呈永久之顏色；不然，須再洗滌之。還原器內宜無空氣泡。（如  $\text{KMnO}_4$  溶液 1 滴不能使酸液着色，可將全部之濾液滴定之，以此滴定量為負校正數而應用於測定量）。

以溫熱（然非煮沸者）之酸性鐵溶液注入還原器中，其速度每分鐘不得超過 50c.c.。用 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗淨玻璃杯，鐵溶液加入後即隨注溫熱之酸 175c.c.，最後注入水 75c.c.，使漏斗中稍滿不可流聲，乃移去濾瓶，置自來水下冷卻之，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10c.c.，以 0.05N  $\text{KMnO}_4$  溶液直接在濾瓶內滴定至呈微紅色而止。將滴定量計為 Fe 之量。

計算法——0.05N  $\text{KMnO}_4$  1c.c. = Fe 0.00279 克

注意——(1)如合金內有錫，則必須將由  $\text{SnO}_2$  提純手續中所得之 Fe 加入於主部之溶液中。

(2)瓊斯還原器為長約 30 厘米及內徑 18 毫米之玻璃管，其底部有一玻璃活塞。裝置時先納入鉛螺旋絲及玻璃數粒於其底部，然後納入玻璃毛一小束，再加古區坩堝上所用之石棉一薄層，最後加入混示鋅至離管之頂部約 5 厘米為度。其上敷玻璃毛少許用為過濾器。

混示鋅之製法如下：溶示 5 克於稀硝酸(1:1)25c.c. 中，沖淡至 250c.c. 而移入於重厚之 1 呎瓶中。加鋅粒(20—30 孔)50 克於此溶液中，充分搖動 1-2 分鐘，然後傾出溶液，以蒸餾水洗滌鋅粒至無酸質而止。

神——稱試料 3—10 克（依砷之含量多少而定）入克爾達爾(Kjeldahl)燒瓶中；加  $\text{FeCl}_3$  溶液（溶  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  20 克於濃  $\text{HCl}$  150c.c.

以製得之)；緩緩蒸溜，收集溜液於 1 呎厄倫邁爾燒瓶中。待蒸溜完畢(在三分之二之溶液蒸出以後)以棒狀 NaOH 或其強溶液中中和溜液，再加 HCl 使呈中性，然後加 NaHCO<sub>3</sub> 溶液使微呈鹼性反應(此時溶液必須冷卻)。加澱粉溶液數滴而以 0.01 N 碘溶液滴定之。計為 As 之重量。

應常取等量之試劑作空白之蒸溜手續，以其滴定量由試料所需之滴定量中減去之。

標準 0.01 N 碘溶液——取昇華二次之碘片 1.27 克及 KI 2 克置有柄瓷碗內溶解於 200c.c. 水中。待完全溶解後，乃移入量瓶中而沖淡至 1 呎。(或則，將實驗室中存貯之 0.1 N 碘溶液 100c.c. 沖淡至 1 呎)。然後以化學純粹之 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 校準測定之如下：

稱 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1000 克入一小玻杯中使溶解於 NaOH 溶液(2—3 克之 NaOH 及水 10c.c.) 中，置量瓶內，以無 CO<sub>2</sub> 之水沖淡至 500c.c.。於此溶液 50c.c. 中加濃 HCl 5c.c. 使呈酸性，然後加重碳酸鈉使微呈鹼性反應，用澱粉為指示劑，以碘液滴定之。計算此溶液之砷之係數。

$$\text{計算法——As 係數} = \frac{0.007575}{\text{用去碘液之 c.c. 數}}$$

錫——取試料 5—10 克置 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃硝酸 30c.c. 溶解之。加入極純之錫使 Sn:Sb 之比最小為 3:1，否則 Sb 不能完全沉澱。乃將溶液蒸發至其容量為 10c.c.，然後以熱水沖淡至 250c.c.。沸騰 15—20 分鐘，乃將燒瓶傾斜成 45° 角使沉澱澄清。沉澱宜完全清晰下降。於是將上層溶液儘量傾瀉而出，然勿損失沉

澱。如沉澱積聚不清，則經古區坩堝之石棉層濾過傾瀉而出，以石棉棉及其上之沉澱還置於燒瓶中。如有多量之 Cu 存在，則多加熱水而使澄清；然後再傾瀉之。其目的在除去大部分之 Cu 而已。

加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15c.c. 及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  4—5 克於燒瓶中，蒸發至生白色之濃烟爲度。然勿完全逐去游離之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，否則冷卻時此融解物即變硬塊。然後加酒石酸 0.5 克。強烈加熱至得淡色之溶液或至炭質完全燃去爲度。必要時，可加  $\text{HNO}_3$  少許而熱至發生白色之  $\text{SO}_3$  濃烟而止。此項處理方法其目的在求 Sb 之存在狀態便於滴定而已。冷卻後，加水 50c.c. 及濃  $\text{HCl}$  10c.c.，加熱使溶性物完全溶解。充分冷卻。再加水 110c.c. 及濃  $\text{HCl}$  10c.c.。再冷卻，然後以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定之。其終點甚明顯，但片刻後顏色即褪。由已知  $\text{KMnO}_4$  溶液之 Sb 係數計算 Sb 之百分量。

注意—— $\text{KMnO}_4$  溶液宜以化學純粹之錒校準之而計算此溶液以 Sb 表示之值，然後個人對於終點之誤差與行測定時觀察終點所生之誤差可以相同。下述白色合金中錒之測定法中所用之  $\text{KMnO}_4$  溶液亦可用之。其校準測定法即如彼所述者。

錒——含 Pb 15% 以上之青銅內，類皆有錒存在。其測定方法，爲加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c. 於其已去 Cu 及 Pb 之溶液中，蒸發至生  $\text{SO}_3$  之濃烟爲度。用水 50c.c. 沖淡，加熱至溶性鹽完全溶解。速以溶液注入 30%  $\text{NaOH}$  溶液 50c.c. 中。熱至沸騰，則如有錒存在即有蘋果綠之  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉澱。乃將溶液沖淡至 150c.c. 使沉澱下降，以權稱後之坩堝過濾。充分以熱水洗滌之。將濾液移入原來之玻璃杯中，以少量之溫熱稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加於古區坩堝內之石棉層上使

Ni(OH)<sub>2</sub> 溶解。充分洗滌坩堝，再以 30% NaOH 溶液 10c.c. 沖淡至 30c.c.，以鎳溶液注入其中使 Ni 重行沉澱。熱至沸騰。待沉澱澄清後，以前用之古區坩堝過濾，以熱水洗滌，在白熱溫度灼之而稱 NiO 之重量。計為 Ni 之重量。

計算法—— $\text{NiO} \times 0.7858 = \text{Ni}$

注意——如須測定鋅而尚未測定時，則將第二次之濾液加入於第三次之濾液中，必要時須蒸發之，移入 250c.c. 玻璃杯中而電解之。其法如前述鋅之測定相同。

**鋁**——此元素以由電解法去鋅後而測定之最佳。於加 NaOH 呈鹼性之溶液中，加濃 HCl 使呈酸性反應，再加 NH<sub>4</sub>OH 過量使 Fe 及 Al 沉澱，熱至沸騰。待沉澱澄清後，過濾，以熱水充分洗滌之。置鉑坩堝中強烈灼熱而稱 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之重量。與過多量無水之 KHSO<sub>4</sub> 熔融，以水提取熔過物，加足量之濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使酸之濃度約為 5%。溫熱溶液，經過瓊斯還原器而以 0.05N KMnO<sub>4</sub> 溶液將 Fe 滴定。計為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之量，由上得氧化物之混合量中減去而得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之量。計算 Al 之量。

計算法—— $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.5291 = \text{Al}$

注意——行鋅電解法時所用之 NaOH 中，或有 Fe 及 Al 存在，故須以同量之 NaOH 作空白試驗，將所得之 Fe 及 Al 由測定時所得之重量中減去之。

參考——Price and Meade: "Technical Analysis of Brass and the Nonbronze Alloys".

## 鎳 銀

概述——鎳銀或曰德國銀，為 Cu, Ni 及 Zn 之合金，偶然或含有少量之 Pb, Fe, Mn 及其他不重要之雜質。

此節所述之分析方法，為聞名之鎳化乙二醛肟 (Nickel Glyoxime) 沉澱法。其法曾在著者之化驗室中，得美滿之結果。與其他方法比較時，則此法之結果準確，且分析之時間及手續更為省簡。

銅——稱合金 1 克入玻杯中，溶解於  $\text{HNO}_3$  (1:1) 15c.c.。待完全溶解而氧化氮濃烟經沸騰逐出後，將溶液沖淡至某容量加足量之濃  $\text{HNO}_3$  預備電解，如有轉動式之電極，則  $\text{HNO}_3$  之濃度約為 10%，如用靜止式電極，則約為 3%，當用轉動式電極及 10% 硝酸時，其電流之密度由開始時 2 安培增加至電解終了時為 3 安培，甚為美滿。如有靜止式電極及 3% 硝酸，則需用 0.5 安培之電流。用轉動式電極，則 Cu 在 1 小時以內能完全除去。權稱電極上金屬銅之重量(見前)。

鉛——合金中之 Zn，內或含少量 Pb 之雜質。此完全於陽極上及  $\text{PbO}_2$  而結出。稱其重量，計為 Pb 之量。

計算法—— $\text{PbO}_2 \times 0.8642 = \text{Pb}^*$

鎳——將 Cu 及 Pb 除去以後，移溶液入 500c.c. 量瓶中而沖淡至刻痕。移出與試料 0.2 克相當溶液 100c.c. 置入 600c.c. 玻杯中，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使成微弱而顯明之鹼性反應，沖淡至約 400c.c.，加熱至沸騰而將  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱濾去。於其濾液中加二甲基乙二醛肟之酒精飽和溶液 75c.c. 使 Ni 成乙二醛肟化物而沉澱。略在沸

\* 此為經驗係數(見前)。

點以下加熱 1 小時，以會灼熱而權稱後之古區坩堝過濾，用熱水洗滌之。

常以二噻乙二醛肟試劑數滴試驗最先所得之數 c.c. 濾液以觀其中有無未沉澱之 Ni。如其中尚有未沉澱之 Ni，則將此濾液回置玻杯內，再加試劑數 c.c.。如 Ni 已完全沉澱，則過濾後洗滌之。在 105—120°C 烘乾 1 小時，冷卻而權稱之。計算金屬 Ni 之重量，乘以 5 使校正約數部分容量之試料溶液。

計算法——鎳化乙二醛肟  $\times 0.2032 = \text{Ni}$

鉅——將 Ni 沉澱後之濾液移入玻杯中而蒸發之迄無  $\text{NH}_3$  之臭味爲度。冷卻後，移入 500c.c. 之厄倫邁爾燒瓶內，蓋以防濺液而遭損失也，乃加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5—6c.c.，蒸發至見白色之濃烟而止。充分冷卻而以水提取之。加 3% NaOH 溶液 50c.c. 而以塗銅之電極依前述方法電解之，權金屬 Zn 之重量，以 5 乘之以校正約數部分容量之試料溶液。

雜質——鉛之測定已如上述。Fe, Mn 及其他之雜質，可依黃銅及青銅中所述(見前)方法而測定之。

注意——此方法爲著者化驗室中巴里什(H.C. Parish)所採用。

## 白色合金類

概述——下述分析方法爲分析內含 Sb, Sn, Cu, Zn, Pb, Fe, Ni, Mn, Al 及 Mg 之白色合金之用。爲便利起見，此種金屬可分爲(1)錫鑲，(2)巴比特(Babbitts)合金，(3)鑄字合金及(4)鋁合

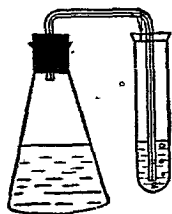


金。

有時作同一測定有兩種分析方法，則用第一法為適當。第二法則用於特別之試料或為某種特別原因經指定後而應用之。

取試料法——欲得能代表全部之試料，最佳之方法莫如用鋸。且鋸屑為最適用，因分析方法之精確與否大有賴於試料之粗細狀態也。如無雕刻鋸，用小鑽取得鑽屑亦可。常於未分析時，用磁鐵在試料上移動以去鐵屑。

## 鋅 鐵



圖九——測定白色合金中錫之儀器

概述——鋅鐵通常包含 Sn 及 Pb 及少量 Sb 雜質(或含 Cu 及 Zn)。

錫(容量法)\* ——準確取得試料 0.5 克置入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，配一單孔塞，內插 1 毫米之毛細管，毛細管之他端則通入 6 吋試管中如圖九所示。以 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 25 c.c.，熱水 50c.c.，濃 HCl 50c.c. 及 5%  $\text{SbCl}_3$  溶液 1 滴加入燒瓶中。另以 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液貫入試管中至三分之一之滿度，以毛細管插置其中。乃置於蒸汽鍋上加熱迄除 Cu 及 Sb 以外完全溶解而止，其時間約為 15 分鐘。乃由鍋上移去：以 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加於試管中使滿而置自來水下冷却之。冷却後，以藕粉溶液 5c.c. 加入燒瓶中，然後加 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 25c.c. 而以 0.1N 碘溶液

\* 如須測定 Pb，則用重量法測定 Sn。

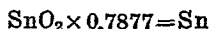
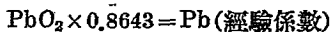
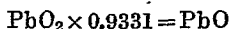
滴定之，滴定時，以橡皮洗滌器裝於滴管之出口上而覆於瓶口。澱粉及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，宜先以移液管移取，然後將移液管之出口端插於瓶塞與瓶頸之間而加入於燒瓶內，如是可防多量空氣洩入瓶中致降低所得之結果也。

注意——以純錫 0.2500 克校準測定碘溶液，嚴密遵上述之手續行之，以用去之碘溶液 c.c. 數除 0.25，其商數即為該溶液以錫表示之係數。

**錫(重量法)**——準確稱取試料 0.5 克入 250c.c. 玻杯中，加稀  $\text{HNO}_3$ (2:1) 15c.c.，速蓋以錶玻璃。待劇烈之化學作用完畢後，然後沸騰至無紅色之濃烟發生為度。乃置於蒸汽鍋上消化 30 分鐘，以熱水 30c.c. 稀釋之，澄清後，過濾，以 2%  $\text{HNO}_3$  洗滌之。將濾紙及沉澱置於權稱後之瓷坩堝中，先焚濾紙，後以提里爾燈之全熱溫度灼熱 15 分鐘。置乾燥器中冷卻而權留餘物之重量。留餘物即含  $\text{SnO}_2$  及  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  及少量之  $\text{PbO}$ 。旋將留餘物與硫磺粉及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉置於有蓋之瓷坩堝中熔融，其比量為沉澱 1 份，硫磺及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  粉末各 2 份，熔融至無  $\text{SO}_3$  之臭味為止，冷卻，以熱水溶解融解物，加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  過量使多硫化物變為一硫化物：過濾，充分洗滌沉澱。

沉澱中含有  $\text{Pb}$ 。溶解於稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 中，依普通方法電解，權陽極上  $\text{PbO}_2$  之重量。由此計算  $\text{PbO}$  之重量而由沉澱物之原來重量中減去之。(又計算  $\text{Pb}$  之重量，加入於以後測得之主部  $\text{Sb}$  量中)。又將  $\text{Sb}$  (以後所測得者) 之量計為  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  之重量而由原來之重量中減去。其差即為  $\text{SnO}_2$ 。計算  $\text{Sn}$  之重量。

**計算法**—— $\text{Sb} \times 1.2628 = \text{Sb}_2\text{O}_4$



錒——精確稱取試料 1 克入 500c.c. 硬玻璃厄倫邁爾燒瓶中。加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15c.c. 及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  4—5 克。加熱至殘餘物完全呈白色而止，但勿完全逐去游離之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，否則冷卻後融解物即成硬塊。充分冷卻，加 10% 酒石酸溶液 50c.c. 及濃  $\text{HCl}$  10c.c.。加熱至溶性鹽完全溶解為止，充分冷卻，加水 110c.c.，再加濃  $\text{HCl}$  10c.c.，再冷卻之，立刻以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定。所得終點甚明顯，然立即隱褪。由  $\text{KMnO}_4$  溶液之已知濃度計算 Sb 之百分量。

校準測定法——用純錒校準測定  $\text{KMnO}_4$  溶液，計算該溶液以 Sb 表示之值；然後個人對於終點之誤差可與行測定時相同矣。下為測定手續：

權純錒 0.1500 克及同量之純錒置入 500c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15c.c. 及  $\text{K}_2\text{SO}_4$  4—5 克。加熱至金屬溶解或完全分解而將析出之 S 逐去為止。勿使  $\text{SO}_3$  完全逸去，以防冷卻時融解物變硬也。冷卻，加 10% 酒石酸溶液 50c.c. 及濃  $\text{HCl}$  10c.c.，加熱至得清澈之溶液為度。將溶液冷卻至自來水之溫度，然後再加水 110c.c. 及濃  $\text{HCl}$  10c.c.。再冷卻，立刻以  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至紅色為止。

$$\text{計算法——Sb 係數} = \frac{0.1500}{\text{用去 } \text{KMnO}_4 \text{ 之 c.c. 數}}$$

鉛——於重量法測定 Sn 後所得之濾液中加入濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10c.c.，

蒸發至見  $\text{SO}_3$  稠密之濃烟而止。充分冷卻，以水 100c.c. 提取之；沸騰，放置之迄完全冷卻（過夜最佳）。用灼熱及權稱後之古區坩堝將  $\text{PbSO}_4$  過濾而以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗滌之，然後以 5% 乙醇或第三十號變性酒精洗之至洗液內無酸質為度。勿令酒精洗液流入主部之濾液中，因於行電解測定 Cu 時有妨礙也。用酒精洗滌不過除去  $\text{PbSO}_4$  中之酸質而已。置古區坩堝於一鉛坩堝中而灼熱之，置乾燥器中冷卻而稱  $\text{PbSO}_4$  之重量。計為 Pb 之量。

計算法—— $\text{PbSO}_4 \times 0.6823 = \text{Pb}$

注意——依前述如於提純錫錒氧化物時得 Pb，則必須加入於此處所得之重量中。

銻——將 Pb 測定後之濾液中沖淡至約 200c.c.，置於 250c.c. 玻璃杯中電解以測定 Cu 之重量。其法一如黃銅及青銅下所述者（見前）

銻——在銅已除去之溶液中加 30% NaOH 溶液 75c.c. 而依黃銅及青銅下所述方法電解之（見前）。

## 高錫巴比特合金

錫——精確權試料 0.5 克入 250c.c. 玻璃杯中而測定 Sn 及 Sb 之氧化物。其法與銻鐵下所述者相同（重量法）。

銻——取試料 1 克依前述銻鐵中銻之測定法而行之。

銅及鉛——第一法\*——取試料細粉 1 克入 250c.c. 有蓋之玻璃杯中，加王水（濃  $\text{HNO}_3$  1 份，濃  $\text{HCl}$  3 份）10c.c. 處理之。加  $\text{KClO}_3$

\* 如 Sn 已經測定，用第二法。

少許而熱之。然後加酒石酸少許，以水沖淡，加 NaOH 使微呈鹼性反應。得清澈之溶液後，加  $\text{Na}_2\text{S}$  飽和溶液 25c.c.，置蒸汽鍋上消化 30 分鐘，時時攪拌之。沉澱澄清後，用有石棉層及活動底之古區坩堝過濾，以 2%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液洗滌。將石棉及沉澱移入一小玻杯中，使硫化物溶於濃  $\text{HNO}_3$  20c.c. 中，沖淡至約 100c.c.，過濾，將濾液沖淡至 200c.c. 而電解之，同時測定 Cu 及 Pb 之重量。

**第二法**——將 Sn 測定後之濾液中沖淡至約 200c.c.（加濃硝酸至約為 10% 之溶液而止，依黃銅及青銅下銅之電解測定法（見前）行之。同時 Pb 在陽極成  $\text{PbO}_2$  而結出。計算為金屬鉛之重量。

**計算法**—— $\text{PbO}_2 \times 0.8643 = \text{Pb}$ （經驗係數）

注意——依前述銻之分析方法中所得之  $\text{SnO}_2$ ，由其中提出視為雜質之 Cu 及 Pb，必須加入以上測得之量中。所得 Pb 由陽極結出，Cu 由陰極結出。

**錳**——於已將 Cu 及 Pb 除去之液體中加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2—3c.c.，蒸發而見  $\text{SO}_3$  之濃烟而止，冷卻。加 30% NaOH 溶液 50c.c. 而電解測定錳之重量。其法與黃銅及青銅下所述者（見前）相同。

## 高鉛巴比特及鑄字合金

（包括查納鑄條，普通鉛版，摩納鑄字）

（Linotype, Stereotype, Monotype）

**錫（容量法）**——準確稱取試料 1 克入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加濃 HCl 50c.c.，置蒸汽鍋上加熱至反應完畢。當溶液熱時，加

$\text{KClO}_3$ ，每加結晶 2 或 3 粒而搖動之迄得清澈之溶液爲度。勿加過量之  $\text{KClO}_3$ 。然後加濃  $\text{HCl}$  50c.c.，熱水 100c.c.，鋼之鑽屑（見注意(1)）2 克及 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 25c.c.，依次加入之，速即貫入插有曲折毛細管及試管之塞如圖九所示。試管容量之三分之一必須盛有 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。置於蒸汽鍋上加熱至鋼完全溶解而止（見注意(2)）。增滿試管中之 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，將燒瓶冷卻至自來水之溫度。加藕粉溶液 5c.c. 於燒瓶中，然後加 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 25c.c.，均以移液管加入之，乃仿錒鐵中錫之容量測定法（見前）而行之，注意須隔絕空氣。

注意——(1) 普通以含炭在 0.35—0.06% 之炭屑鋼得所分析結果最佳，但不得過細。

(2) 由氧所生之黃色應除去之，不然，須重作試驗。因所加之  $\text{KClO}_3$  過多，結果即降低。

(3) 最初觀察終點時，因溶液中有炭之懸浮體，不免發生困難，能於透光之處向燒瓶之底部直視之最佳。直達藍色之終點時，則此處溶液呈不透明之現象，及炭質澄清後，方現藍色也。

(4) 每一測定，必須作空白試驗。取純  $\text{Sb}$ （無  $\text{Sn}$ ）0.1500 克，仿上述方法進行。將由空白試驗所得之量由測定所得之測定量中減去。

(5) 以純  $\text{Sn}$  校準測定碘溶液，其法與錒鐵中錫之測定方法相同（見前）。

錫（重量法）——精準稱取試料 1 克入 250c.c. 玻杯中，加足量之純錫使  $\text{Sn}:\text{Sb}$  之比例至少爲 3:1。仿以上錒鐵下述所用重量法測定  $\text{Sn}$ 。同時亦須如彼所述將氧化物提純之。

注意——所加入之 Sn 應計為  $\text{SnO}_2$  之重量。共與其中之雜質及  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  之量由沉澱之總量中減去。

計算法—— $\text{Sn} \times 1.2696 = \text{SnO}_2$

錫——依銻鐵下所述(見前)測定 0.5 克試料中 Sb 之量。

鉛——取細粉狀試料 0.5 克入 250c.c. 之厄倫邁爾燒瓶中，加酒石酸 4—7 克(依 Sn 及 Sb 存在量之多少而定)，水 15c.c. 及濃  $\text{HNO}_3$  4c.c. 處理之；置蒸汽鍋上加熱迄得清澈之溶液而止。慎加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1c.c.，不絕攪拌之，加水 50c.c. 沖淡，然後冷卻使沉澱完全積聚(至少 1 小時)。所有 Pb 完全成  $\text{PbSO}_4$  而沉澱，乃以古區坩堝過濾，先以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，後以 50% 酒精洗滌迄洗液中無酸質而止。置坩堝於鉛坩堝中而灼熱之，冷卻而權  $\text{PbSO}_4$  之量。其法與銻鐵下所述鉛之測定法(見前)相同。

銅——如須測定銅，先依錫之重量測定法除去 Sn 及 Sb\*，又加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c. 而蒸發至生  $\text{SO}_3$  濃烟以去 Pb，然後仿銻鐵下所述銅之測定法將溶液電解之。

鋅——如須測定鋅，則於電解測定銅以後之溶液中加 30%  $\text{NaOH}$  溶液 75c.c.，仿銻鐵下鋅之測定法行之。

## 鋁 合 金

概述——普通分析含 Al 甚高之合金，大都單測定其他金屬之重量而將其差數計為 Al 之重量，蓋大量之 Al 頗難測定也。所有

\* 加純鋅足量使 Sn:Sb 至少為 3:1，否則 Sb 不能完全移去。

測定，均須取試料兩份而進行之。行定量測定以前先作定性試驗最佳。

**矽**——精確稱取充分混合之鐵屑試料 1 克置入堯皿中使溶解於混合酸(見下) 35c.c. 中，蓋以鈹玻璃。待完全溶解後，蒸發至乾潤而置於電熱板上烘焙至少 0.5 小時使  $\text{SiO}_2$  完全去水。以稀  $\text{HCl}$  (1:4) 提取殘餘物，過濾，以熱水洗之。置鉑坩堝中灼熱而後權稱。加  $\text{HF}$  10c.c. 及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而蒸發之，再灼熱後而權其重量，其損失量即為  $\text{SiO}_2$  之重量。計為  $\text{Si}$  之量。

計算法—— $\text{SiO}_2 \times 0.4672 = \text{Si}$

**混合酸**——注濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  150c.c. 於水 450c.c. 中。冷卻後，加濃  $\text{HNO}_3$  100c.c.，然後加濃  $\text{HCl}$  300c.c.。

**鋁**——如為某種原因必須將  $\text{Al}$  直接測定，則將由  $\text{Si}$  測定後之濾液置於量瓶中而沖淡至 500c.c.，充分混和後。移出其約數部分容量 100c.c. 而分析之。先沖淡至約 300c.c.，加單寧酸一匙及  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量。沸騰使  $\text{NH}_3$  之臭味幾完全逸去，過濾，用熱水洗滌。將沉澱溶解於熱稀  $\text{HCl}$  (1:1) 中，加單寧酸一匙，依上法再沉澱一次，用熱水洗滌之。將濾紙及沉澱烘乾，移入鉑坩堝中，先焚去濾紙，然後置入另一坩堝中，以噴燈灼熱至重量不變而止。權稱  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  之重量。減去  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (以後測得者) 而由其餘數計算  $\text{Al}$  之重量。

計算法—— $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.5291 = \text{Al}$

**錳**——取細粉試料 1 克置入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中使溶解



於稀  $\text{HNO}_3(1:4)$  50c.c. 中。因 Al 在  $\text{HNO}_2$  中溶解甚緩，故所需時間較長也。待完全溶解後，冷卻至  $15^\circ\text{C}$ ，加鉍酸鈉 0.5 克而攪動數分鐘。加 3%  $\text{HNO}_3$  50c.c.，以多孔性之人造鋼玉砂製濾杯過濾。用同樣之酸 50—100c.c. 洗滌，最後以水洗滌。過濾時，溶液勿與橡皮連接物相接觸。以標準亞砷酸鈉溶液滴定（見注意(1)）燒瓶中之溶液，其法與鋼中錳之測定法（見前）相同。

注意——(1)依此方法滴定时，所得之 Mn 總量不應超過 0.0125 克，故試料所含 Mn 如在 1.25% 以上，則取試料 0.5 克或更少之量而分析之。

(2)亞砷酸鹽溶液——鋼中錳之測定法（見前）中所用之亞砷酸鉍溶液可用於此。

(3)如試料不精細，則未進行上述分析方法時，加少量之 HCl 或可使之溶解，以後陸續加濃  $\text{HNO}_3$  數次而蒸發使容量減縮以逐去 HCl。

錫——精確稱取試料 1 克及  $\text{NaOH}^*$  約 5 克置入玻璃杯中，加足量之水浸沒試料。待劇烈之作用完畢後，沖淡至約 100c.c. 而沸騰 4—5 分鐘。冷卻，過濾，以熱水洗滌沉澱至無鹼而止。Al 及 Zn 均溶解而其他之金屬則否。保存濾液備以後測定 Zn 之用。

將 NaOH 處理後之沉澱洗入玻璃杯中。焚濾紙成灰，加入於玻璃杯中，加濃  $\text{HNO}_3$  20c.c.，蒸發至約 10c.c. 而以熱水 50c.c. 沖淡之。過濾，洗滌，置入權稱後之瓷坩堝中灼熱而稱  $\text{SnO}_2$  之重量，計為 Sn 之重量。

計算法—— $\text{Sn} \times 0.7877 = \text{Sn}$

銅及鉛——將濾液之容量增至 200c.c.，加濃  $\text{HNO}_3$  10c.c.。仿

\* 如須測定鐵量，則所用之 NaOH 量必須權稱，又須校正其中所含之鐵質。

黃銅及青銅下所述之方法(見前)電解之以測定 Cu 及 Pb。

鐵——於 Cu 及 Pb 測定後之溶液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈鹼性反應而沸騰，濾去  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱。以熱水洗滌。注熱稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於濾紙上以溶盡之，而收集於玻璃杯內。將此溶液沖淡迄其  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之濃度約為 5%。加熱近沸騰而經過瓊斯還原器。冷卻後，以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定之。

$$\begin{aligned} \text{計算法} & \text{——} 0.1\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 1c.c.} = \text{Fe } 0.005584 \text{ 克} \\ & = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.007984 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——取等量之酸用瓊斯還原器作空白試驗，由試料之滴定量中減去(見前)。

鎳——將  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉澱之濾液熱至沸騰。加 1% 二噁乙二醛肟之酒精溶液，其量約當溶液內鎳量之 5 倍。如加過量，亦無妨礙，惟可不必，以試劑價甚昂也。置熱湯鍋上經 30 分鐘，即於熱時以權稱後之古區坩堝過濾，用熱水洗滌，在  $110\text{—}120^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變而止。稱鎳化乙二醛肟之重量。計為 Ni 之重量。

$$\text{計算法} \text{——} \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni} \times 0.2032 = \text{Ni}$$

鋅——將測定錫時經  $\text{NaOH}$  處理後之原來濾液沖淡至 200c.c. 仿黃銅及青銅下所述(見前)之方法行電解以測定 Zn。Zn 移去以後，放棄其溶液。倘有某量不溶解於  $\text{NaOH}$  中之 Zn，則宜依下法恢復之：將 Ni 測定後之濾液沸騰使  $\text{NH}_3$  完全逸去。加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使呈酸性反應，再加與濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2—3c.c. 相當之過量。移入 500c.c. 硬玻璃厄倫邁爾燒瓶中，蒸發至生  $\text{SO}_3$  濃烟為度。如溶液呈暗色，則加濃  $\text{HNO}_3$  數 c.c. 而再蒸發至生  $\text{SO}_3$  濃烟而止。以水提取，冷卻

後，加 30% NaOH 溶液 50c.c.，置 250c.c. 玻杯中沖淡至 200c.c.。仿前述之方法電解之。將此處所得之 Zn 加於經原來 NaOH 處理後之濾液電解所得之 Zn 量中。

鎂——由電解法除去 Zn 後，於其溶液中加濃 HCl 使呈酸性，再加過量 10c.c.，沖淡至約 300c.c.，冷卻至自來水溫度，加 NH<sub>4</sub>NaHPO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 之飽和溶液 30c.c.。再逐滴加入 NH<sub>4</sub>OH，不絕攪拌使沉澱呈結晶狀。然後加過量之濃 NH<sub>4</sub>OH，約為溶液全容量之 10%。放置過夜，以權稱後之古區坩堝過濾，以含有濃 NH<sub>4</sub>OH 5% 及 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 5% 之冷水溶液洗滌之。灼熱至呈白色而止。權所得之 Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 而計為 Mg 之重量。

計算法—— $M_{Mg_2P_2O_7} \times 0.2184 = Mg$

參考——Price and Meade “Technical Analysis of Brass and Non-ferrous Alloys” E. Blough: “Analysis of Aluminium and Its Commercial Alloys.”

## 鋅汞齊中汞之測定法

**概述**——普通所謂電池鋅者，多為含汞 1—3% 之鋅汞合金。下述者為測定汞量之便利方法，可得準確之結果。

**測定方法**——取合金之細粉試料 4—5 克。使溶於稀 HCl (1:1) 約 15c.c. 中，沸騰 2—3 小時。Zn 則溶解然 Hg 及 Pb 為金屬狀而分出。

用傾瀉法傾去溶液，以熱水洗滌殘渣數次而移入瓷坩堝中。在

100°C 烘乾。置於乾燥器中冷卻而後稱之；然後以紅熱溫度灼熱，再置於乾燥器中冷卻後而稱之。兩重量之差數即為 Hg 之重量。

注意——灼熱之手續宜在透風櫥內行之。汞之蒸氣甚毒，慎勿吸之。

參考——此分析方法在美國某鐵路公司(N.Y.N.H. and H)化驗室中曾應用之。

### 鋼鐵上鍍鋅或噴鍍鋅之試驗法

概述——鋼鐵上鍍保護鋅層之方法有二：

鍍鋅法即在鋼鐵之表面上結金屬鋅層，平滑而有光澤，概示鋅之結晶組織。

噴鍍鋅法生成暗灰色（與石板色相近）之塗層，多少具粗糙之觀感。其塗層非如鍍鋅法之為金屬鋅，但為鋅及鋅鐵合金之混合物。

此處所述之普里斯 (Freece) 試驗方法，本專為鍍鋅物具應用，當用於噴鍍鋅物具時，則宜特別注意每浸一次後，須以金屬絲刷極力刷之，但勿為鍍銅之銅層所誤，此銅層經再浸後可移去也。

拭淨——試鑿之時，宜以  $\text{CCl}_4$ ，本品或松節油及廢棉花（不可用刷）\* 將試料拭淨，然後充分於冷水中漂滌，以清潔之廢棉花拭乾。試料在浸入試驗溶液以前必須經此拭淨之手續。

試驗溶液——取工業用硫酸銅結晶溶於冷水中，其重量之比例為結晶約 36 份水 100 份。加過量之化學純粹  $\text{CuO}$  使溶液呈中

\* 噴鍍鋅之器具除外。

性，當盛此溶液器皿之底部有此試劑積集時，卽示所加之  $\text{CuO}$  已過量矣。

未應用時，將此中性溶液過濾。過濾後之溶液，在每試驗開始時，其比重爲  $1.186, 65^\circ\text{F}^*$ （宜在溶液之水平線上記取比重計之度數）。如過濾後之溶液之比重較高，則加清水使爲  $1.186$  如較低則以比重較高之過濾溶液加入之。

在未過濾時，溶液由器皿中取出後，宜另加結晶及水以補充之，仍須加過量之  $\text{CuO}$  於此貯藏而未過濾之溶液中。

**溶液之用量**——試驗線狀試料時，宜用內徑至少 2 吋之玻璃瓶，先以標準溶液貫入瓶中至少達 4 吋深度。如試料爲一種器具，則每具試料，至少需標準溶液 280c.c. 在玻璃瓶或陶器內浸漬之。溶液每用至多浸漬 4 次。

**試料**——如爲線狀試料，則每次同時浸入之數不得過 7 線，如爲鍍鋅之物料而非線狀者，則每次一件浸入於規定量之溶液中。勿將試料緊束或扭撚之，宜使互相分開俾溶液對於被浸沒之部分發生均勻之化學作用。

**試驗方法**——以清潔乾燥之試料浸於所需之某量標準溶液中，依下列之輪流浸漬法進行，當試驗時，溶液之溫度必須在  $62-68^\circ\text{F}$  之間，

第一次 浸一分鐘，洗滌後拭乾。

第二次 浸一分鐘，洗滌後拭乾。

\* 此於波美比重計  $22.7^\circ(65^\circ\text{F})$  相當。

第三次 浸一分鐘，洗滌後拭乾。

第四次 浸一分鐘，洗滌後拭乾。

每次浸後，立刻以  $62^{\circ}$ — $68^{\circ}$ F 之清水洗滌，再以清潔之廢棉花\*拭乾。

試驗英國標準線表第 13 號 (No. 13 B. W. G) 鐵線或其他較細之線時，則第四次浸入之時間可減至 0.5 分鐘。

解釋——依上述之試驗方法，如浸漬後之試料有光輝而銅層附結甚堅者，即該試料未通過此試驗。

如為噴鍍鋅之器具，則每次浸後，因 Zn—Fe 合金故而有 Cu 之結出物。然此 Cu 層，並不堅附於其上，亦無如未通過此試驗者 Cu 層之有光彩，可以金屬絲刷在注水下竭力磨擦而剝落之。故噴鍍鋅之器具，除其上之 Cu 層甚堅結而有光彩不為金屬絲刷或多浸後磨擦而剝落外，慎勿忽視或放棄之。

Zn 上之 Cu 層或在切斷口 1 吋以內者，可勿顧之。

如同時浸入之某組 7 金屬線中之一線有 Cu 結出物，或則其 Cu 結出物之有無不能決者，則以此 7 線作 2 次復驗，依多數之結果報告之。

如器具上有螺絲切口，則螺線部分浸漬一次已可見其效；其他部分須依規定浸四次。螺旋帽上之線則不須受此鍍鋅之試驗也。

參考——1908 年二月美國電話電報公司 (A. T. & T.) 說明書 3110。

\* 如為噴鍍鋅之物料，則每次浸後，立刻移於流水下，以金屬絲刷在水流中竭力刷之。

## 馬口鐵及鋼之鍍錫試驗法

**美國電氣鐵路工程會之方法**——試料之預備——受試驗之金屬線或其他之物料必須先經酒精充分潔淨之。

**鍍錫試驗**——將試料浸入 HCl (比重 1.088, 15.5°C) 適經 1 小時。入純水中漂淨後，再浸入硫化鈉之水溶液中(比重 1.142 或 28° Be) 適經 30 秒鐘。再入純水中洗滌，如是重複 3 次。在第四次浸入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液以後，金屬線不應有發暗色之象症。

**硫化鈉溶液**——所用硫化鈉溶液須含有過量之硫，且其濃度能於 5 秒鐘以內使未鍍錫之銅線發生暗色。每配製新溶液時，必須以未鍍錫之銅線試之。

**美國電話電報公司之方法**——將受試驗之金屬線或其他物料浸於經水蒸氣飽和之純  $\text{H}_2\text{S}$  氣流中四小時，其溫度在 24°C 以上 26°C 以下。四小時後，不應有發生黑色之象症。

## 鍍 鎳 溶 液

**概述**——所述方法為分析含溶解性鎳鹽，硼酸及氯化銨之電鍍用鎳溶液，各鹽類重量之比，為溶液每加侖中含金屬 Ni 約 3 英兩， $\text{H}_3\text{BO}_3$  2 英兩及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.5 英兩。所得結果，以每加侖中之常衡英兩數報告之。

**鎳**——測定 Ni 之方法為電解法或以標準 KCN 溶液滴定之，後法較為迅速。

(a) 滴定法——用精準之移液管移取其溶液 2c.c. 入 400c.c. 玻杯中，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 10c.c. 而沸騰之迄發生紅色濃烟而止；然後加枸橼酸溶液 100c.c. 而仿合金鋼中鎳之測定法(見前) 而行之。計算 2c.c. 溶液中之 Ni 量(克數)乘以 66.8 即得每加侖中之英兩數。

(b) 電解法——移取溶液 5c.c. 入 250c.c. 玻杯中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c.，置電熱板上蒸發至有白色濃烟而止。冷卻後，以冷水沖淡至約 100c.c.。慎加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使中和，然後加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量 30c.c.。用轉動之陰極電解之至 Ni 完全移去。權金屬 Ni 之重量，計為每加侖中之英兩數。

計算法——5c.c. 中 Ni 之克數  $\times 26.7 =$  每加侖中之英兩數。

氯化鉍——精準量取溶液 5c.c.，以水約 200c.c. 稀釋之。加  $\text{AgNO}_3$  溶液過量使生成沉澱，迅速攪拌之。置於暗處使  $\text{AgCl}$  完全積集，以權稱後之古區坩堝過濾，用冷水洗滌之。置坩堝於較大之鉑坩堝中而灼之，迄沉澱之邊緣適開始融解為度。置乾燥器中冷卻而權  $\text{AgCl}$  之重量。計為每加侖中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之英兩數。

計算法—— $\text{AgCl}$  克數  $\times 9.965 =$  每加侖中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之英兩數。

硼酸——移取溶液 5c.c. 置於玻杯中，以水沖淡至 200c.c.，加 0.5N  $\text{NaOH}$  溶液 50c.c.，充分攪拌之，以密襯濾紙之畢希勒漏斗將  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  沉澱用吸氣法過濾，以水充分洗滌之。加甲基橙指示劑數滴於濾液中，加 0.5N  $\text{HCl}$  使適呈中性反應。然後再加苯酚指示劑約 1c.c. 及甘露蜜醇(mannite) 5 克，以 0.1N  $\text{NaOH}$  溶液將



$H_3BO_3$  滴定至初現永久之紅色而止。再加甘露蜜醇 2 或 3 克，如紅色消褪，則繼續加入 0.1N NaOH 迄最後達到永久之紅色而止。將滴定量計為  $H_3BO_3$  之量。

計算法——0.1N NaOH 1c.c. =  $H_3BO_3$  0.006184 克

5c.c. 中  $H_3BO_3$  之克數  $\times 26.70$  = 每加侖中之英兩數

## 鍍銀溶液

**概述**——所述方法為分析每加侖溶液中含 Ag 約 2 英兩之鍍銀溶液用，其所含 Ag 乃存在於過量之 NaCN 溶液中。所得結果，常以每加侖中之金衡英兩表示之。

**銀**——移取溶液 5c.c. 置玻杯中，加水 25c.c. 及濃  $HNO_3$  15c.c.。置電熱板上於透風櫥下通風處加熱沸騰以去 HCN。加水沖淡至約 200c.c.，緩緩加入 NaCl 溶液過量迅速攪拌，置於暗處使 AgCl 澄清。在權稱後之古區坩堝上過濾，以冷水充分洗滌，置坩堝於較大之鉑坩堝中加熱至沉澱之邊緣適開始融解為止。置乾燥器中冷卻而權稱之。計為金屬 Ag 之重量。

計算法——AgCl 克數  $\times 18.32$  = 每加侖中 Ag 之英兩數

**注意**——如以常衡英兩表示，則係數改用 20.09。

**游離氰化鈉**——移取溶液 5c.c. 置一玻杯中，加水約 100c.c.，逐滴加 0.1N  $AgNO_3$  溶液滴定之，不絕攪拌，至呈永久之渾濁為度。將滴定量計為 NaCN 之量。

計算法——0.1N  $AgNO_3$  1c.c. = NaCN 0.009801 克

5c.c. 中 NaCN 克數  $\times 24.34 =$  每加侖中之英兩數

注意——如以常衡英兩表示，則係數改用 26.7。

**氰化鈉總量**——溶液中之 Ag，成  $\text{AgCN} \cdot \text{NaCN}$  之重鹽而存在。計算(以 NaCN 表示之)與以前測定之 Ag 化合之 CN 量。所得為化合之 NaCN 量。加上游離之 NaCN 量即得 NaCN 之總量。

**計算法**——化合 NaCN 量  $= \text{Ag} \times 0.9085$

**碳酸鈉**——鍍缸內經應用數次後之舊鍍液中，因氰化物之分解作用而含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。其定量測定法如下：

玻杯中盛酒精約 150c.c.，加苯酚指示劑溶液數滴及足量之 0.1N NaOH 溶液使呈微弱之紅色。移取試料溶液 5c.c. 加入其中，濾去不溶性之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，以中性酒精洗滌之。有少許殘渣仍附着於玻杯內，此可不必移去，祇以中性酒精將其洗淨，注於濾紙之上。乃將沉澱連濾紙置於原來之玻杯內，使沉澱溶解於水，任濾紙浸於其中，最後以 0.1N HCl 及甲基橙指示劑滴定之。計為碳酸鈉之重量。

**計算法**——0.1N HCl 1c.c.  $= \text{Na}_2\text{CO}_3$  0.0053 克

5c.c. 中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  克數  $\times 24.34 =$  每加侖中之英兩數



## 第五章 燃料分析

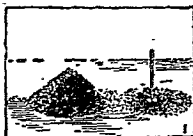
### 煤之試樣採取法

**概述**——取煤樣之主要目的，為取得足以代表全部來貨之少量之煤是也。採取試料，務宜審慎，此亦重要之事，蓋有時欲於同一貨源中另取試料，或不可得也。當煤由貨車，運貨船，小車或其他運輸工具卸却時，如事實許可，此時即宜收集試料。又如煤於收到後即須軋碎者，則於軋碎機上採取試料較為便利。由煤堆或倉屯表面上所採得之試料，大都不足恃。

**粗泛之試料**——採集試料時須用鐵鏟或其他能取等量部分之器具。鬆散之煤或碎塊之無烟煤，每鏟之重量可減至 5—10 磅，然塊煤或開採後之原本塊煤，則每鏟之量宜為 10—30 磅。如是所得試料曰粗泛試料。如屬事實所允許，粗泛試料之取量至少宜為 1000 磅，然鬆散之煤及碎塊無烟煤（ $\frac{3}{4}$  吋以下者）500 磅已足矣。如煤內含有大量之板岩或其他雜質，且雜質之片塊甚大者，則其粗泛試料之取量為 1500 磅或以上。所取之粗泛試料，其中塊狀及細粉狀煤量之比及所含雜質之比量，應與原來大煤堆中之比相同。粗泛試料宜盛於有蓋之桶內。

除另行規定外，粗泛試料宜於每 1000 噸或以下所出之貨中採集一次。

預備1000磅試料之第一步



將1000磅試料在硬而清潔之處搗碎至1"大小



1000磅試料搗碎為1"大小後堆成圓錐形



另堆成一長形煤堆使其混和  
A——將第一錘煤舖開  
B——完成之煤堆

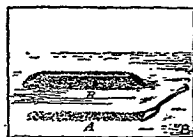
第二步



將500磅試料(5A)搗碎至3/4"大小



將已搗碎為3/4"大小之500磅試料堆成圓錐形



另堆成一長形之煤堆使其混和  
A——將第一錘煤舖開  
B——完成之煤堆。

第三步



將250磅試料(10A)搗碎至1/2"大小

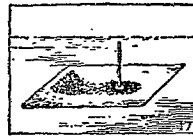


將已搗碎至1/2"大小之250磅試料堆成圓錐形

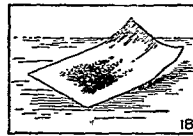


另堆成一新圓錐形使其混和。

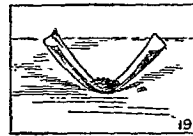
第四步



將125磅試料(16A, A)搗碎至3/8"大小

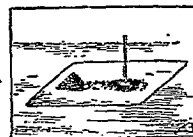


在氈毯上滾轉使其混和

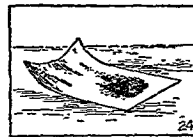


混和後堆成圓錐形。

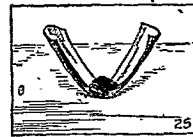
第五步



將60磅試料(22A, A)搗碎至1/4"大小

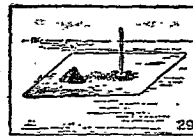


(與18同)

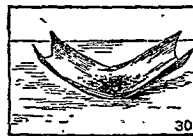


(與19同)

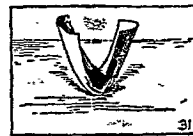
第六步



將30磅試料(29A, A)搗碎至3/16"或4孔大小。



(與24同)



(與25同)



輸流錘半分之  
以1,3,5等錘保存之為5A  
以2,4,6等錘棄之為5B



長形堆已分為兩部分  
A——保留  
B——棄之



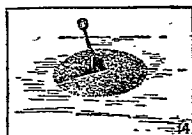
輸流錘半分之  
以1,3,5等錘保留之為10,A  
以2,4,6等錘棄之為10,B



長形堆已分為兩部分  
A——保留  
B——棄之

### 注 意

擇一堅硬清潔  
平面之處，無裂痕  
且能遮蔽風雨霜雪  
與日光者。勿令煤  
渣，沙泥及地板拉  
圾或其他外物混入  
試料中。水分之量，  
須設法保護，勿使  
損失或增加。



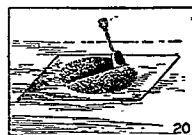
將圓錐形壓平而四分之



試料分為四部分



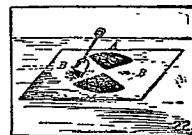
保留相對之兩部分 A, A  
放棄 B, B 兩部分



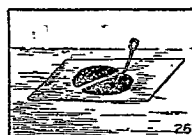
將圓錐形壓平而四分之



試料分為四部分



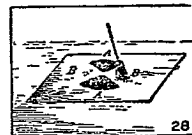
保留相對之兩部分 A, A  
放棄 B, B 兩部分



(與 20 同)



(與 21 同)



(與 22 同)



(與 26 同)



(與 27 同)



將 A, A 兩部分試料盛于  
兩個 5 磅試料瓶中，一為  
化驗室用，另一則保存之  
料。

當必須由煤車或倉屯或煤堆上採集試料時，則應以有系統之方法鑿取之俾得適宜之粗泛試料也。由煤堆上鑿取之試料，須足以代表煤堆之全部，切勿專取其表面之煤，宜儘量由其頂部，中央及底部採取同量之試料。

化驗室中之試料——既得粗泛之試料（謹慎勿使天氣增加或損失其水分），即依下法減縮其重量（圖一〇）

將大塊之煤及其雜質置於堅硬清潔而乾燥之地面上，以大木槌或鐵鎚擊碎，迄所得之煤塊無有大於所規定之尺寸者（見表七），此可目視以斷之。然後以鐵鏟鑿取，互相重重堆覆，使其充分混和而成一圓錐形之煤堆。再以輪流鑿取之方法將此圓錐形煤堆縮小之，其法如下：於圓錐形之煤堆上取煤一鏟，依直線式鋪出之，其闊與鏟同，長約5—10呎。然後以第二鏟之煤由相對方向鋪出於第一鏟之上。如是繼續行之，偶然須將此煤堆稍稍壓平，迄得一長狹之煤堆而止。於此長狹煤堆之一面，由其一端起，着底處取煤一鏟置於一旁。然後沿此面進行，繼移與鏟等闊之距離而取第二鏟，旁置之另為一堆。再於同一方向進移一與鏟等闊之距離而取第三鏟，加於第一鏟之一堆中。同樣取第四鏟加於第二鏟之另一堆中。依此方法行之，則偶數序所鑿取者為一堆，而奇數序所鑿取者又另為一堆。繼續沿本來之狹長形煤堆依一方向進行，則煤堆即平均逐漸縮小其重量，最後得煤量大約相等之兩小堆。放棄其一，將另一堆鋪開而擊碎至表中所規定之大小，然後堆成圓錐形，再成狹長之煤堆而以輪流鑿取法縮小其煤量。

由上法將粗泛試料縮小至約 250 磅後，再以四分法縮小之。每次行四分法以前，須將試料搗碎至規定之粗細度。先堆成圓錐形煤堆，後將圓錐形壓平，用煤鏟或大板劃為四等分，放棄 2 對角部分。將其餘之 1 對角部分混和，搗碎至相當之粗細度，混和，再堆成圓錐形而如法四等分之。繼續行此手續迄所得之煤塊均在  $3/16$  吋以下(或 4- 孔大小)，最後所得之試料約為 0.5—1 呎。

表七——某量煤樣所需之粗細度

重量	准許之最大尺寸
1000 磅或以上	1 英寸
500 磅或以上	$3/4$ 英寸
250 磅或以上	$1/2$ 英寸
125 磅或以上	$3/8$ 英寸
60 磅或以上	$1/4$ 英寸
30 磅或以下	$3/16$ 英寸(4—孔)

將粗泛試料之煤量縮小至 125 磅以下時，宜置試料於約  $6 \times 8$  呎之混合帆布上混和之。先以布一端提起，然後再舉他端俾煤可向前後滾轉混合也。

製備試料之工作，手續愈速愈佳以免水分損失也。將所得之試料立刻置入不通空氣之鐵罐或其他之盛器內。盛器之外面宜清晰詳註並誌相當之說明。

關列事項——下列各事項應隨試料填明之：

煤發至.....



取試料者.....	日期.....
最初所取之試料量.....	
煤樣所代表之數量.....	
取材料之處所: 駁船, 煤車或煤堆.....	
煤車(車名及號數).....	
煤之交易上之名稱.....	
等級(3/4, 煤屑, 煤塊, 石礫煤等).....	
備考(煤之形態, 塊狀, 石片, 硫磺球, 氣候狀態等).....	
售者.....	開採者.....
縣.....	省.....
	礦名.....

參考 — 此法大部分為美國材料試驗學會於 1916 年所採用之標準方法, 其號目為 D 21—16。

## 煤

### 近似分析法

化學試料之預備——乾燥之煤——如試料較 4- 孔 (3/16 吋) 更粗而其量在 10 磅以上者, 立即用頰狀壓碎機擊碎至能穿過 4- 孔篩為止, 用小鏟減縮其重量至 5 及 10 磅之間。然後將其全部磨細至能穿過 20- 孔篩為度。如水分之測定甚重要者, 則迅速以骨匙於試料之各部取約 65 克, 立刻置於乾燥及有橡皮塞之瓶中。此試料即完全為測定水分總量之用。

將主部之試料充分混和, 將其量減縮至 120 克, 磨細至 60—

孔。必要時可將此 60—孔試料再減縮至 2—3 英兩。

試料在研磨時勢必稍稍乾燥，故如水分之測定重要者，則計算 60—孔試料之結果時，以『完全乾燥』為基礎，即以 1 減去其以分數表示之水分量之差除所得結果。再由此完全乾燥為基礎之分析結果計算此煤以『如收到』為基礎之分析結果，即以 1 減去 20—孔試料中以分數表示之水分總量之差乘之而得。

潮濕之煤——將試料舖於秤盤上；迅速權稱，置於特製之乾燥爐中以高於室內溫度 10—15° 之溫度。使在空氣中乾燥。繼續乾燥迄每小時損失之重量至多為 0.1% 為度。然後依乾燥之煤下所述者處理之以備應用。如水分之測定重要，則將 20—孔在空氣中乾燥之試料所測定之水分量校正為『如收到』之水分總量，如下：

$$\frac{100 - \text{空氣乾燥後損失百分量}}{100} \times (\text{20—孔試料中水之百分量}) \\ + (\text{空氣乾燥後損失百分量}) = (\text{『如收到』時之水分總量})$$

如以上乾燥之煤下所述，計算為完全乾燥及『如收到』基礎時之分析結果。計算『如收到』時之結果時，用上列公式中所求得之水分總量而非 20—孔煤中之水分量。

注意——(1) 普通煤之分析，水分之確量不甚重要，因交易上均以完全乾燥之數量為基礎也。故在此時可不必取 20—孔之特別試料，但潮濕之煤在研磨之先，宜使在空氣中乾燥之。其“如收到”之水分總量之計算式如下：

$$\frac{100 - \text{空氣乾燥後損失百分量}}{100} \times (\text{60—孔試料中水之百分量}) \\ + (\text{空氣乾燥後損失百分量})$$

(2)新近磨細或潮濕之煤類易失去水分，故自啓盛器至得 20 孔試料預備測定水分總量爲止，所經手續愈速愈佳，務勿多露於空氣中。

(3)預備化驗室中之試料，其方法是否準確，應常由放棄之部分重行採製與預備試料二份以校核之。此二份試料之灰分，相差不得超過下列之限度：

	百分量
無炭酸物存在	0.4
存在多量之炭酸物及硫鐵礦	0.7
在12%以上之灰分(含多量之炭酸物及硫鐵礦)	1.0

**水分**——迅速準確稱取 60-孔之試料 1 克入權稱後之 15c.c. 的坩堝中，此坩堝具有緊密之蓋且灼熱後而置於乾燥器中在濃硫酸上冷卻者。權稱試料時，宜蓋坩堝。於是置於特備之烘爐，將蓋移去，在 104—108°C 烘乾適 1 小時。然後加蓋，移入乾燥器中在濃  $H_2SO_4$  上冷卻後，立刻連蓋而稱之。損失者即爲水分之重量。

注意——(1)測定 20 孔試料之水分，則取 5 克之量，換至 0.002 克確度，烘乾 1.5 小時。

(2)水分之測定，宜在特製雙層烘爐中之。雙層之間，灌以甘油及水之混合物。此溶液之濃度，即其沸點應在 104 及 108°C 之間。\* 爐之頂部裝一迴流冷凝管以防此溶液蒸滲。空氣先通過濃  $H_2SO_4$  乾燥，其速度爲在每一分鐘內爐中之空氣可換新 2-4 次。然後使已乾燥之空氣經過在甘油及水熱溶液中通過之錫管，故未入爐中時，已先熱矣。既通入爐中後，則由爐門上之小孔逸出。

(3)誤差之限度：

\* 比重 1.135 60° F 之溶液，其沸點約與此同。

	一人分析者,百分量	數人分析者,百分量
水分在 5% 以下	0,2	0,3
水分在 5% 以上	0,3	0,5

**灰分**——水分測定後將內盛乾燥煤(60—孔試料)之坩堝置於冷卻之烘爐中,或置於溫度較低之處,溫度逐次增高至紅熱,不可過速以免揮發物衝出而遭損失。繼續以 700—750°C 之溫度灼熱至重量不變(相差在 0.001 克以內)而止。置乾燥器中冷卻後立刻權其重量。

注意——(1)將坩堝置入烘爐中灼熱至重量不變以前,宜先以鉑絲或鎳鉻之合金絲將灰分攪拌。第一次攪拌以前,攪拌一次或二次可促進其燃燒。

(2)所得之結果為『未校正灰分量』,灰分之百分量除另行指定外,即以此報告之。實則原來煤中碳質之量與此『未校正灰分量』之重量及組成迥異。

(3)含高灰分之煤其灼熱時間較含低灰分之煤為久。

(4)誤差限度:

	一人分析者,百分量	數人分析者,百分量
無炭酸物存在	0,2	0,3
有炭酸物存在	0,3	0,5
灰分在 12% 以上含炭酸物及硫鐵礦	0,5	1,0

**揮發物**——迅速準確稱取 60—孔試料 1 克置入與測定水分用相似之 15c.c. 鉑坩堝中。攔於鎳鉻合金絲之三角架上,以燃燒煤氣之提里爾燈\*加熱適 7 分鐘。坩堝底部之溫度必須以熱電偶校準

\* 美國材料試驗學會標準 D22-21 規定此試驗須用直立式電氣管,但著者用提里爾燈燃燒所得結果亦滿意。惟須嚴密遵照所示之手續進行。

至  $950^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 20^{\circ}\text{C}$ )。用筒式之屏風遮護燃燒之燈及坩堝。

當發光之焰息滅即大量之揮發物已經焚去，將坩堝蓋稍稍撥動使坩堝封蓋更密而無空氣洩入其中。加熱 7 分鐘後，移去坩堝而冷卻之，慎勿將蓋撥動。冷卻後立刻權其重量。損失之重量減去水分之重量，即得揮發物之重量。

注意——(1)次烟煤褐煤及泥煤之揮發物測定法——如將泥煤次烟煤及褐煤突然加熱，即遭損失，故必須先緩緩加熱 5 分鐘，其方法最好持燈於坩堝下任意轉動而調節坩堝底部之火焰，使揮發物射出之速度不足以生火花。經此初步灼熱之後，將坩堝移於揮發物燃燒燈上，以  $950^{\circ}\text{C}$  之溫度依普通方法加熱 6 分鐘。

(2)坩堝之蓋宜緊密，使在蓋下面由烟煤及褐煤內放出之炭之結出物不致焚去。

(3)溫度務須調節在規定之限度以內，此事甚為重要。

(4)誤差限度：

	一人分析者，百分量	數人分析者，百分量
烟煤	0,5	1,0
褐煤	1,0	2,0

固定炭——由 100% 減去水分，灰分及揮發物之百分量，即得固定炭之百分量。

硫〔埃什卡 (Eschka) 方法〕——稱 60—孔試料 1.373 克置於漆紙上與埃什卡混合物充分混和。移此均勻之混合物入 30c.c. 之庫爾斯 (Coors) 釉堝坩堝中。上層再覆以埃什卡混合物。

置坩堝於冷卻之烘爐中，在 1 小時以內將溫度緩緩增高至  $870-925^{\circ}\text{C}$  (櫻桃紅熱)。維持最高之溫度達 0.5 小時，然後任其在爐

中冷卻。燃燒完全後，則所有黑色之煤已消失，僅留淡紅灰色之物質，必達此情形方已。

冷卻後，將坩堝內之物質移於 200c.c. 玻璃杯內。置電熱板上，加熱水 100c.c. 消化 30—45 分鐘，不時攪拌之。然後以 11—米厘易濾之濾紙過濾，用傾瀉法洗滌不溶性物。如法洗滌數次後，將不溶性物質移注於濾紙上，再以熱水洗滌 5 次，洗時須將混合物拌和之。得濾液約 250c.c.，加飽和溴水 10—20 c.c. 處理之，加濃 HCl (5 c.c.) 使微呈酸性反應，沸騰以逐去 Br。以甲基橙試驗溶液以示確呈酸性反應。加 NaOH 或  $K_2CO_3$  溶液適至中和，然後加 0.5N HCl 2c.c.。乃由移液管加入 10%  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  溶液 10 c.c.，同時不絕攪拌之。繼續沸騰 15 分鐘，使適在沸點以下放置過夜。(如分析甚緊要之時，則沸騰 30 分鐘後，放置 1 小時。)

用 11—厘米無灰質之濾紙過濾，以熱水洗滌迄以  $AgNO_3$  溶液試驗濾液數滴時不生沉澱為度。將載  $BaSO_4$  之潮濕紙置於權稱後之人造鋼玉砂坩堝 (No. 0 或 00) 或鉑坩堝中，將濾紙捲摺以防濺潑，但宜疏鬆以通空氣。置坩堝於冷卻之烘爐中，先將濾紙烟焚，勿使發火光而燃燒；及濾紙完全消失後，將溫度增高至約  $900^\circ C$ ，加熱迄在乾燥器中冷卻後重量不變而止。計算硫之重量。

計算法—— $BaSO_4$  克數  $\times 10 =$  硫之百分量。

注意——(1) 每分析一次，須以同量之各種試劑作空白試驗，將所得之重量由試料之重量中減去。

(2) 埃卡什混合物在消化後，宜檢查其殘渣中有無硫之存在。其法即使其溶解於

HCl 中，以溴水及 BaCl<sub>2</sub> 處理之。如有多量之硫存在，則加入於主部之沉澱中。

(3) 煤或焦炭灰分之測定，不可與硫之測定同時在同一烘爐下行之。

(4) 試劑之溶液——埃什卡混合物：取輕質灼熱之 MgO 1 份及無水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 份混和。兩者均不應含有硫質。研磨之使充分混和，以通常之粉篩篩過，貯於有玻塞之瓶中。

飽和溴水：加過量之溴素於水 1000c.c. 中混和之。

氯化鉍溶液：溶 BaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O 100 克於水中，沖淡至 1000c.c.

(5) 誤差限度：

	一人分析者，百分量	數人分析者，百分量
硫在 2% 以下者	0,25	0,10
硫在 2% 以上者	0,10	0,20

參考——此法主要為美國材料試驗學會所規定之方法。

## 煤

### 熱 值

概述——量熱之普通單位為英國熱單位，(B.t.u.) 此乃水 1 磅由 62°F 增高至 63°F 所需之熱量也，在米突制中熱之單位為大卡 (Calorie)\*，即水 1 千克由 15°C 增高至 16°C 所需之熱量也。此二單位之關係如下：

$$1 \text{ 大卡} = \frac{9}{4} \times 2,2046 = 3,9683 \text{ B.t.u.}$$

\* 大卡或「千克卡」，英文以大寫“Cal”表示之。小卡或「1 克卡」以小寫“cal”表示之。

惟以 B.t.u. 表示之值，通常均以 1 磅之物料爲本而卡則以千  
克或 1 克爲本，故二者之關係又可如下：

每千克之(大)卡數  $\times \frac{2}{9} =$  每磅之 B.t.u. 數，

或每克之(小)卡數  $\times \frac{2}{9} =$  每磅之 B.t.u. 數。

燃料熱量之測定，均以小卡表示之。最後以 1.8 乘之，即校正  
爲每磅之 B.t.u. 數。

儀器——爆炸卡計——不論何種爆炸器均可用以測定熱值，  
惟其內表面必須爲鉛，金或其他不受  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，或燃燒生成  
物作用之物質。在著者化驗室中所用者爲愛默生 (Emerson) 爆炸  
卡計 (Bomb Calorimeter)，其內表面以金製成。

卡計圍套——卡計(亦稱量熱器)之外，必須有一貯水之圍套，  
上有蓋，以阻空氣之流動。圍套中滿盛在室內溫度 2 或 3°C 以內  
之水，而以機械攪拌器不絕攪拌之。

量熱器中水之攪拌法——量熱器中之水，當其溫度迅速升高  
時，必須充分攪拌之使溫度計之度數與事實一致。攪拌器切勿與爆  
炸器接觸。攪拌之速度必須平均，不可太大，此可由下法試驗之：校  
正量熱器之溫度，使與圍套之溫度相等，然後慎將攪拌器轉動 10  
分鐘。如量熱器之溫度升高至約 0.01°C 以上，即示攪拌器轉動之  
速度太大也。攪拌器沒入於量熱器中之部分與外露部分之間，應以  
非傳導體如硬橡皮一類物質以隔離之。

溫度計——測溫度之溫度計，至少須刻至 0.01°C 而經校準  
者。應用時須計算驗單上之校正數。在續取每一度數以前。宜將



度計輕輕敲動以免因汞之滯留而有誤差，尤於溫度降低時爲要。藉顯微鏡讀取至  $0.001^{\circ}$ 。

氧——助燃之氧，必須不含可燃燒之物質。

導火線——爆炸器中之煤，可用鐵絲或鉛絲引火燃燒之。在著者化驗室中用布朗沙普線表第三四號 (B & S No. 34) 鐵絲。金屬絲之長不得過 4 吋。其燃燒熱必須由最後所得之結果中減去之。適宜之長度爲  $3\frac{1}{2}$  吋 (8 厘米)。具此長度之 No. 34 鐵絲其熱值爲 14 小卡\* (如燃燒後見尙有未焚去之金屬絲存在，則將此殘餘之金屬絲由其全量中減去之)。

量熱器之校準法——測熱工作精確與否，全以儀器之水當量值之測定如何爲轉移。校準所用之藥品爲萘 (naphthalene) 及苯酸 (benzoic acid)。此二藥品之燃燒熱已經美國標準局測定。純粹之品質，應有下列之熱值：

萘..... 9622 大卡\*\*

苯酸..... 6329 大卡

測定方法與測定煤之熱值之方法相同。所用藥品，非如測定煤之熱值時必取 1 克之量，其取量如下：

萘..... 0.8450—0.8550 克，

苯酸..... 1.2850—1.3950 克，

以此量之萘作成一丸，立刻精準權稱之，置於爆炸器中。又將苯酸

\* 眞確之熱值應由鐵絲之重量計算之。每克鐵絲燃燒時發生 1600 小卡。

\*\* 如藥瓶上所示美國標準局之數值與此不同，則計算時採用藥瓶上之數值可也。

製成數丸，置於乾燥器中濃  $H_2SO_4$  之上乾燥約 8 小時。然後取所需之量而置於爆炸器中。

計算法——設  $a$  = 物料之重量乘其熱值小卡數；

$b$  = 鐵絲之熱值小卡數；

$c$  = 爆炸器之熱值小卡數；

$d$  = 校正後溫度升高之度數， $^{\circ}C$ ；

$e$  = 水之重量克數；

及  $g$  = 儀器之水當量克數；

$$\text{則 } g = \frac{a+b+c}{d} - e$$

由萘及苯酸測定所得結果之平均數應在水當量 2 克以內互相核對。即以萘測定後之結果及苯酸之結果之平均數爲此量熱器之水當量之克數。

用小卡表示之最後水當量係數，即爲水當量之克數加上水之重量克數是也。由燃煤時溫度升高之校正度數，即以此係數計算其熱值小卡數，此即係數之用也。(大卡數  $\times 1.8$  = 每磅之 B.t.u. 數)

B.t.u. 之測定法——預備試料——將瓶中研細(60—孔)之試料混和，精確稱取約 1 克之量置於內砌新灼之石棉之燃料盤內。粉狀之烟煤或黏成塊狀者均可直接應用。如由經驗知易由坩堝中吹出，則宜黏成塊狀。惟白煤及焦煤無此弊。

預備爆炸器——量取規定長度之導火金屬線，捲成螺旋狀，必要時，以較此鐵絲稍重之鉑絲將其連接於鉑電極端上。所用之鉑絲

及鐵絲均須潔淨。取水 1 或 2c.c. 置於燃料盤之底部。使助燃用之氧為水氣所飽和。當將燃料盤置入爆炸器中時，導火線須與試料接觸，但切勿與燃料盤相接。

以氧充滿爆炸器中——將盒蓋向鉛圈旋緊，\*然後緩緩貫氧入爆炸器中，慎防煤屑吹出，迄其中之壓力為 20 氣壓（300 磅）。此時即將尖端之活塞緊閉以防洩漏。

量熱器中之水——取蒸餾水 1900 克充量熱器中。此為愛默生量熱器所規定之水量。（當行此量熱器之校準時，必須用同量之水。）

調節溫度——調節量熱器中之開始溫度使其燃燒後之最後溫度較圍套之溫度至多高  $1^{\circ}\text{C}$ （約  $0.5^{\circ}\text{C}$  最佳），在此情形時，則當溫度增加 2 或  $3^{\circ}\text{C}$  時，由外界所得之熱量或損失與外界之熱量之校正數甚小，且蒸發損失之影響亦小。（普通正式之情形即令水之溫度低於室內溫度  $4^{\circ}\text{C}$ 。如為白煤篩屑或熱值較低之燃料，則水之溫度應在室內溫度約  $3.5^{\circ}\text{C}$  以下。）

導火電流——發火之電流，應於電壓至多 12 弗之蓄電池或乾電池得之，如電壓再高，則電極端間即有電弧發生而生外加之熱量也。將 100 瓦燈泡二（並接）與保險絲在燈用路線上串接之，即可得一適當之電流。接路線時須用電鍵，電鍵關閉之時間至多 2 秒鐘。

測定方法——預備發火以前，先將爆炸器置於量熱器中，電線連接妥當，圍套上加蓋，安置攪拌器，插入溫度計使其在爆炸器或

\* 移取爆炸器時，切勿搖動之，恐煤屑由燃料盤中傾出也。

盛器中 0.5 吋以內。然後開始轉動攪拌器，待溫度計上之度數穩定以後（攪拌器開始以後至少 2 分鐘，普通 3 或 4 分鐘），則每隔 1 分鐘紀錄溫度一次，經 5 分鐘而止。後乃關閉電鍵使其發火，準確注意其發火之時間。乃依下述結果計算法中之方法，每隔若干時觀察其溫度之變化。當溫度已達最高度而平勻下降時，則再每隔 1 分鐘紀錄溫度一次，如是紀錄 5 分鐘以測定其冷却之速度。

滴定方法——錄取最後之溫度以後，則將爆炸器取出，將尖端之活塞鬆啓使內部之氣壓還原為大氣壓力。移去其蓋，謹慎檢視爆炸器之內部有無未燃燒之煤或鐵絲存在。如有未燃燒之煤存在，則此測定已不可恃，須重行試驗。如有未燃燒之鐵絲\*，則必須校正之。如燃燒完全，則將爆炸器及燃燒盤內之物質，充分以水漂出，用標準  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液及甲基橙滴定其洗液。標準  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液之濃度為其溶液 1 c.c. 與  $\text{HNO}_3$  0.02173 克相當。 $\text{HNO}_3$  之組合熱為 5 小卡或 9 B.t.u.。

由分析所得之硫之百分量，硫量每百分之一，以 13 小卡或 23 B.t.u. 校正之，如是即將  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$  之組合熱超過於  $\text{HNO}_3$  組合熱之差數校正，同時又將煤中存在之硫鐵礦由燃燒變為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所發生之熱量校正。

滴定用溶液——溶純粹無水之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  18.28 克於水中，沖淡至 1 升。

甲基橙——溶甲基橙粉末 1 克於水 1 升中。

\* 見前述導火線。

**計算結果**——下述之計算方法為美國材料試驗學會所定。所得結果較由昔日之計算方法所得者更為準確：

觀察 (1) 量熱器溫度在發火以前 5 分鐘每分鐘升高之速度  $R_1$ , °C 度數; (2) 在發火前瞬間之最後錄取溫度計度數之時間 A; (3) 溫度升高至其總量之十分之六之時間 B。(可將預測之溫度增高數 60% 加於發火以前之溫度上而注意達到此溫度之時間是也)\*; (4) 發火以後約 5 分鐘左右, 溫度之變化已至均等之狀態時, 錄取溫度計上度數之時間 C 及 (5) 最後冷卻 5 分鐘內每分鐘之速度  $R_2$ , °C 度數。以 B—A 之時間分數及其小數分數乘  $R_1$ , 以其積加於 (如在 A 時錄取之溫度較前降低, 則減去之) 在 A 時錄取之溫度計度數上。以 C—B 之時間乘  $R_2$ , 加其積於 (如在 C 時及以後所錄取之溫度較前增高則減去之) 在 C 時錄取之溫度計度數上。兩溫度計度數之差, 經如是校正又經其驗單校正以後, 即為由燃燒升高溫度之總量。以量熱器之水當量乘之, 即得由燃燒而發生之總熱量。所得結果, 經  $\text{HNO}_3$  組合熱(滴定校正數)及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之組合熱(由硫

\* 如事先不知其溫度升高之數, 則可於發火後 40, 50, 60 秒時(其量熱器可至 70 秒者)記錄溫度計之度數而由此觀察所得之度數以計算溫度升高至總量之 60% 為若干。故如發火時之溫度為 2.135°; 40 秒時為 3.05°; 50 秒時為 3.92; 60 秒時為 4.16°; 最後之溫度為 4.200°; 則升高之總量為 2.07°, 其 60% 為 1.24°。則須觀察之度數為 2.14 + 1.24 = 3.38°。查 40 及 50 秒時之溫度, 在 40 秒時為 3.05°, 50 秒時為 3.92°, 故相當於 3.38° 之時間為

$$40 + \frac{3.38 - 3.05}{3.92 - 3.05} \times 10 = 44 \text{ 秒}$$

之百分量計算之)又導火線之燃燒熱校正後,以試料之重量除之,即得每克試料之燃燒熱小卡數,以1.8乘之即為每磅之 B. u. t. 數(見下例)。

舉例:

觀 察

水當量=450.5 克

水當量係數=2350.5 小卡

試料之重量=1.0240 克

預測溫度升高之約數=3.3°

溫度升高約數之 60 % = 2.0°

時間	度數	溫度計依驗單校正後之度數
3:20 下午	16.244	
21	.250	
22	.255	
23	.261	
24	.266	
(A) 25	.272	16.276°
發火燃燒		
(B) 26.2	18.3*	
(C) 30	19.605	19.604°
31	.603	

\* 開始溫度為 16.27°, 預測升高溫度之 60% 為 2.0°, 故需觀察之溫度為 18.3°

32	.600
33	.599
34	.598
25	.597

### 計算法

$R_1 = 0.028 \div 5 = 0.0056^\circ$  每分鐘升高之度數。B - A = 1.2 分鐘

校正後之開始溫度 =  $16.276 + (0.0056 \times 1.2) = 16.283^\circ$

$R_2 = 0.008 \div 5 = 0.0016^\circ$  每分鐘降低之度數。C - B = 3.8 分鐘

校正後之最後溫度 =  $19.604 + (0.0016 \times 3.8) = 19.610^\circ$

溫度升高之總量 =  $19.610^\circ - 16.283 = 3.327^\circ$

所發生之總熱量小卡數 =  $2350.5 \times 3.327 = 7820$

校正數：滴定(32) + 鐵絲(14) + 硫(33) = 79

由煤 1.0240 克中來之小卡數 = 7741

每磅之 B. t. u. 數 =  $\frac{7741}{1.0240} \times 1.8 = 13607$

注意——(1)誤差之限度：

熱 值	一人分析者	數人分析者
B. t. u.		
12000	36	60
13000	39	65
14000	42	70
15000	45	65

(2)實際上某一量熱器中裝一定量之燃料時，其 B—A 之時間幾為一恆數。故此項時間僅須偶然測定之。

(3)美國鑛業局 Tech. Paper No. 8, 23-32, 中所述冷卻時校正之方法，亦可代上法應用之。

(4)欲知量熱器之構造及其應用時宜注意之各點，則參考愛默生儀器公司附送之量熱器小冊。

(5)熱值：如謂煤之熱值乃為有機物及硫燃燒之故，則性質相仿之煤，其熱值理宜與此等物質存在量之多少成正比例。故如將水分，灰分及硫之百分量之和由 100 減去，其差數約均為煤中有機質之量；又如將硫之熱值由煤之熱值減去，其差數即為煤中存有機物之熱值。以無水分，灰分，硫為基礎時所計得煤之熱值，普通均以“H”表示之。此“H”隨煤之種類不同而異，但同一煤層同一種類之煤，其“H”值幾不變。各種煤之“H”值，可用以約略校核分析之結果。

計算“H”——設 A = 測得之 B. t. u. 數

B = 以小數表示之硫之百分量

C = 以小數表示之水分百分量

及 D = 以小數表示之灰分百分量

$$\text{則“H”} = \frac{A - 4050 B}{1 - (B + C + D)}$$

參考——上述方法，大部分為美國材料試驗學會所採用者。

## 煤

### 元素分析法

儀器及藥品——(a)燃燒手續在格拉瑟(Glaser)式 25—燈之燃燒爐中之。



(b) 空氣及氧未通入燃燒管中以前，先經過漂純之行列裝置二，一爲空氣用，一爲氧氣用，以 Y 管同時與燃燒管連接之。漂純用之試劑，依氧或空氣流入之順序如下，(1)濃  $H_2SO_4$ ，(2)30% KOH 溶液。(3)蘇打石灰，及(4)粒狀  $CaCl_2$ 。

氧及空氣通過洗氣瓶中約 0.25 吋之試劑(1)及(2)。試劑(3)及(4)則置 U 形管中。

(c) 燃燒管以硬玻璃或砂質製成，長約 40 吋，內徑約 16 毫米，在爐中兩端露出各約 4 吋之距離，每端緊裝圓形之石棉遮護物以絕爐中之熱。管之末端(即接於漂純行列裝置之一端)配一橡皮塞。因此端有圓形之石棉遮護物及有冷空氣及氧氣經過，故橡皮塞無有揮發物放出之危險。管之另端則裝一滾平之選料木塞，如用普通之橡皮塞，則大有過熱之危險。

燃燒時先依下法盛燃燒管：近吸收行列裝置之一端，留有 5—5.5 吋之地位。然後按次序以下列各物充盛之：(1)石棉塞；(2)小塊經融解之  $PbCrO_4$  4—5 吋；(3)石棉塞；(4)純粹新灼成之『線狀』 $CuO$  14—16 吋(或在純氧中加熱使充分氧化後之捲筒銅絲布亦可)；(5)石棉塞。(6)盛煤之蓋船。在最後之石棉塞以前，須留 12—14 吋之空隙，使置蓋船之一部分妥放於爐內，但燃燒管本身露出 4 吋之長度於爐外。

(d) 吸收之行列裝置如下：水分被吸收於盛粒狀  $CaCl_2$  之 6 吋 U 形管中； $CO_2$  爲 KOH (30% 溶液\*)所吸收，KOH 則盛於普通之

\* 內應加  $KMnO_4$  少許以氧化其中之雜質。

利比喜玻球內，玻球上接一3吋U形管，內盛蘇打石灰及粒狀氧化鈣合併權稱玻球及U形管之重量。其後再接一內盛 $\text{CaCl}_2$ 及蘇打石灰之安全管以防 $\text{CO}_2$ 或 $\text{H}_2\text{O}$ 之壓力縮回。用吸氣法將燃燒之氣體生成物由吸收裝置經過而吸出，用馬力奧特(Marriott)瓶使其吸力不變。

(e) 所用之氧，收貯於水面之上，而以小壓力射出供用。當燃燒時，須調節吸氣及氧氣供給之速度，務使燃燒管內外壓力之差極小，向內之壓力須稍大，如此則不易洩漏，如偶然有漏，亦向內而非向外，對於測定之影響甚小。

檢查儀器——行測定以前，須先檢查儀器是否漏氣。開始吸氣，空氣之速度為由 $\text{KOH}$ 每秒鐘經過氣泡3個，然後斷絕空氣之供給。斯時如每分鐘內至多有一空氣泡由 $\text{KOH}$ 經過，則儀器之裝置已足緊密，可備行測定。於是空氣由漂純行列裝置通入，將燃燒管全部燒至紅熱而吸過1000 c.c. 或以上之空氣。後乃折去 $\text{KOH}$ 玻球及乾燥管而權其重量。再連接之，由行列裝置先吸過氧500c.c. 再通過空氣1000c.c.。

當第二次開始吸氣時，將燃燒管末端下之燈火逐漸減小以至完全隱熄，如此則當吸氣完了時，管內預備放置試料之一部分空氣已可十分冷涼也。在 $\text{PbCrO}_4$ 以後三分之二 $\text{CuO}$ 下之燈火如舊，故 $\text{CuO}$ 仍在紅熱之溫度。俟1000c.c. 空氣吸過後，則折去 $\text{KOH}$ 玻球及乾燥管而再權其重量。所增加或損失之重量如在0.0005克以內，則儀器之裝置可備為測定用矣。

炭及氫——將空瓷船灼熱而冷卻之，置於有玻塞之稱瓶中權其重量。取充分混和而經空氣乾燥及磨細之煤約 0.2 克置入船中。(試料必須研磨極細，否則以其稱量極微，難得平均之結果。)將煤船置入稱瓶中，速即加蓋而準確權稱之，然後迅速置入燃燒管適當之地位內，再連接其他部分之儀器。

燃燒管在最先 12 吋以後者宜冷涼，CuO 宜在紅熱而 PbCrO<sub>4</sub> 在暗紅熱\*之溫度。將煤船由稱量瓶中移入燃燒管內時，愈速愈佳以免其水分量變更，並須置近於 CuO 段首之石棉塞。

將儀器連接完畢，開始抽吸純粹之氧氣，其速度為每秒鐘 3 氣泡。將船後約四吋燃燒管下之一燈燃着之，繼續抽氣迄水分完全由試料逐出。然後漸次增高溫度至揮發物全行逸去而止，此時溫度之增加，其勢宜緩，否則氣體及煤膏發生過速，其燃燒即不完全或氣體及煤膏竟回流於漂純之行列裝置中。增加溫度之方法，即將燃燒管開口一端下之燈逐一燃之使緩緩增高溫度至於試料灼熱；然後速即增高之，但注意切勿使燃燒管融解。用熱瓦管一塊，謹慎溫熱燃燒管之端部及其以橡皮塞連接於 CaCl<sub>2</sub> 管之部分，使其中貯集之水分吸收於 CaCl<sub>2</sub> 管中。灼紅之試料既熄滅後，繼續抽吸氧氣 2 分鐘，然後停止加熱，抽吸空氣 1200c.c. 經過之。最後折去吸收裝置上之玻球，以布拭淨，置於天平室中冷卻至室內溫度，然後權稱之。乃依下列方程式計算炭及氫之百分量。

$$\%C = 27.28 \times \frac{(\text{KOH 球增加之重量})}{\text{試料之重量}}$$

\* 如用砂管，則 PbCrO<sub>4</sub> 一段之溫度宜較暗紅熱稍低以免砂管融解之危險。

$$\% \text{H} = 11.19 \times \frac{(\text{CaCl}_2 \text{ 管增加之重量})}{\text{試料之重量}}$$

注意——(1)計得之 H 百分量,包括試料中水分之 H,其校正方法,即減去另行測定水分百分量之九分之一是也。

(2)將煤船移去以後,儀器即可預備作第二次測定之用。因 CuO 已重為空氣所氧化也。

(3)煤船移去以後,稱其重量(除另以試料測定灰分外),謹慎檢視其中有無未燃燒之煤存在。如有之,則此試驗為不足取,宜重行測定。

(4)CuO 宜為緩狀,因普通粒狀之氧化物或含有炭及碳酸物也。試驗其中有無 CaCO<sub>3</sub> 或其他於加熱時能發生 CO<sub>2</sub> 之碳酸物;同時有無能吸收 CO<sub>2</sub> 之石灰。試驗其中有無 CaO 之方法,即以 HNO<sub>3</sub> 少許提取之,加 NH<sub>4</sub>OH 過量,然後加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液試之,應無沉澱發生。

(5)所用之石棉應曾在 HCl 中煮沸者,然後洗滌乾燥而灼熱之;蓋欲去其中之 CaCO<sub>3</sub> 或其他碳酸物耳。

(6)所用之 PbCrO<sub>4</sub>,應為稍粗大之塊狀物,其中之碎屑已用 20—或 30—孔篩除去。必須呈中性而無鹼性鉻酸鹽者。此化合物可用數次;當在燃燒管中變綠色之部分未超過全長度之 20% 時,則仍可繼續應用,毫無妨礙。

(7)所用之氧氣,宜試其純度如何,切勿貯於橡皮袋或通過長橡皮管。

(8)按核測定所得之結果,氧宜在 0.07% 以內核對,炭在 0.3% 以內而氮在 0.05% 以內核對。

氮——稱取精密研細之煤 1 克入克爾達爾蒸餾瓶中,仿第 103 頁所述之方法測定之。

硫——仿第 250 頁所述方法測定之。

氧——測定煤中之氧，因無美滿之直接方法，故常以『差數』計算之。將 H, C, N, S, 水分及灰分百分量之和由 100% 中減去，其差即為氧之百分量。如此所得之結果，輒不準確，其誤差隨灰分及硫之百分量而增加。灰分之重量，不足以代表煤中之礦質，硫鐵礦經燃燒後變為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  而 S 則成  $\text{SO}_2$  而逸去。故 2  $\text{FeS}_2$  中 S 四原子為 O 三原子所代替，其損失量為 S 量之八分之五。有人用分析所得 S 量之八分之五以計算 O 量而不用 S 之全量者即此故也。然因煤中 S 之存在，除  $\text{FeS}_2$  外，尚有其他之化合組織，同時又常有能於加熱時損失重量之化合物為  $\text{FeCO}_3$  及  $\text{CaCO}_3$  存在，故依 §S 計得之結果，是否較為準確，尚屬疑問耳。

參考——Lord: "Notes on Metallurgical Analysis", 165—170; Bull. 9, Geol. Survey of Ohio, 317—319; 美國農部化學局, Bull. 46, Revised, 14—16 (1899), 美國材料試驗學會: "Triennial Standards" (1924), 1000

## 煤及焦煤中磷之測定法

取煤正 10 克或焦煤 3 克置鉑坩堝中灼熱成灰，加濃  $\text{HNO}_3$  15c.c. 及 HF 約 5c.c.，謹慎於透風櫥中蒸發至乾涸。與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 克融解之（如灰中有未燃燒之煤，則應加  $\text{NaNO}_3$  0.2 克與之混和）。以水浸溶融解物，過濾而洗滌之。於其合併之濾液中加  $\text{HNO}_3$  微過量使呈酸性反應，乃蒸發至 100c.c. 加濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  中和，再加過量約 5c.c.。然後再以  $\text{HNO}_3$  使微呈酸性反應熱至  $80^\circ\text{C}$  加鉍酸鉍

溶液 60 c.c., 搖動 5 分鐘。仿鋼中磷之測定法(見前)完畢其測定, 法將黃色之沉澱溶於標準 NaOH 溶液中, 而以 HNO<sub>3</sub> 溶液滴定其過多之 NaOH。

參考——此法與美國材料試驗學會之方法相似, 見“Triennial Standards” 993, (1924)。

## 煤灰及其廢棄物

**概述**——普通煤灰及其廢棄物之分析測定為水分, 燃燒物質及每磅 B.u.t. 之計算是也。

**水分**——取研細之試料 1 克置於權稱後之鉛坩堝中, 置於如第 248 頁所述特備之烘爐中在 110°C 烘乾 1 小時。

**灰分**——以測定水分後之殘餘物置入鉛坩堝中, 在烘爐內以 900°C 之溫度灼之至得完全之燃燒而止。置乾燥器中冷卻而權稱之。

**燃燒物質**——將以上所測定之水分, 及灰分之百分量由 100% 減去, 其差即為燃燒物質之百分量。

**每磅之 B.t.u. 數**——假定燃燒物質每磅之熱值為 14600 B.t.u. 則試料之熱值可由計算而得。換言之, 即以 14600 乘燃燒物質以小數表示之百分量。

**注意**——習慣上報告分析之結果常指乾燥之本體而言。斯時可將[如收到]之燃燒物質, 灰分及 B.t.u. 之分析結果除以 1.000 減去水分小數百分量之差數。如為極濕之試料, 則仿煤之近似分析法項下所述, 須先使之在空氣中乾燥。

## 汽 油

概述——馬達\*用汽油，其主要性質如下：

(1) 所含揮發性甚高之物質之百分量，不應過大，否則因蒸發而遭極大之損失，同時管理及貯藏方面，亦頗危險，但所含之揮發物，在合理之情形下，應能未經預熱而足以開動引擎者。

(2) 不應含大量之重油及不揮發性物質，否則當噴入機筒內不能完全氣化而燃燒。

(3) 某種物質於燃燒後即留有殘餘物。汽油中不應含有此種物質以免殘渣積於馬達中。

(4) 汽油在燃燒前後，均不應含有能侵害金屬之物質。提煉時所用酸類之未完全除去者，亦在此範圍內。

(5) 汽油或其燃燒後之生成物均不應有劇烈不快之臭味。

(6) 汽油中不應有不燃性物質如水，沉渣等。

汽油之種類——(1)『原餾』精煉汽油。普通之製法即以粗油置於蒸餾器中蒸餾之，當其蒸出物之比重已達到預定之度數時，即分而收貯之。所謂粗石油精或本品者，即經酸質提純而以蒸汽蒸出者也。蒸出之液體，可分數種揮發性不同之成品，或用蒸汽蒸餾使與不易揮發之物質分離。所餘不易揮發之物質即併入於燃燒油中。

『原餾』精煉汽油之特性為含有低量之未飽和經及環經，又在其蒸餾之範圍內，無特殊之參差。

\* 此處所稱馬達，係汽油機之俗名，而非指電動機。——譯者

(2) 摻和汽油。天然煤氣凝縮汽油由天然煤氣之壓縮或吸收而製得。普通作為『原餾』石油用時，則其性過於揮發，故常於出售以前，加重石油精以摻雜之。所得混合物之特性即其揮發性物質多為高沸點及低沸點物質而獨少中間性者。其摻和方法，通常不易檢視出之，以較少量之天然煤氣汽油與直接餾得之重石油精混合，使其成品含有某定量之揮發性物質。

論化學之性質，則天然煤氣凝縮汽油與同一蒸餾範圍中所得之『原餾』精煉汽油相同。摻和汽油之顯著物理性質，全與摻和之情形有關。

(3) 乾餾汽油或綜合汽油。其市售之成品，大部為與『原餾』精煉汽油及天然煤氣凝縮汽油之摻雜物。乾餾汽油之物理性質與化學性質大部分與『原餾』精煉汽油相似；然含未飽和烴及環烴之百分量不等。

**規定條件**——美國政府對於汽油之規定條件\*如下：

	飛行用汽油	馬達汽油
	(美國國內品質)	
顏色至深為	25度(舍波(Saybolt)色度計)	16度舍波
『博士』試驗	負	——
蒸餾範圍		
第一滴(最高)	—————	131°F
5%(最高)	—————167°F	—————

\* 礦業局 Tech. Paper 323A (1924三月)



(最低)-----	122°F	-----
20%(最高)-----		221°F
50%(最高)-----	221°F	284°F
90%(最高)-----	211°F	392°F
96%(最高)-----	347°F	-----
終點(最高)-----	374°F	437°F
恢復之餾液(最低)-----	96%	95%
蒸餾損失(最高)-----	2%	-----
酸度(試驗 b)-----	無	-----
硫(最高)-----	0.10%	0.10%

當以銅皿試驗 100c.c. 飛行用汽油之腐蝕性時，皿上須絕無灰色或黑色之腐蝕生成物，且皿上沉積物之重量不得超過 0.003 克。用潔淨之銅片在 122°F 浸入馬達汽油中 3 小時後，決不能起顏色之變化。

水分及外物——試料中不應含有水分，沉澱物及其他之外物。水分之存在，可云絕無僅有，且甚易檢視之，蓋如其量較多即與汽油分為兩層，下層即為水分。

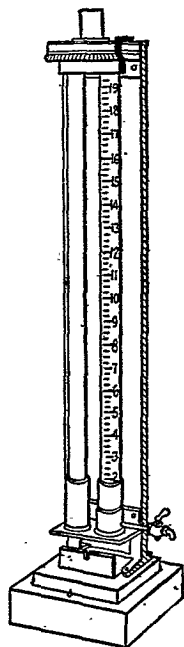
顏色及臭味——精煉汽油為水白色。注意其在 4 英兩瓶中所呈之顏色如何。同時應無腥臊觸鼻之臭味。

顏色之定量檢驗，在舍波色度計(圖一一)中之。此儀器為內徑 14—16 毫米之 2 玻管所構成。其一管長 20 吋，雕有  $\frac{1}{8}$  吋之等分刻度。另一管長 19 吋，裝有圈帶以載標準色板之用。除 2 管外，

其頂部有稜鏡及視鏡一，使人工日光燈之光線由另一鏡面反射直上。經過二平行玻管之反射光線成爲一圓形之光圈，此圓形光圈之半各爲試料及標準顏色透射之光線而照耀。

應用此儀器時，先以試料少許充分漂洗玻管，待其流淨後，然後貫入試料至 10.5 吋之高度。於另一玻管中，則用 2 色板以比較之，如由視鏡見試料之顏色仍較淡，則用 1 板。必要時，須增加試料使其顏色確較標準板之顏色爲深。然後將刻度玻管內之試料放出迄試料所呈之色較標準板之顏色微深爲度。注意玻管中試料液之高度，乃將試料流出至某高度吋數與表八中所列與某一標準顏色相當之吋數相近。如由視鏡觀察試料之顏色仍較標準之顏色爲深，則再將試料流出至表中所列之次一吋數高度。如此繼續行之，迄試料之顏色與標準之顏色相同而難於辨別爲度。最後將試料再降下一色，此時如其色確已較標準色爲淡，則紀錄前一之色度卽爲此試料之舍波色度。

注意——鉻酸鹽控制方法——不用舍波色度計之較便利之控制方法，卽應用標準酸性  $K_2Cr_2O_7$  溶液，其濃度及所代表之色度見表九。將每一溶液置于 4 英兩瓶中，註明相當之舍波色度，乃以汽油同樣置 4 英兩瓶中而比較之。



圖——舍波色度計

表八——含波色度計中某吋數油代表之標準顏色

色版數	油之高數,吋數	色 度	色版數	油之高度,吋數	色 度
1	20.0	+25	2	5.50	+4
1	18.0	+24	2	5.25	+3
1	16.0	+23	2	5.00	+2
1	14.0	+22	2	4.75	+1
1	12.0	+21	2	4.50	0
1	10.75	+20	2	4.25	-1
1	9.50	+19	2	4.00	-2
1	8.25	+18	2	3.75	-3
1	7.25	+17	2	3.625	-4
1	6.25	+16	2	3.50	-5
2	10.50	+15	2	3.375	-6
2	9.75	+14	2	3.25	-7
2	9.00	+13	2	3.125	-8
2	8.25	+12	2	3.00	-9
2	7.75	+11	2	2.875	-10
2	7.25	+10	2	2.75	-11
2	6.75	+9		2.625	-12
2	6.50	+8	2	2.50	-13
2	6.25	+7	2	2.375	-14
2	6.00	+6	2	2.25	-15
2	5.75	+5	2	2.125	-16

表九——代表含波色度之鉻酸鹽溶液

含 波 色 度	1% $H_2SO_4$ 每 100 c.c. 中 $K_2Cr_2O_7$ 之 毫 克 數
25	0.20
24	0.30
23	0.37
22	0.45
21	0.55
20	0.65
19	0.75
18	0.85
17	0.95
16	1.10
15	1.25
14	1.35
13	1.50
12	1.65
11	1.75
10	1.85
9	1.95
8	2.05
7	2.17
6	2.30
5	2.40
4	2.55
3	2.65
2	2.75
1	2.85
0	3.00

比重——市售之汽油，因來源不同，故測定比重以表示其品質

之優劣者不甚重要\*。測定比重之儀器爲比重瓶，威斯特發爾秤，或淨秤。所得結果，習慣上均易以波美度數表示之。

**博士試驗**——取汽油 10c.c. 與『博士溶液』（見下）5c.c. 混和而極力搖動之，加硫磺粉一小匙，再搖動 15 秒鐘，放置之使澄清。所用硫磺粉，其量必須適足能完全浮於分隔汽油及其下層溶液層面之上。

如汽油轉色或浮於層面上之硫磺之顏色甚深而原來之黃色爲其所蔽時，則爲正試驗，即稱謂『酸』性汽油。如試料之色不變而硫磺仍爲黃色或微染灰黑色時，則爲負試驗，稱爲『甘』性汽油。

『博士溶液』（亞鉛酸鈉）——溶 NaOH 約 125 克於水 1 呎中，加 PbO 60 克，極力搖動 15 分鐘，至少放置一日而偶然搖動之。澄清後，用傾瀉法或虹吸法取其澄清液體，如溶液不清，則以石棉濾過。貯於緊貫木塞之瓶中。應用時如仍不清澈，宜再過濾一次。

**腐蝕試驗**——(a) 銅皿——置汽油 100c.c. 於半球形新磨光之純銅皿中，其直徑約爲 3.5 吋。（如欲測定其中膠狀物質，則先權其重量。）將銅皿置於活躍之蒸汽鍋口上，使蒸汽在皿外與汽油高度線之銅面相接觸，迄揮發質完全消失而止。

如汽油中有硫質，則銅皿之底部上即現灰色或黑色。如得無用之膠性物質，則權膠狀物之重量。汽油中之酸性殘渣經此試驗後即成膠狀物。

\* 雖然，賤售汽油，均以加侖計算；比重大，則每加侖之重量亦大，故每加侖之燃料值亦因而大矣。

(b) 銅片——取機器磨光之銅片一，闊約0.5吋，置於清潔之玻璃管中或試料瓶中，加汽油浸沒銅片，上貫一輕鬆之木塞，置於122°F之熱湯鍋中。3小時後，取出銅片，與新磨光之另一銅片比較之。如試料中有游離S或腐蝕性之硫化物時，則經汽油浸後之銅片上即見腐蝕痕跡或變色。如不染污，即稱該汽油通過此試驗云。

注意——(1) 銅片法為美國材料試驗學會之方法 D 130—22 T。用以檢驗游離S及腐蝕性硫化物。

(2) 銅皿法用於飛行汽油，銅片法用於馬達汽油。

酸度——(a) 取汽油 10c.c.，蒸餾水 5c.c.，混和而搖動之，以石蕊試紙試驗其水溶液，不得呈紅色。如欲測定酸量，則取大量之汽油而搖動之；以 0.1N 或 0.01 N NaOH 及甲基橙滴定水溶液中之酸度。

(b) 將蒸餾後之留餘物測定後(見後)，以蒸餾水 3 容積加於其中，充分搖動之。放置之使分為兩層，用移液管將水溶液層移入清潔之試管中。加甲基橙指示劑溶液 6 滴。應無紅色發生。

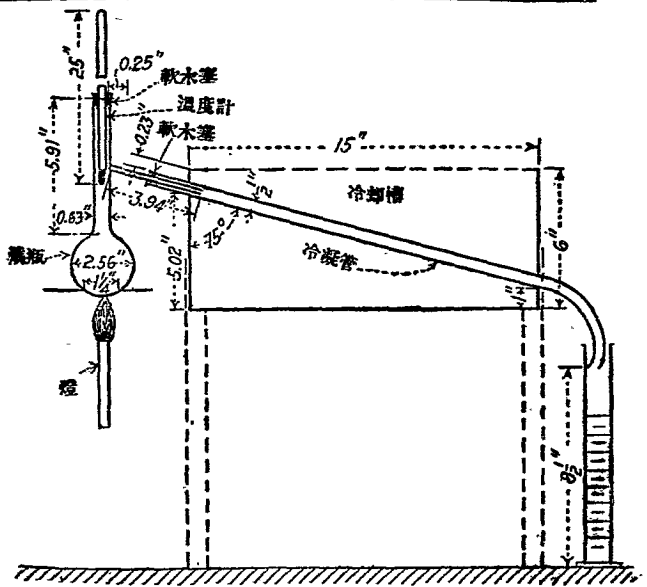
注意——如不行蒸餾手續則試驗(a)較為便利，但試驗(b)較佳，因酸已蒸餾而縮小其容量也。

蒸餾——取試料 100c.c. 置於恩格勒(Engler)蒸餾瓶中而蒸餾之。(如欲測定各蒸餾部分之比重，則取 200—250c.c. 而蒸餾之。)

儀器——蒸餾用儀器(圖一二)如下：

燒瓶——用 100c.c. 標準恩格勒燒瓶。其大小如下：

名 稱	大 小		容許差
	厘米	吋	厘米
玻璃球外徑	6.5	2.56	0.2
瓶頸內徑	1.6	0.64	0.1
瓶頸長	15.0	5.91	0.4
蒸氣管長(透管)	10.0	3.94	0.3
蒸氣管外徑	0.6	0.24	0.05
蒸氣管內徑	0.4	0.16	0.05



圖一二——蒸餾汽油之儀器

當燒瓶中盛試料 100c.c. 時，則蒸氣管之地位在瓶內液面上 9 厘米 (3.55 吋)  $\pm$  3 毫米。其管約在瓶頸之居中，與垂直線成  $75^\circ$  角。

燒瓶之四週置有屏風直達邊管之上。而燒瓶則擱於  $6 \times 6$  吋方之石棉板上，板中有一孔，直徑 1.25 吋，蓋限制瓶底加熱之部分也。加熱時不可用沙盤。石棉板下之圓形火焰，其直徑不得大於 3.5 吋。

**冷凝管**——冷凝管內徑 0.5 吋，長 22 吋，為薄金屬（黃銅或銅）製成。裝置時，與垂直線成  $75^\circ$  角，其外為槽式之水圍套，冷凝管之下端為切成銳角而向下彎曲 3 吋之尖端，其尖端稍向後方俾得與量筒離頂部 1—1.25 吋之內壁相接觸。冷凝管外之圍套長 15 吋。

注意——普通取不同之試料行比較時，可用平常內管至短 22 寸及套管 16 寸之利比喜冷凝管。套管中之流水愈冷愈好。收集試料與量筒，其外宜以冰水包圍之。

**溫度計**——蒸餾之準確與否，根本有賴於溫度計之精密。所用之溫度計宜準確，內充氮氣，\*有短小玻球（長 10—15 毫米）溫度計之直徑應在 6—7 毫米之間，玻球之直徑則為 5—6 毫米。其全部長度約為 380 毫米，範圍由  $0-300^\circ\text{C}$  或  $30-580^\circ\text{F}$ 。 $0^\circ\text{C}$  或  $30^\circ\text{F}$  之刻度線與玻球之距離應在 100—110 毫米之間，玻莖之頂與  $300^\circ\text{C}$  或  $580^\circ\text{F}$  刻度線之距離為 30—45 毫米。玻球全浸沒時，溫度計之準確度應為  $0.5^\circ\text{C}$  或  $1^\circ\text{F}$ 。依上條件，則所定最低之溫度幾均在蒸餾瓶塞以上，而因溫度計玻莖之校正數所起之溫度差異實則常同。

\* 美國材料試驗學會所規定之低溫蒸餾溫度計可作標準。



玻莖之校正數，可不應用之，蓋蒸餾所得之結果，不須確實之溫度，僅依溫度計之度數可也。

手續——以 100c.c. 量筒在 55—65°F (13—18°C) 時取汽油 100 c.c. 入燒瓶中，與冷凝管連接。即以量筒收集餾液，不必先乾燥之，室內溫度若不在 55°—65°F 之間，則先將量筒置於上開溫度之水鍋中。將冷凝管之下尖端伸入量筒中至少 1 吋，但勿使在 100 c.c. 刻度線以下。蒸餾時以吸水紙或其他適宜之物料穿載於冷凝管之下端而密蓋於量筒之上。

以配有軟木塞之溫度計緊裝於燒瓶內使在瓶頸之中部，其毛細管之下端與邊管接於瓶頸之處相齊。邊管插入冷凝管中之部分其長度在 1 及 2 吋之間。

以碎冰及水之混合物（非乾燥之碎冰）裝於冷凝管外之水槽內。蒸餾時，必須保持槽內冰之存在，使冷水之溫度不過 8°C (40°F)。

旋於燒瓶下均速加熱，使發生第一滴餾液之時間至少為 5 分鐘，至多為 10 分鐘。此時即記錄溫度，稱之曰初沸點。然後移動量筒使冷凝管之尖端與量筒之內壁相接，調節熱度，使蒸餾進行之速度每分鐘至少為 4c.c.，至多為 5c.c.\* 當蒸出餾液 1c.c. 時，記錄其溫度，然後在 10, 20, 30, 40, 52, 60, 70, 80, 90 及 95 c.c. 時（或每隔 5c.c. 亦可）續記之。

錄得 90 % 之溫度後，則增高熱度，因有高沸點之重物存在也。

\* 每秒鐘約 2 滴。

此後不應再增高溫度。自 90% 以至終了，蒸餾之速度，恐難持 4—5c.c.，但 90% 與終了時相隔之時間不得過 5 分鐘。

繼續加熱迄溫度計之水銀柱達最高之度數後而下降。錄取最高之度數，此即上升最高之度數或曰終點。普通達到此溫度之時，即燒瓶底部已乾燥之時也。

量筒中收集之餾液之總量，稱曰收回物。冷卻燒瓶中之殘餘物，注入 0.1c.c. 刻度之小量筒中，測其容量，此為殘餘物。將餾液及殘餘物量之和，由試料 100c.c. 中減去，其差即為蒸餾損失。如此差超過 3%，則須再行蒸餾手續以校核之，蓋開始蒸餾時如速度過大即有此大量之損失也。如確有大量之蒸餾損失，則不可忽視之，此即示汽油含極易揮發之組成物。尤以攪有天然煤氣凝縮汽油者為然。

如在高原或低氣壓之處行蒸餾手續，則應將因子計入之。普通於蒸餾時，錄取氣壓計上之度數已足，又無論何時對於蒸餾之結果發生爭議時，須同樣處理之。

注意——(1)準確度——如能謹慎而依順詳細之手續，則所得初沸點及最高溫度之各兩份結果，相差不宜超過 6 F°。

(2)儀器之標準度稍差時，雖上述方法不足發生特殊之差異，但至少須依以上所規定者而用之，此乃重要之事也。主要之困難為加熱之速度，必須依照上列之限度熱之。

(3)氣壓計壓力——如蒸餾時之氣壓計壓力與汽油發送至用戶之平均氣壓計壓力相差至水銀柱 1 吋(25 毫米)以上時，則將其沸點依(美國氣象局記錄中所定者)下表校正之：

沸 點		校 正 數
由	至	
57°F	91°F	2.9°F
91	124	3.1
124	158	3.2
159	190	3.4
190	225	3.6
225	239	3.8
239	291	4.0
291	324	4.1
324	358	4.3
358	390	4.5
390	424	4.7
424	457	4.9
457	491	5.0
491	523	5.2
523	558	5.4
558	590	5.6

如所察得之氣壓計壓力在其平均壓力以上，則每吋(25毫米)過多之壓力，減去上列之校正數；如在平均之壓力以下，則加上之。

**未飽和煙**——用移液管取汽油 10c.c. 入潔淨乾燥之巴布科克 (Babcock) 50% 乳精瓶中，浸入冰水中冷卻 2 分鐘，然後加工業用 66° H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20c.c.，使緩緩由瓶壁流下，勿濺於汽油之表面上，瓶口

配一橡皮塞，將瓶中物先緩緩而後劇烈搖動，同時旋轉之。如是5分鐘後，加入濃  $H_2SO_4$  迄液體之表面適在瓶頸刻度線以下。塞緊，放置之經 12 小時或過夜。容量損失之百分量即為未飽和烴之量也。

如試驗甚緊要時，則將有塞之瓶置於離心機中以每分鐘 500—1000 轉之速度轉動 2 或 3 分鐘，然後加酸足量至與下刻度線齊而再轉動之，最後再加酸至上刻度線而讀取汽油之留餘容量數。

注意——巴布科克乳精瓶上之百分刻度，每刻度較準至 0.2 c.c.，故瓶中留餘汽油容量之度數宜乘 2 以得留餘物之百分量。再由 100 減去，即得未飽和烴之百分量。

硫——見後。

參考——美國礦業局 Tech. Paper 323 A(1924三月)。

## 燃 料 油

概述——燃料油之性質大有不同，蓋非僅因其來源各異，在以燃料油售出以前，各種粗油所受之各種處理方法亦有關係也。高滯性高硫量及比重低至  $12^\circ$  波美，或更低者為應用頗廣之重質墨西哥燃料油。另一種為氣油，比重為波美  $33-37^\circ$ ，流動性甚大，在寒天亦然。

燃料油之熱值，每磅由 17500 至 20000 B.t.u. 不等。其平均熱值約為 18000—19000 B.t.u.

燃料油之各種規定條件，其目的在求一無沙石酸質及纖維質或其他外物之烴油，蓋此種物質可使燃燒器具或活塞損壞或填閉

也。尚有某種規定所需求之各點如下表，閃點爲最低之數；其餘爲最高之數：

- (A) 美國潛水艇中柴油機器用之特別燃料油。
- (B) 美國海軍用標準燃料油。
- (C) 美國倉貯燃料油 A (低滯性)
- (D) 美國倉貯燃料油 B (中滯性)
- (E) 美國倉貯燃料油 C (高滯性)

	A	B	C	D	E
閃點.....	150° F	150° F*	150° F*	150° F	150° F
水及沉澱物.....	0.2%	1.0%	1.0%	1.0%	1.25% **
舍波映喃基(Saybolt furol) 滯性 77° F .....	.....	100	100	.....	.....
122° F.....	.....	.....	.....	100	300
硫.....	.....	1.5%	.....	.....	.....
炭渣.....	0.5%	.....	.....	.....	.....
沉澱數.....	0.5%	.....	.....	.....	.....

美國西部之燃料油，其買賣以其比重爲本。加利福尼亞燃料油之普通規定條件如下：

1. 黏滯性爲在 70° F 時由一 4 吋管自由流動經過。

\* 如油之滯性在 150° F 有 30 舍波映喃基以上，其閃點應在黏滯性爲 30 秒鐘之閃點以上。

\*\* 水至多 1%；沉澱物至多 0.25 %

2. 含水量必須在 2% 以下，試驗瓶中須用汽油。
3. 閃點試驗不宜在 110°F 以下。
4. 比重在波美 14—20° 之間。
4. 燃料油以 63°F 爲本而售出之。每 25°F 上下則以 1% 校正之。

因購燃料以加倫計算，故購者對於比重較低而其他各項均同之燃料油，所得油之價值較大。

下列試驗，乃普通用於燃料油者。試驗項後注有號數者，此爲美國聯邦工業品規範委員會 (Federal Specification Board) 之試驗方法之號數，在美國礦業局刊物 (Technical Paper 323 A) 中發表。試料在試驗以前應充分混和，使沉於底部之水分或沉渣與油調和。

**波美 (Baume) 比重**——用波美比重計在 60°F 測定其比重。如爲厚質油，則可在高溫度測定之，然後將所得結果校正至 60°F (見第七章)

**閃點 (110.21)\***——用奔斯基——馬騰斯 (Pensky-Martens) 關閉之試驗器測其閃點 (除指定用塔格 (Tag) 試驗器者外)。

此儀器附有溫度計二，如所示之度數在 20—200°F 限度內降低時，則用低範圍之“P.M. and Tag”<sup>\*\*\*</sup> 溫度計，如所示之度數在

\* 美國材料試驗學會方法 D 93—22。

\*\* 此溫度計規定爲 Tag 關閉試驗器之用 (Tag 試驗器之用法見美國材料試驗學會標準 D 56—21)。

230—700°F 限度以內時，則用“P.M. High”溫度計，如爲 200—230°F 之限度，則任何溫度計可用之。裝置溫度計之時，使其玻璃之底在杯緣水平線下 1.75 吋（此與杯緣內之蓋之下部表面之水平線相當）。

試驗時，注意盛杯及其附屬各件。務使十分潔淨而乾燥，然後進行試驗。如前一試驗完了時曾以汽油或石油精洗淨儀器者，則尤須特別注意務將汽油或石油精去盡。乃以燃料油置於盛杯中至刻度爲止，加蓋，將移動之器具妥爲放置而入火爐中，然後插入溫度計。如預知其閃點在 220°F 以上。則用“P.M. High”溫度計，否則，開始時須用“P. M. and Tag”溫度計，至達到 220°—230°F 之溫度時再換用“P.M. High”溫度計。

先將試驗火焰灼燃，調節至如珠形大小，其直徑爲  $\frac{5}{32}$  吋。加熱之速度務能使溫度計中之水銀柱升高度數每分鐘至少爲 9°F，至多爲 11°F。攪拌器旋轉之速度每秒鐘爲 1 至 2 轉。

當溫度計所表示之度數爲 2°F 之倍數，則在此種溫度每一溫度時應用試驗火焰一次，如此至達 220°F。220°F 以上，則在每 5°F 之倍數溫度時應用試驗火焰一次。第一次應用試驗火焰之溫度至少須在真正閃點 30°F 以下。試驗火焰之應用，爲由處理滅火器及試驗火焰燃燒器之裝置，使火焰在 0.5 秒中降低，在此降低地位一秒鐘後，立刻升高地位。當應用試驗火焰時，停止攪拌。

引誘火焰致盛器之內部顯然發火，此時溫度計上所示之度數卽爲閃點。但真正之閃點，勿與試驗火焰四週有時所發生之藍色光

輝相混，蓋試驗火焰，適在使之確實發火之前一次引誘時，或有此現象也。

注意——宜記錄氣壓計之壓力。但除發生爭議外，可不必將閃點校正之，校正之方法如下：

在氣壓計 29.92 吋(760 毫米)以下，每吋(25 毫米)加  $1.6^{\circ}\text{F}$  於閃點上，以上每吋則減去  $1.6^{\circ}\text{F}$ 。

**黏滯性 (30.4)\*** ——用舍波呔喃基黏滯計在  $122^{\circ}\text{F}$  測其黏滯性。如其黏滯性在 25 秒以下時，則以舍波普通黏滯計在同溫度測定之；如所得黏滯性在 32 秒以下，則在  $100^{\circ}\text{F}$  測定之，如在  $100^{\circ}\text{F}$  時用舍波普通黏滯計測得之黏滯性在 32 秒以下者，則非燃料油也。

舍波呔喃基黏滯計之用法如第七章所述與舍波普通黏滯計相同。呔喃基黏滯性乘 10，即得舍波普通者在同溫度時之黏滯性。

**水及沉澱物(離心力法)(300.3)\*\*** ——以離心力測定水及沉澱物之方法，應用甚廣，但須注意所得之水量幾常較其所含水之確量為少而其離心管上所示之度數尚包括沉澱水之量也。(水量之精確測定，見第七章。)燃料油在  $122^{\circ}\text{F}$  之呔喃醛黏滯性，在 100 以上者，則不宜用離心力法以測定其水量。

行此測定方法，欲得足以代表全部燃料油之試料甚難，故於取試料方法之重要不能過於重視。取得之試料須能充分代表貨品之

\* 美國材料試驗學會方法 D 88-21 T。

\*\* 美國材料試驗學會方法 D 96-21 T。



全部，而爲此測定用所取之某量，必須能充分代表試料之本身。

試驗時所用之離心機，務須在所需之速度能至少旋轉兩個滿盛水之 100c.c. 離心管。載管物之構造，務使離心管可坐於水或橡皮或其他適當物料之上。當轉動時，挾管器具之四週宜裝一適當之金屬遮護物或箱套以防離心管破裂時之危險。離心機之適當形態，宜有一 15—17 吋直徑之翼（連接離心管之二尖端），每分鐘至少有 1500 轉或與此相當之速度。如離心機之直徑翼其尺寸或有不同，則其轉動之速度必須能使兩個離心管之端部發生同樣之離心力。轉動之速度可由下列公式計算之， $d$  爲離心機直徑翼之長度；

$$\text{每分鐘轉數 (r.p.m.)} = 1500 \sqrt{\frac{16}{d}}$$

離心管爲適當之玻璃所製成，經充分強熱而屬軟性者；其全容量爲 125c.c.，口部則稍縮小以便貫塞，容量之刻度宜清晰，由離心管之下部向上讀之如下：

範圍 c. c.	分 刻 度 c. c.	誤差之限度 c. c.	刻度數字 c. c.
0—3	0.1	0.05	1, 2, 3
3—5	0.5	0.2	4, 5
5—10	1.0	0.5	6, 8, 10
10—25	5.0	1.0	15, 20, 25
50—100	50.0	1.0	50, 100

離心管之式樣可任意採取，只求與其所需要各點不相背而已。

圖一三所示者為美滿形式之一種。

離心管可直立浸入於湯鍋或油鍋之中，深至 100c.c. 刻度，可加熱至 100°F。

進行手續——取 90% 苯適 50c.c. 置於每一離心管中，再各加試料油適 50c.c.。緊密貫塞，極力搖動迄充分混和為度。將離心管浸入於 100°F 之熱湯鍋或油鍋深至 100 c.c. 刻度 10 分鐘，然後相向裝於離心機上，以每分鐘 1400—1500 轉或與此相當之速度轉動 10 分鐘，記錄水及沉澱之容量，估計至 0.1c.c.；然後再裝於離心機上轉動 10 分鐘而仿前再記錄水及沉澱物之容量。再三行此手續迄其連續錄取之總容量數不變為止。普通轉動四次已足。讀取每管中水及沉澱物之總容量，記錄此兩管得數之和即為「水及沉澱物之百分量，離心法」。

設離心管精確而可讀至 0.2 c.c. 時，則經謹慎測得之兩份結果，其差數不得超過 0.2 c.c.。

水\*——此方法之大概情形與第 462 頁所述之二甲苯(Xylol)法相似，惟所用之調稀劑，非二甲苯而為無水之汽油也。此汽油之規定條件如下：

當依材料試驗學會之方法蒸餾時，則在 90°C 以上 100°C 以下之部分應有 5%，205°C 以下者 90%。

在室內溫度以準確之量筒量取燃料油適 100c.c. 量入 500c.c. 蒸餾瓶中。以 50c.c. 部分之汽油二份，將量筒連續漂洗兩次而移

入蒸餾瓶中，每次任量筒向下流注片刻。將蒸餾瓶中之汽油及燃料油旋動之使混和，投入防止跳動之碎陶器一小片。乃以溫度計插入瓶頸中，使其玻璃之頂部與連於瓶頸之蒸氣出口管之底部相齊，蒸餾之速度，使由冷凝管下端流出之餾液每秒鐘為2—4滴。用100 c.c. 玻管收集餾液，此管之底部經縮小而有0.1c.c.之刻度，可取二甲苯漏斗或前述之離心管替之。以所指定之速度繼續蒸餾至400° F 為止，則蒸餾瓶內壁凝結之水均被逐出於冷凝管之外矣。所需時間普通不滿1小時。如冷凝管中留有水圈，則增加蒸餾之速度，數分鐘後即消去。讀取並記錄收集管底部在室內溫度時水之容量。

如收集管上之刻度可讀至0.2 c.c. 且甚精確者，則經謹慎測定之兩份結果相差不得過0.2c.c.。

注意——如試料含水在10%以上，則不必取100c.c.之試料，50c.c. 已足，惟將水容量之度數倍之。

沉澱物(提出法)(300.2)——將直徑1吋高2.75吋重在15與16克之間之多孔性人造鋼玉砂抽提杯\*在105°C 烘乾1小時。(如為新抽提杯，則在乾燥及稱量以前，以苯充分浸之。)取試料約10克置於其中，權至最近之0.01克。乃置於提出器中(圖三九)抽提杯必須直接懸於冷凝管上使完全為沸騰之溶劑所包圍。以90%苯置於厄倫邁爾浸提燒瓶內至0.5吋高度，乃置於電熱板上加熱提出之，至由抽提杯滴下之溶劑無色而止。將抽提杯在105°C 乾燥

\* 美國那敦公司(Norton Co., Worcester Mass.)之5163 R. A. 98 最為適用。

1 小時而權稱之。重複行此提出手續迄乾燥之抽提杯及沉澱物之重量不變方已。

注意——(1) 提出之速度為必使抽提杯中油及笨之混合物不致升高至離抽提杯頂部 1/4 吋以上。

(2) 如須測定礦物質沉澱物，則將抽提杯及其內容置於烘爐中在紅熱溫度灼之，使焚去炭質；然後置乾燥器中冷卻而稱其重量。

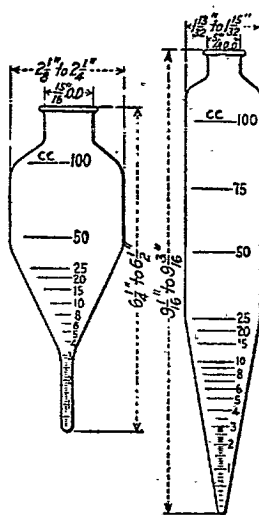
硫 (520.21)——\* 取油 0.6—0.8 克，仿第 292 頁所述之方法以爆炸卡計測定之。結果兩份須在所測得之總硫量 2% 以內互相核對。

熱值 (B.t.u.) —— 仿第 923 頁所述之方法測定之。校正以前測得硫之百分量。

注意—— 燃料油之熱值，是否須校正硫量，意見大有不同。1924 年四月十五日美國華盛頓礦業局致著者函中有謂「據本局匹茲堡試驗場報告熱值之測定須校正硫量，與煤之分析相同」。在著者化驗室中所測得之結果，除另指定外，均校正硫量。

炭渣 (500.11) —— 美國政府規定對於潛水艇柴油引擎所用之特別燃料油，需受此試驗。依第七章所述之孔拉生 (Conradson) 方法行之。

\* 美國材料試驗學會方法 D129-22T。



圖一三——離心管  
(美國材料試驗學會)

沉澱數 (310.1)\* —— 此亦為美國政府規定之試驗。應用於潜水艇柴油引擎用之特別燃料油。所謂沉澱數，即試料 10 c.c. 與一定性質之石油精 90c.c. 混和而於某種規定情形下在離心機上轉動後所得沉澱之 c.c. 數也。石油精之比重為 0.695—0.705；60°F，初沸點為 45—55°C，終沸點在 120°C 以上。所用之離心機及離心管與前述測定水及沉澱物所用者相同。

取試料油適 100 c.c. 在室內溫度時置於每離心管中，以石油精加於管中各至 200c.c. 刻度線，緊密貫以柔軟木塞。將各管顛倒之，至少 20 次，每次使狹長端中之液體充分向下流注；然後置於 90—95°F 之湯鍋中 5 分鐘，暫時移去軟塞以緩衝其中之壓力。再將各管如前法顛倒 20 次。本試驗之成功，全賴得充分勻和之混合物，當在顛倒之位置時，勻和之混合物即能由狹小之管端迅速而完全向下流注。

將二離心管相向置於離心機上，以每分鐘 1400—1500 轉或與此相當之速度轉動 10 分鐘。讀取而記錄每管底部沉澱物之容量，如事屬可能，則須估計至 0.05c.c.。然後再置於離心機上如前轉動 10 分鐘。如此再三行之，使每管底部沉澱物連續紀錄之三容量數不變為度，普通至多轉動四次已足。

讀取每管底部固體沉澱物之容量，估計至 0.1 或再近之 c.c. 數容量。如二得數相差在 0.1c.c. 以下，則以其平均數為「美國材料試驗學會沉澱數」，如相差在 0.1 以上，則再作二測定，以四次測定

\* 美國材料試驗學會方法 D 91—21 T。

之平均數報告之。

## 液體燃料之熱值及硫量之測定法

**概述**——此法用以測定液體燃料之熱值，如油，煤焦油產物，汽油，酒精等。

**熱值**——英國熱單位——測定熱值之器具為內砌金質愛默生爆炸卡計。

直接用乾燥及已知重量之美國派德製藥公司第 00 號膠囊 (Park, Davis and Co.) 權稱液體試料之重量。當液體裝入膠囊之時，須極端謹慎勿令洩入空氣，否則液體爆發而濺潑，燃燒即不完全。妥善之裝法，先將液體搖動混和，注少許於開口之皿中，將已權稱之膠囊之各半充滿之。乃將二半囊在液體表面下緊密封合，然後移出充分乾燥，立刻權稱而置於內砌新灼石棉之燃料盤中。所用之鐵絲則捲於膠囊之上。取水約 10c.c. 置於爆炸器之底，將其蓋在鉛皮圈上向下旋緊，緩緩貫入氧氣。如為酒精質之液體，則用 18—20 氣壓之壓力(每方吋 270—300 磅)；如與汽油相似之液體，則用 30 氣壓之壓力(450 磅)如與燃料油或滑潤油相似之液體，則用 40 大氣壓力(600 磅)。

將爆炸器置於內盛水 1900 克之量熱器之套筒中，水之溫度較室內溫度約低 5—5.5°C。其餘測定手續與測煤(見前)者完全相同。

**計算法**——依第 258 頁所述計算之。將所得結果，再依下法校

正之。

由所發生之 B. t. u. 總量中減去膠囊重量乘其熱值 B. t. u. 之數，再以試料之重量除之，所得者為試料每磅之 B. t. u. 數。

注意——(1)欲計算每加侖之 B. t. u. 數，先測定在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時之比重，乘以  $8\frac{1}{9}$ ，\* 再乘每磅之 B. t. u. 數即得。

(2)如液體之熱值不能單以其液體測定時，則可以新灼之石棉用為吸收劑。當爆炸器中有炭質之殘渣存在致液體強烈爆炸而測定不完全時，則可用吸收方法測定之，以石棉置于烘爐中灼熱 4 小時使其去其燃燒物質。稱空膠囊之重量，以灼後之石棉充盛其中而再稱之。然後用小移液管滴入液體使石棉吸收，再稱所取試料之重量。

(3) 膠囊之熱值——既經乾燥之膠囊，宜貯於有橡皮塞之瓶中。稱 5 膠囊之重量，置爆炸器中燃燒之。經數次校核測定後，取其平均之結果，即為乾燥膠囊每克之熱值。將膠囊之熱值 B. t. u. 數由爆炸器中發生之 B. t. u. 總量中減去，即得液體燃料之 B. t. u.

硫——燃燒後，由爆炸器之洗液中測硫之方法為準確實用而迅速之方法，較其他方法為佳。

上述 B. t. u. 測定時之壓力，較單行熱值測定時所需之壓力為高，但在此壓力下，炭及硫能完全燃燒。

依上述測定熱值後，將爆炸器冷卻至自來水之溫度，然後啓蓋，將其內容洗入玻璃杯中而以普通之方法滴定之，先加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  飽和溶液 5 c. c.，熱至沸騰 10 分鐘，過濾，以熱水洗滌 6 次，加飽和溴水 10 c. c. 於濾液中，加  $\text{HCl}$  使微呈酸性反應，沸騰以逐去所分離

\* 在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時純水一加侖重 8.3335 磅。

之  $\text{Br}_2$  及  $\text{CO}_2$ 。乃由滴管中緩緩加入 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液 10c.c.。繼續沸騰 15 分鐘，使適在沸點以下之溫度放置過夜。仿前述煤中硫之測定法(第 250 頁)完畢測定之手續。取其膠囊一，作空白試驗。由  $\text{BaSO}_4$  重量中減去由空白試驗所得之重量，再由其差數計算硫之百分量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.1373 = \text{S}$

參考 —— Strong and Stone: Bur. Mines Bull. 43, "Comparative fuel values of Gasoline and Denatured Alcohol in Internal Combustion Engines"(1912)。

Allen and Robertson: Bur. Mines Tech. Paper 26, "Methods of Determining the Sulphur Content of Fuels, Especially Petroleum Products", (1912)。

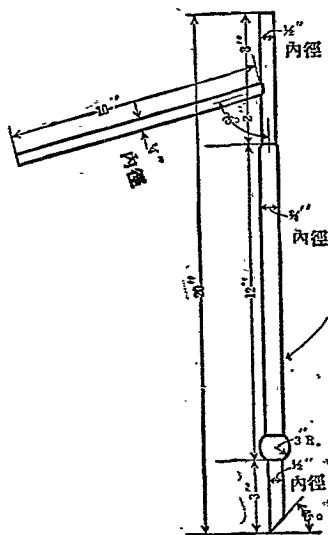




## 第六章 油漆及油漆材料之分析

### 松 脂

概述——欲測定松脂之性質或知其中是否摻有其他物質，最好行精密之蒸餾法而檢查各蒸出部分之比重，折光率及其沸點以確定之。



圖一四——痕拍爾蒸餾柱

分析手續 —— 稱松脂 500 克置於容量約 1 呎之圓底燒瓶內。以緊密之木塞將該燒瓶連接於痕拍爾(Hempel)蒸餾柱下，柱之確實尺寸如圖一四所示。蒸餾柱之頂部插一溫度計，其玻璃球深入玻璃珠 1 吋以內，其邊管則與冷凝管相連。以扁平之銅線圈或鎳線圈置燒瓶內防止跳動，旋將燒瓶及其內容置於沙盤上。如室內溫度甚低，則可取石棉板遮護蒸餾柱。

蒸餾時，最大之速度為每秒鐘 2 滴，務勿超過此速度。以容量 100 c.c.

而經權稱之燒瓶或玻璃筒收集餾液。因蒸餾之溫度變化甚速，故所收集各部分餾液之量宜小。其相差範圍為 4—5%，待溫度之變化緩弛而有規則時，則各部分之差量可增至 10—12%。普通達到 180°C (經校正之溫度) 以後，除尚有大量之留餘物外，可不必繼續蒸餾之。

收集餾液後，立刻將盛餾液之瓶或筒貫塞使緊。權稱每蒸出部分之重量而記錄其第一滴蒸出時之溫度。同時測定在 15°C 之比重及折射率。

沸點——將實際由溫度計上讀取之沸騰溫度依下法校正之：

(1) 壓力在 760 毫米以下，則每毫米加上 0.056°，如在 760 毫米以上，則減去同量之度數。

(2) 由溫度計玻莖發生之差異，則依下列公式計算之：

$$B.P. = T + 0.000143(T - t)N$$

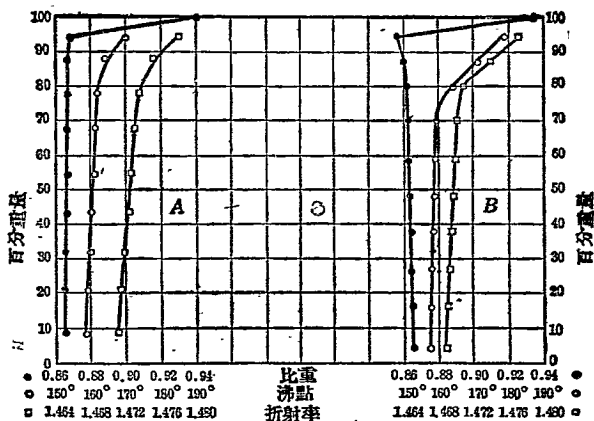
B. P. 為所求之校正沸點，T 為觀察所得之溫度，t 為木塞以上溫度計玻莖之平均溫度(其測定方法，乃另以溫度計用橡皮帶繫於痕拍爾蒸餾柱內之溫度計上，使後者之水銀柱在前者水銀柱露出部分之中間)，N 為以度數表明在木塞以上之長度。

比重——用威斯特發爾秤在室內溫度時測定其比重，校正至 15°C，每度之差，以係數 0.00083 計算，在 15°C 上者加之，否則減去之。如蒸出部分之量甚小，則將液體置入攔於扁木塞上之試管中而以威斯特發爾秤測定之。因溫度之校正數甚大，故宜特別注意當測定比重時，須精確錄取其溫度。

折射率——用阿貝(Abbé)折射計測定之，在室內溫度錄取其度數。如在標準溫度 15°C 以上，則每度之差加 0.00047，如以下，則減去之。

記錄結果——將校正後之沸點，比重，及折射率三曲線在同一紙上繪出之，以每蒸出部分之百分量(重量)為縱坐標，其他係數為橫坐標。

推釋結果——純樹膠松脂及木松脂之模範曲線如圖一五所示。不攙雜其他物質之試料之曲線可向右或向左傾斜，但與此數曲線平行。普通純粹之樹膠松脂之第一部分蒸餾液，其數值應在下列限度以內：



圖一五——A.純樹膠松脂; B.木松脂 表示比重,沸點,折射率之模範曲線

折射率 15°C	01.4700—1.4725
比重 15°C	0.864—0.866
校正後之沸點	156—157.5°C

純粹樹膠松脂之第一部份蒸餾液，其數值在此限度以外者甚鮮，但如其餘之曲線為正規之曲線時，則此種松脂內無其他之攙雜物質。

參考——美國農部, Forest Service Bull. 105

## 松 脂

### 電氣鐵路上之規定條件

**概述**——所需之品質為無攙雜物之樹膠松脂或經蒸汽蒸餾提純之松脂。

**需求各點**——松脂須具有下列各要點：

1. **形態**——清潔而呈水白色。
2. **比重**——在 15.5°C 至低為 0.862，至高為 0.872
3. **蒸餾**——當取 200c.c. 如下法蒸餾時，則在 170°C 以下應蒸出 95%

蒸餾瓶直徑 8 厘米，容量 300c.c. 邊管離玻球之距離為 8 厘米，邊管以上之瓶頸高 8 厘米，玻頸之直徑為 2 厘米，邊管為 5 毫米。以溫度計（度數由 145°—200°C）插入瓶口之木塞中，其水銀球適與邊管相對而 175°C 之刻度則在木塞以下。蒸餾之速度每秒鐘約為 2 滴。

4. 蒸發後之殘渣——取試料 10c.c. 置於直徑 2.5 吋高 1½ 吋之玻璃結晶皿中。置於開口之蒸汽鍋上，充蒸汽之全量加熱 3 小時，所得殘渣之重量不得超過 0.15 克。取試料 1 滴在清潔之白紙上在室內溫度蒸發後須無痕跡。

5. 疊合試驗——取試料 5c.c.，依下法加濃  $H_2SO_4$  處理之，則在 30 分鐘之終了時，其不溶解部分不得超過 0.50c.c. 不疊合之殘渣具有粘性，其  $15.5^\circ C$  之折射率在 1.50 及 1.52 之間。

方法——取松脂 5c.c. 緩緩加入於內盛濃  $H_2SO_4$  25c.c. 之有刻度及狹頸之普通巴布科克牛乳瓶中（瓶頸上最小之容量分刻度為 0.04c.c.）。將瓶旋轉使內容物緩緩混和；必要時須置於冰水中冷卻之，其溫度不得超過  $60-65^\circ C$ ，充分激動，維持約  $65^\circ C$  之溫度而不時振盪之，如是 1 小時後，冷卻。加滿濃  $H_2SO_4$  於瓶中使未疊合之殘渣上浮於有刻度之瓶頸以內。放置 0.5 小時，讀取未疊合殘渣之容量。注意其粘度及顏色，又在  $15.5^\circ C$  測定其折射率。

注意——如殘渣為水白色而清澈，又不示其正式之折射率者，則可以 38N 硫酸（重量 100.92% 之  $H_2SO_4$  以濃  $H_2SO_4$  與足量之發烟  $H_2SO_4$  混和使達此濃度以製得之）再行疊合作用，如 Veitch 在美國農部化學局 Bull. 34 80（或 Cir. 80）中所述是也。

## 亞 麻 子 油

概述——生亞麻子油為亞麻子經水壓機壓榨所得純粹之油。用於油漆，以其有迅速乾燥之性質也。生油可與某種小量之「乾燥

劑]如 Pb, Mn, Co, 等氧化物共熱之, 所得之油稱曰熟亞麻子油。

各國所產之油其組成稍有不同。北美之純粹亞麻子油應有下列各『常數』;

表一〇——北美亞麻子油之常數

	生 油		熟 油	
	最高	最低	最高	最低
比重.15.50C	0.938	0.932	0.945	0.935
折射率.25C	1.4805	1.4790	.....	.....
鹼化值	195	189	195	185
碘值	.....	180	.....	160
非鹼化物質	1.50%	.....	1.5%	.....
酸值	6.0	.....	10.0	.....
乾燥試驗	75小時	.....	24小時	.....

碘值低而比重高者, 即示因陳宿或過熱之故已起疊合作用矣。

高等油應清澈而無『油脚』或沉澱物。

預備試料——見第七章。

比重, 15.5°C——同上

折射率, 25°C——同上

鹼化值——同上

碘值——同上

非鹼化物質——同上

酸值——同上

**乾燥試驗**——取試料少許，使由一清淨之玻璃上流過，在 $20^{\circ}\text{C}$ 時將玻璃直豎使油下流，不時以手指觸之觀其尚『粘膩』否。注意其油膜乾燥之時間若干。

## 桐 油

**概述**——桐油在美國尚多其他名稱如中國木油，日本木油，木油或硬果油。有特殊之臭味。美國大部分桐油購自中國，由日本去者，祇少量而已。

冷榨油呈淡黃色，曰白桐油。熱榨油呈暗棕色，曰黑桐油。黑桐油鮮有運往美國者。

純粹中國油之常數如下：

比重, $15.5^{\circ}\text{C}$	0.939—0.943
鹼化值	190—200
碘值	150—166
折射率, $25^{\circ}\text{C}$	1.515—1.520
加熱試驗[布牢溫(Browne)法]	至多 12 分鐘
碘凍試驗	至多 4 分鐘

日本油之比重較低(約 0.933—0.935,  $15.5^{\circ}\text{C}$ )。

欲知其他之性質，參閱 Lewkowitch, "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes," Vol. II.

比重  $15.5^{\circ}\text{C}$ ——見第七章

鹼化值——見第七章



碘值——仿第七章之方法行之，惟稍改變如下：稱取試料 0.10 及 0.20 克之間之重量而用過量之 52—58% 尉遲(Wijs)溶液。在 20—25°C 吸收歷 1 小時。

游離脂酸——見第七章

折射率 25°C——見第七章

非鹼化物質——見第七章

加熱試驗(布牢溫法)——取水 5c.c. 置於 6×5/8 吋試管中，於 5c.c. 之水平線上作一標記。然後乾燥試管，貫一有孔之木塞，能使直徑 3 毫米之玻棒在其中自由行動。取高 5 吋，內徑 2.5 吋之銅皿一，盛棉子油至 3 吋高度。插入溫度計，使水銀球離皿底  $\frac{5}{8}$  吋。

所用之溫度計須為內充氮氣而可全部浸沒者，長 4—4.5 吋。其刻度為每隔 2° 之距離，210° 及 310°C 間之長短至少為 2.5 吋。又可用較長之溫度計(12 吋，刻度由 100—400°C)，惟須將浸沒之玻管校正之。(見美國標準局 Stem Correction Sheet No. 44)

將棉子油鍋緩緩加熱至 293°C；然後置入內盛試料 5c.c. 之試管，使管底與水銀球之下部相齊。注意時間，離火約 45 秒鐘；然後再加熱。如是則在 2 分鐘以前，油鍋之溫度應降至 282°C。穩持此溫度。待試料在油鍋中已 9 分鐘，則每隔 0.5 分鐘，將玻棒提起而檢視之。當玻棒已被堅結，乃注意時間，立刻移去試管；將油鍋重熱至 293°C 而進行試驗其他之試料。

油鍋中不必用拌攪拌器，但須用屏風保護之。如棉子油已呈焦黑色而有黏性，則調換之。

純粹之桐油，其堅結之時間應在 12 分鐘以內。

**碘凍試驗**——精準權試料 2.500 克入 200c.c. 之厄倫邁爾闊頸燒瓶中；由移液管加入  $\text{CHCl}_3$  10c.c.，立刻貫塞。取小玻管一，謹慎置入瓶中使直立，管內盛碘之  $\text{CHCl}_3$  溶液 10c.c.，溶液每 c.c. 含碘 0.035—0.036 克。將燒瓶置於 25—26°C 之水鍋中數分鐘，在水鍋中時，燒瓶口之塞不可移去。

將燒瓶傾斜而轉動之使小玻管覆倒，管內之溶液與試料充分混和，同時用停錶開始記錄時間。置燒瓶於水鍋中，維持 25—26°C 之溫度，每隔 15 秒鐘將燒瓶向水平線傾斜而觀察之，注意至生成凍狀物質之時間，此凍狀物質乃不流動而黏於瓶底或結成一團。記錄時間至四分之一分鐘。純粹之桐油，結凍時間為 2.75—3.25 分鐘。

如化驗室中之溫度，與 25°C 相差在 2 或 3°C 以上時，則在取碘溶液 10c.c. 試驗時，將盛碘液之燒瓶置水鍋中數分鐘。

用以溶解油質及配製碘溶液之  $\text{CHCl}_3$  宜合乎美國藥典上所規定之品質，其在 25°C 時之比重為 1.480—1.481，如比重過低，則以水洗滌之，如過高，加 95% 酒精少許可也。

碘溶液之配製方法如下：以溫熱之  $\text{CHCl}_3$  處理過量之碘；搖動數分鐘；冷卻至約 20°C，用玻璃毛濾過之。用移液管移取此溶液 10c.c. 置於內盛 10% KI 溶液 12c.c. 之厄倫邁爾燒瓶中，以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定之。計算碘溶液中所含之碘量，以  $\text{CHCl}_3$  沖淡至每 c.c. 溶液含碘 0.035—0.036 克。沖淡後，再澈定之以定其確實之濃度。

上述爲初步之試驗方法，故須嚴密遵守上開手續而行之。

參考——Lewkowitch, "Chemical Technology and Analysis of Oils Fats and Waxes," 美國材料試驗學會標準 P12—16。

## 混合塗料及其油中之色料

概述——以化學眼光而言，塗料由兩種物質組合而成：(1)媒介油及(2)鑷物色料。

媒介油有全用亞麻子油者，普通單純之糊狀鑷物色料卽用此油合成之。但常含有乾燥劑及稀薄劑(松脂或礦油)，尤於混合塗料爲然；用於搪瓷及發光塗料之媒介油，則含有油漆或樹脂漆。

鑷物色料爲單純之化合物如  $ZnO$ ，或爲數種化合物之混合物氧化鋅，鹽基性碳酸白鉛，鹽基性硫酸白鉛爲塗料色料中之最重要者。紅鉛，藍鉛及石墨則多用於保護鋼鐵之用。其他用爲塗料色料之物質甚夥，非單純之化合物則如鑷質矽酸鹽，黃鐵華礪土，立素粉(lithophone)等。

最重要之塗料鑷物色料如下：

白色料——1. 鹽基性碳酸白鉛(腐蝕白鉛)，其分子式約爲  $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

2. 鹽基性硫酸白鉛(昇華白鉛)，大部分爲鹽基性硫酸鉛，常含少許  $ZnO$ 。其適當之分析量爲： $PbSO_4$  76.8%， $PbO$  17.3%， $ZnO$  5.6%

3. 氧化鋅(鋅白)， $ZnO$

4. 立裏粉，爲  $ZnS$  及  $BaSO_4$  同時沉澱之混合物，後者之含量約爲 70%

5. 沉澱硫酸鋇

6. 二氧化矽，此爲磨碎之二氧化矽或矽藻土

7. 石棉粉，主爲鎂之矽酸鹽，將廢石棉磨細即得。

8. 黏土(白陶土)，爲矽酸鋁之水化物。

9. 石膏爲  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。無水  $CaSO_4$  或曰燒石膏，爲威尼斯紅之散播劑。

10. 白堊，巴黎白，刷白粉等；均屬  $CaCO_3$ ，其物理性質各稍異而已。

黑色料—— 1. 燈煤爲灰黑色而體極輕。此即油類及樹脂燃燒時所生成之煤灰也。

2. 煤氣黑(炭黑)由天然煤氣製得之。其色較燈煤爲黑。

3. 骨炭乃燒骨使炭化而得之。含炭 10—20%，其餘大部分爲磷酸鈣。

4. 象牙炭由廢象牙製得，高等之骨炭也。

注意——骨炭及象牙炭內，可加普魯士藍以改變其顏色。

5. 木炭黑由木炭製之。

6. 石墨(筆鉛)爲自然之礦炭。用於塗料中者含炭量可至 85% 其餘爲矽質。

紅色料—— 1. 印度紅，主爲  $Fe_2O_3$ ——暗紫紅色。

2. 多斯加納(Tuscan)紅爲內加茜草色精沉澱色質之印度紅，

朱紅色。常與  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  或石膏調合。

3. 威尼斯紅大部分亦為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但呈磚紅色而含有多少之石膏(或品質較次者內含  $\text{CaCO}_3$  或  $\text{BaSO}_4$ )。

4. 紅鉛呈鮮紅色，但為保護之塗層用，非着色之顏料也。其純粹之化學品質為  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ，但工業品含  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  70—99% (普通在 85% 以上)，其餘為  $\text{PbO}$ ，蓋製造時所難免者，故意摻入者亦有之。

5. 棕色礦為紅鉛之一種，惟比重較低，顏色略淡而已。

6. 英吉利銀朱即  $\text{HgS}$ ，因其價昂已罕用之。

7. 美利堅銀朱(鉻紅，紅色鉻酸)為鹽基性鉻酸鉛。

8. 沉澱色質為合某種有機染料及無機物基如  $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  或黏土而成，都與其他之礦物色料用以改變或鮮艷塗料之顏色。最重要之沉澱色質為由“對位紅”(Parared)及茜草色精製得之銀朱及赤色質是也。沉澱色質本身又可作染料(顏色)之用，其量可小至 5%。

黃色礦物顏料——1. 鉻黃為組成及顏色不同之鉻酸鉛。

(a) 淡鉻黃(檸檬鉻黃或雀石黃)，多少含有與  $\text{PbCrO}_4$  精密混合之  $\text{PbSO}_4$  及其他不溶性鉛之化合物。

(b) 中鉻黃為純粹之  $\text{PbCrO}_4$ 。

(c) 棕鉻黃(鉻棕)為鹽基性鉻酸鉛，其色由淡棕至赤色不等。

2. 鐵華(黃鐵華)為天然之土質，因有水化氧化鐵(褐鐵礦  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )之存在而生顏色，其色由檸檬黃至橄欖色不等。水化氧化鐵之含量由 10—60% 不同，其餘為砂質或泥土。金鐵華為

經  $\text{PbCrO}_4$  調製後之黃鐵華。

3. 生濃黃土，其大概之組成與鐵華相似但為棕黃色，普通內含小量之錳。

棕色礦物顏料——1. 燒濃黃土以生濃黃土煨燒而成，呈橘紅色或紅棕色。

2. 生褐土為近橄欖色之黃棕色自然土質顏料，其組成與濃黃土相似，惟含大量之錳氧化物。

3. 燒褐土由生褐土煨燒而成。純棕色，較生褐土為深惟無紅色。

4. 凡帶克(Vandyke)棕[加塞爾(Cassel)土，科倫土]為天然之含碳質色料，能溶於稀鹼液中，藉與其他之棕色顏料區別。

藍色礦物顏料——1. 普魯士藍，其製法即以  $\text{FeSO}_4$  加於溶解性亞鐵氰化鹽中發生沉澱，再使沉澱物氧化而得。如沉澱物純粹而完全氧化，則其組成當為  $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ ，但工業品之組成與此相差甚遠。中國藍為改製普魯士藍而得者。

2. 羣青昔由「半貴」之青金石製得之。今則由人工製造，其價甚廉。其主要物質為鉀及鈉之矽酸重鹽，同時有硫化物及硫酸鹽存在。加  $\text{HCl}$  處理，則發生  $\text{H}_2\text{S}$ ；雖遇弱酸，其色亦去。

3. 鈷藍為鋁及鈷之氧化物。真正之鈷藍其價頗昂，常以羣青與  $\text{ZnO}$  少許混合以代替之。

4. 昇華鉛藍，其主要部分為  $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbO}$ ，與小量之  $\text{PbS}$ ， $\text{PbSO}_3$  及  $\text{ZnO}$ ，偶然含有炭質。呈暗鋼灰色，唯一用途為防止鐵

及鋼之腐蝕，乃一種遮護之顏料也，其模範分析量如下：

	百分量
PbSO <sub>4</sub> .....	49.8
PbO .....	37.7
PbS .....	6.1
PbSO <sub>3</sub> .....	2.8
ZnO .....	1.0
未測定者 .....	2.6

綠色礦物顏料——1 鉻綠為普魯士藍及鉻黃之精密混合物，即以『化學純粹』之品質而售出之。所謂『工業鉻綠』者，則普通含純鉻色料 25%，其他 75% 為 BaSO 或為矽酸物。

2. 氧化鉻綠為經水化之 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，為一昂貴之色料。

## 分 析

分析各種油漆，欲擬定一普遍之方法甚難。下述分離媒介油與礦物色料及其定量方法，對於大部分塗料及磨於油中之礦物色料適用。

媒介油之總量——欲使媒介油與礦物色料分離，則用繼續提出法或加適當之溶劑稀薄之，再入離心機分開。

繼續提出法——將試料充分混和(見下注意 1)，注意將沉積之礦物色料調和。取此混和之塗料若干置玻杯中，杯中已置一玻棒。取棉花塞於索克司力提出用抽提杯中(如塗料中有 ZnO 或其

他精細之礦物色料，則用雙層厚之抽提杯)，在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾而權稱之。將抽提杯置於另一小玻杯中，移去棉花，權稱盛塗料玻杯之重量，然後將塗料沿玻棒注入抽提杯中至四分之三滿度。再權稱內有玻棒之玻杯重量，其差即為注入抽提杯中塗料之重量也。乃以棉花輕塞抽提杯口內，置入索克司力提出器中，以醚注入提出器中幾滿，使抽提杯及塗料在虹吸以前浸於其中至少 1 小時。繼續提出之迄醚之提出液無色而止。然後移去，使礦物色料乾燥，磨碎其塊狀物，然後再置入抽提杯中而提出之，至之至少 4 小時（或隔夜）。最後將醚由提出液中蒸去，在  $105-110^{\circ}\text{C}$  乾燥至重量不變為度。同時礦物色料及抽提杯在  $105^{\circ}\text{C}$  烘乾而權其重量。色料及醚提出物百分數之和，由 100% 減去，其差即概示揮發性稀薄劑之含量。如僅須測定色料之總量及媒介油之總量，則計算時宜用乾燥色料之重量而不用提出物之重量。

離心機法——權二空玻筒（可取用四英兩之油樣瓶）之重量，以混合後之塗料注入其中達四分之一至三分之一之滿度，再權稱之。加等容量之醚，充分混和，將此二瓶相向置於離心機上，使互相平衡，乃轉動至色料澄清分離為度。將所有之澄清液體傾去或以虹吸法吸去之，再以醚貫玻筒中，調和已沉降之色料而再轉動。如是重複行之迄色料中不含油質為止。以和緩之空氣氣流吹去色料中之醚，在  $150^{\circ}\text{C}$  烘乾。

注意——(1)如試料依原來之罐裝收到，其量頗大，則先稱全罐裝之重量，不必搖動，儘量移去其上面清淨之媒介油而入貫有木塞之瓶中，再權全罐之重量，則移去媒



介油之量若干可以知矣。然後將罐中之內容充分混和，移入其他之盛器中。出清原來之罐裝而權稱之。由所得之數量，可將分析之結果，還原至原來物料之重量而後再計算之。

(2) 離心機法較提出法迅速。對於精細之礦物色料能穿過抽提杯者，則用離心機法為宜。

(3) 有宜連續用數種溶劑者，如下：在離心機上用汽油提出之，再以汽油提出一次，然後用笨而最後用醚提出之，每次將清淨之提出液儘量移去。如為擴蓋塗料，則最好在用汽油處理後，以松節油處理之，然後以汽油移去松節油，再以笨及醚處理之。

(4) 如塗料難於澄清者，則用數種溶劑之混合物，可得良好之結果，例如笨 6 份，木精 4 份。

(5) 最後微量之媒介油，鮮能由提出法完全移去者，其不溶解部分約為氧化之亞麻子油或金屬肥皂。

**礦物色料**——先將乾燥之色料磨細，在未行定量測定以前，宜取一小部分作一定性試驗。混合塗料定量分析之普通方法見下，但其手續則以個別分析情形之不同而可改變之。（參閱鉛白，鉻黃及紅鉛之分析方法。）

**媒介油**——如試料之重量及其情形便利時，則將由原來試料注出之清淨媒介油分析之。

**稀薄劑**——權稱已分離之媒介油 50—100 克（或取較大之原來塗料之量）置入 500c.c. 燒瓶中而與回氣球及一直立之冷凝管相連，用蒸汽蒸餾之\*。在通入蒸汽以前，將燒瓶油鍋在中加熱至

\* 如有酒精，丙爾或其他水溶性之溶劑存在，則必須另行一次不用蒸汽之蒸餾法以測定之。

100°C，然後增高至 130°C，用 100c.c. 有刻度及玻塞而權稱後之玻筒以收集餾液。及收集之餾液已變澄清或已收集水 300c.c. 時，則將玻塞貫筒口而權稱之。讀取水及稀薄劑之容量，減去水之重量（水 1c.c. = 1 克）而計算稀薄劑在媒介油中之重量及容量百分量，又計算在原來塗料中之重量百分量。

收集餾液時，如不用有刻度之玻筒，則用權稱後之小分液漏斗，使其中之液體顯分為兩層，引去水層而權單盛稀薄劑之分液漏斗之重量。

測定稀薄劑在 15.5°C 時之比重，作一疊合試驗及其他之試驗足以表明此稀薄劑是否為純粹之松節油抑為松節油及礦物油之混合物（見第 295 頁及 298 頁。）

油之分析——比重——用比重計或威斯特發爾秤以測定原來媒介油在 15.5°C 之比重，校正稀薄劑之重量及其比重。

灰及乾燥劑——灰及其性質之測定在瓷坩堝中之。如有大量之 Pb 存在，則在燃灼成灰時，一部分已損失，故此時灰分重量之測定為不準確。乾燥劑之定量測定法見後。

碘值——蒸餾後，測定不含水分之油之碘值。但須注意已混有礦物色料之亞麻子油，尤於 Pb 之化合物為然，其常數能大改變，又碘值雖小至 100 者，非示有其他之脂肪油存在也（見第七章）。

礦物油——仿第七章所述測定其鹼化值。如此油不能完全鹼化，則測定其非鹼化之油質，（見第七章）。

水——有規定最高之含水量者。測定之方法，則用試料約 100

克仿第七章所述之二甲苯方法行之。

參考——Holley and Ladd: "Mixed Paints, Color Pigments and Varnishes" 美國農部化學局, Bull. 10.9 Revised 美國標準局 Circ. 69

### 綠石墨柱用塗料

**概述**——所述方法為分析專製之綠石墨柱用塗料之用，此塗料之成分，需要 40 至 45% 之礦物色料；此色料含有無定形石墨，二氧化矽，氧化鐵及氧化鋁，及着色料，着色料為普魯士藍及鉻黃所組成。

**注意**——鉻黃及鉻綠有時用  $PbSO_4$  及  $BaSO_4$  調和使顏色變淡。故不可因有此種小量物質存在而棄之。

**礦物色料及媒介油**——以醚或低沸點之汽油用索克司力提出器\*或離心機提出某量塗料中之媒介油，而測定色料及媒介油之比重。權稱色料之重量，乾燥之。

**不溶性物質總量**——取乾燥之色料 1 克置於 250c.c. 玻杯中，與濃 HCl 30c.c. 沸騰 10 分鐘。沸騰時宜常加入酒精一滴。然後加水 50c.c.，再沸騰 15 分鐘。以乾燥而在稱量瓶中權稱後之濾紙濾過，以熱水充分洗滌；置稱量瓶中乾燥，在乾燥器中冷卻後而權其重量。

**炭**——將上得之殘餘物置於鉑坩堝中灼燃之迄炭完全焚去。

\* 如用提出器，則進行至虹吸液呈無色為止，移去色料，乾燥之，研磨而再提出至少 4 小時。

置乾燥器中冷卻而權稱之，損失者即炭量也。

**硫酸鋇**——加水少許於坩堝內之殘餘物上，再加稀硝酸數滴。然後注入 HF 至  $\frac{2}{3}$  滿度。置電熱板上蒸發，重行蒸發使  $\text{SiO}_2$  去盡。緩緩灼熱殘餘物迄  $\text{SO}_3$  完全逸去為止。加  $\text{KHSO}_4$  過量於所得之殘渣（含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{BaSO}_4$ ）內，以極低之火焰加熱使融化，慎防濺潑。以含有 HCl 少許之水消化融解物，如能完全溶解，則無  $\text{BaSO}_4$  存在。如有殘餘物，則過濾，用熱水洗滌後，置鉑坩堝中灼熱之，稱  $\text{BaSO}_4$  之重量。

注意——(1)欲確實證明  $\text{BaSO}_4$  之存在，則加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使殘渣融化，後加水沸騰，過濾，試驗濾液中有無  $\text{SO}_4$  存在。將過濾後之殘渣溶於 HCl 中，試驗有無 Ba 存在。

(2)保存融解物之殘液為測定鐵及鋁之用。

**鉛之總量**——於不溶性物質總量節所得之濾液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  迄所得之沉澱適為其中之 HCl 溶解為度。沖淡至約 500c.c.；通  $\text{H}_2\text{S}$  使飽和，熱至沸騰，使澄清，將黑色之  $\text{PbS}$  濾過。以  $\text{H}_2\text{S}$  水洗滌；然後溶解於內含 Br 水少許之濃  $\text{HNO}_3$  中。如有硫黃生成，則先濾去之，沸去溴素，沖淡至約 200c.c.，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使微呈鹼性反應。然後加醋酸微過量，熱至沸騰，加  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液過量。沸騰 2 或 3 分鐘迄沉澱澄清為止。以權稱後之古區坩堝過濾，用熱水洗滌，在  $100^\circ\text{C}$  烘乾，置坩堝於較大之鉑坩堝內緩緩灼熱，在乾燥器中冷卻後而權  $\text{PbCrO}_4$  之重量。

注意——Pb 之測定又可定為  $\text{PbSO}_4$  之重量，與鉛黃中鉛量之測定法（第 323

頁)相同。

**鉻酸鉛**——將 Pb 過濾後之濾液沸騰，迄無  $H_2S$  之臭味為度，然後加  $HNO_3$  數滴而再沸騰之。加  $NH_4OH$  微過量使 Fe, Cr 及 Al 沉澱。過濾，以熱水洗滌沉澱。溶解於 HCl 中，加足容量至 250c.c.。移取此溶液 100c.c. (與原來之色料 0.4 克相當)置於玻杯中，加  $NH_4OH$  微過量，冷卻後，加  $Na_2O_2$  約 1 克，加時須以錶玻璃蓋於玻杯上。乃置於蒸汽鍋上消化之，迄不再有氣體發生而止；過濾，以熱水洗滌。將沉澱重行溶解於 HCl 中，加  $NH_4OH$  再沉澱；再加  $Na_2O_2$ ，此時溶液之容量須小。過濾，洗滌。合併二濾液，加醋酸使稍呈酸性反應，沸騰至過養化物完全分解為度。仿鉻黃中鉛總量之測定法用重量法或容量法(見第 324 頁)完成其測定。

**氧化鐵及氧化鋁**——將  $KHSO_4$  融解物之溶液過濾以去硫酸鋇或未分解之二氧化矽。然後用其濾液以測定不溶性之  $Fe_2O_3$  及  $Al_2O_3$ 。法於濾液中加  $HNO_3$  數滴，熱至沸騰，然後加  $NH_4OH$  微過量，沸之使後者之臭味幾完全逸去為度。過濾，以熱水洗滌，強烈灼熱，稱  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  之重量，

溶解性之  $Fe_2O_3$  及  $Al_2O_3$ ，則於由 PbS 過濾後之一部分濾液中測定之。移取濾液 100c.c. (與原來色料 0.4 克相當)入玻杯中，加  $HNO_3$  數滴，熱至沸騰；加  $NH_4OH$  微過量使發生沉澱；過濾，以熱水洗滌，在噴燈上灼熱後而權稱之。所得殘餘物即  $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Cr_2O_3$ 。由此減去與測得之  $PbCrO_4$  相當之  $Cr_2O_3$  量，將其差加於不溶性氧化鐵及氧化鋁；其和即為氧化鐵及氧化鋁之總量。

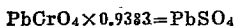
計算法—— $\text{PbCrO}_4 \times 0.2352 = \text{Cr}_2\text{O}_3$

二氧化矽——此由計算法求得之，其法如下：坩堝中殘餘物，自炭去炭質以後，含有  $\text{SiO}_2 + \text{BaSO}_4$  (或有之) + 不溶性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，故由此減去如上所測得其他物質之重量，其差即為二氧化矽之重量也。

普魯士藍——稱取乾燥之色料 2 克置入克爾達爾燒瓶中，加無水  $\text{K}_2\text{SO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (無 N 者) 10 克及濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30c.c.。置提里爾燈上加熱，其初宜緩，然後熱至有濃密之烟發出，如是 6—8 小時後，冷卻，沖淡至約 250c.c.，加鋅粒數粒及濃  $\text{NaOH}$  溶液\* 約 80c.c. 而蒸餾之。蒸餾液入 0.1N  $\text{HCl}$  50c.c. 中，迄至少蒸出 100c.c. 乃止。以 0.1N 鹼液滴定過量之酸。由消耗之酸量計算普魯士藍  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  之重量。

計算法——0.1N 酸 1c.c. = 普魯士藍 0.004772 克

注意——(1) 所有 Pb 之量如超過鉻酸鉛之重量，則應計為硫酸鉛之重量。



(2) 普魯士藍商業品之組成鮮有與公式  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  符合者。惟計算時必須設一公式方可，上示公式即普通採用之一也。

## 紅鉛及棕鉛

概述——純粹之紅鉛及棕鉛即為鉛之氧化物 (約為  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )，

\* 加入之  $\text{NaOH}$  溶液，其量須足夠，使蒸餾完畢以後，其溶液仍具極強之鹼性反應。見氮之測定法第 103 頁。

爲  $PbO$  及  $PbO_2$  各種比量不同之混合物。乾燥之商業品色料有兩種，85% 及 95% 是也。

**紅鉛**——精確稱取試料 1 克入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加水數滴，以扁圓之玻棒攪成勻淨之糊狀物。另取純粹醋酸鈉結晶 30 克，KI 2.4 克，水 10c.c. 及 50% 醋酸 10c.c. 置於一小玻璃杯中混和。攪拌，緩緩加熱使完全溶解，必要時須多加水 2—3c.c.。冷卻至室內溫度，乃注入盛紅鉛糊狀物之燒瓶中。用玻棒磨擦使紅鉛幾完全溶解。加內含醋酸鈉 5—6 克之水 30c.c.，立刻以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定之，滴定時，溶液宜緩緩加入，且宜將燒瓶轉動使其中之溶液不絕盪盪。待溶液已呈淡黃色時，則以玻棒磨擦未溶解之微粒使游離之碘消滅。洗滌玻棒，再加硫代硫酸鹽溶液使呈淡黃色。最後加入澱粉溶液，滴定至呈無色，然後再加 0.1N 碘液使適現藍色爲度。由硫代硫酸鹽容量中減去碘液之容量，將其差計爲紅鉛之重量。

計算法——0.1N 硫代硫酸鹽溶液 1c.c. =  $Pb_3O_4$  0.03428 克

計算時又可設 0.1N 硫代硫酸鹽溶液 1c.c. =  $PbO$  0.03348 克  
此實爲用  $PbO$  表示之  $Pb_3O_4$  當量。

**蜜陀僧**——取試料 1 克，加濃  $HCl$  20c.c. 處理之。覆蓋，置蒸氣鍋上加熱 15 分鐘。加水 100c.c. 而沸騰之（如有不溶性雜質，濾出之而權其重量）。加  $NH_4OH$  迄得白色之永久沉澱而止，將沉澱重行溶解於微過量之醋酸中，熱至沸騰，加  $K_2Cr_2O_7$  溶液過量使之沉澱。沸騰使沉澱物變爲粒狀而迅速下降（普通 2 或 3 分鐘已足），

由權稱後之古區坩堝濾過，以熱水洗滌，在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾，置坩堝於較大之鉑坩堝中，灼至暗紅熱溫度而稱  $\text{PbCrO}_4$  之重量，計為  $\text{PbO}$  之重量，由此減去與  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  相當之  $\text{PbO}$  量，其差即為確實存在之  $\text{PbO}$  之重量。

計算法—— $\text{PbCrO}_4 \times 0.6906 = \text{PbO}$

$\text{PbSO}_4 \times 0.9767 = \text{PbO}$

**水溶性物質**——取試料 10 克，加水 200 c.c.，置蒸汽鍋上消化 1 小時。過濾，以熱水洗滌，迄取洗液數滴蒸發之見無殘渣而止。乃將濾液置於權稱後之皿中，在蒸汽鍋上蒸發至乾涸，在  $105-110^{\circ}\text{C}$  加熱 10 分鐘，冷卻後而權其重量。

**精細度**——取標準 200 孔黃銅或紫銅篩置爐中在  $105-110^{\circ}\text{C}$  烘乾而精準權稱之。稱取經在  $105-110^{\circ}$  加熱使充分乾燥之色料 5 克，移入 300 c.c. 廣口瓶中。加無水之煤油約 200 c.c.，貫塞，竭力搖動約 5 分鐘。移去其塞，噴煤油將附於塞上之色料微粒洗入廣口瓶中。將煤油及其中之色料 50 c.c. 注於篩上，任其流止，然後漸將全部之煤油及其中之色料注於其上，最後噴煤油將尾腳之色料移注而出。當行此移注手續時，大部分之色料能由篩穿過。及全部之色料已注於篩上時，則噴煤油洗滌之，迄不再有色料穿過為度。注意務須使色料之微粒完全經充分洗滌，乃將篩由盛器上移去，盛器中即為主部之煤油及色料，另取清潔之玻皿置於白色表面之上，將篩置於此玻皿上，以噴射之煤油洗滌篩之各部，至少用 200 c.c.。此時玻皿中之煤油宜完全不含有顏料，如仍見有色料之微粒，則重行



洗滌之手續，迄至少以煤油 200c.c. 洗滌時，所穿過之液體中無色料之微粒存在為度。然後以噴射之煤油洗去在金屬絲網以下附於篩靡上之色料。最後用石油醚洗去篩上之煤油，在 $105-110^{\circ}$ 烘乾，冷卻後而權其重量。所得色料之重量即為 200 孔篩殘餘物之百分量。（優良之色料，則此殘餘之量不應過於 0.3%。）

如事實上不能權篩之重量，則以噴射之煤油將此精細之殘餘物洗入權稱後之古區坩堝中，然後以石油醚洗去煤油，烘乾而權殘餘物之重量。

有機色料——取試料約 2 克，加 95% 酒精 25c.c. 煮沸之，俟其澄清後，傾去上層清澈之液體。再以水與其殘渣煮沸，傾瀉如前。再與極稀之  $\text{NH}_4\text{OH}$  煮沸之。如所用之酒精，水及氨水均有顏色，則示有機色料之存在而拋棄之。此種有機色料之定量法頗難，常以『差數』估計之。

其他雜質——試料應能完全溶於  $\text{HNO}_3$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  之混合物中。如發見有極微之渾濁，則取某量之試料，測定此不溶性物質之百分量。

如  $\text{Pb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ , 水溶解性物質及不溶解於  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$  物質各百分量之和，不滿 100% 時，則恐有其他之雜質存在，可由定性法試驗之，以普通方法測定之，特別注意硝酸鹽，亞硝酸鹽，碳酸物及硫酸鹽之存在。

參考——美國標準局，Circ. 90(1920年四月三日出版。)

## 鉛 白

(鹽基性碳酸物)

概述——鹽基性碳酸物鉛白\*之理論組成爲  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  其分析如下：

	百分量
鉛之總量，以 $\text{PbO}$ 計算	86.33
二氧化碳， $\text{CO}_2$	11.35
相當於：	
氫氧化鉛， $\text{Pb}(\text{OH})_2$	31.10
碳酸鉛， $\text{PbCO}_3$	68.90

市售品爲粉狀或研磨於油中者，後者之油量普通爲 8%

市售之鉛白，能發生  $\text{CO}_2$  之部分普通在 11% 及 13% 之間。應無不溶解於酸之物質，所含醋酸鉛，不得過 0.75%。色料內含鉛白之量，依上示公式計算，至少爲 98%

煤介油(油)——以充分混和之試料 50—75 克注入小玻杯中，再插入一玻棒而權其重量。另取一特製之硬性抽提杯。其端部蓋有棉花，使其乾燥而權稱之。移去棉花，將玻杯內之色料沿玻棒流入抽提杯中至三分之二滿度。再權玻杯之重量，其差即爲所取試料之重量。乃將棉花塞入抽提杯之一端，置之索克西力提出器中。以懸注入提出器中至三分之二滿度，在虹吸以前，至少須放置 1 小時。然

\* 又名腐蝕鉛白。

後提出之至油盡而止。烘乾抽提杯及經提出後之色料，權其重量。

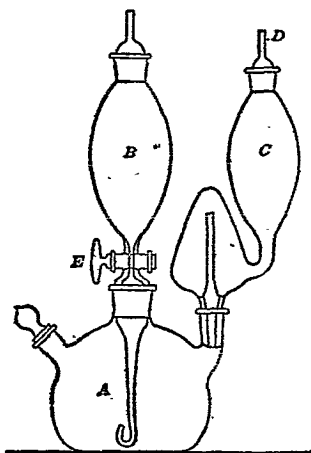
注意——如需測定油及色料之相對比量，則以試料少許與石油醚調和，徑離心轉動，則油可迅速提出，傾瀉液體數次迄色料中無油存在為度。

### 礦物色料之分析

**不溶解於酸之物質**——取乾燥之試料(經精密調和及磨細者) 0.5 克溶於熱稀  $\text{HNO}_3$  中。如有大量之不溶解性物質存在，則將溶液過濾，以熱水洗滌殘渣，灼熱後而權稱之。

**鉛之總量**——將不溶性物質過濾後之濾液沖淡至約 250c.c.，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使溶液微呈鹼性反應。然後加微過量之稀醋酸。熱至沸騰，加  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  熱溶液過量。所加過量宜充分，使  $\text{PbCrO}_4$  沉澱澄清以後，其上部之清澈溶液顯呈黃色或棕色。沸騰，使沉澱迅速澄清(普通 2 分鐘已足)。以權稱後之古區坩堝過濾。以熱水洗滌，在  $100^\circ\text{C}$  烘乾，置古區坩堝於較大之鉛坩堝中徐徐灼熱，置乾燥器中冷卻而權  $\text{PbCrO}_4$  之重量。

**二氧化碳**——用蓋斯勒(Geissler) 驗定量計(圖一六)測定之。先稱乾燥之色料 5—10 克，以漏斗刷謹慎將其刷入驗定量計之下方玻璃球(A)中。加水數 c.c.，與酸室(B)連接。關閉活塞(E)，以稀  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$ (1:4)置於其中幾滿。(C)中置足量之濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以封閉出口。權儀器全部之重量。啓活塞(F)使稀酸液緩緩流於色料之上，當酸液幾已全部流入時，關閉活塞。置儀器於玻璃杯內，在蒸汽鍋上加熱使促成完全之化學作用，務使色料完全溶解，然後將驗



圖一六——測定二氧化碳用鹼定量計

定量計冷却至室內溫度。取一小橡皮管接於邊管 (D) 之出口上而啓活塞。謹慎緩緩吸空氣由使儀器經過，迄所發生之  $\text{CO}_2$  為空氣所替換；然後置天平上權稱之，損失者即  $\text{CO}_2$  之重量也。

醋酸鉛——取經提出後之試料若干，在  $105^\circ\text{C}$  烘乾。置少許於鍍玻璃上，加  $\text{KI}$  溶液數滴使其潤濕，如有醋酸鹽存在，則呈黃色。其定量方法，則稱取試料 5—

10 克入蒸餾瓶中，加水 200c.c. 及漿狀  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5c.c. 而蒸餾之，迄餾液中不再有酸質而止。然後以 0.1N  $\text{NaOH}$  及苯酚指示劑滴定餾液中之酸度。

0.1N  $\text{NaOH}$  1c.c. =  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.1897 克

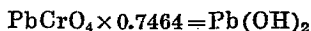
計算法——將  $\text{PbCrO}_4$  計為  $\text{PbO}$  之量， $\text{CO}_2$  計為  $\text{PbCO}_3$ 。由  $\text{PbCrO}_4$  之總量中減去  $\text{PbCO}_3$  及  $\text{Pb}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_2)_2$  之當量，將其差計為  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

$$\text{PbCrO}_4 \times 0.6906 = \text{PbO}$$

$$\text{CO}_2 \times 6.0729 = \text{PbCO}_3$$

$$\text{PbCO}_3 \times 1.2096 = \text{PbCrO}_4$$

$$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 0.8521 = \text{PbCrO}_4$$



## 鉻 黃

**概述**——黃色礦物顏料中之最重要者為鉻黃，其色由淡黃至深棕不同。淡色者輒含有  $\text{PbSO}_4$  及  $\text{PbCrO}_4$  深色者則含鹽基性鉻酸鉛，純粹之鉻黃應僅含  $\text{PbCrO}_4$ ， $\text{PbSO}_4$ （或鉛白），深色者或含鹽基性鉛之化合物。除水不溶解性鉛之化合物外，如含其他大量之物質時，則此為摻雜之鉻黃也，下述分析方法，適用於乾燥之色料或已除去媒介油後之糊狀色料。

**水分**——取試料 2 克置於鍍玻璃上，在  $105^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變。

**注意**——當提出其油時，糊狀色料本為乾燥，故可不必測定其水分。

**不溶性物質**——取試料 1 克置玻杯中，加濃  $\text{HCl}$  20c.c. 處理之，加蓋，置蒸汽鍋上熱 15 分鐘。加熱水 100c.c.，煮沸（宜完全溶解），過濾，以熱水充分\*洗滌，置於鉛坩堝中灼熱，在乾燥器中冷卻而權稱不溶性雜質之重量。

如雜質之量甚多，則以  $\text{HF}$  及稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴加入殘渣中而蒸發兩次，逐去  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而權稱之。如殘渣大部分隨  $\text{HF}$  而揮發，則以二氧化矽報告之。如經  $\text{HF}$  處理後尚有大量之殘餘物存在，則使與  $\text{KHSO}_4$  熔融，將融化物溶於含  $\text{HCl}$  少許之水中，過濾，灼熱而權稱不溶性物質之重量。如  $\text{HF}$  之處理甚完全者，則此殘渣恐

\* 如洗滌不完全，則非特所得結果過高，且於鉛坩堝大有損害。

爲  $\text{BaSO}_4$ ，但須以定性試驗法證實之。

$\text{BaSO}_4$  殘渣之濾液中，含不溶性  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{CaO}$  及  $\text{MgO}$ 。鐵及鋁之存在，已足示內有黏土及相似之礦質。大量之  $\text{MgO}$ ，即示有滑石存在。普通  $\text{Fe}$ ， $\text{Al}$ ，及  $\text{MgO}$  之測定普通並非必要； $\text{BaSO}_4$  之量（或有之）及不溶性物質總量之差，可以「砂質」報告之。

**鉛之總量**——於不溶性物質過濾後之濾液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  幾至中和度，沖淡至 350c.c.，通入  $\text{H}_2\text{S}$  急速之氣流 10 分鐘。蓋以鍍玻璃，置蒸汽鍋上使其澄清。取其澄清液少許，以同容量之水稀釋之，再通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，試觀其沉澱是否完全。最後濾去  $\text{PbS}$ ；速以含有  $\text{H}_2\text{S}$  少許之水洗滌之。將  $\text{PbS}$  沉澱溶於內含溴水少許之熱濃  $\text{HNO}_3$  中，沖淡至約 100c.c.，必要時須將生成之硫濾去，冷卻，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c.，蒸發至有濃密（白色）之  $\text{SO}_3$  烟發生。冷卻，加水 100c.c. 及酒精 50c.c.。放置 1 小時或至  $\text{PbSO}_4$  澄清而止。用權稱後之古區坩堝濾過，以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗滌，最後以酒精洗之，在  $105^\circ\text{C}$  乾燥，置坩堝於較大之鉛坩堝中，灼熱至純白色，冷卻而稱  $\text{PbSO}_4$  之重量。

注意——如有  $\text{Cr}$  存在，則溶液必須極稀，且通入  $\text{H}_2\text{S}$  宜快，使沉澱分離完全。

**氧化鐵**——將  $\text{PbS}$  過濾後之濾液煮沸，迄不含  $\text{H}_2\text{S}$  而止，加  $\text{HNO}_3$  數滴而再沸騰之。加極微過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，沸騰，使其澄清，過濾，以熱水洗滌之。保貯濾液。將沉澱（ $\text{Fe}$ ， $\text{Al}$ ，及  $\text{Cr}$  氫氧化物）溶解於  $\text{HCl}$  中，漂入 500c.c. 量瓶中而沖淡至刻度。

取出溶液 200c.c. 加極微量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，然後再加足量之過氧化鈉使  $\text{Cr}$  完全氧化。沸騰迄  $\text{H}_2\text{O}_2$  完全逐出。如有不溶性之

殘渣，則過濾後而稍洗滌之。將沉澱溶於稀 HCl 中，以水沖淡，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量而如前法以過氧化物處理之。過濾，用熱水洗滌，以其濾液加於前部之濾液中。置殘渣於鉑坩堝中，強烈灼熱之，冷卻而稱  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之重量。計算百分量。

**鉻酸鉛**——於測定 Fe 時所得之總濾液中，加醋酸使呈酸性，沸騰迄  $\text{H}_2\text{O}_2$  完全分解而依下列之一法處理之。每種方法中，均以 0.4 除所得結果，再乘以 100，即得  $\text{PbCrO}_4$  之百分量。

**重量法**——加微過量之清潔醋酸鉛溶液（加醋酸數滴於鹽基性溶液中，即可使之潔淨），置蒸鍋上消化使沉澱澄清，乃以權稱後之古區坩堝過濾，用熱水洗滌；乾燥，置坩堝於較大之鉑坩堝中緩緩灼熱，置乾燥器中冷卻後而稱  $\text{PbCrO}_4$  之重量。所得沉澱在澄清以後，不得再留置於玻杯中過久，因有變成鹽基性之危險，又當加醋酸鉛時及以後，均不得沸騰之。

**容量法**——將已去盡  $\text{H}_2\text{O}_2$  之溶液冷卻，加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使顯呈酸性反應，加一定某過量之 0.1N 亞鐵硫酸銨溶液，而以 0.1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  滴定其過量，以鐵氰化鉀為外用指示劑。最初發生藍色消失時，即達終點。由被氧化之亞鐵硫酸銨之重量計算與鉻相當之  $\text{PbCrO}_4$  重量。

**計算法**—— $0.1\text{N Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 = \text{PbCrO}_4$  0.01077 克

**氧化鉛**——氧化鉛罕有存在者，但可由以上氧化鐵中所述以  $\text{Na}_2\text{O}_2$  氧化而製得之溶液中取某約數部分而測定之，先過濾，加 HCl 於濾液中使微呈酸性，然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈極微弱之鹼性反

應，則  $\text{Al}(\text{OH})_3$  即沉澱。過濾，用熱水洗滌，在噴燈上灼熱之，冷卻而權  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之重量。(加  $\text{NH}_4\text{OH}$  以後，不應再沸騰其溶液，恐使  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉澱也)。

**氧化鋅**—— $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  及  $\text{Cr}$  氫氧化合物之原來之沉澱過濾以後，於其濾液(應為氨溶液)中，通入  $\text{H}_2\text{S}$ ，熱至沸騰，以硬濾紙過濾，用  $\text{H}_2\text{S}$  水洗滌。將  $\text{ZnS}$  溶解於微過量之  $\text{HCl}$  中，沖淡至 200c.c.，沸騰使逐去  $\text{H}_2\text{S}$ 。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量，然後加過量之醋酸。熱至沸騰加磷酸銨溶液過量，充分攪拌，放置之使澄清，用古區坩堝過濾，以水洗滌，乾燥，灼熱而權  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量。計為  $\text{ZnO}$  之重量。

計算法—— $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.5340 = \text{ZnO}$

**石灰**——(除其物料中本攪有石膏因而有石灰外，普通罕有石灰存在。)於  $\text{ZnS}$  過濾後之氨溶液中，加過量之羧酸鈉或羧酸銨熱溶液，而依普通之方法測定  $\text{CaO}$ 。

**氧化鎂**——用  $\text{CaO}$  測定後之濾液依普通之方法使  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  沉澱而測定其中  $\text{MgO}$  之含量。惟在酸溶性之銻黃內，幾無氧化鎂之存在也。

**三氧化硫總量**——按不溶解性雜質項下所述之方法，取色料 1 克溶於 20—25c.c. 之  $\text{HCl}$  中，加熱使其溶解。過濾，以熱水洗滌，沖淡至約 400c.c.。熱至沸騰，逐滴加入過量之  $\text{BaCl}_2$  熱溶液，沸騰 0.5 小時，置於蒸汽鍋上使沉澱澄清。過濾，用熱水洗滌，置鉑坩堝中灼熱而權  $\text{BaSO}_4$  之重量。計為  $\text{SO}_3$  之量。

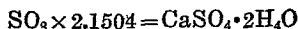
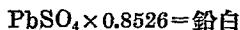
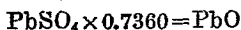
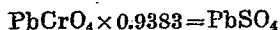
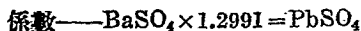
計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = \text{SO}_3$



注意——溶液須熱而沖淡，以防沉澱為鉛所污損。

**計算結果**—— $\text{PbCrO}_4$  之量，直接測得之。將  $\text{SO}_3$  計為  $\text{PbSO}_4$ ，由總 Pb 之  $\text{PbSO}_4$  量中減去之，再由其餘數內減去  $\text{PbCrO}_4$  之當量，將所餘之鉛計為 PbO，以鹽基性 Pb 報告之；或如有碳酸物存在時，計為鉛白  $2\text{PCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  之量。小量之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，CaO 等，除有碳酸鈣或硫酸鈣存在外，即以此等物質之本身報告之。

注意——某種鉛黃含有磷酸鉍，硫酸鉍，或含硫酸鈣以代替  $\text{PbSO}_4$ ；有時亦用枸橼酸鉛者。



參考——美國化學局，Bull. 109 revised, 29

## 二氧化鋯色料

**概述**——在著者化驗室中所用之鋯質白色顏料為矽酸鋯，氧化鋯，及此二者與硫酸鉍，氧化錒，及氧化鋅之混合物，以及小量之鐵，鋁，及鈦之氧化物。未行定量分析時，先作定性試驗為佳。

### A

#### 鋯白之分析手續

概述——市售品名鋳白 (Zirconalba) 者, 其大概之組成如下:

	百分量
灼熱時之損失量	14—24
二氧化矽	15—38
氧化鋁	42—68
氧化鐵及氧化鉛	無
氧化鈦	0.35—1.00

其主要之成分約為水化矽酸鋁。下述為分析此種物料比較滿意之方法。

**灼熱時之損失量**——取試料 1 克置於權稱後之鉑坩堝中, 在透紅熱溫度灼熱 1 小時, 入乾燥器中冷卻而權稱之。

**二氧化矽**——取試料 1 克與  $\text{KHSO}_4$  約 5 克之量熔融 1 小時, 用 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  熱溶液將融解物浸化, 用定量濾紙過濾而以熱水洗滌之。灼熱殘渣, 再與  $\text{KHSO}_4$  4 或 5 克熔融, 以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  將融解物浸化, 過濾, 置於鉑坩堝中灼燃之。

經此二次熔融手續, 則除  $\text{SiO}_2$  外, 其餘所有之物質均被除去矣。加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴於坩堝中之殘渣上, 加  $\text{HF}$  約 15c.c. 而蒸發至乾涸, 灼熱而權稱之, 損失者即  $\text{SiO}_2$  之量也。再將留於坩堝中之微量殘渣與  $\text{KHSO}_4$  約 1 克之量熔融。如  $\text{HF}$  之處理已將  $\text{SiO}_2$  完全溶解, 則此殘渣應能完全溶解於水, 否則, 重行  $\text{HF}$  之處理。

將最後融解物之溶液加於以前之兩濾液中, 置量瓶內沖淡至 500c.c.

**氧化鋯**——取上得溶液 100c.c., 緩緩加入於過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$  中, 且加且沸。過濾, 用熱水洗滌, 強烈灼熱而權稱之。此即為  $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。最後三物質, 各於另某約數部分容量溶液中測定之, 其差即為  $\text{ZrO}_2$  之重量。

**氧化鐵及氧化鋁**——再取原來溶液 100c.c., 加  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液過量, 則 Zr 及 Ti\* 之磷酸鹽即沉澱, 不能溶於稀酸。置蒸汽鍋上加熱 0.5 小時, 過濾, 充分以熱水洗滌。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  於濾液中使呈鹼性而沸騰之。過濾, 以熱水洗滌, 置於瓷坩堝中灼熱而稱  $\text{FePO}_4 + \text{AlPO}_4$  之重量。如沉澱之重量小於 1%, 則乘以 0.474 (即將  $\text{AlPO}_4$  及  $\text{FePO}_4$  變成氧化物之平均係數也), 報告為  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

如混合磷酸鹽之量較大, 則加  $\text{KHSO}_4$  熔解之, 將熔化物溶解於 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 通過瓊斯還原器而以 0.05N  $\text{KMnO}_4$  滴定之。將滴定量計為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{FePO}_4$ 。將後者由混合磷酸鹽之總量中減去而將其差 ( $\text{AlPO}_4$ ) 計為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

$$\begin{aligned} \text{計算法} \quad 0.05\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 1c.c.} &= \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.003992 克} \\ &= \text{FePO}_4 \text{ 0.007544 克} \end{aligned}$$

$$\text{AlPO}_4 \times 0.4177 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

**氧化鈦**——取原來溶液 50c.c., 加  $\text{H}_2\text{O}_2$  (普通之 3% 溶液) 5c.c. 使之氧化, 置於量瓶中以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  沖淡至 100c.c. 或其他一定之容量, 與十二章所述之標準鈦溶液比較顏色。

\* 如加磷酸鹽以前, 其溶液已為過量之  $\text{H}_2\text{O}_2$  所氧化時, 則鈦不沉澱。

## B

## 含矽酸鋇、氧化鋇及硫酸鋇之物料之分析方法

灼熱時之損失——見 A。

**二氧化矽**——取試料 1 克，與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約 5 克之量在鉑坩堝中熔融 1 小時。將溶解物浸於熱水中，過濾，充分以熱水洗滌之。加  $\text{HCl}$  於濾液中使呈酸性，置瓷皿中蒸發至乾涸，再在  $350^\circ\text{F}$  烘焙 0.5—1 小時。用稀  $\text{HCl}(1:1)$  20c.c. 提取之，覆蓋皿口，置蒸汽鍋上消化 10 分鐘。沖淡，過濾，用熱水洗滌，如需精確之結果，則再蒸發至乾涸，以  $\text{HCl}(1:1)$  提取，消化 10 分鐘，過濾（保貯濾液）而以熱水洗滌之。將兩濾紙置入鉑坩堝中，乾燥，灼熱至重量不變為度。以  $\text{HF}$  注入坩堝中約至三分之二滿度，蒸發至乾涸，灼熱而再權稱之。其損失量即  $\text{SiO}_2$  之量也。如經  $\text{HF}$  處理後，仍留有多量之殘渣，則使與  $\text{KHSO}_4$  熔融，將溶解物溶於 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，加入於測定  $\text{SiO}_2$  所得之濾液內。

**硫酸鋇**——將  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解物之經洗滌後之殘渣置坩堝中灼熱之。加  $\text{KHSO}_4$  約 5 克，以緩熱熔融，適維持混合物之液體狀態為度，如是經 3 或 4 小時。冷卻，用 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取其溶解物。所有之不溶性物質為  $\text{BaSO}_4$  或為小量之  $\text{SiO}_2$ 。過濾，用熱水洗滌，灼熱而權稱之。加  $\text{HF}$  約 10c.c. 於此殘渣中而蒸發之。再灼熱而權稱。損失者即為  $\text{SiO}_2$ ，應加於以前測定之量中。所餘之殘渣為  $\text{BaSO}_4$ ，應行定性試驗法以證明之。

**氧化鋯**——由以上  $\text{KHSO}_4$  融解物內測定二氧化矽所得之濾液，將其混和，置量瓶中沖淡至 500c.c.，移出 100c.c.\*，加過量  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液使磷酸鋯沉澱，此沉澱不溶於稀酸中。置蒸汽鍋上加熱 0.5 小時，過濾，充分以熱水洗滌，繼以 5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液洗之。使沉澱乾燥而與濾紙完全分開。乃先將濾紙置於權稱後之瓷坩堝中灼燃，然後以主部沉澱加入而強灼之，至呈灰白色而止。置乾燥器中冷卻而權稱  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  之重量，計為  $\text{ZrO}_2$  之重量。

計算法—— $\text{ZrP}_2\text{O}_7 \times 0.4642 = \text{ZrO}_2$

**氧化鐵與氧化鋁**——於磷酸鋯測定後之濾液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈強鹼性而沸騰之。然後依 A 氧化鐵及氧化鋁中所述之方法行之，然如有鈦存在，則依下述 C 之方法行之。

### C

含氧化矽及錒，鋨，鈦及鋅諸氧化物之物料之分析方法

灼熱時之損失量——見 A。

**氧化錒**——取試料 1 克與  $\text{NaOH}$  混和，置鎳坩堝中溶融之。以水提取融解物，冷卻，加  $\text{HCl}$  使呈酸性反應。加酒石酸 5 克而沸騰之。此時應得清澈之溶液。置厄倫邁爾燒瓶中沖淡至約 500c.c.。緩緩熱至沸騰，乃通入  $\text{H}_2\text{S}$  使沉澱作用完全。濾去  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ，依第 200 頁所述測定其  $\text{Sb}$  量。計為  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 。

\* 如有  $\text{TiO}_2$  存在，則在加磷酸鹽之前，先加  $\text{H}_2\text{O}_2$  5c.c. 使其氧化，如是則鈦存在於濾液中。

計算法—— $\text{Sb} \times 1.2628 = \text{Sb}_2\text{O}_4$

氧化鈉——於 $\text{Sb}_2\text{S}_5$ 過濾後之濾液中，加濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10—15c.c.，置電熱板上蒸發至有 $\text{SO}_3$ 濃烟發出爲度。烤熱之使酒石酸消毀，必要時，須常加濃 $\text{HNO}_3$ 數滴及更多量之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。最後將所有之 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 完全逐去，餘下液體之容量僅爲2或3c.c.。冷卻後，加水100c.c.。熱至沸騰，濾去 $\text{SiO}_2$ 。用熱水洗滌，置沉澱物於權稱後之鉛坩堝中，在噴燈上強灼之而稱 $\text{SiO}_2$ 之重量。此項測定不必蒸發兩次，因與濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加熱時能去 $\text{SiO}_2$ 中化合之水也。

氧化鋅——將 $\text{SiO}_2$ 測定後之濾液置於量瓶中，沖淡至500c.c.，移出100c.c.，仿B所述，定其磷酸鹽而測鋅之重量。

氧化鐵及氧化鋁——另移取 $\text{SiO}_4$ 測定後之濾液100c.c.，加粉狀 $\text{NH}_4\text{Cl}$  2克及 $\text{HNO}_3$ 數滴，熱至沸騰，加過量之 $\text{NH}_4\text{OH}$ 使發生沉澱。過濾，用熱水洗滌，置沉澱於鉛坩堝中強灼之，稱 $\text{ZrO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 之重量。如有Zn或Mg存在，則保存濾液。

將上得之沉澱與過量之 $\text{KHSO}_4$ 熔融，溶解於5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中。加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 少許。如呈黃色，則示有Ti存在。如無Ti，則將此溫熱溶液經過瓊斯還原器，以0.05N  $\text{KMnO}_4$ 滴定其Fe量。

如有Ti存在，先沸去 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，後通入 $\text{H}_2\text{S}$ 於其溶液中至飽和使Fe還原。沸騰至不能覺察 $\text{H}_2\text{S}$ 之臭味爲止，必要時須濾去硫磺。冷卻，加 $\text{HgCl}_2$ 飽和溶液2或3c.c.以除去最後微量之 $\text{H}_2\text{S}$ 然後直接以0.05N  $\text{KMnO}_4$ 滴定之。

將上得之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量，前定得之  $\text{ZrO}_2$  量及下述分別測定之  $\text{TiO}_2$  量，由混合氧化物之總量中減去，其差即為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

**氧化鈦**——溶液經滴定 Fe (通  $\text{H}_2\text{S}$  使其還原者) 量以後，加  $\text{H}_2\text{O}_2$  (普通 3% 之溶液) 約 5c.c. 於其中。置量瓶內，以 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  沖淡至 100c.c. 或其他一定之容量，與第十二章所述之標準 Ti 溶液比較顏色。

**氧化鋅**——於氧化鐵及氧化鋁測定所得混合氧化物之濾液中，加極微量之醋酸，熱至沸騰，緩緩加入過量磷酸鈉或磷酸銨溶液。迅速攪動使沉澱成結晶形。注意攪棒勿與玻璃杯之內壁或底面相接觸。放置數小時，以權稱後之古區坩堝過濾，用熱水洗滌，強烈灼熱而稱  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量。計為 ZnO 之重量。

計算法—— $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.5340 = \text{ZnO}$

## 油 漆

**概述**——分析油漆之方法尚未十分完美。測定其中樹脂之方法有數種，但均不足恃。故不行此項測定最佳，以油及樹脂之總百分量報告之即可。如須約略估計樹脂之量，則可用美國標準局出版之 Tech. Paper No. 65 中所述之寶頓(Boughton)方法。

油漆品質之優劣，不能僅由化學的試驗以斷言之，蓋其光澤，工作時之性質及耐久性大部有賴於所用樹脂之性質，油之處理法與性質及乾燥劑之性質，尤於油漆之製法如加熱及熬煉之方法，陳老處理，過濾等手續有密切之關係。

製油漆之方法，先將樹脂融解，經某時間以後，乃加入油及乾燥劑。混和加熱，冷卻後攪薄，過濾後，流入澄清缸內使之陳老。加熱時間之久暫，溫度之高低，則視各種油漆之性質而大有不同。

樹脂有多種，如貝殼杉，Zanzibar 樹，Pontianak 樹，呂宋麻，及松香。普通樹脂愈硬則愈可貴。所用之油主要者為亞麻子油及桐油。普通之稀薄劑為松脂油及輕質礦油。用 Pb 及 Mn 之化合物（有時用 Co）為乾燥劑，如有松香存在，則普通加石灰使之硬化。

下述試驗方法，可藉以評定油漆之性質：

**形態與臭味**——試料如盛於金屬器內者，則將其移入有玻塞之瓶內，記錄其形態，顏色，透明度，本體，及其中有沉積物存在否。輕質石油或松節油之存在可以其臭味而決定之。然後將試料充分混和而行以下之試驗。

**比重**——用比重瓶，或比重計或威斯特發爾秤測定在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時之比重。

**閃點**——仿燃料油（第 283 頁）之方法，用封杯試驗器（以塔格試驗器為宜）以低火焰測定其發火點（閃點）。開始試驗時，其溫度為  $65^{\circ}\text{F}$ 。發火點低者，則示有輕質石油存在。松脂油約在  $93^{\circ}\text{F}$  發火。

**黏滯性**——粘滯性之測定，通常非屬必要，惟對於工作時之性質略供參考而已，尤於其他油漆比較時為然也。測定之方法與膠（第八章）同。用 100c.c. 都德里（Dudley）移液管而與水比較之，可



得比較準確之結果。測定時之溫度應為  $20^{\circ}\text{C}$ 。

**揮發性稀薄劑**——稱油漆 100 克入 500c.c. 燒瓶中，與回氣球及一水冷凝器連接之，燒瓶則置於油鍋內，先熱至  $100^{\circ}\text{C}$ ，另通蒸汽入燒瓶中。然後溫度增高至  $130^{\circ}\text{C}$ 。收集餾液於權稱後而有玻塞之量器內，繼續蒸餾至得水餾液 300c.c. 為度。量器內之餾液，其高度勿過頂端刻痕以上。放置之使分為兩層，然後記錄其中水之容量而稱量器之重量。減去水之容量及空量器之重量，其差數即為揮發性稀薄劑之重量也。將此輕質之油由乾濾紙濾過，檢視其中有無松節油及石油存在。松節油能微溶於水，故稍有誤差，其溶解量為水每 100c.c. 中約為 0.3—0.4c.c.

如有多量之油漆，則可另取某部分試料蒸餾之，蒸餾時仍將燒瓶置油鍋內加熱，惟不用回氣球，不通蒸汽。當開始蒸餾時，注意油鍋之溫度，使在  $185^{\circ}\text{C}$  繼續蒸餾，最後溫度增高至  $200^{\circ}\text{C}$ 。普通由此方法所得之結果較蒸汽蒸餾法為低。惟可由其餾液內試驗有無水溶性揮發性液體存在，此液體在蒸汽蒸餾時則完全損失。

**固定油及樹脂**——將揮發性稀薄劑之百分量由 100 減去，其差即為固定油及樹脂之百分量。可將乾蒸餾所得之殘渣權稱以校核之。如需測定樹脂之約數，則用寶頓方法，前已述之矣。

**酸值**——取油漆 10 克，仿第七章所述測定其酸值。

**松香**——測定酸值以後，傾去酒精而蒸發之。行李勃曼—司托區 (Liebermann-Storch) 試驗法，或將原來之油漆依下法試驗之：

注油漆約 5c.c. 入分液漏斗中，加等容量之  $\text{CS}_2$  而搖動之，加乙

酞10c.c.放置之使液體分離為兩層。引去下層之乙酞。即注1—2c.c.於坩堝蓋之反面上，另取玻璃棒蘸稀  $H_2SO_4$  (1:1) 2 滴，謹慎置於蓋之邊部使緩緩與乙酞混和。如有松香存在，則現特別易褪之紫色。某種樹脂能發生棕色或紅棕色，慎勿混淆。

**灰分**——取 10 克量置石英或瓷皿中以低熱燒灼而測定其灰量，能在烘膛爐中之則更佳。試驗其灰分對於石蕊試紙之作用如何，且同時作一定性試驗。通常測定其中 CaO 之量，蓋大量之石灰即示有松香之存在也。有時尚測定其中 Pb 及 Mn 之百分量。但燒灼成灰時，Pb 已稍損失，故精確之測定，須仿日本乾燥劑中乾燥鹽之測定方法(見後)行之。

**膜層之檢驗**——將油漆在清淨之玻片上流過，直豎之，使在室內溫度乾燥，記錄其油漆乾至無黏滯觸感所經之時間，即當以手指輕觸時，無油漆黏於手指上之謂也。又記錄其達乾硬之時間。24 小時後，檢驗其膜層，注意其透明度，硬度，彈性，及刮削時呈粉狀之傾向如何。充分乾燥後，將玻片浸水中隔夜，陰乾之，視其形態如何。

**應用試驗**——油漆工作時之性質，必須使用於木料上方可測定之。所用之木料，以舊伐鉅光之洋松為最佳。先塗油漆一薄層於其上，乾燥後，以砂磨光，再上一受試驗之塗層。觀察油漆在刷下塗刷之情形，塗層之特性等。木料乾燥後，可用以作其他之試驗，如油漆能否容受摩擦等試驗是也。

注意——(1)「短油」油漆所含樹脂之量較油為多。「長油」油漆則反之。

試驗之方法，取油漆 10c.c. 置小玻璃杯中，加冷卻至  $5^{\circ}\text{C}$  之本晶 50c.c.。如為『短油』油漆，則一部分之樹脂即沉澱而其色甚淡；如為『長油』油漆，其沉澱極少，而溶液之色深暗。內部用油漆工作之講究者，應為『長油』；外部用者則部為『長油』。摩擦之油應為『短油』。

(2) 美國政府對於內部用油漆在 1922 年之規定事項如下。

(a) 形態：清潔而透明。

(b) 顏色：將  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  3 克於純濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100c.c. 中。油漆之顏色不得較此溶液之色更深。

(c) 閃點(關閉式試驗器)：在  $85^{\circ}\text{F}$  以上。

(d) 不揮發性物質：在  $220-230^{\circ}\text{F}$  加熱 3 小時後，其量須在 45% 以上。

(e) 無黏滯感覺之時間：至多 4 小時( $70-90^{\circ}\text{F}$ )。

(f) 乾硬時間：至多 20 小時( $70-90^{\circ}\text{F}$ )。

(g) 乾硬後可受摩擦之時間：至多 48 小時。

(h) 韌度：在金屬上之膜層，在直徑  $1/8$  吋之圓棒上迅速彎曲之，不致破裂。

(i) 應用性質：必須有良好之塗刷，流注，遮蔽，平衡，及摩擦諸性質；當用於煤氣燃燒之處或於乾燥或應用時而曾受空氣之氣流者，其光澤不應有所損壞或有其他之弊病發生。

(j) 水之抵抗力：乾燥之膜層須能容忍冷水之作用至少經 18 小時而不致發白色或有其他之弊。

參考——美國標準局之 Tech. Paper 65；美國化學局 Bull. 109, revised；Holley and Ladd: "Mixed Paints, Color Pigments and Varnishes", 美國標準局之 Circ,

## 日本乾燥劑

概述——日本乾燥劑之分析法大概與油漆之分析法相同，惟稍改變如下：

揮發性稀薄劑 —— 迅速由稱量瓶內稱取試料 5 克入彼得里 (Petri) 玻璃皿內，置蒸汽鍋上蒸發，然後在  $100^{\circ}\text{C}$  乾燥 3 小時，冷卻而權稱之。損失者為揮發性稀薄劑之重量，普通為 65%。

乾燥鹽——最普通之乾燥劑為 Pb 及 Mn 之亞麻子油酸物，樹脂酸物或硼酸物，或為此數者之混合物。通例淡色之日本乾燥劑用硼酸錳；深色者用氧化錳，中間之品質則用氧化鉛。最普通之組成為硼酸錳及氧化鉛之混合物。罕有用鋅者。平常定性測定 MnPb 及 Zn 已足，如須定量測定，則依下法行之：

取試料 25 克置於 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加汽油及松節油等量之混合物 25c.c.，加稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 50c.c. 放置 1 小時，每隔 10 分鐘搖動之。然後浸入熱水中，徐徐搖動。切勿與火焰接近。至已十分溫熱時，則轉動燒瓶使其混和而將大部分之汽油除去，冷卻後，注入分液漏斗中，引去下層之水溶液入碗中，用熱水洗滌漏斗中之油層四或五次。將洗液加於碗中，置透風櫥內蒸發至乾涸。加稀  $\text{HNO}_3$  溫熱使其溶解，濾入 250c.c. 量瓶中，加滿至刻度。

鉛——於上得溶液 100c.c. 中加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5c.c.，置於電熱版上蒸發至發生濃烟為止。冷卻，加水 100c.c.，熱至沸騰使或有之無水  $\text{FeSO}_4$  溶解。放置之使冷卻而沉澱下降。用古區坩堝過濾，以

5%  $H_2SO_4$  洗滌之。所得之濾液應約為 150c.c.，移入玻璃杯中，以 50% 酒精洗滌古區坩堝中之  $PbSO_4$ ，勿將酒精之洗液收集於主部之濾液內，蓋酒精不過洗去  $PbSO_4$  中之酸質而已。使坩堝內之沉澱乾燥，置入較大之鉑坩堝中緩緩灼熱，在乾燥器中冷卻後而稱  $PbSO_4$  之重量。計為  $PbO$ 。

計算法—— $PbSO_4 \times 0.7360 = PbO$

鋅——如有鋅存在，則可於  $PbSO_4$  之濾液中測定之。於玻璃杯內之濾液中加 30%  $NaOH$  溶液 50c.c.，仿第 212 頁鋅項下所述行電解法。最後測定金屬鋅之重量。

錳——溶液經鋅之電解法後，存在之錳即成氫氧化錳。將溶液沖淡至約 300—400c.c.，過濾，以熱水洗滌之，用溫熱稀  $HNO_3$  (1:3) 50c.c. 洗入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，冷卻，加鉍酸鈉約 0.5 克而仿第 158 頁錳項下所述之方法行之。

注意——(1)下列美國某鐵路公司(P.&R. Railroad) 1906 年所規定為良好之日本乾燥劑所必須具有者。

其物料須含有純粹松節油之硬化劑及油之乾燥劑，與下列各條件符合：

(a)當等量之日本乾燥劑及松節油充分混和，注於玻片上，然後在  $100^\circ F$  直置之，使空氣流通但勿置於鼓風之處，則其塗層即將硬化而乾燥，不脆不黏，其時間至多為 12 分鐘。

(b)當日本乾燥劑 5% 與純粹之生亞麻子油 95% 充分混和，宜無疑圖發生，亦無顯著之分離現象或放置時有沉積物發生。

(c)當上述之混合物注於玻片上，後在  $100^\circ F$  將玻片直置之，使空氣流通但勿

置於鼓風之處，則膜層將完全乾燥，不脆不黏，其時間至多為 2 小時。

(d)當在普通之溫度時，注日本乾燥劑 5c.c. 於純松節油 95c.c. 中，充分搖動之，則可得清淨之溶液，放置 1 小時後，無殘渣發生。

(e)將松節油蒸發後，其固體殘渣必須堅韌而硬固，當以小刀刮之，必無細粉落下。

(f)不能用品晶或其他各種之礦油。

(2)美國政府之規定條件如下：

日本乾燥劑之發火點必須在 85 F (關閉試驗器)以上，必須由鉛、錳、或鈷或此種元素中任一與脂肪油之化合物，與樹脂及琥珀或松節油之混合物，或與此種溶劑之混合物所組成，且無沉澱物或浮懸物之存在。當在金屬表面上流過而在 212° F 焙二小時後，必須有彈性之膜層。當乾燥劑 1 容量與純亞麻子油 19 容量混和，必須無凝聚現象，且混合物在玻片上流過後，至多 18 小時內必須乾燥。乾燥劑 1 容量與純生亞麻子油 8 容量混合時，所得混合物之顏色，不得較  $K_2Cr_2O_7$  3 克在純濃  $H_2SO_4$  100c.c. 中所呈之顏色更深。

參考——美國標準局；Tech. Paper 65；化學部之 Bull. 109. revised；Holley and Ladd: "Mixed Paints Color Pigments and Varnishes" 美國標準局 Circ. 105

## 蟲膠及蟲膠油漆

概述——市售之乾燥蟲膠有二類，一為棕色，一為漂白色。棕色者亦有多種。漂白者普通其純度頗高。製蟲膠油漆時，將蟲膠溶於酒精中，其比量約為蟲膠 5 磅，酒精 1 加侖。昔日多用甲醇，今則均用變性酒精。

## 蟲膠試料之採取法

市售漂白之蟲膠有三種形式，——(1)束線狀或棒狀，含水約25%，(2)磨碎之粉狀蟲膠，約合同量之水，(3)『完全乾燥』或烘燥蟲膠。後者之製法即將粉狀之漂白蟲膠在空氣中或真空乾燥器中以中等之溫度乾燥之，內尚含有10%或以上之水量。

烘燥漂白蟲膠試料之採取法，先由貨桶內各部採集較大之量(約一磅)，迅速以咖啡研磨器磨成細粉，不必篩過。速即混和，移入有螺旋帽及橡皮封圈之梅遜(Mason)瓶中，盛至2/3滿度，上留空隙，備可搖動使瓶內物再充分混和也。置於冷涼之處，宜迅速試驗之。如過熱，則蟲膠或結成塊狀，此時必須將瓶搖動使之裂碎。

取棒狀或束線狀蟲膠試料時，先取一全束線，壓碎而磨細之，愈快愈佳。已研磨之漂白蟲膠則可依上法處理之，但須注意者因其有水分存在。故一切手續務宜迅速。

## 蟲膠分析法

水分——棕色及漂白蟲膠兩者在 $100^{\circ}\text{C}$ 附近時，均有揮發性物質放出。漂白者斯時起化學變化，即在酒精中之溶解度即消失。因此普通在空氣中加熱至 $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ 以測定水量之方法不能適用。

第一法——稱取試料5—10克，置入直徑約4吋之平底皿中，或置入磨光相配之兩錢玻璃中而外以鐵鍊挾緊。然後置入新盛濃

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之乾燥器中。皿內之蟲膠須平薄鋪開使其露出之表面最大。用真空抽氣機極力插去乾燥器內之空氣。如得良好之真空(壓力 3 米毫, 如再小則更佳), 則在 24 及 48 小時之間即可得不變之重量。絕對無水之蟲膠頗易吸水, 故權最後一次之重量時, 手續愈速愈佳。

第二法——將蟲膠在通暢之空氣浴中在 100—110°F (38—43°C) 烘乾 3—6 小時, 可得相同之結果。熱之來源, 則以一或二電燈泡為便利。溫度不得超過 43°C, 否則發生浮渣而乾燥之速度較緩。如用換氣法烘乾, 則時間較久。繼續乾燥之至得不變之重量而止, 斯時方可決定其完全乾燥也。(在爐中烘乾所得之結果, 未完全可持時, 宜與用真空乾燥所得之結果校核之)。

松香——取研細之蟲膠 0.200 克 (漂白者 0.400 克) 置入 250 c.c. 具有磨光玻塞之潔淨玻璃瓶中; 加特製之冰醋酸 20c.c. (見注意 3)。將混合物徐徐溫熱迄溶性物質完全溶解為度(蠟不在內)。純粹之蟲膠, 難於溶解, 其溶解之速度隨松香含量之多少而有大小。加 CHCl<sub>3</sub> 10c.c., 將溶液冷卻至 24°C。當試驗時, 宜將溫度調節至此限度以內。由出口甚小之移液管或滴管加入尉遲溶液 20c.c., 乃塞瓶口而置於暗處, 注意時間。為便利起見, 當試驗時, 可將瓶半浸於水中使保持 22—23°C 之溫度。

純粹之蟲膠鮮能改變尉遲溶液之顏色。小量之松香能使緩緩轉為紅棕色; 如其量較大, 則立刻發生顏色, 時間愈長則其色之強度愈大。在 1 小時之終, 加 10% KI 溶液 10c.c., 立刻以 0.1N 硫代



硫酸鹽溶液滴定之，如蟲膠非極不純粹者，則最初可同時注入25—30c.c.之滴定液，然后再逐漸滴入而竭力振盪之。近終點時，方可加澱粉溶液。其終點甚顯著，蓋蟲膠之生成物溶於 $\text{CHCl}_3$ 中也，約半分鐘後，顏色又復現，可勿顧之。

取尉遲溶液 20c.c.，醋酸 20c.c.， $\text{CHCl}_3$  10c.c. 及 10% KI 溶液 10c.c. 作一空白校正之試驗。此甚重要，因溫度之變化能改變尉遲溶液之容量，甚至改低其濃度亦屬可能。

將試料之滴定量由空白滴定量中減去而計算試料之碘值（吸碘之百分量）。再由此計算松香之百分量。

計算法——設  $y$  = 松香百分量

$A$  = 混合物之碘值

$M$  = 18\*，蟲膠之碘值

$N$  = 288，松香之碘值

則 
$$y = 100 \frac{(A - M)}{(N - M)}$$

0.1N 代硫酸鹽溶液 1c.c. = 碘 0.01269

注意——(1) 如試料內攙有大量之松香或試驗純粹之松香時，則試料之取量宜較 0.2 克稍小，如 0.15 克或 0.1 克；則過量之一氯化碘不致還原太甚，因測定吸收量時，過量之造鹽素亦其因子之一也。如所需硫代硫酸鹽溶液之滴定量小於 25c.c.，則再取較小量之蟲膠，另作測定，漂白蟲膠之取量應為 0.4 克。

(2) 時間及溫度為重要之因子。如所示之手續情形稍有更改，則結果即不可恃。

(3) 用以溶解蟲膠及尉遲溶液中之冰醋酸，其濃度亦甚重要，必須保持於所示之限度以內。

\* 如為漂白蟲膠則以 10 代替 18。

酸之濃度為 98.8—99.1%，熔點為 14.7—15°C 如脂肪酸凝固點試驗法(第七章)所測定者。

(4) 稱取蟲膠有時因其對於電氣之性質而發生困難；在極乾燥之天氣中，預備稱稱之必要處理手續，能使之帶電，故於記錄最後之重量以前，宜在秤盤上靜置數分鐘。

(5) 下表即示如何由碘值評定蟲膠之性質。

表————碘值所示蟲膠之性質

碘 值		松香百分量	性 質
棕色蟲膠	漂白蟲膠		
18或以下	10或以下	無	佳
18—23	10—15	0—2.5	尚佳
23—28	15—21	2.5—5	不佳
28—34	21—26	5—7.5	劣
34 以上	26 以上	7.5 以上	大量摻雜

(6) 碘值 23 之棕色蟲膠，可由乙醚試驗法(第八章)表示其中有松香存在。

(7) 漂白蟲膠之碘值較粗蟲膠為小。色澤優良之漂白蟲膠約為 8，在 10 以上者即內有摻雜物存在。蟲膠及松香之碘值 10 及 22 須用於漂白之品質。

(8) 上述方法為美國化學會所設之工業分析一致化委員會在 1907 年所擬定，1917 年美國材料試驗學會採為標準。

**酒精不溶性物質**——加 95% 酒精(可用美國酒精變性公式二十號之特別變性酒精) 60c.c. 於蟲膠 1 克中，熱至沸騰，以古區坩堝過濾，用煮沸之 95% 酒精約 60c.c. 洗滌之，迄洗液呈無色而止。將其殘渣在 100°C 乾燥，置乾燥器中冷卻而稱其重量。

注意——如爲漂白蟲膠，其試料必須乾燥，因所含之水能使酒精稀薄致溶解不完全。蟲膠在 38—43°C 延長加熱時，一部分即變爲不溶性，故行此測定時，須另將試料置空氣中以乾燥之，不可加熱。

### 蟲膠油漆之分析法

**比重**——最便利之方法即以比重瓶或威斯特發爾秤測定在 15.5°C 時之比重（如試料中有浮懸物，則由此秤測得之結果爲不準確）。

**固體總量**——用差數法由稱瓶中稱取 5—10 克入扁平直徑 2.5—3 吋之蒸發皿內，在低溫度將酒精蒸去，最後置爐中在 40°C 烘乾至重量不變爲止（見蟲膠中水分之測定）。

**松香**——測定烘乾之殘渣之碘值，而仿以上蟲膠之分析法所述，計算松香之百分量。殘渣內須絕無溶劑之存在以免影響碘值。

**溶劑之檢驗**——取一部分原來之試料蒸餾幾至乾涸，但勿太過致使蟲膠分解，記錄溶劑蒸出時之溫度。測定在 15.5°C 之比重，置少許於濾紙或吸水紙上蒸發之，注意其最先部分及最後部分之臭味。如爲變性酒精，則最先部分爲甲醇之臭味，最後者爲乙醇之臭味。由其沸點亦可知溶劑爲木精抑爲變性酒精。

計算與溶劑每加侖相當之蟲膠磅數。

**計算法**——以 8.33 乘原來物料之比重，即得油漆每加侖之重量(A)。再以小數表示之固體總量乘之即得油漆每加侖中蟲膠之重量(B)。將(B)由(A)中減去，其差爲每加侖油漆中溶劑之重量

(C)。以溶劑之比重與 8.33 之積除(C)，所得者為(D)。則(D)除(B)即為相當於溶劑每加侖之蟲膠磅數。

如不知原來油漆之比重，則用此公式  $X = \frac{AB}{100-B}$ ，此處 X = 與每加侖酒精相當之蟲膠磅數。

A = 溶劑每加侖之重量磅數，

及 B = 固體總量之百分量。

參考——A. C. Langmuir: "The Determination of Rosin in Shellac," J. Soc. Chem. Ind.

Report of Subcommittee on Shellac Analysis, J. Am. Chem. Soc. 29 1221 (1907).

Parry: "Analysis of Shellac," J. Chem. Soc. Ind. 20, 1245 (1901)

McIlhenny: "Method of Analyzing Shellac," J. Am. Chem. Soc. 30, 867 (1908).

Ullens' Commercial Organic Analysis," 第三版第二編 111, 191.

"The Determination of Moisture in Shellac," J. Ind. Eng. Chem. 7, 633 (1915).

## 黑色空氣乾燥絕緣油漆及黑色

### 耐烤絕緣油漆

#### 電氣鐵道上之規定條件

概述——此規定條件下所包括之物料，為電樞場線圈等用之絕緣油漆，其形態適宜，且收到後即應用者。以土瀝青及乾性油為

基礎與一溶劑組合而成。最佳之溶劑為烴類如本品，石油精。其目的為求得某種物質，在普通情形加熱時，其受電性或介質強度 (dielectric strength) 之損失甚小而已。又其流動性不可過大致由線圈飛濺而出。

**基礎物之性質**——基礎物內不得含有任何礦物色料 (不應有不溶於苯或  $\text{CCl}_4$  之殘渣)。必須為不揮發性之物質。塗成薄層，待其溶劑蒸發乾燥後，所得固體之薄層必須在  $100^\circ\text{C}$  不易變軟流動者。

**溶劑之性質**——溶劑內必須無酒精或其他傳電之物質。在攝氏 100 度時能完全揮發而無殘留物。

**溶劑之量**——當依下法試驗時，空氣乾燥之油漆不應含重量 60% 以上之溶劑。烘焙用油漆不應含 50% 以上。

取水 400c.c. 置於 1 呎蒸餾瓶中，注入油漆 100 克，通蒸汽蒸餾之，至無揮發性油蒸出為度，蒸餾瓶中輒有若干水存在使溫度不致高至  $212^\circ\text{F}$  以上，此宜小心也。用權稱後之量筒收集餾液而權稱之，減去與餾液同時蒸出水之容量；或測其容量，定其比重而計算其重量。

**乾燥試驗**——空氣乾燥油漆——取清潔之窗玻璃一片浸入油漆中，直立之，在室內溫度 ( $70^\circ\text{F}$ ) 乾燥。則在 1 小時以內宜結硬，而在 3 小時內毫無黏滯性。

烘焙用油漆——見下柔順性。

**柔順性**——取漆若干置淺盤中，以 1 呎方之玻璃紙數張浸入

之，每次一張，將紙直垂懸掛隔夜，使其乾燥。

空氣乾燥油漆——當充分乾燥後，其紙宜柔順，將其扭轉時，其上之油漆不致有裂痕碎片或竟剝落諸現象。

烘焙用油漆——將紙在  $100^{\circ}\text{C}$  烘焙 10 小時，則當將其扭轉使兩面相反平貼時，油漆不致起裂痕。繼續烘焙十日，其紙仍應柔順，扭轉時仍無裂痕。

介質強度——即取以上之紙試驗之。試驗空氣乾燥之油漆，則用未烘焙之紙；烘焙用油漆，則用在  $100^{\circ}\text{C}$  烘焙十日後之紙。通低壓之交流電，漸漸增高至發生擊穿為止。每張紙上，能多作試驗最佳，至少須擊穿十次，以其平均之結果報告之。同時以測微計測量十次以定油漆膜層之厚薄，油漆厚每一密爾，其介質強度至少宜為 1000 弗打。（一密爾為千分之一吋）

油之抵抗性質——取長 4 吋闊 2 吋銅片一，將 3.5 吋之長度浸入油漆中，任其流注 15 分鐘。置烘焙爐中烘焙至充分乾燥（在  $100^{\circ}\text{C}$  20—24 小時）。以大剪裁去銅片之下邊以去厚層之油漆及其礙粒。同時每邊又剪去 0.25 吋以保持浸面之全長度。取皿（金屬或搪瓷器）一，貫水至約 4 吋深，水面之上，浮一厚約 0.5 吋之重質機械油層。即將塗有油漆之銅片浸入此水與油之混合物中至油及於油漆塗層之中部為度。然後強烈沸騰之。每隔 15 分鐘後，取出銅片，觀其上油漆有無損傷。其塗層宜能抵抗二小時之沸騰而無絲毫影響，經 4 小時之沸騰後，物質上不應有任何損傷之處。



## 第七章 油脂及肥皂之分析

### 動物及植物油脂

**概誌**——此等物質普通須測定之各項爲比重，折射率，碘值，鹼化值，及游離脂酸；如爲脂肪，尚須測定熔點。內無攙雜物之商業品油脂，普通須測定其水分，揮發性物質，不溶性雜質及非鹼化物質。某種特別之油類，或欲斷定混合物之成分者則須行其他之試驗也。

本章所述，爲所收集視爲標準之分析方法。分析個別之油，應參考各該油之特殊分析方法。第 354 頁至第 363 頁爲各種油類及其脂酸之常數表(表一二)。

**試料之預備**——如爲固體脂肪，則熔解後以熱水漏斗濾過。取其勻淨之熔解物而分析之。不清潔之油類亦須過濾。將試料保貯於冷涼之處，與光線及空氣隔絕以免酸化。行各種測定時，需用試料若干份，能由小玻杯內或稱滴管內一次如數稱妥爲宜。

**注意**——行水分測定等之商業品油脂，必要時可將試料微熱使其軟化，惟行測定以前不可溶解之。及已軟化後，充分攪拌混和。

**比重**——在溫度  $15.5^{\circ}\text{C}$  時——用比重瓶或威斯特發爾秤測定在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時之比重。先宜將比重瓶在同溫度用蒸餾水標準測定之。威斯特發爾秤上蒸餾水之比重應爲 1.0000 如與此數相差，則以蒸



餾水之比重除油之比重，即得油之準確比重。

在沸水溫度時——以新沸之熱水充滿權稱後之比重瓶內（25—50c.c.）。置入沸水中，迅速沸騰 30 分鐘，以沸水補充由蒸發而損失之水量。然後貫以溫度 100°C 之玻塞。移去比重瓶，冷卻而權稱之。

使瓶在 100°C 乾燥，貫入乾燥溫熱而新濾過之油脂，須無空氣泡。浸入沸水中 30 分鐘，貫以溫度 100°C 之玻塞，冷卻而權稱之。將以前所得之水量除油脂之重量，即得油脂之比重。

注意——(1) 如不以沸水將比重瓶校準，則可由下式以其他溫度之水量計算在 100°C 時水之重量：

$$\begin{aligned} 100^{\circ}\text{C 時之重量} &= W \frac{D}{d} [1 + 0.00026(100 - t)] \\ &= W \frac{D}{d} (1.0026 - 0.00026t) \end{aligned}$$

式中  $t$  = 稱水時之溫度。

$D$  = 100°C 時水之密度，

$d$  =  $t^{\circ}\text{C}$  時水之密度，

及  $W$  =  $t^{\circ}\text{C}$  時水之重量。

(2) 比重瓶及其內容物在室內溫度時權稱之。

折射率——安裝儀器，用擴散之日光或任何人工光線為光源。以溫度不變之水繞經三稜鏡。如為脂肪，其標準溫度為 40°C；如為油類，則可為 15, 20 或 25°C，隨環境而不同。

用阿貝折射計測定——起螺釘以啓雙重之三稜鏡，置油數滴

於其上，將螺釘旋緊使三稜鏡閉合。放置數分鐘，使溫度平均，將規度上之測鏡器前後移動迄視場分為明暗兩部分。旋轉補償器之螺釘，迄在視場間見一顯明無色之線為止。然後調節至其線適與二叉絲之交點相合。直接由規度讀取其折射率。

譯者註。表一、二所列油之原名譯名以及有關常數等，計共十餘行之多。本書為版口尺寸所限，無論橫排直排，均感不便。茲為補救是項困難起見，特將中英文名稱及油之號數，先行列出對照表，而在表一、二中，僅列油號，不再列油名以免放欠版口之繁。應用時，可按油號檢查對照表，即得油名。

1 橡子油(Acorn Oil)	19 松香(Calophony)(Rosin)
2 杏仁油(Almond Oil)	20 胡桐油(Calophyllum Oil)
3 馬鯊油(Anchovy Oil)	21 亞麻膏油(Cameline Oil)
4 杏核油(Apricot Kernel Oil)	22 卡那立油(Canari Oil)
5 花生油(Arachis Oil)(Peanut)	23 麻六甲桐油(Candlenut Oil)
6 熊油(Bear Oil)	24 苦油樹脂肪(Carapa Fat)
7 山花榲油(Beechnut Oil)	25 巴西蠟(Carnaú Wax)
8 牛髓(Beef Marrow)	26 蓖麻油(Castor Oil)
9 牛脂(“ Tallow)	27 香柏油(Cedar Nut Oil)
10 蜂蠟(Beeswax)	28 地蠟(Geresin)
11 朋油(Ben Oil)	29 大楓子脂肪(Chaulmoogra Fat)
12 骨脂(Bone Fat)	30 櫻仁油(Cherry Kernel Oil)
13 骨油(“ Oil)	31 桂櫻油(“ Laurel Oil)
14 婆羅洲牛油(Borneo Tallow)	32 雞脂肪(Chicken Fat)
15 莽鼻鯨油(Bottlenose Oil)	33 中國蠟(Chinese Wax)
16 巴西硬果油(Brazilnut Oil)	34 桐油(“ Wood Oil)
17 奶油(Butter Fat)	35 蛹油(Chrysalis Oil)
18 可可樹脂肪(Cacao Butter)	36 日本蠟油(“ “ Japanese)

- |   |                                 |
|---|---------------------------------|
| 37 椰子油(Coconut Fat)                           | 66 人脂肪(Human Fat)               |
| 38 魚肝油(Codliver Oil)                          | 67 .....(Jamba Oil)             |
| 39 咖啡果油(Coffee Berry Oil)                     | 68 日本蠟(Japan Wax)               |
| 40 棉子油(Cottonseed Oil)                        | 69 桐油(Japanese Wood (Tung) Oil) |
| 41 棉子硬脂酸(Cottonseed Stearine)                 | 70 (Kapok Oil)                  |
| 42 巴豆油(Croton Oil)                            | 71 (Koëme Oil)                  |
| 43 薔果油(Curcas Oil)                            | 72 (Kokum Butter)               |
| 44 羊毛脂(Degras)(Sod Oil)                       | 73 (Lallamantia Oil)            |
| 45 .....(Dika Fat)                            | 74 豚脂(Lard Fat)                 |
| 46 海豚 {體... (Dolphin {Body<br>油 {牙淋 Oil {Jaw) | 75 豚油( " Oil)                   |
| 47 狗鯨油(Dogfish Oil)                           | 76 月桂油(Laurel Fat)              |
| 48 蛋油(Egg Oil)                                | 77 熱亞麻子油(Linseed Oil, Boiled)   |
| 49 接骨木果油(Elderberry Oil)                      | 78 生亞麻子油( " " , Raw)            |
| 50 .....(Elazy Oil)                           | 79 馬加撒脂肪(Macassar Fat)          |
| 51 椴子油(Fir-seed Oil)                          | 80 智利菊油(Madia Oil)              |
| 52 亞麻蠟(Flax Wax)                              | 81 (Mafura Tallow)              |
| 53 .....(Garden Cress Oil)                    | 82 玉蜀黍油(Maize (Corn) Oil)       |
| 54 .....( " Rocket Oil)                       | 83 .....(Malabar Tallow)        |
| 55 鵝脂肪(Goose Fat)                             | 84 參茨油(Manihot Oil)             |
| 56 葡萄核油(Grapeseed Oil)                        | 85 墨罕敦魚油(Menhaden Oil)          |
| 57 黑絲鯊油(Haddock Oil)                          | 86 赤鐵樹子油(Mowrah Seed Oil)       |
| 58 野兔脂肪(Hare Fat)                             | 87 黑芥子油(Mustard Oil, Black)     |
| 59 榛油(Hazelnut Oil)                           | 88 刺芥子油( " " , Hedge)           |
| 60 大麻子油(Hempseed Oil)                         | 89 白芥子油( " " . White)           |
| 61 鱈油(Herring Oil)                            | 90 羊脂(Mutton Tallow)            |
| 62 馬脂肪(Horse Fat)                             | 91 番石榴樹蠟(Mrtle Wax)             |
| 63 馬蹄油(Horsefoot Oil)                         | 92 牛足油(Neatsfoot Oil)           |
| 64 馬髓(Horse Marrow)                           | 93 .....(Niger Seed Oil)        |
| 65 馬脂( " Oil)                                 | 94 荳蔻脂肪(Nutmeg Butter)          |

- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| 95 馬錢子脂肪 (Nux Vomica Fat)   | 124 鱒油 (Salmon Oil)         |
| 96 純油酸 (Oleic Acid, Pure)   | 125 .....(Sanguinella Oil)  |
| 97 人造奶油 (Oleomargarine)   | 126 沙丁魚油 (Sardine Oil)      |
| 98 橄欖油 (Olive Oil)  | 127 日本沙丁魚油 (“ “, Japanese)  |
| 99 橄欖核油 (“ Kernel Oil)  | 128 海豹油 (Seal Oil)          |
| 100 駝鳥油 (Ostrich Oil)   | 129 辛尼加根油 (Senega Root Oil) |
| 101 .....(Owala Oil)  | 130 芝麻油 (Sesame Oil)        |
| 102 櫻櫚油 (Palm Oil)  | 131 鯨油 (Shark Oil)          |
| 103 櫻櫚果油 (“ Nut Oil)  | 132 .....(Shea Butter)      |
| 104 石蠟 (Paraffine Wax)  | 133 羊足油 (Sheepsfoot Oil)    |
| 105 桃仁油 (Peach Kernel Oil)  | 134 地湧金蓮油 (Skunk Oil)       |
| 106 紫蘇油 (Perilla Oil)   | 135 豆油 (Soja Bean Oil)      |
| 107 柿子油 (Persimmon Seed Oil)  | 136 鯨腦油 (Sperm Oil)         |
| 108 阿月潭子油 (Pistachio Nut Oil)   | 137 鯨蠟油 (Spermaceti Oil)    |
| 109 李仁油 (Plum Kernel Oil)   | 138 蘋婆油 (Sterculia Oil)     |
| 110 櫻粟子油 (Poppy Seed Oil)   | 139 鱈魚油 (Sturgeon Oil)      |
| 111 海豚油 (Porpoise Oil)  | 140 向日葵油 (Sunflower Oil)    |
| 112 海豚牙牀油 { 撥淨...<br>{ 未撥淨<br>(Porpoise { Skimmed<br>{ Jaw Oil { Not Skimmed) | 141 牛油 (Tallow Oil)         |
| 113 南瓜子油 (Pumpkin Seed Oil)   | 142 烏桕子油 (Tallowseed Oil)   |
| 114 檉橙油 (Quince Oil)  | 143 茶子油 (Tea Seed Oil)      |
| 115 家兔脂肪 (Rabbit Fat)   | 144 烟草子油 (Tobacco Seed Oil) |
| 116 萊蕪子油 (Radish Seed Oil)  | 145 .....(Tsubaki Oil)      |
| 117 芸苔油 (Rape (Colza) Oil)  | 146 土耳其紅油 (Turkey Red Oil)  |
| 118 .....(Ravison Oil)  | 147 龜油 (Turtle Oil)         |
| 119 紅油 (Red Oil)  | 148 .....(Ucuhuba Fat)      |
| 120 米油 (Rice Oil)   | 149 .....(Ungnadia Oil)     |
| 121 松香油 (Rosin Oil)   | 150 柏油 (Vegetable Tallow)   |
| 122 番紅花油 (Saffron Oil)  | 151 胡桃油 (Walnut Oil)        |
| 123 .....(Sawarri Fat)  | 152 鯨油 (Whale Oil)          |
|   | 153 麥油 (Wheat Oil)          |
|   | 154 羊毛油 (Wool Oil)          |

表 一 二——油脂之主要常數——原油

油 號	油 類	比 重		凝固點 °C	熔 點 °C	鹼化值	碘 值	乙醯基值	非鹼化物 質%	折 射 率 15.5°C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C								
1	C	.....	0.916	+10	.....	199.3	100.7	.....	.....	1.4731	1
2	C	.....	.914-.920	-10 -21	.....	189.5-195.4	93-101.9	5.8	.....	.....	2
3	D	.....	.....	.....	.....	188.1	152.4-169.3	.....	.....	.....	3
4	C	.....	.917-.920	-20	.....	188-198.2	96-108.7	.....	.....	1.4712@20°	4
5	C	0.867	.918-.926	-25 +3	.....	185.6-197	83.3-105	9.06	0.5- 0.9	1.4731	5
6	M	.....	.913-.921	.....	.....	194.8-203.4	80.4-107	.....	.....	.....	6
7	B	.....	.920-.923	-17	.....	191.1-196.3	111.2-120.1	.....	.....	.....	7
8	M	.....	.931-.938	29 31	37 45	195.8-199.6	39.2- 55.4	4.2	.....	.....	8
9	M	.....	.943-.952	27 35	42 48.5	193.2-200	35.4- 47.5	2.7- 8.6	.....	1.4510@60°	9
10	P	.818-.827	.959-.975	60.5 62.4	62.5 70	87.8-107	8.3-11	15.2	52.4-56	.....	10
11	C	.....	.913-.920	0 8.8	.....	184.6-177.7	72.2-11.26	.....	1.7- 2.7	.....	11
12	M	.....	.914-.916	15 17	21 22	184-195	46.3-55.8	11.3	0.5- 1.8	.....	12
13	I	.....	.....	.....	.....	66-70	.....	.....	.....	.....	13
14	K	.892	.....	22	31 45	191-196	15-31	.....	.....	.....	14
15	N	.827	.879-.881	.....	.....	121.5-135.9	67.1- 88.5	4.1- 6.4	32-42	.....	15
16	B	.....	.918	0	.....	193.4	90.6-106.2	.....	.....	.....	16
17	M	.865-.870	.936-.940	19 23	28 34.7	220-233	25.7- 50.3	1.9- 8.6	.....	1.4590-1.4620@25°	17
18	K	.857	.950-.976	21.5 27.3	28 34	192-202	32.8- 41.7	2.8	.....	1.4565-1.4598@40°	18
19	.....	.....	1.045-1.085	.....	70 140	147-194	220(Wiis)	.....	5.0-15.2	.....	19
20	C	.....	.931	3	8	196	86- 92.8	.....	.....	.....	20
21	B	.....	.920-.926	-18	.....	188	135.3-142.4	.....	.....	.....	21
22	C	.....	.....	.....	18 28	193.5-194.3	64.7- 65.6	8.4-16.4	0.44	.....	22
23	A	.....	.920-.926	.....	低於 18	184-192.6	163.7	8.86	.....	.....	23
24	K	.....	.912-.930	8 26	15 36	195-201	65- 83.7	.....	1.5- 3.7	.....	24
25	O	.841	.990-.999	80 87	83 91	78.4- 88.3	13.2- 13.5	55.2	54-55	.....	25
26	C	.909	.960-.968	-10 -12	.....	176.7-186.6	81.5- 90.6	150	0.3- 0.4	1.4795-1.4803	26
27	A	.....	.930	-20	.....	191.8	149.5-159.2	82(?)	.....	.....	27
28	.....	.770	.918-.922	47 70	61 80	.....	.....	.....	.....	.....	28
29	K	.....	.951@25°	.....	.....	204-213	90.4-104.4	.....	.....	.....	29
30	C	.....	.923-.928	-19 -20	.....	193.4-195	110.8-114.3	.....	.....	.....	30
31	C	.....	.923	-19 -20	.....	194	108.9	.....	.....	.....	31
32	M	.....	.924	21 27	33 40	193.5	66.7	.....	.....	.....	32

表一二——油脂之主要常數——不凝性脂肪酸

油號	油類	比重		凝固點 °C	熔點 °C	鹼化值	碘值	脂肪酸凝固點試驗 °C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C						
1	C	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	1
2	D	.....	.....	5	13 14	204	93.5-96.5	9.5-11.8	2
3	D	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	3
4	G	.....	.919-.920	0	2.3 18.0	194	99.8-103.8	.....	4
5	C	.846	.....	23.8 - 31	27.7 35	201.6	95.5-103.4	28.1-28.2	5
6	M	.....	.935	36.1	30.5 37.5	203	45.5-65	.....	6
7	B	.....	.....	17	23 24	.....	114	.....	7
8	M	.....	.930-.940	37 40	45 46	204.5	55.5	38	8
9	M	.870(水@100°)	.....	.....	43 47	197.2-201.6	25.9-41.3	43.45	9
10	P	.....	.....	.....	67.2	.....	.....	.....	10
11	C	.....	.....	.....	.....	.....	.....	32-38.7	11
12	M	.....	.....	28	30	200	55.7-57.4	42.5	12
13	I	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	13
14	K	.....	.....	51 54	53.5 55	.....	31	.....	14
15	.....	.....	.....	10.1	10.3 16.8	.....	82.2-83.3	8.3-8.8	15
16	B	.....	.....	31.1 32.3	28 30	.....	198	31.1-32.3	16
17	M	.907-.915@(37.75°)	.....	33 38	38 45	210-220	28-31	36.5-37.5	17
18	K	.....	.....	46 51	48 53	190	32.6-39.1	48-49.6	18
19	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	19
20	.....	.....	.....	33	38	194	92.2	.....	20
21	B	.....	.....	13 14	18 20	.....	176.8	.....	21
22	.....	.....	.....	.....	40.4	205	67.2	37-41	22
23	A	.....	.....	13	20 21	.....	142.7-185.7	.....	23
24	.....	.....	.....	.....	.....	192-207	.....	34-38	24
25	O	.....	.....	.....	85	.....	.....	.....	25
26	.....	.896	.951	3	13	.....	86.6-88.3	.....	26
27	A	.....	.....	11.3	.....	193	161.3	.....	27
28	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	28
29	K	.....	.....	.....	44 45	214	86-103	89.6	29
30	C	.....	.....	13 15	16 21	189	104.3-114.3	.....	30
31	.....	.....	.....	15 17	20 22	.....	112.1	.....	31
32	.....	.....	.928	32 34	38 40	200.8	64.6	.....	32

A. 乾性植物油 C. 非乾性植物油 H. 肝油 I. 動物油 M. 動物脂肪 O. 固體植物蠟 W. 磺酸化油  
 B. 半乾性植物油 D. 魚油 J. 兩棲類動物油 K. 植物脂肪 N. 液體蠟 P. 固體動物蠟 X. 脂肪酸

表 一 二 — 油 脂 之 主 要 常 數 — 原 油 ( 續 )

油 號	油 類	比 重		凝 固 點 °C	熔 點 °C	鹼 化 值	碘 值	乙 醇 基 值	非 鹼 化 物 質 %	折 射 率 15.5°C			
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C										
33	P	.....	.970	80.5	81	80.5- 83	80.5- 90.3	1.4	.....	49.5	.....	33	
34	A	.....	.940-.945	.....	.....	.....	190.7-192	162.8-173.7	.....	.....	.....	34	
35	I	.910@40°	.....	7	10	.....	190-194	116-118	.....	2.6- 4.9	.....	35	
36	K	.....	.928	.....	.....	.....	194	132	.....	1.6	1.4757@20°	36	
37	K	.....	.874	14	23	23	27	246.2-268	8-10	0.9-12.3	0.18-0.30	1.4410@60°	37
38	山	.....	.874	0	-10	.....	168-193	135-181	4.8	0.5-5.3	1.4800-1.4852	38	
39	C	.....	.951-.953	3	6	8.9	165.1-177.5	85.0- 87.3	.....	.....	1.4777@25°	39	
40	B	.....	.867	3	4	.....	191-196.5	100.9-116.9	7.6-18.6	.....	1.4737-1.4757	40	
41	B	.865-.867	.920	16	32.5	26	40	194.6-195.1	88.7-103.8	.....	.....	41	
42	B	.887	.937-.943	-7	.....	.....	192.9-215.6	101.7-122	19.8-32.7	0.55	1.4781@26°	42	
43	B	.....	.920	-8	-4	.....	193.2	98.3-104.9	8.4	9.8	0.5- 0.6	1.4681-1.487@25°	43
44	F	.....	.921-.984	.....	.....	.....	143-191	68-100	22-48	.....	.....	44	
45	K	.914@40°	.....	27.2	29.4	38.9	.....	244.5	5.2	.....	0.73	.....	45
46	H	.....	.926	+ 5	- 3	.....	197-203	99.5-126.9	.....	2.0	1.4708	46	
47	H	.....	.918	+ 5	- 3	.....	270	32.8	.....	2.0	.....	47	
48	I	.881	.914	8	10	22	25	184-190	68.5-81.6	.....	1.4713@25°	48	
49	C	.....	.907-.917	- 3	- 8	0	.....	196.8-209.3	81.4-110.6	15.5	1.472@26°	49	
50	C	.....	.916	5	12	.....	155(?)	85.1	.....	2.0	.....	50	
51	O	.....	.921-.933	-18	-30	.....	191.3	118.9-120	.....	.....	.....	51	
52	A	.....	.908	.....	.....	61.5	.....	101.5	.....	9.6	81.3	.....	52
53	B	.....	.921-.924	- 6	-15	.....	178-186.4	101.7-139.1	.....	.....	.....	53	
54	A	.....	.928-.934	-22	-23	.....	191.8	154.9-155.3	.....	.....	.....	54	
55	M	.....	.916-.930	18	20	27.5	34	184-198	58.7- 99.6	.....	.....	55	
56	C	.....	.920-.956	-10	-17	.....	178.3-190	94-142.8	31-144(?)	.....	1.4713@25°	56	
57	E	.....	.929-.934	.....	.....	.....	187-193	154-186	.....	1.1- 1.3	.....	57	
58	M	.861	.935	17	30	35	46	201	102	.....	.....	58	
59	A	.....	.915-.917	-10	-20	.....	187-197.1	83.2- 90.2	3.2	0.5	.....	59	
60	C	.....	.925-.931	-27	.....	.....	190-193.1	140.5-166	7.5	.....	.....	60	
61	D	.....	.918-.939	.....	.....	.....	179-193.7	103.1-142	.....	.....	.....	61	
62	M	.861	.916-.927	20	30	20	43	195-197.1	71.4- 86.3	6.6-13.7	.....	62	
63	I	.....	.920-.927	.....	.....	.....	195-196.8	73.7- 90.3	13.0	.....	.....	63	

表一二——油脂之主要常數——不溶性脂肪酸（續）

油 號	油 類	比 重		凝 固 點 °C	熔 點 °C	鹼 化 值	碘 值	脂 酸 凝 固 點 試 驗 °C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C						
33	P				92.2				33
34	A								34
35	I			34.5	36.5				35
36	I	.851		77 78		199	135.8		36
37	K	.834		15.7 20.4	24 27	268	8-11	21.2-25.2	37
38	F			13.2 24.3	22 25	204-207	164-171		38
39	C			34 36	38 40	172-178	88.8-90.4		39
40	B	.847	.921-.922	30.5 36	35 38.5	204-208	110.9-115.7	28.1-35.2	40
41	B				27 30		94.3	24.9-40.8	41
42	B			18.6 19		201	111.2-111.8	18.6-19	42
43	B				24 26		105.1	28.6	43
44	P				24 31				44
45	K			34.8					45
46	H								46
47	H								47
48	I				34.5 39	195	72.6-73.3		48
49	C				38 43	204.8	93		49
50	C								50
51	A			10 16	16 19		121.5		51
52	O								52
53	B				16 21	186.7-193.4	111.4-144.9		53
54	A			14 16	20 22		157		54
55	M		.925-.926	31 34	34 49	196.4-202.4	65.1- 65.3		55
56	E			18 20	23 26	187.4	98.7-132.5		56
57	G								57
58	M		.936	36 41	44 50	209	93.3		58
59	C			9 20	17 25	200.6	87.5-90.6		59
60	A			14 16	17 19		122-141	15.6-16.6	60
61	D				30 31.5				61
62	M				37.5 39.5				62
63	I			37		202.7	83.9-87.1	33.6-33.7	63
								27.1-28.6	63

A.乾性植物油 C.非乾性植物油 E.肝油 I.動物油 M.動物脂肪 O.固體植物蠟 S.磺蠟 X.脂肪酸  
 B.半乾性植物油 D.魚油 H.兩棲類動物油 K.植物脂肪 N.液體蠟 P.固體動物蠟 W.磺酸化油



表 一 二——油脂之主要常數——原油(續)

油 號	油 類	比 重		凝 固 點 °C	熔 點 °C	鹼 化 值	碘 值	乙 酯 基 值	非 鹼 化 物 質 %	折 射 率 15.5°C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C								
64	M	.....	.920-.922	20 24	35 39	199.7-200	77.6- 80.6	.....	.....	.....	64
65	I	.....	.918-.921	.....	.....	195-196	90.1-114.8	.....	0.4- 0.7	.....	65
66	M	.....	.918	15	12.5	193-199	57.2- 66.3	.....	0.33	.....	66
67	B	.....	.915-.916	-10 -12	.....	172.3-175.3	95.2-102.5	.....	0.5- 1.0	.....	67
68	K	.815	.984-.993	48.5 53	50.4 56	217-237	4.2- 15.1	27-31.2	1.1- 1.6	.....	68
69	A	.....	.933-.942	低於-17	.....	155.6-211	149.7-165.7	.....	.....	1.503@19°	69
70	B	.....	.923	29.6	.....	196.5-205	117.9-119.4	86	.....	.....	70
71	C	.....	.918	7	.....	195.1-197.4	88.3-100.7	26.9	0.9	.....	71
72	K	.856	.....	27.5 37.9	36.7 43	187-192	25-34	.....	.....	1.4628@25°	72
73	A	.....	.959@20°	- 35	.....	185	162.1	.....	.....	.....	73
74	M	.859	.934-.938	27.1 29.9	36 48	195.3-196.6	53- 76.9	2.6	0.2- 0.4	1.4539@60°	74
75	I	.....	.915-.916	- 4 +10	.....	191-196	67-88	.....	.....	.....	75
76	K	.880	.933-.953	24 25	32 36	197-210	66-96	.....	.....	1.4643@40°	76
77	A	.....	.939-.950	低於-13	.....	.....	148	.....	.....	.....	77
78	A	.881	.931-.941	-25	-16 -26	190.0-195.2	170-193	3.98	0.6- 1.1	1.4835	78
79	K	.....	.924	10	22	215-230	48.3- .69	.....	3	.....	79
80	A	.....	.926-.929	-10 -22.5	.....	192.8	119-119.5	.....	.....	.....	80
81	V	.....	.....	25 37	35 42	200-221	44.8- 47.5	.....	.....	.....	81
82	B	.871-.876	.921-.927	-10 -20	.....	188-193.4	111.2-128	.....	1.3-2.3	1.4768	82
83	K	.890(水@100)	.915	30.5	30 42	188-193	38-40	.....	.....	.....	83
84	A	.....	.926	.....	低於-17	188.6	137	.....	.....	.....	84
85	D	.877	.927-.933	- 4	.....	189-193	139-172	.....	0.6-1.6	.....	85
86	V	.894-.898	.917	17.2 22	23 31	187.4-194	53.4- 67.8	.....	.....	.....	86
87	B	(水@100°)	.916-.921	17.5	.....	172-180	96-122.3	60	.....	1.4672	87
88	B	.....	.917	8	.....	174	105	.....	.....	.....	88
89	B	.....	.914-.916	-16	.....	170.3-174.6	92-103	.....	.....	1.4750	89
90	M	.858-.860	.937-.953	32 41	44 49	192-195	32.7- 46.7	.....	.....	1.4501@60°	90
91	K	.875-.878	.995	39 45	40 48	205.7-217	1.95- 3.9	.....	0.5	1.4363@80°	91
92	I	.862	.914-.917	- 4 +10	.....	194.3-199	66-76	22	0.1-0.7	1.4681@20°	92
93	A	.873	.925-.927	- 9	.....	189-193	133	.....	.....	.....	93
94	K	.898	.945-.996	39 44	38.5 51	153.5-191.4	40-86	.....	.....	1.4704@40°	94
95	K	.864(水@100)	.883@20°	.....	28 31	166-170.6	69-79	11.6-42	12-17	.....	95

表一——油脂之主要常數——不溶性脂肪酸（續）

油 號	油 類	比 重		凝 固 點		熔 點		鹼 化 值	碘 值	脂 酸 凝 固 點 試 驗	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C	°C	°C	°C	°C				
64	M	.....	.918-.929	34	36	42	44	210.8-217.6	71.8-72.2	38.4-38.5	64
65	I	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	65
66	M	.....	.....	30.5	.....	35.5	.....	.....	64	.....	66
67	B	.....	.....	11	16	19	21	174	96.2	.....	67
68	K	.874	.....	53	56.5	54	63	.....	.....	58.8-59.4	68
69	A	.....	.....	31.2	34	30	43.8	188.8	144.1-159.4	37.1-37.2	69
70	B	.....	.916(水@18°)	23	32	29	36	191	108	.....	70
71	C	.....	.....	41	.....	44	.....	.....	.....	38.8	71
72	K	.....	.....	59.4	.....	60	61	.....	.....	.....	72
73	A	.....	.....	11	.....	22.2	.....	.....	166	.....	73
74	M	.837-.840	.....	34	42	35	47	.....	64.2	41.5-42	74
75	I	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	75
76	K	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	82	14.3-15.1	76
77	A	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	77
78	A	.861	.923	13.3	17.5	17	24	196-198.8	178.5-209.8	.....	78
79	K	.....	.....	.....	.....	54	55	191-192	49.7-50.7	51.6-53.2	79
80	A	.....	.....	20	22	23	26	.....	120.7	.....	80
81	K	.....	.....	44	49.5	51	55	197	46.9-48.7	44-48	81
82	B	.853	.....	14	16	18	21.6	198.4	113-125	19	82
83	K	.....	.....	54.8	.....	56.6	.....	.....	.....	.....	83
84	A	.....	.898	20.5	.....	23.5	.....	200	143.1	.....	84
85	D	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	85
86	K	.....	.....	38	.....	39.5	.....	.....	56.7	38.3-38.5	86
87	B	.....	.....	15.5	.....	15	17	179-187	109.6-126	.....	87
88	B	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	88
89	B	.....	.....	.....	.....	15	16	185.8	94.7-106.7	.....	89
90	M	.....	.....	39	41	46	54	210	34.8	43-46	90
91	K	.....	.....	46	.....	47.5	48.5	.....	.....	.....	91
92	I	.871-.875	.....	26.1	.....	28.5	30	200.6-206.3	62-77	16-26.5	92
93	A	.889(水@100°)	.....	.....	.....	.....	.....	.....	147.5	.....	93
94	K	.....	.....	40	45	42.5	49	.....	21.6	35.5-36	94
95	K	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	95

A.乾性植物油 C.非乾性植物油 H.肝油 I.動物油 M.動物脂肪 O.固體植物蠟 S.磺蠟 X.脂肪酸  
 B.半乾性植物油 D.魚油 H.兩棲類動物油 K.植物脂肪 N.液體蠟 P.固體動物蠟 W.磺酸化油

表 一 二 — 油脂之主要常數 — 原油 (續)

油 號	油 類	比 重		凝 固 點 °C	熔 點 °C	鹼 化 值	碘 值	乙 醯 基 值	非 鹼 化 物 質 %	折 射 率 15.5°C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C								
96	X	.....	.898	4	14	198.9	90.07	.....	.....	.....	96
97	M	.858-.863	.924-.930	18 38	34 40	193.7-203	35- 60.9	.....	.....	.....	97
98	C	.....	.914-.920	- 6 +10	.....	185-203	77.3- 93.5	10.64	0.5-1.4	1.4698-1.4715	98
99	G	.....	.918-.919	.....	.....	181.2-183.8	87.0- 87.8	22.5	.....	1.4673-1.4688@25°	99
100	I	.....	.926	2	8	211	71.1	.....	.....	.....	100
101	C	.864	.920@25°	4 20.6	22 24.5	167.6-186	94.3- 99.3	.....	2.5-2.7	1.4654@40°	101
102	K	.851	.921-.925	31 39	27 42.5	196.3-205.1	53- 57.4	18	.....	1.4510@60°	102
103	K	.873	.952	23 24	23 30	242-250	10.3- 17.5	1.9-8.4	.....	1.4431@60°	103
104	S	.748-.757	.867-.911	44 58.5	38 82	.....	4	.....	.....	.....	104
105	A	.....	.920	低於-20	.....	189.1-192.5	92.5-110.1	6.4	.....	.....	105
106	C	.....	.931@20°	.....	.....	189.6	206.1	.....	.....	.....	106
107	B	.....	.924	- 11	- 6	188	116.8	.....	.....	.....	107
108	C	.....	.919	- 8 - 10	.....	191-191.6	86.8- 87.8	.....	.....	.....	108
109	C	.....	.916-.920	- 5 - 10	.....	189.1-191.6	91.2-100.4	.....	.....	.....	109
110	A	.....	.924-.927	- 18	.....	190-197.7	134-142	13.1	.....	1.4773	110
111	H	.871	.926	- 16	.....	195-257	88-119	.....	.....	.....	111
112	H	.....	.926	.....	.....	254-272	21.5- 49.6	.....	.....	.....	112
113	B	.....	.920-.925	- 16	.....	143.9	16.8	.....	16.4	.....	113
114	M	.....	.922	- 11 - 13	.....	188.4-190.2	120-130	.....	.....	.....	114
115	C	.861	.934-.939	11 30	35 46	181.7-187.7	113-120.2	.....	.....	1.4729	115
116	B	.....	.916-.917	- 10 - 17.5	.....	199.3-202.6	67.6- 99.8	.....	.....	.....	116
117	B	.863	.913-.918	+ 10 - 10	.....	173.8-179.4	92.8-112.4	.....	.....	.....	117
118	B	.....	.915-.922	- 8	.....	167-179.1	94.1-104.8	14.7-23.1	0.5-1.0	1.4720-1.4757	118
119	X	.848	.899-.908	.....	.....	172.9-179.3	101.4-121.7	.....	1.4-1.7	.....	119
120	C	.890(水@100)	.923	2.1	.....	80-110	.....	.....	1.0-10.3	1.4638	120
121	.....	.....	.960-1.012	.....	.....	193.2-193.5	97.6-106.5	.....	.....	.....	121
122	A	.....	.925-.928	低於-18	.....	.....	.....	.....	.....	.....	122
123	K	.....	.808@40°	22.3 29	29.5 35.5	186.6-194.4	130-150	12.8-16.1	.....	1.477@16°	123
124	D	.....	.926	.....	.....	199.5	49.5	14.03	.....	.....	124
125	C	.....	.921	- 15	.....	182.8	161.4	.....	.....	.....	125
126	D	.....	.933	.....	20 22	192	100.8	.....	.....	.....	126
		.....	.....	.....	.....	185.5	161-192	.....	0.5-10.1	.....	126

表一二——油脂之主要常數——不溶性脂肪酸（續）

油號	油類	比重		凝固點 °C		熔點 °C		鹼化值	碘值	脂酸凝固點試驗 °C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C								
96	X	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	96
97	M	.....	.....	39.8	.....	42	.....	208-211	.....	40	97
98	C	843	.....	21	24.6	19	29.3	193	86.1-90.2	.....	98
99	C	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	99
100	I	.....	.....	.....	.....	35.5	.....	.....	.....	.....	100
101	C	.....	.....	52.1	.....	52.4	53.9	185.7	.....	.....	101
102	K	837	.....	35.8	46.7	47.8	50	204-207.3	53.3	35.8-45.5	102
103	K	.....	.....	.....	.....	20.7	28.5	251-265	12.1	20-25.5	103
104	S	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	104
105	C	.....	.....	.....	.....	3	18.9	205-210	94.1-101.9	13-13.5	105
106	A	.....	.....	.....	.....	-5	.....	197.7	210.6	.....	106
107	B	.....	903	.....	.....	20.2	.....	192.7	134-135	20.2	107
108	G	.....	.....	13	14	17	20	.....	88.9-96.2	.....	108
109	C	.....	.....	12	15	12	22	200.5	95.7-104.2	.....	109
110	A	.889(水@100°)	.....	16.5	.....	20.2	20.5	199	139	.....	110
111	H	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	111
112	H	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	112
113	B	.....	.....	24.5	.....	26.5	29.8	.....	.....	.....	113
114	C	.....	.....	26	27	33	43	.....	124.6	.....	114
115	M	.....	.925-.926	35	41	39	50	209.5-218	64.4-101.1	.....	115
116	B	.....	.....	13	15	.....	20	189.5	97.1-115.3	.....	116
117	B	.844	.....	16	18	16	20	185	96-105.6	11.7-13.6	117
118	B	.880	.....	.....	.....	.....	.....	.....	124-126.1	.....	118
119	X	.876	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	119
120	C	.....	.....	28	29	31	36	97.4-109	.....	.....	120
121	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	121
122	A	.....	.914	.....	.....	16	16.5	199	132.5-159	16	122
123	K	.....	.....	46	47	43.3	50	.....	51.5	46-47	123
124	D	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	124
125	C	.....	.....	29	31	34	37	195.1	102.8	.....	125
126	D	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	126

A. 乾性植物油    C. 非乾性植物油    E. 肝油    I. 動物油    M. 動物脂肪    O. 固體植物蠟    S. 磺蠟    X. 脂肪酸  
 B. 半乾性植物油    D. 魚油    H. 兩棲類動物油    K. 植物脂肪    N. 液體蠟    P. 固體動物蠟    W. 磺酸化油

表 一 二 —— 油 脂 之 主 要 常 數 —— 原 油 ( 續 )

油 號	油 類	比 重		凝 固 點 °C	熔 點 °C	鹼 化 值	碘 值	乙 醇 基 值	非 鹼 化 物 質 %	折 射 率 15.5°C	
		100°C (水, 15.5°C)	15.5°C								
127	D	.....	.916-.935	.....	.....	189.8-196.2	121.5-187	13.0	0.6-1.44	1.4802@20°	127
128	H	.873	.924-.929	- 2 - 3	.....	178-196	127-193.3	16.5	0.4-1.4	1.4762@20°	128
129	C	.....	.962@18°	.....	.....	193.8	78.4- 81.8	34.46	12.8	.....	129
130	B	.868	.920-.926	- 4 - 6	.....	187.6-194.6	103-115	11.5	0.9-1.3	1.4748-1.4762	130
131	.	.....	.910-.918	.....	.....	146-163	90-136	11.9	10-22	.....	131
132	K	.859	.917	17 18	23 28	171.8-192.3	54- 67.2	.....	3.6-9.7	.....	132
133	I	.....	.917-.918	0 1.5	.....	194.8	74- 74.4	.....	.....	.....	133
134	M	.....	.917	.....	.....	206	.....	.....	.....	.....	134
135	B	.....	.924-.927	8 15	.....	190.6-192.9	121.3-124	.....	0.22	1.4777	135
136	N	.830	.844-.881	.....	.....	122-150.3	81.3- 90.1	4.5-6.4	37-44	1.4646-1.4655@20°	136
137	P	.808-.816	.905-.960	41 48	41 49	120.6-134.6	3.8	2.6	51-54	.....	137
138	C	.....	.926	.....	.....	187.9	76.6	.....	1.7	1.4654@40°	138
139	D	.....	.924	.....	.....	186.3	125.3	.....	1.78	.....	139
140	A	.....	.924-.926	- 16 - 18.5	.....	188-194	120-135	.....	0.3-0.7	.....	140
141	I	.794	.916	0 6	.....	196.5	55.8- 56.7	.....	.....	.....	141
142	A	.874	.940	.....	.....	203.8-210.4	145.6-160.7	.....	.....	1.4285@23½°	142
143	C	.....	.917-.927	- 5 - 12	.....	188.3-195.5	88- 90.5	.....	.....	.....	143
144	A	.....	.923	- 25	.....	190	118.5	.....	.....	.....	144
145	C	.....	.916-.917	.....	- 15	180.9-192.6	80.1- 81.3	.....	.....	1.468-1.469@20°	145
146	W	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	146
147	H	.....	.919@25°	10 19	23 27	209-211	111-112	.....	0.15±	1.4677@30°	147
148	K	.....	.....	32.5	39 43	219-220	9.5	.....	.....	.....	148
149	C	.854	.912	- 12	.....	191-192	81.5-82	.....	.....	.....	149
150	K	.860	.915-.918	24.2	37.7 35 53	179-231	19-38	.....	.....	.....	150
151	A	.....	.925-.926	- 27.5	.....	188.7-196.6	143-152	7.6	.....	1.4804	151
152	R	.872	.917-.927	- 2	.....	187.9-199.2	110.1-146.6	.....	0.6-3.7	1.4762@20°	152
153	B	.....	.925-.937	15	.....	182.8-190.3	115-115.6	.....	.....	1.48325@20°	153
154	P	.901	.943-.947	30 30.2	31 42.5	98.3-102.4	17.1- 28.9	23.3	43-52	1.4781-1.4822@20°	154

表一二——油脂之主要常數——不溶性脂肪酸（續）

油 號	油 類	比 重		凝 固 點		熔 點		鹼 化 值	碘 值	脂 酸 凝 固 點 試 驗	
		100°C (水, 15.5°C)	65.5°C,	°C	°C	°C	°C				
127	D			35.4	36.2					23.2	127
128	H		.915-.917			14	33	190.4-198	186.5-201.8	15.5-17	128
129	C										129
130	B			18.5	28.5	21	32	199.3-201.6	108.9-112	21.2-23.8	130
131											131
132	K			38	52	39.5	56.5		56-57	48.6-53.8	132
133	I									20-21.1	134
134	M										134
135	B			24	25	27	29		115-122		135
139	N		.899		16.1	13.3	21.4		83.2-88.1	11.1-11.9	136
137											137
138	P					46.5			58	43	138
139	D										139
140	A			17	18	17	24	201.5	124-134		140
141	I								54.6-57	34.5-37.5	141
142	A						14.5	206.3-214.2	161.9-191.1	12.2	142
143	C					10	11	195	90.8		143
144	A										144
145	C	.840				22		197	83.7		145
146	W		.945					189	82		146
147	H			28.2			30.2		119		137
148	K					42.5	46				148
149	C			10			19		86-87		149
150	K					47	57	182-208	29.2-54.8	40-56.4	150
151	A			16		15	20		150		151
152	H	.892(水, 100°)				14	27		130-132	22.9-23.9	151
153	B			29.7			39.5		123.3		153
154	P			40			41.8		17		154

A.乾性植物油 C.非乾性植物油 E.肝油 I.植物油 M.動物脂肪 O.固體植物蠟 S.磺蠟 X.脂肪酸  
 B.半乾性植物油 D.魚油 H.兩棲類動物油 K.植物脂肪 N.液體蠟 P.固體動物蠟 W.磺酸化油

注意——(1) 折射計之準確度。應以一溴萘(monobromonaphthalene) 及附於儀器中之石英片校準之，又可用蒸餾水校準之，蒸餾水之折射率在 $20^{\circ}\text{C}$ 為 1.3330 以校準所得之結果將測得之試料折射率度數改正之。

(2) 折射率與溫度之變化相反。溫度降低則折射率增加，溫度增加則折射率降低，溫度之校正法如下：

$$\begin{array}{ll} \text{設} & R_1 = \text{在 } t_1 \text{ 時之度數,} \\ \text{及} & R_2 = \text{在 } t_2 \text{ 時之度數,} \\ \text{則} & R_1 = R_2 + 0.00038(t_2 - t_1). \end{array}$$

式中小數乃代表攝氏溫度計每度之折射率之變化。

用蔡司 (Zeiss) 奶油折射計——取過濾後之脂肪 2 或 3 滴置於三稜鏡下部之表面上。將三稜鏡閉合，調節反射鏡迄能得顯銳之度數而止。如以溫度不變之水經繞儀器若干時間後其度數仍不顯明，則三稜鏡表面上之脂肪，尚未放置勻靜也。此儀器應先以所供給之標準液體校準。當錄取度數時，其溫度須不變。將所得之折射計度數變為折射率如下表：

表一三——蔡司奶油折射計度數及折射率表

度 數	折 射 率	度 數	折 射 率	度 數	折 射 率	度 數	折 射 率
40.0°	1.4524	50.0°	1.4593	60.0°	1.4659	70.0°	1.4723
40.5	1.4527	50.5	1.4596	60.5	1.4662	70.5	1.4726
41.0	1.4531	51.0	1.4600	61.0	1.4665	71.0	1.4729
41.5	1.4534	51.5	1.4603	61.5	1.4668	71.5	1.4732
42.0	1.4538	52.0	1.4607	62.0	1.4672	72.0	1.4735
42.5	1.4541	52.5	1.4610	62.5	1.4675	72.5	1.4738
43.0	1.4545	53.0	1.4613	63.0	1.4678	73.0	1.4741
43.5	1.4548	53.5	1.4616	63.5	1.4681	73.5	1.4744
44.0	1.4552	54.0	1.4619	64.0	1.4685	74.0	1.4747
44.5	1.4555	54.5	1.4623	64.5	1.4688	74.5	1.4750
45.0	1.4558	55.0	1.4626	65.0	1.4691	75.0	1.4753
45.5	1.4562	55.5	1.4629	65.5	1.4694	75.5	1.4756
46.0	1.4565	56.0	1.4633	66.0	1.4697	76.0	1.4759
46.5	1.4569	56.5	1.4636	66.5	1.4700	76.5	1.4762
47.0	1.4572	57.0	1.4639	67.0	1.4704	77.0	1.4765
47.5	1.4576	57.5	1.4642	67.5	1.4707	77.5	1.4768
48.0	1.4579	58.0	1.4646	68.0	1.4710	78.0	1.4771
48.5	1.4583	58.5	1.4649	68.5	1.4713	78.5	1.4774
49.0	1.4586	59.0	1.4652	69.0	1.4717	79.0	1.4777
49.5	1.4590	59.5	1.4656	69.5	1.4720	79.5	1.4780

**鹼化值**——取試料約 5 克(準確權稱),加 0.5N KOH 酒精溶液 50c.c. 於 250—300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中, 在回流冷凝器下沸騰 1 小時。另取此 0.5N KOH 酒精溶液 50c.c. (以同一移液管吸取之)



在相同之情形下作一空白試驗。冷卻後，以苯酚指示劑及0.5N HCl 滴定之。測定時試料之份數應常為二份。由空白試驗之滴定量中減去試料鹼化後過多之鹼液所需之滴定量，以 28.05 乘其差，再以試料之重量除之即得鹼化值，即油 1 克所需 KOH 之毫克數。

**KOH 酒精溶液**——取純 KOH 30 克溶於 1 呎之容量 95 % 酒精中，酒精中曾浸有 NaOH 經若干時間後而重行蒸餾者，或與棒狀 NaOH 在回流冷凝器下沸騰片刻而後蒸餾者。充分混和後，放置之使碳酸鹽下降。傾出清澄之液體應用。

**非鹼化物值**——見後。

**碘值**——依尉遲法測定之。取油 0.1—0.5 克(視其碘值之高低而定)置入有玻塞之廣口瓶中。(如為亞麻子油等之乾性油，用 0.15 及 0.20 克量。參閱以下注意。)加  $\text{CHCl}_3$  或  $\text{CCl}_4$  15 c.c.，然後由移液管加入尉遲溶液\* 25 c.c.，以 15 % KI 溶液潤濕玻塞，但勿用多量致流入瓶中。放置 1 小時；加 15 % KI 溶液 20c.c. 及新煮沸而冷卻之水 100c.c.，立刻以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定之，其初可急速加入，迄溶液之顏色變淡，然後加澱粉溶液，乃緩緩滴定至不見藍色而止。當滴定時，不時將瓶貫塞而竭力搖動，使過量之碘完全由  $\text{CHCl}_3$  或  $\text{CCl}_4$  移去。每次測定，須作 2 空白試驗，其手續除不加油外，完全與上述相同。注意測定以前與測定以後其溫度須不變。

將油所需之硫代硫酸鹽溶液之 c.c. 數，由空白試驗所需之 c.c.

\* 過量之碘應為加入量之 50-60%，即為吸收量之 100-150%，不然，另取較少或較多之試料而重行測定。

數減去，乘以 1.269，再除以試料之重量。碘值即為油 1 克所吸收碘之厘克數，即所吸收之碘之百分數也。

**尉遲溶液**——取重昇華之碘 13.0 克溶於純冰醋酸 1 呎中，取其一部分，用 0.1N 硫代硫酸鹽滴定之。另取 25c.c. 放置之。於其餘之溶液中，通入經洗滌而乾燥之氯氣迄原來硫代硫酸鹽之滴定量\*適增一倍為止。（通入之氯氣務須經過濃  $H_2SO_4$  使乾燥，因水分能損壞溶液也。），然後加入原來之一小部分溶液以中和過量之氯。保貯於琥珀色有玻塞之瓶中，並於標貼上註明配製之日期。尉遲溶液經久置後即腐敗，故放置過一月者，不再用之。

注意——**桐油之測定**——桐油與普通碘之試劑無一定之作用，然依下法謹慎行事，由尉遲溶液測得之結果甚為可恃：稱取在 0.1 及 0.2 克間之重量，用過量之 52—58% 尉遲溶液，任在 20—25°C 吸收 1 小時。

**酸值(游離脂肪酸)**——稱取試料 20 克(見注意 1)置入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加入曾以 0.1N NaOH 及苯酚指示劑中和之 95% 酒精 50c.c. 置蒸汽鍋上熱至沸騰，將燒瓶竭力搖動而以 0.1N KOH(或 NaOH) 滴定，充分搖動，迄呈紅色為止。**酸值**即為油 1 克所需 KOH 毫克之數也。

**計算法**——0.1N KOH 1 c.c. = KOH 5.61 克

如需脂酸之百分數，則用下列因數：0.1N KOH 1 c.c. = 油酸 0.02823 克。

注意油酸之百分數  $\times 1.99 =$  酸值

\* 氯化溶液在未滴完時，須加 15% KI 溶液 20c.c. 及水 100c.c.

注意——如為暗色含高酸量之脂肪，則試料之取量宜較少或以0.5N苛性鹼液滴定之、如所需之滴定量超過15c.c.則再減縮試料之重量或以0.1NKOH(或NaOH)酒精溶液滴定之。

(2)欲得準確之結果，則所用之酒精應新由NaOH蒸餾而得者，加茶酚指示劑時應呈顯著之中性反應。常例之試驗，可用甲醇或三十號之特別變性酒精，其濃度約為95%

(3)美國標準局有規定將油溶於乙醇及純茶同容量之混合物50c.c.中，此混合物中先加有茶酚指示劑使其中和者，於是可勿加熱而立刻滴定之，即可得較明顯之終點。[見J. Ind. Eng. Chem. 14,57,(1922)]。

**熔點**——此以封閉毛細管法測定之。將已熔之試料引入內徑1毫米之薄壁毛細管中。取脂肪柱1—2厘米，其長度與溫度計玻璃之長相等。將毛細管一端封閉，置冰中冷卻12—15小時，以橡皮圈將毛細管繫於準確溫度計\*之玻璃上，浸入一大試管之水中，試管外為一玻璃杯之水。徐徐加熱，溫度每分鐘約增高1°。所用器械如圖一七所示。通入空氣之氣流以激動試管及玻璃中之水。至脂肪完全呈透明狀時，錄取其溫度，此即其熔點也。脂肪為不透明液體，在其中部未變透明以前，其頂部、底部及兩邊先呈透明狀，至全部成透明之液體，其溫度之差不過1°之小數而已。

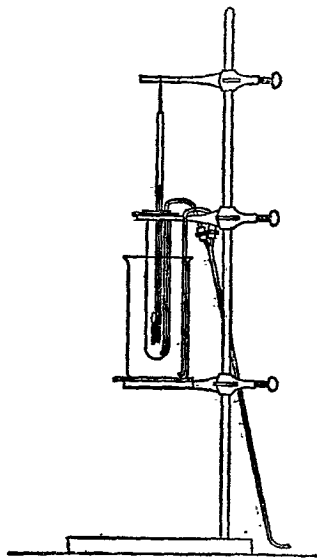
注意——(1)上述方法對於乳化脂肪如奶油或人造奶油不能適用。蓋此等物質不特其中有水存在，且其在脂肪或油中之分播之情形與其溶點有密切之關係。試料不同，其溶點殊異。

\* 美國農業化學家協會正式方法中規定用刻至0.2°C之溫度計。所得結果，應報告至最近0.5°C

(2)如在美國法律上發生爭論時，則用美國農業化學家協會出版之“Methods of Analysis”，284 (1925)中所述之耐力(Wiley)方法。

**脂酸凝固試驗**——應用下述任一方法。B法較迅捷，時間之節省實較化學品消費為合算。

(A) NaOH 酒精溶液或水溶液方法——(1) 標準溫度計——所用溫度計必須有零點之刻度，在 $10$ 及 $60^{\circ}\text{C}$ 之間有 $0.1^{\circ}$ 之分刻度，頂端處及 $0^{\circ}$ 與 $10^{\circ}$ 之間則有水銀之凹穴。在 $0^{\circ}$ 及 $10^{\circ}$ 之間，毛細管中之凹穴至少



圖一七一 測熔點儀器

必須在 $10^{\circ}$ 刻痕以下1厘米。而 $10^{\circ}$ 刻痕必須在玻璃球以上3—4厘米。溫度計共長約38厘米。玻璃球應長約3厘米，直徑6毫米。其莖之直徑宜為6毫米，為最佳之溫度計玻璃管所製成，充分煨煉。莖上所刻之度數痕線宜清晰而明顯。此溫度計須曾由美國標準局校準者。

(2) 測定方法——取試料75克置金屬皿中，以30% NaOH 溶液(36°波美) 60 c.c. 及容量95%酒精\* 75 c.c. 或水120 c.c. 鹼化

\* 可用甲醇或三十號特製之變性酒精。

之。置弱火上或鐵板或石棉板上蒸發至乾涸，不絕攪拌。將已乾之肥皂溶於1呎沸水中，如曾用酒精者，則僅沸騰40分鐘可以除去酒精。補充由此沸騰所損失之水量。繼加稀  $H_2SO_4$  (1:3) 100c.c. 使脂酸游離，沸騰之迄得清澈透明之液體層為度。用沸水洗滌迄無  $H_2SO_4$  而止，收集於小玻璃杯中，置蒸汽鍋上加熱使水沉下而得清澈之液體脂酸；然後傾入於一乾燥玻璃杯中，乘熱過濾，在  $100^{\circ}C$  烘乾20分鐘。亦可將脂酸攪拌而迅速熱至  $130^{\circ}C$  以乾燥之。

依下述方法，試驗脂酸是否能完全鹼化：取脂酸3c.c. 置試管中，加95%酒精15c.c.，熱至沸騰，加等容量之稀  $NH_4OH$  (1:2) 則所得之液體宜清澈。

脂酸乾燥後，冷卻至在所意料之凝固溫度以上  $15-20^{\circ}C$ ，移入  $25 \times 100$  毫米 (1×4吋) 而用厚約1毫米之玻璃製成之凝固試管中，將試管置入於16英兩 ( $70 \times 150$  毫米) 之廣口瓶中，瓶口貫一有孔之木塞使插入之試管不致搖動。將標準溫度計懸於其上，使可用為攪拌器，乃緩緩攪拌(每分鐘約100轉)試管中之內容，迄水銀能靜止30秒鐘為止。然後將溫度計靜止，使其玻璃球在脂酸之中央，注意水銀柱升高之度數。其最高點即報告為脂酸之凝固溫度。如此溫度在  $30^{\circ}C$  以上者則舉行此項試驗時之溫度必須約為  $20^{\circ}C$ 。對於其他之脂肪，亦必在其凝固溫度以下  $10^{\circ}C$  之溫度行之。

(B) 甘油——KOH 方法——取甘油——KOH 溶液 (KOH 25克溶於高純度甘油\* 100c.c.) 置於 800c.c. 玻璃杯中加熱至  $150^{\circ}C$ ；

\* 炸藥甘油或美國藥典所規定者。

待其成勻和之溶液而表示已完全鹼化時，則將此肥皂溶液注入內盛沸水約 500c.c. 之 800 c.c. 瓷碗中，小心再加入稀  $H_2SO_4$  (1:3) 50c.c. 而加熱，不時攪拌迄所析出之脂肪酸層十分清澈而止。即將脂肪酸移入分液漏斗中，用沸水洗滌三或四次以去無機酸，將脂肪酸引入一小玻杯中，置蒸汽鍋上熱之使水層沉下而酸層呈清澈之狀。過濾而入一乾燥玻杯中，速即置於薄石棉板上加熱至  $150^{\circ}C$ ，愈速愈佳，續以溫度計攪拌之：乃貫入試驗管中，至離頂端在 2.5 厘米以內為度，依上述方法測定其凝固溫度。

#### 渾濁試驗——見後。

水分及揮發性物質——測定油脂中水分及揮發性物質最精確之方法，即置於真空烘爐中使之乾燥是也。所用之烘爐宜小，如此則其中各部分之溫度方能一律調勻。精確稱取試料 4.8—5.2 克，置於淺玻璃皿中，以有蓋者為佳，皿之直徑約 6—7 厘米，深約 4 厘米。置真空中烘乾，其溫度為超過水之沸點至低  $15^{\circ}C$  至高  $20^{\circ}C$ ，烘至重量不變而止，壓力不得過 100 毫米（見注意3）。烘乾之時間，每小時為一次，迄連續乾燥兩次其損失重量至多為 0.05%，此時即可視為重量不變矣。所損失之重量即水分及揮發性物質之重量也。

注意——取試料 5 克置於構造優美換氣良好之空氣烘爐中，將溫度計之玻璃球接近於試料，以  $105^{\circ}$ — $110^{\circ}C$  之溫度烘乾至重量不變，所得結果堪與由真空法所得者相抗。大部分之油脂，均可依此法行之。惟乾性或半乾性油（如亞麻子油，豆油，椰子油，玉蜀黍油等）及屬椰子油類諸油，則結果相差甚遠，不能應用。

(2) 如為椰子油類而含游離酸在 1% 以上之油脂，則雖真空法亦不能應用，因酸之

易揮發也。下述方法，對於此種油類之測定可得準確之結果，如謹慎依手續行之，則此法又可為各種脂肪油常例分析之控制：

稱取材料 25 克入玻璃杯中或瓷碗中，置於厚石棉板上在燈上或電熱板上加熱，隨時注意之務使試料之溫度不得超過  $130^{\circ}\text{C}$ 。當加熱時，將玻璃杯緩緩在板上轉動以免濺液。加熱之時間，為至無蒸氣泡或浮沫發生而止，切勿過熱而使試料發烟或變暗色。置乾燥器中冷卻而權稱之。（行此方法時，個人之技術方面頗有關係，熟手者甚覺容易進行）

(3)真空法中各種不同壓力下所用之溫度列表如下：

壓力 水銀柱毫米數	水之沸點 $^{\circ}\text{C}$	烘爐之正式溫度 $^{\circ}\text{C}$
100	52	67—72
90	50	65—70
80	47	62—67
70	45	60—65
60	42	57—62
50	38	53—58
40	34	49—54

**不溶解性物質**——將水分及揮發性物質測定後之殘渣溶於煤油 50c.c. 中，在蒸汽鍋上加熱促其溶解。以乾燥及權稱後而有石棉層之古區坩堝濾過，用熱煤油洗滌此不溶性物質 5 次，每次 10 c.c. 最後以石油醚除去留餘之煤油。乃將坩堝及其內容烘乾至重量不變，所得者即為不溶性雜質。

注意——已知重量之濾紙可代古區坩堝用，然須謹慎洗滌使微量之脂肪去盡，尤於濾紙之邊緣處為要。

**可溶性礦物質**——將不溶性雜質過濾後之煤油濾液置入鉛皿

中。以濾紙摺成圓錐狀置於其中，錐尖向上，點燃錐尖任煤油徐徐焚去。將所得殘渣置入烘膛爐中灼之成灰，至重量不變，注意  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{MgCO}_3$  之分解務須完全。所得者即為可溶性礦物質。當其量超過 0.1% 時，則以 10 乘其百分數，加於以前測得游離脂酸之百分量中。

注意——(1)所謂可溶性礦物質者，即包括與脂酸化合成肥皂之礦物質也。大部分為石灰肥皂，其  $\text{CaO}$  與脂酸之比為 1:10。

(2)由骨脂類所得之灰質，其中含有磷酸物，則不能用係數 10，然必須測定鹽基物確實之百分量後再以 10 乘之。

參考——美國農業化學家協會：“Methods of Analysis”，281 (1925)；J. Ind. Eng. Chem. “Standard Methods for Sampling and Analysis for Commercial Fats & Oils”，11,1161,(1919)

### 特別試驗

**膽酚及動物酚特別試驗**〔(Cholesterol and Phytosterol) 在動物及植物脂肪混合物中〕——取熔解之脂肪 200—300 克 (如需測定其非鹼化物質，則須精確權稱之)置於平底之 1 呎燒瓶內，瓶頸內貫一 3 孔木塞，三孔中插入：(1)回流冷凝器一，(2)直角形玻璃管一，其一端離熔化脂肪表面 6 毫米，另一端則與燒瓶稍離而為一短橡皮管及橡皮管夾所封閉者；(3)一彎曲之玻璃管，其一端直達燒瓶之底，另一端為 700c.c. 圓底燒瓶之出口，瓶內盛 95% 酒精 500c.c.。

將盛熔化脂肪及酒精之燒瓶置於蒸汽鍋上加熱，使酒精蒸氣



通入於熔化之脂肪內而在回流冷凝器中凝結，最後即在熔化之脂肪上積為酒精之液體層。待所有之酒精依此法而完全入盛熔化脂肪之燒瓶內時，則拆去蒸餾酒精之燒瓶而與(2)直角形玻璃管有橡皮管之一端相接，用虹吸法將酒精吸回於原來之酒精蒸餾瓶中。再如前法連接而蒸餾酒精。待酒精完全蒸出而入脂肪瓶內時，則再用虹吸法將酒精吸回於原來之酒精蒸餾瓶中而如前法行第三次之抽提手續。

拋棄脂肪而保存酒精溶液。此酒精溶液內即含本來存在於脂肪中所有之膽酚及動物酚。蒸濃至約 250c.c.，加 KOH(1:1)20c.c. 於其沸騰液中，沸騰10分鐘使脂肪完全鹼化，冷卻至室內溫度而注入於較大之分液漏斗中，漏斗中盛溫醚 500c.c.。搖動之使充分混和，加水 500c.c.。將漏斗輕緩轉動以免成久長之乳膠質液體，但須充分將水與酒精—醚—肥皂溶液混和。如此即刻分為清澈顯明之兩液體層。引去肥皂溶液，而以水300c.c.洗滌醚層，不可搖動。再以少量之水重複洗滌醚層使盡去肥皂。將醚層移入一燒瓶中而蒸餾之，迄燒瓶中液體之容量約為20c.c.而止。即將此殘餘物移入50c.c.高玻璃杯中而繼續蒸發，迄醚完全逸去而殘餘物完全乾燥為心\*。

加乙醚 3—5c.c. 於玻璃杯中之殘餘物上，覆以鍍玻璃，在自由轉動之火焰上熱至沸騰，數秒鐘後，玻璃離火，冷卻，加容量 60% 酒精 35c.c.。將玻璃杯中之內容物充分混和，濾去酒精溶液。以 10% 酒精洗滌沉澱。將濾紙上之沉澱溶於容量 80% 酒精中，即以 80% 酒

\* 必要時可用已知重量之玻璃杯而在此時即測定非鹼化物質之重量。

精洗滌其不溶解部分。膽酚及動物酚之醋酸物則溶解，但大部分存在之雜質(包括或有之石臘及石臘油)留於濾紙上。將合併之濾液及洗液冷卻至  $10-12^{\circ}\text{C}$ ，即在此溫度放置 2—3 小時。此時膽酚及動物酚之醋酸物即由溶液中結晶而出。將結晶收集於濾紙上，以 80% 冷酒精洗滌之，然後加極小量溫熱之無水酒精溶解之。將其溶液收集於小玻璃蒸發皿中，加水 2 或 3 滴，此時溶液如不十分澄清，可以加熱。任酒精自行蒸發，偶然攪拌皿中之物質，使邊沿上之結晶與主部之液體混和。當結晶已甚豐富時，以硬濾紙收集之，以 90% 冷酒精洗滌，用吸氣法吸乾。最後在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾 30 分鐘，以第 369 頁圖一七所示之儀器測定其熔點，儀器之外套玻杯中盛硫酸，內管中則盛甘油。

測定第一次收集之結晶物之熔點，即可斷定有無動物酚之存在，但其結論，須由無水酒精中重行結晶後再測定其熔點以證實之。如結晶為純粹之膽酚之醋酸物，則第二次收集之結晶物所測定之熔點應與第一次所測定者相符合。如有動物酚醋酸物存在，則第二次結晶之熔點較高，因動物酚醋酸物較膽酚醋酸物在酒精中不易溶解也。膽酚醋酸物之熔點為  $114^{\circ}\text{C}$ ，動物酚醋酸物為  $125-137^{\circ}\text{C}$ 。

可溶性脂肪酸——此以滴定鹼化值後之溶液測定之。將燒瓶置熱湯鍋上蒸去酒精，加足量之 0.5N HCl，使 HCl 之容量加上原來滴定時所用去之 HCl 容量適足以中和以前加入之 50c.c. KOH

\* 所加 0.5 N HCl 之量 = 空白試驗之滴定量 + 試料之滴定量 + 1 c.c.

酒精溶液而尙多 1 c.c.\*。置蒸汽鍋上加熱，迄所析出之脂肪酸爲一清澈之液體層爲止。乃以熱水貫滿至瓶頸，置冰水中冷卻，迄脂肪酸充分結爲硬塊。將燒瓶中之液體物經一濾器注入於 1 呎燒瓶中。再以熱水盛滿燒瓶內，置蒸汽鍋上加熱使脂肪酸聚集於表面層。浸冰水中使冷卻而再濾入 1 呎燒瓶中。用熱水重複行此處理三次。每次處理後，將 1 呎瓶中之洗液冷卻而收集之。以 0.1N NaOH 及苯酚指示劑滴定合併之洗液。由所用去 0.1 N NaOH 之 c.c. 數減去 5 (與過量 1 c.c. 之 0.5 N HCl 相當)，以 0.00881 乘其差卽爲用丁酸表示之可溶性酸類。計算百分量。

**不溶性脂肪酸〔海納 (Hehner) 值〕**——於前測定法中，任內盛不溶性脂肪酸硬塊之燒瓶及過濾可溶性脂肪酸之濾紙流注，且使之乾燥 12 小時。將硬塊儘量由濾紙取下而置入權稱後之廣口杯形燒瓶中。然後將原來之濾紙及其漏斗插瓶頸中，以溫熱之無水酒精充分洗滌濾紙，移去漏斗，蒸去酒精，在 100°C 烘乾 2 小時。置乾燥器中冷卻而權稱之。再烘乾 2 小時，冷卻而權稱之。如其重量大減，則重熱 2 小時而再權稱之。將最後稱得之重量計爲不溶性脂肪酸之百分量。

**可溶性揮發性脂肪酸〔賴希脫—邁斯爾 (Reichert-Meissl) 值〕**——對於含賴希脫—邁斯爾值甚高之奶油脂肪之物質，則此方法乃特別重要。其測定方法完全爲經驗的，故必須準確依其手續行事也。

**試劑**——(1) NaOH 溶液 (1:1)——取內無碳酸物之 NaOH

100 克，加水 100 c.c.。使溶液不與  $\text{CO}_2$  接觸，任其澄清，取其清澈之液體用之。

(2) 容量 95% 酒精——曾用  $\text{NaOH}$  蒸餾而得者。

(3) 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ——將濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 c.c. 用水稀釋至 1 呎。

(4) 氫氧化鋇(或鈉)溶液——約為 0.1 N 之標準溶液。

(5) 指示劑——溶苯酚指示劑 1 克於 95% 酒精 1 呎中。

(6) 浮石——將小塊之浮石熱至白熱而浸入水中。應用時由水中取出。

鹼化法——稱取濾過之試料 5.75 c.c. (約 5 克) 置入 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中\*；加 95% 酒精 10 c.c. 及  $\text{NaOH}$  溶液 2 c.c. 置蒸汽鍋上在同流冷凝器(可用至少長 3 呎之玻管)下加熱，至得清澈之溶液完全鹼化為止。鹼化後，在蒸汽鍋上蒸去酒精。近終了時，將燒瓶在空氣中前後擺動以免損失。最後以無  $\text{CO}_2$  之空氣流移去極微量之酒精。

蒸餾及滴定——將上得之肥皂溶於新煮沸之水 135 c.c. 中，置湯鍋上溫熱，不時搖動之，迄溶液清澈而止。冷卻至 60—70°C，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 c.c.，寬鬆貫塞，在熱湯鍋上加熱迄數小時後脂肪酸成為澄清而透明之液體層而止。冷卻至室內溫度，加浮石數片，用玻璃管將其與玻璃冷凝器連接，徐徐以火焰加熱至發生氣泡而蒸

\* 必要時須將脂肪溫熱使溶。可用溫熱之莫兒(Mohr)移液管量取此熔融之液體脂肪而入燒瓶中，惟小心將附着於移液管之脂肪拭去，且防其流於燒瓶之壁上。任其冷卻至室內溫度而後權稱之。

餾，調節火焰之大小使約在 30 分鐘左右能收集餾液 110 c.c.。將此餾液混和，用乾濾紙濾過，取出 100 c.c.，以標準氫氧化鋇或氫氧化鈉溶液滴定之，用苯酚指示劑指示之。所得紅色宜能耐 2—3 分鐘之久。

以 1.1 乘所用去 0.1 N 鹼液之 c.c. 數，除以脂肪之重量，再乘以 5 即得賴希脫——邁斯爾值。以所用之各試劑作一空白試驗而校正所得之結果。

**不溶解性揮發性脂肪酸〔坡倫斯基 (Polenske) 值〕**——此項測定，可用美國農業化學家協會出版之“Methods of Analysis”第 291 頁(1925)所載之方法。

**乙醯基值**——取試料 (10—50 克，視其性質而異)與等量之乙醯在乙醯基化燒瓶中沸騰 2 小時：將所得之混合物注入於內盛水 500 c.c. 之大玻杯中，沸騰 30 分鐘。由插至近底之細尖端玻璃管通入  $\text{CO}_2$  緩氣流於液體中，以免沸騰時發生跳動。待混合物分清為二液體層後，用虹吸法吸去其水，而以新鮮之水與油層煮沸，迄對於石蕊色質不再呈酸性反應為度。乃將已受乙醯基化之脂肪與水分離，在 100—105°C 烘乾，在乾燥爐中過濾。

稱取已受乙醯基化之脂肪 2—4 克置入 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加準確過量之 KOH 酒精溶液鹼化之，其法與鹼化值節下所述者相同。鹼化後，蒸去酒精，將肥皂溶解於水，然後加標準  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，其量與加入之 KOH 酒精溶液之量相當；緩緩加熱，濾去在上層積集之游離脂肪酸，以沸水洗滌，迄洗液不呈酸性反應而

止，乃以 0.1 N KOH 及苯酚指示劑將濾液滴定之。以 5.61 乘所用鹼液之 c.c. 數，除以乙酰基化脂肪之重量，即得乙酰基值。

**松香油之定性試驗法**——將粹純之油或以石油醚沖淡至某度之稀溶液置 200 毫米管中而使偏極化。松香油有偏極現象，依斯密特及海恩什 (Schmidt and Haensch) 糖標，其在 200 毫米管中之度數為  $+30^{\circ}$  至  $+40^{\circ}$ ，但其他大部分之油，其度數在  $+1^{\circ}$  及  $-1^{\circ}$  之間。

**棉子油之哈爾芬 (Halphen) 試驗法**——將內含硫約 1% 之  $CS_2$  與等容量之戊醇混和。取混合溶液與試料等容量混合，置於飽和而沸騰之鹽水中加熱 1—2 小時。行此手續時以用乙酰基化燒瓶較為便利。如有棉子油存在，則雖小至 1%，即發生特殊之紅色或棕紅色。

飼以棉子油餅之豚，其豚脂或豚油，即微呈此顏色反應：其脂肪酸亦然。

顏色之深度與棉子油之存在量在某限度內約成比例。如與已知棉子油混合物之顏色比較，則於棉子油存在量之多寡，即能推測。油類不同，則由反應而得顏色之強度亦不同。已熱至  $200-210^{\circ}C$  之油，其顏色之強度大減。曾在  $250^{\circ}C$  加熱 10 分鐘之棉子油，完全無此顏色作用。

注意——(1) 經飽和之棉子油及陳腐而酸化之油，不能以此試驗法證明之。

(2) Kapok 及 Baobab 油亦呈相似顏色反應。

(3) 取此油之純粹試料及內加棉子油少許之試料，在相同之情形下作一空白試驗。

花生油之試驗——累那(Renard)試驗法——稱油 20 克置入厄倫邁爾燒瓶中，加 KOH 酒精溶液鹼化之，用稀醋酸 (1:3) 及苯酚指示劑使適呈中性，洗入 800—1000c.c. 內盛水 100c.c. 及 20% 醋酸鉛溶液 120c.c. 之沸騰混合液之燒瓶內。沸騰 1 分鐘，然後將燒瓶浸入水中以冷卻其中沉澱之肥皂，不時將瓶旋轉之，使肥皂黏於瓶之邊部。當燒瓶已冷卻，將其中之水及過量之醋酸鉛溶液傾去，以冷水洗滌鉛肥皂，後以容量 90% 酒精洗之。加醚 20c.c.，貫以木塞，放置之使肥皂裂碎。與回流冷凝器相接，置湯鍋上加熱，沸騰約 6 分鐘。如為油類，則大部分之肥皂即溶解；如為內含多量硬脂之動物脂油，則一部分之肥皂為不溶性。將肥皂之醚溶液冷卻至 15—17°C，放置之使不溶性之肥皂全分出(約 12 小時)。

用畢希勒漏斗過濾，以醚充分洗滌不溶性之鉛肥皂。後以噴射之醚液將其洗入分液漏斗中，如將終了時，濾紙上黏有肥皂，再輪流換用稀 HCl(1:3) 洗入之。加 HCl(1:3) 足量共約 200c.c.，及醚約 150—200 c.c.，竭力搖動數分鐘。待液層分離後，引去酸液層，以稀 HCl 洗滌醚層一次，然後以水洗滌數次，迄水之洗液於甲基橙不呈酸性反應而止。如尚有未分解之鉛肥皂數小塊存在(第三次以水洗滌後有固體微粒者是也)，則將水液層幾完全引出使微粒破碎，然後加濃 HCl 少許；搖動而繼續以水如前法洗滌。將不溶性脂肪酸溶液中之醚蒸發，加無水酒精少許而置於蒸汽鍋上蒸發使不溶性脂肪酸乾燥，加容量 90% 酒精 100c.c. 溫熱之使其溶解，緩緩冷卻至 15°C，搖動之促其結晶，即在 15°C 放置 30 分鐘，如花生油

存在，則有二十酸(arachidic acid) 結晶由溶液分出。

過濾沉澱，以容量 90% 酒精 10 c.c. 洗滌兩次，後以容量 70% 酒精洗之，謹慎保存二十酸，且洗滌時其溫度須一定，蓋以下尚須涉及其溶解度之校正也。以沸騰之無水酒精溶解濾紙上之二十酸，濾入權稱後之皿中，蒸發至乾涸，乾燥後權其重量。當結晶及洗滌時，每用 90% 酒精 10c.c.，則在 15°C 時，其重量上須加 0.0025 克；在 20°C 時，每 10 c.c. 須加 0.0045。如此所得之二十酸，其熔點為 71°—72°C 二十酸量之二十倍，約為存在之花生油量。二十酸之形態頗特別，可以顯微鏡檢視之。花生油之存在量雖小至 5—10%，可以此法察出之。

能以純粹之花生油依此試驗法作一空白試驗則最佳。

裴立厄(Bellier) 試驗法\*——稱試料 1 克置入長試管中，加 KOH 酒精溶液 5 c.c.。手持試管，在弱火焰上微熱之，至得勻淨之溶液完全鹼化為止。(普通 3—5 分鐘)。加適量之醋酸(見下)以中和 5 c.c. 之 KOH 酒精溶液，充分混和，速即在約 17°C 之水中冷卻，即放置其中至少 30 分鐘，偶然搖動之。然後加內含容量 1% 濃 HCl 之 70% 酒精 50 c.c. 而再置入水中 1 小時。如無花生油存在，則得清澈或蛋白色之液體。如有 10% 以上之花生油存在，則內有團聚狀結晶沉澱發生，雖花生油微至 5%，亦顯有清澈之沉澱，稍置之即分出也。

溶液——(1)KOH 酒精溶液：取純 KOH 8.5 克溶於 70% 酒精中。即以此溶液

\* Allen: "Commercial Organic Analysis," 第 4 版, 2, 99。



沖淡至 1 立升。

(2) 醋酸：此溶液之濃度，爲其溶液 1.5cc 適足中和上述溶液 5cc，沖淡醋酸試劑 (4:10) 之濃度大約準確，但須以 KOH 酒精溶液試之。

**芝麻油之試驗法——波多恩(Baudouin)試驗——**取精細糖粉 0.1 克置試管中，溶於濃 HCl 10c.c.，加試料 10 c.c. 充分搖動 1 分鐘，放置 10 分鐘，水溶液層幾立刻分離，雖僅有極微量之芝麻油存在，其色即變赤。

注意——橄欖油，尤以產於西班牙或非洲者，亦能發生桃紅色或赤色。此可以下述維耶維契阿試驗與芝麻油所發生之顏色區別之。

**維耶維契阿及法布里斯(Villavecchia and Fabris)試驗——**維耶維契阿及法布里斯將波多恩之試驗加以修改，依下述任何一法進行之：

(1) 取呋喃醛 2% 酒精溶液 0.1 c.c. 置試管中，加油 10 c.c. 及濃 HCl 10 c.c.，搖動 15 秒鐘，放置 10 分鐘後，則即如有 1% 芝麻油存在，其水液層即現赤色，如無此油存在，其下層液爲無色，或如爲酸化之純粹橄欖油至多爲暗黃色，如現赤色，乃加水 10c.c. 搖動之，觀其顏色如何，此時如赤色不見，則仍無芝麻油存在。

(2) 取呋喃醛 2% 酒精溶液 0.1c.c. 與油 10c.c. 及濃 HCl 1c.c. 混和，充分激盪，再加  $\text{CHCl}_3$  10 c.c.，則水溶液浮於頂部，如有芝麻油存在，現赤色。

注意——著者察得此法對於某種純粹之橄欖油能現微色，再所檢視之油對於下述之斐立厄試驗爲負。

斐立厄試驗\*——加濃  $H_2SO_4$  100 c.c. 於水 50 c.c. 中，冷卻後，加 40 % 甲醛溶液 10 c.c. 取此試劑與等量之油攪拌混和，如有芝麻油存在，則其乳膠漸呈極深而安定之藍黑色。但於橄欖油，花生油，棉子油及胡桃油，其乳膠液多少呈黃色。

有謂如以比較純粹之橄欖油試驗，可由此法測定芝麻油之百分量。以內含芝麻油 2 % 之橄欖油試驗，則在 5 或 10 分鐘後，所得之乳膠液呈暗灰色，所分離之酸為黑棕色。如芝麻油為 5 %，則其混合物現極深黑之灰色，分出之酸呈帶藍之黑色。

豚脂中牛脂之厄麥累 (Emery) 試驗法——稱取熔化之脂肪 5 克置入 25 c.c. 有玻塞高 150—175 毫米之玻筒中，加溫熱之醚至 25 c.c. 刻度，貫塞使緊，搖動使脂肪溶解。任玻筒在 16—20°C 放置約 18 小時，在此時間以內，固體之甘油化合物即結晶而出。將澄清之溶液謹慎由結晶傾去，以冷醚洗滌三次，每次 5 c.c.，首二次洗滌時，勿將沉積之結晶破碎。及第三次用醚洗滌時，可將結晶振盪而移入一小過濾漏斗中。繼續以小量之冷醚在濾紙上洗滌之，迄用醚 15—20 c.c. 為度，然後於漏斗之莖管處輕微吸氣以移去最後微量之醚。將大塊之結晶裂碎而乾燥之。

充分乾燥後，磨細，置於一毫米之封閉玻管中，用與圖一七相似之裝置測定其熔點。先將玻杯中之水迅速熱至約 55°C，保持此溫度，至測熔點之溫度計達 50—55°C 乃已；然後再加熱，使外層湯鍋之溫度迅即升至 67°C，於是去火。當結晶熔化成清澈而透明之液

\* Ann. Chim. anal., 217(1899),

體時，此時之溫度即為其熔點。可取一暗色之背景置於儀器後約 4 吋之地位以察視其熔化之情形。如所得熔點在  $63.4^{\circ}$  以下，則牛脂之有無不能一定，如為  $63^{\circ}\text{C}$  或以下，則此試料非純粹之豚脂無疑。每次分析試料時，能以純粹之豚脂同時分析以比較之最佳。

**植物油中魚油及油產動物油之試驗**——此法祇於無金屬鹽類存在時適用。

取試料 6 克置試管中，加  $\text{CHCl}_3$  與等量之冰醋酸之混合物 12 c.c. 使溶解，逐滴加入溴素，迄呈黃色表示微過量而止。溶液之溫度宜約為  $20^{\circ}\text{C}$ ，將試管放置 15 分鐘或再稍久後，乃置於沸水中。如祇有植物油存在，則其溶液十分清澈，但魚油即呈乳白色或有沉澱，因含有不溶性之溴化物也。

參考——美國農業化學家協會出版之“Methods of Analysis” (1925)。

## 潤滑油

**概述**——所述方法，為試驗及分析潤滑油如引擎油，機械油，輪機油，機筒油等之用。不能應用於燃料油及其他之燃燒油。汽車曲柄箱中及氣機油中炭渣之測定，見後。

試驗時應取試料兩份進行，如試料之量不足，則當別論。

**比重**——潤滑油之比重，恆以波美 (Baume) 度數表示之。美國石油學會 (A.P.I.) 之比重計及比重表，以模數 141.5 為本，採為各種石油產物之標準。比重及波美度數之關係，可以下式表示之：

$$\text{波美度數} = \frac{141.5}{\text{比重}} - 131.5$$

如能直接用波美，比重計測定比重最佳。如油質過輕，可用威斯特發爾秤。重質油類，則用比重計。慎置於油內至少 0.5 小時，使其本身之重量緩緩儘量沉下。達到最後之平衡點時，切勿再向下推之。盛油之筒應稍寬，使比重計不致與筒壁相接觸，油之容量應足使比重計在靜止時離筒底至少為 0.5 吋。油面之下線與刻度相接之處，即為其比重之度數。如油質並不甚厚，則在讀取比重計或秤之度數以前，將油之溫度升高至 60°F；否則在記錄度數時，測定油之溫度，然後再校正至 60°F (15.5°C)。塔臘部 (Tagliabue) 所著之“Manual for Inspectors of Coal Oil”中有在 20° 及 109°F 間各種比重由波美 20 至 100 度校正至 60°F 時之比重表，可以參考。

應用威斯特發爾秤時，務須將錘子完全浸於油中而不與盛油玻璃筒之壁部相接觸。油之溫度為 60°F。由秤測定之比重，依上列公式計算波美度數。

注意——(1) 先應將威斯特發爾秤校準使錘子在空氣中時其刻度桿適在零度平衡。如所用之砝碼準確，則在 60°F 蒸餾水之度數應為 1.0000。如與此數相差，則以此秤測水時所得之結果除試料之結果可也。

(2) 除石油產物外，對於其他輕於水之液體，則模數以 140 為標準而其計算公式如下：

$$\text{波美度數} = \frac{140}{\text{比重}} - 130$$

注意勿混淆所用之兩種浮秤，後者不能用於石油類。

閃點——閃點(引火點)之測定，在克利夫蘭 (Cleveland) 開

杯式試驗器中之。此儀器爲一純黃銅或鑄鐵之杯，高  $1\frac{1}{8}$  吋，直徑  $2\frac{1}{4}$  吋，其下可用遮風之提里爾燈加熱。以油盛於杯內至離頂部  $\frac{1}{8}$  吋爲度。所用之華氏溫度計須精確，且其刻度預備可浸入 1 吋者。將溫度計浸入油之中央，使油之表面適在 1 吋之刻度處。（溫度計之玻球離杯底約 0.25 吋。）加熱之速度每分鐘約爲  $9^{\circ}$  及  $11^{\circ}$  F。當近引火點時，則約每隔  $2^{\circ}$  時，以直徑  $5/32$  吋長至多 0.5 吋之火焰在離油表面約  $3/8$  吋之處緩緩\*而穩定掠過，勿在油面吹氣。當第一次有藍色火焰閃出，經繞杯中而熄滅，此時之溫度卽爲其引火點。（真正之引火點勿與試驗火焰四週有時發生之藍色光暈誤會。）

☞ 注意——所主要者，卽加熱之速度應平均，試驗火焰不宜直接壓油面上或使暫時靜持於油面上之任何一處，以防局部之過熱。

**發火點**——引火點測定後，繼續加熱，每隔  $2^{\circ}$ ，以試驗火焰誘之。第一次發火而繼續燃燒 5 秒鐘或更久時間之溫度卽爲其發火點。普通高於引火點約  $15-80^{\circ}$ ，視油之性質而異\*\*。

**渾濁試驗**——所謂渾濁試驗，卽其中有固體物質結晶時之溫度也。此僅於某種油類適用。凡油厚 1.5 吋之油層而呈透明現象者，適用之。

將 4 兩油瓶之頸及肩部割去，以油盛入其中至  $1-1\frac{1}{8}$  吋深度，油之溫度至少須在其大約之渾濁點以上  $25^{\circ}$  F。所用之溫度計曰『渾濁試驗溫度計』，專爲試驗油類之用，其玻球長約  $1-\frac{3}{4}$  吋。此溫

\* 火焰經過油面上之時間應爲 1 秒鐘。

\*\* 石礦油之華氏發火點普通較其引火點高 10%。

度計由一有孔之木塞居中插入瓶中，玻璃球之下端離瓶底約 0.5 吋。然後將全部置入高 4—5 吋內徑較油瓶外徑大 0.5 吋之金屬或玻璃外套中。另取氈布或木塞或圓蠟片，厚 0.25 吋，置於外套之底部，油瓶離底 1 吋之處亦套有木塞或氈布之圓圈，務使油瓶不與外套相接觸。然後將全部裝置置入冷劑中（見第 388 頁注意 2）。當與所推測之渾濁溫度相近時，溫度每降  $2^{\circ}\text{F}$  時，將油瓶由外套中取出，迅速檢視之，即還置外套中，謹慎勿移動溫度計致攪動瓶中之油。油瓶由外套中取出檢視之時間不得過 3 秒鐘。

當試料之下半部經冷却而已呈不透明之現象時，記錄溫度計之度數，此即為試料之渾濁溫度。

注意——如油中含有水分，則易得錯謬之結果，故宜於試驗之前先行加熱至  $150^{\circ}\text{C}$ ，然後冷却之。

**傾注試驗**——此試驗即示油在一定之情形下能流動之溫度是也。所用之儀器與渾濁試驗相同。實際上渾濁試驗之溫度較傾注試驗為高。

先將油熱至  $90^{\circ}\text{F}$ （如其傾注點在  $75^{\circ}\text{F}$  以上時。則加熱至傾注點以上  $15^{\circ}\text{F}$ ）。將溫熱之油注入於試管中至 2—2½ 吋高度。調節木塞中插入油內之溫度計，使毛細管中之水銀端首在油面下 ¼ 吋；然後仿前法置入外套中，再將儀器之全部置入冷劑中，其溫度在油之傾注點以下至少  $15^{\circ}$  或至多  $30^{\circ}\text{F}$ 。外套露出於冷劑之部分不得

或以溫度計在油內移動。如海棉狀網形之蠟結晶被援動後，所得結果即過低而不足恃。

在每一  $5^{\circ}\text{F}$  之倍數溫度時，慎將試料瓶由外套中取出，稍傾斜之以觀溫度計四週之油能否流動，立刻還置於外套中。其取出觀察及還置之手續所需之時間至多3秒鐘。及依樣將試料瓶傾斜時溫度計四週之油已不流動時，則將瓶平置適五秒鐘而詳慎觀察之，如此時溫度計四週之油尚有流動之傾向，立刻還置試料瓶入外套中，待再降下  $5^{\circ}\text{F}$  之溫度時，復如是觀察之。有時第一次油之流動不在試料瓶之壁部而在溫度計之四週發生。此亦為此試驗方法正式之對象也。當如上述之情形時，即將試料瓶平置適五秒鐘，溫度計四週之油已不流動時，則停止試驗，記錄此時之溫度為其凝固點。將試料瓶平置適五秒鐘，溫度計四週之油能流動時之最後一次之溫度即為其傾注點。所謂傾注點者，即較凝固點高  $5^{\circ}\text{F}$  之溫度也。

注意——(1) 冷卻之方法，務使傾注之試驗能在 0.5 小時內完畢。

(2) 冷劑中所用之物料為冰與氯化鈣結晶或食鹽，或為固體  $\text{CO}_2$  與丙酮。

對於凝固點在  $35^{\circ}\text{F}$  以上之油類，所用冷劑為雪或碎冰及水；由  $+35^{\circ}$  至  $+15^{\circ}$  者用細碎冰及其容量 5% 之食鹽；由  $+15^{\circ}$  至  $-5^{\circ}$  者，用食鹽一份，冰 3 份。食鹽應極乾燥而其細度能過 20 孔篩者。用冰及氯化鈣結晶之混合物，則可達  $-25^{\circ}\text{F}$  但對於  $-5^{\circ}\text{F}$  以下之溫度，最好用固體  $\text{CO}_2$  及丙酮，其用法如下：

取乾燥之丙酮足量，置入覆蓋之鋼杯或硬玻璃杯中，將此杯置入於冰及食鹽之混合物中。待已冷卻至  $+10^{\circ}\text{F}$  或以下時，逐漸加入小量之固體  $\text{CO}_2$ ，迄得所需之溫度而止。固體  $\text{CO}_2$  乃由液體  $\text{CO}_2$  製得，即將普通之液化  $\text{CO}_2$  鋼筒顛倒使液體流入絲布

或帆布袋中即得。由此法所得之溫度可達 $-80^{\circ}\text{F}$

**冷試驗**——取渾濁試驗法中所用之油筒，稱油 1 兩 (28 c.c.) 置於其中。即直接將此油筒置於凍劑中(見上注意 2) 插入冷試驗溫度計使凍為固體至完全凝固，放置 0.5 小時\*。乃將油筒由凍劑中移出，待其稍軟即充分攪拌之，左手以布持瓶頸使油不致為手之熱氣而增高溫度。繼續攪拌，常將瓶傾斜至水平下  $45^{\circ}$  角；將溫度計由布上移出至見水銀柱之頂端而止，注意油適能由瓶之此端流至彼端之溫度，此即為冷試驗也。

注意——(1) 欲得比較之結果，須嚴密依上述手續行之，恐尚有賴於個人之經驗如何也。

(2) 所用之 4 兩油瓶，宜盡量近其肩部割去，每瓶壁部刻有痕度，以示行冷試驗時所取油量之多少。法以水 28 c.c. 置瓶中，即沿水之上表面處刻痕。注意當刻痕度時，油瓶應置於水平之處。

**粘帶性**——此用舍波普通粘滯計測定之。測定各種油類之粘滯性時，均有一規定之溫度。除另行指定者外，普通規定之溫度如下：

$212^{\circ}\text{F}$ ——研光機，起重機，起重機箱槽，機筒(蒸汽)及活門上所用諸油。

$130^{\circ}\text{F}$ ——黑油(暗色滑潤油)，空氣壓縮機，及軸頸上所用諸

\* 至少須將油冷卻至冷試驗溫度下  $10^{\circ}$  故如第一次測得之冷試驗溫度與該油冷卻 0.5 小時之溫度相近時，應重作試驗，先將油冷卻至冷試驗溫度下  $10^{\circ}$  經 0.5 小時之久。



油。

100°F——汽車，軋碎機，切割機，發電機，引擎，節速器，織機普通機械，機軸，縱軸，變壓器，輪機上所用諸油及鯨腦油鯨油。

手續——粘滯計宜水平。將湯鍋熱至所驗之溫度，油先由細紗布流過而入一錫鍋中，加熱至所需之溫度，而以溫度計攪拌之。用小勺斗取由細紗布流過之油以滌淨儀器中之玻管。

取木塞貫入雙行管出口之下部使不洩空氣，但不可貫入太深使與管身之小出口相接觸。貫入 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{1}{4}$ 吋已足。將錫杯中溫熱之油先由濾器經過注入於儀器之管中，迄油溢流入油杯至於管之本身上部邊口之上。再注意湯鍋須在適當之溫度，以溫度計攪拌管上部之油，迄得準確之校正溫度而止，然後移去溫度計，以移液管由溢出管中引去過多之油，迄直達於內管上邊口以下。如是即能確定油在開始流注時其水頭恆同。以其 60 c.c. 燒瓶直置於出口之下方，與管相近處留有空隙以便移去木塞。左手握停錶，以右手作扭轉勢移去木塞，動作須迅速，同時開始停錶。當試驗時，攪拌外套中之水，必要時須移動燒瓶使油注於燒瓶之頸壁以免發生泡沫。注意油達到 60 c.c. 刻痕之準確時間而停止停錶。由粘滯計流出油 60 c.c. 之時間，即為在所示溫度時之粘滯性，以秒數表示之。

注意——(1)每次試驗以前，須以所試之油漂淨儀器中之玻管，恆以油先濾過之，在木塞未移去時，注意油及湯鍋中之溫度宜準確，且所用之 60 c.c. 燒瓶內應無油存在。

(2)含波普通粘滯計不備為油類在 100° 以下時應用。

可鹼化油——普通除機筒油及複合油外，不需此項測定。行

此測定及作 KOH 酒精溶液之空白試驗時，必須取試料兩份進行之。

對於機筒油及其他重質暗色之油，則稱取試料約 20 克兩份，各置入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。每瓶中加入 25c.c. (見注意 2) 之約 0.5 N KOH 酒精溶液，由移液管中精確加入之。將此瓶用木塞與索克司力提出器連接，取純粹之苯足量注入提出器中使滿而由虹吸溢出，再加 5 c.c.，然後與回流冷凝器相接。苯之應用非屬必需，不過使重質暗色之油在滴定时易於測定其終點而已。如不用苯，則可將燒瓶直接連於回復冷凝器上(見注意 1 及 2)。

用同一移液管吸取 KOH 酒精溶液 25c.c. 兩份置於相似之二燒瓶中作空白試驗。如測定時用苯者，則行空白試驗時亦須加等量之苯。

燒瓶與回流冷凝管連接後，以弱火加熱使徐徐沸騰至少 16 小時，時時振盪之。振盪之手續頗為重要，尤於不用苯時為然，蓋使其充分混和而避免結塊。然後以中性酒精漂洗冷凝管或提出器之下端使其附着之液體洗入燒瓶中。移去燒瓶，乘熱時各以 0.5 N 酸及苯酚指示劑滴定，迄紅色永久不見為止。將滴定後之溶液靜置 1 分鐘，觀其底部之顏色變紅否。由空白試驗所得之平均滴定量中減去每份試料之測定量，其差數即為可鹼化油吸收之 KOH 量。報告其鹼化值(油每克所吸收 KOH 之毫克量)及鹼化油之百分量。

計算法—— 0.5 N 酸 1 c.c. = KOH 28.05 克毫

= 牛油或羊油 0.144 克

注意——(1)普通之苯可依下法煉純之：取棒狀 KOH 一枚加於苯 1 立升中，在回流冷凝器下沸騰 1 小時，冷卻後移入大分液漏斗中，加水足量使分為兩層，引去其下層液體，用水洗滌苯層一次後，移入一蒸餾瓶中，蒸餾至  $82^{\circ}\text{C}$  而棄其殘餘物。

(2)上述方法為內含牛油或羊油至 10% 之重質機筒油應用。輕質油類，其鹼化之時間可以縮短，苯亦可不用，所作空白試驗亦不用苯。對於輕質之切割用油，則 1—2 小時已足。對於內含 10% 以上可鹼化之油類，則測定時試料之取量宜少於 20 克。稍有經驗者，能推測試料取量與多寡及鹼化時間之長短。

(3)有時雖將可鹼化油之量計為其他之油量，習慣上將機筒油中之可鹼化油計算為牛油或羊油（鹼化值 195）。除羊毛油膏外，所有油之鹼化值約均相同。上述之計算法，即可示其存在之重量。如為羊毛油膏（平均鹼化值 102），則宜用下列因數

$$0.5\text{N 酸 } 1\text{c.c.} = \text{羊毛油膏 } 0.275 \text{ 克。}$$

羊毛油膏可由其加熱時所發生之特臭而認識之。當復合時，如用羊毛油膏及其他之脂肪油；則不能由分析以測定二者之比重，故應將滴定量計為羊毛油膏同時又計為牛油。其真確之存在量在此二數之中。

(4)鹼化作用又可在壓力瓶中之。此時即稱取試料入壓力瓶，加 KOH 酒精溶液（非苯），嚴密封罐，置燒瓶於蒸汽鍋或水鍋上加熱，如為機筒油則八小時足矣。另取壓力瓶作一空白試驗。取布一厚層覆於瓶上以防不測，俟瓶冷卻，方可開啓。

(5)如為內含有羊毛油膏之油類，則欲得準確之結果，其鹼化作用恆在壓力瓶中\* 行之，因普通之方法頗難使羊毛油膏完全鹼化也。

**不溶於氣油之殘渣**——除另行規定外，普通試驗機筒油之方法如下：取油 5 c.c. 加於普通之汽油 100 c.c. 而搖動之。放置 1 小

\* 見第 424 頁

時後，應無膏狀或其他外物之沉澱。

其定量之估計法如下：稱取油約 5 克入小玻杯中。用波美 86° 之石油精將其洗入 100 c.c. 量筒內，即以 86° 之石油精加滿至刻度。攪盪數次迄油與石油精充分混和。貫塞，放置經任何規定之時間（普通 1 小時）。以曾在 100°C 乾燥 2 小時後冷卻而在稱瓶中權稱之濾紙過濾，以 86° 石油精漂洗量筒，將洗液注於濾紙上濾過。再以石油精充分洗滌濾紙以盡去油質。先在空氣中乾燥，然後在 100°C 烘之。置乾燥器中冷卻，盛稱瓶中權稱之。（又可於灼熱後權稱之，以定其礦質及其他雜質之重量）。

注意——波美 86° 石油精頗易着火，故不可與任何火焰在同一試驗室內應用。

**無機酸**——稱油 25—50 克置入 500 c.c. 分液漏斗中，加新煮沸之熱蒸餾水 300 c.c. 而搖動之。即以 0.1 N NaOH 及苯酚指示劑將溫熱之水溶液滴定之。取同量之熱蒸餾水作一空白試驗。將所得之滴定量由前量中減去，計其差為  $H_2SO_4$  之量。

**計算法**—— $0.1 \text{ N NaOH } 1 \text{ c.c.} = H_2SO_4 \text{ } 0.0049 \text{ 克}$

**酸之總量**——稱取油約 10 克入燒瓶中，加等容量之水及 95% 酒精之混合液 50 c.c. 所用之酒精，其中曾加極稀之 NaOH 溶液使之中和者。混合液加入後，熱之使沸騰，充分攪盪燒瓶，即於熱時以 0.1 N NaOH 滴定之。對於普通之油，用苯酚為指示劑，如為暗色之油，則用 6B 鹼性藍 (Alkali Blue 6 B) 以測定其終點較為便利。

**游離脂肪酸**——計算酸總量測定中油 1 克所需 0.1 N NaOH

溶液之 c.c. 數及無機酸測定中所需之 c.c. 數。將後者由前者減去，計其差為油酸之量。

計算法—— $6.1\text{ N NaOH } 1\text{ c.c.} = \text{油酸 } 0.0282\text{ 克}$

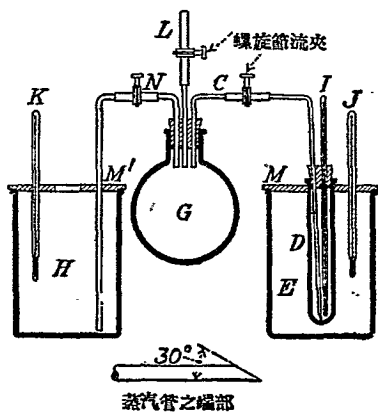
腐蝕試驗——取闊 0.5 吋長 2 吋清淨之純銅片，在提里爾火焰中熱至紅熱而投入酒精中，然後取出速在空氣中乾燥。投入試管中油之試料內。銅片浸沒之部分應為全長之半。將試管貫塞，放置 24 小時後，取出銅片，用中性之汽油洗淨。乃與如前述之另一相似之新銅片比較之。須無顏色之變化。

熱試驗——此專為試驗變壓器油之用。取油 100 c.c. 置 300 c.c. 之玻杯中，以提里爾燈緩緩而平均加熱。其速度每分鐘為  $8-10^{\circ}\text{F}$  迄達  $400^{\circ}\text{F}$  而止。然後使之冷卻，充分攪拌後，注入 100 c.c. 量筒中。在室內溫度放置 12 小時後，在強光處透視之有無沉積物，同時將量筒微微轉動，如有微量之沉積物，則可見其由底部浮起。

乳化試驗——某種油類能與熱水或蒸汽發生乳化作致妨害其良好之滑潤性質而不適為滑潤油者。故其對於乳化作抵抗性之測定亦屬重要。試驗時所用之簡單儀器 \* 如圖一八所示。G 為 1 呎圓底燒瓶，其下用提里爾加熱。D 為  $1 \times 8$  吋之試管，刻有由 20 至 50 之 c.c. 數。H 及 E 為二電池玻瓶，容量 3 呎（或為割去頂部之加倫瓶），浸入試管中之玻管之末端切成 30 度之角度。

試驗手續——先由燒瓶 G 發生蒸汽，慎以水盛 H 中，通入蒸汽使其溫度為  $200-203^{\circ}\text{F}$ 。取水約 3 呎盛 E 中，調節溫度至  $67^{\circ}\text{F}$ 。

\* Proc. Am. Soc. Testing Materials, 20, 1, 418 (1920)



圖一八——油之乳化試驗用儀器

乃以試料油 20 c.c. 置入在室內溫度之刻度試管中，後將試管置入湯鍋 E 之攪試管處 M 中。

先將 C 管中之蒸汽逸散迄無冷凝之現象而止。然後以插有蒸汽管及溫度計 I 之木塞貫入試管中，蒸汽管應與試管底部接觸，溫度計則離管底 1 吋。乃由蒸汽管通入蒸汽，啓閉逸氣夾 L 以調節乳化之溫度使在 190—195°F 之間。C 管之蒸汽節流夾宜大開以免吸回，蒸汽之供給宜充足，使在 L 之出氣有力。如是通蒸汽迄 D 中之容量在 37—43 c.c.\* 之間為度。其時間至少須為 4 分鐘，如不到 4 分鐘而凝結之水已有 20c.c.，此即示有潮濕之蒸汽或通汽不完全也。普通所需之時間為 4.5—6.5 分鐘，視油之性質，地之高度等

\* 通蒸汽手續近終了時，管中之表面容量約為 12c.c.，較其真確之容量為大。

而異。移去木塞及其上之裝置物，將試管 D 及其內容迅速移入分離湯鍋中 (200—203°F)。所最重要者即此湯鍋之溫度必須保持在 203°F 以下。當試管浸入時即以停錶記錄時間，在鍋外觀察油層分離之狀況。每隔 30 秒鐘檢視一次，迄上層有 20c.c. 之油分離為止，如在 20 分鐘後，分出之油不及 20c.c.，則屆時記錄分出油層之容量近至 0.5 c.c.。

結果之解釋——欲解釋上得結果，先須有一假說，即乳膠體分離之速度與油之乳化作用之抵抗成正比例。為欲得一比較之基礎，設某油在試驗之情形下在 1 分鐘內完全由乳膠液分離，其值為 100，此即無乳膠液分離速度每秒鐘 0.33 c.c. 或每分鐘 20 c.c. 相當。經實驗證明後，知此擬定之比較基礎值甚為適宜。其值即指油之『乳化作用抵抗』(Resistance to Emulsification)或『R. E. 值』，

任何油之乳化作用抵抗(R. E.)，可由下式計算之

$$R. E. = \frac{\text{分出油之 c.c. 數} \times 5}{\text{時間分數}}$$

注意——其他之乳化作用試驗則見美國礦藥局 Tech. Paper 323 A(1924)。

顏色(碘法)——石油油類之顏色可以下法測定之：

取碘 10 克及 KI 20 克溶解於水，沖淡至 1 呎。貯於有玻塞之瓶中。對於極度暗色之油，則取其 1 c.c. 量，以無色之苯 10 c.c. 稀釋，再取此稀釋之溶液 1 c.c.，以苯 100 c.c. 沖淡。此項手續可於有玻塞之比色管中之行。在另一相似之比色管中，置標準碘溶液 1c.c. 以水沖淡至其色與油之溶液之顏色相同而止。

## 計算法——

設A = 與標準溶液比色管中水 100c.c. 相當之碘量(毫克數)；

及B = 與油 1 c.c. 相當之苯之 c:c. 數；

則顏色 = A(B+1)。

對於滑潤油及黃色之油類，以苯稀薄至 1:100 已足。無色之油如火油等，則不必用苯沖淡，可直接比較之。

表一四所示者為美國石油協會對於滑潤油之標準及其碘色之相當值。碘色以溶液每 100 c.c. 中碘之毫克數表示之。

表一四 美國石油協會(N.P.A.)石油類之顏色標準

N. P. A. 標準	N.P.A. 色	碘 色
A 機筒油，特別淡濶	∞	50(沖淡者)
D 機筒油，淡濶	∞	100(沖淡者)
F 機筒油，中濶	∞	500(沖淡者)
G 百合花白色	1	2.8
H 乳白色	1½	5.7
I 特別淡色	2	11.8
J 特別淡檸檬色	∞	20.1
K 淡檸檬色	3	32.1
L 特別淡橙色	∞	38.4
M 淡橙色	4	70.7
N 淡色	∞	112.0
O 淡紅色	5	195.1
P 深紅色	6	300.0
Q 紫紅色	∞	460.0



參考——Gill: "Oil Analysis", Lewkowitsch: "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes", 1; 美國材料試驗學會標準; 美國礦業局 Tech. Paper 323A(1924)。

### 汽車油及氣機油內之炭渣

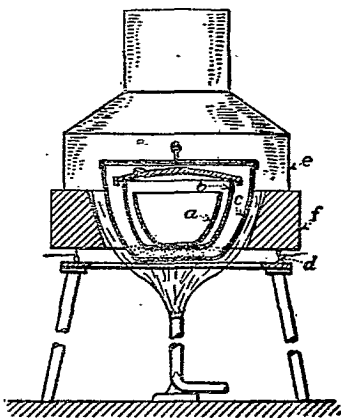
概述——汽車用及氣機用之滑潤油，其中『游離酸』或『炭渣』量之多少，亦為一重要之性質。通用測定方法為下述之孔拉生 (Conradson) 方法。應用時取試料兩份測定之。

儀器——如圖一九所示，為以下各部分所構成：

(a) 瓷坩堝或塗釉之砂坩堝一，短而闊，全體塗釉，容量 25—26 c.c.，直徑 46 毫米。

(b) 斯啓莫 (Skidmore) 鐵坩堝一，容量 45 c.c.，直徑 65 毫米，高 37—39 毫米，有蓋而無出口管。開口處須封閉。

(c) 有蓋之熟鐵坩堝一，容量約 180 c.c.，直徑 80 毫米，高 58—60 毫米。底部置沙一層，厚約 10 毫米，或足使斯啓莫坩堝幾及熟鐵坩堝之頂部即可。



圖一九——測油類中炭渣之孔拉生儀器

(d) 三角形架一，以管莖穿成，管邊稍向外射出使火焰能達到

坩堝之各部。

(e)以鐵片或石棉製成之圍罩一，其上有高約 $2-2\frac{1}{4}$ 吋，直徑 $2\frac{1}{8}-2\frac{1}{4}$ 吋之烟囱，使熱度之支配平均。

(f)石棉塊或中空之鐵塊一， $6-7$ 吋見方，高 $1\frac{1}{4}-1\frac{1}{2}$ 吋，底部孔之直徑為 $3\frac{1}{4}$ 吋，頂面孔之直徑為 $3\frac{1}{2}$ 吋。

測定法——稱油 $10$ 克\*置於瓷或砂坩堝中，將坩堝置入斯啓莫坩堝中。再將此二坩堝置於大鐵坩堝中。橫置斯啓莫坩堝於鐵坩堝之中央。然後將二鐵坩堝加蓋，置於三角形架及有石棉板之適當欄架上，上覆以鐵片或石棉之烟罩使試驗時熱度平均。

用提里爾燈或其他火力較強之燈繞大坩堝之四週加熱如圖一九所示，迨自油中發出之蒸氣在坩堝上灼燃時，乃緩緩降低火力，使油之蒸氣(火箴)發出之速度平均。油之蒸氣在鐵片烟罩內燃燒，其火焰長不得過 $2$ 吋。待無油之蒸氣發出時，將熱度增高如初，繼續加熱 $5$ 分鐘使鐵坩堝之下部呈紅熱，乃將坩堝稍稍冷卻而移去其中之瓷坩堝，置乾燥器中冷卻而權稱之。

如加熱時無其他困難發生，則全部手續可在約 $0.5$ 小時內完畢，但時間似與試料油之性質稍有關係。稀薄而引火點較低之油所需之時間，較厚重而引火點高者為短。

參考——美國材料試驗學會標準 620(1918);美國礦業局 Tech. Paper 323 A.

\* 此為含炭渣至多 $1.5\%$ 之油之試料量。含炭渣在 $1.5-3.0\%$ ，則權稱 $5$ 克；在 $3.0\%$ 以上者稱取 $2$ 克。

## 油內之非鹼化物質

概述——油內不能鹼化物質之測定方法可分為二類：(1)礦油與脂肪油混合物中礦油之測定；(2)動物及植物油類中天然非鹼化物質之測定。對於第一類應用之準確測定方法，欲用以測定第二類中小量之非鹼化物質時，尚欠準確。通用之方法有三，如下：

第一法為普通例用之方法，對於脂肪油及礦油之混合物適用。

第二法為美國化學會工業化學及化學工程分組所設之商品油脂分析委員會在 1919 年四月十四日所公布施行之方法。其目的『在定油脂對於買賣上之商業估值，求其物質與名稱相符合而不攙雜』。此方法包括『常溶解於油脂內之物質，不為苛性鹼所鹼化而同時能溶解於脂肪之溶劑者，如高級醇類，動植物脂肪中之膽酚及動物酚，石蠟，石油類等均屬之』。分析商業品油類時應用此法。

第三法乃為準確分析動物或植物油類中天然非鹼化物質之用。

第一法——稱取試料 3—5 克入 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加 0.5N KOH 酒精溶液 50c.c.，在回流冷凝器下鹼化數小時。加苯酚指示劑數滴以確定有過量之 KOH 酒精溶液存在。如其量不足，則再加 25c.c. 而重鹼化之。將燒瓶中之內容物移入玻璃杯中，置蒸汽鍋上蒸去酒精，將殘餘之肥皂溶於約 50c.c. 之熱水中而移入分液漏斗中，以水 20—30c.c. 漂淨玻璃杯。所得溶液之總容量應在 100c.c. 以下俾免成乳膠液。冷卻後，加醚 50c.c. 而充分搖動之。如溶液分離不清，則加酒精數 c.c.，將下層之肥皂溶液引入另一分液漏

斗中，用會加 NaOH 使微呈鹼性反應之水洗滌醚溶液，注洗液於前分液漏斗中之肥皂溶液內，再加新鮮醚 50 c.c. 搖動之。重複行此手續一次，合併三次之醚提出液，用水約 15 c.c. 洗滌二次以去其中溶解之肥皂。將已洗滌之提出液移入權稱後之索克司力燒瓶中，置水鍋上蒸發去醚，在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾至重量不變為度。因有許多烴油在  $100^{\circ}\text{C}$  時能揮發，故烘乾之時間除另規定外不可過於延長。

注意——(1)如疑有非鹼化物與肥皂雜質，則溶解肥皂於醚中，移入瓷或鉛皿中，蒸去醚而將其殘渣灼成灰，然後以 0.01N 酸及甲基橙將灰質滴定。計算存在之肥皂量。

計算法——0.01N 酸 1c.c. = 鉀肥皂 0.0032 克

(2)當用醚行提出法時，或生成可惜之乳膠液，則可於搖動後加酒精或甘油少許，然後微轉動分液漏斗但不可激盪之。亦有加 NaOH 少許以毀其乳膠狀者。有時在醚溶液及溶劑之間發生碎片狀液層，但此與非鹼化物之測定無關，即視為肥皂而引出之。

另一毀滅乳膠液之方法即吸氣法是也。取一木塞貫漏斗頭部，中插一玻璃管，緩緩吸氣，其吸氣力逐漸增加迄醚沸騰為止。注意醚液沸騰不可太過。又注意於停止吸氣時，可有回吸發生。

(3)仿下述第二法製得之石油醚，可代普通之醚應用。蓋某種油類，最著者如牛脂用普通之醚不能提出其中之非鹼化物也。

**第二法**——稱取試料 5 克(至 0.2 克以內)入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加入重蒸餾之乙醇 30 c.c. 及 50% KOH 溶液 5 c.c.。將此混合物在回流冷凝器下沸騰 1 小時。移入特備之提出筒(見下)中，以重蒸餾之 95% 酒精洗滌至 40c.c. 刻度為止。先用溫水後用冷水使完全移入筒中迄其容量共為 80 c.c.。將提出筒及其內容冷卻至

室內溫度，加石油醚（見下）50 c.c.，竭力搖動 1 分鐘，放置之使顯分為兩層。上層之容量宜約為 40 c.c.。用細長之玻璃虹吸管儘量將石油醚液吸出而入 500 c.c. 分液漏斗中。依此提出手續至少再行四次，每次取用石油醚 50 c.c.。（如非鹼化物之量甚高在 5% 以上，或其量雖低而難於提出者，則行提出法必須在 5 次以上。）

用 10% 之醇將在分液漏斗中併合之提出液洗滌 3 次，每次 25 c.c.，竭力搖動。乃將此石油醚提出液移入某已知重量之廣口燒瓶中，置蒸汽鍋上加熱，在空氣流通之處蒸發之。烘乾至重量不變，最好在真空烘爐中（見第 371 頁）乾燥之。普通在換氣良好之空氣烘爐中以約  $105^{\circ}\text{C}$  之溫度烘之已可。

將最後所得之殘渣，試驗其在室內溫度時在石油醚 50 c.c. 中之溶解度。如尚有不可溶性之殘渣，則過濾後，以石油醚洗之，再蒸發而烘乾。

注意——(1) 提出筒為一有玻塞之玻璃筒，直徑約  $1\frac{1}{2}$  寸，高 12 寸，有 40, 80, 130 c.c. 之刻度。

(2) 石油醚——所用石油醚其沸點在  $75^{\circ}\text{C}$  以下而經重蒸餾者。作空白試驗之方法，即取此石油醚 250cc 與硬脂或其他之硬脂肪（曾加熱使重量不變者）約 0.25 克蒸發而依測定時之方法烘乾之。所得結果不應超過數毫克以上。

(3) 欲得精確之結果，則行提出法時，須充分搖動之使兩者緊密接觸，否則所得結果低而不確。

**第三法（部麥法 Boemer）**——取油 100 克置於 1000—1500 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加 KOH 水溶液（溶 KOH 200 克於水沖淡至 300

c.c.)60 c.c. 及 95% 醇 140 c.c. 與回流冷凝管連接，置湯鍋上加熱。先搖動使液體清澈，然後加熱 1 小時，不時搖動之。當溫熱時移入 2000 c.c. 分液漏斗中，漏斗中本置有水若干。乃以水將厄倫邁爾燒瓶洗淨。用水量共為 600 c.c. 冷却，加醚 800 c.c.，竭力搖動 1 分鐘。在數分鐘內醚溶液即變清澈而分出。引去肥皂液，將醚液濾入（以去最後微量之肥皂）大厄倫邁爾燒瓶中。蒸餾去醚，必要時加浮石一二片而蒸餾之。以醚 400 c.c. 與肥皂液搖動 3 次而加入於以前之醚提出液內。蒸餾去醚，於其殘渣中加上述之 KOH 溶液 3 c.c. 及 95% 酒精 7 c.c.，用回流冷凝器在湯鍋上加熱 10 分鐘後，用水 20—30 c.c. 移入小分液漏斗中冷却後，加醚 100 c.c. 兩份分別搖出之。以水 10 c.c. 洗滌醚液 3 次，至水完全引去後，將醚溶液過濾去最後之水滴。乃蒸餾去醚，置殘渣於熱水烘爐中在 100°C 烘乾至重量不變。

參考 — Lewkowitsch: "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes," 1, 364—367; Boemer-Ubbelohde: "Handbuch der Ole u. Fette," 261—262; 美國公立農業化學家協會: "Methods of Analysis," 295(1925)。

## 蓖麻油

概述——純粹之蓖麻油幾為無色或淡綠色，比重高，滯性強。其乙酰基值亦甚高，強呈右旋性。鹼化值較低，能與冰醋酸及無水酒精無限量混和。純粹油之『常數』應在下列範圍以內：

比重 15.5°C	0.958—0.970
鹼化值	176—181
碘值	81—91
乙醚基值	約150
游離脂肪酸	約1%

分析——上列各常數之測定方法已見第349頁至第378頁。

溶解度試驗——(a)在冰醋酸中。

(b)在無水酒精中。

取試料與等量之上述各試劑分別在二試管中混和。則試料油均應完全溶解而無渾濁現象。

注意——蓖麻油內普通無摻雜物。如攪有經風吹 (blown) 之油類(亞麻子油, 芸苔油, 棉子油等), 則試驗溶解度時, 即變混濁, 故可檢視之。如疑有松香油加入, 則測定其非鹼化物。純蓖麻油內非鹼化物之量少於1%; 摻雜物能降低其乙醚基值。

## 魚 肝 油

概述——真魚肝油乃由鱈魚之肝中取得之。市售品常呈暗色, 有不快之臭味。藥用最佳之油曰『蒸汽肝油』, 其製法即取絕對新鮮之肝置於有外套之盛器中, 以熱水或蒸汽加熱而得。藥用粗油乃經過過濾而以矽藻土處理及晒於日光中漂白者。魚肝油務勿與鱈魚油混淆, 蓋後者未必由鱈魚肝製得者。

純粹藥用魚肝油之顏色為微黃或淡黃。最佳之品質, 略有魚腥氣而無酸敗氣, 其味並非不快。其常數如下:

比重 15.5°C	0.923—0.930
凝固點	0—10°C
鹼化值	168—193
碘值	138—181
折射率 15.5°C	1.4800—1.4852
毛墨內 (Maumené) 試驗	113—116°C

美國藥典第九版規定藥用魚肝油之常數如下：

比重 25°C	0.918—0.922*
鹼化值	180—190
碘值	140—180

品質優良之藥用油，其賴希脫——邁斯爾值應小於 0.5 如較高或超過 1.0 者，即示提取油時所取之魚肝不十分新鮮。有不快之臭味。

同一品質，普通亦有以爲碘值愈高油亦愈佳。藥用不凝固之油質優良者，其碘值平均爲 167。非鹼化物之含量，規定不得超過 1.5%；如內無礦質油而其非鹼化物之含量高，此即示有其他之肝油如鯨肝油之類混和其中。

溶解度——魚肝油能微溶於酒精，能溶於醚  $\text{CCl}_4$ ， $\text{CS}_2$  及醋酸乙酯內。

比重——見第 349 頁。

鹼化值——見第 365 頁。

\* 與 15.5°C 時 0.924—0.928 相當。



碘值——見第 366 頁。

折射率——見第 350 頁。

毛墨內試驗——與第 413 頁之試驗手續同。惟因魚肝油之毛墨內試驗甚高，故應與等容量之橄欖油混合。取此混合液 50 克而與試驗之。另行測定橄欖油之毛墨內值。再以下法計算魚肝油之毛墨內值：

設  $x$  = 魚肝油之毛墨內值，

$A$  = 混合液毛墨內值，

及  $B$  = 橄欖油之毛墨內值，

則  $x = 2(A - 0.5B)$

游離脂肪酸——見第 367 頁。

顏色之試驗——(1) 溶油 1 滴於  $\text{CHCl}_3$  1 c.c. 中，加濃硫酸 1 滴而搖動之應呈紫紅色，漸轉為紅棕色。

(2) 取油 10—15 滴置鍍玻璃上。加發烟硝酸(比重約 1.44) 2 或 3 滴於其旁，則油與酸接觸之處即現紅色或紫色。以玻璃棒攪之，則應變為顯明之玫瑰紅色。由此試驗，即能區別魚肝油及海豹油，蓋後者經攪動後，其色不變。其他之油，有經攪動後變藍色者。

參考——Lewkowitsch: "Chemical Technology and Analysis of Fats, oils and Waxes," 2, 348-370; U.S. Pharmacopoeia, 9th ed., 297.

## 礦酸化油類

(土耳其紅油)

**概述**——磺酸化油即以各種油類與  $H_2SO_4$  處理而製得之。用過量之酸，然後以鹼液及水中和之。昔日均以為由蓖麻油製得之磺酸化油較由他油製者為佳。但今日方知由其他油類製得者，各有適當之用途。此等油類即橄欖油；玉蜀黍油，棉子油，紅油，豚油及松香油是也。磺酸化松香油對於切割用油有特殊用途。商業品磺酸化油內所含之油量，往往言之太過，如名為『50% 油』者，其含油量，實則多在 40% 以下，70% 者，則實含 60—65%，諸如此類。

**水分**——稱試料 30—40 克，仿第 420 頁所述之二甲苯法測定之。

**灰分**——取一適宜之試料量（5—10 克）置於瓷皿或坩堝中，徐灼之使燃燒。最後增高溫度至暗紅熱使炭質完全焚去。置乾燥器中冷卻而後權稱之。

**非鹼化物質（礦油等）**——稱試料約 10 克置入 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加 KOH 酒精溶液之近似當量液 5c.c.，在回流冷凝器下沸騰 1 小時。加水 40c.c. 而冷卻之。移入分液漏斗中，以石油醚（石油精）竭力搖動至少三次，每次石油醚 50c.c.，將醚層洗滌至少三次，首次用微呈鹼性反應之 50% 酒精，後二次用水，如成乳膠液，可加酒精以除去之。最後將石油醚提出液置於已知重量之盛器中蒸發，乾燥，冷卻而權其重量。

**注意**——所用之石油醚，其沸點為 40—75°C 區蒸汽鍋上蒸發時，以無殘渣留餘者為佳。當行鹼化手續時，如燒瓶內發生劇烈跳動，則去火俟溶液冷卻，再加石油醚 25c.c. 而繼續沸騰。

**總鹼量**——稱試料 10 克置於 250 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，使溶解於 150 c.c. 中(必要時須溫熱之)。加粒狀 NaCl 30 克，醚 25c.c. 及甲基橙指示劑 5 c.c. 乃以 0.5 N 酸滴定之。計算試料 1 克所需 KOH 之毫克數。稱之曰 A。

**計算法**——0.5N 酸 1 c.c. = KOH 28.05 毫克。

**游離三氧化硫**——稱試料約 4 克入分液漏斗中，加足量之石油醚溶解之，用不含硫酸物之 NaOH 濃溶液搖動數次，每次用量為 25c.c. 集合洗液，沖淡而後過濾，即於其濾液(鹽液)中，依普通方法用 BaCl<sub>2</sub> 測定 BaSO<sub>4</sub> 之重量。計為 SO<sub>2</sub> 之量。

**計算法**——BaSO<sub>4</sub> × 0.3430 = SO<sub>2</sub>

**化合三氧化硫\***——稱試料 8 克置於 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，在回流冷凝管下與 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25c.c. 沸騰 1 小時，時常搖動之，瓶中置有玻珠以防跳動。洗滌冷凝管之內部，以其洗液加入瓶中。俟瓶中之混合液冷卻，乃加醚約 20 c.c.，水 100 c.c.，粒狀 NaCl 30 克及甲基橙指示劑 5c.c. 用 0.5N NaOH 滴定之，當滴定時應常將瓶口塞住而搖動之。由 0.5 N NaOH 之滴定量中減去所加之硫酸當量，將其差計為試料 1 克所需之 KOH 毫克數。稱之曰 F。

化合 SO<sub>2</sub> 之百分量 = 0.1426 (F + A)。

**氮**——稱試料 8 克入 500 c.c. 玻璃杯中，加 95% 酒精 50 c.c. 及苯酚指示劑數滴。用 0.5 N NaOH 滴定至中和；徐徐沸騰迄無

\* 此指與油化合之 SO<sub>2</sub> 而言，非存在於中性之 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中之 SO<sub>2</sub> 也。

$\text{NH}_3$  氣放出(可以潮濕之石蕊色紙試之)而止, 冷卻, 再加 0.5 N  $\text{NaOH}$  至顯呈紅色為度; 再沸騰使去殘餘之  $\text{NH}_3$ , 冷卻而滴定至終點。紀錄所用之 0.5 N  $\text{NaOH}$  之總量。加水 150 c.c. 及甲基橙指示劑 5 c.c., 以 0.5 N 酸滴定至酸性終點。此時滴定所用去之 0.5 N 酸之 c.c. 數即與化合及游離之脂肪酸相當。計算試料 1 克所需  $\text{KOH}$  之毫克數, 稱之曰 B。

由所用去 0.5 N 酸之 c.c. 數中減去 0.5 N  $\text{NaOH}$  之總 c.c. 數, 其差即與鹼量中減去  $\text{NH}_3$  之量相當。(如有  $\text{NH}_4$  鹽存在, 則為負數。)注意其正負符號, 計算試料 1 克所需  $\text{KOH}$  之毫克數, 稱之曰 C。

$$\text{NH}_3 \text{ 百分量} = 0.03036(A - C)$$

游離及化合脂肪酸——B = 以  $\text{KOH}$  毫克數表示之試料 1 克中之游離及化合脂肪酸。

$$\text{游離及化合脂肪酸}^* \text{ 之百分量} = 0.5031 B$$

$$B - A = \text{以 } \text{KOH} \text{ 毫克數表示之試料 1 克中之游離脂肪酸。}$$

$$\text{游離脂肪酸}^* \text{ 之百分量} = 0.5031(B - A)$$

注意——由上各數, 可得下列各種計算:

(1) 因有化合  $\text{SO}_3$ , 則灰分中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之百分量 =  $0.1268(C + F + A)$  如 C 大於  $(F + A)$ , 則以  $(F + A)$  代 C。

(2) 因有成肥皂之固定鹼, 則灰分中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之百分量 =  $0.0946[C - (F + A)]$ 。如後項為負數, 則灰分中無碳酸鹽存在。

\* 以油酸計算之。

(3) 化合成肥皂 Na 之百分量 = 0.041 C

(4) 鹽類及礦雜質之百分量 = 灰分 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

(5) 已中和之化合  $\text{SO}_3$  百分量 = 化合  $\text{SO}_3 \times 1.49$

**脂肪質總量**——由 100% 中減去水分，非鹼化物質， $\text{NH}_3$ ，成肥皂之鈉，已中和之化合  $\text{SO}_3$ ，及鹽類礦雜質之百分數，即得脂肪物質之總量。

注意——如須測定脂肪油之約數總量，則於測定非鹼化物質時，保存經石油醚提出後之肥皂溶液，加入過量之  $\text{HCl}$  而以磁搖動 3 次以提出之。以水洗滌醚之提出液，置已知重量之燒瓶中蒸發去醚，乾燥後，稱脂肪酸之重量。

**中性脂肪**——由脂肪質總量中減去計為油酸之游離及化合脂肪酸之量，其差即為中性脂肪。

注意——(1) 報告結果僅至一位小數。

(2) 上述方法(除游離三氧化硫外)為美國化學會所採用之正式方法。

## 豚 油

**概述**——豚油普通有下列數種：

1. **原豚油**——由最初將豚脂與蒸汽加熱而得，淡草黃色，酸度低。鐵路上之規定普通須含油酸 2%

2. **純豚油**——亦為淡色油，由頭號豚脂及白脂製得之。

3. **特製第一號豚油**——色較暗；由淡黃色脂製得，普通規定含油酸至多 10%

4. **第一號豚油**——深黃色；由黃色豚脂製得之。其品質大有不

同。所含油酸量亦不同，有含 15% 或以下，或有高至 20% 者。

5. 第二號豚油——棕色，由棕色脂及腸脂製得之。

6. 脂油——爲最賤之一種。由爆豚脂製得之。

純豚油之『常數』見第 356 頁。

比重——見第 349 頁。

鹼化值——見第 365 頁。

碘值——見第 366 頁。

游離脂肪酸——見第 367 頁。

冷試驗——仿第 389 頁所述之方法行之。有規定在十月一日及五月一日之間其冷試驗須在 45°F 以下者。

## 橄欖油

概述——橄欖油由橄欖樹之果實中得之。其性質如何，全視提取手續之優劣而定。可供食料用之最佳者稱爲處女油。較次者即常稱爲食用油或普通食用之橄欖油是也。再次者即用以製造肥皂。油之顏色亦大不同，商業品油類其色自無色以至黃色，下等油大都因溶解之葉綠素而呈綠色。油之色常數，隨其品質而異，但大多不出乎下列限度：

比重 15.5°C	0.914—0.920
鹼化值	185—200
碘值	77—93
乙醛基值	5—30

非鹼化物質

0.5—1.5%

高等油之碘值應在 81 及 85 之間，其中之游離脂肪酸應在 1% 以下。

橄欖油有與其他油類混合者，鑑定此混合油類之試驗方法有數種。有專視其發生特別之顏色者。行此種試驗法首宜謹慎；且同時應取已知純度之橄欖油及含有不同量之其他油類之純粹橄欖油作空白試驗。

因進口供食料用之油，稅則頗高，故常將供製造用之商業品『變性』，其法大都加少量之迷迪香油 (Rosemary oil) 使發生特別及不快之臭味。所加之迷迪香油甚少，故對於橄欖油之『常數』無顯著之影響。如須除去之，則可行蒸汽蒸餾或加熱而拌攪之。

比重，鹼化值，碘值及游離脂肪酸——見第 349—367 頁。

油酸脂凝固試驗——取油 10 克，濃  $\text{HNO}_3$  5 克及汞 1 克置試

表一五——油類之油酸酯凝固試驗

油之種類	
橄欖油	60 分鐘後凝固
花生油	80 分鐘後凝固
羊足葉	120 分鐘後凝固
芝麻油	185 分鐘後凝固
葵苔油	185 分鐘後凝固
亞麻子油	生紅色經糊狀泡沫
魚肝油	成經糊狀，紅色，有泡沫
鯨油	不變
大麻子油	不變

管中，繼續搖動 3 分鐘使汞溶解，放置 20 分鐘後，再搖動 1 分鐘。各種油類之反應列於表一五。

注意——(1)行此試驗時之溫度至低為 25° 且試驗時溫度應一律平均。

(3)凝固所需時間之長短較生成油酸酯凝固體之稠厚度更為重要。

(3)由此試驗不能作定量之測定。油之新陳及其露於空氣及光線中時間之長短與其結果大有關係。行試驗時，必須以已知純度之油在相同之情形下同時試驗之。

**毛墨內試驗**——精確稱油 50 克入 250c.c. 玻璃杯中。另行預備濃  $H_2SO_4$  一瓶，其確實之強度，乃曾由滴定法測定者\*。將此酸一瓶及油一杯置於大盛器之水中，迄兩者得同一之溫度而止，以 20°C 為宜。移去油杯，拭乾其外壁，置於硬紙作成之紙巢內。紙巢邊有空隙，內塞棉花。或置入內鋪有棉花之杯中，即以攝氏溫度計之玻璃球浸於油中而注意其溫度，然後以移液管吸取濃  $H_2SO_4$  10 c.c. 而速注入油中，由移液管注出之時間宜僅為 1 分鐘。同時即用溫度計攪拌之迄溫度不再增高為止。紀錄其最高之溫度。此溫度甚易觀察，蓋在未降落以前，能靜止片刻也。

酸之濃度對於結果之影響見下表：

**顏色試驗**——棉子油哈爾芬試驗法，見第 379 頁。

**芝麻油**——波多恩試驗法，見第 382 頁。

**芝麻油之維耶維契阿試驗法**，見第 382 頁。

**芝麻油之裴立厄試驗法**，見第 383 頁。

**可疑之攪雜物**——棉子油——示高碘值(100—117)，高毛墨

\* 此酸之濃度應近於 94%。



表一六——酸之濃度對於毛墨內試驗之影響

油之種類	加某百分量之 $H_2SO_4$ 時之溫度增高數						
	97.38 %	96.71 %	95.72 %	94.72 %	93.75 %	92.73 %	91.85 %
真橄欖油	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
	42.55 43.25	42 .....	39 .....	36.5 .....	34.50 .....	31 .....	28.00 29.25
真雲苔油	62 63	61 .....	58 .....	54 .....	50.25 .....	47 .....	40.5 43.0
	48.5 .....	47.0 47.5	43.75 44.25	40.25 40.75	38.5 39.0	35.5 .....	32.5 .....

內值(由 61 至 84 不等),及哈爾芬正試驗。

花生油——示高碘值(96—109),由累那試驗有二十酸分出(見第 380 頁)。

雲苔油——示高碘值(94—105)及低鹼化值(167—179)。

芝麻油——示有波多恩試驗。

罌粟子油——示高碘值(134—142)及高毛墨內試驗(74—78)。

注意——低毛墨內試驗及低碘值及固體油酸酯為橄欖油之特性。

參考——Gill: "Oil Analysis," 5th ed.; Lewkowitsch: "Chemical Technology and Analysis of oils, Fats and Waxes"; Allen: "Commercial Organic Analysis."

## 油 酸

(紅油)

油酸之製造方法與製造洋燭相似,所分出之液體脂肪即名油

酸或曰紅油。鹼化油酸由冷製壓榨法得之；蒸餾油酸由蒸餾法得之。蒸餾如與空氣接觸，則一部分即分解而生烴類。油酸之用途為製肥皂及代羊毛油。今又知對於磺酸化作用甚廣。

油酸之『常數』如下：

	純 品	商 業 品
比重 15.5°C .....	0.898	0.890-0.910
熔點.....	14°C	.....
分子量.....	282.3	.....
碘值.....	90	80-96
折射率 25°C .....	1.4603	.....
游離脂肪酸.....	100%	85-98%
鹼化值.....	198.7	175-205

商業品油酸之性質依製法而異，但照例不出乎上列限度以外。其比重，碘值，鹼化值，及游離脂肪酸之測定方法，見前。

## 硬 脂 酸

概述——硬脂酸或通稱硬脂，即以與製造洋燭相似之方法所得之固體脂肪酸之混合物也。此混合物為硬脂酸 ( $C_{17}H_{33}COOH$ ) 及硬脂酸 ( $C_{15}H_{31}COOH$ ) 之混合物，有時亦含油酸 ( $C_{17}H_{33}COOH$ )。因軟脂酸之分子量小於硬脂酸，故商業品硬脂酸試料之分析，常示有 100% 以上之硬脂酸。

硬脂酸之『常數』如下：

比重 $\frac{80^{\circ}\text{C}}{4^{\circ}\text{C}}$	0.8886
熔點	69.3°C
分子量	284.3
碘值	0
折射率80°C	1.4300
鹼化值	197.3

**比重**——普通硬脂酸比重之測定，非屬必要。致其測定方法，依普通比重之測定方法行之即可。在 11°C 時其比重與水相同。

**溶解度試驗**——硬脂酸理宜溶解於其重量 25 倍或更多之酒精中，又能在 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中完全溶解。於石油精中僅稍溶解。

**碘值**——測定方法，與第 366 頁所述者相同。純粹之硬脂酸無碘值，但商業品內多有若干之油酸存在能吸取碘也。故如無他種雜質存在時，則直接可由碘值計算油酸之百分量，因純粹油酸之碘值為 90，則以 1.1 乘所測定之碘值即得油酸之百分量。

**游離脂肪酸**——測定方法，與第 367 頁所述者相同。以硬脂酸量計算之。

**計算法**——0.1 N NaOH 1 c.c. = 硬脂酸 0.02843 克

商業品硬脂酸中之游離脂肪酸，依上法計算所得之量自 95% 至 100% 不同。

**肥皂及無機雜質**——取試料 5 克置鉑皿中灼之，權其灰量，溶於水中。如溶液於甲基橙呈鹼性反應，則用 0.1N HCl 滴定，以硬脂

酸鈉之量計算之。

計算法——0.1 N HCl 1 c.c. = 硬脂酸鈉 0.0306 克，

鹼化值——鹼化值之測定，並非必要。測定方法見第 365 頁。

如其在酒精或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中之溶解度不完全，又含脂肪酸量低者，即示有礦油及非鹼化物質存在。

## 牛 油

概述——此即包括牛羊之脂肪質。市售之牛羊油，罕見純粹，大部分為兩者之混合物。著者曾在化實驗室中製得純粹之羊油及牛油，再各分析之，得結果如下：

	羊 油	牛 油
熔點(開管式試法).....	50°C.	39°C.
碘值(廚運).....	32	51
鹼化值.....	198	198
游離脂肪酸(以油酸計算).....	0.48%	1.16%
灰分.....	無	無
水分.....	無	無

顏色——如欲測定其顏色，可取試料若干置於扁平之彼得里皿中熔化之，靜置俟冷卻而成平面之塊狀物，即以愛凡司(Ives)色度計或色調計量其顏色。用何種儀器測定，作報告時須註明之。

熔點——用開口管法測定其熔點。法取長約 20 毫米內徑 1.5 毫米兩端開口之小玻璃管，將管之一端插入油內使油貫其中，拭去管

外之油，且使管底與管內之油尾平。乃以橡皮帶將該玻璃管繫於溫度計之水銀玻璃球旁。懸溫度計於一玻璃杯中，溫度計之底部應在杯底上0.5吋之地位。玻璃杯應完全為杯內之水所浸沒。乃緩緩將水加熱。注意油適溶解而由管底升上時之溫度，此溫度即其熔點也。

**碘值**——稱油0.4—0.5克置於有玻塞之廣口瓶中，仿第366頁所述之尉遲方法測定其碘值。

**注意**——便利之權稱方法，即將油置於小空玻片上稱之。然後將玻片直接置入瓶中。

**鹼化值**——取溶化之油約2克注入權稱後之厄倫邁爾燒瓶中，其容量約為300 c.c. 然後記錄燒瓶及油之確量。仿第365頁所述之方法測定其鹼化值。

**游離脂肪酸**——稱油10克，如上法置入厄倫邁爾燒瓶中，加乙醇60 c.c. 此乙醇須經0.1 N NaOH 及苯酚指示劑中和者。乃置蒸汽鍋上溫熱0.5小時，不時搖動之。用0.1 N NaOH 及苯酚指示劑滴定之，竭力搖動，迄紅色能經久一分鐘而止。計算油酸之百分量。

**計算法**——0.1 N NaOH 1 c.c. = 油酸 0.0282 克

**水分**——取油若干置清潔乾燥之試管中溶化，熱之使發烟而止。如有多量之水分存在，則溶化之油即呈渾濁而發爆聲。用二甲苯法(見第420頁)測定其水分量。

**灰分**——取油2—5克，置於權稱後之鎊皿中緩緩灼熱，置乾燥器中冷卻而權其灰量。欲得精準之結果，則勿使油着火而燃燒。

**肥皂**——將以上所得之灰分溶於水中，用 0.1 N HCl 及甲基橙滴定之。其滴定量(或有或無)以硬脂酸鈉之量計算之。

**計算法**——0.1 N 酸 1 c.c. = 硬脂酸鈉(肥皂) 0.0306 克。

## 油 膏

**種類**——商業品油膏可分為下列數類：

A. **獸油類**——此為獸油及某量之鹼肥皂如棕櫚油之鈉或鉀肥皂與少量之礦油混合而成。數年以前，滑潤油膏之主要成分即此，但今日此類油膏之作滑潤用者則較 B 類為少。

B. **加肥皂使厚之礦油類**——此即近日最普通之軸頸油膏也。由於各種之礦油中加鈣或鈉肥皂而成，尤以加鈣皂為多。

C. **加礦質之油膏類**——即於 A 及 B 兩類油膏內加礦質滑潤劑，普通為石墨，雲母或滑石(石棉石)。

D. **松香油類**——即於松香油中加 CaO 使稠厚，或加 PbO 亦可，惟不及 CaO 普通，再加若干礦油如石蠟油或瀝青油。性黏滯，含水量常為 20—30%；其主要用途為作齒輪油膏，蓋齒輪上之滑潤作用，無阻止齒輪之消耗及發急響諸重要性也。重大之承軸，有時亦用此類之滑潤油膏。煤膏，瀝青，石墨又如木漿及磨細之軟木等填料，常加入於此類齒輪用油膏中。

E. **非流體油**——此乃於稀薄之油膏中加油酸鋁或肥皂之混合物使之發硬之油膏也。鈉及鈣肥皂均可加入之。

F. **特別油膏類**——例如木漿及石墨之混合物；上述各種稀薄

油膏內加羊毛或棉花纖維之混合物；含有橡皮之特製油膏等。

上述 A, B, C 及 E 類之油膏爲極重要之滑潤劑。

**概述**——先注意其臭味及顏色。熔化時宜爲清澈勻靜之液體。油質不應因熔化而與肥皂分離。

**熔點**——取內徑 4 毫米長約 80 毫米之開口管插入試料中，使入管中之試料長約 1 吋。然後以橡皮帶將此玻管繫於準確之溫度計上，使油膏與水銀球相對。乃將溫度計連玻管浸於玻璃杯中，使油膏之底部在水面下約 5 厘米。緩緩將水加熱，其速度每分鐘約升高 3—4°C。達到熔點時，則在水面 5 厘米壓力下之油膏塊，沿玻管上升。

**注意**——如油膏不能在熱水中熔化，則用高沸點之液體代水。如加甘油於水，或加溶解性中性鹽類如硫酸鈉等均可。

**水分(二甲苯法)**——置油膏於稱量之濾紙上，權 10 克量，連紙置入 300 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加以水飽和之二甲苯 75c.c. 其飽和之方法如下：

取二甲苯若干，設 500 c.c.，與水置於分液漏斗中搖動之。引出二甲苯層，入蒸餾瓶中緩緩蒸餾，餾液中即有小量之水分出。將水上之二甲苯傾入有玻塞之瓶中，瓶塞宜緊，備測定水分之用。

將內盛二甲苯及油膏之燒瓶與完全乾燥之冷凝管連接。置燒瓶於油筒中逐漸加熱，蒸餾二甲苯及水，迄蒸出之二甲苯呈清澈之狀態而止。用漏斗管收集餾液，管上刻度分至 0.1 c.c. 大部分之水隨最初之 10 c.c. 餾液蒸出。蒸餾完畢後，以水飽和之二甲苯洗滌冷

凝管。微叩漏斗之壁部，使附於管邊上之水滴下流至底部。紀錄水之容量。試料量為 10 克，則水 0.1 c.c. 即與油膏中之水 1% 相當。

注意——如因混合物內有肥皂存在致發生泡沫而進行困難，則在蒸餾前加足量之乾燥而經溶化後之粉狀  $\text{KHSO}_4$  使肥皂分解。

**游離脂肪酸**——取油膏 5—10 克溶解或碎裂於 50 c.c. 之乙醇中（第三十號特製之變性酒精）此酒精曾以苯酚指示劑及 0.1 N  $\text{NaOH}$  中和者。置熱湯鍋上消化迄酒精沸騰而止。用 0.1 N 氫氧化鈉滴定，迄竭力搖動後其紅色不變乃已。以油酸之量計算之。

**計算法**——0.1 N  $\text{NaOH}$  1 c.c. = 油酸 0.0282 克，

**灰分**——取試料 2 克置瓷坩堝中灼熱。初緩弱，逐漸增高火力而強熱之，迄灰分幾呈白色為止。置乾燥器中冷卻權其量。

**肥皂**——加水數 c.c. 及甲基橙一滴於灰分中，用 0.5 N  $\text{HCl}$  滴定。即於此溶液中測定  $\text{Pb}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$  及  $\text{Na}$ （參閱第 432 頁）之量。然後將滴定量計為相當之肥皂量。計算因數如下：

$$\begin{aligned} 0.5 \text{ N } \text{HCl} \text{ 1 c.c.} &= \text{硬脂酸鉀 } 0.161 \text{ 克} \\ &= \text{硬脂酸鈉 } 5.153 \text{ 克} \\ &= \text{硬脂酸鈣 } 5.152 \text{ 克} \end{aligned}$$

如油膏內含有  $\text{Pb}$  肥皂，則須分解之。法將油膏與  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{HNO}_3$  之混合物煮沸，蒸發迄生  $\text{SO}_3$  濃烟，冷卻，用水及酒精沖淡而權  $\text{PbSO}_4$  之重量（見第 323 頁）如油膏中加礦質者，則由其灰分中測定  $\text{Pb}$  量（ $\text{PbSO}_4 \times 2.55 = \text{硬脂酸鉛量}$ ）。

如油膏中有松香肥皂存在，則用上列因數所得之結果較低，視



松香之存在量之多寡而異，此蓋松香酸之化合量較高也；但普通計算已足準確矣。

**礦物質**——灰分中除由肥皂來之鹼外，其他物質之重量，即灰分總量與由滴定法測得之鹼量之差數。此時之鹼量，應按不同之情形以  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  或  $CaCO_3^*$  之量計算之。

如為 C 類之油膏，則取油膏 5 克與醚置於玻筒中搖動之，然後在離心機上轉動。另取新鮮之醚重行此手續。游離之油及脂肪即被移去。將溶液經乾燥而稱量之濾紙傾注。用傾瀉法以醚洗滌二次。將玻筒中殘渣與酒精搖動，即以前用之濾紙濾過，用酒精洗滌，則溶解於酒精之肥皂亦被移去。用酒精將所有之殘渣移於濾紙上，使在  $100^\circ C$  乾燥。置乾燥器中冷卻而權稱之。所得者即為礦物色料之總量<sup>\*\*</sup>。如有石墨存在，則將殘渣置於已知重量之瓷坩堝中灼熱，由礦物色料總量中減去所得殘渣之量，即得石墨炭之重量。但普通此最後手續可以免除，蓋所需要者為石墨之總量也。

查驗普通類之油膏，必須行上述之各種試驗法。有時尚須作其他及以下各測定：

**未鹼化之油及脂肪**——未鹼化油即為礦油及未曾鹼化之油及

\* 因有多量之有機質存在，故灰分中存在之石灰為  $CaCO_3$  而非  $CaO$ ；如在噴燈上灼熱者則不然。

\*\* 此量中含酒精溶解性之肥皂。校正該項肥皂量之方法，即加稀  $HCl$  使呈酸性反應而以醚提出之。將化合脂肪質之醚溶液過濾，洗滌至不含酸質，將醚蒸去，權脂肪之重量，計為相當之肥皂量。

脂肪組成。其測定方法即取油膏 5—10 克，用中性醚提出之。如欲知其性質如何，則以醚之提出液測定其鹼化值，碘值等。含未鹼化之可鹼化物質或游離脂肪之油膏，大都行部分鹼化作用；故原來之油膏可直接鹼化而測定其脂肪酸之總量。

**非鹼化礦油等**——此與游離脂肪同存在於醚之提出液中，兩者之比量，可測定其鹼化值而決定之。或於鹼化作用後，用醚提出之（見第 400 頁）。

**報告結果**——在普通情形，所報告者如下：

1. 種類
2. 熔點(°F)
3. 水分(%)
4. 可鹼化油(%)
5. 礦油(%)
6. 礦物質總量(%)
7. 肥皂(種類及%)
8. 礦物色料(%及性質)

普通礦油之重量，以「差數」計得之，將 3, 4, 7, 8 四項相加，由 100% 減去即得。

注意——關於油膏之規範，見美國礦業局 Tech. Paper 323 A, p. 17。

## 羊毛油膏

**概述**——近今商業上所稱之羊毛脂，即指粗製及收回之羊毛

油膏而言。昔時有某油膏亦稱羊毛脂，今稱曰法國羊毛脂——有時曰叔特(Sod)油，此處所述者，與此油無關。

粗製之羊毛油膏，除由羊毛來之油膏外，尚含有不定量之脂肪酸，其來源為洗滌羊毛用之肥皂，與羊毛油膏同時取得之。各國工廠，習慣上毛織物及毛線經肥皂洗滌後，將肥皂水重行處理，同時又處理羊毛上之污垢。由此種方法所得之油膏，都含有游離脂肪酸，事固明顯；而毛織物及毛線之洗液在被理處以前先行混合，更可得若干量之脂肪酸也。除外，羊毛油膏中或含有中性油或甚至於礦油，此均由毛織物及毛線上之污垢而來。由是可知羊毛油膏之無一定標準組成者宜也。

在著者化驗室中，曾將由各處收集之試料分析之，所得之組成如下：

	最 高	最 低	平 均 值
水.....	5.9%	無	1.0%
脂肪酸(油酸量).....	47.3%	1.0%	18.4%
無機酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 量).....	0.19%	無	0.07%
鹼化值.....	131	80	105

水——取試料 20 克，仿第 420 頁所述之二甲苯法測定其水量。

游離脂肪酸及無機酸——仿第 393 頁所述之潤滑油分析方法行之。

鹼化值——精確稱取試料 5 克兩份，各置入壓力瓶中，加 0.5N KOH 酒精溶液 50 c.c. 蓋緊，乃置於蒸汽鍋上或湯鍋上加熱至少

8 小時。另取 KOH 酒精溶液 50 c.c. 置壓力瓶中，作一空白試驗，加熱之時間相同。當加熱時，以厚布覆瓶蓋上以防不測，待瓶冷卻後方可啓蓋。冷卻後，用 0.5 N HCl 及苯酚指示劑滴定之。由空白試驗之滴定量中減去試料鹼化後所需之滴定量，以 28.05 乘之，再除以試料之重量，所得者即為「鹼化值」。

注意——(1) 如試料中含多量之游離無機酸，則于上得之鹼化值中，每 0.1 % 之  $H_2SO_4$ ，當減去 1.1 以校正之。並註明：「校正無機酸之鹼化值」。

(2) 礦油之定性試驗——於測定鹼化值之溶液中，經滴定後，加 KOH 一小粒，置蒸汽鍋上蒸發至乾燥，用水提取其殘渣而移入分液漏斗中，以醚提出其非鹼化合物\*。引出醚溶液，蒸發去醚，如無礦油存在則所得之殘渣能完全溶于 95% 溫熱酒精中。

## 蜂 蠟

概述——普通蜂蠟中之摻雜物為松香，石蠟，地蠟，硬脂酸，鯨蠟，日本蠟，及巴西蠟；用獸脂，澱粉，硫粉，及礦物質為填料者則較少。如有大量之水，此亦以摻雜物視之。

初步試驗——初步檢驗摻雜物之方法，即取試料若干溶於冷  $CHCl_3$  中。地蠟，石蠟，巴西蠟及羊毛蠟即完全溶解，可定其性以檢出之，澱粉及礦物質亦然，但須注意，漂白之白色蜂蠟亦不能完全溶解於  $CHCl_3$  中。純粹之蜂蠟能完全溶解於松節油中。

比重——先行熔化，以玻棒滴於潮濕之瓷面上，滴液之直徑約

\* 非鹼化合物之測定法，見第 400 頁。

爲 $\frac{1}{2}$ 吋。至少冷卻二小時後，然後置入約 200 c.c. 之玻璃筒中，加一酒精 35 c.c. 及水 65 c.c. 之混合液。如蠟滴在此混合液中沉下，則加水；如浮起，則加酒精。加水或酒精時，宜迅速攪盪之，至蠟底不沉亦不浮而懸於液體之中心。溫度適爲  $15.5^{\circ}\text{C}$ 。然後用威斯特發爾秤測定此混合液體之比重，此即蜂蠟在  $15.5^{\circ}\text{C}$  之比重也。

**熔點**——以溶化之蠟薄塗於準確溫度計之玻球上，靜置 24 小時。將此溫度計栓於木塞上，塞入一大試管使水銀球在試管中，木塞兩邊有槽以通空氣。乃將試管浸入一杯溫水中，緩緩增高溫度（增高  $1^{\circ}\text{C}$  約需 1 分鐘）見水銀球端上有一滴透明之液體，彼時之溫度即其熔點也。

**碘值**——仿第 368 頁所述之尉運方法測定之。

**酸值**——稱試料 8 克入 500 c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，加中性醇 70 c.c. 置湯鍋上加熱使混合物完全溶化。然後加苯酚指示劑溶液一滴，速即以 0.5 N KOH 酒精溶液滴定，溶液應溫熱。計算蠟 1 克內游離酸能中和之 KOH 毫克數。

**計算法**—— $0.5\text{ N 鹼液 } 1\text{ c.c.} = \text{KOH } 28.0\text{ 毫克}$

**注意**——滴定時非必需 0.5 N KOH 之酒精溶液，0.5 N 或 0.1 N KOH 之水溶液亦可用之，但此時在滴定前必須用溫熱之中性酒精約 200 c.c. 稀釋；且滴定時，溶液應溫熱。無論如何，當滴定時，蜂蠟必須在溶化之狀態。

**鹼化值**——取蠟 2 克（須準確稱者），與 0.5 N KOH 酒精溶液仿第 365 頁所述之方法鹼化至少三小時。計算其鹼化值。

**酯值及比值**——由鹼化值中減去酸值，其差即爲酯值，再以酸

值除之，其商即為比值。純蜂蠟之比值在 3.8 左右。

注意——如試料之比值正確而其鹼化值在 92 以下者，則必有石蠟或地蠟存在。如比值超過 3.8，則其攙雜物中，恐有日本蠟，獸脂，昆蟲蠟，巴西蠟或鯨蠟存在。但如其鹼化值在 20 以下相差甚遠，即可知無日本蠟之存在。如比值在 3.8 以下，則恐有硬脂酸或松香存在。

水分——仿第 420 頁所述之二甲苯法測定之。

松香——松香之定性試驗法如下：取試料 1 克與 50% 酒精（試料中如有硬脂酸存在，則具此強度之酒精不能提出之）1 c.c.，加熱數分鐘，冷卻，過濾，將濾液在湯鍋上蒸發至乾涸，加乙醚 5 c.c. 熱至沸騰，充分冷卻，然後慎加濃  $H_2SO_4$  一滴，如有松香存在，即現易褪之紫色。

脂肪質攙雜物——日本蠟及其他脂肪質（如獸脂，地蠟，硬脂酸等）之檢驗法，即取試料 1 克與硼砂 1.5 克及水 20 c.c. 煮沸之。所得水溶液，冷卻後即現呈白色或膠狀液。如為純蜂蠟，則其溶液清澈或微呈渾濁。巴西蠟及松香與純蜂蠟之作用相同。

注意——欲知試料內有無攙雜物，則依上述之測定方法行之已足。但須注意，來源不同之蜂蠟，其組成各異。白色經漂白之蜂蠟，其比重較高，而其他「常數」亦隨其漂白方法致稍增減而有差異。印度蜂蠟（Ghedda 蠟），則較產自歐洲及美國之通常蜂蠟為稠而高黏性。其鹼化值甚低，酯值較高，有謂其間罕有攙雜物者。注意勿以此蜂蠟（又中國蜂蠟）與有攙雜物之蜂蠟相混淆。

無攙雜物之蜂蠟，其各常數之數值，約如下表：

表一七——普通蜂蠟及印度蜂蠟之常數

	普通蜂蠟	印度蜂蠟
比重 15.5°C .....	0.958—0.970	0.958—0.970
熔點.....	62—67°C	60—68°C
碘值.....	8—11	5—11
鹼化值.....	90—104	76—130
酸值.....	17—21	4.5—10
酯值.....	73—87	69—123
比值.....	3.6—3.8	7.4—17.9

下列之試驗法，可用於攪雜之試料：

**硬脂酸**——取蠟 3 克與 80% 酒精 10 c.c. 沸騰數分鐘，冷卻至 18—20°C 使成厚糊狀。放置 1 小時後，濾入 200 c.c. 之玻筒內，用水沖淡至約 200 c.c.，如有硬脂酸存在，則成片狀物而分離，聚集於表面上。如僅有 1%，亦可察出之。如有 7—8%，則得厚乳狀之混合物。純粹之蜂蠟，經如此放置 1—2 小時以後，應無澱積物。

**石蠟**——取蠟 2—10 克，置瓷皿中熔化，然後加等量之細粉狀 KOH。繼續加熱數分鐘，不時攪拌之。冷卻，摩細硬塊，加三倍量之鉀鹼石灰(KOH 1 份:CaO 2 份)混和。將此混合物引入厚璃管內，在油鍋上加熱至 250°C 3—4 時。冷卻後，將玻管及其內容一同搗碎，置於索克司力儀器中，用波美 80° 石油精提取數小時。蒸去石油精，將殘渣在 100°C 烘乾而取其重量。(須確定石油精本身在 100°C 蒸發後應無殘渣留存。)經此處理後，則酯類即成醇類，醇類與鉀鹼石灰加熱時即變成酸類，但其中之烴類不起變化而為石油精所提出。純蜂蠟本含有烴類 12.5—14%，如攪以石蠟或同類之

物質，則其中烴類之百分量當然增加。

注意——其他可疑試料之種種分析法，參閱 Allen 及 Lewkowitsch 二氏之名著。

參考——Lewkowitsch: "Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes," 2, 751. Allen: "Commercial Organic Analysis," 第二版 2, 242-270. 美國農部化學局之 Bull. 150, 49.

## 石 蠟

**概述**——普通白色之石蠟所需測定者即熔點也。黃蠟及石蠟屑片中常含有多量之油。報告熔點測定之結果時，應說明用何種方法測定。商業習慣多用華氏溫度。

**熔點**——毛細管法——取長約 1 吋之毛細管一，必要時須先將石蠟在手中捏軟，使能由毛細管之一端推入而盛於管中，蠟長約為 0.25 吋。以橡皮將毛細管繫於溫度計之旁，管中之蠟與水銀球相對。將溫度計水銀球連盛蠟之毛細管浸於一杯中水（如先溫熱至約 90°F 則可節省時間）。以微火加熱，勿攪動，注意石蠟融化而由毛細管流出時之溫度，此即其熔點也。

英國試驗法——由此法所得之結果為正確之凝固點。法以融化之蠟置於直徑約 2.5 吋深約 2 吋之小杯內而攪拌之，至蠟開始結晶時所發出之潛熱暫時阻止水銀柱之下降為度，此時之溫度即為其熔點。

美國試驗法——由此法所得之結果較英國試驗法約高 3°F



測定方法如下：

半圓形杯一，直徑 3.75 吋，杯容量之  $\frac{3}{4}$  盛熔化之石蠟。杯中央懸有溫度計，水銀球之直徑為 0.5 吋，浸入杯中熔化石蠟中之水銀球面積，僅為全數之  $\frac{3}{4}$ ；任熔化之石蠟冷卻，勿攪動之，迄有薄膜生成漸由杯邊而達溫度計。

注意——因美國試驗法之經過手續較緩，故習慣上多採取英國試驗法，於其結果上加  $3^{\circ}\text{F}$  即為美國試驗法所得之結果。

油——將石蠟急冷，儘量磨細。權 1 克量，與丙酮 10 c.c. 在普通溫度消化 1—2 小時。混和後，置冷劑槽中冷卻至  $-15^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}\text{F}$ ) 或以下。用棉毛層過濾，漏斗四週圍有冷劑。以冷卻之丙酮洗滌，蒸發濾液；在  $100^{\circ}\text{C}$  以下之溫度烘乾，權油之重量。

參考——J. Soc. Chem. Ind., 25, 139 (1906); Roger Aubert: "Industrial Chemistry," 527 (1912), 又參閱美國材料試驗學會，標準 D 87-22

## 肥 皂

概述——洗濯用肥皂，為脂肪酸之鹼鹽。常含有水及少量之雜質，蓋製造時所不能避免者。市售之肥皂常含有其他物質，如松香用為某部脂肪之代替物；碳酸鈉，硼砂及其他用以增加其硬度及潔淨性之鹽類；用以去油垢之砂，浮石粉等；以及賤價之填料如礦油蠟，矽酸鈉，滑石粉等。硬肥皂由鈉鹼或鈉鹼及鉀鹼之混合物製造。軟肥皂即鉀肥皂（含過量之水而呈軟性者例外），較易溶於水。液體肥皂者，即以中性椰子油所製之鉀肥皂之水溶液，內含甘油，酒精

表一八——各類肥皂之組成(所示數值均為最高之百分比,否則另有指述)

肥皂種類	軋製香皂	皂片	修面皂 <sup>1</sup>	白浮皂	普通洗滌皂	鹽水皂	汽車皂	擦手用皂	洗油肥皂
脂肪之性質	牛油87% 椰子油13%	牛油及椰子油	牛油及椰子油	牛油加椰子油 25-30%	混合脂肪 有松香	純椰子油	植物油		
水分及揮發質	15	15	15	34	36	55	55	15	5
游離NaOH	0.1	0.5	0.054	0.15	0.5	0.5	0.05	0.1	0.1
游離油酸	.....	.....	.....	.....	.....	.....	0.1	.....	.....
NaCl	0.3	1	0.34	1	1.5	2.5-3.5	.....	.....	.....
酒精不溶物 <sup>2</sup>	0.3	1.5	0.34	1	1-3	2-3	0.5	0.35	3 <sup>6</sup>
水不溶物	0.1	0.2	0.1	0.2	1	0.5	0.1	30-35	75-93
未鹼化脂肪	0.1	.....	0.1	.....	.....	.....	1-4	.....	.....
松香	無	無	無	無	25	無	無	無	無
矽酸鈉	0.15	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
混合脂肪酸: 酸值	203-212	.....	190-215	212 <sup>3</sup>	.....	250 <sup>3</sup>	.....	.....	.....
脂肪酸凝固溫度試驗 <sup>3</sup>	37°C	39°C	40°C	.....	.....	.....	.....	.....	.....

1. 約50%之總酸量應為K<sub>2</sub>O

2. 主要者為游離脂肪酸

3. 最低數

4. 以K鹽量計算

5 游離Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>或Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

或糖，以防止起涎沫及發渾濁。

製造肥皂之方法有三：

(a) 沸騰法，脂肪與鹼液沸騰，所成之肥皂與大部分之液體分離，液體中含有甘油及雜質。甘油可以收回。

(b) 冷法，熔化脂肪與濃鹼液混和，不需加熱。

(c) 半沸騰法，與(b)相似，但在溫熱時混合。由此法與(b)法所得之肥皂不與液體分離，故其中含有甘油及雜質，又常含有未鹼化之脂肪。

各類肥皂大概之組成，列於表一八中。大部分之數值，乃錄自美國政府之規範。

下述分析方法之應用，包括(a)普通軟硬之固體肥皂；(b)去油垢肥皂；(c)液體肥皂。

## 固 體 肥 皂

**預備試料**——試料之預備，須十分謹慎，因肥皂表面層之水分量與其內層大不相同也。

比較乾燥之肥皂，可用刀切成細塊，反復切之至得勻靜之試料而止。如肥皂過軟不能切者，則先沿對角線切開，由新面上削取薄捲屑，削取之地位，務須直通新面之全部而不限一隅，俾可得內外平均之比量。不論由何法取得之試料，均須充分混和而貯於密封之瓶中。分析時需用之試料，應及早權稱之。

**水分及揮發質**——稱試料 20 克，溶於熱水約 150 c.c. 中。當

熱時，將溶液移入 250 c.c. 量瓶中，以水加滿至刻線，充分混和，立刻\*以移液吸出 25 c.c. 置於已知重量之鉑皿中，在蒸汽鍋上蒸發至乾涸，然後在  $105^{\circ}\text{C}$  以下烘乾至重量不變為止。由 100 中減去固體物之量即水分及揮發質之量。

注意——(1)由上測定，肥皂中之酒精及香料油亦遭損失，石油精或其他之揮發質亦然。當此情形時，則水分之確量，可仿第 420 頁所述之二甲苯法測定之，取用肥皂約 20 克，在蒸餾以前先加過量之無水粉狀  $\text{KHSO}_4$  使呈酸性反應。

(2)欲得極準確之測定，則乾燥之手續須在真空中或惰性大氣下行之。

**總驗量——第一法——**將水分測定後之殘渣用低紅熱灼之使焚去炭質，再權礦質殘渣之量，殘渣內含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (又含有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$  等)。注沸水於此皿中，溫熱，使殘渣溶解。冷卻後，用 0.1 N 酸及甲基橙滴定。如殘渣不能完全溶解，則於滴定前，先濾去不溶物，蒸發濾液至乾涸，灼熱而權其重量。

滴定之結果，以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  計算所得之驗量，應與以上所測得之可溶性灰質量相符，否則即示有 Na 及 K (如無  $\text{NaCl}$  等存在)。欲證實此二元素之存在，可取如針頭大之灰分，溶解於數滴  $\text{HCl}$  中，置一滴於顯微鏡用薄玻片上；用微熱燈蒸發至乾，另以醋酸加於醋酸鈉溶液內使呈酸性反應，乃以玻棒蘸此酸性溶液 1 滴在乾涸之殘渣上劃過。如有 Na 存在，則見有清晰淡黃之醋酸鈉四面體發生。再加一滴，並旁置  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液 1 滴時，如有鉀存

\* 如需測定脂肪質之總量，則同在溶液未冷卻時，吸取 200 c.c. 之約量溶液以作是項測定。

在，即有黃色之八面體發生。

$$\begin{aligned}
 \text{計算法} & \text{—— } 0.1 \text{ N 酸 } 1 \text{ c.c.} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 0.005300 克} \\
 & = \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ 0.006910 克} \\
 & = \text{Na}_2\text{O} \text{ 0.003100 克} \\
 & = \text{K}_2\text{O} \text{ 0.004710 克} \\
 & \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 0.5849 = \text{Na}_2\text{O} \\
 & \text{K}_2\text{CO}_3 \times 0.6816 = \text{K}_2\text{O}
 \end{aligned}$$

第二法——下述方法較為便利，因不需測定脂肪之總量也。取肥皂 5 克溶於 100—150 c.c. 熱水中。加 0.5 N HCl 40 c.c. 置蒸汽鍋上加熱迄脂肪酸熔化而成清澈之液層。將玻杯置冷水中冷卻，裂碎脂肪酸塊，濾過，留脂肪酸於玻杯中。充分洗滌玻杯，脂肪酸及濾紙，合併濾液及洗液，加甲基橙，用 0.1 N NaOH 滴定餘剩之酸。由消耗之 0.5 N 酸量，計算以 Na<sub>2</sub>O 或 K<sub>2</sub>O 表示之鹼量。

脂肪質總量——以移液管吸取原來之肥皂熱溶液（見水分之測定）200 c.c. 置於玻杯中\*，加稀 HNO<sub>3</sub> 迄微呈酸性反應為止。置湯鍋上加熱迄脂肪酸成液層而浮集於表面，但酸液下之溶液須十分清澈為止。置冰水中冷卻，靜放過夜，將脂肪酸移入玻杯中。又將所餘之液體移入分液漏斗中，用 CHCl<sub>3</sub> 提取兩次，每次用 CHCl<sub>3</sub> 50 c.c.，蓋以除去殘餘之脂肪物質也。將 CHCl<sub>3</sub> 提出液移入盛脂肪酸塊之玻杯中，使脂肪酸溶解。移 CHCl<sub>3</sub> 溶液入分液漏斗中，用

\* 必要時可用移液管直接由分液漏斗中吸取，俾可節省時間；然後酸化，在加 CHCl<sub>3</sub> 以前先充分搖動之。

$\text{CHCl}_3$  洗滌玻璃杯。用水洗滌  $\text{CHCl}_3$  溶液二次，每次 20 c.c. 蒸去  $\text{CHCl}_3$ ，在  $100^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變，權脂肪物質之總量。

注意——(1)所測得之脂肪質為脂肪酸，但其在肥皂中則成酯類，普通肥皂中之酯量即酸量  $\times 0.9673^*$  是也。分析結果，則脂肪酸量常作為脂肪質總量之報告，因測定時不免有小損失也。商業上之分析，則以直接測得之結果為最滿意。

(2)所測定之脂肪物質，內含脂肪酸；未化合之脂肪，松香及煙類。如僅須測定化合之酸量，則宜用曾以醚或波美  $86^\circ$  汽油提取後之乾肥皂測定之，其法與以下「未鹼化物質總量」項下所述者相同。

(3)如在普通溫度此脂肪酸為液體時，則於熱液體未冷卻時，可加某已知量之蜂蠟或硬脂酸使成硬塊。所加蠟之重量，與所用之肥皂應約相等，當然仍須由硬塊之重量中減去之。過多之水可在濾器中用壓榨法除去，將硬塊置乾燥器中（或置真空中）乾燥而權其量。

(4)由椰子油肥皂及棕櫚油肥皂取得之脂肪酸，能微溶於熱水中。在此情形時，則析離脂肪酸之手續應極力設法在以食鹽飽和之濃溶液中施行。洗滌脂肪酸，亦應加以限制，乾燥時宜極力避免置於熱的環境中。

(5)如必須測定溶解性之脂肪者，可參考 Allen “Commercial Organic Analysis” 4th ed. 2, 432。

**游離苛性鹼或游離脂肪酸**——取肥皂 5 克溶於 95 % 熱酒精中，此酒精曾以 0.1 或 0.5 N NaOH 及苯酚指示劑中和者。用熱水漏斗\*\*過濾；以中性熱酒精洗滌至無肥皂而止；乃以 0.1 N 酸及

\* Lewkowitsch: “Chemical Technology and Analysis of oils, Fats, and Waxes,” 624 (1895).

\*\* 參閱「水不溶物」及「酒精不溶物」兩項。

苯酚指示劑滴定濾液。按情形以 NaOH 或 KOH 計算之。

如濾液呈酸性，則以 0.1 N NaOH 滴定。以油酸量計算之。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1 \text{ N 酸 } 1 \text{ c.c.} &= \text{NaOH } 0.00400 \text{ 克} \\ &= \text{KOH } 0.00561 \text{ 克} \end{aligned}$$

$$0.1 \text{ N NaOH } 1 \text{ c.c.} = \text{油酸 } 0.0282 \text{ 克}$$

注意——(1)檢驗游離苛性鹼之方法，可加苯酚指示劑溶液一滴於肥皂之新切面上以試之。如不見紅色，則無游離鹼存在。游離苛性鹼或矽酸鈉均能現紅色。如肥皂中有過量之水分，則  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  亦能生紅色。

(2)如肥皂中含游離鹼及游離脂肪，則上述方法有矛盾之處，因與酒精共熱時，游離鹼將鹼化游離脂肪也。故如需高上之準確度，宜用得文斯(Devines)法，此法之詳細手續見 J. Am. Chem. Soc., 22, 693。

**酒精不溶物**——如需測定不溶於酒精之物質，則將游離苛性鹼測定中之酒精溶液，由已知重量之濾紙或古區坩堝過濾；在  $100^\circ\text{—}105^\circ\text{C}$  烘乾 3 小時，置乾燥器中冷卻而權其重量。

**游離碳酸鈉**——於上項測定中之濾紙上傾注沸水，使濾紙上之殘渣溶解，洗滌，使溶液冷卻，以 0.1 N 酸及甲基橙滴定。按情形以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{K}_2\text{CO}_3$  之量計算之。(未溶解以前，可用鉑絲蘸殘渣作火焰試驗以定其性)。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1 \text{ N 酸 } 1 \text{ c.c.} &= \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.005300 \text{ 克} \\ &= \text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.006910 \text{ 克} \end{aligned}$$

注意——如有矽砂及矽酸鈉存在，則商業上認之為不溶於酒精之物質，而隨游離碳酸鈉同時滴在內已足準確。此時應將碳酸鈉之甲基橙滴定量校正之如下：

$$0.1 \text{ N 酸 } 1 \text{ c.c.} = \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \text{ 0.013 克}^*$$

$$= \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} \text{ 0.0191 克}$$

**水不溶性物**——如須測定不溶於水之物質，可仿酒精不溶性物之測定方法行之，以  $60^\circ\text{C}$  之水充分洗滌。（如水不溶性物均為無機物質，則仿游離碳酸鈉項下所述之方法用沸水處理之。）將不溶性殘渣在  $100\text{--}105^\circ$  烘乾 3 小時，置乾燥器中冷卻而取其重量。

**化合之鹼量** ( $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$ ) —— 以  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$  計算之總鹼量，減去以  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$  計算之游離鹼量及游離碳酸物量，其差即為化合之鹼量（設無矽酸鈉及硼砂存在）。

**計算法**——  $\text{NaOH} \times 0.7748 = \text{Na}_2\text{O}$

$$\text{KOH} \times 0.8394 = \text{K}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 0.5849 = \text{Na}_2\text{O}$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 \times 0.6816 = \text{K}_2\text{O}$$

**矽酸鈉**——如灰量較由滴定法計得者為大（設無不溶性之摩擦物存在），則示有矽酸鈉存在。先以滴定法測得總鹼量後，再測定灰分中之  $\text{SiO}_2$  量，由此即可測定矽酸鈉之重量。其法加微過量之  $\text{HCl}$ ，蒸發至乾，在  $130^\circ\text{C}$  烘 1 小時，用  $\text{HCl}$  提取，加熱水沖淡，過濾，洗滌，強灼之。權  $\text{SiO}_2$  之量，以  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  計算之。

**計算法**——  $\text{SiO}_2 \times 1.258 = \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

注意——如肥皂含不溶性之矽質，則製成水溶液，過濾，蒸乾濾液，焚去有機質，乃

\* 理論上  $0.1 \text{ N 酸 } 1 \text{ c.c.} = \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \text{ 0.01511 克}$ ，但商業品矽酸鹽之組成稍有不同，用 0.013 則與平均滴定量較近耳。



依上法測定  $\text{SiO}_2$

**硼砂**——稱肥皂10克(如疑硼砂量在5%以上者,則稱5克。)置入鉛皿中,加熔劑 2.15 克,此熔劑由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  200 克及細粉狀  $\text{SiO}_2$  15 克配成。然後加酒精 15 c.c., 用玻棒拌和,以酒精洗滌玻棒後,乃將混合物在水鍋上蒸乾。灼燃之,使可燃燒之物質完全焚去,覆鉛箔於皿上而熔之。將熔化物完全消散於沸水中,移此水溶液於 250c.c. 圓底燒瓶內。加稀  $\text{HCl}$  (1:1) 20c.c. 熱至近沸騰,乃加中過量之乾燥沉澱  $\text{CaCO}_3$ ; 連回流冷凝管下而強烈沸騰之。用摺紙濾去沉澱,以熱水洗滌數次,注意液體之總容量應在 100 c.c. 以下。將濾液傾還燒瓶中,加  $\text{CaCO}_3$  一匙,再在回復冷凝管下沸騰之。於是離火,以吸氣唧筒連接於冷凝管之頂端而行吸氣法,迄燒瓶內幾不再沸騰而止,冷卻至普通溫度,加甘露蜜醇 1 克或中性甘油 \* 50 c.c., 以 0.1 N  $\text{NaOH}$  (無碳酸物者) 及苯酚指示劑滴定之。達中和點後,再加甘露蜜醇 1 克或中性甘油 10 c.c., 再滴定之。如此反復行之,迄加甘露蜜醇或甘油時,中和點不受其影響而止。滴定量以結晶硼砂計算之。

**計算法**——0.1 N  $\text{NaOH}$  1 c.c. =  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  0.00954 克

注意——(1)此法詳載於 J. Ind. Eng. Chem. 5, 645 (1913)

(2)肥皂分析,在定量以前最好先作定性試驗。

**硼砂之定性試驗法**——取肥皂約 1 克及稀  $\text{HCl}$  10c.c., 同置試管中。熱至沸騰,則脂肪酸即浮於面部。乃置試管於自來水下沖

\* 用甘露蜜醇時所得磷之中和點較甘油顯著。

冷，以濕濾紙將脂肪酸濾過。取薑黃紙浸濾液中而乾燥之，如有硼砂存在，則乾燥時紙現紅色，再於紙上加  $\text{NH}_4\text{OH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液處理時，則又變為藍色或綠色。如肥皂中硼砂量僅約 0.05%，亦可用此法試驗之。

**氯化物(鹽)——第一法**——用  $\text{HNO}_3$  析離脂肪酸，過濾，將濾液蒸發至 100 c.c. 慎加  $\text{CaCO}_3$  使中和，以 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  滴定之，指示劑為  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (見第十一章)。

**計算法**——0.1 N  $\text{AgNO}_3$  1 c.c. =  $\text{NaCl}$  0.00585 克  
=  $\text{KCl}$  0.00746 克

**第二法**——取肥皂 5 克溶解於 300 c.c. 水中，必要時須煮沸促其溶解，加過量之中性且不含氯之  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液。普通加 20% 溶液 25 c.c. 已足。如上法以 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定之，以鉍酸鉀為指示劑，不必冷卻及過濾。

**甘油**——溶肥皂 20—25 克於熱水中，加微過量之  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，置湯鍋上加熱迄所析出之脂肪酸熔成清澈之液體而止。移去脂肪酸，將酸性溶液濾入量瓶中。加  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  結晶以去氯化物及溶解性脂肪酸。冷卻，以水加滿至量瓶上刻線，混和而淨置之，以乾濾紙過濾。取相當於肥皂 5 克量之某約量溶液置入 100 c.c. 量瓶中，稍稍稀釋，加氧化銀少許，放置 10 分鐘，再加過量鹽基性醋酸鉛，以水加滿至量瓶刻線，用乾濾紙過濾，取濾液 25 c.c. 置於清潔之玻璃杯中。先加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) 12 滴使  $\text{Pb}$  沉澱，然後精確量取 (40—50 c.c.) 重鉻酸鹽溶液加入之 (溶純  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  74.56 克於水中，沖淡至

1000c.c.，其準確之濃度則以純鐵或硫酸亞鐵銨測定之)，再加濃  $H_2SO_4$  15c.c. 覆蓋玻杯，置沸水中熱2小時；然後冷卻。加過量之硫酸亞鐵銨標準溶液，而以重鉻酸鹽溶液回復滴定，重鉻酸鹽溶液每呎中含 7.456 克。(硫酸亞鐵銨每呎中含 240 克。)較濃之重鉻酸鹽溶液 1 c.c. 應與甘油 0.01 克相當。

如有糖存在，則上法不足恃，因糖能還原重鉻酸鹽也。有糖存在時，先依上法移去脂肪酸，取某約量溶液，加石灰水使中和，蒸發至約 10c.c.，加砂 2 克及內含  $Ca(OH)_2$  約 2 克之石灰水，蒸乾。加 95% 酒精 5 c.c. 以處理潮濕之殘渣，調成糊狀，置鍋上加熱，不絕攪拌，將上層清澈之液體傾入 250 c.c. 量瓶中。用少量酒精洗滌殘渣五或六次，而將洗液加入量瓶中。冷卻量瓶之溶液至  $15^\circ C$ ，以 95% 酒精加滿至量瓶上之刻線，混和後，以乾濾紙過濾。取濾液 200c.c.，置湯鍋上蒸發至漿狀，乃用無水酒精將其移入有玻蓋之筒中，加無水醚 3 次，每次 10c.c.，每次加後應混和；靜置之使澄清，經由濾器傾出，用無水酒精 2 份及無水醚 3 份之混合物洗滌濾紙上之物質。蒸發使成漿狀；在水之沸點溫度烘乾 1 小時，權其量，灼熱後再權稱之。以 1.25 乘所損失之重量，即為約量溶液中之甘油量。(權稱甘油之手續，可以他法代替，即將酒精及醚蒸去，用重鉻酸鹽滴定是也。)

注意——依照蒙夾及登柏吞(Hoyt and Pemberton)\* 用適當量之  $K_2Cr_2O_7$  及過量  $H_2SO_4$ ，則甘油及糖均可完全被還原。糖所需之  $K_2Cr_2O_7$  可另行測定計算之，

\* J. Ind. Eng. Chem. 14, 54 (1922)

再由其差數計算甘油之量。

糖——取肥皂 5 克溶於水中，加過量 HCl，置蒸汽鍋中加熱 30 分鐘。冷卻後，濾去脂肪酸，盛濾液於量瓶中，加 NaOH 以中和大部分過量之酸，盛滿量瓶之容量，混和。分析時，視所設想糖量之多寡而取某約量之溶液。惟所取某約量之溶液，含糖量以右旋糖量計算時，不應超過 0.25 克。依阿令所改良之費林法（見第十章）測定還原糖之總量。以右旋糖計算之。

$$\text{蔗糖} = \text{右旋糖} \times 0.95$$

注意——透明香皂中常有糖存在，尤於出售之「甘油肥皂」中其含量約為 20-30%。  
此類肥皂又常含有酒精及醋酸鈉。

未鹼化物總量——第一法——取肥皂 10 克乾燥之，置索克司力提出器中\*用無水醚或石油精（沸點在 60°C 以下者）提出之。將提出液移入分液漏斗中，用水洗滌二次。蒸去溶劑，在 100—105°C 烘乾而權其重量。

第二法——溶肥皂 10 克於 200c.c. 水中。置溶液於分液漏斗中，用醚提出二次，每次用 100c.c.。與醚搖動混和後，加酒精數 c.c.，緩緩轉動漏斗使液體澄清。合併醚之提出液，用水洗滌二次，蒸發去醚，乃稱未鹼化物質之重量。

未鹼化物質——於以上所得之未鹼化物質內加近 0.5 N 之

\* 有一便利之方法即溶肥皂於少量熱水，另以曾用醚提浸之砂鋪於平底之蒸發皿內，乃將肥皂溶液緩緩傾於此砂層上。然後在蒸汽鍋上蒸發，最後在 105°C 烘乾，再移入提出器中。

KOH 酒精溶液 25 c.c., 用回流冷凝管沸騰 1 小時, 蒸乾, 溶解於水, 移入分液漏斗中, 加醚搖動之, 洗滌醚液迄無鹼質而止, 置於已知重量之皿或燒瓶中蒸發去醚, 在  $100^{\circ}\text{C}$  烘乾而權其重量。

注意——如此所得之非鹼化物質為油或脂肪內之天然非鹼化物, 蟻及對於蒸汽無揮發性之重石油煙類。

**未鹼化之可鹼化物質**——由未鹼化物總量中減去非鹼化物質之量即得。

**石油精**——測定石油精或其他對於蒸汽有揮發性之煙類, 其法取水約 400 c.c., 置 1 呎之圓底粗頸燒瓶中, 加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 1) 約 50 c.c. 必要時須將溶液冷卻, 冷卻後, 加肥皂約 100 克, 其重量須稱至 0.1 克。稱肥皂時, 應稱整塊, 迅速切片, 片之大小, 適足由瓶頸投入瓶中為度。然後於瓶頸口貫一雙孔塞, 一孔內插曲玻璃管與冷凝管相接, 另一孔中, 插一玻璃管近至瓶底為通入蒸汽之用。冷凝管之出口處, 接一受器, 再接於刻至 0.1 c.c. 容量之長玻璃管。以底部有適當玻璃球之氣體滴定管代長玻璃管為佳。氣體滴定管之底部有橡皮管, 使管內貯積之水可以向下引出而不致擾動其上層之石油精。刻度之四週為冰水。先將燒瓶熱至沸騰, 然後通入蒸汽。如此行蒸汽蒸餾, 至得十分清澈之餾液而止。所需時間約為 1—2 小時。長玻璃管中須有足量之水存在, 使上層之石油精適在有刻度之處, 逐漸增高之水, 宜隨時引出之。

蒸餾完畢後, 冷卻玻璃管中之液體至  $60^{\circ}\text{F}$ , 紀錄上層之容量。然後測定揮發性餾液在  $60^{\circ}\text{F}$  之比重。由其比重計算重量。乃將揮發

性餾液移入厄倫邁爾燒瓶中，加酒精 25 c.c.，此酒精曾被中和，其在溫熱時，於苯酚指示劑須呈中性反應者。置蒸汽鍋上溫熱約 15 分鐘，用 0.1 N NaOH 及苯酚指示劑滴定。即得對於蒸汽有揮發性之脂肪酸量。脂肪酸之總量，以油酸計算之，由揮發性餾液之量中減去，其差即為石油精之重量百分數。

計算法——0.1 N NaOH 1 c.c. = 油酸 0.028 克

注意——如揮發性脂肪酸之重量在千分之幾以上，則於最初之蒸汽餾液中加入任意過量之 10% NaOH 溶液以中和其脂肪酸以後，通蒸汽再蒸餾之，此法更為準確，仍如上法盛餾液於四週圍有冰水之刻度玻璃管中。

脂肪酸之檢查——(a) 析離及製備——第一法 (為普通肥皂用)——溶肥皂約 50 克於 500 c.c. 熱水中，加 30%  $H_2SO_4$  100 c.c.，加熱使脂肪質或液層而浮集於面部，引去其下之酸性液層，用熱水洗滌脂肪質至無  $H_2SO_4$  而止，將脂肪質傾入於乾玻璃杯中，用熱水漏斗過濾，在沸水之溫度烘乾 20 分鐘。

第二法 (為香皂及含有揮發性脂肪酸之肥皂用)——溶肥皂約 50 克於 300 c.c. 熱水中，移入分液漏斗，加近 2 N 之  $H_2SO_4$  150 c.c. 稍冷卻，加醚 120 c.c. 搖動之，引出酸性液層，用 NaCl 強溶液洗滌醚層至不含酸質而止。將水溶液層完全引出，移醚層入燒瓶中，加無水  $Na_2SO_4$  20—30 克，瓶口貫塞而搖動之，在 25°C 以下之溫度靜置之，使醚液十分清澈，此因  $Na_2SO_4$  將水完全吸去也。用乾燥之濾紙濾入另一厄倫邁爾燒瓶中，通入乾燥之空氣並加熱至 50°C 以上使醚完全蒸去。

(b) 脂酸凝固試驗——見第 369 頁

(c) 酸值——見第 367 頁

松香——(a) 特尉岐耳 (Twichell) 法——取析出之乾燥脂肪酸 3 克置於燒瓶中，溶解於無水酒精 30c.c.，通以乾燥之 HCl 氣，其速度適中。置燒瓶於一杯冷水中使其冷卻。繼通 HCl 使酯類分離而 HCl 不再被吸收，估其時約需 45 分鐘。靜置燒瓶 1 小時，使酸液轉清澈而所成含松香之酯類浮於頂面。乃移入分液漏斗中，用汽油（約 74° 波美）50c.c. 漂洗燒瓶。引出酸液，用水洗滌汽油溶液 1 次，另取 KOH 0.5 克及酒精 5c.c. 溶於水 50c.c. 中，即以此溶液加入分液漏斗中處理汽油溶液。則松香立刻鹼化而分為兩層，將下層之松香肥皂溶液引入另一分液漏斗中，加稀酸使呈酸性反應而以醚提取三次。將醚之提出液併合，用水洗滌二次，引入已知重量之燒瓶中，蒸發去醚，將松香在 100°C 烘乾而權其量。

注意——上述方法載於 J. Soc. Chem. Ind., 804 (1891) 其原理即以 HCl 將在酒精中之脂族酸類變為乙基酯類，但松香不變。

(b) 華爾富 (Wolff) 法\*——溶肥皂 5 克於 100—200 c.c. 熱水中，加微過量之稀  $H_2SO_4$ ，加熱，使析出之脂肪酸熔成液層，冷卻至室內溫度，用醚少許提出之，引去水層，用水洗滌醚液層至不含無機酸為度。乃移入 200c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，蒸發去醚，在 105°C 烘乾 1 小時。冷卻後，溶解於無水酒精 20c.c. 中。另取濃硫酸 1 容積與無水酒精 4 容積混和，取此混合液 10 c.c. 加入之，在回流冷

\* 美國標準局 Bull. 129

凝管下沸騰 4 分鐘。離蒸汽鍋，加約五倍容積之 NaCl 溶液 (7—10%)。用醚提出 3 次，併合醚溶液，以 NaCl 溶液洗滌之，迄洗液於甲基橙呈中性反應為止。另加對於苯酚指示劑呈中性之酒精 30c.c. 用 0.1 N NaOH 及苯酚指示劑滴定松香酸。

計算法——0.1 N NaOH 1 c.c. = 松香 0.0346 克

= 樹脂酸鈉 0.0377 克

其他物質——金屬物質如 Pb, Hg, Cu 及 Zn. 或有存在於 SiO<sub>2</sub> 測定後之濾液中，可依普通之方法測定之。

糊精，澱粉，純膠等有時亦存在於肥皂中，最好脂肪物質總量測定以後，取其濾液某約量而測定此等物質。但此時用以析離脂肪之無機酸，宜用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 HCl 以代 HNO<sub>3</sub>。

石炭酸及煤膏類物質，可依 “Commercial Organic Analysis” 3 th ed., 2, 426 頁中所述之方法測定之。

## 洗濯肥皂

概述——洗濯用肥皂之分析法，與以上相同。其例外者如下：

不溶解性砂質——洗濯肥皂中不溶解於水之物質，應作不溶解性砂質報告之。

長石與石英——洗濯肥皂中之摩擦物，內含有長石，其近似量之測定方法 (如已知僅含有長石或石英或兩者之混合物時)，即取此摩擦物試料 0.5 克，加 HF 分解之，以水及 HCl 提取其殘渣，加 NH<sub>4</sub>OH 使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉澱而測定其重量。乘以 5.46，以試料量除之，



即得摩擦物中長石之近似百分量。

**總鹼量**——總鹼量依前述之第二法測定，不能由滴定其灰分以測定之，蓋灼成灰時，肥皂中之鹼將熔融礦質矽酸物也。

## 液體肥皂

**概述**——除下列諸例外之分析手續外，液體肥皂之分析方法與硬肥皂同。所應注意者，即液體肥皂含大量之水而已。

**無水肥皂總量及化合成肥皂之鹼量\*** —— 取試料 10 克置於 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中，溶解於水 100c.c. 加一定微過量之 0.5N HCl，瓶頸中插一小漏斗，乃以 60°C 以下之溫度加熱，使析出之脂肪酸熔成清澈之液層。移入分液漏斗中，引去酸性液而入另一分液漏斗中，用醚將引出之水層提出二次，每次用醚 20 c.c. 將脂肪酸溶解於洗滌水層所用之醚中，加水振盪之，每次用水 10 c.c.，迄於甲基橙不呈酸性反應而止。合併洗滌用之水，加醚 20 c.c. 振盪之，再用水洗滌此醚迄洗水於甲基橙呈中性反應而止。乃合併醚溶液（必要時須過濾，用醚洗滌濾紙），置於適當已知重量之器皿中，加無 CO<sub>2</sub> 之中性酒精 100 c.c.，用 KOH 標準溶液滴定，適對苯酚指示劑呈中性反應爲止。蒸發去酒精，在 105°C 烘乾至重量不變。作爲 K 肥皂而權其重量，計其百分量。

以上所得之肥皂中，含有礦油及中性脂肪。此兩物質如已經另行測定，則必須減去之，方得肥皂之確量。由標準 KOH 之量計算

\* 美國標準局 Circ. 24,

$K_2O$ 之量(化合成肥皂者),再由 $K$ 肥皂量中減去,則得脂肪酐之量。

注意——(1)液體肥皂多為鉀肥皂之溶液。如已知其為鈉肥皂,則  $NaOH$  可代  $KOH$  用以滴定脂肪酸,否則在計算時校正之。

(2)如試料中有過量之游離脂肪酸,則計算原來肥皂中之化合鹼量時必須校正之。

(3)宜用標準鹼液作一空白試驗以測定其中性鹽量,必要時須校正之。

**游離碳酸鹼量**——測定無水肥皂總量以後,將所有之酸性水溶液溫熱之,以逐去溶解之鹼。冷却,加甲基橙,用  $0.5 N$  鹼液滴定過多之酸量,因即測定肥皂所消耗之酸量。以  $K_2O$  計算總鹼量,減去化合成肥皂及成游離  $KOH$  之  $K_2O$  量。計算其差數,以  $K_2CO_3$  表示之。

計算法—— $0.5 N$  酸  $1 c.c. = K_2O 0.02355$  克

$$KOH \times 0.8394 = K_2O$$

$$K_2O \times 1.4671 = K_2CO_3$$

**游離苛性鹼或游離脂肪酸**——取試料  $10$  克,與新沸之中性乙醇( $94\%$  或再強者)  $200 c.c.$  溫熱時消化之。過濾,用新沸溫熱之中性酒精洗滌沉澱迄無肥皂而止;合併溶液及洗液,加苯酚指示劑,用  $0.1 N HCl$  或  $NaOH$  滴定之。將游離鹼量計為  $KOH$  之百分量,或將游離酸計為油酸之百分量。

## 肥皂粉及除垢劑

肥皂粉大都為磨碎之肥皂與鹼灰 ( $Na_2CO_3$ ),『一水化物』 ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ),或洗滌鹼灰 ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ) 之混合物。有時其

中一部分之鹼爲  $\text{NaHCO}_3$ ，硼砂，或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  所代替，『較強』而不常用之肥皂粉中含有  $\text{NaOH}$ ；洗濯藥品亦含有如浮石，長石等之摩擦物，或含『去淨劑』如穀餅之類。

分析之方法與肥皂相似。如試料中含有不溶解性物質，則取 10—20 克量，加熱水處理之，以已知重量之濾紙或古區坩堝過濾，用熱水洗滌，收集濾液於量瓶中。烘乾，稱其重量；然後灼熱，再稱之。

將濾液之容量加滿至量瓶刻線。取其溶液總量之  $\frac{1}{10}$  蒸發至乾涸，灼熱而權其灰量。溶解於水，以 0.5 N 酸滴定之，即得總鹼量。另取相當於  $\frac{1}{5}$  之試料之某約量溶液以測定脂肪。又取原來之試料 2—5 克以測定水分，然後仿肥皂之分析法，用 0.5N 酸滴定以測定游離之鹼量。

如試料內無不溶解性物質，則取 20 克量，直接測定脂肪，取 2 克量以測定水分，灰分，及總鹼量；另取 2 克以測定游離鹼量。

如須測定無水肥皂及鹼之大約之比量，則取 5 克量置於索克司力提出器之杯內，加中性酒精提出之，或溶解於新沸之中性酒精 200 c.c.，過濾，用新沸溫熱之中性酒精洗滌。加苯酚指示劑溶液 2 或 3 滴於酒精溶液中。如有游離之苛性鹼存在，則以 0.1 N HCl 滴定之。蒸去酒精，權乾燥肥皂之重量，因加 0.1 N HCl 故，須校正所生成之 NaCl 量。(0.1 N HCl 1 c.c. = NaCl 0.0058 克)

游離碳酸鹽等則留於提出器之杯中或在濾紙上。溶解於熱水中，冷卻後，以 0.5 N 或 N HCl 及甲基橙滴定之。

## 第八章 木材紙及造紙原料之分析

### 木材中之纖維

**取試料法**——試料以由新鮮之木材採取者最佳。乾燥之木材，應在水中浸透。將木材鉸於虎鉗上，用銼剝之而得纖維狀而與機械紙粕相似之試料。在 98—100°C 烘乾。

**纖維總量**——權試料數份，每份 5 克，各置入 500c.c. 有柄碗中。加 1% NaOH 溶液 200c.c. 蓋以錶玻璃，緩緩沸騰 0.5 小時，將碗壁上之纖維洗下數次。取直徑 1 吋之多孔板置於直徑 5 吋之漏斗上，用吸氣法過濾。起初有少量之纖維由多孔板穿過，待有如石棉濾器中之一層積集物於板上後，將穿過之纖維再回復過濾之。當過濾時，可將多孔板固繫於漏斗上勿使搖動，以後過濾時亦仿此，其法用硬銀絲一根，由多孔板之中央一孔穿過，將一端向下彎曲緊拴於板上，下端直由漏斗莖穿出約  $\frac{1}{8}$  吋，通過漏斗莖之部分，稍微曲折之使與漏斗莖之內壁相抵，庶不致搖動矣。

過濾後，用熱水洗滌，吸乾，以玻棒尖端剔鬆纖維，於是置於安全之透風櫃內施行氯化作用。將氯氣發生器之橡皮出口管接於漏斗莖口，漏斗上蓋一錶玻璃，氯氣先經過洗滌瓶通入漏斗由下而上與纖維起作用，氯氣通過之速度為每秒鐘 1—2 氣泡。如是施行氯化作用約 1 小時。每隔 15 分鐘以玻棒之尖端將纖維剔散一次，並

搗碎其塊狀物。

氯化作用完畢後，將漏斗還置於吸氣瓶中，用熱水洗去 HCl；洗瓶中換置 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液 150c.c. 取 500c.c. 有柄碗將漏斗倒置其中，將銀絲向下一推，則大部份之纖維及過濾板即落入碗內，將漏斗正置之，吹出洗瓶內之  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液將附着於漏斗上之纖維洗入碗中。洗滌銀絲及過濾板，並以剩餘之  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液注入碗中。乃將混合物煮沸，加 10% NaOH 溶液 3c.c.，沸騰 5 分鐘。再以多孔板過濾，用熱水洗滌至洗液無色而止，剔散纖維後，再依前法施行氯化作用。

闊葉類木材，於第一次氯化時，其木質即被化去，第二次氯化時，其纖維不變黃色而漂為純白色。但大多數結尖圓果實之木材，在第二次即變黃色。此時可繼續施行氯化作用 0.5 小時，一如前法洗滌纖維，與鹼性  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液沸騰，再使與 Cl 作用。除反常之情形以外，大都經第三次與 Cl 作用後，其纖維必被漂白。

不論何時當纖維已漂白，須立刻移去氯氣發生器，以大量之水在過濾板上洗滌，即用水移入有柄碗中浸於水下，片刻後，用已知重量之大古區坩堝過濾，以酒精充分洗滌，最後用醚洗淨，先溫熱之使其乾燥，最後在 100—105°C 烘至重量不變，或至重量開始增加為度。

注意——(1)最後極微量之酸質頗難洗淨，故烘乾時，表面上之酸即被蒸濃而使纖維之邊緣發紅色。如用酒精及醚洗滌，則無此弊。

(2)如證明內有礦質，且經此處理後不能除去者，則可將烘乾後之纖維燒灼之。濾

去灰量即得純纖維之重量。

$\alpha$ ,  $\beta$  及  $\gamma$  纖維——需纖維物質之某種特殊用途例如以木漿製人造絲，選擇原料時，大都以其中所含之  $\alpha$  纖維量之多寡為目標。 $\alpha$  纖維者，即對於苛性鹼抵抗力最大之一種纖維， $\beta$  及  $\gamma$  纖維次之，此即三種纖維之區別也。纖維物質例如木漿中之  $\alpha$  纖維之測定方法如下：

將空氣乾燥之木漿切成小塊，權取兩份，每份 5 克，各置入 400c.c. 玻杯中，加 20°C 之 17.5% NaOH 溶液 50c.c. 謹慎行滴定法以測定 NaOH 溶液之濃度，並設法使其濃度為 17.5% ( $\pm 0.1\%$ )，蓋因  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  不起作用\*也。放置數分鐘使木漿吸收鹼溶液，用扁玻棒充分攪碎之，再加 NaOH 50c.c.。由第一次加 NaOH 之時為始擱置共半小時，保持溫度 20°C。加水 300c.c.，用 4 吋畢希勒漏斗及大吸氣瓶過濾，以洗淨之亞麻布為媒介。（保存濾液）。先用 20°C 水 1 呎繼用稀醋酸 (1:4) 100c.c. 洗滌之。將濾液及洗液移入 2 呎玻杯中，預備測定  $\beta$  纖維之用。

用沸水 1 呎洗淨濾布上之  $\alpha$  纖維，拋棄洗液。將漏斗連纖維置於烘爐中烘之，待稍稍乾燥即移去濾布，小心將纖維刮下而移入稱量瓶中。在 105°C 烘 2.5 小時，置於乾燥器中冷卻，然後連稱量瓶及蓋權其重量。再入烘爐中烘之，每隔半小時權稱一次，迄纖維之重量不變為止。以其最小之重量計算乾燥木漿中之  $\alpha$  纖維量為若干。另取此木漿試料在 105°C 烘至重量不變以測定其水分。計算

\* 見第 36 頁。

完全乾燥試料中  $\alpha$  纖維之百分量。

$\alpha$ 纖維量測定以後，再用 2 吋玻璃杯內之濾液測定  $\beta$  纖維。先加醋酸使呈酸性反應，置湯鍋上消化，使沉澱凝聚以使用吸氣法經亞麻布濾過。用熱水洗淨酸質，將殘渣移入稱量瓶中，烘乾至其重量開始增加為度，此與上述  $\alpha$  纖維之烘乾方法相同。計算完全乾燥試料中  $\beta$  纖維之百分量。

將  $\alpha$  及  $\beta$  纖維百分量之和由纖維總量中減去，即得  $\gamma$  纖維之百分量，計算百分量時，均以完全乾燥之試料為本。

注意—— $\alpha$ 、 $\beta$  及  $\gamma$  纖維之區別，全係經驗的，故須嚴遵分析之手續進行，方能得良好之結果。

## 木漿試樣採取及其試驗法

概述——以下所述為數年來在著者化驗室中所沿用之木漿試樣採取法及其試驗法。由機器烘乾之大包木漿採取試料之方法，本在著者化驗室中所創始，後美國紙漿協會，美國木漿進口商協會，及美國製紙工業協會均採為正式之方法。其所規定之各要點，載於本法之末。本文所述為應用較廣之條片法及角片法，而於疊塊木漿尚無正式取樣之方法也。

木漿之製造及市場情形，紛歧滋甚，欲定一種取試料方法而對於各種木漿均能合用，此事實上不可能也。條片法在木漿廠中用之甚佳，鑽切法則於大包之木漿相宜而不能應用於潮濕之疊塊木漿。在船塢上起運之大包木漿，尚無適當之取料方法，因運輸公司不願

處理拆開之大包也。採取試料宜準確，此全賴由各部分採取而得貨物之平均代表。若僅切取試料之一部分者，則不足恃。

## 取 試 樣 法

**機器烘乾之大包木漿(鑽切法)**——試料應由完整良好之大包中採取之。在未取試料以前，應權大包之重量，不完整之大包宜含棄之。所謂不完整之大包，即指已損壞或已啓用或其重量較標準重量多少在10%以上者。例如標準重量為450磅，則在495磅以上或405磅以下之大包應舍而不用。

取試料之方法，即用特製之鑽或僅一面裝刀之割切器鑽入大包中約3吋深度。(如圖二〇\*所示之式樣最宜)取得圓片試料共10片，直徑約4吋，其選擇法如下：第二層包紙以下至少一片，1吋深處2片，2吋深處3片，3吋深處4片。被採取之大包數，宜為全部大包總數之5%或最好為10%。雖然欲代表全部之木漿時，則被採取之大包數斷不應在15包以下者。

鑽孔之位置，即在連續之5大包上每包鑽一孔，沿大包之對角線進行；第一孔在第一大包之角部，圓片試料之邊離大包之邊1吋；第二孔第二大包上鑽取之，其位置在大包中心與第一孔之中間；第三孔在第三包中心。由此類推，第五大包上鑽孔之位置，適在第一大包上第一孔之對角。

**捲筒木漿**——採取試料之捲筒數，至少須為總捲筒數之20%，

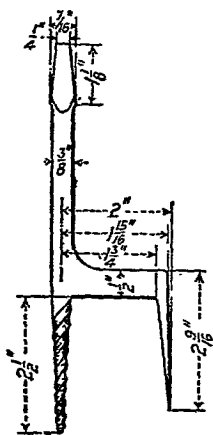
\* 美國 Millers Falls Co., Millers' Falls, Mass. 有售。



在 20% 以上最佳。如事實允許，應權稱全部來料之重量。

(A) 鑽切法——試料由捲筒中鑽取之，其法於由大包之取法相同。最初取得之圓片試料之邊緣在捲筒端部 1 吋以內；次由在捲筒中心與第一孔之間取之；第三圓片在捲筒之中心鑽取之，依此類推。

(B) 條片法——由捲筒內之第二層切取一定闊度之條片，再由離表面層深 1.5 吋或更深之捲層切取相似之條片 4。如貨量甚多，則條片闊 1 吋已足；貨量少者，其闊度宜為 3 吋。



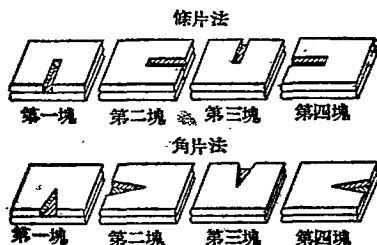
圖二〇——取紙漿試樣用刀

潮濕疊塊木漿——(A) 條片法——(1) 試料之切取法——由疊塊面之中心起切，直達邊際，得闊約 1 吋\* 之試料，其厚度為全疊塊之一半。每連續 4 疊塊之切取地位，可連成一十字形，十字形之每端位於 4 邊之中點(見圖二一)。第五疊塊上之取法與第一疊塊同，依此類推。

(2) 疊塊之選擇——如為疏鬆之疊塊木漿，則濕木漿每 2000 磅，至少應取與 1 疊塊等量之試料。由貨車上取試料時，則被切取之疊塊宜能完全代表全部之木漿。疏鬆之木漿，并宜權稱全貨車或貨船中之重量。

如疊塊已束成包者，則全計其包數，再權重量，然後至少抽出

\* 條片闊狹可以隨意，惟由各包上取得之試料其闊度宜相等。



圖二——疊塊木漿取樣法

總包數之 2.5%；將各包打開，每包中取一疊塊。再於各疊塊上依上述之方法切取試料。選擇包中疊塊之方法如下：

由抽出之包數之 20%，取每包中間之一疊塊。

由抽出之包數之 40%，取每包在中心與外面中途之一疊塊。

由抽出之包數之 35%，取每包外面以下之一疊塊。

由抽出之包數之 5%，取每包外面之一疊塊。

由包外面取得之疊塊，須將該疊塊向外之一層，切去一片。

(B) 角片法——此法與上述之條片法相似，惟切得之試料呈尖劈形，尖劈角度適為  $9^\circ$ ；其厚度仍為疊塊之一半。切取之地位與條片法相似，見圖二一。

注意——理論上尖劈法較條片法為優，因所含潮濕之量比較的正確。惟從著者等之經驗，條片法由善取試料者行之，其結果完全可恃。尖劈法惟一之短處，即其尖端容易脫落，致損失試料之重量。

磨輪上之木漿——木漿由濕機以至磨輪，此時取試料之方法，

即按全闊之漿層切取闊約 2 或 3 吋之條片，每 2000 磅出品，至少切取一條。將受試驗之全部木漿，當離濕機後，應立刻權其重量。

離烘燥機之連續漿層，宜照樣切取試料，每條試料代表每五包或五捲筒之出品。（每條闊度須一律）

由 Rogers 濕機來之木漿，則於其頁片之中心切取 2 或 3 吋之條片，沿其機動方向及橫交方向輪流採取之。如是繼續切取。每 15 噸貨物中至少應切取試料 1 千克。

### 試料之試驗法

取得試料後，立刻置於密封之盛器中，權其重量後，方可將蓋移去。然後置於通氣之烘爐中，在 204—220°F (95°—105°C) 烘之，時間每次在 3 小時以上，烘後，加蓋密封而權稱之，迄繼續權稱數次以後，其重量之差異數，較原來潮濕試料之重量在 0.1% 以下而已。最小之重量即為其完全乾燥之重量。由其損失之重量計算水分之總百分量。由 100% 減去水分百分量即為完全乾燥木漿之百分量。今已知空氣乾燥之木漿含完全乾燥木漿 90% 及水 10%；故以 0.9 除完全乾燥木漿之百分量即得空氣乾燥木漿之百分量。

權稱試料用之秤，必須準確，其感覺度須為 1 克或 1 克以下（如用英美常衡之秤，則須能稱至 0.03 英兩或以下者）。

### 美國紙漿協會及美國木漿進口商協會之

#### 正式試驗方法

概述——各種試驗須由美國紙漿協會及美國木漿進口商協會之聯合委員會所委任之化驗師施行之，並須嚴守下列各項規則，——否則委員會對於任何化驗師得隨時加以否認。

如有疑點而須重作試驗時。則受驗之物料之重量至少須為原量之一半以便採取試料之用。\*

化驗師須備有權稱大包木漿及採取試料之合式用具，以及權稱試料及烘試料之儀器。

木漿試料之採取，須由認可之化驗師躬身為之或監督之，或由其勝任之親信助手代行亦可。

化驗師須具有取試料之親信助手之名單交委員會存案，並須經委員會通過。助手取試料是否準確，須由化驗師負責。

委員會對於化驗師或其助手所用取料之方法，得隨時審查之。試驗報告單上，每次須填明取料者之姓名。

試驗報告單宜一律，其式樣由委員會規定之，印就樣本分交化驗師。

採試料之包數——除另有規定外，採料之包數，至少為全數之60%，並至少為15包。由全部貨物中之各部分揀定完整良好之包。分析者對於包之選擇務宜特別注意，免除反常之情形。未取試

\* 如發生爭端，則由代表雙方或得雙方同意之化驗師一人重行試驗，或代表雙方之化驗師各一人聯合重作之。如照後者辦法，則由已知重量之大包中採取之試料僅為一套，而所用烘爐，須經二化驗師認可者。如重作試驗之結果在原來空氣乾燥木漿之重量1%以內者，則仍維持原案之分析結果。

料之前，宜請精細之秤手準確權稱各包之重量。乃由此已知重量之包中取試料，如包曾編號者，則同時紀錄其號數。

**取試料法**——與以前所述者相同。

**試料之權稱法**——取得試料後，須立刻用準確之秤權其重量，如事實上有所不便，則置於密封之金屬罐中亦可；小心將試料搬運至化驗室而權稱之。作試驗時宜用乾燥之試料，故須將全部試料烘乾，溫度近  $212^{\circ}\text{F}$ ，但不得過  $220^{\circ}\text{F}$  或低於  $204^{\circ}\text{F}$ 。至少相隔 2 小時連續權稱兩次，而其重量之差異數不得超過潮濕試料量之 0.1%，所得最小之重量即為完全乾燥試料之重量。

## 硫酸鹽蒸煮液

**概述**——在普通製木漿之硫酸鹽法中，蒸煮木材之液體中之主要成分為  $\text{NaOH}$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{S}$ ；實際起作用之藥劑為  $\text{NaOH}$  及  $\text{Na}_2\text{S}$ ，據云此二化合物與約 50% 之乾燥木材化合成溶解性之有機鈉鹽。用以蒸煮木材之液體通稱白液，蒸煮後之殘液曰黑液。

蒸煮後之殘液內(黑液)除少量之矽酸鹽外，含有各種有機鈉鹽及比量不等之  $\text{Na}_2\text{S}$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ， $\text{NaOH}$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

## 黑 液

**比重**——在  $15.5^{\circ}\text{C}$  時用威斯特發爾秤測定之。又計算波美比重為若干。

**固體總量**——權試料 100 克置於量瓶中，加水沖淡至 1 升。充

分混和以後，用移液管吸出 500c.c. (與試料 5 克相當) 置鉑皿中。擱於蒸汽鍋上加熱蒸發，然後在 105°C 烘乾至重量不變。經此處理後，雖 H<sub>2</sub>S 稍有損失，但所得結果大概準確。

**灰分**——將以上所得之殘渣灼熱之，焚去炭質。如不能將炭質完全焚去，則加水溶解，用無灰燼之濾紙濾入玻璃杯中。將濾紙置於原來之鉑皿中而灼熱之，冷卻後，再加入濾液蒸乾，徐徐灼熱，置乾燥器中冷卻而權其重量。

**二氧化矽**——以濃 HCl 加於以上所得之灰質使其潤濕，溫熱，加水數 c.c. 置蒸汽鍋上蒸乾，在 120°—140°C 至少烘焙 1 小時，後用 HCl 提出之，熱至沸騰，用定量濾紙過濾，以熱水洗淨，於是置於鉑皿中強灼之而權 SiO<sub>2</sub> 之重量。保存濾液。

**硫酸鈉**——吸出原來之試料溶液 25c.c. 置於玻璃杯中，加蒸溜水約 100c.c. 再加 HCl 使微呈酸性反應，熱至沸騰。緩緩逐滴加入 BaCl<sub>2</sub> 熱溶液 10c.c. 沸騰 0.5 小時，過濾，用熱水洗滌沉澱。置於已知重量之鉑坩堝中灼熱之。一部分 BaSO<sub>4</sub> 或被還原而成 BaS。蓋以有機質存在故也。因此須加稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 數滴而再灼熱之。冷卻，權 BaSO<sub>4</sub> 之重量，結果以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 Na<sub>2</sub>O 表示之。

**計算法**—— $BaSO_4 \times 0.6086 = Na_2SO_4$

$BaSO_4 \times 0.2656 = Na_2O$

**鈉之總量**——取原來試料溶液與 5 克量相當之某約量溶液，加 HCl 過量，蒸乾，灼熱至暗紅色熱度\*。經此處理後，除硫酸鈉外，其他各種鈉鹽均分解而成 NaCl。灼熱之溫度宜稍低以防食鹽

揮發。後乃加熱水溶解，濾過。冷卻後，用 0.1N  $\text{AgNO}_3$  溶液仿普通之滴定方法滴定之，以  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  為指示劑。

溶解食鹽時，必須用少量熱水提取若干次，並將皿壁上之微粒洗下。精準之試驗，在濾過以後尚須將濾紙上之殘渣置鉑皿中灼熱而再用水溶解。溶解之手續宜繼續行出之，迄所得之濾液遇硝酸銀不發生沉澱而止。將滴定量計算為  $\text{Na}_2\text{O}$  之量。

計算法——0.1N  $\text{AgNO}_3$  1c.c. =  $\text{Na}_2\text{O}$  0.003100 克。

所得之  $\text{Na}_2\text{O}$  量與硫酸鈉之  $\text{Na}_2\text{O}$  量相加，其和即為鈉之總量。

硫化鈉(容量鋅法)——溶液——(a)標準鋅溶液——取 30 孔之純鋅粒 16.75 克溶解於微過量之  $\text{HNO}_3$  中。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  以至沉澱重行溶解，然後再加 50c.c. 過量。沖淡至 2000c.c. (如沖淡後有沉澱發生，則所加之  $\text{NH}_4\text{OH}$  尚嫌不足。)

(b)硫酸鎳之氨溶液指示劑——取硫酸鎳銨配成約 10% 之溶液，再加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量。

滴定法——由固體總量項下之原來試料溶液內，用移液管吸出 100c.c. (與試料 10 克相當) 置於玻璃杯中，加蒸餾水沖淡至約 250c.c. 乃由滴管注入標準鋅溶液。取硫酸鎳指示劑溶液 3 滴置於白瓷板上，再取玻璃杯中之溶液 1 滴與之混合，見不再發生黑色沉澱，則已達終點。由鋅溶液之 c.c. 數，計算  $\text{Na}_2\text{S}$  之重量。

\* 如二氧化硫已測定，則將測定後之濾液蒸乾，徐徐灼熱後，溶解於水而滴定  $\text{NaCl}$ 。

計算法——鋅溶液 1c.c. =  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0160 克

有效鹼度總量——取原來之試料溶液 25c.c. 置於鉑皿中蒸乾，在提里爾燈上灼熱成灰（不必將炭完全焚去），用溫熱之蒸餾水提取溶解性鹽類，其法與鈉之總量項下所述者相同。冷卻濾液，用 0.5N 酸及甲基橙滴定之。由滴定量計算  $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{NaOH}$  之量。是為可以取回之鹼度。

計算法——0.5N 酸 1 c.c. =  $\text{Na}_2\text{O}$  0.01550 克  
=  $\text{NaOH}$  0.02000 克

游離苛性鹼——用移液管吸取黑液 100c.c.（由其比重算其重量）置於 500c.c. 量瓶中，加  $\text{BaCl}_2$  10% 溶液 50c.c. 搖動後，用新沸過而無  $\text{CO}_2$  之蒸餾水沖淡至刻線。放置之使澄清。吸取上層清澈之液體 50c.c.（與試料液 10c.c. 相當）置玻璃杯中，用 0.1N  $\text{HCl}$  及苯酚指示劑滴定之。計算  $\text{NaOH}$  之量。

計算法——0.1N 酸 1c.c. =  $\text{NaOH}$  0.004001 克

注意——(1)如有  $\text{Na}_2\text{S}$  存在，則須校正之，因  $\text{Na}_2\text{S}$  當半中和時即與苯酚指示劑有作用： $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHS} + \text{NaCl}$ 。故 0.1N  $\text{HCl}$  1c.c. =  $\text{Na}_2\text{S}$  0.007806 克。校正之方法，先計算溶液內之  $\text{Na}_2\text{S}$  量，以 0.007806 除之。所得者即為  $\text{Na}_2\text{S}$  所需之 0.1 N  $\text{HCl}$  c.c. 數。乃由總滴定量減去，再由其差數計算  $\text{NaOH}$  之重量。

(2)如液體顏色過深不能得顯明之終點時，則將苯酚指示劑置於白瓷上作為外界指示劑。即取指示劑溶液 1 或 2 滴置於瓷瓦上凹處，滴定時，取溶液 1 滴與指示劑混和，迄經 2 分鐘後不現紅色則已達終點。

(3)據蘇脫邁斯脫 (Sutermeister) 之意見，\*由此法所測得之游離苛性鹼之結果



較低，因鎂之沉澱將苛性鹼包藏也。蘇氏議定在一玻璃杯內加黑液 25c.c. 於水 400c.c. 中，再加 40% BaCl<sub>2</sub> 溶液 15c.c. 不必過濾而直接以標準酸滴定之。

**碳酸鈉**——移取試料溶液 25 c.c. 置於白瓷有柄碗中，加水 200 c.c.；用 0.5 N HCl 及甲基橙指示劑滴定之。即得 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，NaOH 及 Na<sub>2</sub>S\*\* 之鹼度。減去以前測定 NaOH 及 Na<sub>2</sub>S 之當量，由其差數計算 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 之重量。

**計算法**——0.5N HCl 1c.c. = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.02650 克

**矽酸鈉**——以 1.258 乘 SiO<sub>2</sub> 之重量，即約略為矽酸鈉之重量。此由其分子式 Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 計算。如有大量之矽酸鈉存在，則其分析方法頗為複雜，而以上測定之 NaOH 及 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 結果亦因之而不準確。

**總鹼度**——黑液本身之總鹼度，直接用標準酸及甲基橙指示劑滴定之，與碳酸鈉之測定法相同。將滴定量計為 Na<sub>2</sub>O 量，又計為 NaOH 量。

**計算法**——0.5N 酸 1c.c. = Na<sub>2</sub>O 0.01550 克  
= NaOH 0.02000 克

## 白 液

**概述**——白液中之固體總量，灰質，鈉總量及有效鹼度，普通均不測定之，如欲測定，則仿黑液節下所述各分析方法施行之。

\* "Chemistry of Pulp and Paper Making" 139(1920)

\*\* 如有 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 存在，則其鹼度又為一半。

比重——與黑液同。

矽酸鈉及二氧化矽——移取試料液 50c.c. 置於鉑皿中，小心加過量 HCl，蒸乾，然後在 120°—140°C 烘焙至 1 小時以上，用 HCl 提取，加水稀釋之，過濾，用熱水洗淨，置於鉑皿中，用噴燈灼熱後而權 SiO<sub>2</sub> 之重量。以 1.258 乘之即得矽酸鈉(Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) 之約略重量。

硫酸鈉——與黑液同。

硫化鈉——移取試料液 25c.c. 置於約 300c.c. 之乾燥玻璃杯中。勿用水沖淡。由滴管加入 AgNO<sub>3</sub> 氨溶液至近飽和點（此可行初步滴定法以估計之）。然後極力搖動 2 或 3 秒鐘。Ag<sub>2</sub>S 沉澱即成厚塊而與清澈之溶液分離。再由滴管加入 AgNO<sub>3</sub> 溶液 1 滴。如此滴與玻璃杯中溶液接觸之處有沉澱發生，則多加 AgNO<sub>3</sub> 溶液數滴，搖動玻璃杯，再繼續加入，迄澄清之溶液中僅呈微弱之渾濁而止。將玻璃杯置於白紙上，其終點容易觀察。沉澱務須完全。最後加入之 1 滴 AgNO<sub>3</sub> 溶液，在清澈之溶液中必須僅生微弱之渾濁方可。搖動後，如再加入 1 滴，則非特不生暗色之渾濁，且在淡棕色及播滿微細沉澱之溶液中反呈無色之液點，甚易察出也。

注意——如銀溶液已加過量，則雖極力搖動終不能使 Ag<sub>2</sub>S 沉澱成塊狀而分離，此應注意及之。

硝酸銀之氨溶液——取純銀 55.29 克溶於純 HNO<sub>3</sub> 中，或取純 AgNO<sub>3</sub> 87.07 克溶解於水。然後加濃 NH<sub>4</sub>OH 250c.c. 而沖淡至（迴避強光線及熱氣。）1c.c. 與 Na<sub>2</sub>S 0.02 克當。

鹼度——(1)以  $\text{Na}_2\text{O}$  表示之總鹼量——移取試料液 25c.c. 用 0.5N 酸及甲基橙指示劑滴定之。酸液之 c.c. 數(稱之曰 A)，即代表溶液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{NaOH}$ ， $\text{Na}_2\text{S}$  及半量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  之鹼度。計為  $\text{Na}_2\text{O}$  之量。

計算法——0.5N 酸 1c.c. =  $\text{Na}_2\text{O}$  0.01550 克

(2) 以  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$  表示之碳酸鹽鹼量——移取試料液 25c.c. 置於 100c.c. 量瓶中。加  $\text{BaCl}_2$  10% 溶液 25c.c. 以新沸過之蒸餾水加滿至刻線。搖動數分鐘，放置之使澄清。冷卻後，引出上層清澈之溶液 50c.c. 用 0.5N 酸及甲基橙指示劑滴定之。以 2 乘酸液之 c.c. 數，即為中和  $\text{NaOH}$  及  $\text{Na}_2\text{S}$  之酸量(稱之曰 B)。A 與 B 之差即為中和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及  $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3$  之酸液 c.c. 數，亞硫酸鉍不溶解於水。

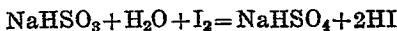
(3) 以硫化物，亞硫酸鹽及硫代硫酸鹽表示之碳酸鹽鹼度——取試料 10c.c.，加醋酸使呈酸性反應後，用 0.1N 碘溶液大約先滴定之。然後取無氧之蒸餾水約 200c.c. 置於玻璃杯中，由滴管加入較必需量差 0.5c.c. 之碘溶液。再用移液管吸出試料液 10c.c. 加入其中，加醋酸使呈醋性反應，乃用 0.1N 碘溶液及澱粉指示劑滴定之。其滴定量即代表試料中  $\text{Na}_2\text{S}$ ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  之量。(稱此滴定量曰 C。)

計算法——0.1N 碘溶液 1c.c. =  $\text{Na}_2\text{S}$  0.003903 克

=  $\text{Na}_2\text{O}$  0.003100 克

(4) 硫代硫酸鈉及亞硫酸鈉——移取試料液 50c.c. 置入 250c.c.

量瓶中，加過量之鹼性  $ZnCl_2$  溶液（於  $ZnCl_2$  溶液中加過量之  $NaOH$  使沉澱溶解即得）。以水加滿至刻線，搖動數分鐘，放置之使澄清。用移液管吸出清澈之液體 100c.c.，加 0.1N  $H_2SO_4$  中和之，以甲基橙為指示劑。如是則亞硫酸鹽變為酸性亞硫酸鹽，後者與碘之作用如下：



故酸性亞硫酸鹽 1 分子與碘滴定時所發生之酸量與  $NaOH$  3 分子相當。

乃以 0.1N 碘溶液及澱粉指示劑滴定已中和之溶液。（稱曰 D）然後加硫代硫酸鹽 1 滴去色，再以 0.1N  $NaOH$  滴定至呈中性。以 0.0042 乘  $NaOH$  溶液之 c.c. 數，即為 50c.c. 試料液中之  $Na_2SO_3$  量；再以 0.0063 除此數，即為此量  $Na_2SO_3$  相當之 0.1N 碘溶液之 c.c. 數。由前得之碘溶液滴定中減去之，由其差計數  $Na_2S_2O_3$  之重量。

計算法——0.1N 碘溶液 1c.c. =  $Na_2S_2O_3$  0.01581 克

(5) 最後之計算法—— $C - \frac{D}{2}$  為與  $Na_2S$  相當之碘液 c.c.

數。（可用以核對由  $AgNO_3$  之氮溶液滴定之  $Na_2S$  量。）

A - B 為  $Na_2CO_3$  及  $\frac{1}{2}Na_2SO_3$  所需之 c.c 數。

0.1N 碘溶液 1c.c. =  $Na_2S$  0.003903 克

0.5N 酸 1c.c. =  $Na_2CO_3$  0.02650 克

=  $Na_2O$  0.01550 克

用  $\text{Na}_2\text{O}$  表示之滴定量 B 中，減去以  $\text{Na}_2\text{O}$  表示之硫化鈉滴定量(用  $\text{AgNO}_3$  之氨溶液滴定者)，其差即為  $\text{NaOH}$  之  $\text{Na}_2\text{O}$  量。以 1.291 乘此數，即為  $\text{NaOH}$  之重量。

注意——上述驗度項下之方法為克勒斯(Otto Kress)方法，載在 Paper, 17, No. 24,30(1916)

參考——白液中硫化物之測定方法，Carl Moe 詳述於 Paper, 14, No. 22, 19 (1914)。又 Otto Kress 一文載於 Paper, 17, No. 24, 30(1916)；又 Otto Kress 所作諸文始載於 Paper, 18, No. 12, 11(1916)，及 Paper, 13, No. 20, 156(1913)。

## 黑 灰

概述——用鹼灰及硫酸鹽法製造紙漿時，將用後之液體蒸乾而烤之，所得之灰曰黑灰。其模範分析結果如下：\*

碳酸鈉, $\text{Na}_2\text{CO}_3$	78.15%
苛性鈉, $\text{NaOH}$	1.83%
硫酸鈉, $\text{Na}_2\text{SO}_4$	2.55%
硫化鈉, $\text{Na}_2\text{S}$	0.50%
食鹽, $\text{NaCl}$	6.60%
炭, C	4.30%
二氧化矽, $\text{SiO}_2$	5.10%
碳酸鈣, $\text{CaCO}_3$	0.72%

\* "Standard methods for Testing Materials in the Pulp and Paper Industry," (美國製紙工業協會)。

未定者 0.25%

普通施行下列各項測定已足：

**炭及不溶解性物質**——取磨細之試料 40 克置於大玻杯中，加水 500c.c.，緩沸約 1 小時。用烘乾而在稱量瓶中權稱之濾紙過濾，將濾液收集於 1 坩量瓶中；用熱水充分洗滌，在 100°C 烘乾，置於原來之稱量瓶中權炭及不溶解性物質之重量。然後置鉑坩堝中灼熱之使炭完全焚去。乃置於乾燥器中冷卻，再權不溶解性物質之重量。所損失者即炭之重量也。

**苛性鈉**——將以上所得之濾液冷卻至室內溫度，沖淡至 1 坩而充分混和。稱此溶液曰 A。以移液管吸出 50 c.c. (與試料 2 克相當) 置入 250c.c. 量瓶中，加微過量之中性  $\text{BaCl}_2$  溶液使碳酸物沉澱。用新沸過而冷卻之水沖淡至刻線。充分搖動，澄清後，吸出清澈之液體 100c.c. (與原來之試料 0.8 克相當)，用 0.1N HCl 及甲基橙指示劑滴定之。由此滴定量中，校正  $\text{Na}_2\text{S}$  量 (測定法見下)，其法即  $\text{Na}_2\text{S}$  每一百分量，由滴定量中減去 0.49c.c. 是也。將其差數計為 NaOH 之重量。

**計算法**——0.1N HCl 1c.c. = NaOH 0.004 克

**硫化鈉**——取新沸過之水 80c.c. 置於燒瓶中，加溶液 A 25c.c. (與試料 1 克相當)，加醋酸使呈酸性反應，立刻用 0.1N 碘液及澱粉指示劑滴定之。將滴定量計為  $\text{Na}_2\text{S}$  之重量。

**計算法**——0.1N 碘液 1c.c. =  $\text{Na}_2\text{S}$  0.0039 克

**碳酸鈉**——吸取溶液 A 25c.c. 置於燒瓶中，用水沖淡至約

100c.c.，以 0.5N HCl 及甲基橙指示劑滴定之。由此滴定量中減去 0.5N HCl 與 NaOH 及  $\text{Na}_2\text{S}$  相當之 c.c. 數（即苛性鈉項下滴定時所用去 0.1N HCl c.c 數之  $\frac{1}{2}$ ）將其差數計為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之重量。

計算法—— $0.5\text{N HCl } 1\text{c.c.} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 0.0265 克}$

食鹽——吸取溶液 A 25c.c. 置入小燒瓶中，加稀  $\text{HNO}_3$  使微呈酸性反應，沸去  $\text{H}_2\text{S}$ ，過濾，洗滌殘渣。冷卻濾液，加過量  $\text{CaCO}_3$  粉末及鉻酸鹽指示劑溶液約 1c.c. 乃用 0.1N  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定至現紅色，攪拌後其色仍不消滅為止。計算 NaCl 之重量。

計算法—— $0.1\text{N AgNO}_3 \text{ 1c.c.} = \text{NaCl } 0.005845 \text{ 克}$

硫酸鈉——加 HCl 過量於溶液 A 500c.c. 中，沸去  $\text{CO}_2$ ，當沸騰時，逐滴加入  $\text{BaCl}_2$  溶液微過量使生沉澱。沸騰 5 分鐘，放置過夜，迴避  $\text{SO}_3$  煙氣，過濾，以熱水洗淨，烘乾，置於已知重量之鉑坩堝中灼熱之，後置於乾燥器中冷卻而權  $\text{BaSO}_4$  之重量。計算  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  之重量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.6086 = \text{Na}_2\text{SO}_4$

## 亞 硫 酸 液

概述——亞硫酸或重亞硫酸液者，即用亞硫酸法製紙漿時用以蒸餾木材之液體也。其成分為鈣及鎂之亞硫酸鹽水溶液與過量亞硫酸之混合物。此液體由  $\text{SO}_2$  氣製得， $\text{SO}_2$  氣中含有少量  $\text{SO}_3$ ，故酸液中有  $\text{CaSO}_4$  雜質。

比重——此用威斯特發爾秤或比重瓶測定之，以用前法較佳。

**亞硫酸總量**——量酸液 10c.c. 置入量瓶中，加水滿至 100c.c. 混和。用移液管吸出已沖淡之溶液 10c.c. 而加入於過量之 0.1N 碘溶液中，以 0.1N 硫代硫酸鹽溶液及澱粉指示劑溶液滴定之。將用去之碘量計為  $\text{SO}_2$  之量。

計算法——0.1N 碘溶液 1c.c. =  $\text{SO}_2$  0.0032 克

**游離亞硫酸**——吸取沖淡之液體 25c.c. 用 0.5N NaOH 及苯酚指示劑滴定之。計算  $\text{SO}_2$  之量。

計算法——0.5N NaOH 1c.c. =  $\text{SO}_2$  0.016 克

**三氧化硫**——量取試料液 25c.c.，加濃 HCl 5c.c. 沸騰以完全逐去  $\text{SO}_2$ 。逐滴加入過量之  $\text{BaCl}_2$  10% 溶液於沸騰之溶液中，沸騰 30 分鐘，放置之使澄清，過濾，灼熱而權  $\text{BaSO}_4$  之重量。計算  $\text{SO}_3$  之量。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = \text{SO}_3$

**石灰及氧化鎂**——吸取試料液 25c.c.，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  約 1 c.c.，在鉑皿中蒸乾，小心灼熱，冷卻而權混合硫酸鹽 ( $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$ ) 之重量。

將此殘渣溶解於稀 HCl 25c.c.，再洗入玻璃杯中，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈鹼性反應，熱至沸騰，加足量之  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液使石灰完全沉澱。繼續沸騰 2 分鐘，使  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉澱訂清  $\frac{1}{2}$  小時。過濾，用熱水洗淨，置於已知重量之鉑坩堝中在噴燈上灼熱至重量不變，此即  $\text{CaO}$  之重量。由  $\text{CaO}$  之重量計算  $\text{CaSO}_4$  之量，由混合硫酸鹽之重量中減去之，其差即為  $\text{MgSO}_4$  之重量，再由  $\text{MgSO}_4$  計算  $\text{MgO}$  之量。



計算法—— $\text{CaO} \times 2.479 = \text{CaSO}_4$

$\text{MgSO}_4 \times 0.3349 = \text{MgO}$

注意——Ca 及 Mg 之混合硫酸鹽又可依下法分開之：於混合硫酸鹽中加水 106 c.c. 及 HCl 1 或 2 滴，則  $\text{MgSO}_4$  完全溶解。後加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 或 2 滴及 95% 酒精 25 c.c. 放置 1 小時，過濾；用 60% 酒精洗去酸質。最後用 40% 酒精洗淨溶解之物質。將殘渣灼熱而權稱之，即為  $\text{CaSO}_4$  之重量。

結果——結果之報告式樣如下：

亞硫酸( $\text{SO}_2$ )

硫酸( $\text{SO}_3$ )

石灰( $\text{CaO}$ )

氧化鎂( $\text{MgO}$ )

相當於：

硫酸鈣( $\text{CaSO}_4$ )

重亞硫酸鈣( $\text{CaS}_2\text{O}_5$ )

重亞硫酸鎂( $\text{MgS}_2\text{O}_5$ )

游離亞硫酸( $\text{SO}_2$ )

由  $\text{SO}_3$  計算  $\text{CaSO}_4$  之量。將餘下之  $\text{CaO}$  計為則計為  $\text{CaS}_2\text{O}_5$ ；  
 $\text{MgO}$  則計為  $\text{MgS}_2\text{O}_5$ ；餘剩之  $\text{SO}_2$  則為游離  $\text{SO}_2$ 。

所謂「廠(mill)試驗」，則如下式表出之：

『游離』亞硫酸

『化合』亞硫酸

亞硫酸總量

『游離』亞硫酸為確實之游離  $\text{SO}_2$  加  $\text{CaS}_2\text{O}_5$  中  $\text{SO}_2$  之一半量，再加  $\text{MgS}_2\text{O}_5$  中  $\text{SO}_2$  之一半量，其量應與  $\text{KOH}$  滴定法所得之  $\text{SO}_2$  量約略核對。嚴格言之，此即『有效  $\text{SO}_2$ 』也。『化合』亞硫酸為  $\text{CaS}_2\text{O}_5$  中  $\text{SO}_2$  之一半量與  $\text{MgS}_2\text{O}_5$  中  $\text{SO}_2$  之一半量之和。

注意——(1)“游離”及“化合” $\text{SO}_2$  之和，應與由碘滴定法測得之  $\text{SO}_2$  總量相同。

(2)格利芬及力特爾(Griffin and Little)\* 將白雲石精製之液體作一模範分析，其結果如下：

比重, 15.5°C	1.0582
$\text{SO}_2$ 總量	4.41%
$\text{SO}_3$	0.13%
$\text{CaO}$	0.95%
$\text{MgO}$	0.72%

化合而成：

$\text{CaSO}_4$	0.22%
$\text{CaS}_2\text{O}_5$	2.84%
$\text{MgS}_2\text{O}_5$	3.04%
游離 $\text{SO}_2$	0.11%

故“廠試驗”之結果應如下：

游離 $\text{SO}_2$	2.26%
化合 $\text{SO}_2$	2.15%
$\text{SO}_2$ 總量	4.41%

\* “The Chemistry of Paper Making” 228

今日之趨勢，“游離  $\text{SO}_2$ ”量須高，2.5—3.2%，化合  $\text{SO}_2$  量須低，1.2—1.35%。蒸發乾燥木材時，則兩者適當之比例為：

$$\text{SO}_2 \text{ 總量} : \text{“游離”SO}_2 : \text{“化合”SO}_2 = 4:3:1$$

對於潮濕木材，則“化合”  $\text{SO}_2$  量宜較高。

**因數**——下列各因數，計算結果時可用之：

$$\text{SO}_3 \times 1.700 = \text{CaSO}_4$$

$$\text{CaO} \times 3.285 = \text{CaS}_2\text{O}_5$$

$$\text{MgO} \times 4.178 = \text{MgS}_2\text{O}_5$$

$$\text{CaS}_2\text{O}_5 \times 0.6956 = \text{SO}_2$$

$$\text{MgS}_2\text{O}_5 \times 0.7606 = \text{SO}_2$$

## 礬

**概述**——以下所述方法，專為製紙用礬應用，此非指真礬，乃硫酸鋁  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  是也。

**不溶性物質**——取試料 25 克溶解於沸水約 200c.c. 中，迅速以已知重量之古區坩堝用吸氣法過濾。用熱水洗淨坩堝上之殘渣，在  $105^\circ\text{C}$  烘乾而權其重量。

**第一號溶液**——收集以上濾液及洗液於 500c.c. 量瓶中，冷卻後，沖淡至 500c.c.，充分混和。

**第二號溶液**——取第一號溶液與礬 5 克相當之容量 100c.c. 移入另一 500c.c. 量瓶中，以蒸餾水加滿至刻度而充分混和。

**氧化鋁**——吸出第二號溶液與礬 0.5 克相當之容量 50c.c.，加

濃 HCl 10c.c. 及濃 HNO<sub>3</sub> 4—5 滴使呈酸性反應。熱至沸騰，加 NH<sub>4</sub>Cl 10% 溶液 10c.c. 及單甯酸一匙，然後加 NH<sub>4</sub>OH 至顯呈鹼性反應爲度。沸騰至幾無 NH<sub>3</sub> 之臭味而止。取 9 厘米濾紙一張，與水煮沸至充分碎爛。即以煮爛濾紙之四分之一加入溶液中。（如是則將沉澱灼熱時不致生成有角狀之硬塊物。）沉澱訂清後，過濾，洗淨氧化物。置於已知重量之鉑皿中，入烘爐中烘乾，在噴燈上灼熱至重量不變。權 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之重量。欲測定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之重量，則依下法將 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 另行測定而由混合量中減去之即得。

**三氧化硫**——於第二號溶液 100c.c. 中加 HCl 使呈酸性反應，熱至沸騰。然後緩緩逐滴加入 BaCl<sub>2</sub> 10% 溶液至沉澱作用完畢而止。沸騰半小時。（或者沸騰 5 分鐘，再放置過夜亦可。）待沉澱完全訂清，乃過濾，洗淨，灼熱而稱 BaSO<sub>4</sub> 之重量。（再以 BaCl<sub>2</sub> 溶液試濾液中尚有硫酸根存在否；沉澱作用務須完全。）計算 SO<sub>3</sub> 之量。

計算法—— $BaSO_4 \times 0.3430 = SO_3$

**鐵**——取第一號溶液 100c.c. 移入 200c.c. 玻杯中，加濃硫酸 5c.c. 及 0.1N KMnO<sub>4</sub> 溶液，後者須逐滴加入至現紅色而止。乃將此溶液由瓊斯還原器（見第 231 頁）經過，後用 0.1N KMnO<sub>4</sub> 溶液\* 滴定至微紅色。計算 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之量。

計算法—— $0.1N KMnO_4 1c.c. = Fe_2O_3 0.008 \text{ 克}$

\* 對於含鐵小量之鑿，滴定時用 0.01 N KMnO<sub>4</sub> 溶液。如再求準確，則取試料之量應較多。

注意——還原器經洗滌後，如加  $\text{KMnO}_4$  溶液 1 滴於其洗液中而不現紅色，則須依照測定時之方法用同量之試劑及洗液用還原器作一空白試驗，將其滴定量由試料之滴定量中減去之。

銻——於以上所得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之濾液中，加過量  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，放置之。過濾，用  $\text{H}_2\text{S}$  水洗滌，將  $\text{ZnS}$  沉澱溶解於稀  $\text{HCl}$  中。加氫氧化銨使呈鹼性反應，加石蕊試劑溶液 1 滴，又加  $\text{HNO}_3$  使石蕊變紅。加熱幾至沸騰，緩緩加入磷酸銨溶液，此溶液內磷酸銨之重量，約為銻沉澱量之 12 倍。保持沸點以下之溫度 15 分鐘，或至沉澱呈結晶形為度。將溶液冷卻，至少經過四小時，然後用古區坩堝過濾。用磷酸銨 1% 溶液洗滌至無硫酸鹽而止，再用酒精洗滌 5 次。在  $105^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變而權  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  之重量。（又可灼熱之而權  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量。）

銻沉澱是否完全，全賴溶液之中性度，濾液中必須加  $\text{NH}_4\text{OH}$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  數滴，放置片刻，觀其有無沉澱發生，如不再有沉澱發生，則示  $\text{Zn}$  沉澱已完全。

計算法—— $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \times 0.3664 = \text{Zn}$

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.4290 = \text{Zn}$

石灰——將  $\text{Zn}$  沉澱之濾液沸騰，逐去  $\text{H}_2\text{S}$ ，加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使呈鹼性反應，再加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液過量。過濾，洗滌，用噴燈灼熱而權  $\text{CaO}$  之重量。

鹽基度或酸度——下述方法之基本原理，即過量之中性  $\text{KF}$  能分解鋁鹽，生成兩種安定而對於苯酚指示劑呈中性之化合物，但

同時存在之游離酸不起變化。於是  $Al_2(SO_4)_3 + (H_2SO_4) + 19KF = 2(AlF_3 \cdot 3KF) + 3K_2SO_4 + (H_2SO_4)$

須用溶液——(1) 苯酚指示劑 0.1% 酒精溶液

(2) KF 溶液，溶純 KF 1000 克於 1200c.c. 熱而無  $CO_2$  之蒸餾水中，加苯酚指示劑溶液 5c.c.，必要時須加 KOH 或  $H_2SO_4$  (或 HF) 中和之，迄其溶液 1c.c. 在蒸餾水 10c.c. 中現淡紅色為度。濾去不溶解性物質，不必洗滌，用無  $CO_2$  之水將清澈之濾液沖淡至 2000c.c. 貯於蠟瓶中或內壁塗蠟之玻璃瓶中。

(3) 標準 0.5N  $H_2SO_4$  及 0.5N KOH，內不含  $Al_2O_3$  及其他相似之鹽基。取驗液置於約 400c.c. 之蒸餾水中，加上述之 KF 溶液，10c.c. 用酸液及苯酚指示劑校準之。

手續——取第一號溶液 68c.c. 此與試料 3.40 克相當，置入 4 吋有柄碗中。加蒸餾水約 35c.c.，熱至沸騰。再加 0.5N  $H_2SO_4$  10 c.c. 正。冷卻至室內溫度；加 KF 溶液 18—20c.c. 及苯酚指示劑溶液 0.5c.c. 用 0.5N KOH (不用 NaOH) 逐滴加入而滴定之，迄得能經久 1 分鐘之紅色而止。由此滴定法即知物料為鹽基性抑為酸性如下：

鹽基性  $Al_2O_3$ ——如 KOH 之回復滴定量較加入之  $H_2SO_4$  量為少，則

游離  $Al_2O_3$  之百分量 =  $(H_2SO_4 \text{ c.c. 數} - KOH \text{ c.c. 數}) \times 0.25$

游離  $H_2SO_4$ ——如 KOH 之回復滴定量較加入之  $H_2SO_4$  量為多，則

游離  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之百分量 =  $(\text{KOHc.c.數} - \text{H}_2\text{SO}_4\text{c.c.數}) \times 0.72$

中性度——如同復滴定量與加入之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量相等，則此礬為中性之物質。

注意——用  $\text{KOH}$  作同復滴定時，如溶液發暗色，則所加之  $\text{KF}$  尚不足也。此時須重做試驗，溶液中加大量之  $\text{KF}$ ；如有鉍鹽存在，必須將試料與過多之標準  $\text{KOH}$  沸騰以逐去之，再測定過多之量。又如有大量之鐵鹽存在，則  $\text{KF}$  之用量亦應增加。

計算結果——製紙用礬，內含  $\text{Zn}$  或少量之石灰，鈦等者甚鮮。普通其結果之報告方式如下：

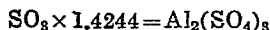
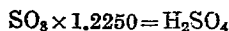
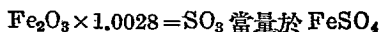
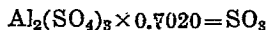
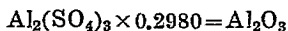
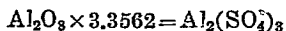
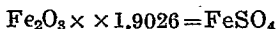
不溶解性物質  
 氧化鋁(溶解於水)  
 三氧化硫  
 鐵質，計為氧化鐵

相當於：

不溶解性物質  
 硫酸亞鐵( $\text{FeSO}_4$ )  
 硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )  
 鹽基性氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
 水(由差數計算之)

雖實際上  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  大多在氧化狀態之下，但均計算為  $\text{FeSO}_4$  之量。將餘剩之  $\text{SO}_3$  計為  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  之量。過多之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  即為鹽基性  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；如試料中含有游離酸，則  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  仍計算為  $\text{FeSO}_4$ ，將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  全量計為  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，再將所餘之  $\text{SO}_3$  計為游離之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量。

因數——計算時需用各因數列下：



## 染 料 及 色 料

概述——所述方法為試驗染紙之苯胺染料及色料之用。(見後)

強度及鮮明度——貯料——纖維不同，則色料之作用亦異，故應取受染之貯料以作試驗。如事實上或有困難，則以漂白之亞硫酸紙漿作為貯料，對於常例之試驗亦如之。貯料之配合量為完全乾燥之紙漿1克及水約300c.c.；其製法如下：取亞硫酸紙漿250克及必需量之水置入小打漿機中，滾打1小時。然後提起滾筒，再打 $\frac{1}{2}$ 小時以去漿結。貯於有蓋之大瓶中，每次用時，須先測定水分量。

染色溶液——如用有機染料染色，則取染料0.5克溶於熱水(非沸水)約100c.c.中，置量瓶中沖淡至500c.c. 如用礦物色料，則取5克量溶於熱水或冷水中，加滿至500c.c.。

媒染劑——食鹽，醋酸鉛，及鹼灰之稀溶液為某種色料之良好



媒染劑。

手續——稱貯料與乾燥紙漿 5 克相當之重量，置於 2000c.c. 玻杯或塗釉之壺中，加水足量使約為 250c.c. 然後加 2% 松香黏料溶液 5c.c.，攪拌 5 分鐘，再加 4% 礬溶液 5c.c. 再攪拌 5 分鐘，乃加色料溶液 10c.c.。(試驗直接染料時，先加染料溶液攪拌 5 分鐘，再加松香黏料攪拌 5 分鐘，最後加礬，後將全部混合物熱至 120°F)。由此可得含黏料 2%，礬 4% 及染料 0.2% (或礦物色料 2%) 之漿頁。以上各百分量以完全乾燥纖維之重量計算之。

試驗礦物色料時，在加色料之先，取陶土 0.5 克與水 50c.c. 混和，如是則漿頁之色益形勻和矣。將貯料置於機械攪拌器或攪卵器中攪和，時間至少為  $\frac{1}{2}$  小時(如為鉻色料或土質色料則需 1 小時)，或移入 1 夸脫梅遜(Mason)瓶中竭力搖動 5—10 分鐘亦可。最後加水約 1200 c.c. 調和，乃在吸氣模型上用手作成漿頁貼於吸水紙上，將所餘之吸水紙覆摺於漿頁上，乃用某強度之染色液着色。使經過絞水器以去過多之水，移去漿頁，近其邊部穿一孔，懸於烘爐中之銅線或玻棒上，在約 85°C 烘燥之。

取標準色料在漿頁上依順試料量之次序作若干試驗，其染法完全相同，惟染料之百分量則異。以試料與此標準比較之。初步比較時，標準染料之用量為 0.15, 0.2 及 0.25% (或十倍此量之礦物色料)。

漿頁乾燥以後，比較其顏色之強度及鮮明度，在以不同之角度取得之光線下又將漿頁之兩面比較，試觀標準漿頁何者與試料之

色最相近，則在試料漿頁顏色深淺之範圍內，另作一更近似之新標準順序而再比較之。新標準順序所用之染料量每級差為 0.005%。既得相似之顏色後，則以 0.2 除該標準漿頁之染料強度，以 100 乘之，即得試料之強度百分數。

**舉例**——初步比較時，知試料之顏色其強度在標準漿頁之染料 0.20% 及 0.25% 之間。另作新標準順序，其染料量為 0.205, 0.210, 0.215% 等。比較結果得試料之顏色與 0.225% 之標準漿頁之顏色相等。故試料之強度為  $\frac{0.225}{0.2} \times 100 = 112.5\%$ 。

**注意**——(1) 試料漿頁上欲作一永久之記號，其簡便方法，即於經過較水器以後，用筆劃誌之。

(2) 試驗黃色染料時，輒加甲烯藍或番紅花色精以助之，用量約為黃色染料之 25%，僅比較染後之色澤如何而不比較強度。

**試驗礦物色料之別法**——稱取與完全乾燥纖維 10 克相當之賸料若干置於研鉢中，加礦物色料 0.5 克正（如為炭黑則 0.05 克已足）。用研種充分混和，必要時可加極少量之水使容易混和。攪拌約 10—15 分鐘或至顏色均勻而止。乃移入大瓶中，以水沖淡至 1 呎，加 2% 松香黏料液 10c.c.，充分搖動，後加 4% 礬溶液 10c.c. 搖動之。以此混合物染一漿頁，與標準漿頁依上述方法比較之。

**牢度**——將染色後之漿頁之一部曝露於紫外光或褪色計，每隔若干時間觀察其褪色之程度如何。如在紫外光下  $1\frac{3}{4}$  小時或褪色計下 10 小時後甚易褪色者，則該染料不牢固。如在紫外光下 5 小時或褪色計下 30 小時後而難褪色者，則該染料為牢固。

## 沉澱硫酸鋇

**概述**——普通市售之沉澱硫酸鋇，為  $\text{BaSO}_4$  與水混合之糊狀物，罕有乾燥者。其中常含有磷酸鹽若干及其他雜質如碳酸物，亞硫酸物，有機物，二氧化矽，重金屬及鹼金屬等。實際上沉澱硫酸鋇新製出時品質純粹，及貯於大桶中後即生雜質。或謂可貯於橡樹桶中，不宜執甚，蓋輒生黃色痕漬也。以貯於松木桶中為上。

粕狀(糊狀)之沉澱硫酸鋇，含水量不得過 30%；又不論為粕狀或乾燥者，所含  $\text{BaSO}_4$  之重量當由乾燥之重量計算時，至少須有 97.5%。

通常僅測定水分，有機質及揮發質，及  $\text{BaSO}_4$  之總量已足，但有時須測定雜質之性質及重量者，故以下所述包括全部之分析：

**定性試驗法**——雜質之存在，與原料之來源及製造方法有關故未作定量分析以前，應施行定性試驗：

**供照相用之沉澱硫酸鋇**，先用  $\text{AgNO}_3$  依下法試驗之：用骨匙取試料少許舖於玻片上，加  $\text{AgNO}_3$  10% 溶液 1 滴，如在暗處於 5 分鐘以內現深棕色或黑色之痕漬，則試料不宜於照相之用，但可用為填料或塗普通紙料之用。

**有機質**——檢定有機物質大概之方法，即取試料 1 克置於試管內，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5—10c.c. 而熱之，使之澄清。如遇有機物質存在，酸液即呈棕色。

**二氧化矽**——試料半克能完全溶解於熱濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5—10c.c.

中者，則證明無二氧化矽存在。

**鉛**——取試料 5 克與醋酸鉍飽和溶液沸騰而後過濾。於濾液中加  $K_2Cr_2O_7$  溶液，如有黃色沉澱則顯然有鉛存在。

**鐵及氧化鋁**——取試料 5 克與稀  $HNO_3$  (1:1) 25c.c. 共熱之，過濾。於濾液中加  $NH_4OH$  微過量而再熱之。如有棉毛狀沉澱，則白色者為氧化鋁，棕色者為鐵及氧化鋁。

**鹼類**——取試料之水溶液依普通方法檢定鹼及氨。

**水分**——迅速稱取試料 5 克，在  $100^\circ C$  烘乾至重量不變，其損失量即為水分。

**灼熱損失量**——將水分測定後之殘渣強灼之，置乾燥器中冷卻而權其重量。如此重複灼熱及權稱之手續至其重量不再減少而止。損失者即為有機物質及揮發質。如先施行定性試驗，則可知其一部分之損失量是否因有碳酸物存在之故。

**水溶性物質**——取試料 5 克置於熱水 150c.c. 中而消化之。過濾，用熱水洗淨。將濾液置於已知重量之鉑皿中蒸乾，在  $100^\circ C$  烘乾至重量不變而止。

**酸溶性物質**——水溶性物質測定以後，將濾紙上之殘渣移入原來之玻璃杯內，加稀  $HCl$  (1:3) 125 c.c. 處理之，過濾，洗滌。將濾液及洗液置於已知重量之鉑皿中蒸乾，在  $100^\circ C$  烘乾至重量不變而稱之。

**氧化鐵及氧化鋁**——如酸溶性物質質量甚高，則示有  $Fe_2O_3$ ， $Al_2O_3$ ， $BaCO_3$  或  $Ba_3(PO_4)_2$  存在。如無磷酸鹽存在，則用  $HCl$  少

許及水 100c.c. 提取酸溶解性殘渣。加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使微呈鹼性反應；沸騰，過濾，用熱水洗滌，灼熱殘渣，最後用噴燈強灼之；置乾燥器中冷卻而權  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  之重量。如有磷酸鹽存在，則於酸溶液中加某已知量之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之氯化物或硫酸物（見第 43 頁），然後加  $\text{NH}_4\text{OH}$  使微呈鹼性反應，再依上法進行之。由權得之重量中減去所加某已知量之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其餘數即為試料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  之量。另取試料依磷酸鉍項下所述，用鉍酸鹽法測定  $\text{P}_2\text{O}_5$  量而減去之，即得  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  之重量。

**碳酸鉍（及磷酸鉍）**——在以上所得之濾液中加  $\text{HCl}$  微過量，熱至沸騰，然後緩緩加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  過量。沸騰使沉澱澄清：過濾，灼熱，置乾燥器中冷卻而稱  $\text{BaSO}_4$  之重量。依定性分析方法計算  $\text{BaCO}_3$  或  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.8456 = \text{BaCO}_3$

$\text{BaSO}_4 \times 0.8599 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

**石灰及氧化鎂**——石灰及氧化鎂在商業品沉澱硫酸鉍中不常有之，但可由上述碳酸鉍測定後之濾液中，依普通分析方法測定之。

**硫酸鉛**——如根據定性試驗證明有鉛存在，則將酸溶解性物質測定中所得之硫酸物殘渣，與醋酸鉍飽和溶液沸騰。過濾，洗滌。加醋酸數滴，然後加重鉻酸鹽溶液微過量。熱至沸騰，用已知重量之古區坩堝過濾，用熱水洗滌，在約  $100^\circ\text{C}$  烘乾，將古區坩堝置於較大之鉍坩堝中，徐徐灼熱而權  $\text{PbCrO}_4$  之重量，計算  $\text{PbSO}_4$  之

重量。

計算法—— $\text{PbCrO}_4 \times 0.9383 = \text{PbSO}_4$

硫酸鉬——將醋酸鉍處理後所得之殘渣烘乾(或則,如無 Pb 存在時,將酸溶解性物質測定中所得之殘渣烘乾之)至重量不變。計算原來試料中之百分量。然後權此乾燥之殘渣 1 克,與 5—7 克純  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混和,置鉈坩堝中熔成液體。用熱水消化熔化物使完全溶裂;過濾,用熱水充分洗滌。於濾液中加稀 HCl 使微呈酸性作用,沖淡至 350c.c.,熱至沸騰。然後用移液管逐滴加入  $\text{BaCl}_2$  10% 溶液 25c.c.; 沸騰 5 分鐘,放置過夜,過濾,用熱水洗淨,灼熱而權硫酸鉬之重量。以原來之試料量計算百分量。

注意——如不需全部之分析者,則取水份測定後之乾料 1 克依上述方法測定  $\text{BaSO}_4$ ; 用熱水將熔化物之殘渣洗入玻璃杯中,用溫熱之稀 HCl 處理濾紙而將其液體收集於同一玻璃杯中。此時全部沉澱應完全溶解於 HCl; 將此溶液沖淡至約 350 c.c. 熱至沸騰以去  $\text{CO}_2$ 。逐滴加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  微過量。放置過夜,將  $\text{BaSO}_4$  濾過灼熱而權稱之。

此兩測定即示成  $\text{BaSO}_4$  之  $\text{SO}_3$  及 Ba 之總量; 在純粹之硫酸鉬中,其量應互相核對。過量之 Ba, 表示有溶解性之鉬鹽(無  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  時), 而過量之  $\text{SO}_3$ , 則示有其他之硫酸物存在也。

磷酸鉬——取試料 2 克與水 150c.c. 沸騰之,過濾,用傾瀉法洗滌之; 將殘渣移入原來之玻璃杯中,加水 100c.c. 及濃  $\text{HNO}_3$  5c.c. 沸騰之。過濾,用熱水洗滌。於溫熱之濾液中加鉍酸鉍溶液過量。放置之使沉澱澄清,然後過濾,用  $\text{HNO}_3$  7% 溶液洗滌。將濾紙上之黃

色沉澱溶解於稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  中，所得溶液之容量應在 50 及 100c.c. 之間。加氧化鎂混合劑溶液 25c.c.，攪和後，放置 1 小時。用已知重量之古區坩堝過濾，以 5%  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗滌。強烈灼熱而權  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量。計算  $\text{P}_2\text{O}_5$  量及  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  量。

$$\text{計算法——}\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.6379 = \text{P}_2\text{O}_5$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 4.239 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 2.704 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$$

**計算概要**——如試料中含有碳酸物及磷酸物，則酸溶解性之 Ba 鹽，或即為此二化合物，其重量可由酸溶解性 Ba 鹽及  $\text{P}_2\text{O}_5$  量計算之，先如前述方法由  $\text{P}_2\text{O}_5$  計算  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ，將過多之 Ba 計為  $\text{BaCO}_3$ 。

如無磷酸鹽又無碳酸鹽，則溶解性之 Ba 鹽悉為氧化物或硫化物。Pb 量宜計為  $\text{PbSO}_4$ ；Fe 及 Al 或成硫酸鹽，但普通均作為氧化物。

$$\text{計算法——}\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \times 1.1630 = \text{BaSO}_4$$

$$\text{BaSO}_4 \times 0.8456 = \text{BaCO}_3$$

參考——此法為安斯可公司(Anseo Co.) 研究室赫京斯(A.B. Hutchins)所擬，載於 Paper 20, No. 13, 11(1917)而經著者化驗室中依經驗略加修改而得。

## 漂 白 劑

(漂白粉及漂液)

**概述**——漂白粉之商業名稱曰漂白石灰或氯化石灰，乃由氯

與  $40^{\circ}$ — $55^{\circ}\text{C}$  之熟石灰作用而成。如溫度再高，則生氯酸鹽。依化學上言之，漂白粉大概為氯化次亞氯酸鈣  $\text{CaOCl}_2$ 。加水處理時，則生氯化物及次亞氯酸物，其化學反應如下： $2\text{CaOCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{CaO}_2\text{Cl}_2$ 。漂白劑云者，即次亞氯酸物中之氯。而普通所需之唯一測定，乃有效氯是。

**有效氯**——將試料迅速充分混和，含棄其表面（頂面層）之部分，蓋其氯已逸散也。由稱瓶中\*權取約 10 克，置入研鉢中加水少許研成勻靜之乳狀物。然後再加水，用碾攪和，澄清片刻後，經漏斗過濾而注入 1 呎量瓶中。再用水研磨殘渣而如前法傾注之。如此重復施行至試料完全移入瓶中而毫無損失，同時將研鉢洗淨。然後用水加滿至刻度混和，勿待其沉澱立刻用移液管吸出置入 50c.c. 置入玻璃杯中。加 0.1N 亞砷酸 50c.c.，攪和後，加澱粉指示劑少許，用 0.1N 碘液回復滴定過多之  $\text{As}_2\text{O}_3$ ，測定時應取試料兩份同時施行之。由  $\text{As}_2\text{O}_3$  量計算試料中之有效氯。

計算法—— $0.1\text{N As}_2\text{O}_3 \text{ 1c.c.} = \text{Cl } 0.003546 \text{ 克}$

注意——(1)優良漂白粉之有效氯。普通規定至少為 35%。

(2)優良漂白粉 6 份。與水 94 份混合。充分攪拌約 20 分鐘後。宜在 1 小時以內澄  
 清。

(3)本生試驗漂白粉之方法如下：用移液管吸出漂白粉溶液 25c.c. 置入玻璃杯中，加 KI 10% 溶液過量。沖淡至約 100c.c.。加稀 HCl 使呈酸性反應，用 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定折離之碘量，澱粉指示劑在近終點時加入之。即直接得有效氯量。但如有氯酸

\* 在天平箱中時應加瓶蓋。因氯之腐蝕性甚強。



鈣存在，此法即不準確，因由氯酸鹽中析離之氯無漂白能力也。如需測定氯酸鹽量，則由此二法所得氯量之差，即為氯酸鹽之氯。如在滴定以前，加醋酸而非 HCl 使成酸性反應者，則此法之結果堪與  $As_2O_3$  法抗衡。

(4) 測定有效氯之方法，除加過量之  $As_2O_3$  溶液而用碘液滴定其過量以外，又可用  $As_2O_3$  溶液直接滴定之，迄其溶液 1 滴使澱粉碘化物試紙不變藍色而止。(澱粉碘化物試紙之製法，即以澱粉指示劑溶液與 10% KI 溶液混和，以純潔之濾紙條浸入其中。應用時宜潮濕。)

**漂白水**——漂白水或『次亞氯酸鹽溶液』\* 之製法，即以漂白粉與水振盪，使『漿泥』沉下，引入其澄清之液體即得。此液體通用於漂白氈毯及木漿，其濃度為波美 5—8°，與每呎中有效氯 20.5—35.5 克相當。

**有效氯**——測定有效氯之法，用移液管吸出液體 10c.c. 置入 100c.c. 量瓶中，瓶內先盛水約  $\frac{2}{3}$  滿度。沖淡至刻度，充分混和，吸出 10c.c. 置入 0.1N  $As_2O_3$  溶液 25c.c. 中，用 0.1N 碘液仿前述方法滴定過多之  $As_2O_3$ ；因滴定之溶液，其容量與原來試料 1c.c. 相當，故以 3.546 乘 0.1N  $As_2O_3$  溶液之 c.c. 數，即得每呎中有效氯之克數。

**注意**——以上所示之各配合量，對於普通之漂白水相宜，但必須用過量之  $As_2O_3$ ；對於來歷不清之試料，最好取試料液 1c.c. 依本生法先作初步之滴定法。即取 KI 10% 溶液約 5c.c. 置入玻璃杯中，吸出漂白水 1c.c. 加入其中，沖淡至約 100c.c. 加稀 HCl 數滴，用 0.1N 硫代硫酸鹽滴定析出之碘量。如是即能計算如用過量之 0.1N  $As_2O_3$  應

\* 參閱第 50 頁。

取若干。

參考——Sutton: "Hand-Book of Volumetric Analysis,"第十版。  
177(1911)

### 紙漿之漂白劑消耗量

精準權空氣乾燥之紙漿 5 克。切成約 1 吋方之小片與足量之冷水同置於合式之盛器內，如花崗石杯等。用攪卵器充分搗碎之，小心勿遭濺潑而損失。充分攪碎，但其時間不得超過 5 分鐘。如不充分攪碎，則以後在試頁中恐有塊狀物也。

在漏斗上置一多孔之筵板，乃將紙漿濾過，最初濾過之部分，內仍含有少量纖維，須重濾之。用吸氣法去水，將紙漿移入已知重量之 6 英兩玻璃瓶中，加水 25c.c.。然後由滴管加入必需量之標準漂白溶液。(見下注意 1) 將玻璃瓶置於秤盤上，逐漸加蒸餾水使空氣乾燥之紙漿與水之比為 1:20；換言之，玻璃杯中之內容包括紙漿，漂白料及水其總量應為 105 克。用玻璃棒充分攪拌，然後貫塞，置於 40°C 之湯鍋中歷四小時之久，時常攪拌之。乃移去玻璃瓶，用原來之多孔筵板及漏斗濾過。必要時須將最初濾過之部分濾過第二次。用吸氣法洗滌數次，於過濾瓶中投入 KI 結晶一粒以試之，如不現黃色，則漂白劑已完全為紙漿所消耗。如現黃色，則加醋酸，用 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定析出之碘，以澱粉為指示劑。斯時所用之溶液宜冷卻。其回復滴定量以漂白粉之百分量表示之，由原來加入之漂白劑量中減去之。將已漂白之紙漿移入小瓷盆中，加水少許攪和，在

吸氣模型上製成頁片而比較之，則可決定漂至純白色時至少需漂白劑若干。

原來之漂白液之強度可依下法測定之：用標準移液管吸取 1c.c.（或與原來之漂白液 1c.c. 相當之某容量溶液）置入內盛水 50c.c. 及 KI 結晶數粒之燒瓶內。加醋酸使呈酸性反應，用 0.1N 硫代硫酸鹽溶液滴定析出之碘量。不必用澱粉為指示劑；碘之黃色消失時即其終點也。

0.1N 硫代硫酸鹽溶液 1c.c. = 氧 0.00355 克。設漂白粉含有有效氯 33.3%，則 0.1N 硫代硫酸鹽溶液 1c.c. = 漂白粉 0.01065 克。結果為空氣乾燥紙漿所消耗之漂白粉百分量。

注意——(1) 同一紙漿，須同時施行兩個試驗，三個更佳。所取漂白劑之量，應逐次增高，如 10, 15, 及 20%；或先單獨施行用漂白劑 20% 之試驗；視其結果如何，以後再作兩個或兩個以上之試驗，如此則更易決定漂至純白色時至少需漂白劑若干。

(2) 紙漿之密度或紙漿與水之比，當應一律，此甚重要。又作試驗時，各種情形須嚴格一律，否則所得結果毫無價值。

(3) 紙漿製成頁片時，應注意其厚薄相同。乾燥時之壓力（即其表面），密度，厚薄及實際上其他各種試驗情形，應謹慎調節之，否則欲比較試驗頁片之顏色，極感困難。

(4) 漂白粉中之有效氯量，均設為 33.3%，實屬稍低。但著者等施行漂白試驗時，習慣上均應用此數，因普通由漂白粉提出之氯，其量較乾粉中之有效氯總量為少之故。乾粉中含有有效氯 35% 者，則實際存在於紙漿混合物中者約為 33.3%。

(5) 上述分析方法為著者實驗室中洛君 (R.B. Roe) 試驗之結果。

## 酪 精

**概述**——酪精來自牛乳，使牛乳自然發酸或加酸以製得之。酪精有五種：(1)乳酸酪精(自然的)，(2)加鹽酸而壓榨者，(3)加鹽酸而燒煮者，(4)加硫酸而壓榨者，(5)加硫酸而燒煮者。各種之性質亦稍不同，尤以在鹼性溶液中之黏滯性為基。(3)(5)兩種之黏滯性最高，(2)次之，(4)再次之，(1)最低。欲鑑別各種酪精，則非富有經驗者不辦。普通以硫酸及鹽酸製得之酪精，含有硫酸物及氯化物。

先審察試料之形態及臭味如何。優良之酪精具清爽之臭味，既不霉腐，又不發酸臭。其色淡黃或乳白，須無暗棕色痕跡或黑色之斑點。如有鮮橘色之微粒，則此酪精已被烘焦。

**水分**——權試料 5 克置於瓷皿中，在 100—105°C 烘至重量不變，溫度不得過 105°C。

注意——酪精中之水分普通不常測定之。粉狀酪精之最高水分為 12%

**灰分**——權試料 5 克置於瓷皿中，灼熱至得白色或灰白色之灰分而止。(不可置於鉑皿中灼之，因酪精能侵蝕此金屬。)置於乾燥器中冷卻而權稱之。

注意——由自然酸化法所得之酪精其灰量普通在 8 及 8.5% 之間，由加酸法所得之酪精則至高為 6%。且前者易灼成白色之灰。

**鹼**——取蒸餾水約 5c.c. 加於灰分上而溫熱之。然後加苯酚指示劑 1 或 2 滴。如灰質為鹼性的，則用 0.1N HCl 滴定至無色，然

後加甲基橙指示劑 2 滴，繼續滴定至紅色。計算  $\text{Na}_2\text{O}$  之量。

計算法—— $0.1\text{N HCl } 1\text{c.c.} = \text{Na}_2\text{O } 00.0031 \text{ 克}$  ※

注意——納粹酪精之灰質對於苯酚或甲基橙指示劑均不宜顯有鹼性反應。如呈鹼性反應，則檢定其中有無礬砂，碳酸鈉，及磷酸鈉。

澱粉(定性試驗)——取試料一部分與蒸餾水溫熱之。冷卻後，加極稀薄之碘溶液數滴，如現藍色，則有澱粉存在。

注意——如已知酪精中加有鹼類者，則未加碘溶液時，應先加酸使微呈酸性反應。

溶解度(『切割(Cutting)試驗』)——權磨細之酪精 50 克置入 350c.c. 玻璃杯中，加礪砂粉 7.5 克(與酪精量之 15% 相當)。加  $70^\circ\text{C}$  之水 250c.c.，即置於湯鍋中在此溫度加熱 15 分鐘，不絕攪拌。高等之酪精即完全溶解。較次之試料則留有塊狀物及礦物雜質。如塊狀物呈棕色或橘紅色，則此酪精曾在製造時被灼焦者。砂石及其他外物則沉於底部，應估計其重量。

作此試驗時，輒取標準之高等酪精同時施行以資比較。美國紐約城斯不登 (Innis Speiden) 公司之鹽酸製粉狀酪精為優美之標準，意大利酪精品質亦佳，但其溶液較美國產者為薄。其他外國所產者亦然。

陶土負載量——用熱水 250c.c. 沖淡以上所得之酪精溶液。則在此溶液 10c.c. 中含酪精 1 克。應用時宜將溶液加熱。權完全乾燥之陶土(標準 D.Y. 塗料陶土，曾在  $105^\circ\text{C}$  烘乾者較為合宜) 100 克，置於小碟或碗中與水 65c.c. 充分混和。攪之使無塊狀物，後加酪精溶液 50c.c.。此與乾燥陶土量 5% 之酪精量相當。攪和後，取

闊約 4 吋之漆刷，蘸此混合物而勻靜刷於長約 2 呎闊 7—9 吋之紙片之一端。此用重厚之光面包裹紙較爲合宜。

再加酪精溶液 10c.c. 於陶土中，充分混和。則其混合物內含乾燥陶土量之 6% 之酪精。乃如前法攪和後，刷塗於紙上。依此繼續行之，迄混合物內之酪精量由乾燥陶土之重量計算時爲 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 及 14%；將塗陶土之紙在室內溫度乾燥隔夜，或在 130°F (55°C) 烘 3 小時亦可。乾燥後，則依下法測定『陶土負載臨界點。』

取火漆一塊，熱之使柔軟，迄在其下端約 0.5 吋之距離間能以手指任意扭捏爲度。簡便之加熱方法，即持此火漆離電熱板 0.5 吋處烘熱之使軟，然後冷卻 15 秒鐘。斯時持火漆離電熱板 0.5 吋處再熱 15 秒鐘；移開而撤於塗酪精陶土內含酪精 5% 之紙上瞬刻，然後立將火漆提起，觀察紙上之塗層是否單身揭起或有纖維附於其上。將火漆如前烘熱 15 秒鐘，再撤於內含酪精 6% 之塗層紙上而如上法揭起之。如是重復行之至揭起時有纖維附於其上爲止。此即『陶土負載臨界點也』也。再由酪精 14% 之塗層紙條開始，依倒序逐一試驗之，以核對此臨界點是否準確。如不相符，則重新試驗之。陶土負載量者，即酪精 1 份所能負載之陶土量也。以臨界點塗層中酪精之百分量（以陶土重量爲基礎）除 100 即得。例如：於 9% 酪精之塗層中發見臨界點，則其陶土負載量爲  $100 \div 9 = 11.1$ 。

注意——(1)同時須以酪精之標準試料試驗以資比較。因陶土及紙料不同，於結果亦有影響也。

(2) 高等酪精之陶土負載量為 11。

**酸度**——權酪精 20 克置於有柄碗中，加水 80c.c. 溫熱，用 0.5 N NaOH 滴定之，滴定時每次加 NaOH 溶液少許，且不時置蒸汽鍋上溫熱，迄達終點而止。用石蕊紙為外界指示劑，每次取酪精溶液 1 滴在藍色紙上試之，迄得極微弱之紅色而止。然後以紅藍兩色之石蕊試紙試之至達終點乃已。中和酪精 1 克須用苛性鹼液若干 c.c.，此即為其結果。

注意——(1) 以上最後項酸度之測定，普通不常需要。

(2) 溶解度及陶土負載量兩測定，在試驗塗紙用酪精時尤多特殊價值。

## 陶 土

(製紙用者)

**概述**——用作高等紙料之填料或作塗料用之陶土，其色純而不含人造加藍劑。取少許置牙齒間咀嚼之，應無特別粗糙之感覺。最優良之陶土在施行漂淨法試驗時，其殘渣量多在 1—2% 以下，又施行 200—孔篩試驗時，其砂石量不超過 1%；當貨物運出之際，其中應無過量之游離水分。

**水分**——取試料 10 克在 100—105°C 烘乾至重量不變。其損失量即為水分。

**砂石**——**漂淨試驗法**——在 500c.c. 玻杯壁面上離底部 2 吋之處刻一標線。權陶土 20 克置入其中，加水充分混和，水滿與標線齊。俟其澄清適 1 分鐘後，傾去上部乳狀之液體。重復施行此法，迄

澄清 1 分鐘後傾出之水溶液十分清澈爲止。乃將玻璃杯置蒸汽鍋上蒸乾，用駝毛刷將砂石刷於已知重量之鍍玻璃上而權稱之。

200-孔篩試驗法——取陶土 10 克置於 200-孔篩上，緩緩注水以洗滌之。最後用洗瓶洗滌迄陶土完全洗出。然後將未過篩之殘渣洗入小玻璃杯中，置蒸汽鍋上蒸乾，刷至已知重量之鍍玻璃上而精進權稱之。

注意——如有塊狀物，則在以上兩方法中准用套橡頭之玻璃棒研碎之，但不得用其他硬性之什物，恐將砂石搗碎也。能用顯微鏡檢視殘留之砂石則更佳。

顏色——取在 100—105°C 烘乾之陶土少許舖於白紙上，使與同量(乾燥)之標準試料並列而接觸。用骨匙在兩試料上輕壓之，俾得光而平之表面以比較其顏色。如二陶土之顏色相同，則兩試料接觸之處漠無分界線。欲作永久之記錄須用色度計或色調計測定之。

注意——用作塗料之陶土，其顏色應較作填料用者白淨。

人造着色料——取瓷皿二，一盛新製之飽和石灰水，一皿中盛同量之蒸餾水或清澈之泉水。然後用刀或骨匙灑入同量之陶土，每次少許。陶土中有人造加藍料者，則此藍料即爲石灰水所吸收。置片刻後，用虹吸法吸去液體而檢視潮濕之陶土。加藍料之陶土經石灰水處理以後，其殘留物之顏色與經蒸餾水處理者之顏色迥異。

注意——試驗陶土中有人造加藍料倘有所謂「松節油試驗」者，甚不足恃，因其種天然陶土與松油之作用與加藍料之陶土相似。



## 填 料

**概述**——用作載重料或紙填料之物質曰填料，乃為特種之硫化硫酸鈣。

**水分總量**——取試料 2 克置鉑坩堝中，在提里爾燈上灼熱 30 分鐘，置乾燥器中冷卻而權稱之。再熱再稱，至其損失量不再增加為度。所損失者即為試料中水分之總量。

**化合水分**——由以上所得無水  $\text{CaSO}_4$  之重量計算  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  結晶所需之化合水量。以 0.2647 乘灼熱後之殘渣量即得。再計算百分量。

**機械的水分**——由水分總量中減去化合水分，即得游離水分或稱機械的水分量。

**注意**——對於石膏，燒泥，珠白粉，假珠粉，雪花石膏，及其他硫酸鈣填料可用同樣之處理法。以前陶土節下所述之顏色比較法及砂石試驗法亦可適用之。

## 膠

**概述**——權膠 2—3 克置於鉑皿中，加熱水 10—15 c.c.，用小玻璃棒充分攪和，用洗瓶洗滌玻璃棒，使洗液流入皿中。將鉑皿置於蒸汽鍋上蒸乾，然後在  $105^\circ\text{C}$  烘乾至重量不變而止。所損失者即水分也。優良之膠含水量至少 8%，至多 16%；如水分太低，則因製造時加熱太過。但水分與大氣之濕度有關，須注意及之。

**灰分**——將以上所得之乾膠置鉑皿中灼熱之。先用微火，用燃

燒過速時則炭質難於完全焚去也。然後漸漸增高熱度，即以提里爾燈之全熱度灼至重量不變而止。所得殘渣即爲灰分。

灰分是否溶化，須注意及之。如溶化而其水溶液呈中性反應而含有磷酸鹽及氯化物者，則此膠大概由骨製成，尤以其灰分在 3% 以上者爲然。否則，大部分膠之灰分因其中含有石灰之故，不能完全溶化，而其水溶液呈鹼性反應。依膠之性質之不同，灰分由 2% 至 8% 不等。有時膠中加明礬以充實其質量者，則又可檢定明礬之存在也。

**酸度或鹼度**——溶膠 1 克於 500c.c. 蒸餾水中。加苯酚指示劑溶液數滴，如呈鹼性反應，則用 0.5N 酸滴定之。計算  $\text{Na}_2\text{O}$  之量。

計算法——0.5N 酸 1 c.c. =  $\text{Na}_2\text{O}$  0.01550 克

如呈酸性反應，則用 0.1N NaOH 及苯酚指示劑滴定總酸度。有時除滴定總酸度外，尚須另行測定其揮發質及有機酸量。其法即取試料 50 克置入有玻塞之瓶中，加冷蒸餾水 80c.c.，放置 10 小時（或隔夜）。用蒸汽蒸去揮發酸，收集濾液於 500c.c. 量筒中。待蒸出約 100c.c. 後，加苯酚指示劑數滴於濾液中。如餾液已呈鹼性，可不必再蒸餾矣。否則，蒸出 300c.c. 後，停止蒸餾，用 0.1N NaOH 及苯酚指示劑滴定之。所得揮發酸度即代表 HCl 及  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ；在優良之膠中不超過 0.2%；此揮發酸度以亞硫酸量計算之。

由原來之滴定量中減去揮發酸度之滴定量，將其差數計算硫酸之量。此即以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  計算之非揮發性酸量。

計算法——0.1 N NaOH 1 c.c. =  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.0041 克

$$= \text{H}_2\text{SO}_4 \ 0.0049 \text{ 克}$$

**活性酸**——活性硫者即成硫化物或亞硫酸鹽之硫也。防金屬發暗色所用之紙，其上所塗之膠中有若干活性硫存在，須測定之。其測定方法與上述之揮發性酸度測定法相同，惟行蒸汽蒸餾以前，加漿狀  $\text{H}_3\text{PO}_3$  5c.c.，而收集餾液於 Br 水中。蒸餾後，沸去餾液中之 Br，加 HCl 微量使呈酸性反應，當在沸點溫度時，加  $\text{BaCl}_2$  溶液使緩緩沉澱。過濾，灼熱而稱  $\text{BaSO}_4$  之重量，計算  $\text{SO}_2$  之量。即計為二氧化硫之活性硫量。

$$\text{計算法} \quad \text{BaSO}_4 \times 0.274 = \text{SO}_2$$

**膠性試驗**——欲知某種膠或各種膠類之比較的價值，可先製成膠漿，再試其黏性如何以得之。法以未知品質之膠製成膠漿，與紐約省庫拍 (Peter Cooper) 製膠公司標準膠所製成之膠漿比較之。下列各類，均為標準膠：1 號，1X 號， $1\frac{1}{4}$  號， $1\frac{1}{2}$  號， $1\frac{3}{4}$  號， $1\frac{1}{2}$  號， $1\frac{1}{4}$  號，及 2 號；1 號為頂高之一類，2 號乃賤膠也。(庫拍公司尚有比 1 號品質較高者二種，特一號及特 A 號。其他公司尚有比特 A 號品質較高者)。

下表所列，即為當大量買賣時各種膠之比較的價值：(見下頁)

**膠性試驗**之方法如下：先決定膠之為上品抑為下品，然後選擇庫拍公司之標準，須能包括此膠之種類者。權空氣乾燥之試料各 50 克，置於 300c.c. 之玻杯中，加冷水 200c.c. 使浸透而全部發軟。如試料本已磨碎，則加水之處理其時間不需 1 小時，如為頁片則必需數小時。浸透後，移於蒸汽鍋上加熱，調節蒸汽鍋之溫度至  $160^\circ$

號	1912 每磅價值(金分)	1923 每磅價值(金分)
特 A	—	32
1	—	28
1X	—	26
1 $\frac{1}{2}$	14	23
1 $\frac{3}{4}$	12	17 $\frac{1}{2}$
1 $\frac{1}{4}$	8	15 $\frac{1}{2}$
2	6	14

F, 加熱使完全溶解, 不時攪拌之, 使頂面不結膜衣。每種試料加熱之時間必須相同。乃取 6—吋漏斗一, 上置稀布, 將膠液濾過而入結膠之玻皿中至離皿頂在 0.5 吋以內。置之使冷卻, 注意當結膠時不可擾動之。天氣炎熱之時, 必須將玻皿置冷水中冷卻, 否則所成膠漿其黏性較差, 不能供試驗之用。欲求迅速, 亦可用冷水冷卻之。普通以下午加熱, 然後放置過夜為最便利。

將盛試料及標準膠液之玻皿排成橫列, 令勿見玻皿上之紙貼。以左手第三指試驗各皿中試料之黏性強度, 再依其強度之大小將各皿按序排列之, 然後觀各玻皿上之紙貼所標示之等級。各標準膠之次序, 排列正確而試料分佈於標準膠行列之間, 其品質即可領略矣。(普通紙廠中所用之膠乃自 1 $\frac{1}{2}$  號至 1 $\frac{3}{4}$  號)。

報告式如下:『庫拍標準, —號』。

漆滯性——取膠 50 克置於 200c.c. 冷水中, 如膠性試驗項下所述先行浸軟。然後加熱使溶解, 用 100c.c. 都德里 (Dudley) 移液

管先測定近  $145^{\circ}\text{F}$  時將其一定容量之水放出所需之秒數，法將水加熱近至  $150^{\circ}\text{F}$ ，吸入管中至刻痕以上。管之頂端套一橡皮管，上有橡皮管夾，稍啓管夾使移液管內水線適與刻痕齊。然後左手持停錶，忽啓開管夾，同時停錶開始記錄時間，觀其水由上刻痕流至下刻痕所需之時間爲若干。如此重複此手續兩三次而取其平均值。移液管頂口之開啓須有調節，使水 100c.c. 放出之時間約爲 35 秒鐘。

同法測定膠液黏滯性。先將膠液加熱至  $145^{\circ}\text{F}$  以上；盛於移液管中；慎求液面與刻痕齊，乃測定此膠液由上刻痕流至下刻痕所經過之時間。如結果已互相核對，則至少取兩次試驗所得結果之平均值。以水所需之時間除之，其滴數卽爲膠液在  $145^{\circ}\text{F}$  時之比較黏滯性也。

注意——(1)美國製膠協會所採用之粘滯性測定及膠性試驗方法，見 J. Ind. Eng. Chem., 16,310(1924)。

(2)在著者化驗室中，曾將車拍公司之出品作粘滯性測定，同時又作膠性試驗，其結果如下：

車拍號數	特A	特1	1	1X	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{3}{8}$	1 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{3}{8}$	1 $\frac{1}{2}$	2
粘滯性係數	4.15	3.40	2.00	1.74	1.50	1.44	1.29	1.26	1.24	1.18

油膏——製一苯胺藍之強溶液。受試驗之膠，其溶液強度爲 25%；於膠溶液 25c.c. 中加染料液 2c.c.，用 1.5 吋之駝毛刷醮此染色之膠液而在包札紙上勻靜刷出之。如有白色斑點卽示有油膏存在。比較此種斑點之多寡，可得各試料中油膏大概之比量。

油膏可用提出法以定其量，法取磨碎乾燥之試料 5—10 克，與無水之醚在索克司力提出器中提出之，蒸發去醚，權殘渣之重量。最好於置入提出器中以前，先將磨碎之試料與等容積之砂混和，此種砂粉曾為醚所提浸者。

**泡沫試驗**——取黏滯性頂下所用之溶液作此試驗。用攪棒或打蛋器將溶液迅速攪打 1 分鐘，然後靜置 1 分鐘，注意有無過量之泡沫發生。生泡沫之膠不適於用，蓋空氣泡常潛生於相接之處而減縮膠之接觸表面。

**水之吸收量**——權碎塊試料 10 克置入已知重量之玻杯中，加水 200c.c. 玻杯上加蓋後，置入冰箱中使在 40°F 保持 24 小時。傾去未吸收之水而權稱之。由膠之增加之重量計算吸收水之百分量。

**注意**——水之吸收作用，有關係之因子甚夥，如水之溫度，浸露之時間，試料暴露於水之面積等。上述試驗，對於比較不同之試料時稍有價值而已。品質較高之膠，能吸收近 10—15 倍之水量，但極弱之膠則溶解而成濃厚之黏糊。如以碎裂或磨細之膠行上述試驗，則其結果不足恃。

## 石 灰

(生石灰)

**概述**——石灰為煨燒石灰石而成。石灰石之種類甚多，故所得石灰之組成亦迥異。主要成分為  $\text{CaO}$  或  $\text{CaO}$  與天然存在之少量  $\text{MgO}$ 。石灰可分為四類：

1. 高鈣量石灰
2. 鈣石灰
3. 鎂石灰
4. 高鎂量(或白雲石)石灰

惟此四類間並無顯明之分界線。

石灰又稱生石灰或燒石灰，蓋可與水化石灰區別；水化石灰之主要成分為  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ；或為  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{MgO}$  及  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之混合物。

普通出售之生石灰有三種式樣：(1)塊石灰其大小即任由窖中所出者；(2)勻塊石灰，經篩去能穿過  $\frac{1}{4}$ —吋篩之部分者。(3)碎石灰，即能穿過  $\frac{1}{4}$ —吋篩者。生石灰又可分為二種：(A)選製石灰，經妥善煨製而揀去灰質，渣滓，及雜質；及(B)原窖石灰，其煨燒經過良好，但未經選擇者。

石灰之用途極廣，至其分析方法亦依其用途不同而異。下述方法，常為測定高等石灰時應用。分析時所取之一部分試料應磨細之，並須足以代表全部之試料。

**規範**——各種用途不同之生石灰之規範見表一九。

**灼熱損失量**——取磨細之石灰 1 克置鉑坩堝中燒之，先微熱，然後在噴燈上灼熱，迄其重量不再變更而止。所損失之重量即為水分及  $\text{CO}_2$  之重量，稱之曰灼熱損失量。

**不溶於酸之物質**——將燒灼後之石灰移入玻杯中，注水 50c.c 混和，加濃  $\text{HCl}$  10—15c.c.；沸騰 5 分鐘，過濾，用熱水洗滌，灼熱

表一九——生石灰之規範

- A. 造紙紙漿破布用者(美國材料試驗學會標準 C45-24T)  
 B. 亞硫酸紙漿製造業用者(材料試驗學會標準 C46-24T)  
 C. 建築用者(材料試驗學會標準 C5-24T)  
 D. 水之處理用者(材料試驗學會標準 C53-24T)  
 E. 紡織業用者(材料試驗學會標準 C48-24T)  
 F. 玻璃製造業用者(標準局 Cir.118)

百 分 量	A	B*	C*	D	E*	F*		
						等級 1	等級 2	等級 3
鈣石灰:								
CaO+MgO, 最低			95			96	91	83
CaO, 最低		94.3	75		94			
MgO, 最高		2.6			3			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高					2			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高						0.2	0.4	0.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高						3	5	5
SiO <sub>2</sub> , 最高					2.5**	4	9	17
SO <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 最高						1	1	1
CO <sub>2</sub> , 最高		5	10		5			
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 最低		3.1	5					
有效CaO, 最低	90			80-90				
鎂石灰:								
CaO+MgO, 最低			95			96	91	83
CaO, 最低		56.5						
MgO, 最低		40.4	20					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高						0.2	0.4	0.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高						3	5	5
SiO <sub>2</sub> , 最高						4	9	17
SO <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 最高						1	1	1
CO <sub>2</sub> , 最高		5	10					
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高		3-1	5					

\* 所示數值以非揮發物質為基礎。

\*\* 二氧化矽及不溶解性物質。



### 後而權其重量。

注意——(1) 二氧化矽 以上所得結果，大部分為  $\text{SiO}_2$  及不溶於酸之矽酸物；分析常規，即以此測定而報告之。如需測定  $\text{SiO}_2$  之確量，可將溶液置於皿中，速即在蒸汽鍋上蒸乾，然後加蓋，移置電熱板上或電爐中焙熱 1 小時；如為高鈣量石灰，焙熱溫度為  $200^\circ\text{C}$ ；高鎂量石灰則為  $120^\circ\text{C}$  即可。冷卻，以濃硫酸充分潤濕之；放置數分鐘，加同容積之水，皿上加蓋，置蒸汽鍋上加熱 10—15 分鐘。濾過  $\text{SiO}_2$ ，用稀  $\text{HCl}$  洗淨，再用冷水洗淨兩次。將濾液蒸乾，再用  $\text{HCl}$  如前法提取之，用小濾紙濾過。將兩濾紙移入已知重量之鉑坩堝中，先烟焚濾紙使不發火光，後在噴燈上灼熱  $\text{SiO}_2$  至重量不變為止。極準確之工作，尚須用  $\text{HF}$  5c.c. 及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 或 2 滴處理坩堝中之殘渣，蒸乾，再灼熱而權稱之。經此  $\text{HF}$  處理所損失之重量即  $\text{SiO}_2$  之重量也。

(2) 含不溶於酸之物質在 5—10% 以上之石灰，可取其 1 克量與約 7 克之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混和，置於坩堝中熔融之迄得清澈之熔化物為度。然後冷卻，用  $\text{HCl}$  處理之，依上節之方法測定二氧化矽之量。

**氧化鐵及氧化鋁\***——於前項測定所得之濾液中，必要時須再加  $\text{HCl}$  使其中酸量與 10—15c.c. 之濃  $\text{HCl}$  相當。加  $\text{HNO}_3$  數滴而沸騰之。稀釋至 200—250c.c.，加極微過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，保持適在沸點以下之溫度迄能明辨  $\text{NH}_3$  之臭味而止。退熱時，將鐵鋁之氫氧化物過濾，盛濾液於 250c.c. 量瓶中。用熱水洗滌，烘乾，置鉑坩堝中灼熱，後再在噴燈上強熱之，乃置乾燥器中冷卻，權  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  之重量。

\* 如二氧化矽已用  $\text{HF}$  處理者，則將經此處理後之殘渣，與  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  少許熔融，冷卻，溶解於  $\text{HCl}$ ，以所得溶液加入於二氧化矽測定中之第二次濾液中。(見上注意 1)

**氧化鐵**——將  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  混合殘渣與 3—4 克  $\text{KHSO}_4$  混和，置鉛坩堝中在低溫度熔融。溶解於水，加足量  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使成 5% 溶液，將此溶液通過瓊斯還原器，冷卻，用 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定之。

**計算法**——0.1N  $\text{KMnO}_4$  1c.c. =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.008 克

**氧化鋁**——由  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  量中減去  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  量即得。

**石灰**——將前項測定中所得之濾液之容量加滿至 250c.c.，充分混和，移 100c.c. 入 350c.c. 玻杯中，熱至沸騰。另溶  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  3 克於水而沸騰之，乃以此溶液緩緩加入前溶液中，繼續沸騰兩三分鐘，使  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉澱澄清  $\frac{1}{2}$  小時。如為鎂石灰，則由濾器傾注而過，用  $\text{HCl}$  將玻杯中及濾紙上之  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  重行溶解，以熱水洗滌濾紙 5 次，最後以稀  $\text{NH}_4\text{OH}$  洗之。將酸性溶液沖淡至 250c.c.，熱至沸騰，加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液數 c.c. 及微過量之  $\text{NH}_4\text{OH}$ ；沸騰 2—3 分鐘，靜置  $\frac{1}{2}$  小時。以第一次所用之濾紙濾過  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ，充分洗滌，每次用熱水少許，乃置於鉛坩堝中在提里爾燈上灼熱，最後用噴燈強熱至重量不變為止。置乾燥器中冷卻而權  $\text{CaO}$  之重量。以 0.4 除此重量，再乘 100 即得  $\text{CaO}$  在原來試料中之百分量。因氧化鈣能由空氣中吸收水分，故權稱時手續愈速愈佳。

如試料僅含少量之  $\text{MgO}$ ，則沉澱一次已足。

**注意**——(1) 如須於最短時間內完畢分析，則取  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  測定後之濾液 50c.c.，加過量之  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  按普通方法使之沉澱。沸騰 5 分鐘，使碳酸鈣澄清。由定性濾紙傾注而過，然後冷卻（能用冰水最佳）。加大過量之碳酸鈣及濃  $\text{NH}_4\text{OH}$  5—10c.c.；用套橡皮膠頭之玻璃棒迅速攪拌之。由沉澱量之多寡，即可決定此

石灰是否含多量之  $MgO$  而應否再沉澱一次。如  $MgO$  不少，則為準確之工作起見，應取原來之濾液 100c.c.，沉澱兩次。

(2.) 有時可將  $CaC_2O_4$  滴定之，不須灼熱。法取氧化鎂及氧化鋁測定後之濾液與試料 0.2—0.25 克相當之量，按上述方法沉澱，透過  $CaC_2O_4$ ，即在沉澱之玻璃杯中，置水約 125c.c.，又加濃  $H_2SO_4$  5—7c.c.，將盛  $CaC_2O_4$  之潮濕濾紙移入此玻璃杯中，加熱至約  $80^\circ C$ ；攪拌使其分解，惟勿令濾紙過碎。然後以 0.1N  $KMnO_4$  滴定之，不絕攪拌迄得永久之紅色而止。計為  $CaO$  之量。

計算法——0.1N  $KMnO_4$  1c.c. =  $CaO$  0.002804 克

氧化鎂——於  $CaC_2O_4$  沉澱過濾後之濾液（如為鎂石灰，則指併合之濾液而言）中加  $HCl$  使酸化，蒸發迄鹽類結晶。稀釋之使鹽類再溶解。加稀  $NH_4OH$ ，其容積等於溶液全容積之  $\frac{1}{4}$ ；將溶液急冷，取  $Na_2HPO_4$  或  $(NH_4)_2HPO_4$  2 克溶於 10c.c. 水中而緩緩加入之，不絕攪拌。靜置之，使沉澱完全。普通四小時已足，但能放置過夜則最佳。如此項分析甚緊急者，則攪拌  $\frac{1}{2}$  小時其沉澱即可完全。以已知重量之古區坩堝（曾燒灼者）過濾，用稀  $NH_4OH$  (4:7) 1 份酒精 1 份及水 3 份之混合液洗滌之。置爐中在  $105^\circ C$  烘乾。再緩緩燒灼，最後用提里爾燈之最高熱強度強熱之。迄重量不變而止，置乾燥器中冷卻，權  $Mg_2P_2O_7$  之重量。

計算法—— $Mg_2P_2O_7 \times 0.3621 = MgO$

以 0.4 除  $MgO$  量，再乘以 100 即得試料中  $MgO$  之百分量。

注意—— $(NH_4)_2C_2O_4$  (3 克) 及磷酸鈉或磷酸銨 (2 克)，其量已足使石灰及氧化鎂完全沉澱。

二氧化碳——取試料 5 克按第十二章磷岩節下所述之手續測定之。

有效石灰——用石灰將  $\text{N}_2\text{CO}_3$  溶液苛性化時，則石灰中之雜質如  $\text{CaCO}_3$  等對於此化學反應毫無關係，故常須測定有效氧化鈣其法如下：

權試料 1 克，置入內盛水少許之 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。沸騰數分鐘使石灰充分崩解。冷卻，加水 200c.c. 及蔗糖 40 克。塞住瓶口，每隔 15 分鐘或再較短之時間搖動一次使充分混和，如此歷二小時之久。用畢希勒漏斗吸氣過濾，以 10% 糖溶液洗滌殘渣三次。乃以 0.5N HCl 及苯酚指示劑滴定濾液。將滴定量計為 CaO 之量。此即有效石灰也。

計算法——0.5N HCl 1c.c. = CaO 0.01402 克。

注意——測定石灰乳中之有效石灰時，取試料 10c.c. 即可，不必與水沸騰。否則仍按上法測定之。

三氧化硫，總量及磷酐——見第 509 頁石灰石節下所述。

## 水 化 石 灰

概述——水化石灰為乾燥之粉狀物，乃以足量之水處理生石灰使在水化狀態下滿足其化學親和力而成。當石灰被水消化時，CaO 即與之化合，但 MgO 不起任何變化（除非長時間之擱置）。故水化石灰之主要成分為  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，或為  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  與無定量氧化鎂及少量  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  之混合物，水化石灰之種類與生石灰相同

(見第 500 頁)。

**規範**——表二〇中所列者為各種應用不同之水化石灰之標準規範。對於製造玻璃所用水化石灰，其規範與同用途(見表一九之生石灰所規定者相同(依非揮發質基礎言))。

表二〇——水化石灰之規範

- A. 造紙業裝破布用者(美國材料試驗學會標準 C45-24T)  
 B. 水之處理用者(材料試驗學會標準 C48-24T)  
 C. 紡織業用者(材料試驗學會標準 C48-24)  
 D. 泥水匠之「水化石灰」(材料試驗學會標準 C6-24)

百分量	A	B	C*	D
CaO+MgO, 最低				90*
CaO, 最低			94	
MgO, 最高			3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 最高			2**	
SiO <sub>2</sub> 及不溶性物質, 最高			2.5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> , 最高				5
CO <sub>2</sub> , 最高			7	3
有效 CaO, 最低		60.5-64.3		
有效 Ca(OH) <sub>2</sub> , 最低	85	80-85		
細度試驗				
30-孔剩餘物, 最高				0.5
200-孔剩餘物, 最高				15

**分析**——水化石灰之化學分析方法概與生石灰相同(見第500頁)。但用於建築上之水化石灰，尚須增加下列各試驗：

**黏塊試驗(容積之恆度\*\*\*)**——取鄂大瓦(Ottawa)砂(見第

\* 所示數值以非揮發性物質為基礎。

\*\* 應免除易溶解之鐵質。

\*\*\* 美國材料試驗學會標準 C624

十二章) 100 克加於試料 20 克中。混和，加足量之水作成一比較乾燥之塑泥。乃平舖於潔淨之玻璃片上，4 吋見方，厚約  $\frac{1}{4}$  吋，其邊緣並不削薄。如塑泥過於乾燥不能舖成此勻厚之方層時，宜多加水。將此黏塊置於箱中 24 小時。箱中溫度在  $65^{\circ}\text{F}$  及  $75^{\circ}\text{F}$  之間，空氣流通，但無直接擊於黏塊之風障。然後用水浸透黏塊，迄其表面上有不能再吸收之薄水層爲度。如此時黏塊已裂碎，則示塑泥過於潮濕不合於用。宜另作新黏塊。(故能同時取濕度不同之塑泥若干種作成黏塊兩三個待用最佳)。

再取試料 20 克，加足量之水使成厚乳狀物，薄塗於黏塊上。放置 15 分鐘使生空氣泡後，用刮泥版刮成平面，所附着於黏塊之一層愈薄愈佳，但以勿見黏塊上之砂爲度，乃將此黏塊按前法置於箱中 24 小時，然後審視之，求其無裂痕或爆泡。另取水半盛於器皿中，以黏塊懸於水面之上，使水沸騰時不致與之接觸。乃將水漸漸加熱，平沸 5 小時，此時黏塊之四週均爲蒸汽。將水冷卻 12 小時，移去黏塊而檢視之。

如蒸汽對於黏塊無若何影響，則試料可稱『完美』。如黏塊消碎，則謂『不佳』可也。如黏塊起裂痕，爆泡，或有其他小疵，則按事實說明不能即曰完美或不佳。

細度——取試料 100 克置於 30 孔標準篩上，其下再墊一 200 孔篩，另用一橡皮管套於水龍頭上引水沖洗之。繼續沖洗迄由篩流過之水變清澈而止，但沖洗之時間不得超過 30 分鐘。將兩篩上之剩餘物在無  $\text{CO}_2$  之大氣下及  $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$  溫度烘乾至重量不再變

更爲度。留於 30 孔篩上者，其重量克數即稱曰 30 孔剩餘物，兩重量之和曰 200 孔剩餘物。

注意——(1) 水之速度，可由嵌緊橡皮管口而增加，但勿過急以免試料被沖出篩外。

(2) 勿令水積貯於 200 孔篩上。因篩孔恐被淤塞致在三分鐘內不能完畢沖洗之手續。

(3) 建築用之水化石灰，其 30 孔殘料不應過 0.5%，200 孔殘料不應過 15%

**計算結果**—— $\text{CO}_2$  之量以  $\text{CaCO}_3$  計算之 由  $\text{CaO}$  總量中減去  $\text{CaCO}_3$  之  $\text{CaO}$  當量，將其差計爲  $\text{Ca(OH)}_2$ 。(如有效石灰已測定而以  $\text{Ca(OH)}_2$  計算時，則此兩  $\text{Ca(OH)}_2$  之量宜核對)。如  $\text{CO}$  量與化合成  $\text{Ca(OH)}_2$  之  $\text{H}_2\text{O}$  量之和等於或少於燒灼後之損失量時，則未經水化之  $\text{CaO}$  無有存在。所餘之燒灼損失量爲游離水分。如  $\text{CaO}$  總量中減去以  $\text{CaCO}_3$  表示之  $\text{CaO}$  後，剩餘之  $\text{CaO}$  所需化合之水量不足時，則由燒灼損失量中減去  $\text{CO}_2$  量，其差即爲  $\text{H}_2\text{O}$  量，計爲  $\text{Ca(OH)}_2$ 。由  $\text{CaO}$  總量中減去以  $\text{CaCO}_3$  表示之  $\text{CaO}$  及以  $\text{Ca(OH)}_2$  表示之  $\text{CaO}$  量，其差即爲游離(未經水化者)石灰。

因數—— $\text{CO}_2 \times 2.2743 = \text{CaCO}_3$

$\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 = \text{CaO}$

$\text{CaO} \times 1.3214 = \text{Ca(OH)}_2$

$\text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{CaO}$

$\text{H}_2\text{O} \times 4.1125 = \text{Ca(OH)}_2$

## 石 灰 石

概述——石灰即將石灰石焚去  $\text{CO}_2$  而成，故兩者之分析方法大致相似。如測定燒灼損失量，不溶於酸之物質，鐵及鋁之氧化物，二氧化矽，石灰，氧化鎂及二氧化碳，其分析手續悉與分析石灰時相同。測定  $\text{CO}_2$  時，取試料 1 克已足。通常用輪度計測定  $\text{CO}_2$ ，其法與第 319 頁鉛白節下所述者相同。

有時按其用途之不同而必須增加下列諸測定者：

磷——取試料 10 克溶於稀  $\text{HNO}_3$  (1:1) 80c.c. 中，過濾，以熱水洗滌殘渣。燒灼殘渣，加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  少許使與熔融，冷卻，加  $\text{HNO}_3$  溶解而將此溶液加於以前之濾液中。加 1.5%  $\text{KMnO}_4$  溶液 10c.c 乃將此酸性溶液沸騰迄  $\text{MnO}_2$  沉澱而止。再加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或不含 P 之一種亞硫酸鹽使沉澱溶解，沸騰，逐去 N 及 S 之氧化物。用氫氧化鈉中和之，溶液每 100c.c. 加濃  $\text{HNO}_3$  1c.c.，再依第四章所述之鉬酸鹽法完畢測定手續。

注意——如試料含有泥土或大量不溶於酸之物質，則取磨細之試料 10 克與炭酸鈣 5 克混和，置鉛坩堝中，在噴燈上加熱熔融。將熔化物冷卻，溶於硝酸中，蒸發至乾涸。用稀  $\text{HNO}_3$  (1:2) 提取殘渣，過濾，以熱水洗滌。將殘渣置於坩堝中而燒灼之，再加  $\text{HNO}_3$  及 HF 蒸發。最後加  $\text{HNO}_3$  蒸乾兩次以逐去 HF，溶殘渣於硝酸中，將其溶液加於前濾液中，再依上法進行之。

三氧化硫——稱取磨細之試料 2 克置於小玻璃杯中加冷水 10c.c. 而攪拌之，使塊狀物裂碎而輕細之微粒浮懸於其中。加稀



HCl 15c.c. 加熱使化學作用完全。過濾，以熱水充分洗滌。將濾液沖淡至 250c.c. 熱至沸騰，加 10% BaCl<sub>2</sub> 煮沸之溶液 10c.c.，逐漸加入而不絕攪拌之。沸騰 ½ 小時，或靜置過夜。過濾，以熱水洗滌，燒灼之，置乾燥器中冷卻而權 BaSO<sub>4</sub> 之重量。以 SO<sub>3</sub> 量計算之，計為 CaSO<sub>4</sub> 之量亦可。

計算法——BaSO<sub>4</sub> × 0.3430 = SO<sub>3</sub>

BaSO<sub>4</sub> × 0.5832 = CaSO<sub>4</sub>

總硫量——取磨細之試料 2 克，加 Br 水 25—30c.c.，置電熱板上消化 15 分鐘。加稀 HCl(1:1) 15c.c.，沸騰使作用完畢而 Br 被逐去而止。然後依三氧化硫項下所述之方法進行，計為 S 之重量。

計算法——BaSO<sub>4</sub> × 0.1373 = S

最後結果之預算——分析常規將 CaO 及 MgO 計為碳酸鹽之重量。由燒灼損失量中減去 CO<sub>2</sub> 之當量，其差即稱之曰水分及揮發性雜質。

計算法——CaO × 1.7847 = CaCO<sub>3</sub>

MgO × 2.0915 = MgCO<sub>3</sub>

注意——游離水分——如須測定游離水分之含量，可取試料 1 克置於已知重量之低式平底稱量瓶中，在 120°C 加熱 2 小時。速即加蓋而置乾燥器中冷卻。然後啓蓋一剎間而權稱之。所損失者即為游離水分或機械的水分（在 120°C 時之損失量）。

## 松 香

概述——松香乃依其顏色而分等級。其等級如下：WW, WG,

N, M, K, I, H, G, F, E, D 及 B。WW 級品質最佳，顏色最淡。B 級價最賤，顏色最深。G, F 及 E 級常用於造紙業。用 Yaryan 提取之松香，其等級介於 E 及 F 之間，其色紅。

**等級**——欲決定松香之等級，先須有各等級俱全之標準方形松香塊一組\*。所欲決定之松香，須置於鋁片製成之模型中壓成方塊，然後可與標準松香比較，向光亮處透視松香塊，觀其顏色如何。當松香加熱壓成方塊時，注意熱至適可傾注而止，如熱之太過，則其顏色反變深也。

**污垢及雜質**——除十分骯髒之松香外，此等污垢及雜質可不必估計之。如須估計，可取松香 25 克溶於溫熱之酒精中；以已知重量之濾紙濾過；用酒精洗滌，乾燥後，稱殘渣之重量。

**鹼化值**——稱磨細之松香 2 克置於 300c.c. 厄倫邁爾燒瓶中。加 0.5N KOH 酒精溶液 25c.c.，在迴流冷凝管下沸騰 2 小時。常旋動燒瓶擾攪之，以防松香黏於液面以上之瓶壁上。冷卻，以 0.5N 酸及苯酚指示劑滴定過多之 KOH。計算松香每克所消耗之 KOH 毫克數。此即其鹼化值也。每次須作一空白試驗，法取 KOH 溶液 25c.c. 沸騰 2 小時，再滴定之，其法一如處理能被鹼化者。

**計算法**—— $0.5N \text{ KOH } 1c.c. = 28.05 \text{ 毫克}$

**酸值**——取磨細之松香 1 克溶於溫熱之酒精中（對苯酚指示劑呈中性者）；冷卻，用 0.5N NaOH 滴定之，以苯酚為指示劑。其

\* 可由美國佛羅里達坎柏爾廠（D.C. Campbell, Jacksonville, Fla.）得之。

結果以松香每克所消耗之 NaOH 毫克數表示之。此即其酸值也。有時習慣上以酸之百分量報告之。此應以松香酸計算。

計算法—— $0.5N$  NaOH 1c.c. = 松香酸 0.1511 克

酯值——鹼化值與酸值之差，即為酯值。

非鹼化物——(a)在酒精溶液中——取松香約 5 克，與過量之  $0.5N$  KOH 酒精溶液在迴流冷凝管下沸騰 2 小時以鹼化之。蒸去大部分之酒精，加水約 100c.c.，乃置於分液漏斗中，加無酸之醚提出之，其法與松香黏料中游離松香之測定法(見下)相同。

(b)在水溶液中——取松香約 5 克，另溶  $Na_2CO_3$  1 克於 50—75c.c. 水中，松香乃與此溶液在迴流冷凝管下沸騰 4 小時行鹼化作用。將溶液冷卻後，再依上述方法用無酸醚在分液漏斗中提出之。

注意——在水溶液中非鹼化松香，殆即於測定鹼值時不起變化之松香也。至松香黏料則由鹼灰製成，故對於製黏料方面言，鹼灰即為非鹼化物質。

灰分——灰分之測定，事非必要。取試料 5 克置鎊坩堝中燒灼至白色或淡灰色即竣事。置乾燥器中冷卻而稱權之。

加松香黏料法之實驗——有時可作一加松香黏料法之實地試驗以與標準松香比較。須用一小打漿機，或以乳酪攪器代替亦可。取未漂白之亞硫酸紙漿 25 或 50 克(乾燥之重量)置打漿機中充分打碎之，加薄乳狀松香黏料 2%，充分混和後，加標準明礬溶液 3% 再充分混和。於是沖薄紙漿用手工作成紙頁，乃試驗乾燥紙頁之墨水貫穿力(見第 549 頁)。作紙頁兩組，一組會加標準松香所製之黏

料，另一組加受驗松香所製之黏料，置於一器具中，四週用沸水加熱，乃與鹼灰( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )共熱4小時。所加鹼灰之重量，適於所製得之黏料中，由乾燥量計算時，含游離松香25%，即適足中和松香中75%之游離酸，製黏料時所用之水，量應足夠，務求所得之厚黏料中含30%乾燥物質。黏料未加入紙漿中時，須用70°F之水沖薄而攪拌之使成乳狀液。

### 松香黏料及松香黏料乳液

概述——松香黏料之主要成分為松香鈉肥皂與游離松香及水之混合物。厚而黏滯之黏料普通含水25—50%，硬而乾燥者含1—10%，在紙廠中所用者，須以大量之水沖薄而成松香黏料乳液，含水量多在80—99%之間(通常約98%)。

用水沖薄時，松香黏料即起水解作用。故測定游離松香時所用水量愈小愈佳，且宜嚴密按照其方法進行，方能得可恃之結果。吾儕已得數例足以證明者，即松香黏料被沖薄成乳液後，分析乳液中之游離松香，仍由乾燥物為本計算其重量時，所得結果，常較由原來未沖薄黏料中所得之結果為高。

### 松 香 黏 料

游離松香——準確稱取黏料約10克，與水30c.c.混和。(如為固體或乾燥之黏料，則取6—8克已足)。以至少量之水洗入250c.c.分液漏斗中，漏斗中須絕無酸或鹼之痕跡。乃用無酸之醚25c.c.提

出之。如成乳膠液，則加中性酒精 10c.c. 而搖動之，將水液層引入第二分液漏斗中，再以無酸之醚抽提之，將此提出液加入於第一漏斗中之提出液內。用水 25c.c. 兩份洗滌合併之醚提出液，將洗液併入於另一漏斗中之水溶液內。將洗淨之醚提出液傾入已知重量之索克司力燒瓶中。最後用醚 25c.c. 漂淨盛醚提出液之漏斗，即以此醚抽提水溶液，此為第三次。水液層引入另一漏斗中，再以水 25c.c. 兩份洗滌第三次之醚提出液，每次將水引入於盛所得肥皂水溶液之漏斗中。將洗淨之醚提出液注入前索克司力燒瓶中。蒸發去醚，烘乾燒瓶至重量不變而止，惟溫度不得超過 105°C，置乾燥器中冷卻而權游離松香之重量。

注意——(1) 本測定所用之醚，應先經  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液洗滌一次，再用水洗滌數次，此事特別重要。事先須用潮濕敏銳之藍石蕊試紙試驗，將紙完全浸入醚中 15 分鐘，其色不得有變。

(2) 蒸發去醚之便利方法，即將燒瓶與索克司力提出器相接，將醚蒸入提出器中。

**水分**——游離松香測定後，將餘物注入 250c.c. 量瓶中（或 500c.c. 瓶亦可）。沖淡至刻線而充分混和。取此溶液之  $\frac{1}{10}$  置於鉛皿中，在熱湯鍋上蒸乾，然後在 105°C 烘乾至重量不變。烘兩小時理應足夠矣。以試料量之  $\frac{1}{10}$ ，除所得重量，再乘以 100 即得黏料中除游離松香外之乾燥物質之百分量。加上游離松香之百分量，再由 100 減去和數，其差即為水分之百分量。

**灰分及總鹼量**——水分測定後，將所餘之殘渣燒灼之以去炭

質。置乾燥器冷卻而權稱之。溶解於數 c.c. 水中，以 0.1N 酸及甲基橙滴定之。以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  量直接計算滴定量。所得重量應與灰量幾相符合，但如黏料中含有不溶解性物質或其他外雜質時，則不然也。又以  $\text{Na}_2\text{O}$  量計算滴定量，以試料量之  $\frac{1}{10}$  除之，再乘以 100，即得黏料中  $\text{Na}_2\text{O}$  之百分量。

$$\begin{aligned} \text{計算法} \text{——} 0.1\text{N 酸 } 1\text{c.c.} &= \text{Na}_2\text{O } 0.0031 \text{ 克} \\ &= \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.0053 \text{ 克} \end{aligned}$$

**化合松香**——游離松香測定以後，取所得之肥皂溶液量之  $\frac{1}{2}$  置入分液漏斗中，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:5)$  10 c.c. 酸化之。加醚 25c.c. 搖動，放置之使兩液層完全分開。引水液層入第二分液漏斗中，用水 25c.c. 兩份洗滌醚液，再引水液層入第二漏斗中，乃將醚提出液注入已知重量之索克司力燒瓶中。取新醚 25c.c. 漂洗第一分液漏斗後，注入第二漏斗中。搖動，引水液層入第一漏斗中。如前述取水 25c.c. 兩份洗滌之。仿此重複施行一次。如測定游離松香然，將合併之醚提出液蒸發去醚。在  $105^\circ$  以下之溫度烘至重量不變。以試料量之 0.8 除所得之重量，乘以 100 即得化合松香之百分量。

注意——(1) 此處所用之醚不必特別提純。惟應無不揮發之殘渣。

(2) 所得化合松香，其重量作為松香酸之重量，但在化合狀態時，實為酸酐。普通行試驗工作時，不免稍有損失，習慣上多以所權得之重量謂為化合松香。因松香酸酐 = 松香酸  $\times 0.97$ ，通常松香分析各結果之和，有時稍在 100% 以上，視所含之化合松香量之多寡而定。

**游離碳酸鹽**——稱取黏料 10 克，溶解於無酸之無水酒精

200c.c. 中。靜置 8—10 小時或過夜亦可，須避酸烟及潮氣。用已知重量之乾燥濾紙過濾，以無水酒精洗滌之，將酒精溶液棄之可也。注沸水於濾紙上而濾過，冷卻後，以 0.1N 酸及甲基橙滴定之。計為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之重量。

**計算法**——0.1N 酸 1c.c. =  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.0053 克

注意——(1) 如不溶解性物質不測定時，可不必先稱濾紙之重量。(見下)

(2) 由此法測定游離鹼時，稍有誤差，因  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在酒精中亦能稍微溶解也。在著者實驗室中試驗證明，當取無水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5 克置於 200c.c. 之 95% 酒精中，放置 16 小時後，能溶解 0.0075 克。如為無水酒精，則溶解 0.0050 克。普通松香黏料 10 克及無水酒精 200 c.c. 合置時，則黏料中之水分即將酒精沖淡至 65%，因此  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  稍能溶解，致所得結果減低 0.07%；故欲求準確之結果，得加上數以校正之。

**不溶解性物質**——如有不溶解性物質，則於上項測定游離碳酸鈉後，當存留於已知重量之濾紙上，可烘乾而權稱之。如欲定其是否礦質，可先燒灼，再權礦質之重量。

## 松香黏料乳液

**比重**——用比重瓶在一定溫度測定其比重；行下列諸測定時，可取移液管在同溫度吸出一定量之試料進行之。

**固體物總量**——移取試料液 100c.c. 置於已知重量之鉈皿中蒸乾，然後在  $105^\circ\text{C}$  烘至重量不變為度，置乾燥器中冷卻而權稱之。

**總鹼量**——將上項水分測定後之殘渣燒灼，用 0.1N 或 0.01N

酸及甲基橙滴定之(見松香黏料節下總驗量項),

**游離松香總量**——移取試料液 100c. 置分液漏斗中, 用無酸醚 50—75c.c. 提出之, 勿必搖動太甚。(見松香黏料節下游離松香項)

注意——如成乳膠液而感困難時, 可加中性乙醇 5—10c.c. 或於分液漏斗頂口貫一木塞, 中穿玻璃管而謹慎吸氣亦可。

**隨性游離松香**——如乳液試料中含浮懸之松香而在靜置時能沉降者, 則取 300c.c., 沸騰 30 分鐘, 取濾紙在 100°C 烘乾後再置於有蓋之稱量瓶內權其重量, 卽以此濾紙過濾, 用熱水洗滌, 而權乾燥殘渣之重量。

**松香總量**——移乳液 50c.c. 入分液漏斗中, 加稀  $H_2SO_4$ (1%) 10c.c., 又醚 50c.c., 按松香黏料中化合松香項下所述之方法進行之。

**化合松香**——由松香總量中減去游離松香之總量, 其差卽爲化合松香。

## 緞 光 白 料

**概述**——緞光白料爲黏糊狀物質, 由水, 氫氧化鋁, 氫氧化鈣及水化硫酸鈣所組成。加過量之石灰水於明礬溶液中卽得。

**氫氧化鋁**——迅速稱取黏糊狀試料 10 克; 溶於稀 HCl 及熱水中。沸騰後, 如見有不溶解性物質存在, 卽過濾, 燒灼後而權其重量。置濾液於量瓶中, 以水加足至 500c.c., 移出 50c.c. 入玻璃杯中,



加氨水使微呈鹼性，熱至沸騰，將  $\text{Al}(\text{OH})_3$  濾過，以熱水充分洗滌，在提里爾燈上燒灼，然後用噴燈強熱之。權  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之重量，以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  計算之。

計算法—— $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1.5301 = \text{Al}(\text{OH})_3)$

石灰總量—— $\text{Al}(\text{OH})_3$  測定後，將所得濾液熱至沸騰而加微過量之  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液。待沉澱澄清後。過濾，以熱水洗滌之，在噴燈上燒灼後而權  $\text{CaO}$  之重量。

注意——用 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉澱之量亦可(見第 505 頁)。

硫酸鈣——移取原來之溶液 50c.c. 置於玻杯中，加水 100c.c. 稀釋之，熱至沸騰。然後逐滴加微過量之煮沸  $\text{BaCl}_2$  溶液，沸騰 5 分鐘，放置過夜。將  $\text{BaSO}_4$  濾過，以熱水洗滌，按普通方法燒灼而權稱之。

由  $\text{BaSO}_4$  量計算  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之重量，含  $\text{CaO}$  當量若干，再由  $\text{CaO}$  總量中減去之，其差數再以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  表出之。

計算法—— $\text{BaSO}_4 \times 0.7376 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{BaSO}_4 \times 0.3430 = \text{SO}_3$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times 0.3257 = \text{CaO}$$

$$\text{CaO} \times 1.3214 = \text{Ca}(\text{OH})_2$$

$$\text{SO}_3 \times 2.1504 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

水分——普通水分由差數計算之。將不溶解性物質， $\text{Al}(\text{OH})_3$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之百分數相加，由 100 減去，其差即為水分。

注意——(1) 直接在 105°C 烘乾者，不能得準確之水分量，因加熱時  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  能去結晶水故也。如須測定水分，則先測定燒灼損失量，再由計算非化合之水量。欲得精準之結果時，則必須用噴燈強熱，以確定化合之水已完全被逐去。

計算法：——

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ 中之化合水量} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times 0.2093$$

$$\text{Al(OH)}_3 \text{ 中之化合水量} = \text{Al(OH)}_3 \times 0.3465$$

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ 中之化合水量} = \text{Ca(OH)}_2 \times 0.2432$$

(2) 當緞光白料由「石灰泥」製成時，則其中或有  $\text{CaCO}_3$  存在，此時當然須測定  $\text{CO}_2$  量而計算時須計入之。

計算法—— $\text{CO}_2 \times 2.2743 = \text{CaCO}_3$

(3) 市上有一種專利品塗料曰 Rafold 者，大觀與光緞白料相似，惟前者由白雲石灰製成，故含大量之氧化鎂。

## 滑 石

(作紙之填料用)

概述——純粹之滑石，即為水化矽酸鎂。但商業品為 Mg 及 Al 矽酸物之複鹽而 Mg 量佔多。滑石含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  及矽諸天然雜質。 $\text{CaCO}_3$  之存在，乃由石灰石中分出滑石時有困難之故也。用作紙之填料之滑石，其分析量應在下列限度以內：

比重	2.7—2.9
碳酸鈣	至高 4%
氧化鐵	至高 2%

含  $\text{CaCO}_3$  至 10% 之滑石可不必攙雜，但在 4% 以上時則僅適用於價廉之包紙及紙版。

**燒灼損失量**——稱試料 1 克置於鉑坩堝中，在透紅熱之溫度燒灼至重量不變，計算其損失量。普通約為 4%。

**碳酸鈣**——取試料 1 克置於 400c.c. 水中，加濃  $\text{HCl}$  約 2.5—3c.c.，緩和沸騰 15—20 分鐘；過濾，洗滌。加濃  $\text{HCl}$  10c.c.，然後微使氨化，沸騰，濾去既沉澱之  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。於濾液中加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  過量；俟沉澱澄清後，過濾，用熱水洗滌，在噴燈上燒灼而權  $\text{CaO}$  之重量。以  $\text{CaCO}_3$  之量計算之。

**計算法**—— $\text{CaO} \times 1.7847 = \text{CaCO}_3$

**氧化鐵**——權試料 1—2 克置於一大鉑坩堝中，加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  數滴，與  $\text{HF}$  10—15c.c. 蒸發兩三次。然後將其殘渣與無水  $\text{KHSO}_4$  混合而熔融之。溶解於水，如有沉澱，須過濾。加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  足量使成 5% 溶液，由瓊斯還原器經過。冷卻後，立刻以 0.1N  $\text{KMnO}_4$  滴定之。

**計算法**—— $0.1\text{N KMnO}_4 \text{ 1c.c.} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.008 克}$

**比重**——取二甲苯(商業品)盛於 200c.c. 玻杯中至  $\frac{3}{4}$  滿度。取細鉑絲或鋼絲繞捲於一鉑坩堝上，使坩堝能懸於天平稱盤頂端之小鈎上。將鉑坩堝完全浸沒於二甲苯中而權其重量。以滑石粉盛於稱量瓶中至半滿而權稱之，即由此稱量瓶中傾出滑石粉約 1 克入鉑坩堝中(盛二甲苯約半滿)，此時須審慎，以免滑石粉被吹散。微擊坩堝以去空氣泡。再將坩堝浸入二甲苯中而權稱之。所增加之重

量即爲滑石粉在二甲苯中之重量，將稱量瓶再稱一次，即得所取滑石粉之重量。滑石粉在空氣中之重量與在二甲苯中之重量之差，即爲被排去二甲苯之重量。後乃立刻用威斯特發爾秤測定二甲苯之比重，再由下式計算結果：

$$\text{滑石粉之比重} = \frac{\text{所取滑石粉之重量}}{\text{被排去二甲苯之重量}} \times \text{二甲苯之比重}$$

注意——滑石粉中常攪有重晶石及螢石粉。如測定之比重在 2.9 以上時，則滑石粉中顯有諸如此類之重質物料攪雜其間。

**石膏**——取試料 2 克置玻璃杯中，加稀 HCl (1:4) 25c.c. 而沸騰之，濾入 250c.c. 量瓶中，用熱水充分洗滌殘渣。冷卻濾液，沖淡至全量。即取此溶液 100c.c. 以 BaCl<sub>2</sub> 試之。如有多量之沉澱發生，宜測定其重量。其法即將此 100c.c. 溶液熱至沸騰，逐滴加入煮沸之 10% BaCl<sub>2</sub> 溶液 10c.c.，沸騰 30 分鐘，攔置之使澄清，然後濾過 BaSO<sub>4</sub>，洗滌，燒灼而權稱之。用石膏量計算之。

$$\text{計算法} \quad \text{BaSO}_4 \times 0.7376 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

注意——以前所測定之 CaO 總量中，在用 CaCO<sub>3</sub> 量計算以前，應減去石膏之 CaO 重量。

$$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \times 0.3257 = \text{CaO}$$

**砂石**——兩種試料之比較的砂石量，可依下法試驗之。取每種試料一小部分，輪流置於舌上而以齒研擦之。定量的測定，可用漂淨法，又可用在陶土項下所述之 200 孔篩試驗法（見第 493 頁）。

參考——Paper, 6, No. 4, 13 (1912)。

## 羣 青

顏色之強度——權羣青 1 克及重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) 10 克同置於 1 兩玻瓶中，再加小而圓之鉛彈若干粒搖和，使成一勻靜之混合物，未與重晶石十分混和以前，慎勿使羣青附着於玻蓋上，此於最初時將玻瓶作旋轉運動可也，然後用骨匙取出混合物少許，鋪於一張白紙上，旁置相似之標準羣青而比較之。

以同樣方法配製標準混合物一組，即取  $\text{BaSO}_4$  10 克每與下列各量標準羣青混合之：0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.05, 及 1.10 克。

報告結果時，說明試料較標準羣青強或弱，並報告與標準羣青 1 份相當之份量。

注意——混和標準羣青之重晶石與混和試料時所用者應相同，此甚重要也。且應在攪稱以前先行烘乾。

對於礬之抵抗——權試料 0.2 克置試管中，加 10% 礬\* 溶液 10c.c. 搖動約 1 分鐘，然後放置而偶然搖動之。如法處理標準羣青而與試料比較。某種羣青能為礬所分解者，其色即變淡。

注意——有時某種羣青對礬之抵抗力甚大，故必須將溶液微熱。

色蔭——試驗羣青色蔭之方法，即取未稀釋之試料及標準羣青而行比較。因稀釋者其色蔭變晦也。

\* 製紙用礬  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。

## 紙中之纖維

**量之估計**——由試料之各部分扯取小片共計 1 或 2 方吋。再將此等小片扯碎成  $\frac{3}{16}$  至  $\frac{1}{4}$  吋小方塊而置於盛有 0.5% NaOH 溶液約  $\frac{1}{2}$  滿度之試管中。疾沸片刻。以冷水加滿試管中，傾去液體。後以 0.5% HCl 加滿一次，再以冷水加滿數次，每次將液體傾去。最後以冷水盛滿試管中而倒置於手掌之中。慎將管口微啓，使水流出而紙片留於手中，即以手指將手中之濕紙片捏成硬球，而還置於試管中。此時紙纖維中之 HCl 當已完全被洗去矣。乃以水盛試管中至約  $\frac{1}{2}$  滿度而劇烈搖動之。則紙纖維應完全散碎而成均勻之懸膠液。

**注意**——人造羊皮紙之纖維分析頗難。可用下述分析方法：

注濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  於等容積之水中，取此溶液 53c.c. 置玻璃杯內，加熱至  $50-60^\circ\text{C}$ ；以碎片羊皮紙置其中，及其發熱，即用玻璃棒劇烈攪打之。將此紙漿傾於有細孔之古區坩堝上而濾過，用水洗淨。然後如前述捏成紙球而加水搖動之。惟此項手續務求迅速，使良好之木纖維不致被熱酸侵蝕太過，如為真羊皮紙（布纖維 100%）；則危險較少。

以顯微鏡上所用之針端移取懸膠纖維液一部分，用濾紙吸去過量之水；持針宜平，并肯定濾紙上之纖維毫未被針端刮去。即將此纖維置於潔淨之顯微鏡活動玻片上，加赫次堡(Herzberg)纖維漬液（見下注意）2 滴。用二清潔之針撥開纖維至勻靜為度，並移去纖維塊或結頭。另取一潔淨之蓋玻片覆於此纖維之上，用針稍稍撤

壓之，以濾紙吸去玻片四週被壓出過多之液體。（勿將所有之液體完全壓出。良好之活動玻片，其兩玻片之間仍宜有液體一薄層而無空氣泡。）然後預備用顯微鏡檢視。

作顯微之檢視，其放大率宜約為 100 倍。18—毫米（ $\frac{3}{4}$  吋）之物鏡須配一 25 毫米（1 吋）之目鏡方為合式。造紙之各種纖維，大概均能為此漬液着色如下：

布纖維（棉，亞麻，大麻）：淡紅色至棕紅或紫紅色。

漂白化學木纖維（亞硫酸鹽，\*鹼灰等法所製者）：深藍色。

磨碎木纖維：純黃色，有時淡黃色。

黃麻與白棕：由藍經紫及紫紅以至棕黃及綠黃色不等。

稻柴與蒲草：概為暗藍色，有時發紅光或黃光。

欲知各種纖維之特性，宜參考標準書籍。在赫次堡所著之‘Papier-prüfung’第三版，（見該書 88 及 80 頁書背面上之表格），內載優美之插圖及說明尤多。

欲估料各組成纖維之量，先應由已知組成之紙（見第 530 頁）配製標準顯微鏡玻片與試料時常比較之。纖維之估量，乃按 100% 纖維總量中計算各種纖維之比量；而紙上之填料及黏料不計也。

注意——（1）赫次堡漬液如下法配製之：

溶液（A）——無水  $ZnCl_2$  20 克，水 10c.c.

溶液（B）——KI 結晶 2.1 克，碘結晶 0.1 克，水 5c.c.

將以上二溶液冷卻，緩緩混和而再冷卻之。放置過夜使沉澱澄清，傾出上部澄清

\* 由亞硫酸鹽法所製得之「甲纖維」，其作用與普通之亞硫酸鹽纖維相同。

之溶液，或用玻璃毛濾過。加碘一小片，即將此漬液藏於深色玻璃中以避光線。先應放置一日或二日，然後應用。

(2) 有時難得優良之  $ZnCl_2$ ，則漬液之另一處方如下： $ZnCl_2$  飽和溶液 25 c.c., KI 5.25 克，碘 0.25 克及 12.5 水克，將各成分混合一如上述，亦立得合用之漬液。

(3) 美國標準局\*擬定下列標準處方：

溶液 (A)——乾燥  $ZnCl_2$  (經熔化之棒狀物) 50 克；水 25 c.c. 由移液管滴入  $ZnCl_2$  瓶中，加蓋而搖動之。所得溶液之量約為 40 c.c.；在 23°C 時測定其比重。必要時可用 1 c.c. 之移液管逐滴增加水量迄其比重為 1.8 而止，然後注入高玻璃筒內。

溶液 (B)——量水 12.5 c.c.，取其一小部分漂洗溫度計，比重計，及原來之氯化銻瓶後，加於溶液 A 中。溶 KI 5.25 克及碘 0.25 克於餘剩之水中。

以 (B) 加入於 (A)，攪和後，置於暗處。次日用移液管吸取澄清之液體置入黑色瓶中，沉澱之上仍留溶液 3—4 c.c.，所得漬液至少可用兩星期之久而令人滿意。觀察砝碼及量器時，務必審慎而精確。

(4) 所重要者即漬液之品質須優良，否則所得結果一無價值。試驗漬液之方法，先由等量之漂白鹼灰纖維及亞硫酸鹽纖維及布纖維所組成之混合物製一顯微玻片，如漬液優良者，則鹼灰纖維現暗藍色，亞硫酸鹽纖維淡藍色，而布纖維現紅色或酒紅色，如藍色進而為紫色以上時，則碘量太多，應再加水或氯化銻，氯化銻生藍色，碘生紅色及黃色，加水能使超越之顏色變淡。

用於磨碎木纖維紙上之漬液最好另配，務求其品質能使標準磨木紙漿生純檸檬黃色而對於未漂白之亞硫酸紙漿生青藍色。

\* Muriel F. Merritt: Paper Trade J., Aug. 24, 1922



(5) 吾僂見紙有兩種或以上之纖維製成而其長度相差甚遠者，如磨木纖維及高等亞硫酸纖維是，此種紙料當搗成懸膠液時，其短纖維輒沉於試驗管底部，故以顯微鏡針取出時，所得者大部分為長纖維。按此情形，務須將試驗管劇烈搖動，速即注出此混合液一或二滴於硬濾紙上。又所用之漬液慎勿太多，因以玻片覆蓋時，短纖維將被擠出於玻片之四週也。

**硫酸纖維 (Kraft) 與未漂白亞硫酸纖維之鑑別法\***——赫次堡漬液不能用以識別硫酸纖維及亞硫酸纖維。另有一種漬液，應用於硫酸及未漂白亞硫酸纖維之混合物時，所得結果尚屬滿意，此漬液即以孔雀綠 2% 溶液 1 份及鹽基性馬尾藻色精或一品紅之 1% 溶液 2 份所配成。每種溶液宜按下列處方製備之，貯於緊塞之瓶中，應用時方可混合。

(a) 溶孔雀綠氯化氫鹽 2 克於水 100c.c. 中。

(b) 溶鹽基性馬尾藻色精氯化氫鹽 1 克於水 100c.c. 中。

來源不同之染料及色漬，其作用不能一致，故漬液配成以後，必須用亞硫酸纖維及硫酸纖維試料先試驗之。將未經漂白之亞硫酸及硫酸纖維之信實試料搖盪之使成漿狀，各置於顯微玻片上，勿令兩種纖維混和。然後乾燥，依下法漬之；再行顯微檢查，則硫酸纖維應現藍色\*\*或藍青色，而亞硫酸纖維應現紫色或淡紫色。如硫酸纖維現紫色時，則漬液中馬尾藻色精過多，應再加孔雀綠少許以抵消之。如亞硫酸纖維現青色或藍色，則孔雀綠過多，應多加馬尾藻

\* 美國標準局 Tech. Paper, 189 (1921)。

\*\* 磨碎之木材亦現藍色。

色精。

自兩溶液混合成漬液以至應用時，其時間不應在數小時以上，至少每天須新配一次。

手續——將試料在 0.5% NaOH 溶液中沸騰數分鐘，如前述方法置於試驗管中充分搖動使纖維散碎。取少許置於顯微玻片上，用硬濾紙或吸水紙吸乾。然後加以上之漬液 2 或 3 滴。2 分鐘後，將纖維扯開而使在漬液中移動。此為必須之手續，其目的使纖維與漬液起作用之機會相等而已。2 分鐘以後，用 3 或 4 層厚之硬濾紙吸去過量之漬液，加極稀 HCl (1:1000) 處理纖維。任酸液在玻片上作用 10—30 秒鐘，同時將纖維扯開而迅速移動之；然後用濾紙吸去過量之酸液，再加蒸餾水 3 或 4 滴，速即扯開纖維而移動之，用濾紙吸去過量之水。如此時過量之漬液已完全移去，則加水一二滴，將纖維平鋪於玻片上，上覆以另一玻片。如尚有過量之漬液存在，則必須再用蒸餾水漂淨，方可覆玻片也。玻片覆蓋以後，即可預備置顯微鏡頭下檢視矣。

漂白與未漂白之化學木漿之鑑別法\* ——下述之伯來脫 (C. G. Bright) 方法，通常為鑑別純纖維及含木質之纖維時應用。布纖維，漂白亞硫酸纖維及鹼灰纖維或其他充分漂白之纖維料，經此方法試驗後均現紅色，然未漂白之亞硫酸纖維，磨木纖維，黃麻及其他木質化之纖維料則現藍色。此法之主要用途為估計書本紙中之未漂白紙漿。製造價賤之紙時，可以未漂白亞硫酸紙漿代替漂白

\* "Paper Testing Methods," Tappi Publishing Co. (1922)

亞硫酸紙漿。故紙中未漂白紙漿之量務須知之。不能忽視。

溶液——(A) 0.1N 氯化鐵：溶  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.7 克於水中，沖淡至 100c.c.。

(B) 0.1N 鐵氰化鉀：溶  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  3.29 克於水中，沖淡至 100c.c.。

(C) 直接紅溶：Benzopurpurine 4B Extra (先靈洋行) 0.4 克及 Oxamine Brilliant RedBX (德孚洋行) 於 100c.c. 熱水中。溶解時將染料緩緩調入水中。

將溶液 A 及 B 由新濾紙濾過而入有玻塞之瓶中。應用時將二溶液臨時混合。浸漬液之手續，在高而狹之筒式玻璃杯中行之，杯外用湯鍋加熱。將製成之顯微玻片懸於玻璃杯中，法以鐵鉗攔於玻璃杯上而挾住玻片之上端。乃用小本生燈加熱，其火焰成舵狀，蓋當至某一定溫度時，此舵狀火焰能保持此溫度不變也。懸一溫度計於此漬液中，盛漬液之玻璃杯愈小愈佳，以免浸漬時耗用漬液過多也。

手續——取溶液 A 及 B 等量混和，在湯鍋中加熱至  $35^\circ\text{C}$ 。調節火焰，使至少經 15 分鐘，其溫度之變化在  $1^\circ$  以內。如前述方法在試管內用水製成此纖維之懸膠液。所得懸膠液宜較用於赫次堡漬液者更薄。將試管搖動，速即插入一玻璃小滴管（長 10 吋，內徑  $\frac{7}{32}$  吋，一端套橡皮小球）至液面下 2 吋之處。排去兩空氣泡後，即吸取此混合液於管中，管中之漿液，其高度稍在 0.5 吋以下。即移置於顯微玻片上，完全移出之量共約 4 滴。將此玻片置熱空氣爐中蒸去水分。水分蒸發後，勿再久留於爐中。乃浸此乾燥之玻片於蒸

餾水中使平均潤濕，使以後浸於漬液中時無氣泡發生。如浸水中時仍有氣泡發生，則從旁在玻片上吹去之。然後將玻片懸浸於漬液中，在  $35^{\circ}\text{C}$  經 15 分鐘後移去。在杯中浸而復出者六次以洗滌之，再在另一杯新水中依樣重複一次。如經此處理後纖維已鬆，再須重行烘乾，不然直接浸入紅色溶液可也。

取溶液 C 一部分加熱至  $45^{\circ}\text{C}$ ，玻片經蒸去水分及除去氣泡已如上述，後即懸浸於溶液 C 中約 5 分鐘。立刻取出，在 2 玻杯中洗滌，然後烘乾，加膏油 1 滴，覆蓋玻片，預備行顯微檢視。

注意——(1) 欲得良好之結果，必須充分應用蒸餾水，而漬液必須新鮮，將溶液 A 及 B 分置於玻璃中，即可妥善保藏。溶液 C 必須每次臨時配製，因經置後，有變厚及起絲之虞，尤於加熱後為然。

(2) 由各廠得來之未漂白亞硫酸纖維，所含木質量大不相同，故有黃色較深者。含木質量較多之漿受紅色液之處理宜稍強，則漂白纖維所現之色較佳而於未漂白纖維則無影響。

(3) 纖維中酸質，必須洗淨或中和之，因酸質能退藍色也。

**磨木纖維之定性試驗法**——有若干種試劑當作用於有磨木纖維之紙面上時，即能發生特殊之顏色。惟此種試驗能否估計磨木纖維之量，尚屬疑問，故必須行顯微檢查方可。試驗有無磨木纖維存在之主要試劑如下：

(1) **苯胺硫酸鹽**——取苯胺硫酸鹽 5 克溶於蒸餾水 50c.c. 中，加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 滴。此溶液性不安定，易分解而發紫色。試驗時祇無色者可用。遇含有磨木纖維之紙即呈透黃色。

(2) 三羥基苯 (Phloroglucinol) ——任用下列處方：

處方一——溶三羥基苯 1 克於 50c.c. 酒精中，加濃 HCl 約 25c.c.。

處方二——溶三羥基苯 1 克於 25c.c. 水中，加濃 HCl 25c.c.

將兩溶液妥善保藏，隔絕空氣及光線。新配之溶液較舊者作用更顯明而迅速。遇含有磨木纖維之紙即現一品紅色。

(注意——黃麻，白棕及未漂白亞硫酸纖維能現淡紅色。故欲知有無微量之磨木纖維，須顯微檢查以證明之。)

(3) 二甲基對位雙胺苯符斯德 (Würster) 試劑——此化合物之水溶液遇含有磨木纖維之紙片刻後，即現橘紅色。

(4) 硝酸——濃硝酸遇含磨木纖維之紙即現深黃色。

### 纖維分析用之標準紙

概述——製標準紙以前，先應試驗原料以確定其為純亞硫酸紙漿，鹼灰紙漿，及布紙漿等。

亞硫酸布纖維標準——製亞硫酸布纖維標準紙之原料須用純亞硫酸紙漿及未加填料之純布纖維紙。將每種原料中之水分測定後，稱取重 100 克之把束若干，藏於密蓋之罐中。如製亞硫酸布纖維之標準，則所需之乾料量須由水分計算之，再稱重 100 克之把束，校正在保藏時水分之變化量。既經測定乾料之重量，則先將亞硫酸紙漿置於打漿機中，稍稍割碎；然後加入布纖維紙，放下割刀而攪打之。後乃擱起割刀，再攪打 1½—2 小時。用手工型成張頁，以

吸水器吸去其水，印標記以資識別。

**鹼灰纖維布纖維標準**——依亞硫酸纖維布纖維標準之手續行之，但用純鹼灰紙漿以代亞硫酸紙漿。

**其他標準**——其他標準亦如上法製得之，惟注意須確定純粹之原料。

## 紙之化學分析法

**概述**——第 523 頁所述之纖維分析法不屬於此。致其他如金屬變色試驗及加黏料之試驗方法，則見後。

**礦物質(灰分)**——權試料 2 克置於瓷坩堝中燒灼之，使炭質完全焚去，將灰分刷入已知重量之錶玻璃上而權其重量。因紙之灰分甚輕，故須特別注意勿為風陣所狼藉。當燒灼時，紙不應着火而燃燒，待大部分之有機質焚去後，應常加蓋以防灰質被風吹散。

**注意**——(1)如紙中有填料，則以稀  $H_2SO_4$  少許潤濕灰分，使  $CaS$  變為硫酸鈣，然後蒸乾而強灼之。即以 1.265 乘所得灰分。即得存在於紙頁中之  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  當量。

(2) 未加填料之紙，其灰分有時現藍色，因有羣青存在故也。測定羣青之方法，普通均以大量之紙燒灼之，使炭質完全焚去，然後取其與灰分等量之粘土或硫酸鈣混和，另以羣青之標準試料若干依樣混和，令其顏色與混和灰質之顏色相同，乃定標準羣青之重量。

**填料**——按例白紙之灰分如超過 2%，即示有填料或載重物\*

\* 未加載重料之紙，其灰分亦有在 3—5% 者，此為紙漿之灰分及由水、膠及黏料而來之礦物質重量也。

之存在。惟灰分本身，不能代表紙中填料之確量，因填料常含有水分及揮發質，而此均於燒灼時被逐去矣。填料之定性試驗法如下：

將灰分與 HCl 沸騰，以定量濾紙過濾而洗滌之。取其濾液一部分，加  $\text{BaCl}_2$  溶液少許而沸騰之，試驗有無硫酸物。於餘剩之濾液中加  $\text{NH}_4\text{OH}$  過量，以觀有 Al 否。然後濾過，加  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  於濾液中，以觀有無 Ca 存在。如有大量之 Ca 及硫酸物，則示紙中曾加有填料  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，如 Ca 量小者，則恐由瓷土中石灰及其他不溶性填料而來。

將不溶解於 HCl 之殘渣連濾紙移入鉑坩堝中，焚去濾紙。然後加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔化成一清澈之熔化體。用熱水消溶使與坩堝分離。取不溶於熱水之殘渣一小部分，加稀 HCl 處理之，如能溶解而成清澈之溶液，則示無  $\text{BaSO}_4$  存在。此時乃將全部熔化物溶解於鹽酸而蒸乾。再以溫熱之稀 HCl 提取而過濾。所得不溶性之殘渣即為  $\text{SiO}_2$ 。

如原來之熔化物不溶解於 HCl，則加水沸騰之，濾過，充分洗滌。將其不溶於熱水之殘渣溶於 HCl 中，再加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，如有白色沉澱，則示有 Ba 存在。取其熱水濾液一部分，加 HCl 酸化之，再加  $\text{BaCl}_2$  溶液，如有白色沉澱，即示有硫酸物存在。

在熔化物之主部 HCl 溶液或其水溶液中（曾加過量 HCl 而沸騰者）加  $\text{NH}_4\text{OH}$  微過量而沸騰之。白色膠狀之沉澱即示有鋁。過濾，於其濾液中加過量  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液，白色沉澱即示有鈣。過濾，以 HCl 酸化濾液，蒸發以至有結晶析出為度。冷卻後，加過量

磷酸銨溶液，充分攪拌，白結晶狀沉澱即示有鎂存在。

**推釋結果**——大量之  $\text{CaO}$  及溶於  $\text{HCl}$  之硫酸鹽乃表示有填料 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 存在。在不溶性殘渣中有鋇及  $\text{SO}_3$  存在者，此乃沉澱硫酸鋇也。有能溶解於  $\text{HCl}$  而發氣泡之鋇鹽即為碳酸鋇。如灰質呈鹼性反應而有能溶於  $\text{HCl}$  之石灰而無  $\text{SO}_3$ ，則為  $\text{CaCO}_3$  (白堊)。大量之  $\text{SiO}_2$  及鋁，不論有無鈣及鎂，均表示有黏土存在；但如鎂量甚多，則此填料恐為石筆石，滑石粉或石棉精粉。灰分之顯微檢視能示填料性質之大概。石筆石為針狀結晶而石棉精粉呈纖維狀。

**注意**——普通不測定紙灰中之  $\text{MgO}$  重量而欲區別滑石粉及含有少量  $\text{MgO}$  黏土，事屬不可能。精確之手續可將灰分置於鉑坩堝中加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  處理之，再加  $\text{HF}$  蒸發一兩次以去  $\text{SiO}_2$ ；然後用溫熱之稀  $\text{HCl}$  提取（除有鋇鹽外，理宜完全溶解），加  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，沸騰使幾無  $\text{NH}_3$  之臭味，然後加未曾過濾之  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液微過量。過濾，用熱水洗滌，加  $\text{HCl}$  微過量，蒸發至生結晶。稀釋至結晶適溶解，乃依普通方法使變成  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  而沈澱。燒灼後，稱  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之重量而計算紙灰中  $\text{MgO}$  之百分量。黏土中含  $\text{MgO}$  僅為百分之幾，但滑石粉中約含 31%。

**扣留量**——欲得準確之結果，灰分量中應校正填料中天然之水分，雖然，扣留量均由灰分計算之。扣留量之計算法如下：

將填料之百分量由 100% 中減去，即得紙頁中之纖維百分量；以此百分量除供給之纖維之磅數，即得由機械製成之紙之磅數。由此數減去供給之纖維之磅數，其差即為留存之填料磅數。除以供給之填料磅數，再乘以 100 即得扣留量之百分量。



**酸度**——含游離酸之紙甚少。但實際上由過量之礬所生之酸度即作為游離酸。

**總酸度**——總酸度可依下法測定之，以資比較：

取紙 5 克，與蒸餾水 250c.c. 溫熱，傾出其水，溫熱時用 0.1N NaOH 及苯酚指示劑滴定之，迄得永久之紅色而止。取同量之水作一空白試驗。由試料之滴定量中減去空白試驗之滴定量，以  $\text{SO}_2$  計算其差數，或以礬計算之亦可。

**計算法**—— $0.1N \text{ NaOH } 1c.c. = \text{SO}_2 0.004 \text{ 克}$   
 $= \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O } 0.011 \text{ 克}$

**亞硫酸**——取紙 50 克址碎，與蒸餾水 350c.c. 同置於 500c.c. 之蒸餾瓶中蒸餾之。用內盛水約 50c.c. 及溴水數滴之燒瓶收集餾液 150c.c.。加 HCl 使餾液酸化，沸去 Br；然後加微過量之  $\text{BaCl}_2$  溶液。沸騰使沉澱澄清。乃依普通方法濾出  $\text{BaSO}_4$ ，燒灼而權稱之。由  $\text{BaSO}_4$  之重量計算  $\text{SO}_2$  量。

**計算法**—— $\text{BaSO}_4 \times 0.2744 = \text{SO}_2$

**注意**——普通紙行紙之酸度之定性試驗已可。優良之紙，當夾於二濾紙中與潤濕之藍色石蕊試紙放漬 15 分鐘後不應呈超過於極微弱之酸性作用。紙中之亞硫酸，經暴露於空氣中不久後，即被氧化而成硫酸。

**游離氯**——游離氯罕有存在於紙中者。如有存在，則先於 KI 稀溶液中，加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  使呈弱酸性，又加澱粉溶液數滴，後將紙置於其中。紙中之游離氯即將碘析出而遇澱粉即現藍色。欲定其量，可用 0.1N 硫代硫酸鈉溶液滴定碘量。

**氯化物**——紙料因漂白太過而含游離氯及次氯酸鹽，但不久以後，均被還原而生氯化物。大量之氯化物於紙亦有妨礙也。氯化物之定量方法，即權紙 5—10 克址成小片，置玻璃杯中加水熱至沸騰。傾出其水，再以新鮮水兩份如法沸騰兩次。如提出液渾濁，則須過濾。乃於提出液中加稀  $\text{HNO}_3$  數滴及  $\text{AgNO}_3$  溶液微過量。將  $\text{AgCl}$  在古區坩堝上濾過。用熱水洗滌，烘乾而權稱之。以氯量計算之。

計算法—— $\text{AgCl} \times 0.2474 = \text{Cl}$

注意——或用 0.1N 或 0.02N  $\text{AgNO}_3$  滴定之亦可，以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  為指示劑。（見第十一章）

## 加塗料之紙

所謂塗料，包括一種或幾種具有黏着物之礦物質，在紙上塗成貼合之膜面是也。經妥善加塗料之紙，當用潮濕之母指在其上輕壓之而立刻提起時，其塗料不應剝落或被黏去。如加塗料不良者，則經此試驗後，其塗料即被母指所黏去。紙上加塗料，有單面（塗於一面）及雙面（塗於紙之兩面）兩種。

**塗料之量**——將紙裁成正確之尺寸（普通  $2 \times 5$  吋較為便利），權其重量，置於平玻璃皿中，以用照相顯影用之皿為佳。使含有氫氧化銨 1% 之水覆沒之，置於溫暖處（普通經 2 或 3 小時後，塗料即鬆離）。將紙移於一大鏡玻璃上，以方形之駝毛刷磨刮其表面，將所墜下之塗料洗入玻璃杯中。如塗雙面者，則反面亦如法行之。直至殘

料完全洗入玻杯中乃已。後將紙烘乾，在與原來權稱時相同之情形下權其重量。所損失者即塗料之量也。計算原來試料中之百分量。又計算  $24 \times 40$  吋共 500 張—『令』中之塗料量(見表二一)。

**塗料之分析**——將玻杯中之混合物加熱至沸騰，以定量濾紙過濾。於其濾液中試驗有無膠，酪精及澱粉。膠及澱粉之定性試驗見後。酪精可由其臭味以檢定之，如用 HCl 謹慎中和，則沉澱而出，此亦酪精之定性試驗法也。證實酪精之有無，可在原來之紙上行之，其法如下：

取 1 或 2 方吋之紙與含有稀  $H_2SO_4$  5 滴之水 5c.c. 沸騰之。將液體傾注於試管中，冷卻，加 3% 甲醛 1 滴(不可多)。另取試管一，盛以濃  $H_2SO_4$  2c.c.，加 10%  $FeCl_3$  溶液僅 1 滴，將此試管傾斜，以前試管中之水溶液緩緩沿管壁注入，使水溶液流入於  $H_2SO_4$  之頂面而不與之混和。如有酪精，則在兩液層相接之處，現紫色環。如有膠存在，則至多呈棕色而松香無作用也。另宜取少量之酪精作一空白試驗，或用含已知量酪精之紙則更佳。

塗料中之礦物質部分，其中須檢出之普通物質如下：(1) 沉澱硫酸鋇， $BaSO_4$ ；(2) 緞光白料，為  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ， $Ca(OH)_2$  及  $Al(OH)_3$  三者之混合物；(3) 瓷土，此乃矽酸鋁(約為  $Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ )，及(4) 白堊或刷白料， $CaCO_3$ 。

先在濾紙上穿一孔，用水將殘渣洗入玻杯中。注稀熱 HCl 10—15c.c. 由濾紙經過而入玻杯中。將其溶液加熱至沸騰(注意發生  $CO_2$  氣泡否)。澄清後，由定量濾紙傾瀉而過，將玻杯中之殘渣再與

第二份之稀 HCl 100c.c. 共熱之。即用以前之濾紙濾過，以熱水洗滌之。將其濾液分爲兩份。取其一一份，加 BaCl<sub>2</sub> 溶液試驗硫酸鹽，以另一份試驗 Al 及 Ca 之有無。如 Ca, Al 及 SO<sub>4</sub> 均存在，則表示用殺光白粉以充塗料也。如有 Ca 而無 SO<sub>4</sub>，且加 HCl 時曾發生氣泡，則示有白堊或刷白料(CaCO<sub>3</sub>) 存在。如塗料含碳酸鹽而絕無 Ca(及 Mg)，則於其 HCl 溶液中試驗 Ba 之有無，蓋特種之濾紙有用 BaCO<sub>3</sub> 者。

經 HCl 處理後，濾紙上留有殘渣，乃置於鉑坩堝中，先焚去濾紙，再加過量之 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 而熔融。將熔化物與水沸騰，過濾，以熱水洗淨。於其濾液中，加過量 HCl，沸去所有之 CO<sub>2</sub>，取其溶液一部分，加 BaCl<sub>2</sub> 溶液以試硫酸鹽之有無。將其餘之溶液蒸乾，用 HCl 提取之，注意有無 SiO<sub>2</sub> 存在。如有 SiO<sub>2</sub> 存在，濾去之，於其濾液中加過量 NH<sub>4</sub>OH 沸騰以試 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此時如有微量之沉澱，則或由紙上之攀而來也；大量之沉澱，且同時有二氧化矽存在時，此即示有瓷土。氧化鋁測定後，於其濾液中加 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液，沸騰，濾去沉澱之 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，於此濾液中檢驗有無 Mg 存在。如有大量之鎂，則顯有滑石。

將熔化物不溶於水之一部分溶解於 HCl 中，取其溶液一部分用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以試鎂，如有沉澱發生，則以鉑絲浸於餘剩之溶液中，再移於火焰上熔之，方可證實 Ba 之有無。鎂鹽在火焰上現藍色。如不溶於 HCl 之殘渣之熔化物內，同時有鎂及硫酸鹽，則示塗料中含有沉澱硫酸鎂。

注意——塗料被移去後，可取無塗料之紙依前述方法測定其灰分及填料。如須試驗松香，則必用原來之紙樣。

## 塗 蠟 之 紙

石蠟——權紙 2—5 克，裁成紙條，依測定松香項下之方法(見後)將紙條依十字對摺多層，置於索克司力提出器中，加  $\text{CCl}_4$  浸沒之，待石蠟完全提出後，將提出液置於已知重量之燒瓶中。蒸去溶劑(可收集重用)，在  $105^\circ\text{C}$  烘乾。置於乾燥器中冷卻，權其重量。計算其在塗蠟之紙中之百分量。又計算已經提出後之紙—『令』中之石蠟磅數。

參考——Herzberg: "Papier-prüfung"; Griffin & Little: "The Chemistry of Paper Making"; 美國農部 Report No. 89, by F.P. Veitch; 美國製紙工業協會之方法。

## 紙之物理試驗法

概述——未行物理試驗法時，必須先測定紙頁之機械向及橫交向。測定方法，隨紙而異，可採用下列任何一法：

(a) 切一直徑 1 吋或 2 吋之圓形紙，使一面潤濕，則紙頁即繞其機械向軸而捲起。

(b) 沿紙之機械向及橫交向各裁取闊  $\frac{1}{2}$  吋長 6—8 吋之長條，併持兩紙條之一端，任紙條自行彎曲，先向右方後向左方。依機械向裁取之紙條，其撓性稍差，故當機械向紙條在上面時，則在兩紙

條之間，有空隙處。當在另一面彎曲時，則橫交向之紙條在上而兩紙條即併貼。

(c)紙之兩向，可審視紙之表面以決定之，尤於用機筒製之紙張為然也。纖維有依某方向被拉出之趨勢，此某方向即為機械向。

(d)某種紙張沿機械向扯開時甚平直而沿另一方向扯開時則不整齊。

(e)用穆倫(Mullen)試驗機在紙上銜一缺口，即觀此缺口之形式能明示機械向。其最長或其主要之裂紋輒與機械向橫交。

(f)沿機械向裁得之紙條，其抗張強度普通較沿橫交向裁得者為大，其比例常為2:1。

注意——信封紙之摺法，普通將紙之機械向及橫交向在信封面上成對角線。

**溫度之影響**——濕度與紙之物理性質有密切關係。濕度之變化對於摺疊試驗影響最大而於抗裂強度為最小，對於抗破強度及抗扯強度之影響則在兩者之間。美國標準局\*所得各種試驗對於濕度之變化之影響如下：相對濕度增加時，水分，一「令」之重量，紙之厚度亦依不等之速度而增加。在相當濕度增加至35—40%時，則抗張強度及抗裂強度增加，過此數則反減。變化之大小視紙之種類而定，然於機械向及橫交向其相對之變化，事實上相等。紙之伸長度隨水分而增加。抗扯強度亦隨相對濕度而增加，其增加範圍視紙之種類而定。濕度增加，摺疊之耐久性亦增加，然兩種不同之紙，其

\*“The Effect of Atmospheric humidity in the Physical Testing of Paper”;美國製紙工業協會，Papers, series 64 (June 1922)。

增加程度相差甚大，而於機械向及橫交向其結果亦不一致。

紀錄結果時，必須同時紀錄作試驗時之相對濕度及溫度，能在濕度及溫度不變之室內作試驗更佳。有將近  $65^{\circ}\text{F}$  時之 65—70% 相對濕度作為標準者。

**抗張強度**——此以沙帕抗張機(圖二二)測定之。沿紙之兩向各裁取闊足15毫米長約 240 毫米而無褶痕之紙條。機鉗相距 180 毫米者，即可用此長度之紙條而伸張百分率可直接由刻度尺上紀錄之。至少由每方向裁取 5 紙條以供試驗。取 5 次試驗之平均結果。如每次試驗之結果相差甚遠，則每一方向至少作 10 個試驗。如紙條在機鉗上或在其中破裂，則放棄該次試驗而再行重作，裝紙條之方法，先將紙條鉗住於機鉗上使與機鉗成直角，然後及於上部之機鉗而鉗住之。在未開始時，先調節伸張裝置，鬆啓上部機鉗及擺錘上之鍵鎖，其結果之表示方法，為每 15 毫米之千克數。再計算每吋之磅數。

**計算法**——每 15 毫米之千克數  $\times 3.73 =$  每吋之磅數

**破裂長度**——所謂破裂長度即紙條之長度，在此長度時，將紙條之一端懸掛之，則因紙條本身之重量而告破裂是也。欲計算破裂長度，則在未行試驗時，先將所有之紙條權稱之，再測定各紙條以毫米為單位之總長度。如下法計算之：

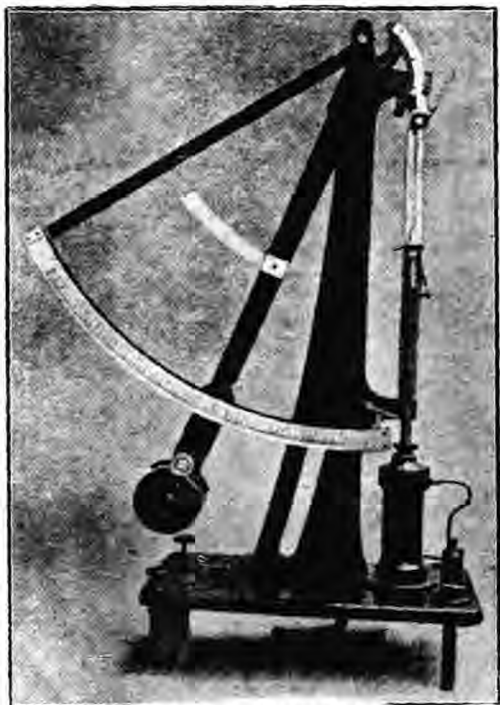
破裂長度(碼數) =

$$\frac{\text{抗張強度(每15毫米之千克數)} \times \text{總長度(毫米數)} \times 1.094}{\text{總重量(克數)}}$$

如已知其一“令”之重量(25×40—500),則可用下式計算之:

$$\text{破裂長度} = \frac{\text{抗張強度(每 15 毫米之千克數)} \times 51850}{\text{一令之重量}}$$

破裂長度,普通堅強之硫酸纖維紙頂高為 11000 碼,最低弱者約為 2000 碼。



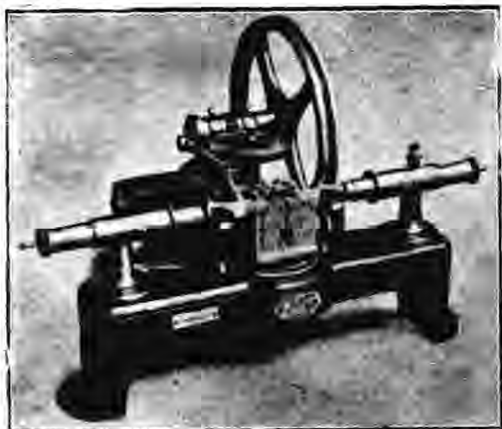
圖二二——沙帕抗張強度試驗機



**破裂因數**——破裂因數或抗張因數即以  $24 \times 40$  吋之 500 張「令」之重量磅數除機械向及橫交向每一方向之抗張強度（每吋之磅數）而得。

**濕性抗張試驗**——濕性抗張試驗對於藍印紙最為重要。在試驗前片刻間，依上述方法裁取紙條浸於  $70^{\circ}\text{F}$  之水中 20 分鐘。嚴密觀察工作時之情形，因水之溫度及浸濕之時間與結果頗有關係也。將浸濕之紙條裝於機鉗上時，尤須注意，務使紙條準確成一直線而無被扯開之趨勢。

**伸張試驗**——如用 180 毫米之紙條作試驗，則可由試驗機上直接紀錄伸張百分量。如紙條稍短，則可由以毫米表示之真確伸張度計算伸張百分量。



圖二三——沙帕羅曼試驗機

**摺疊試驗**——法用沙帕 (Schopper) 摺疊試驗機(圖二三)測定雙摺紙之摺疊強度。將試驗之紙裁成紙條，闊 15 毫米，其長度較機上之紙條計大  $\frac{1}{8}$  吋。將機鉗頭上之張力放鬆後，以紙條緊拴於鉗上，後將鉗頭推轉，校正紙條計至零點，於是啓輪上之鍵鎖。此機轉動之速度為每分鐘 120 轉。每一方向至少須試驗 5 紙條。(如每次所得之結果與前一次之結果相差甚遠，則須試驗 10 紙條)。

摺疊試驗之結果對於大氣中之相對濕度影響甚大。

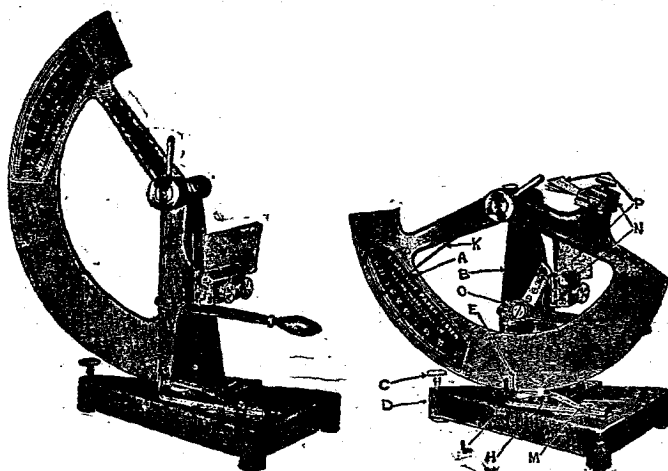
摺疊因數者，即以  $25 \times 40$  吋 500 張一令之重量磅數除每一方向之抗摺強度是也。

注意——支持機鉗之小鋼輪必須甚圓而經妥善塗滑潤油者。當機鉗向前後移動時，輪之旋轉動作宜甚輕巧，否則大有妨礙。

**扯開試驗**——抗扯強度以厄爾門道夫 (Elmendorf) 扯開試驗機(圖二四)測定之。此儀器之主要部分為一支於球形承軸上之重擺。扇形物 A 上有一夾 N 及刻度自 0 至 100 之規板。在同軸上裝一指針，當扇形物擺動至最高點時，此指針即有一不變之摩擦足使扇形物停止。

作試驗以前，先校正底板 D 上之水平螺旋 C 使平，校正方法，即將彈簧阻器 H 撤下使扇形物自由擺動時，扇形物上之白色標線 E 與彈簧阻器之端線相對。次校驗零點，法將扇形物向左方推去使彈簧阻器攔住於其右方，另有指針阻器 L，乃用螺旋 M 固着於底板上者，乃轉指針 K 與此指針阻器相並。將彈簧阻器向下撤使扇形物擺動，撤住阻器以待扇形物在左右方各擺動一次。於是放鬆彈

簧阻器以抑止扇形之擺動而注意指示之度數。如不在零點，則鬆啓螺旋 M 以調節指針阻器 L，俾再如上法校正時指針適在零點而後已。試驗以前之重要手續，即為校正儀器之適當零點，校正零點之準確度亦即試驗時之準確度也。除校正零點以外，另無其他調節手續，事既不繁，故如能每隔若干時間以後校正零點一次更佳。



試驗開始

試驗完畢

圖二四——厄爾門道夫扯開試驗機

試驗機附來切紙刀一把，將紙邊與刀上之規度相抵，依紙之兩方向切取若干片。將扇形物及指針依試驗零點時之方法校正之。旋開紙夾 N 上之兩鉗，插入紙片 2, 4, 8 或 16 張，紙片須抵達鉗之底部。插入於活動鉗中之紙其橫闊約為 1 吋，留較寬之紙面於鉗外以

備再試。將兩鉗旋緊，撤切刀平尺 O 至於下部而釋放之。然後將彈簧阻器向下撤住，以待扇形物在左右各方擺動一次。扇形物所擺動之距離由指針表示之。如用紙 8 片，則以 2 乘其度數即得以克數表示之抗扯強度；4 片者乘以 4；2 片者則乘 8。如度數在 20 及 40 之間，則最為準確。度數在 60 以上者，則所用之紙張數太多。依紙之兩方向各試驗 5 次而取其平均值。

注意——如試驗機已經久不用，則棲於指針軸心上空凹處之小針或已膠住，此時應移去軸心之上指針，將能在空凹處活動之小針拭淨，加鐘油一滴，使小針不再膠住而能自由上下移動。指針軸心上不必加油，惟應拭淨之。

**穆倫試驗（抗裂強度）及厚度**——質輕之紙可用小穆倫試驗機（圖二五）試驗之，質重之紙及紙片，則須用較大之『琴卜』機器（Jumbo）。試驗次數至少 5 次（10 次更佳）\* 而取其平均值。機上所載之度數為每方吋之磅數。所用之壓力計宜適使紙之抗裂強度不致達於壓力計一端度數之 25% 以內，另一端亦然。壓力計宜時常校準之，

將紙張置於隔膜上而緊夾之。受試驗之一部分紙張表面，應光而平，無皺紋及摺印。校正壓力計之度數至於零點，以平穩而迅速之動作將輪旋轉，不得急跳。\*\* 當紙已破裂時，速即將輪反轉以去

\* 美國綢紋紙盒工業協會規定製紙盒之紙版須用 1 方吋之試料在兩面各作試驗 3 次。最好以數層疊成之紙料試驗之，或其兩面不相同者則在兩面各作試驗若干次為佳。

\*\* 出售此機之公司建議此輪旋轉時，應有每秒鐘約 2 轉之恆等速度。

隔膜上之壓力，然後紀錄壓力計上之度數。

紙之厚度，用厚度計(圖 25) 量以得之，在穩倫機上每次破裂後，次即測定其穩倫試驗之結果及厚度之結果分別平均之。以萬分之幾吋之厚度數除穩倫試驗之平均結果即得強度比或抗裂比。

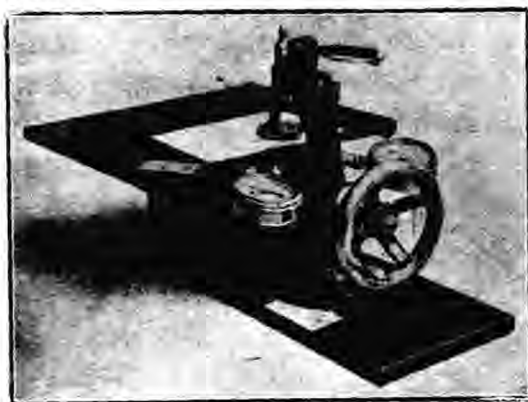


圖 二 五——穩倫試驗機

舉例——穩倫試驗 = 20 磅。厚度 = 0.0018 吋。則強度比 =  $20 \div 18 = 1.11$ 。

以 25 × 40 吋之 500 張(令)量除穩倫強度之平均數即為強度因數或抗裂因數。

注意——波隆維維紙之強度因數，以 24 × 36 吋之 480 張一令之量為基礎。則第一號波隆維維紙之強度因數當為 1.00 或更大。

**脆性試驗**——將紙在一定量之滾筒間摺之，定其在摺線上之抗裂強度即可知其相對之脆性。其試驗方法如下：<sup>\*</sup>

將紙依其橫交向摺疊，置於重約 5 磅之圓筒下滾壓之。然後依摺線向反面摺疊，再滾壓之，則有兩摺痕。乃將此紙置於穆倫機上使摺痕適在隔膜之中央，測定其抗裂強度。如此共作 10 次試驗而取其平均值。以壓摺之紙與原來之紙比較而計算其抗裂強度之損失百分量。是項結果，有人稱曰爆摺，即所量得之相對脆性也。

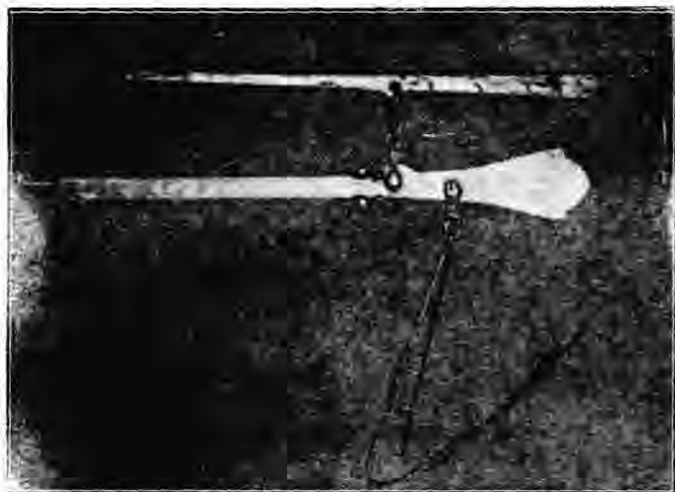
**一令之重量**——如能得大張之試料，則取尺寸適當之紙一張，



圖 二 六——厚 度 計

<sup>\*</sup> (見美國標準局 P. L. Houston 論文，載於製紙工業協會刊物 Tech. Assoc. Paper, series 6,117 (June, 1923) )。

在范朋克(Fairbanks)公司所製紙秤上(圖二七)\* 稱之即能直接知一令之重量，每令張數為500或為480不一定。例如欲知 $24 \times 36$ —500張之紙量，則取 $24 \times 36$ 吋一張在紙秤稱之，即能直接知一令之磅數。如試料有限，則裁取尺寸準確之紙片一，在準確之天平上權其重量，再由此重量計算一令之重量。普通其面積以 $2 \times 5$ 吋



圖二七—紙秤

(即10方吋)為宜。

繕寫紙及印刷紙之標準商業包札為500張，每張之大小為 $24 \times 36$ 吋，其重量除另行規定者外，即以此為本。如用10方吋之紙

\* 此外尚有各式紙磅多種。

張，則

重量克數  $\times 95.2 =$  一令之重量(磅數)

每令之尺寸等項之表示方法如下：重量  $24 \times 36 = 500, 50$  磅。  
包裹用紙及薄紙普通每令為 480 張。

化驗室用及試驗報告用紙，其標準令為 500 張， $25 \times 40$  吋。因其每張之面積為 1000 方吋便於計算也。

如紙頁之面積為  $2 \times 5$  吋，則權得其重量克數後，乘以某「因數」即得一令之重量，每令之張數各有不同，表二—中所列者即為此種因數及其對數。

**質數**——1916 年十月美國繕寫紙製造業協會採用「質數」制以表示繕寫紙之重量。以對摺之尺寸( $17 \times 22$  吋)為基本，對摺 500 張一令之量即為質數。故質數規定以後，所求紙之重量即一定不易，致尺寸不同之包札，其重量可參閱表二—以決定之，或已由其他方法知某種紙之重量而不知其質數者，亦可於此表中得之。

注意——小樣紙料之質數可於分析天平上直接測定之。如紙片之面積適為  $2 \times 2\frac{1}{2}$  吋時，則其重量厘克數即為其質數。

**貫穿力試驗**——(a) 繕寫紙——取 1 或 2 方吋之紙片一，浮於墨水面上，未幾即能於紙面見墨水，注意其時間為若干分鐘。比較各種紙張之相對的難易，即以此分數單位時間為基本(見下)。

注意——墨水性質不同，則結果亦有差異。故欲免此差異，須依下列處方配製墨水。此方為 Schluttig 及 Neuman 所擬，見 “Die Eisengallustiten”：



表二——紙重因數

每張之大小 吋	一令之張數	「因數」	對 數
$8\frac{1}{2} \times 11$	500	10.31	1.0131
$12\frac{1}{2} \times 16$	500	22.05	1.3433
$12\frac{1}{2} \times 16$	480	21.16	1.3255
$14 \times 17$	500	26.24	1.4190
$14 \times 17$	480	25.19	1.4012
$16 \times 21$	500	37.0	1.5686
$16 \times 21$	480	34.6	1.5385
$17 \times 22$	500	41.2	1.6153
$17 \times 22$	480	39.6	1.5975
$17 \times 26$	500	48.7	1.6877
$17 \times 26$	480	46.8	1.6699
$17 \times 28$	500	52.5	1.7199
$17 \times 28$	480	50.4	1.7021
$18 \times 24$	500	47.6	1.6778
$18 \times 24$	480	45.7	1.6600
$19 \times 24$	500	50.3	1.7013
$19 \times 24$	480	48.3	1.6835
$20 \times 25$	500	55.1	1.7413
$20 \times 25$	480	52.9	1.7235
$22 \times 34$	500	82.4	1.9159
$24 \times 36$	400	95.2	1.9786
$24 \times 36$	500	91.4	1.9608
$24 \times 38$	480	100.6	2.0026
$24 \times 38$	500	96.6	1.9848
$25 \times 38$	480	104.7	2.0199
$25 \times 38$	500	100.5	2.0023
$25 \times 40$	500	110.2	2.0422
$26 \times 29$	500	88.1	1.9196
$27 \times 39$	480	116.1	2.0650
$27 \times 39$	500	111.5	2.0472
$28 \times 34$	500	104.9	2.0208
$29 \times 25$	500	166.2	2.2206
$30\frac{1}{2} \times 41$	500	137.8	2.1393
$32 \times 44$	500	155.2	2.1909
$34 \times 46$	500	172.5	2.2368
$34 \times 46$	480	165.6	2.2190
$35 \times 45\frac{1}{2}$	500	175.5	2.2443
$37 \times 49$	500	199.8	2.3006
$38 \times 50$	500	209.4	2.3210
$40 \times 48$	500	211.7	2.3257
$40 \times 48$	480	203.2	2.3079
$41 \times 61$	500	275.6	2.4403
$44 \times 64$	500	310.3	2.4918

五倍子單甯酸(乾)	23.4 克
五倍子酸(結晶)	7.7 ,,
阿刺伯膠	10.0 ,,
鹽酸*	2.5 ,,
硫酸亞鐵結晶( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	30.0 ,,
水溶性藍色染料**	2.0 ,,
用水加滿至 1 升	

澄清數日後，傾出上部溶液使與沉澱物分離。保持溫度不變，且僅能用一次。

(b) 其他之紙——除繕寫紙以外，其他之紙均用所謂亞鐵氰鹽試驗法如下：

取約 2 吋見方之紙片浮於  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5% 溶液面上，注意時間。然後用駝毛刷蘸  $\text{FeCl}_3$  (5—10%) 在紙之上面，時時輕刷之(橫過其機械向)。如亞鐵氰鹽已透過紙面而與  $\text{FeCl}_3$  接觸，則現藍色。此時貫穿可謂完全，於是再注意時間，自浮於液面起至現藍色止，所經過之時間，即其抵抗貫穿力之度量也。駝毛刷輕刷之處，宜選定不會為前次輕刷而染有  $\text{FeCl}_3$  溶液者。紀錄以分為單位之時間，估計至最近之分數，如時間甚促者，則以秒為單位。

水之貫穿試驗 —— 水由紙面貫穿之速度即為加黏料程度或『防水』程度之索引。普通之試驗法如下：

\* HCl 實量 2.5 克與濃 HCl 5.3c.c. 相當。

\*\* 任何水溶性鹽基性苯胺染料均可用之，如 Bavarian Blue(S. and J. No. 478), Niagara blue 3B (National Aniline Co.), 等。

表二二——依標準質數計算之紙之質量(磅數)\*

大小	質 數								
	No. 13	No. 16	No. 20	No. 24	No. 28	No. 32	No. 36	No. 40	No. 44
×									
14×17	8.5	10.0	12.5	15.5	18.0	20.5	23.0	25.5	28.0
14×34	16.5	20.5	25.5	30.5	35.5	40.5	46.5	51.0	56.0
15×19	10.0	12.0	15.0	18.5	21.5	24.5	27.5	30.5	33.5
16×21	11.5	14.5	18.0	21.5	25.0	28.5	32.5	36.0	39.5
16×26	14.5	18.0	22.0	26.5	31.0	35.5	40.0	44.5	49.0
16×42	23.5	29.0	36.0	43.0	50.5	57.5	64.5	72.0	79.0
17×22**	13.0	16.0	20.0	24.0	28.0	32.0	36.0	40.0	44.0
17×26	15.5	19.0	23.5	28.5	33.0	38.0	42.5	47.5	52.0
17×28	16.5	20.5	25.5	30.5	35.5	40.5	46.0	51.0	56.0
17×44	26.0	32.0	40.0	48.0	56.0	64.0	72.0	80.0	88.0
17×56	33.0	40.5	51.0	61.0	71.5	81.5	91.5	102.0	112.0
18×23	14.5	17.5	22.0	26.5	31.0	35.5	40.0	44.5	48.5
18×46	29.0	35.5	44.5	53.0	62.0	71.0	79.5	88.5	97.5
19×24	16.0	19.5	24.5	29.5	34.0	39.0	44.0	49.0	53.5
19×26	17.0	21.0	26.5	31.5	37.0	42.5	47.0	53.0	58.0
19×28	18.5	23.0	28.5	34.0	40.0	45.5	51.0	57.0	62.5
19×30	20.0	24.5	30.5	36.5	42.5	49.0	55.0	61.0	67.0
19×48	31.5	39.0	49.0	58.5	68.5	78.0	88.0	97.5	107.5
20×28	19.5	24.0	30.0	36.0	42.0	48.0	54.0	60.0	66.0
20×56	39.0	48.0	60.0	72.0	84.0	96.0	108.0	120.0	132.0
21×32	23.5	29.0	36.0	43.0	50.5	57.5	64.5	72.0	79.0
21×33	24.0	29.5	37.0	44.5	52.0	59.5	66.5	74.0	81.5
22×25 <sup>1/2</sup>	19.5	24.0	30.0	36.0	42.0	48.0	54.0	60.0	66.0
22×34	26.0	32.0	40.0	48.0	56.0	64.0	72.0	80.0	88.0
23×28	22.5	27.5	34.5	41.5	48.0	55.0	62.0	69.0	76.0
23×28	25.0	30.5	38.0	45.5	53.5	61.0	68.5	76.0	84.0
23×34	27.0	33.5	42.0	50.0	58.5	67.0	75.5	83.5	92.0
23×36	29.0	35.5	44.5	53.0	62.0	71.0	79.5	88.5	97.5
24×36	30.0	37.0	46.0	55.5	64.5	74.0	83.0	92.5	101.5
24×38	31.5	39.0	49.0	58.5	68.5	78.0	88.0	97.5	107.5
24×48	40.0	49.5	61.5	74.0	86.0	98.0	111.0	123.0	135.5
25×40	35.0	43.0	53.5	64.0	75.0	85.5	96.5	107.0	117.5
26×32	29.0	35.5	44.5	53.5	62.5	71.0	80.0	89.0	98.0
26×33	30.0	36.5	46.0	55.0	64.0	73.5	82.5	92.0	101.0
26×34	30.5	38.0	47.5	56.5	66.0	75.5	85.0	94.5	104.0
26×38	34.5	42.5	53.0	63.5	74.0	84.5	95.0	105.5	116.5
27×40	37.5	46.0	58.0	69.5	81.0	92.5	104.0	115.5	127.0
28×34	33.0	40.5	51.0	61.0	71.5	81.5	91.5	102.0	112.0
28×38	37.0	45.5	57.0	68.5	79.5	91.0	102.5	114.0	125.0
28×40	39.0	48.0	60.0	72.0	84.0	96.0	108.0	120.0	132.0
28×42 <sup>1/2</sup>	41.5	51.0	63.5	76.5	89.0	102.0	114.5	127.5	140.0
30×38	39.5	49.0	61.5	73.0	85.5	97.5	109.5	122.0	134.0
31×53	57.0	70.5	88.0	105.5	123.0	140.5	158.0	175.5	193.5
34×44	52.0	64.0	80.0	96.0	112.0	128.0	144.0	160.0	176.0

\* Paper, Dec. 6, 1916, p. 17.

\*\* 標準張之大小。

(A) 淺盤法——此試驗法甚簡單。欲於紙盒版及諸紙料上施行比較的有節制之試驗時，則用此法較為便利。其法先截取約 6 吋見方之紙張，順序標其四邊為 A, B, C 及 D；在 A 及 C 邊切二裂縫，每裂縫長約 1 吋，與 B, D 兩邊相距各 1 吋且與 B, D 兩邊平行。將 C 及 D 兩邊摺起，用紙挾連於切開之紙角上。乃得一淺盤，方約 4 吋，深約 1 吋，以水注於此淺盤中至深約  $\frac{1}{2}$  吋，注意水透過底面之時間，以停錶紀錄之。水之溫度應為 15—20°C，先紀錄水甫由底面透過之時間若干，待底下之濕面如五角硬幣之大小時，再紀錄其時間為若干。

(B) 毛玻璃法\*——裁得約 6 吋見方之紙張若干。均製成 2 吋見方高 2 吋之紙盒，頂面無蓋。移動紙盒時宜用紙挾等簡便之器具。取毛玻璃一塊，置於暗色表面上如黑紙等，毛面在上。（宜常用肥皂及水洗滌磨砂玻片以去其上之油膩及有色物）。然後將紙盒置於其上，以 15—20°C 之水盛於盒內至離頂面在  $\frac{1}{2}$  以內。時時將紙盒舉起而觀察玻璃上有無水膜生成。每次舉起相距之時間務勿太促，因結成水氣膜亦需相當之時間，同時當舉起紙盒時，水氣蒸發甚快一刻即不見故也。某種紙料之任何試樣，對水之抵抗多不一律，故普通行此試驗時，至少須作試驗 10 次而取其平均值。

以上方法亦可應用於厚紙版，又如紙之試料過小而不能製成紙盒時，亦可應用之，其法如下：

取玻筒一，直徑約 2 吋，壁厚約  $\frac{1}{8}$  吋，普通可截取玻管之一段

\* Paper Trade J., 79. 48 (Sept. 4, 1924)

以代之，或將 8 兩圓瓶截去近底之一部而將其毛邊銼光亦可。由試料上切取一圓片，其面積較玻筒之橫斷面稍大。將玻筒光滑之一端浸入溶化之石蠟中片刻，速即移去而立刻置於圓紙片上以待石蠟凝固。乃將此紙底玻筒置於毛玻片上，注水入筒中高約 2 吋。當以玻筒浸蘸溶化之石蠟而移置於紙片上時，如能謹慎，必使溶化之石蠟與紙片緊密相接，則紙片必能堅結於玻筒上，可支持筒中某高度之水重，且可舉起或移過一邊以便觀察，一如上述之紙製淺盤。

(C) 捲邊法\*——取容量至少 2 呎之盛器，盛以在  $25^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$  之水(器皿較大則溫度不易改變)，將試料切成直三角形，一邊長約 2 吋而直沿機械向，另一邊長約 3 吋。距較短之一邊約 4 之處，摺一摺痕與較短之一邊平行，使一部分之紙面與其餘部分成一角度。以手持在相對短邊之一點而置於水之表面上，使直角形之短邊與盛器之壁相觸，如此則較置於盛器之中央者為穩定。行此手續時，同時即開始停錶。紙片在水中即捲曲，而乾燥較長之一部分紙面經過視場移動時，酷似一指針。待向某方捲曲已止而開始復行伸直時，乃停止停錶，注意其時間為若干。依此手續作試驗數次，每次各用紙片一，取其平均之結果。

吸水紙——吸水紙之普通吸收試驗法如下：

(A) 紙條試驗法——依紙之兩方向切取紙條若干，闊約  $\frac{1}{4}$  吋，長至少為  $3\frac{1}{2}$  吋，離一端約  $\frac{1}{4}$  吋之處，以鉛筆作一標記。然後由此標記為始，每隔  $\frac{1}{4}$  吋作一標記至達約  $2\frac{1}{2}$  吋之長度為止，乃將各紙條

\* 見 Paper Trade J, (Apr. 6, 1922 及 Oct. 23, 1924)。

懸於 18—20°C 之水中，使水面與第一標記齊，當紙條懸於水中時，即注意其時間。在 3, 5, 及 10 分鐘時觀其紙上之水由標記升高若干。其高度以十六分之一吋為單位表示之，如水之吸收度為一吋者即云『吸收度 16』。必要時可加墨水少許入水中，以顯其確實之升高度。將試料依每一方向切取數紙條而試驗之，取其平均之吸收度。

(B) 移液管試驗——取 1c.c. 之移液管懸掛之，使其尖端離試料紙面  $\frac{1}{2}$  吋。將試料切成 4 方吋之方塊，以其毛面向上而鋪於粗金屬絲網上，網下用大玻杯支持之。（如此則當水滴於紙料之中央時不致下凹也。紙之毛面即無金屬絲印影之一面，）用蒸餾水及以前所述之標準墨水（見 551 頁）均可，在 15°, 20°, 及 25°C 三溫度時試驗之。欲作若干之簡單比較的試驗方法，則在 20°C 用蒸餾水或墨水試之方可。

以液體盛於移液管中，放下液體時，同時另一手開始停錶。自放下液體至液體完全被紙吸收時為止，測其時間為若干秒；又在吸收終了時，立刻量其圓形之濕斑之直徑為若干。

注意——美國標準局\* 以移液管試驗代表吸水紙應用時之情形較為真實，然普通多用紙條試驗法。

遷油紙——真羊皮紙為未加黏料之布纖維紙經稀  $H_2SO_4$  處理而成。故其表面上之纖維成強韌之膠狀物質以保護裏部之紙纖維。在酸液中處理三四次後，其抗張強度即增加。假羊皮紙乃由亞硫酸

\* 見 Paper Trade J. (Apr. 6, 1922 and Oct. 23, 1924)。

纖維或與稻草纖維之混合物經長時間之打攪至得半透明度而成。所謂 Pergamyn 紙為避油之假羊皮紙，以甘油處理亞硫酸纖維及加大量之黏料而製成。

欲決定某紙料能否避油，以前多用所謂松節油試驗法。但自低級之避油紙出世以後，此試驗即令人不甚滿意，蓋松節油蒸發及貫穿太速也。此類之避油紙可用油酸試驗或紅油試驗以鑑別之。

(A) 松節油試驗——滴松節油一二滴於紙上（須無摺痕者），平鋪置於潔白之吸水紙上。用手指摩擦松節油使油透過而染於吸水紙上。注意所需時間若干。良好之避油紙經此試驗後。雖逾數分鐘，不為松節油所透過。

(B) 油酸試驗——取無油漬之紙一片置於白色吸水紙或濾紙上，然後以直徑約  $\frac{1}{2}$  吋之金屬管一小段直置其上（能用偏極計管上之金屬螺旋頂則甚相宜）。取油酸 1 滴置於金屬管圓圈以內之紙面上。每隔 5 分鐘將紙由濾紙或吸水紙向後移去而不動金屬管，觀吸收紙上有無開始印油之現象，再觀油酸已否完全貫穿。最低賤之假羊皮紙或避油紙在 10 分鐘以內不得有微量之油酸貫穿之現象，而在 20 分鐘以內亦不得為油酸完全貫穿。

作油酸試驗時，最好同時再檢查此紙纖維之性狀。真避油紙之纖維瘦而細。

注意——昔日應用之所謂發泡試驗，則不可恃。其法即將紙在燃着之火柴上烘之，以觀紙之表面上是否發泡。凡避油紙經此試驗，據云均能發泡。

## 紙上之黏料

**概述**——吸水紙及所謂「水頁紙」，均未經加黏料者，故由其毛細管現象能吸收墨水及其他液體甚速，作繕寫用及印刷用之紙，必須加黏料以阻止此毛細管作用。普通用松香及皮膠（『動物黏料』），用澱粉與松香及皮膠之混合物者亦不少，尤於藍印紙為然。含布纖維較多之紙，則可用澱粉，因布上之澱粉尚未去盡也。

行測定以前，宜先施行定性試驗。

**定性試驗**——(A) 檢定皮膠及酪精之單甯酸試法——取紙數克者與水煮沸之，迄水之容量僅為數 c.c. 而止。（當水沸騰時，傾出其一部分，保留之預備試驗澱粉之用）濾過，充分冷卻。另以單甯酸加於 10% NaCl 溶液中幾使飽和，用時臨時過濾，取此冷濾液約與試料濾液相等之容量加入試料濾液中。如有淡灰黃色毛狀之沉澱，即為皮膠或酪精或兩者同時存在之明證（見注意 2）。

**注意**——(1) 如紙中除有皮膠外，曾用甲醛處理者，則後者在熱水中不能溶解。此時可將試料與稀 NaOH 煮沸之，傾出溶液，加 HCl 酸化之。冷卻後，用單甯酸試驗之。取 NaOH 溶液作一空白試驗，以肯定溶液經酸化後，不含有其他能使單甯酸沉澱之物質。

(2) 如紙中含有澱粉，則由上項試驗亦能發生沉澱。此時須重作試驗，而於加單甯酸溶液以前，以足量之 HCl 加於經蒸餾之水提出液中使成 2% 溶液。置蒸汽鍋上溶化使澱粉完全變為右旋糖，迄取其溶液 1 滴加於極稀（約 0.001N）之碘溶液中不現藍色而止。然後將溶液冷卻。再加單甯酸 NaCl 溶液。



(B) 檢定皮膠及酪精之鉍酸鹽試法——於試料之水提出液之冷溶液中加其半容量之中性鉍酸鉍鹽溶液，再加  $\text{HNO}_3$  二滴。如有白色無定形沉澱，即示有皮膠或酪精存在。

注意——(1)此沉澱極能溶解於強烈之酸溶液中。故普通化驗室中用以分析腐質之鉍酸鹽溶液不適於用，因含過量之酸也。

(2)代替中性鉍酸鹽溶液及  $\text{HNO}_3$  數滴之溶液如下：取鉍酸鉍 3 克溶於 250c.c. 水中，後加稀  $\text{HNO}_3$  (1:3) 25c.c.。此溶液不能耐久，攪置若干時間以後即漸生沉澱。其用法即於試料之水提出液冷溶液 2 容積中加此溶液約 1 容積。

(3)鉍酸鹽試驗法甚是靈驗，如取試料 2 克試驗時不生沉澱，或僅有微量之渾濁，則已可決定此試料未曾加大量皮膠黏料也。

(4)如能依上述手續謹慎行事，則澱粉之存在與此試驗並無妨礙。

(C) 松香〔李勃曼天司托區 (Liebermann-Storch) 試驗法〕——取試料若干小片 (代表重量約 1—2 克) 置於潔淨乾燥之試管中。加乙醚浸沒之，沸騰至其容量僅為 1c.c. 乙醚氣具強刺激性，故沸騰時將試管口移近火使乙醚氣方由管口噴出時即被焚去。將殘餘之液體注入潔淨乾燥之試管中而充分冷卻之。如有蠟狀粒分離，須濾過之。加濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 滴使由管壁緩緩流入。當酸與乙醚相遇時，如現易消失之玫瑰紫紅色，即示有松香存在。

(D) 澱粉——取一部分試料與水沸騰之。加極稀碘溶液 (約 0.01N) 1 滴。如現藍色即有澱粉存在。某種未加澱粉黏料之紙能現極淡之紫色，非必有澱粉存在，可勿顧之。

注意——以碘溶液直接在紙上處理時，其結果多誤。

**定量測定——粗皮膠**——權紙3—5克，扯成小片，置於500c.c. 消化瓶中，依第102頁所述之干甯法測定氮量。以5.6乘其結果即得皮膠之量。

**松香**——將5克之紙切成闊約 $\frac{1}{4}$ 吋之紙條，依十字形摺疊多層。欲得完全而迅速之提出法，必須如此摺之。又不可將紙扯成小片，否則黏成一團，提出法難於完全奏效。將摺疊之紙條置於索克司力提出器中，\*盛以酸化之酒精。酸化酒精之製法，即於100c.c. 水中加冰醋酸5c.c.，取此酸化之水10c.c. 加入於95%酒精100c.c. 中（能用第三十號變性酒精最佳）而充分混和。將提出器接於未權稱之索克司力燒瓶上；再加足量之酸化酒精至燒瓶中盛滿至 $\frac{1}{4}$ 容量。提出器中盛滿後，即開始進行提出法，至少虹吸十次。

將酒精提出液洗入玻璃杯中，置蒸汽鍋上蒸發至10c.c. 或以下。冷卻，用醚約25c.c. 提取之。另於分液漏斗中盛水150c.c.，再加食鹽少許溶解，乃將醚之提出液移入漏斗中。所以加食鹽者，防成乳膠液也。充分混和後，待其兩液層分離。引水液層入第二分液漏斗中，再用醚25c.c. 同樣處理之。併合內含松香之醚提出液，用水100c.c. 兩份洗滌兩次，或洗至醚液層完全清澈而與水液層相交之界線甚清晰而止。

紙料經酒精處理後，如有皮膠，則亦為酒精所提出，此或與醚液發生乳膠現象，斯時可用10—15% NaCl 溶液洗滌併合之醚提出液（必要時可洗兩次）然後再用蒸餾水100c.c. 三份洗去食鹽。

\* 第十二章所述之保險業化學室用橡皮提出器代索克司力用亦甚適合。

最後將醚提出液移入已知重量之索克司力燒瓶中，蒸發去醚，置於熱水烘爐中在  $100^{\circ}\text{C}$  烘之，其時間適為 1 小時。置乾燥器中冷卻而權其重量。

澱粉——先由試料製得還原糖（右旋糖）\*之溶液，其濃度約為 1%；如分析完畢後發現其濃度超過 1% 時，則減少試料之重量再重作試驗，其方法如下：

謹慎稱試料 3—5 克，切成小片（約  $\frac{1}{8}$  吋之方塊），置於 250c.c. 厄倫邁爾燒瓶中；加水 150c.c.，沸騰約 5 分鐘。冷卻近至  $50^{\circ}\text{C}$ ，竭力搖動使纖維多分離。然後加濾過後之唾液溶液，（見注意 1）10c.c. 將燒瓶置於湯鍋上，溫度為  $40—50^{\circ}\text{C}$ ，不時攪動經 1 小時之久；然後加 0.1N 碘溶液 1 滴。如無澱粉存在（藍色），則以古區堪竭濾過，用熱水洗滌之。所得濾液之容量應約為 200c.c.，將濾液移入玻璃杯中，加稀 HCl (5:4) 15c.c.，蓋以鍍玻璃而緩緩沸騰 45 分鐘。速即冷卻之。於是加 NaOH 溶液使大部分之酸被中和，繼用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  及石蕊試紙完全中和之。將此中性之濾液再濾過而入 250c.c. 量瓶中：以水加滿至刻線，取出 50c.c.，依第十章所述之阿令 (Allihn) 法測定右旋糖。

所得右旋糖之重量，乘以 0.9，即得澱粉之重量。以澱粉之重量乘 5，以試料量除之，再乘 100，即得紙中澱粉之百分量。至少取中性右旋糖溶液兩份分析之而取其平均之結果。

\* 在打漿機中加澱粉黏料之紙，普通含澱粉在 2% 以下，桶法上黏料者含量較多。

注意 —— (1) 唾液溶液之製法，即取石蟻咀嚼之而收集唾液於玻璃杯中。然後加其

量之水而澆過。先宜用澱粉試之以肯定其活性。

(2) 本分析方法全賴唾液中之酵素使澱粉起水解作用而紙中之纖維則無變化。然有時唾液對於澱粉無活性，故事先必須取澱粉少許作一空白試驗，加碘液試之以觀澱粉是否能完全起水解作用。

**加黏料方法錯誤之檢定\***——取紙一條在單甯酸鐵墨水(見第553頁)面上通過，瀝去過多之墨水，任其自然乾燥。置顯微鏡下審視之。加黏料方法優良者，則纖維無吸墨水之現象，惟見紙之表面其色淡而勻靜，如圖二八所示。加黏料方法較劣之紙，則其表面上沾有吸收墨水之纖維，如圖二九及三〇所示。圖三〇乙為透水濾紙，其色較深，即示其纖維完全吸收墨水。

注意——(1)各圖中(除圖三〇乙外)所用之紙，依普通方法試驗時，其加黏料方法均優良而相同。

(2)加黏料方法優良之紙，經用退墨水劑磨擦後再刷去其表面之浮粒後，用墨水如上法處理之，亦應現勻靜之着色。

## 紙之金屬變色試驗法

**概述**——用以包札銀器之紙，應絕無活性硫磺化合物之存在。如用以包札鋼製利器者必須無酸，亦不應含硫磺之化合物，惟非如包札銀器者之嚴格耳。欲測定紙中硫磺之總量藉以評定其防金屬變色之適當與否，不足全恃，蓋非特紙中硫量甚少，且測得硫之總量後，亦無法可知其中活性硫磺之量為若干也。

\* 美國農部化學局刊物 Cir. 107.

下述方法，第一法在著者化驗室中所設計者，第二法大部分為蘇脫邁斯脫(E. Sutermeister)\*所擬定。不論由何法試驗時，所最要者即須避免塵埃及化驗室中各種之烟氣，且預備試料時，手指須極端潔淨，非絕對必要時不可隨意取持紙料。

## 第一法

概述——此法即將試料與曾於0.001%及0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中浸後之特種紙比較之，再在事前規定之情形下用放氫法及醋酸鉛紙試驗其硫化物。

特種浸漬紙之製備——特種紙即為9厘米之頂白濾紙，每張重約0.6克。配製下列各溶液：

(a) 溶新鮮之硫化鈉結晶3克於100c.c. 蒸餾水中。(  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  3克與  $\text{Na}_2\text{S}$  1克相當)

(b) 取溶液(a) 1c.c. 沖淡至1升使成0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液。

(c) 取溶液(b) 10c.c. 沖淡至100c.c. 使成0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液。

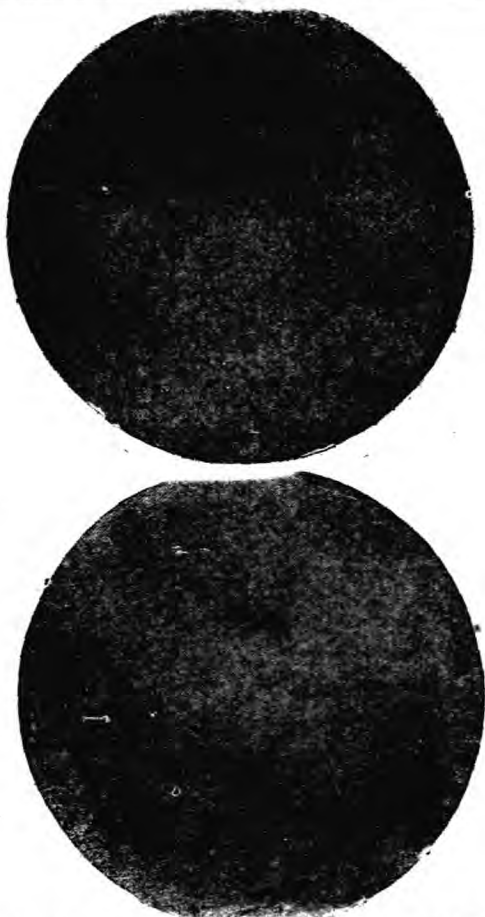
將濾紙浸在溶液(b)及(c)中使飽和後，在空氣中乾燥。

每次可取同樣多張之濾紙依法製備，分貯於具有緊密玻塞之玻瓶中，瓶貼上註明：

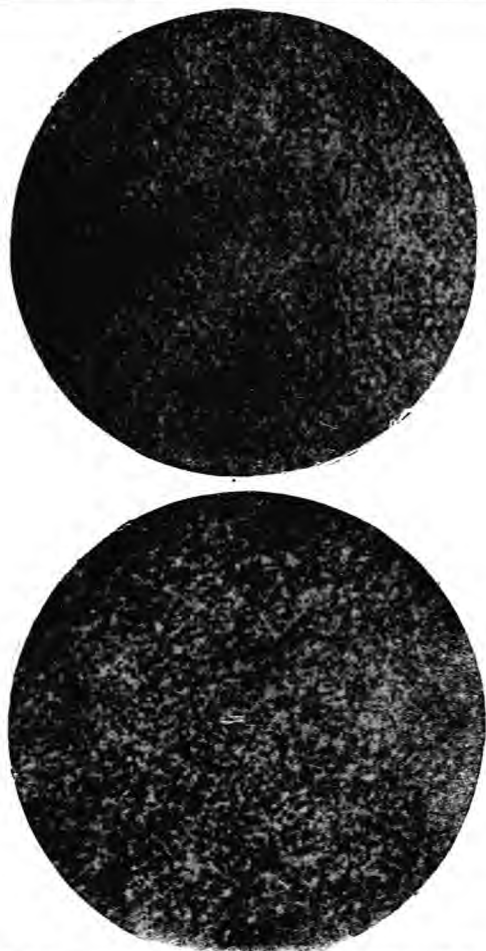
『金屬變色試驗用0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙。』

『金屬變色試驗用0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙。』

\* Pulp & Paper Mag., 1021(1917)



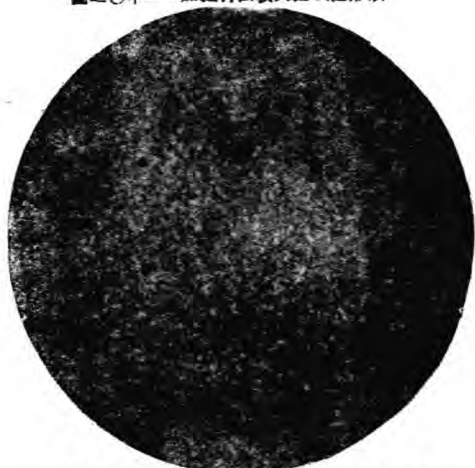
圖二八——加結料法優良之紙用單甯酸鐵墨水試驗後之形狀



圖二九 —— 加黏料法不<sub>2</sub>之紙沾有吸收墨水之纖維斑點之形狀



圖三〇甲——加黏料法製成之紙之形狀



圖三〇乙——「水頁」濾紙吸收墨水後之形狀



每紙又可扯成 4 等分斷片，每次試驗用一斷片 (0.15 克) 已足。

**需用之物料**——(1) 500c.c. 平底燒瓶四隻，高約 7 吋；(2) 鋅粒 (無砷者)；(3) 15% HCl 溶液；(4) 潤濕之醋酸鉛試紙；(5) 脫脂棉花。

**手續**——入每燒瓶中置鋅粒 2 克及扯成小片之紙 0.15 克。置於四燒瓶中之紙如下：(1) 試料紙；(2) 純濾紙 (作空白試驗用)；(3) 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙；及 (4) 0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙。

每燒瓶中加入 15% HCl (絕無砷者) 25c.c. 以棉花輕塞於瓶頸內深至約  $1\frac{1}{2}$  吋。在棉花之上，置一約 1 吋見方之潮濕醋酸鉛試紙，再以棉花輕塞於試紙之上，乃將四燒瓶同置於盛有室內溫度之水之平鍋或桶中至  $4\frac{1}{2}$  吋深度，以防瓶中內容物之溫度過高也。瓶內如有  $\text{H}_2\text{S}$  生成，即與氫同上升而醋酸鉛試紙即現暗色。在 30, 60, 及 90 分鐘後檢視四瓶頸中之醋酸鉛試紙而紀錄其相對之暗色深度。

**推釋結果**——由試驗得知 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙與磨亮之小銀幣相接觸經 5 週之久，能使此幣變色。市售之紙能使磨亮之金屬物變色者，依上法試驗時，知其作用較 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙為強。故認可之紙，其作用至多與 0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙之作用相同，即約在 60 分鐘後僅現微暗色是也。在 0.001% 及 0.0001% 紙之間者已屬危險；僅較 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙為次者，則不可用也無疑矣。

◎ 報告結果時，將較 0.0001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙優越者作為『適用』；在 0.0001% 及 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙之間者作為『可疑』；僅較 0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  紙為次者作為『不妥』。

注意——欲評定專用以包札鋼製利器之紙之性質，則將絕無酸質及其含硫量少於

0.001%  $\text{Na}_2\text{S}$  標準紙者作為適用可也。

## 第二法

**儀器**——需用之儀器為一 500 c.c. 圓底燒瓶，頸長約 2 吋，直徑 1 吋。瓶口磨成一平面之邊，上置一長 4 吋直徑 1 吋之玻管，其下端亦磨成一平面之邊使與瓶口緊密接合。此套儀器之裝置方法，即在瓶口與玻管相接之處襯濾紙一張，再將玻管及燒瓶挾緊後，由燒瓶內放出之氣體必須先穿過濾紙然後再升至玻管中。

**手續**——如為鈔紙，則取試料 25 方吋，權其重量；如為重質紙，則權取 0.25 克。（勿常用手指持取試料，尤於潮濕之紙為然。）置於具玻塞之廣口瓶中，加蒸餾水 10c.c. 搖動之。至稍稍碎裂時，再加水 10c.c. 繼續搖動使完成為紙漿。乃將大部分之紙漿移入燒瓶中，用絕無硫質之  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及水 20c.c. 之混合液將玻璃中之殘漿漂入燒瓶中。

將最高等絕無 S 及 As 之純鋅棒鉋屑，權取 1 克，用  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  稀溶液（適當之濃度為溶解 0.1 克量於 100c.c. 水中）10c.c. 處理之。數分鐘後，Cu 即完全被換置而結出。最後洗滌鋅屑使去極微量之  $\text{ZnSO}_4$ ，乃將洗淨之鋅屑置於燒瓶中，瓶頸中輕塞棉花。然後在磨成平面之接口處緊襯濾紙一張，此濾紙方約 2 吋，曾用針穿成多孔，每孔相距  $\frac{1}{8}$  吋，且適為醋酸鉛溶液數滴所潤濕者。最後在濾紙之上塞棉花一團於玻管中。

將燒瓶擱置於蒸汽鍋上，偶然搖動之，徑 1 小時之久。然後由

瓶口移去濾紙使在空氣中乾燥。然後與標準試頁比較之，將標準試頁列置於白濾紙上，覆以潔淨之白色玻璃而比較其暗色深度。

**標準試頁**——標準試頁依下法製之：取絕無 S 之棉花數份，每份重 0.25 克，置於燒瓶中以代紙漿，於每瓶中加入某量之硫代硫酸鈉極稀溶液，其濃度已經準確測定者。

**絕無硫質之棉花**即將脫脂棉花與 1% NaOH 溶液沸騰，用蒸餾水充分洗滌而得。

**硫代硫酸鈉溶液**依下法配製之：

(A) 取  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  3.88 克溶於水中，沖淡至 1 呎。此溶液 1c.c. 即與 S 0.001 克相當。

(B) 於 1 呎量瓶中盛水約 500c.c.，取溶液(A) 10c.c. 加入其中。沖淡至刻線而充分混和。此溶液 1c.c. 與 S 0.00001 克相當。

(C) 依樣取溶液(B) 10c.c. 在量瓶中沖淡至 1 呎。此溶液 1c.c. 與 S 0.0000001 克相當。

溶液(C) 即用以製標準紙者。加入於燒瓶中之溶液量普通各為 10, 20 及 50c.c. 與 S 0.00001, 0.000002, 及 0.000005 克相當。由已知之硫量製標準試紙，必須於每次試驗臨時施行之。再作一空白試驗以肯定  $\text{H}_3\text{PO}_4$  及 Zn 中絕無硫磺。

**推釋結果**——由試驗得知燒瓶中有 S 0.000001 克時，則醋酸鉛紙即現顯著之暗色。0.25 克試料中含活性 S 量不在 0.000002 克以上者，則用以包紮銀器可謂適用。如超過此量而在 0.000005 克以下者，則對於銀器方面猶有疑點，但如不含酸質，則用以包紮鋼製

利器已甚相宜。

## 濾 紙

**概述**——優良濾紙之主要品質如下：(1)扣留沉澱；(2)過濾之速率(貫穿度)；(3)低灰量(定量用紙)；(4)優良之摺疊性及強度；(5)優良之組織，即絕無『粗糙』及纖維結；(6)絕無污斑及針孔。

**灰分**——取濾紙 10 頁之圓餅兩份，權其重量，計算每圓頁之平均重量。然後取試料兩張，扯成小片，分置於兩大而巳知重量之瓷坩堝中，鬆蓋之，加熱使濾紙烟焚但勿令着火燃燒。最後在米克(Meker)燈上將灰質煨灼幾呈白色，或在焙室中熱至透紅亦可，乃置於乾燥器中冷卻而權其重量。將灰分量計算為 11—厘米圓頁中之百分量，以 1 克之小數表示之。經兩次測定後如結果十分核對，則所得平均之灰量，於高等定量用紙每 11—厘米圓頁不得超過 0.00015 克。

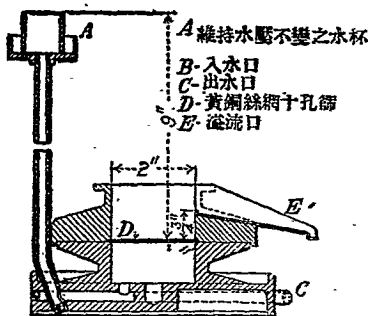
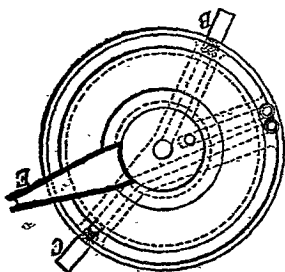
**扣留硫酸鋇之性狀**——取近似當量濃度之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20c.c. 置於 50c.c. 玻璃杯中，加熱適至沸騰。然後由滴管加入近似當量濃度之  $\text{BaCl}_2$  溶液 20c.c.，其速度為每秒鐘 1c.c.，此時玻璃杯下仍繼續加熱。20 秒鐘以後，移去玻璃杯，漏斗中裝就濾紙後，乃將玻璃杯中混合物傾於濾紙上。由濾液之清濁度即可評定濾紙對於扣留硫酸鋇之性狀如何。

**溶液**—— $\text{H}_2\text{SO}_4$  當量溶液——權取濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (94%) 52.1 克。於 1 呎量瓶中半盛蒸餾水，乃將濃酸注入其中，沖淡至刻線而充分混

和之。

BaCl<sub>2</sub> 當量溶液——權 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 122 克溶解於水中沖淡至 1 升。

貫穿度——測貫穿度之方法，即測定近 20°C 之蒸餾水 100c.c.



圖三——濾紙貫穿度試驗器

在一定之水壓下穿過濾紙所需之時間秒數是也。任何裝置能保持不變之水壓者均可用以施行比較。吾儕意以圖三所示之貫穿度試驗器（在著者化驗室中所設計者）其工作甚為滿意，圖中陰影部分可用鉛鑄造之。保持水壓不變之方法，即將貯水櫃之龍頭一開適使水面常與垂直管相齊。此時取 100c.c. 量筒置於溢流口下，待水流滿 100c.c.，測定所需時間為若干秒鐘。至少試驗 5 次，每次在濾紙之另一部或取另一圓片施行之。取其平均之結果。

厚度——擇定濾紙上不同之五點用標準試驗器測定之。

注意——濾紙之厚度測定試驗，有無價值不可斷言，蓋大部分之濾紙上均現凸紋，

故厚度試驗器規尺上所表示之度數是否爲其眞厚度不可知也。

**抗裂強度**——抗裂強度以穆倫小試驗機測定之。至少作試驗 5 次而取其平均之結果。

## 白 水

**概述**——廣義言之，紙廠中之廢水有兩種，通稱白水：(1)由紙漿稠厚器回來之水，供磨器或紙簾之用，或用於其他能節省纖維量之處；(2)在製紙機上用金屬線吸氣箱及壓榨箱提出貯料中之水而回至原系中以節省其中之填料，色質，礬，黏料，或纖維。人多稱之曰回水。

白水一名詞，即由其顏色而取也。其中含極細之物質而成懸膠液狀。有將白水再三應用者，亦有僅取回其中之纖維至『節省廢物裝置』中後而引餘下之水流入溝渠中者。

普通白水中所須測定之事項僅爲纖維量及填料量。其結果應以每 100,000 加侖中之磅數表示之。

**纖維**——將試料充分搖動，速即傾出 1 呎，或 1 呎之某約數部分，視試料之濃厚度而定。取一定量之濾紙在 105°C 烘乾後，置稱量瓶中準權其重量，乃用此濾紙濾過。（濾紙應於過濾以前烘乾至重量不變，但不宜烘之過久，以免發脆。）用蒸餾水將纖維及懸膠物質洗於濾紙上，然後在濾紙上再洗滌一兩次。乃將濾紙及其上之物質置稱量瓶中在 105°C 烘乾至重量不變。以 834 乘 1 呎中之重量即得試料每 100,000 加侖中懸膠物質之磅數。由此重量減去以

後測定之填料量，其差即為纖維之重量。

**填料**——將濾紙及其內容物移入已知重量之鉑坩堝中，煨灼至得白色之灰而止，置乾燥器中冷卻而權其重量。以每 100,000 加侖之磅數表示之，此即為由灰分計算所得之填料。

**注意**——化驗室工作之習慣，有將已知某量之試料直接蒸乾，權其殘渣之重量，然後再煨灼成灰者。但因大多數之白水中含有礬及黏料，用此法不能得準確之結果。礬經強灼即變為  $Al_2O_3$ ，而黏料中之有機物即被焚去而包括於纖維之重量中。如依此法分析，所得填料及纖維之量均較高。溶解於水中之天然固體物亦必列入於填料中。

### 硝化用之棉纖維素(短棉)

**概述**——1913 年十月七日美國海軍規範 65C5 載明，用以硝化製造無烟火藥之棉花，其含水量不得在 7% 以上，醚之提出物不得在 0.4% 以上，灰分不得在 0.8% 以上，僅含極微量之石灰鹽；且絕無次氯酸物塵垢及外入雜質。此與美國海陸軍對於火藥之聯合規範大致相同，該規定中乃需用內含可提出物在 0.4% 以下，灰分在 0.8% 以下之漂白纖維，且說明不得含有較『極微量』再高之石灰，氯化物及硫酸鹽。

市售之硝化纖維有用未漂白之棉花製造者，惟其分析方法與漂白棉花相同。

棉花之常例分析，包括水分，醚提出物，灰分，在 95%  $H_2SO_4$  中之溶解度及在 10%  $KOH$  中之溶解度諸測定。呋喃醛值亦常測定之，粗纖維中之『塵垢』則用篩試驗之。銅值及澱粉量之測定有時亦

施行之。

**取試料法**——欲由棉包中採取試料，則採每包自一邊至於中心之一部分作為試料，且經採取試料之包數至少宜佔全部貨物之10%；取粗纖維之試料時，應特別注意含有大量霉棉及油棉之包件，此可由其黃色而察出之，如有此種棉包，則必須取其試料。

將試料迅速在手中充分混雜。取混雜之試料約20克置於已知重量之具有密蓋之玻璃器或錫器中，預備測定水分之用。後將手中餘剩之棉花鬆開，或置於輪磨機或清花機上行之亦可，待充分混勻，乃用四分法減縮其體積，在 $105^{\circ}\text{C}$ 烘乾。

取乾燥之試料施行各項測定，惟水分及塵垢除外。

**水分**——取預備施行水分測定之試料約20克，在能免除水分不變更之情形下權其重量。在 $105^{\circ}\text{C}$ 烘3小時，如棉包曾露雨水而其水分高者，則烘至重量不變而止。將損失之重量計算為收到時之試料中水分之百分量。

**注意**——大規模測定水分及取用乾燥之試料以行其他試驗等手續，或有代替辦法，即取收到時之試料作各項試驗後，如其水分不多(5—10%)而保藏試料之處於水分不致有得失者，則將所得之結果，以乾燥之試料為本而計算之可也。

**灰分**——取以上預備之乾燥試料至少5克置於80—100c.c.之鉑皿或熔過二氧化矽皿中，入烘膛爐中或在噴燈上以低紅熱燒灼至完全成為灰燼，注意將皿移動時，慎勿令灰分因空氣流而飛散。將結果計算為乾燥棉花之百分量。

**注意**——依美國無烟火藥規範，必須將試料1.5克與純 $\text{HNO}_3$ 少許消化後再在



紅熱溫度燒灼之。惟棉花之試料量小而燒灼之溫度高者，所得結果大較低。

**醚之提出液**——取乾燥之試料約 5 克，用純乙醚在適當之提出器中〔用諾爾(Knorr)提出器較佳，見愛麥—阿美恩(Eimer & Amend)公司目錄，No.3185)充分提出之，約經 8 小時之久，或至能溶解於醚之物質完全被提出而止，在 100°C 烘至重量不變後，權提出物質之重量，將其結果(減去醚中之殘渣量以後)計算為乾燥試料中之百分量。注意提出物內須絕無纖維之微粒，蓋有時或因手續關係誤入其中也。試料經醚提浸以後，令其乾燥可用以測定非纖維質之用，其法如下。

**非纖維質**——所用  $H_2SO_4$  之強度，與 95% 強度不得差過 0.5%。測定方法，取在 20°C 時乾燥之試料 5 克，加同溫度之酸 50c.c. 處理之。如為粗試料，則在施行測定以前，先用醚提去油質，此甚重要也。將酸液中之纖維竭力攪動 5 分鐘，然後緩緩注於 1 呎冷蒸餾水中。將此水溶液在電板上加熱至少 4 小時，時常攪動之。所重要者，即須保持 90—100°C 之溫度及液面之水平線不變。然後在古區坩堝上經過妥善之石棉層濾過不溶解性物質。用沸騰之蒸餾水洗滌坩堝上之殘渣以去最後微量之  $H_2SO_4$ ，然後在 102—105°C 烘 3 小時。冷卻此非纖維質而權其重量將其結果計算為乾燥試料中之百分量。本測定之重要處，即須將纖維完全鬆開無塊狀物，否則所得結果必較高。

**纖維質約量**——將灰分，醚提出物及非纖維質百分量之和，由 100% 中減去之，即得纖維中之「纖維質約量。」

在鹼液中之溶解度——纖維不溶解於苛性鹼中，故由粗纖維在 KOH 或 NaOH 中溶解度之高低即可知其中非纖維質量之多寡。純粹纖維之有溶解度者，為漂白過烈之明證，即示有氫化纖維及氧化纖維存在之故也。

取某量最純粹之 KOH 溶解於蒸餾水中，其濃度與 10% 相差須在 0.1% 以內。<sup>\*</sup> 用標準酸及苯酚指示劑小心滴定之以確定其濃度。避免 CO<sub>2</sub> 之侵入，因為生成碳酸鹽，則無作用也。

取試料約 2 克置於廣口稱量瓶中，在 102—105°C 烘乾至重量不變，乃移入 250c.c. 硬玻璃杯或瓷杯中，加 KOH 溶液 100c.c.，蓋以鍍玻璃，在 100°C 加熱 3 小時。不宜用蒸汽鍋，因溫度不足也。注意勿令溶液蒸濃或經鹼液浸透之纖維露於空氣中而起任何氧化作用。保持溫度在 99—101°C 之間，此事甚為重要，因溫度之變化於結果大有影響。

熱畢，將玻璃杯中之內容物傾入盛有蒸餾水 1 呎之 2 呎容量玻璃杯中，將小玻璃杯中之殘渣洗入大玻璃杯中。然後加一定過量之醋酸中和之，醋酸必須過量以破壞鹼與纖維之化合作用，將未溶解之棉花經古區坍塌之石棉層濾過，依次用熱水，酒精及醚充分洗滌之。然後速即 102—105°C 烘至重量不變。由損失之重量，計算乾燥試料中之百分量。

注意——如此項測定施行於粗纖維者，則溶解於熱水中之一部分重量，須由總損

<sup>\*</sup> 又可用純 NaOH 溶液，其濃度與 7.14% 相差在 0.1% 以內者，以代 10% KOH 溶液。

失量中減去而單獨表示之，被醚提去之油量及溶於醋酸溶液中<sub>之</sub>灰量，雖施行漂白纖維之測定時可不必校正，但對於粗纖維必須校正之。欲測定溶解之灰量，則必須將處理以後之纖維作一灰量測定。

**呋喃醛值(戊醣母體)——試劑之配製——**先試三羥基苯之純度，法取本品少許溶於乙醚數滴中，加熱幾至沸騰。再加濃  $H_2SO_4$  數滴。現紫色者，則示有聯二羥基苯(diresorcin)存在。如其紫色深者，則將三羥基苯(Phloroglucinol)依下法提純之：

取 12% HCl 約 300c.c. 及市售品三羥基苯共 11 克在玻杯中共熱之。熱時將後者分數次加入，每次少許且不絕攪拌使完全溶解(如有雜質即不溶解)。乃將熱溶液注入足量之同樣 HCl 中(冷)使其容量為 1500c.c. 至少須放置過夜，隔數日更佳，其目的使聯二羥基苯結晶而出，臨用時濾過之。所得溶液或呈黃色，但無礙也。用時取需要之某容量溶液加於以下所得之餾液中。

12% HCl 溶液之製法即取濃 HCl 1 容積加於 2 容積之水中。用標準鹼液滴定其濃度，再加水或酸使適成為 12% 之溶液。

**測定法**——取某量之試料，令其中所含之呋喃基代三羥基苯量不過 0.300 克，置於 300c.c. 蒸餾瓶中，加 12% HCl 100c.c. 及近燒灼後之浮石數片。將蒸餾瓶置於鐵絲布上，接一冷凝器，起初緩緩加熱，令在 10 分鐘內蒸出餾液 30c.c.，經過小濾紙而入於收集器中。用分液漏斗加 12% HCl 溶液於蒸餾瓶中以補足蒸出之 30c.c. 餾液，加時須轉動漏斗使附着於蒸餾瓶內壁上之粒狀物被沖洗而下，於是繼續蒸餾迄得濾液 360c.c. 而止。取三羥基苯(必要時須經

提純者)某量溶於 12% HCl 中,將此溶液逐漸加入於總量之餾液中而充分攪拌之。所加之三羥基苯應為試料中呋喃醛量之兩倍。

所得混合溶液先變黃色然後綠色,片刻即有綠色無定形沉澱物生成,此沉澱之顏色迅速轉深,最後幾呈黑色。用 12% HCl 溶液加滿至 400c.c. 放置過夜。

先於古區坩堝內鋪石棉層,烘乾,置於稱量瓶中權其重量,乃將無定形黑色之沉澱濾過。用水 150c.c. 小心洗滌之,洗時勿令坩堝中之水完全濾乾,如是直至洗滌完畢,然後在沸水之溫度烘 4 小時使乾燥,冷却,權呋喃醛代三羥基苯之重量。用下列 Kröber 方程式計算呋喃醛之重量或戊醣母體之重量亦可:

(a) 呋喃醛代三羥基苯之重量  $W$  在 0.30 克以下者:

$$\text{呋喃醛} = (W + 0.0052) \times 0.5170 \quad \text{戊醣母體} = (W + 0.0052) \times 0.8949$$

(b) 呋喃醛代三羥基苯之重量在 0.300 克以上者:

$$\text{呋喃醛} = (W + 0.0052) \times 0.5180 \quad \text{戊醣母體} = (W + 0.0052) \times 0.8829$$

(c) 呋喃醛代三羥基苯之重量  $W$  在 0.030 與 0.300 克之間者:

$$\text{呋喃醛} = (W + 0.0052) \times 0.5185 \quad \text{戊醣母體} = (W + 0.0052) \times 0.8866$$

銅值——取試料 3 克切成小片,與沸水 150c.c. 混和。另取費林銅溶液 50c.c. 及其鹼性酒石酸鹽溶液\* 50c.c. 各熱至沸騰而加

\* 用索克司力之改良溶液(見 4 頁)

於試料中。然後將全部溶液加熱沸騰而不絕攪動 15 分鐘，過濾，用熱水洗滌之。用稀  $\text{HNO}_3$  洗滌殘渣使被吸收之銅鹽溶解，然後過濾。用電解法在能旋轉之陰極上測定銅之重量。計算銅值。銅值又曰銅數，即 100 克乾燥試料中之金屬銅克數。

注意——(1)如以本測定為取舍之標準，則須由棉包之各部採取試料 6 份，測定其銅值，方法與上述相同。所得最高之銅值即代表該項貨物之銅值。

(2)大多數之規範，均限制銅值不得過 2。

(3)銅值即所以測氧化纖維之量，指示試料是否漂白太過。米恰爾及普立多(Mitchell and Prideaux: "Fibers in Textile Industry" P. 93)測定之模範銅值如下：

外科用棉絮	1.6
羊皮紙	4.2
漂白亞硫酸紙漿	3.9
過漂白亞硫酸紙漿	19.3

**澱粉**——取試料 5 克(如為新棉，宜梳整之；如為廢棉則剪成小塊)與 300c.c. 水沸騰 6 小時，每隔 1 小時將水調換 1 次，將合併之洗液蒸濃使其總容量為 250 或 500c.c.；取該溶液 50c.c. 置於涅斯勒 (Nessler) 管中，逐滴加入 0.001N 碘溶液使生最深之藍色。乃與用標準澱粉溶液製得之色度標準比較顏色。如該 50c.c. 提出液顏色太深，則減少試料之重量。

**標準澱粉溶液**——取玉蜀黍澱粉 0.1 克置於研鉢中加水研磨之，洗入 300c.c. 沸騰之水中。沸騰 15 分鐘冷卻，置於量瓶中沖滿

至半幹。

注意——(1)提出液遇碘呈藍色後，攪置稍久即變呈紫色，故須迅速與標準比較之。

(2)上述方法，對於濃度自 0.02 至 0.008% 之澱粉溶液均可應用。

參考——上述方法，一部分為 Meridian Cellulose 公司阿倫(W.F.Allen)所定而為恆信洋行所採用。吡喃醣值方法為美國農業化學家協會之正式方法，見“Methods of Analysis” 120(1925)。

## 木材蒸餾之產物

概述——美國用以蒸餾之大部分硬木為槭木，樺木及槭樹。蒸餾產物為氣體，粗木醋及木炭。下述分析方法僅為分析粗液之用粗液中大部分為醋酸，粗木精，焦油及水。

## 粗液之分析

焦油——工業上用機械方法以分開大部分之焦油，但液體中常含有溶解或浮懸之焦油。

權全部試料之重量，測定其容量。將大部分之焦油儘量用機械方法分出之而權其重量。又可用威斯特發爾秤或比重瓶測定其比重。

依下述方法測定溶解於液體中之焦油量，加於用機械方法分出之焦油量中。

醋酸——取液體 100c.c. 置於已知量重之曲頸瓶或蒸餾瓶中，

接一利比喜冷凝器，在油鍋上加熱。油鍋中置一溫度計，漸漸加熱至  $140^{\circ}\text{C}$ ，收集餾液於 250c.c. 量瓶中。保持油鍋中  $140^{\circ}\text{C}$  之溫度迄不再有餾液蒸出而止。在蒸餾瓶中約有焦油 10c.c.，其中尚含有醋酸若干。最後極微量之醋酸，可通入蒸汽吹出之，油鍋中之溫度為  $150^{\circ}\text{C}$ ，收集其餾液於量瓶內之主部餾液中。乃將量瓶中之餾液在  $15.5^{\circ}\text{C}$  沖滿至刻線。在同溫度用移液管吸出 50c.c.，用苯酚指示劑及 1N NaOH 滴定之。計算為醋酸或醋酸鈣之重量。

$$\begin{aligned} \text{計算法——} 1\text{N NaOH } 1\text{c.c.} &= \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ 0.06003 克} \\ &= \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \text{ 0.7906 克} \end{aligned}$$

注意——普通最後微量之醋酸，可不必通蒸汽吹出之，先使冷卻，加水 50c.c.，然後在  $140^{\circ}\text{C}$  再蒸餾之迄無餾液蒸出而止，亦可得美滿之結果也。(見美國農部 Forest Service, Bull. 129, 6.)

**溶解之焦油**——施行醋酸蒸餾以後，留於蒸餾器中之殘液即為溶解於液體中之焦油。冷卻而權其重量，加於用機械方法分出之焦油量中。

**粗木精**——取粗液 1 呎置於 1500c.c. 圓底燒瓶中。將燒瓶裝於油鍋上與直式冷凝器相接而蒸餾之，得餾液 500c.c. 為度。用氫氧化鈉中和餾液，置於小燒瓶中再蒸餾之迄蒸出 50% 而止 (250 c.c.)。此時餾液仍屬太稀，不能準確估計木精量，尤因其中含有比重較高之甲基醋酸鹽而致結果減低也。故應將餾液再用 NaOH 中和而再蒸餾之，收集餾液於 100c.c. 量瓶中。待 100c.c. 將近收集時，即停止蒸餾，冷卻至  $15.5^{\circ}\text{C}$ ，用蒸餾水準確加滿至容量。乃在

15.5°C用威斯特發爾秤測定其比重或用比重瓶更佳。由其比重，計算餾液中甲醇之重量及容量百分量，再以原來之試料量為本而計算之（見第十章）

注意——(1)蒸餾時須特別小心勿使木精損失。直式冷凝器較橫行者為佳，冷凝器之一端應深入燒瓶之頸中。

(2)本測定方法，與甲醇相類之物質如丙酮，乙醚，丙醇等包括在內，均計為甲醇之重量。故其結果應稱之曰粗木精，如需獨測定木精之成分，則應用最塞爾及斯特立太 (Zeisel and Stritar)之方法。(Zeit and Chem., 29,359;42,579;43,387.)

### 粗液中各物質之分析

醋酸——由木材來之醋酸可有二種；

(1)粗木醋酸含醋酸約6%

(2)精餾木醋酸又稱『淡醋』，其濃度與(1)相似。

第一種醋酸之來源，乃蒸去粗木液中之酒精後，將蒸餾器中之殘液用水沖淡至得6%之酸度。第二種醋酸乃為粗木液蒸餾所得之淡黃色液體，內含約6%醋酸。

測定醋酸濃度之方法，如為絕無焦油之木醋酸（第二種），則用苯酚指示劑及N NaOH 滴定之。但如為原醋酸，則其終點不易確定，最好先稀釋至10:1而後試行滴定法。

粗液中之焦油遇NaOH即呈深色，故欲得準確之滴定結果，事頗困難。克制之方法即用石蕊或苯酚為外界指示劑，在白瓷片上試驗之。惟欲得準確之結果，則以施行蒸餾法為佳，依本節前部所



述之方法將其濾液滴定之。

丙酮——粗木精中之丙酮量，則用著名之墨星格方法測定之見第 110 頁。

**酮類之總量**——普通用墨星格方法測定丙酮量已足資參考。如需測定酮類之總量，則可用德尼(Deniges)方法(Comp.rend. 127,963)。

中華民國卅五年六月拾五日  
登記