

密闭容器中残余氧含量测定的思考

杨承印, 张 贞, 詹汉英

(陕西师范大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘 要: 在密闭容器用过量的磷燃烧空气后, 利用亚甲基蓝对燃烧剩余气体中的氧气进行定性测量并用控氧仪及气相色谱进行定量测量。结果表明, 体系内仍剩余有氧气, 根据反应的静置程度, 氧含量分别为 4.6% 和 1.27%。

关键词: 白磷; 空气; 氧气; 亚甲基蓝; 控氧仪; 气相色谱

中图分类号: O 655 **文献标志码:** A

文章编号: 0367-6358(2010)11-0652-04

Determination of Residual Oxygen Content in Airtight Container

YANG Cheng-yin, ZHANG Zhen, ZHAN Han-ying

(School of Chemical & Materials Science, Shaanxi Normal University, Shaanxi Xi'an 710062, China)

Abstract: Based on the reaction of burning white phosphorus, methylene blue was used to examine the oxygen of residual gas qualitatively, and then KY-2B oxygen monitor and gas chromatograph were used to determine the oxygen quantitatively. It was found that there was still a small amount of oxygen in the system. The content of oxygen was from 4.6% to 1.27%, depending on the degree of shaking.

Key words: white phosphorus; air; oxygen; methylene blue; oxygen analyzer; gas chromatograph

密闭容器中测定氧气的体积分数已有的测定方法有燃磷法、金属氧化法(加热金属铜或常温下铁丝生锈)以及 NO 氧化法^[1]。然而最具直观性的方法是燃磷法, 而燃磷法引起的正偏差(体积分数超过 21%)已有文献报道^[2], 引起的负偏差(体积分数低于 21%)至今尚鲜见实证。本研究的假设是, 当用精确的方法测定燃磷以后密闭容器中氧气的体积分数, 均小于 21%, 产生这个现象的原因是过量的磷燃烧完之后, 不足以将其中的氧气全部消耗完, 我们如何用实证的方法来检测密闭容器中氧气残余量, 是本实验要解决的一个问题。

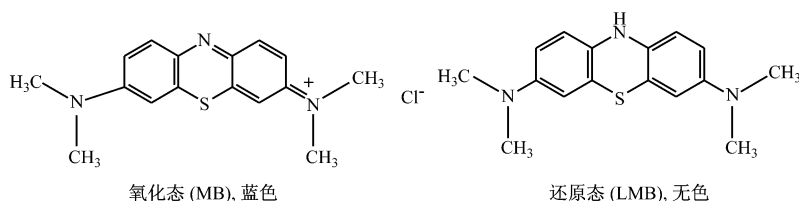
1 实验原理

寻找一种灵敏的试剂, 测出燃磷法之后密闭容器中是否残存有氧气, 如果残存, 其量为多少?

我们选用的灵敏试剂为还原态的亚甲基蓝与碱性葡萄糖的混合溶液, 定量测定残氧量的仪器为控氧仪与气相色谱仪。所获得的数据基本能解释清楚本实验的假说。

1.1 指示剂反应原理

亚甲基蓝是经典的氧化还原指示剂, 其水溶液的氧化态显蓝色, 还原态显无色。氧化态和还原态的结构式如下所示^[3]:



收稿日期: 2010-01-07; 修回日期: 2010-09-10

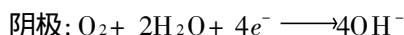
作者简介: 杨承印(1957~), 男, 陕西西安人, 教授, 主要从事科学教育、化学课程与教学论工作。E-mail: yangcy@snnu.edu.cn

在本反应体系中, 氧化剂是密闭容器中的残存氧气, 还原剂是碱性葡萄糖溶液, 亚甲基蓝是氧化还原反应的指示剂。葡萄糖被氧化成葡萄糖酸后, 与溶液中的氢氧化钠反应生成葡萄糖酸钠, 直到葡萄糖反应完全为止。

由于本实验体系中氧气含量很低, 为了防止在碱性条件下的还原性糖迅速将微量氧气氧化得到的蓝色溶液还原为无色而不容易观察, 所以在配制指示剂时须调整 NaOH、葡萄糖的配比, 使得微量氧气将还原态亚甲基蓝氧化后, 不会立即被葡萄糖再次还原。

1.2 KY-2B 型控氧仪

控氧仪由氧电极、放大器、模拟比较器、报警器四部分组成。氧电极为极谱隔膜式, 采用铂为阴极, 银-氯化银为阳极, 以聚四氟乙烯为渗透隔离膜, 气样中氧可透过薄膜到达阴极, 在 650 mV 的极化电压下发生如下反应:



该反应可迅速达到平衡, 同时产生一个极限扩散电流, 此电流的大小正比于气样中的氧分压。此电流通过放大器放大, 推动显示屏, 显示出气样中氧含量, 由此定量分析出密闭容器中残存氧气的具体含量^[4]。

2 实验流程图

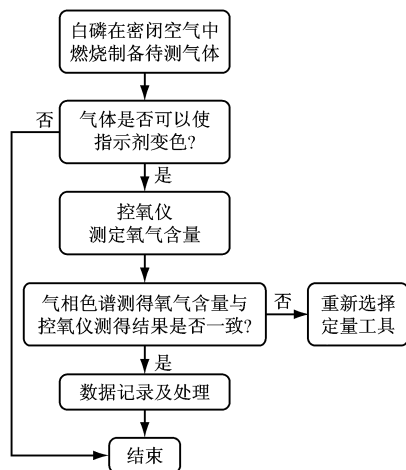


图 1 实验流程图

3 仪器与试剂

玻璃注射器(50 mL)、酒精灯、三角架、石棉网、烧杯、燃烧匙、镊子、小刀、玻璃片、乳胶管、止水夹、量筒、胶头滴管、药匙、铁架台、分析天平、KY-2B 型控氧仪(浙江杭州梅城氧分析仪器厂)、SZ93 自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂)、Agilent 6820 型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。

白磷、二次水、亚甲基蓝溶液、NaOH (AR)、葡萄糖(AR)。

4 实验过程及数据分析

4.1 定性分析

4.1.1 指示剂最佳配比选择

(1) 分别配制 1.2 mol/L 葡萄糖溶液和 1.2 mol/L、1 mol/L、0.5 mol/L、0.25 mol/L、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液;

(2) 取上述 5 种浓度的 NaOH 溶液各 5 mL 分别吸入 5 支注射器中;

(3) 重复取 5 次 3 mL 1.2 mol/L 葡萄糖溶液, 分别吸入步骤(2)的 5 支注射器中;

(4) 重复取 5 次 5 mL 蒸馏水滴加 2~3 滴 10^{-3} mol/L 的亚甲基蓝溶液, 吸入步骤(3)的 5 支注射器中;

(5) 静置观察, 直至颜色变为无色, 记录变化时间(见表 1);

(6) 5 支注射器分别吸入 10 mL 空气, 震荡 10 s;

(7) 静置观察, 直至颜色变为无色, 记录变化时间(见表 1);

(8) 分别配制 1 mol/L、0.5 mol/L、0.25 mol/L 葡萄糖溶液代替上述 1.2 mol/L 葡萄糖溶液重复实验, 观察并记录(见表 2~表 4)。

表 1 葡萄糖浓度为 1.2 mol·L⁻¹ 时指示剂显色褪色情况表

$C_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		1.2	1.0	0.5	0.25	0.1
通入空气前	初始溶液褪色时间 t_1/min	1.42	1.78	3.03	8.28	36.78
	震荡后褪色时间 t_2/min	0.95	1.75	2.2	5.73	40.77

表 2 葡萄糖浓度为 1.0 mol·L⁻¹ 时指示剂显色褪色情况表

$C_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		1.2	1.0	0.5	0.25	0.1
通入空气前	初始溶液褪色时间 t_1/min	2.38	2.0	3.78	7.08	35.95
	震荡后褪色时间 t_2/min	1.35	1.25	2.3	5.77	38

表 3 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 葡萄糖时指示剂显色褪色情况表

$C_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		1.2	1.0	0.5	0.25	0.1
通入空气前	初始溶液褪色时间 t_1/min	3.03	3.45	4.55	8.83	36.82
	震荡后褪色时间 t_2/min	2.07	2.22	3.07	5.23	35.22

表 4 葡萄糖浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时指示剂显色褪色情况表

$C_{\text{NaOH}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		1.2	1.0	0.5	0.25	0.1
通入空气前	初始溶液褪色时间	7.13	5.47	8.87	10.83	41.22
	t_1 / min					
通入空气后	震荡后褪色时间	3.35	4.05	5.03	7.8	35.67
	t_2 / min					

从表(2~4)中可以看出当 NaOH 浓度为 0.1 mol/L 时,无论葡萄糖的浓度为多少,初始溶液的褪色时间和被空气中氧气氧化的褪色时间都超过了 0.5 h ,时间过长。故 0.1 mol/L 的 NaOH 不适合本实验。与此同时,在实验过程中笔者发现当葡萄糖浓度大于或等于 1.0 mol/L 时,无色的还原态体系溶液稍显黄棕色,不够澄清透明。故 NaOH 浓度为 0.1 mol/L 或葡萄糖浓度大于或等于 1.0 mol/L 时不适合此定性实验。

如表4所示,当葡萄糖浓度为 0.25 mol/L 时相比较表(1~3),初始溶液褪色时间普遍较长。而当 NaOH 浓度为 0.5 mol/L 时,初始溶液的褪色时间大致在 $4\sim 5 \text{ min}$ 左右,而通入空气后的褪色时间大致在 3 min 左右,时间长度较为合适。

综上所述,在后续的显色实验中笔者将选用 $0.5:0.5$ 的葡萄糖与 NaOH 溶液的物质的量浓度配比,并向此配比的混合溶液中加入亚甲基蓝作为反应所需的指示剂。

4.1.2 指示剂显色实验

(1) 按照指示剂配比配制还原态亚甲基蓝溶液待用;

(2) 取一支 50 mL 玻璃注射器,去掉金属针头,在原安装金属针头处固定橡胶导管;

(3) 在注射器内放置去柄燃烧匙,切割大米粒大小的白磷,擦干表面的水,用镊子放入燃烧匙内;

(4) 安装注射器活塞,令读数停留在 40 mL 刻度处,用止水夹夹住与注射器相连处的橡胶导管,封闭反应装置;

(5) 将注射器下端放入热水(70°C 以上)中,通过水浴加热方式点燃白磷(见图2);

(6) 待白磷燃烧,从热水中取出反应装置;

(7) 白磷燃烧完毕,反应装置逐渐冷却恢复至室温,待用;

(8) 利用乳胶管将待测气体注入指示剂所在注射器内(见图3);

(9) 关闭止水夹,震荡指示剂所在注射器,观察指示剂颜色变化。

由上述实验最终发现指示剂从无色变为淡蓝色,说明反应体系中是残存有少量的氧气,故笔者将在接下来的实验中对氧气进行定量测定。

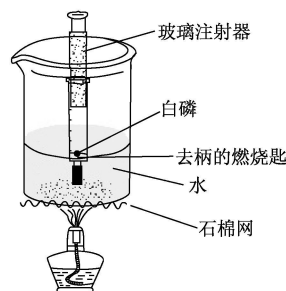


图2 白磷燃烧装置图

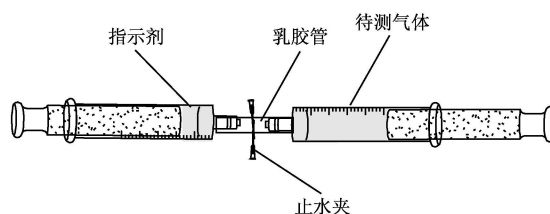


图3 指示剂显色实验装置图

4.2 定量分析

4.2.1 KY-2B型控氧仪测定剩余氧含量

(1) 按照上述4.1.2中白磷燃烧实验步骤制备待测气体;

(2) 利用 KY-2B 型控氧仪对待测气体进行测量,并记录数据(见表5)。

表5 空气中剩余氧量统计表

编号	KY-2B 型控氧仪测得 氧含量/ %	编号	KY-2B 型控氧仪测得 氧含量/ %
1	3.9	7	1.4
2	4.1	8	1.2
3	5.5	9	1.0
4	5.2	10	0.7
5	3.7	11	1.8
6	5.2	12	1.5
平均值	4.6	平均值	1.27

如表5所示,前六组实验是将注射器固定在铁架台上完成的,实验装置始终处于静置状态,最后测得残余氧含量平均为 4.6% ;后六组实验装置由实验者手持完成,实验装置始终处于震荡状态,最终测得残余氧含量平均为 1.27% 。

4.2.2 气相色谱测定剩余氧含量

为了进一步确定实验的准确性,笔者随机选取了两组样品使用气热导检测器的相色谱法对其残留的氧含量进行测定。仪器为其载气为高纯氩气;色

谱柱为 5A 分子筛; 色谱柱温度为 50 ℃; 检测室温度为 200 ℃。

首先对纯氧进行测定, 得出一组峰面积, 求平均

值。再测量待测样品的峰面积, 并求其平均值。计算待测样品峰面积和纯氧峰面积的比值即为剩余气体中的氧含量值(见表 6)。

表 6 气相色谱法测得峰面积

编号	1	2	3	平均值
纯氧峰面积	4628.43586	4627.01381	4571.95501	4609.135
5 号样品曲线面积	137.22651	161.41393	143.27096	147.3038
7 号样品曲线面积	63.66065	66.10671	71.63557	67.13431

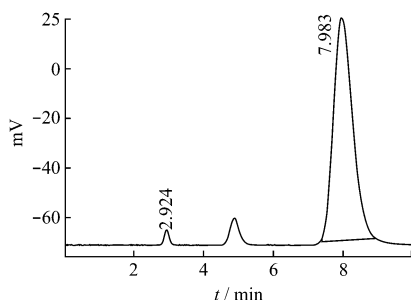


图 4 5 号样品谱图

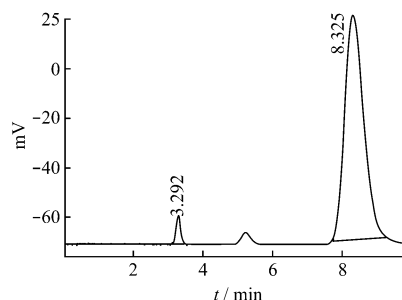


图 5 7 号样品谱图

我们将同一样品在 KY-2B 型控氧仪测得的氧

含量和气相色谱测得的氧含量数据进行比较(见表 7)。

表 7 两种仪器测得氧含量数值比较

编号	纯氧峰面积	样品峰面积	气相色谱测得 氧含量/ %	KY-2B 型控氧仪 测得氧含量/ %	含量差值/ %
5	4609.135	147.3038	3.2	3.7	0.5
7		67.13431	1.5	1.4	0.1

由表 7 可知气相色谱与 KY-2B 型控氧仪对于同一样品得出的结果基本一致。

5 结论

燃磷法残余气体可以使指示剂显色, 故可推断残余气体中仍然含有少量的氧气。

根据后续 12 组实验数据统计分析可知, 残留氧量的大小与反应过程中实验装置的震荡程度有直接关系。如果从反应开始直到反应结束, 容器冷却, 注射器始终处于静置的状态, 最终氧气的剩余量平均可达 4.6% (如样品 1~ 6); 而若实验时不停震荡注射器则氧含量可降低至 1.27% (如样品 7~ 12)。其原因在于反应进行时, 磷是否能与氧气充分接触。

当反应处于静置状态时, 剧烈的燃烧会由于离反应物较远的氧气来不及补给而缺氧停止。根据实验可知, 反应过程中震荡注射器便可部分解决这一问题, 降低残余氧含量。

为了尽量使密闭容器中的氧气消耗干净, 应在

实验过程中适当的晃动装置, 使得氧气能充分反应, 从而提高反应测量的准确度。

用燃磷法测定密闭空气中氧气的体积分数, 不可能耗尽其中的氧气, 因而要精确定量测定, 达到体积分数为 21% 几乎是不可能的。

致谢: 在用气相色谱仪测定残存氧量实验中得到史爱武的帮助, 特此致谢。

参考文献:

- [1] 杨帆, 杨承印, 计迎春. 教学仪器与实验[J], 2005, 21(7): 22-23.
- [2] 朱华英, 刘怀乐. 教学仪器与实验[J], 2005, 21(7): 25-26.
- [3] Sumitani M, Takagi S, Tanamura Y, *et al.* Anal Sci [J], 2004, 20: 1153-1157.
- [4] <http://www.testmart.cn/ProductFile/html/cn/2008/8/8/d269b3f4833c469b9afc5cd0ee522a08.html> [O/L]