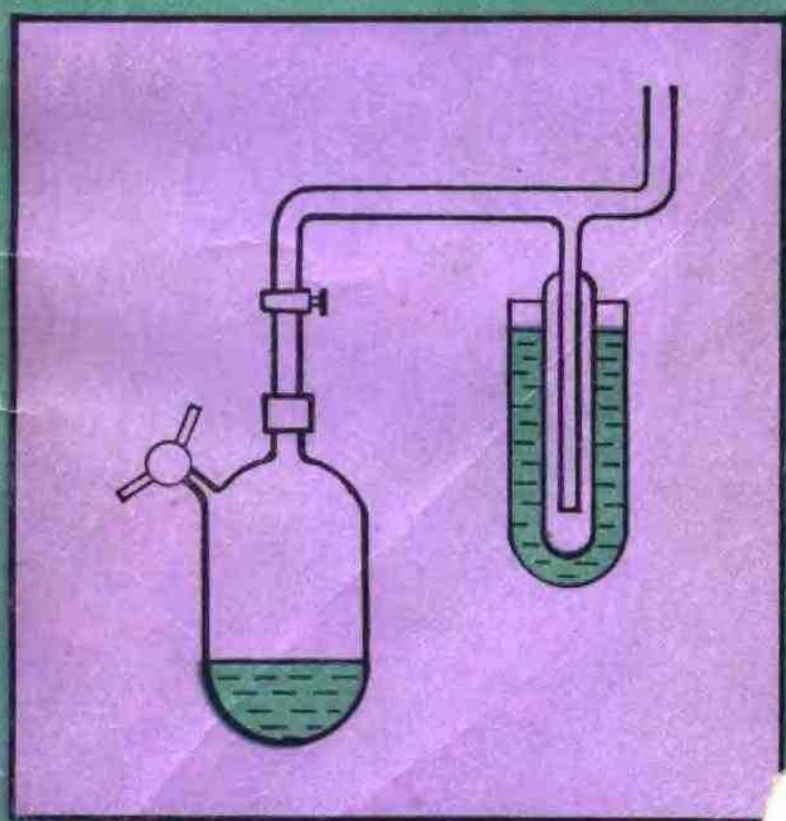


有机化学实验技术

周科衍 主编

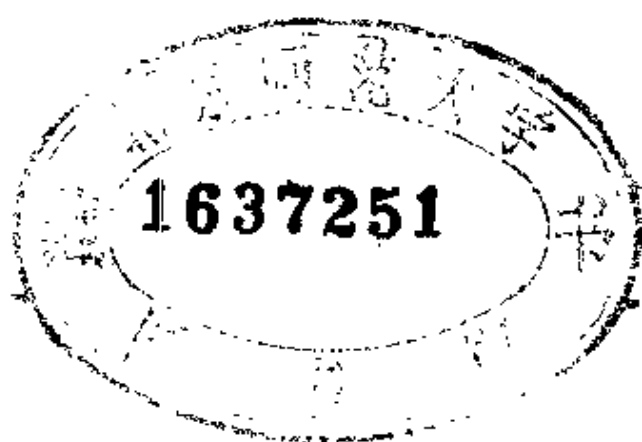


高等教育出版社

有机化学实验技术

周科衍 主编

801120/07



高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书主要介绍了有机合成的一些特殊技术,实验方法简便可靠,所用的一些仪器和实验装置可以自行设计、制造,具有较强的实用性。

全书共分四章。内容包括:对空气敏感化合物处理的操作技术,高真空技术,高压技术,微量氧和微量水的测定。对关键性内容,列出参考文献,以便读者查阅。

本书可供高等学校化学、化工系高年级学生及研究生参考,也可作为有关科研工作者的入门向导。

有机化学实验技术

周科衍 主编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省衡水市印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 157 000

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—2 690

ISBN 7-04-003897-8/O·1138

定价 2.90 元

前 言

在现代有机化学,尤其在有机化工生产中,大部分反应属于催化反应。部分催化剂如某些金属有机化合物及过渡金属配合物对氧和水敏感;某些反应需在加压下进行;某些化合物又需在高真空下进行处理。而这些实验技术在我国目前大学有机化学实验教材中一般是不涉及的。

近10年来,大连理工大学有机化学教研室及高分子材料教研室的部分同志在均相配位催化和阴离子聚合方面进行了一些科研工作。我们通过科研实践,积累了一些经验,整理出一套较合适的特殊的有机合成技术。如对空气和水敏感化合物的处理,大部分可以不在惰性气体操作箱中进行,而是可在大气中灵活地交错运用Schlenk、注射器和双针头管等技术。用75 mL和200 mL不锈钢高压釜在8 MPa和80°C条件下进行化学反应,可以不必在专门的高压实验室里操作,只要把高压釜放在厚实的铁皮箱里,在良好的通风柜里就可进行。市售测定微量氧和水的仪器,价格昂贵。我们根据测定微量氧和水的原理,对装置进行合理简化,利用实验室原有的零配件和仪表,组装成一台实用的分析装置。

本书是根据有关资料并结合科研实践中积累的经验编写而成的。全书分为四章。第一章为“对空气敏感化合物处理的操作技术”,由高占先编写;第二章为“高真空技术”,由李晶洁编写;第三章为“高压技术”,由何仁编写,其中压力下反应举例一节中,均相配合催化丙烯齐聚资料由蒋景阳、高占先及周科衍提供,由周科衍执笔;苯乙烯氢酯化反应资料由夏志高提供;第四章为“微量氧和

微量水的测定”，由吕俊民编写。全书由周科衍修改定稿。

本书的内容虽然也涉及到一些基本原理，但主要侧重于介绍实验技术。本书可供高等学校化学、化工系高年级学生及研究生参考，也可作为有关科研工作者的入门向导。

本书承辽宁师范大学黎明教授和刘文藻副教授审阅，提出了宝贵的意见，在此谨致谢意。

限于编者的水平，书中定有错误和不妥之处，恳切希望读者批评指正。

编者

1991年5月

目 录

第一章 对空气敏感化合物处理的操作技术

引言	1
1.1 惰性气体和惰性气体的净化	2
1.1.1 惰性气体	2
1.1.2 空间速度	3
1.1.3 惰性气体中水的除去	4
1.1.4 惰性气体中氧的除去	12
1.1.5 惰性气体中氮的除去	17
1.1.6 惰性气体净化系统的典型流程	19
1.2 惰性气体操作箱及操作袋	21
1.2.1 惰性气体操作箱	21
1.2.2 惰性气体操作箱的操作	23
1.2.3 惰性气体操作袋	26
1.2.4 惰性气体手套	27
1.3 注射器针管技术	28
1.3.1 带橡皮隔膜塞密封的玻璃仪器	29
1.3.2 双针头管	30
1.3.3 注射器及其使用	30
1.3.4 液体试剂的计量与转移	32
1.4 Schlenk 技术	39
1.4.1 Schlenk 玻璃仪器举例	39
1.4.2 Schlenk 玻璃仪器的操作	41
1.4.3 简化的 Schlenk 瓶及其操作	45
1.4.4 玻璃仪器的熔封	48
1.4.5 固体物料的转移	49

1.5 玻璃仪器的洗涤干燥及橡皮材质的处理	51
1.5.1 玻璃仪器的洗涤干燥	51
1.5.2 橡皮材质的处理	52
1.6 高纯度试剂的制备与保存	53
1.6.1 液体试剂的处理及保存	53
1.6.2 固体试剂的处理及保存	58
1.6.3 气体试剂的处理及保存	59
1.7 空气敏感化合物的合成与分离操作举例	60
1.7.1 一般原理	60
1.7.2 乙基氯化铝的合成	71
1.7.3 正丁基锂的合成	74
1.7.4 双-[1,5-环辛二烯]合镍的合成	75
1.8 空气敏感化合物分析试样的制备	76
1.8.1 测定熔点试样的制备	77
1.8.2 红外光谱试样的制备	78
1.8.3 核磁共振谱试样的制备	81
1.8.4 顺磁共振谱试样的制备	82
1.8.5 X-射线谱试样的制备	83
1.8.6 紫外光谱试样的制备	84
1.8.7 元素分析试样的制备	85
1.8.8 空气敏感化合物的滴定分析操作	85
参考文献	86

第二章 高真空技术

一、高真空器件	87
1.1 高真空活塞	87
1.1.1 高真空活塞的选择	87
1.1.2 高真空活塞的清洗、干燥	87
1.1.3 高真空活塞的分类及用途	89
1.1.4 高真空活塞封脂及使用	91
1.2 冷阱	92

1.2.1 冷阱的作用	92
1.2.2 冷阱的形式及效果	92
1.3 高真空系统用材料	93
1.3.1 结构材料	93
1.3.2 真空密封物质	94
1.4 真空泵	95
1.4.1 国产机械泵的分类及基本原理	95
1.4.2 高真空系统中机械泵的作用及对它的要求	102
1.4.3 机械泵的维护	103
1.4.4 高真空泵的分类及适用范围	103
1.4.5 扩散泵的清净和干燥	104
1.4.6 扩散泵的工作原理	105
二、真空测量	106
2.1 低真空部分的测量	106
2.2 麦氏真空计	106
2.2.1 高真空麦氏真空计的使用	107
2.2.2 旋转式麦氏真空计	108
2.3 电测量真空计	109
2.3.1 电阻真空计	109
2.3.2 热偶真空计	110
2.3.3 电离真空计	111
2.3.4 超高真空计	111
2.3.5 复合真空计	112
三、高真空系统的设计及安装	113
3.1 高真空系统设计的基本原则	113
3.1.1 真空系统应当满足的基本要求	113
3.1.2 高真空系统设计的基本原则	114
3.2 简单实用的高真空系统举例	118
3.3 高真空系统的安装	120
3.3.1 不可拆连接	120
3.3.2 可拆卸连接	121

3.3.3 可动连接	123
3.4 真空检漏	124
3.4.1 真空检漏的重要性	124
3.4.2 漏孔的形成	125
3.4.3 真空系统漏气的判断	125
3.4.4 真空检漏法	126
四、高真空系统的操作	129
4.1 扩散泵抽气系统	129
4.1.1 系统的操作	129
4.1.2 停机	130
4.1.3 操作注意事项	131
五、高真空技术在有机化学中的应用举例	131
5.1 液体转移	131
5.2 干燥	133
5.3 升华	136
5.4 分子蒸馏	137

第三章 高压技术

引言	139
3.1 高压釜的分类及适用范围	140
3.1.1 按压力分类	140
3.1.2 按材质分类	140
3.1.3 不锈钢高压釜的基本类型和结构	141
3.1.4 玻璃高压釜的基本类型和结构	147
3.2 高压密封	150
3.2.1 高压釜主法兰的密封	150
3.2.2 自紧式密封	154
3.2.3 高压釜搅拌轴的动密封	155
3.3 高压釜上的安全泄压装置	156
3.3.1 阀型泄压安全装置	156

3.3.2 爆破片.....	157
3.4 压力下反应举例.....	158
3.4.1 均相配位催化丙烯齐聚.....	158
3.4.2 苯乙烯氢酯化反应.....	163

第四章 微量氧和微量水的测定

4.1 气体中微量氧的测定.....	166
4.1.1 气体中微量氧测定方法概述.....	166
4.1.2 微量氧的原电池分析法的基本原理.....	168
4.1.3 自制简易原电池法微量氧分析装置.....	173
4.2 有机液体中微量水的测定.....	181
4.2.1 Karl-Fischer 法测定水.....	181
4.2.2 自制简易库仑滴定法微量水分析装置.....	184
4.3 气体中微量水的测定.....	190
4.3.1 气体中微量水测定方法概述.....	190
4.3.2 电解法微量水分析装置.....	192
参考文献.....	195

第一章 对空气敏感化合物处理的操作技术

引言

有许多化合物，例如部分金属有机化合物、有机硼化合物、有机磷化合物以及碱金属等，对氧气和水是敏感的（俗称怕氧怕水），称为对空气敏感化合物。它们在空气中的稳定性往往是以秒或分钟来计算的。有的化合物甚至在极微量氧和水蒸气存在下也会慢慢地变质。因此，在合成、分离、纯化、鉴定、保存和使用这类对空气和水敏感化合物时，必须使用特殊的仪器和专门的操作技术。否则，一是得不到预期的实验结果，二是还可能会引起燃烧和爆炸等事故。

在实验室中，安全正确地处理空气敏感化合物，大体上有两种操作方式，一是在惰性气体保护下操作；一是在高真空条件下操作。在惰性气体保护下操作比较简便，尤其是处理易挥发的液体或量大的物质更为方便。而在真空条件下操作比较麻烦，只宜处理少量的物质。但在真空条件下操作比较严格，实验结果比较准确，在特殊要求的场合下，必须使用真空操作，这是在惰性气体下操作所不能代替的方法。由于每种化合物对空气敏感程度不一样，因此，对惰性气体的纯度和真空度的要求相差很大。

许多空气敏感化合物遇空气会引起燃烧、爆炸，在其处理上较麻烦，且实验技术要求较高，但只要认真细致、一丝不苟、严格地执行操作规程，是能够得到准确的实验结果的。

1.1 惰性气体和惰性气体的净化

1.1.1 惰性气体

实验室中常用的惰性气体是氮、氩和氦。其中氮最易得到,且价格便宜,因而使用得最为普遍。以氮为保护气体的另一个优点是它的相对密度与空气很接近,在氮保护下称量物质的质量不需要加以校正。但是,由于氮分子在室温下与锂反应,在较高温度下和别的物质(如金属镁)也能发生反应,氮还能与某些过渡金属形成配合物,从而限制了它的应用。因此,在这种情况下必须用氩作保护气体。氩较氮难得,价格昂贵,只有在特殊条件下才使用。

氮、氩、氦的净化方法基本相同。以氮为例说明惰性气体的净化方法和过程是有普遍意义的。所谓惰性气体净化,主要是指将惰性气体中所含的氧和水的量降到要求值以下。

对惰性气体的纯度等级的划分标准是不一样的。Matheson 公司把氮纯度分为三个等级:干燥级(extra)氮,含氧 0.1%(1000 ppm, 体积),含水 0.001%;高纯氮,含氧 0.02%,含水 0.0001%;精氮(纯化过的),含氧 0.002%,含水 0.0001%。大连光明化工研究所将氮纯度分为两个级别:粗氮和精氮。粗氮,纯度为 99%,含氧 < 100 ppm,含水 < 50 ppm;精氮,纯度为 99.99%,含氧 < 1 ppm,含水 < 3 ppm。

由空气分离装置得到的惰性气体是否需要净化,以及净化到什么程度,要根据所处理化合物对空气敏感程度、所处理化合物量的多少以及保护方式而定。处理对空气不十分敏感的化合物时,钢瓶装的来自空分装置的粗氮气经过减压就可以直接使用。用金属钠片回流纯化试剂时,切割金属钠可以在粗氮保护下进行,甚至可在惰性溶剂里切割。而用金属钠为催化剂或处理某些稀土金属

配合物、烷基铝等对空气十分敏感的化合物时,则要求惰性气体中有害杂质低于 10 ppm。在 500 mL 的 Schlenk 瓶中进行化学反应,如果使用的保护气体含 50 ppm 的氧和水,那末瓶中惰性气体中含有害杂质约为 0.01 mmol,若所处理的空气敏感化合物的量大于 1 mmol,则这种惰性气体可以直接使用。如果在连续通入流动惰性气体下操作,上述气体的纯度就显得低了,因为连续通入惰性气体时,惰性气体的体积就远远大于 500 mL,惰性气体流中杂质的分压比空气敏感化合物周围介质中杂质的分压高得多,惰性气体流中的杂质会很快向空气敏感化合物扩散,造成的“累积”杂质量远远大于 0.01 mmol。累积杂质的量还与惰性气体的流速、使用时间等因素有关。在估计需要使用的惰性气体纯度时,还有一个影响因素应该予以考虑,就是惰性气体由气源到使用处的输送过程中惰性气体的污染问题。这种污染来自管路本身吸附的杂质的放出、管路连结处的泄漏和外界空气通过薄壁橡皮管向惰性气体的扩散作用。举一个例子就可以看到这种扩散作用的严重性,取一个处理得洁净的球胆,充满含有杂质 10 ppm 以下的氮气,扎紧后放置一夜,球胆中的氮杂质含量上升到上百个 ppm。因此,不使用惰性气体时,输送管路也要保持干燥,并使管路内惰性气体保持正压,使用前管路还需要经过长时间冲洗。使用金属管输送惰性气体能避免空气通过管壁向惰性气体的扩散。

1.1.2 空间速度

在本节叙述的气体净化流程中的净化器,最实用的是装有反应介质或吸附介质的固定床式净化器。一般说来,反应介质或吸附介质的颗粒越小,净化速度越快;净化床层直径越小、床层越高,得到的净化气体纯度越高。但是床层的高度与直径的比太大,介质粒度太小会引起床层产生很大的压力降。不同结构净化器处理惰性气体的能力和效率,常用空间速度(简称空速)来表示:

$$\text{空速} = \frac{\text{标准状态下气体的体积流速}}{\text{床层填料的体积}}$$

实际上，空速的大小反映了被处理的气体与反应介质或吸附介质接触时间的长短。

用固定床装置吸附惰性气体中某种成分，起初在相当长时间内流出气体中被吸附组分的浓度很小，然后逐渐增大，继而迅速回升到进料时的浓度，这种现象称为转效现象。转效现象反映了吸附剂已达到饱和，不能再吸附了，需要更换或再生吸附剂。

1.1.3 惰性气体中水的除去

除去惰性气体中的水又称为惰性气体的干燥。实验室中除去惰性气体中水的方法通常有两种：一种是降低温度以使水气冷凝、结冰，从而使惰性气体中的水含量降低；一种是用干燥剂干燥，使惰性气体中的水含量降低。有时这两种方法联合使用，效果更好。

降低温度，水蒸气要冷凝结冰。在不同温度下，冰的蒸气压是不同的，温度越低，冰的蒸气压越低（见表 1-1）。降低温度能使惰性气体中的水含量大幅度地降低。常用的冷冻剂可以是液态氮、液态空气、干冰-丙酮混合物、干冰等，它们能达到的最低温度相差很大。对气体中含水量要求不同，可以选择不同的冷冻剂。显然，在足够低的温度时，惰性气体中的水会很少。此法的缺点是冷冻剂价格比较贵，保冷操作较麻烦，而且有液氮和干冰的地区也不普遍。

表 1-1 温度与冰的蒸气压

温度/°C	-90	-80	-70	-60	-50
蒸气压 Pa	0.0093	0.0533	0.2586	1.0772	3.9397
温度/°C	-40	-30	-20	-10	0
蒸气压/Pa	12.8789	38.1168	103.4579	259.9779	610.4814

使用干燥剂干燥惰性气体是广泛采用的方法。表 1-2 给出了常用的干燥剂及其特点。钾-钠合金也是惰性气体的有效干燥剂。干燥剂干燥惰性气体的原理有两种。一种是干燥剂与水进行不可逆反应,如五氧化二磷、氢化钙和水反应分别生成磷酸和氢氧化钙与干燥剂吸收惰性气体中的水形成有确定组成的水合物,如氯化钙和硫酸钙吸收水后生成含有结晶水的化合物。另一种是靠干燥剂与水分子间的范德华力作用吸附水。前一类干燥剂称为化学干燥剂,后一类干燥剂称为物理干燥剂或吸附干燥剂。化学干燥剂的优点是平衡蒸气压小,尤其是采用能与水进行不可逆反应的干燥剂时,可以得到含水量很低的惰性气体。但是常常由于与水反应生成了新的物质,又会对惰性气体产生新的污染,甚至影响干燥效果。例如氢化钙与水反应,生成氢氧化钙的同时放出氢气,若要

表 1-2 常用的干燥剂及其特点

干燥剂	平衡蒸气压/Pa	特 点
氢化钙	<0.003	放出氢;不能再生;碱性
五氧化二磷	0.0027	干燥速度受表面形成磷酸膜限制;酸性
高氯酸镁	0.067	干燥能力大;250°C真空再生;强氧化性
氧化钡	0.093	干燥能力大;再生不困难;碱性
4A、5A分子筛	~0.13	干燥能力大;400°C再生、抽空或“干燥”的气体冲洗
细孔硅胶	~0.27	干燥能力大;300°C再生
活性氧化铝	~0.13	干燥能力大;500°C再生、抽空或“干燥”的气体冲洗
氢氧化钾	~0.27	形成溶液附在表面上,使干燥速度变小;碱性
氧化钙	0.4	干燥能力有限;受二氧化碳影响;碱性
浓硫酸	~0.4	氧化剂;酸性
正磷酸	~0.4	酸性
无水硫酸钙	0.67	250°C再生
氯化钙	26.66	干燥能力大;微酸性

处理的气体中不允许含有氢,则不能使用氢化钙为干燥剂。此外,生成的氢氧化钙附着在氢化钙的表面上,影响氢化钙继续有效地与水反应。高氯酸镁是个强氧化剂,要求惰性气体中不能有还原性物质存在。五氧化二磷与水反应生成磷酸,浆糊状的磷酸在五氧化二磷颗粒表面上形成一层很厚的膜,使五氧化二磷很难与气体直接接触,致使不能与水反应,失去干燥作用。在有条件的地方,使用空气敏感化合物本身作干燥剂可能是有效的。物理干燥剂的最大优点是干燥能力大,再生方便,如果在较低温度下使用,也可以得到较低的平衡水蒸气压。一些干燥剂吸附水后,影响干燥效果。如图 1-1 所示,随着干燥剂吸附水量的增加,相应的平衡水蒸气压也增加。

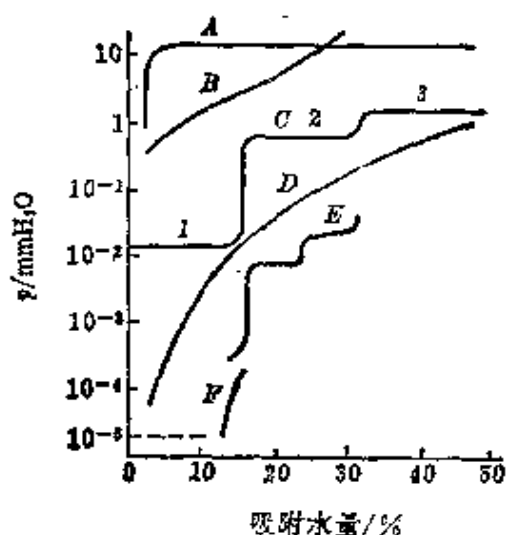


图 1-1 干燥剂的吸附水量
与平衡水蒸气压^①关系

A. 粗孔硅胶; B. 细孔硅胶;
C. 1. CaCl_2 , 2. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
和 3. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; D. H_2SO_4 ;
E. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 及其水合物;
F. P_2O_5 及 H_3PO_4

通常是将干燥剂装在干燥柱中,使惰性气体从中通过。影响干燥效果的因素有干燥剂的干燥容量、惰性气体的空速及干燥温度等。

各种温度下硅胶吸附的水量与水蒸气压的关系如图 1-2 所示。从图中可以看出,在较低吸附温度、硅胶吸附水量在 5% 以下时,平衡水蒸气压是很小的。图 1-2 所示的吸附温度,吸附水量和

^① 按 SI 单位制,蒸气压的单位为 Pa,图 1-1 中的 mmHg 及图 1-2,1-3 中的 mmHg 均应废除,这里引用原图未予改正。1 mmHg = 9.806 Pa, 1 mmHg = 133.322 Pa。

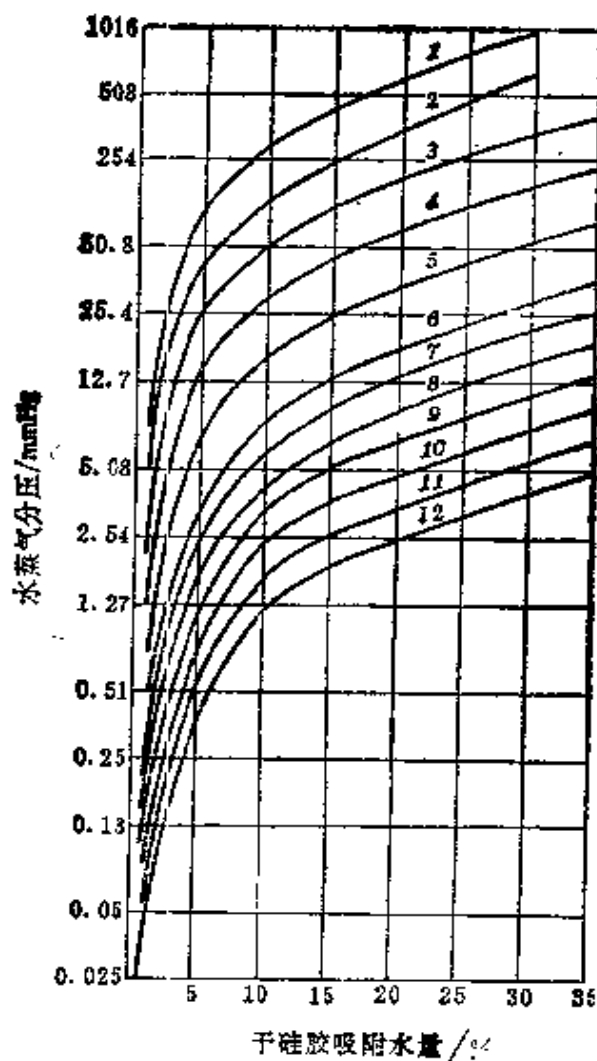


图 1-2 在不同温度下, 硅胶(正常密度 0.70~0.75) 吸附水量与水蒸气分压关系

1. 93.3°C; 2. 82.2°C; 3. 71.1°C; 4. 60.0°C; 5. 48.9°C; 6. 37.8°C;
7. 32.2°C; 8. 26.7°C; 9. 21.1°C; 10. 15.6°C; 11. 10.0°C; 12. 4.4°C

平衡蒸气压之间的变化规律的趋势适合于一般物理吸附剂的情况。

分子筛干燥剂的干燥效率值得讨论。它的特点是在十分宽的操作范围和动力学条件下, 都有很高的干燥效率, 吸附容量大, 即转效吸附能力大(如图 1-3, 它的动态吸附水量为 18% 时, 仍有很低的露点), 吸附速度快, 热稳定性好, 操作循环稳定。再生后残

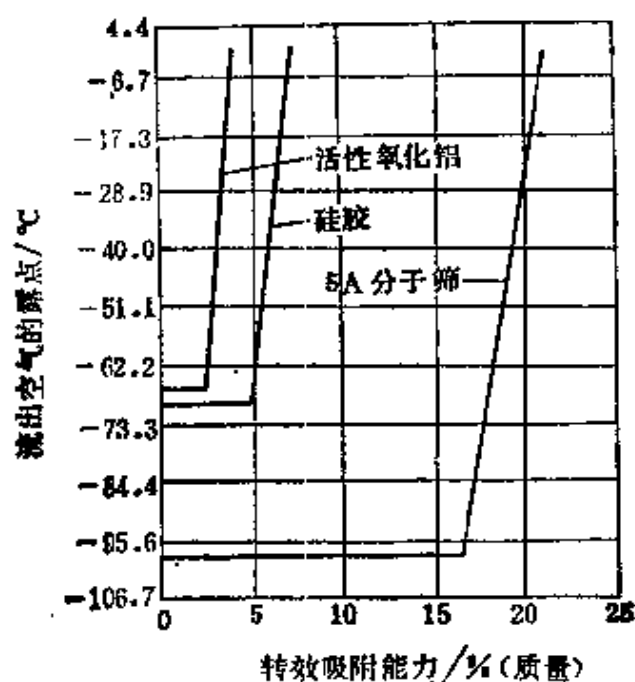


图 1-3 几种吸附剂动态干燥空气的效率
 条件：温度 25°C，常压，空气相对湿度 8~10%，
 吸附柱长 76.2 cm，表观线速度 12m/min

留 2% 水的分子筛仍保持较大的吸附能力。选择适当孔径的分子筛，可以选择性地吸附水分子，而不吸附氮、氢、氩、氦等分子。如 3 A、4 A、5 A、13 X 型分子筛对水都有很高的吸附选择性。经它们干燥过的气体含水量可达 1~10 ppm。在实验室中用分子筛干燥由电解法得到的氢气，其含水量可降到 0.05 ppm 以下。在严格的再生条件下，经 2000 次循环再生之后，吸附容量仅下降 30% 左右。用不同金属离子交换分子筛中的部分阳离子，在脱水的同时还可以指示被脱水的气体中水含量和分子筛吸附水的程度。当气体中含水量超过 100 ppm 时，AgCaA 分子筛由橙色变成为灰白色，脱水再生后又转变为橙色。F-10 分子筛可以代替变色硅胶指示出系统的干燥情况和干燥剂是否失效。由 Mn 离子交换制备的变色分子筛对水的灵敏度比 F-10 分子筛高得多，特别适用于指示含水量极低的系统。

下面举例说明实验室中采用分子筛干燥的情况。在实验室中,要求在 25°C 、 0.1 MPa 压力下,每分钟处理含水量为 1000 ppm 的氢气 15 L ;使用内径为 5.1 cm ,高度为 61 cm 的干燥柱,内装 910 g 直径为 1.6 mm 的条状 5 A 分子筛进行干燥;在 288°C 用含水 1000 ppm 的“干燥”氮气流通过分子筛柱进行再生。

1. 分子筛吸附水蒸气的量

气体在 101325 Pa 下干燥,水蒸气的体积分数为 1000 ppm ,相当于 0.001 ,故水蒸气的分压为 $101325\text{ Pa} \times 0.001 = 101.3\text{ Pa}$ 。利用 5 A 分子筛水蒸气吸附等温线图(图 1-4),求得在 25°C 和 101.3 Pa 下吸附水约为 18% (转效吸水量)。这是完全再生或新分子筛的情况。实际上随着再生次数增加,吸附容量逐渐降低,在 500 次再生循环后下降为起始数值的 65% ,故取分子筛的操作吸水量为 $18\% \times 0.65 = 11.7\%$ 。为了保证处理后的气体获得尽可能低的露点,取 75% 的安全系数,故所选分子筛的吸水量为 $11.7\% \times 0.75 = 8.8\%$ 。吸附柱内装有 910 g 5 A 分子筛,吸附水量约为: $910\text{ g} \times 8.8\% = 80\text{ g}$ 。

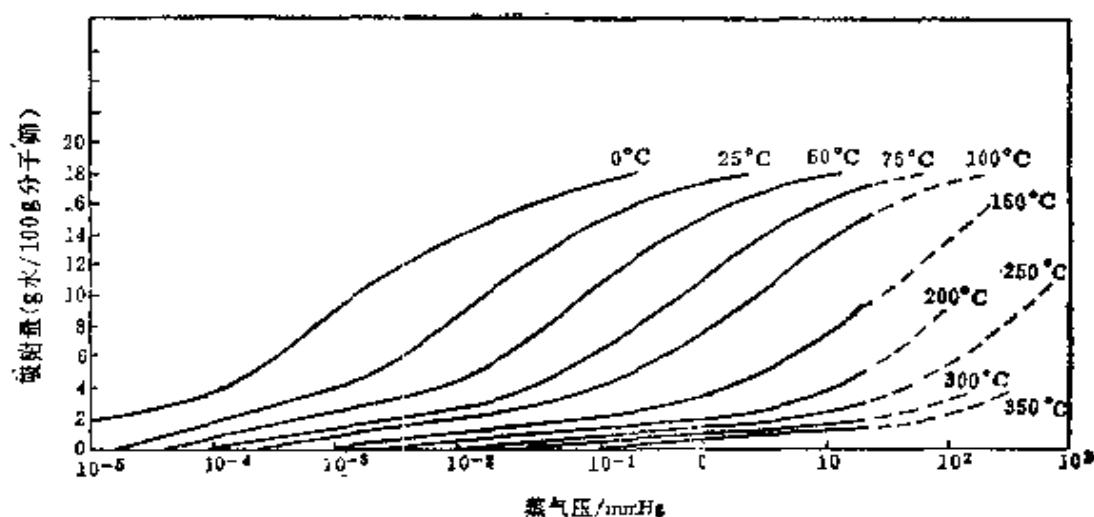


图 1-4 5 A 分子筛水蒸气吸附等温线

2. 水蒸气的流速

已知处理的气体流速为 15 L/min, 相当于空速为

$$\frac{15}{\left(\frac{0.51}{2}\right)^2 \times 3.14 \times 6.1} = 12(\text{min}^{-1})$$

水蒸气的流速是 $15 \times 0.001 = 0.015(\text{L/min})$

水蒸气的重量流速是 $18/22.4 \times 0.015 \approx 0.012(\text{g/min})$

3. 再生前的循环时间

水蒸气的流速为 0.012 g/min, 分子筛的吸附容量为 80 g 水

再生循环时间为 $\frac{80}{0.012 \times 60} = 111(\text{h})$ 。

4. 再生

在高水蒸气含量下长时间地加热分子筛会破坏分子筛的强度。因此, 在抽真空或用于干燥气体流吹扫湿汽的条件下加热进行再生操作是合理的。若采用含 1000 ppm 水的“干燥”氮气吹扫, 由图 1-5 查得其露点为 -20°C 。再生温度 288°C , 由图 1-6 可知, 吸附床的残余含水量约为 1%, 假定实际操作误差是 1%, 故取再生后的残余含水量为 2%。

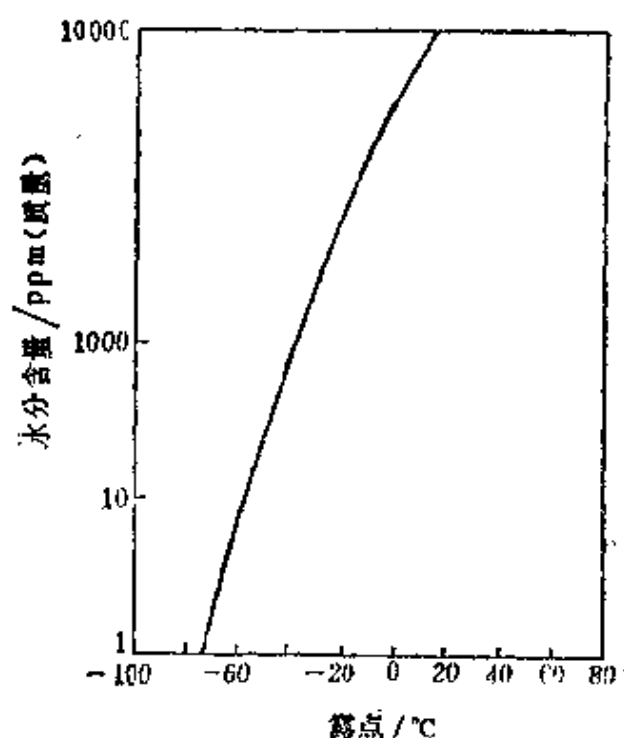


图 1-5 露点与水含量的关系

水含量取 21.1°C , 0.1MPa 下的干燥空气质量比 ppm, 若用体积比 ppm 表示水含量时, 需将图中质量 ppm 乘以 $29/18 = 1.611$

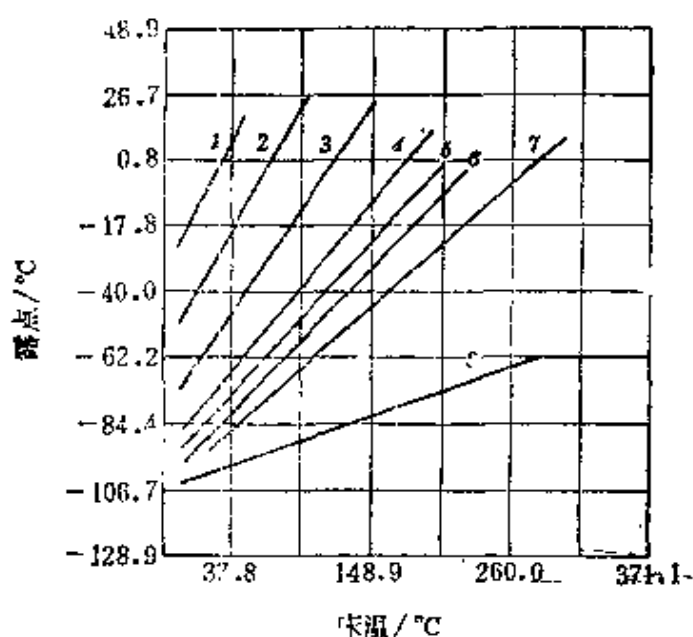


图 1-6 5A 分子筛最低露点和残余含水量及床温的关系

1. 18.0%; 2. 15.6%; 3. 9.5%; 4. 4.0%;
5. 3.2%; 6. 2.3%; 7. 1.7%; 8. 0%

5. 干燥后氢气的露点

由于氢气的流速很小,可以忽略吸附热引起的温度升高,即在吸附过程中床温保持在室温 25°C 。从图 1-6 上,在 2.3% 与 1.7% 线之间划 2% 线,并用内推法求出气体通过床温为 25°C 的床层后达到的露点,求得露点为 -90°C 。处理后实际露点在 -79°C 和 -84°C 之间。

6. 干燥后氢气中水含量

实际处理后露点在 -79°C 和 -84°C 之间,取露点为 -80°C ,查水的饱和蒸气压表,得到在 -80°C 时水的饱和蒸气压为 5.1×10^{-7} 标准大气压^①。所以实际处理后的氢气中水含量为

$$\frac{5.1 \times 10^{-7} \times 760}{760} \approx 0.5 \text{ ppm (体积)}$$

① 按法定计量单位,“大气压”属废除的单位,此处沿用表中数据,未做改正。

7. 分子筛干燥柱的结构

图 1-7 是分子筛干燥柱的结构示意图。除了干燥内管外，其它部分都是为分子筛再生用的。如果实验室中有方便的高温氮气来源，保证再生时的温度控制，分子筛干燥柱的结构可以大大简化，只要内柱就够了。我们用市售的电热带直接绕在内柱的外壁上，用变压器控制加热内柱的温度也获得很好的效果，简化了分子筛干燥柱的结构。采用抽真空方法进行 5 A 分子筛干燥柱的再生操作，干燥柱的温度一般保持在 350°C 。

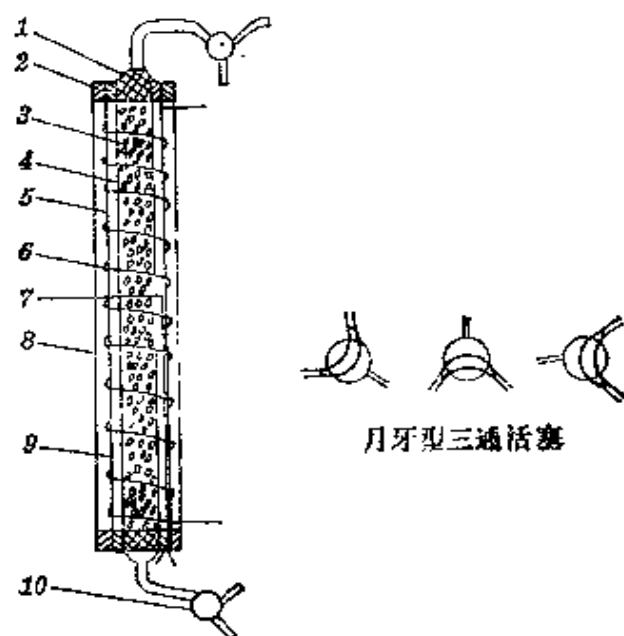


图 1-7 分子筛干燥柱结构示意图

1. 玻璃丝填料；2. 石棉布填料；3. 分子筛；4. 干燥柱内管；5. 加热套管；
6. 电阻丝；7. 热电偶；8. 外套管；9. 石棉绳；10. 月牙型三通活塞

上面讨论的氢气干燥柱的设计，完全可以套用到其它惰性气体干燥柱的设计。

1.1.4 惰性气体中氧的除去

惰性气体脱氧，除在少数情况下利用吸附剂吸附氧外，绝大多数情况是利用强还原剂与氧反应生成氧化物来除去惰性气体中的微量氧。使用还原剂脱氧有两种方法——湿法和干法。

湿法是把还原剂溶解到溶剂中,惰性气体鼓泡通过。湿法常用的还原剂列入表 1-3 中。湿法的优点是能够充分利用所使用的还原剂,除氧速度比较快。它的缺点是会引起所处理的惰性气体的二次污染,例如惰性气体中增加了像水和有机物质的蒸气等杂质。

表 1-3 惰性气体脱氧用的溶液

溶 液	制 备 方 法
硫酸亚铬溶液	新制备的0.4mol/L铬矾和0.5mol/L硫酸的溶液,加入少许锌汞齐
碱性焦砷酸溶液	15g没食子酸加到100mL50%的KOH溶液中
硫代硫酸钠溶液	48g硫代硫酸钠、40gNaOH和12g萘醌 β -磺酸钠溶于300mL水中
萘醌 β -磺酸钠溶液	含2%萘醌 β -磺酸钠的1.5mol/L NaOH溶液同金属锌作用
LiAlH ₄ /三苯甲基苯甲酮溶液	0.5gLiAlH ₄ 、10g三苯甲基苯甲酮、50mL吡啶。既可除氧又可除水

干法除氧是将惰性气体通过活泼的金属或金属低价氧化物。为了有一个合理的脱氧速度,常常把金属或金属氧化物加热到一定温度。干法的优点是避开二次污染和使再生容易。有多种能够除去惰性气体中氧的金属和金属的低价氧化物,现分别介绍如下:

(1) 钠-钾合金: 含钾 67~81%的钠-钾合金,在室温下能够除去惰性气体中的微量氧、水、汞等杂质。据报道,惰性气体通过装有钾-钠合金的 U 形管,可使其氧、水的含量降到 1 ppm 以下。

(2) 一氧化锰: 一氧化锰是一个有效的除氧剂,它与氧反应主要生成四氧化三锰。在 150°C下,以 2000 h⁻¹ 的空速将惰性气体通过装有颗粒状一氧化锰的直径为 0.635 cm的脱氧柱,出来气体中含氧量可降到 2 ppm。

(3) 负载到硅胶上的 Cr²⁺: 将 Cr³⁺ 溶液浸渍到硅胶上,然后在 500°C 下用氢还原成 Cr²⁺,可以在室温下吸收氧。

提高到 98.2%，其中氧含量降为 0.02%。

(7) AgX 型分子筛：分子筛的孔径不同，能吸附不同大小的分子；分子筛上电荷分布不同，也可以吸附不同极性的分子。这是利用分子筛分离物质、催化化学反应的基础。前面讨论了利用 3 A、4 A、5 A 分子筛除去惰性气体中的湿气，就是利用分子筛的孔径作用。变价金属有除去惰性气体中微量氧的功能。如果将变价金属如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 等与分子筛中金属如 Na^{+} 交换，在分子筛的特殊环境中能增加这些金属的脱氧速度和脱氧容量。这里介绍 AgX 型分子筛的制备和脱氧情况。

AgX 型分子筛是将 NaX 型分子筛原粉或成型后分子筛浸在 AgNO_3 溶液中，使 Ag^{+} 与 Na^{+} 交换反应而得到的。它能在 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下将进料气体中 7 ppm~9% 的氧脱至 1 ppm 以下。脱氧容量受 Na^{+} 的交换度影响，一般市售的 AgX 型分子筛 Na^{+} 的交换度为 80% 左右。制得的 AgX 型分子筛经加热活化、氢化还原后，零价银以极高的分散度分散在分子筛的表面上，再加上分子筛空腔内的超孔效应及骨架电荷强大的静电力作用，使它在一般温度下就能除去惰性气体中的多种杂质，氧化态的银可以脱氢，还原态的银可以脱氧，分子筛本身又可以除水。AgX 型分子筛脱氢、脱氧是化学吸收过程，但它又保持着物理吸附能力，它除吸附水外，还能吸附二氧化碳、二氧化硫、硫、硫化氢、烯烃、醇、硫醇、二硫化物、硫化物、噻吩等。因此，使用一定时间后要进行活化，否则会影响脱氧效果。X 型分子筛不宜长时间受高温水蒸气作用，AgX 型分子筛的热稳定性又比 NaX 型分子筛低。因此活化时的最高温度不得超过 550°C ，同时分子筛柱的轴向温差和径向温差最好不超过 20°C ，以防止低温部分分子筛变成高温部分分子筛的湿气来源。为了尽快除去活化时解析出来的水，常采用抽空活化或通入“干燥”惰性气体流吹扫的活化方式。活化后的分子筛是氧化型的，

紧密而均匀堆积,这样可防止气体通过时走短路,即使各段的压力降相等。在套管上绕电阻丝,为使电阻丝在加热时不松动,最好沿壁放二到三条石棉绳,再用劲把电阻丝绕紧。使用扁平的电阻丝则更好。慢慢加热氧化铜柱至 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$, 通入氢气或氢与惰性气体的混合气,其速度控制在每小时还原 $40\sim 50\text{ mm}$ 长一段铜柱为宜。在氢气进入氧化铜柱前,宜先通过一个鼓泡器,观察和调节鼓泡速度。还原反应是强放热反应,还原温度不能太高,还原速度也不能太快,以防止活性铜表面上的微孔烧结。全柱还原后,继续通入氢气或惰性气体,使生成的水气全部吹扫出去,并在继续吹扫下使活性铜柱冷至室温,关闭两端的活塞。新还原出来的铜柱晶莹发亮,具有金属光泽。此活性铜柱在 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下能除去惰性气体中的微量氧。只要铜的表面还发亮,在 $50\sim 100\text{ h}^{-1}$ 速度下处理钢瓶装氮(氮源为空分氮),使氮中含氧量降至 20 ppm 以下是容易的。当活性铜的颜色变成暗红色失去金属光泽时,表明它已失去活性,即无吸收氧的能力,需要再生。再生的方法要求严格按照着由氧化铜还原成活性铜的操作方法,以确保活性铜不被烧结,并有较大的比表面积和高的脱氧容量。图 1-8 所示的活性铜柱的设计可以参考图 1-7 的分子筛干燥柱的设计。

颗粒状活性铜多数是将铜负载到惰性担体上。典型的制造方法是:将 250 g 氯化铜溶解在 2 L 蒸馏水中,添加 250 g 硅藻土,在 60°C 加入放有 200 g 氢氧化钠和 500 mL 水的溶液中,激烈搅拌后,静置,待碱式碳酸铜-硅藻土下沉后,倾出上层溶液,用 10 L 蒸馏水反复洗 $5\sim 6$ 次(至 $\text{pH}=9$ 为止)。沉淀由暗红色变成蓝色。抽滤、压平,用小刀划成 $2\times 2\times 5\text{ cm}^3$ 的小方体,于 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下干燥,得到深褐色块状物。装入图 1-8 所示的内柱中,通入氢气还原,在 500°C 恒定 2 小时,即得活性铜。脱氧温度为 300°C 左右,它可以使激光器中主要工作介质一氧化碳的纯度由原来的 95%

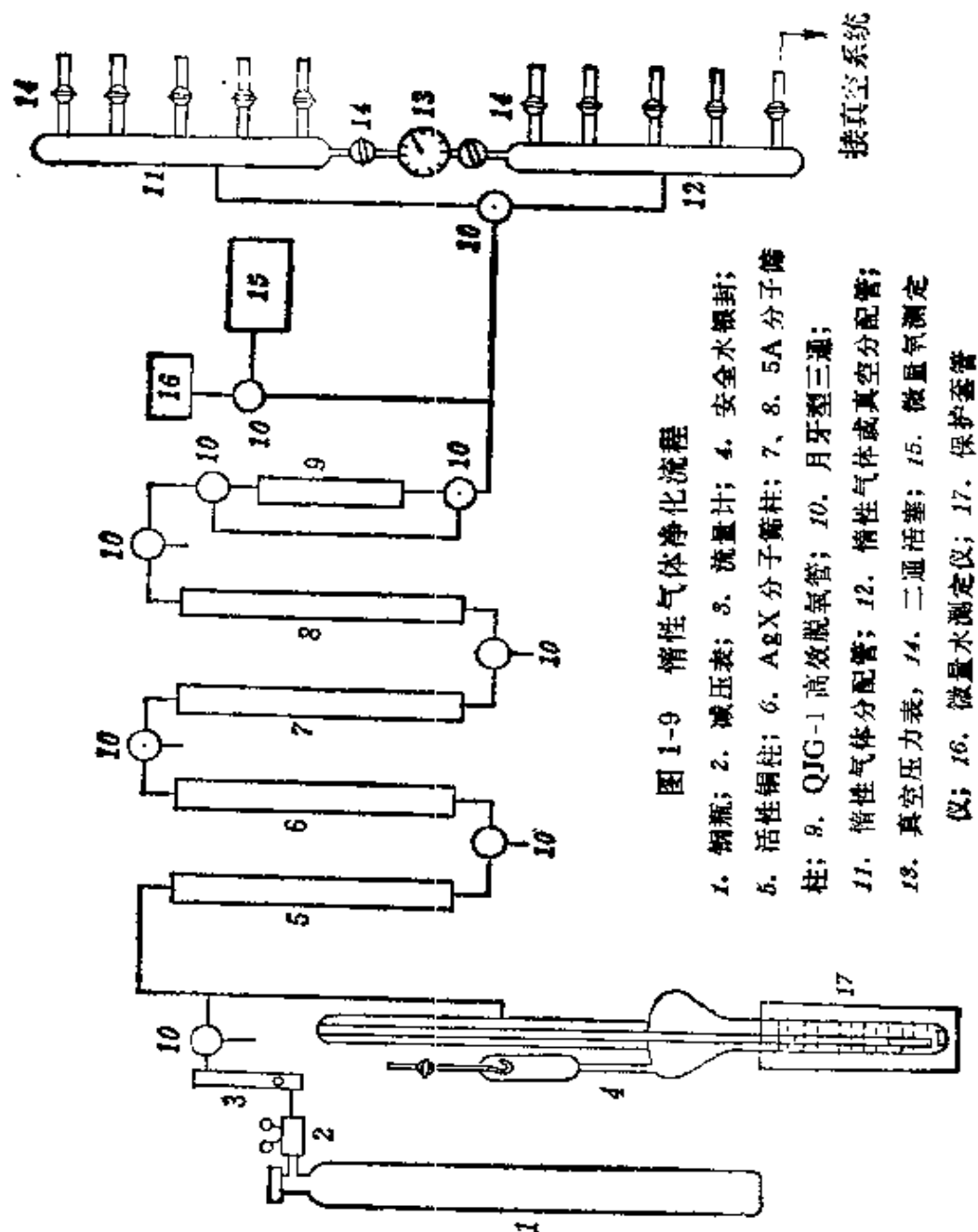


图 1-9 惰性气体净化流程

需要用氢还原。还原温度对周期脱氧量有影响,还原温度为 110°C 比较合适。增高还原温度,虽然可以增加周期脱氧量,但容易使银原子扩散到分子筛的外表面上,甚至结成小“块”,缩减了银的比表面积。结“块”的银在脱氧时不能充分发挥作用,再生还原也比较困难。为了避免还原时局部过热,常常通入氢和惰性气体的混合气,或控制空速低于 120 h^{-1} 。还原时间也影响周期脱氧量。温度在室温 $\sim 105^{\circ}\text{C}$ 都能顺利地除去气体中的氧,温度高时单位脱氧容量大,并可使部分水蒸气带出。惰性气体的空速在 $700\sim 2400\text{ h}^{-1}$,甚至提高到 10000 h^{-1} ,脱氧效果没有明显差别。AgX 型分子筛脱氧装置结构也可以参考图 1-7 所示的分子筛干燥柱装置的结构。

在实验室中,各种脱氧剂交叉配合使用,可以获得更好的效果。

1.1.5 惰性气体中氮的除去

在不能使用氮为惰性保护气体的场合,氮本身变为有害杂质,需要除去。常用的脱氮物质列入表 1-4 中。5 A 分子筛在低温时能吸附氮,可利用此性质除去氩气中含的氮。进口氩气中含氮量约 2%,经 5 A 分子筛吸附后,可得到含氮量小于 10 ppm 的氩气。计算表明,在液氧温度(-183°C)下,5 A 分子筛吸附氮约 80 mL/g 。活性炭在低温时也能很好地吸附氮。在 -183°C 活性炭可吸附氮 10 mL/g ,其平衡分压为 0.1 Pa 左右。

表 1-4 脱氮物质

名 称	说 明
Ba, Ca, Ca10%-Mg 合金, La, Mg, Th 和 Zr	分别在 $400, 650, 500, 800, 640, 800$ 和 1000°C 移走氧和氮
Li	和 Ca 相似,除去氧和氮等杂质,但能与石英或玻璃反应
活性炭	在 -183°C 的低温下吸附氮
5A 分子筛	在 -183°C 的低温下吸附氮

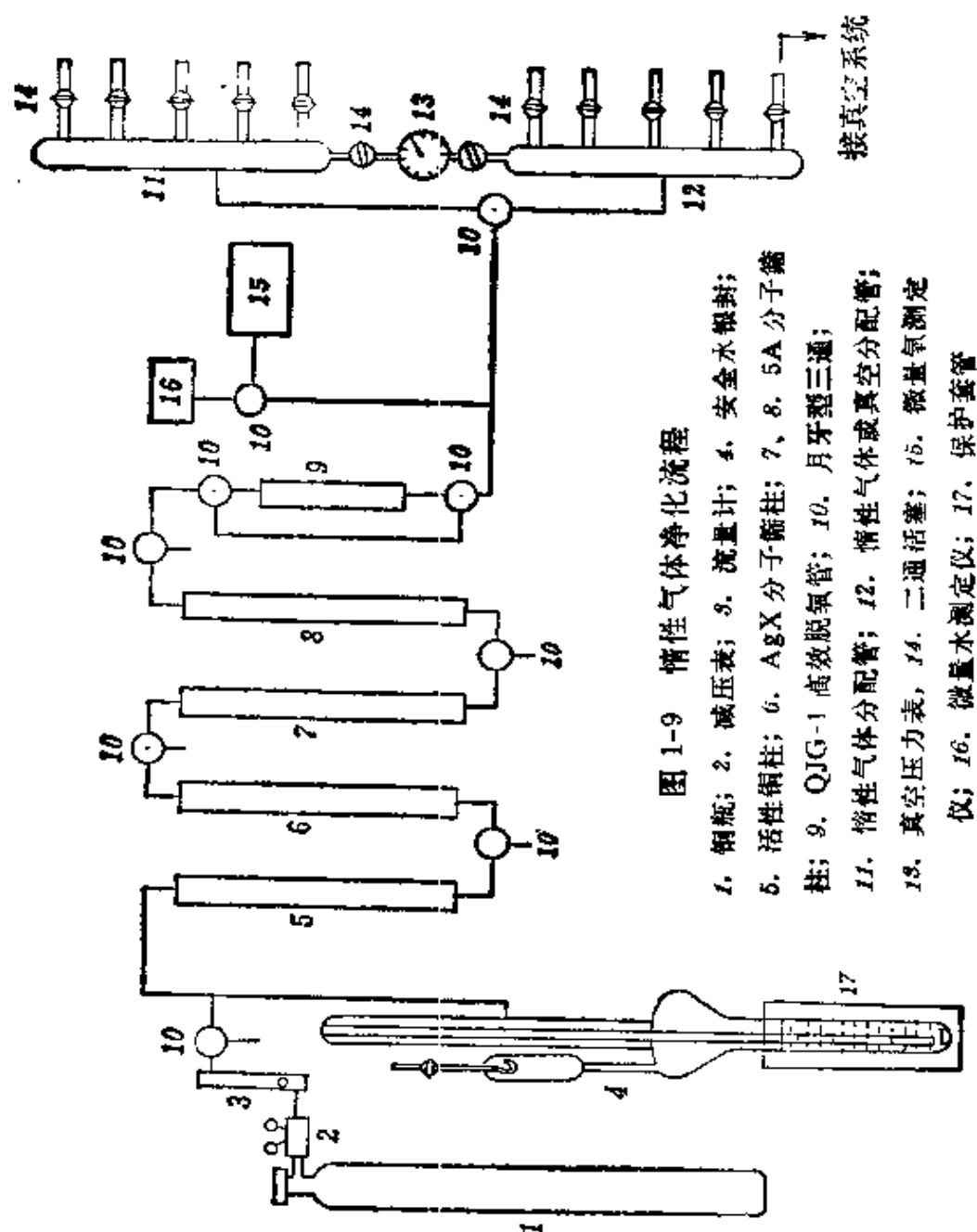


图 1-9 惰性气体净化流程

1. 钢瓶; 2. 减压表; 3. 流量计; 4. 安全水银封;
 5. 活性铜柱; 6. AgX 分子筛柱; 7、8. 5A 分子筛柱;
 9. QJG-1 高效脱氧管; 10. 月牙型三通;
 11. 惰性气体分配管; 12. 惰性气体或真空分配管;
 13. 真空压力表; 14. 三通活塞; 15. 微量氧测定仪;
 16. 微量水测定仪; 17. 保护套管

1.1.6 惰性气体净化系统的典型流程

根据待处理的惰性气体的量、所含有害杂质的种类及净化后对惰性气体中杂质含量的要求,可以选择不同的净化介质和装置。各种方法配合交叉使用,补充其不足,发挥其特长,会获得更好的效果。一个简化实用的净化氮气的流程如图 1-9 所示。本流程中使用的活塞全都是高真空活塞,其中部分采用月牙型三通活塞是为了再生方便。各种仪器、活塞之间的连结是由硬质玻璃管或金属管熔接,而不采取橡皮管连接。因为即使是厚壁橡皮管,在实验室条件下长期使用,也容易产生龟裂,发生渗漏、扩散现象,污染净化后的气体。安全水银封结构如图 1-10 所示。它的作用是保证净化系统操作安全。当系统压力超过设计压力值,比如 $0.04\sim 0.05\text{ MPa}$ 时,气体通过水银封鼓泡再经活塞放空;当净化系统由于操作失误造成负压时,它能封住外界空气不使其进入系统,从而保持体系内的净化剂安全正常运转。净化系统运转时旋开水银封上的活塞与大气相通,停止运转时关闭活塞,防止水银

蒸气扩散到室内。经过四年使用证明,我们设计的这种安全封管适用可靠。活性铜柱、AgX型分子筛柱、5A分子筛柱的结构如图 1-7 所示。QJG-1 型高效脱氧柱装有旁路。当要求得到惰性气体纯度

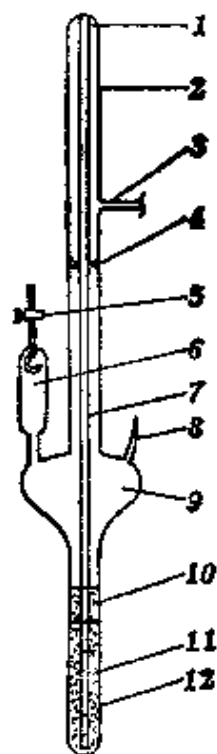


图 1-10 水银安全封管

1. 气体通道; 2. 保护外管;
3. 接管; 4. 固定支点; 5. 放空活塞;
6. 分离段; 7. 负压水银封管;
8. 水银装入口; 9. 梨形缓冲段;
10. 液体石蜡油; 11. 水银;
12. 正压水银封管

蒸气扩散到室内。经过四年使用证明,我们设计的这种安全封管适用可靠。活性铜柱、AgX型分子筛柱、5A分子筛柱的结构如图 1-7 所示。QJG-1 型高效脱氧柱装有旁路。当要求得到惰性气体纯度

很高(氧含量 <1 ppm)时, 气体经高效脱氧柱; 当要求得到惰性气体纯度较低(氧含量 ~ 20 ppm)时, 气体从旁路通过。微量水和微量氧测定仪是用来监测系统净化情况的。惰性气体分配管是将纯化过的气体分配到各个使用点。压力表是测定系统压力及真空度用的。系统的温度由仪表显示和控制。

操作时, 开启安全封管的放空活塞, 旋开惰性气体钢瓶上的总阀, 调节减压阀, 由转子流量计的读数控制惰性气体以一定的量进入活性铜柱, 将活性铜柱下端的三通活塞放空, 同时慢慢加热铜柱, 其目的是将可能漏进活性铜柱前一段管路系统的空气吹扫出系统。在加热铜柱的同时, 把活性铜柱后面的系统抽真空, 以便清扫管路, 还可能解析分子筛柱内吸附的部分水和其它杂质。当铜柱温度达到 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时, 使 AgX 分子筛柱以后的系统充惰性气体, 抽空、再充惰性气体, 重复三次。然后让待净化的气体进入 AgX 分子筛柱, 在室温下进一步脱氧和脱水。惰性气体在 5 A 分子筛柱中脱水, 在高效脱氧管中进一步脱氧。停止使用净化系统时, 先关闭系统最后一个活塞, 并保持系统内正压, 减少空气向系统内扩散。当净化后的气体含氧量和含水量达不到要求时, 要及时还原铜柱和 AgX 分子筛柱, 定期活化 AgX 分子筛柱和 5 A 分子筛柱。每个柱都可以单独进行还原或活化操作, 也可以串联还原或活化。还原和活化后的柱子应充满净化过的惰性气体。铜柱和 AgX 柱的还原温度分别为 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 和 110°C , 还原结束时, 用还原气体流吹出生成的水气, 最后用抽真空的方法抽去残存的水气, 尽量减少还原生成的水气进入分子筛柱。将惰性气体在控制下充入真空部分, 并在惰性气流下冷至室温。在还原时, 临时接的氢气管必须将其中的空气吹扫干净后才能接到柱子上, 否则有产生爆炸的危险。5 A 分子筛柱和 AgX 分子筛柱是在抽真空($133.3\sim 266.6$ Pa)下, 于 350°C 活化, 一般需要活化 4 h。

1.2 惰性气体操作箱及操作袋

1.2.1 惰性气体操作箱

如果有一个完全充满惰性气体的较大空间，就可以像在空气中一样自如地处理空气敏感化合物了。这个空间就是惰性气体操作箱，也有人称为手套操作箱或干燥操作箱。

典型的惰性气体操作箱是由操作室、操作物品预处理室和惰性气体循环净化系统三大部分组成的。操作室是由带有惰性气体进出口管、一双手套、一块玻璃窗构成的气体密封性非常好的空间。简单的操作箱仅由操作室构成，没有预处理室。

操作室可由硬塑料、不锈钢、铝等材料制成。像化学反应器一样，其材质的选择主要取决于所处理的化学品的性质和清扫操作箱时采取的工艺方法。操作室的大小取决于在里边操作所使用的仪器尺寸。手套是由气密性好的氯丁橡胶做的，也有使用丁基橡胶做的。由金属箍将手套紧密地固定在箱体的凸台上，操作者通过手套操作室内的仪器，使之与大气相隔绝。玻璃窗是由普通玻璃或有机玻璃制成，通过它观察室内操作。惰性气体进出口管是焊接在箱体上的。操作室的门位于操作室与预处理室之间。关上门后，两室很好地隔开。操作室中能否保持惰性气体的高纯度，主要取决于操作室的密封程度。外界空气及湿气很容易通过箱体与门、窗、手套的连结部分漏进室内，因此，这些地方需要采用特殊结构。

操作物品先进入预处理室，在这里，一般是通过抽真空-惰性气体置换的方法进行除水去氧的处理，然后送入操作室。预处理室又称抽空室，其大多数是由耐外压的厚壁金属筒制做的。与操作室相比，预处理室空间较小。

尽管操作室和预处理室的结构可以很严密，不允许空气和湿

气渗漏进去,但是手套,尤其手正在操作时,空气和手上的湿气会迫过它扩散进入室内污染惰性气体,即使是室内稍有一点惰性气体正压力,这种扩散也是严重的。所以室内的惰性气体必须更新。在排除污染的惰性气体的同时,要等速地引进新鲜纯惰性气体。长时间使用操作箱,或用氩、氦等稀有气体为惰性保护气体时,“长流水”式的更新气体是不经济的。箱内的惰性气体必须循环净化使用。循环净化有两种方式:一种是箱内循环净化;一种是把惰性气体抽出箱外,经箱外净化系统净化后再送入箱内。箱外净化系统与前节介绍的净化系统流程相似,但需要一个小的气体循环泵保证系统循环运转。箱内净化是将五氧化二磷、4A和5A分子筛、AgX分子筛、硅胶等放在箱内,使之吸附水和氧。也有将钾-钠合金放在箱内的,用机械方法使其能保持有新鲜的表面与惰性气体中的氧和水接触。

简单的惰性气体操作箱由于获得惰性气体环境的方法和使用目的不同,有各种形状和大小。图 1-11 是一个由金属做成的盒式操作箱;图 1-12 是球型玻璃操作箱;图 1-13 是由两块金属板挟着一段 pyrex 玻璃管构成的筒式操作箱。很明显,后两者可以用抽真空惰性气体置换的方式获得惰性气体环境,其体积较小,搬动灵活,但操作空间不大。

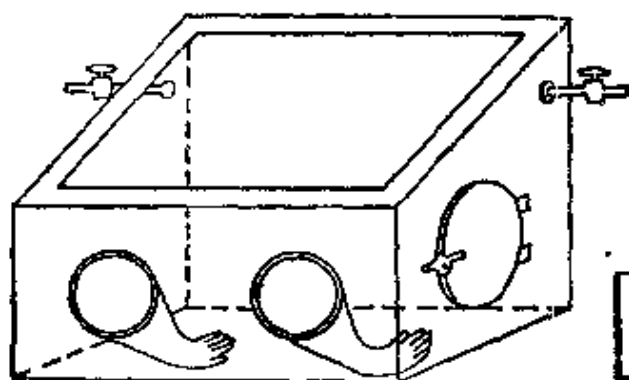


图 1-11 盒式手套箱

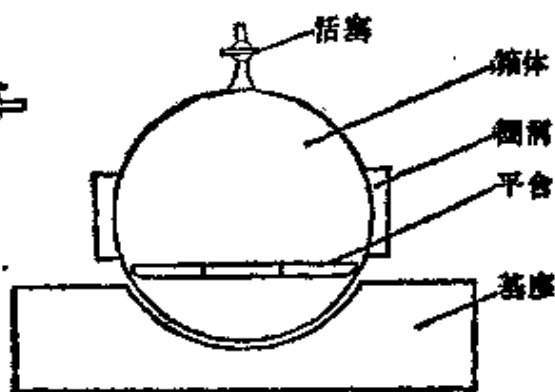


图 1-12 球形玻璃操作箱

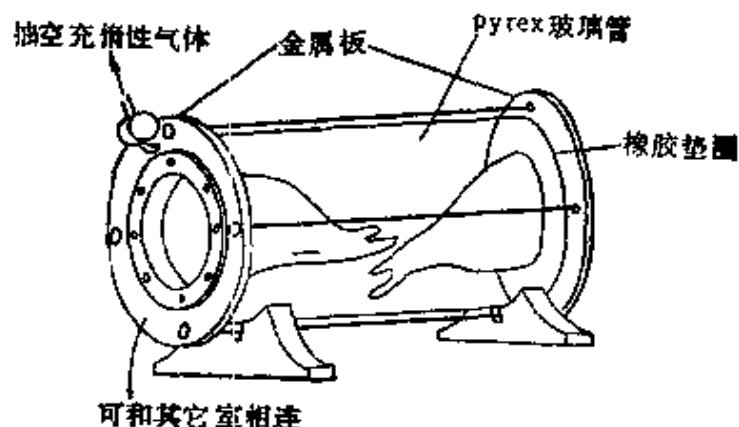


图 1-13 筒式惰性气体操作箱

1.2.2 惰性气体操作箱的操作

惰性气体操作箱的操作，主要是消除操作物品上的空气、湿气和箱内高纯度惰性气体的获得与保持。至于有高纯度惰性气体保护环境后，再进行处理空气敏感化合物的操作，除了通过手套进行操作外，再无特殊要求。箱内高纯度惰性气体环境的获得有各种方法，其中常用的有用高纯度惰性气体吹扫、气球挤压惰性气体置换和抽真空-惰性气体置换三种方法。

惰性气体吹扫是将纯化后的惰性气体送入箱内，同时以等速度排出箱内的气体。这有三种极端情况，如图 1-14 表示那样，(a) 是理想置换；(b) 是完全混合置换；(c) 是吹扫气体短路置换。理想置换是指进来的是纯化过的惰性气体，排出的是空气，当一个箱体积

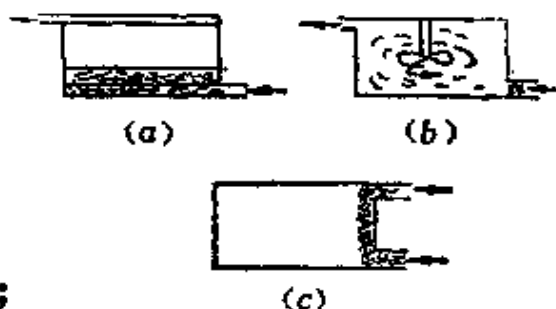


图 1-14 三种置换情况

(a) 理想置换；(b) 完全混合置换；(c) 短路置换

的惰性气体流入箱内后，应把箱内的空气完全置换出来，消耗的惰性气体最少。为了达到这种置换，箱子的进出口管采用图 1-15(a) 所示的结构，进出口管接在箱子的两端，根据惰性气体与空气的密

度相对大小,选择上管或下管为惰性气体进口。据文献报道,这种结构的箱子,通入二个箱子体积的惰性气体后即可使箱内气体的空气含量降至1%。为了在吹扫过程中使箱内的仪器(如锥形瓶、烧瓶、反应器等)中的空气也得到置换,进口管按图1-15(b)的设

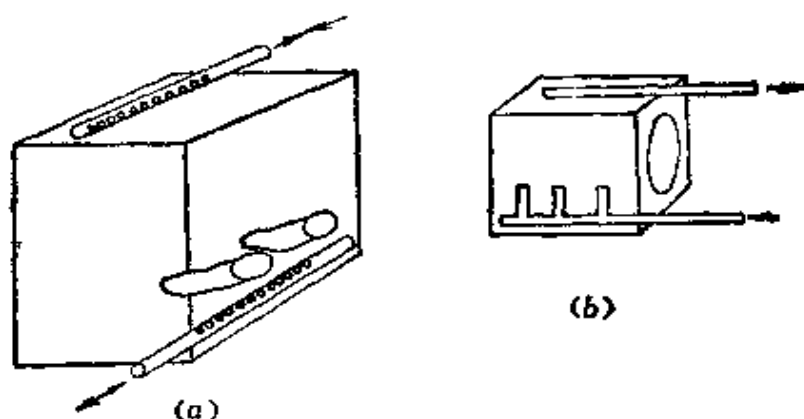


图 1-15 手套箱进出气管排列

(a) 由惰性气体对空气密度决定进出方向

(b) 进口管有支管,可清扫仪器

计安装,使这些仪器可以倒套在进口管的多头支管上。完全混合置换使进入箱内的惰性气体与箱内气体充分混合后,再由出口排出。当 n 个箱体积的惰性气体进入箱内后,箱内残留的空气含量 f 可以用下式估计:

$$f = e^{-n}$$

也就是箱内剩余空气量与通入的惰性气体的箱体积数成指数关系减少。通入 8.8 个箱体积的惰性气体后,箱内残留 150 ppm 的空气;若欲使箱内空气含量降至 30 ppm,大约需要通入 10.4 个箱体积的惰性气体。短路吹扫置换是不可能把箱内空气清扫干净的,因此设计惰性气体进出口位置时尽量避免这种情况发生。实际上用惰性气体吹扫不会是理想置换,也不会是完全混合置换,而是介于两者之间。

在理想置换的启发下,人们采用气球挤压、惰性气体置换的方

法驱赶箱内的空气。它是把一个很大的气球放入操作箱中, 气球进出口管连在箱体接管上, 可在这个接管外部分连一个三通活塞, 其中一通接到充气体的气源上。关闭操作箱的进气阀, 打开操作箱的排气阀, 然后通过三通活塞向气球中充气, 使气球体积占满整个操作箱的空间。关闭操作箱的排气阀, 打开操作箱的进气阀, 使惰性气体缓缓流入操作箱, 同时旋动三通活塞使气球内的气体以相等的速度向外排出, 直到完全排完。这样反复进行几次就能使操作箱内的空气完全被惰性气体置换, 达到用惰性气体保护环境的要求。

抽真空和惰性气体置换的方法, 简称抽空-惰性气体置换方法, 一般不适用于操作室, 因为操作室空间大, 其壁又不耐外压, 抽空时手套泄漏空气严重。本方法主要用于预处理室。将操作物品都放入预处理室, 关好物品进出门和进入操作室的门, 开动真空泵抽真空, 抽到一定时间后关闭抽气阀, 将操作室内合格惰性气体通过一个阀慢慢充入预处理室直到常压, 停止通惰性气体。再抽空, 再通惰性气体, 反复几次后, 预处理室内惰性气体也会合格。再将操作物品转入操作室, 关闭预处理室与操作室间的门, 准备操作。每次抽真空使箱内压力达到 p , 然后充入惰性气体达到常压, 经 n 次抽空充惰性气体后, 室内剩余的空气残压 p_n 由下式估计:

$$p_n = p^n$$

假如每次抽到 133.3Pa, 经过两次抽空充气后, 室内残留空气为

$$p_n = \left(\frac{1}{760}\right)^2 = 1.7 \text{ ppm}$$

这表明抽空充惰性气体的方法, 每次抽真空剩下的残压不需要很低, 经 n 次后, 箱内的空气量会降到很低。假如泵的抽气速度为 s , 室容积为 V , 将室内压力由 p_1 降到 p_2 所需的时间 t 可用下式估计:

$$t = \frac{2.3V}{s} \lg \frac{p_1}{p_2}$$

如果预处理室容积为 50L, 在 101325Pa 压力下泵的平均排气量为 140 L/min, 若将气体压力由 101325Pa 降至 66.66Pa, 需要抽气时间为

$$t = \frac{2.3 \times 50 \text{ L}}{140 \text{ L/min} \times 3/4} \lg \frac{101325 \text{ Pa}}{66.66 \text{ Pa}} = 3.5 \text{ min}$$

这里取泵的实际排气量为额定数值的 3/4。如果充惰性气体的时间也为 3.5 min, 那么经过两次抽空充气需要 14 min 左右。

从上面的讨论可以看出, 抽空-惰性气体置换的方法具有节省惰性气体和减少操作时间的优点。另外, 这种方法还有把操作物品表面和室内壁上吸附的空气和湿气也抽掉的优点。这是其它方法不易达到的。像图 1-12、1-13 所示的简单操作箱可以使用这种方式获得惰性气体环境。其操作过程如下: 通过手套口将操作物品送入室内, 装好手套, 将室内抽真空。为了减少抽空时空气和湿气通过手套向室内扩散, 以及减少手套承受的压力差, 通常在固定手套的凸缘上放一块厚橡皮板。抽空-惰性气体置换几次后, 就可以进行处理空气敏感化合物了。

综上所述, 建立惰性气体操作箱需要较多的费用, 又需要较高的操作费用, 还需要较大的地方, 再加上手套操作很不灵活, 因此操作箱的应用受到一定的限制。

1.2.3 惰性气体操作袋

操作袋与操作箱相比, 具有结构简单、费用低、操作方便和不需要固定的位置等优点, 在许多实验室中已有使用。它是一个大的聚乙烯塑料袋, 上端封闭, 有一个惰性气体进出口, 带一双手套, 下端敞开, 如图 1-16 所示。把要处理的物品和工具放入袋中, 将下口卷折几次, 用夹子挟紧, 防止泄气。充惰性气体, 然后排气, 反复几次(例如 8 次)即可得到高纯度的惰性气体环境。用抽空-惰

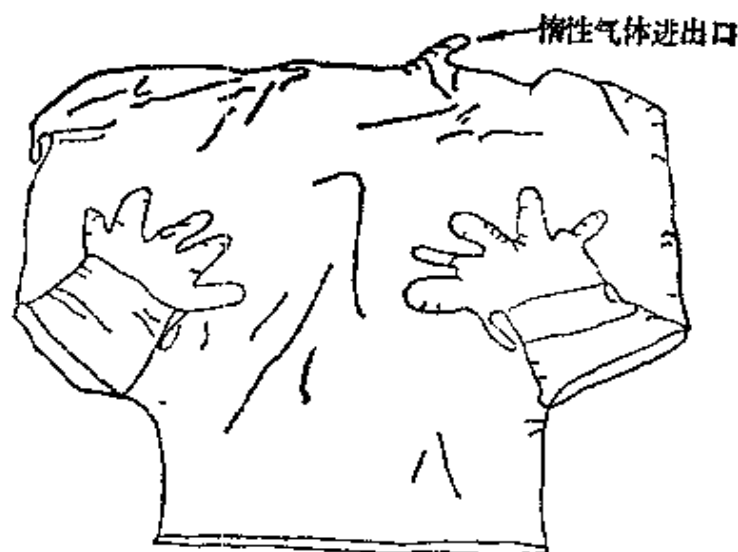


图 1-16 聚乙烯手套操作袋

性气体置换的方法也可以使操作袋内获得合格的惰性气体环境。

带着手套操作不灵活，因此有的惰性气体操作袋没有手套（图 1-17）。操作者在袋外面通过柔软的聚乙烯膜直



图 1-17 无手套操作袋

接操作。袋中高纯度惰性气体环境的获得与有手套的袋一样。

操作袋是用聚合物膜制成的，空气可以通过膜扩散到袋内。因此，这种袋子不适用于长时间连续操作。

1.2.4 惰性气体手套

上述的惰性气体操作袋还是较大的，操作起来仍显得不够灵活。对处理少量的样品和小的仪器，使用惰性气体手套是很方便的。这种手套是用聚乙烯膜做的。手指可以当作几个小操作室，分别放入少量样品和小的仪器，也可以在手指处开个孔连到大仪器的接口上，还可以开孔作为惰性气体的进口。一般操作程序是在一个手套指上开个孔，正好能插入一个玻璃管作为惰性气体入

口管，用胶带粘牢这个玻璃管，将玻璃管连到惰性气体源上。在手套袋内装入所必须的仪器和药品。如果仪器很多或操作步骤繁杂，可以装入几个互相连结或分开的手套中。用胶带封住手套上口，粘牢插入的惰性气体出口管和其它必要的接管。引惰性气体流入手套，用出口

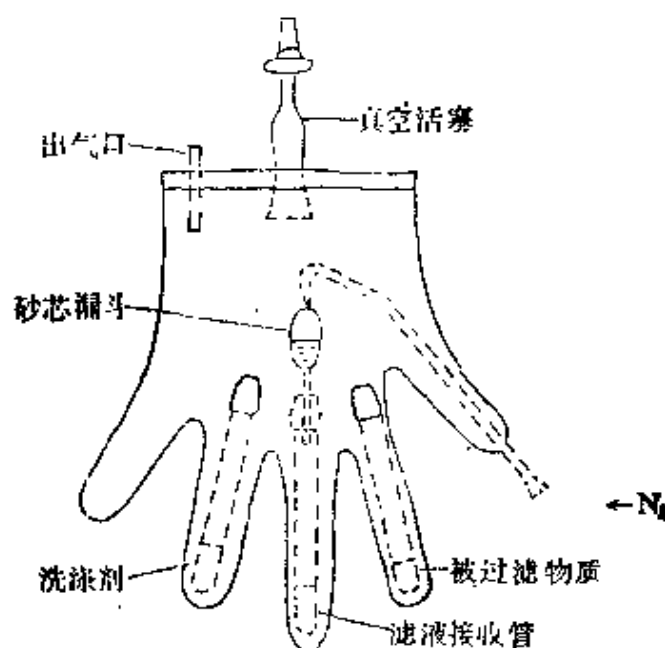


图 1-18 手套袋

管控制流出气体量，使手套慢慢鼓起来，再增大排气量，使手套慢慢瘪下去，反复几次，即可在手套中获得合格的惰性气体。手套的手指或手指中的仪器中的空气，可以用一个一端拉细的玻璃管插入手指或仪器中，另一端接到惰性气体源上，通过它进行吹扫。人在手套外操作。图 1-18 是在惰性气体手套中纯化二茂锰的操作示意图。

惰性气体手套如果用橡胶弹性体制成，其优点是可与注射器技术(见 1.3 节)相结合操作，用注射器的针头直接穿刺手套，将液体转移到手套内的仪器中，当针头拔出后，弹性体会自动密封住针孔。

1.3 注射器针管技术

在实验室中，使用注射器针管计量和转移对空气敏感的液体化合物是方便的，这一技术获得了普遍的应用。利用针管技术处理空气敏感化合物需要的主要器械是，有橡皮隔膜塞密封的玻璃

仪器、注射针管、细金属管及双针头管。

1.3.1 带橡皮隔膜塞密封的玻璃仪器

带有橡皮隔膜塞密封的玻璃器皿是在一些普通的玻璃器皿的接口上插入橡皮隔膜塞(俗称橡皮翻口塞)。橡皮塞有一定的弹性,能和适当直径的接口管紧密配合,使器皿内物料与空气隔绝达到密封的目的。橡皮隔膜塞插入仪器接口管的顺序如图 1-19 所示。如果接口外部有凸形边缘,隔膜塞上缘翻过来后能够和接口紧紧贴合,可以不用金属丝扎紧橡皮塞这一步。我们使用生理盐水瓶处理空气敏感化合物也收到了很好的效果。

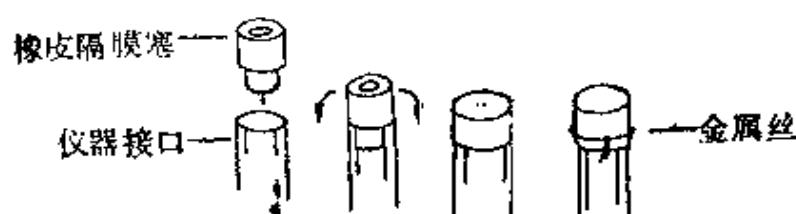


图 1-19 橡皮隔膜塞使用程序

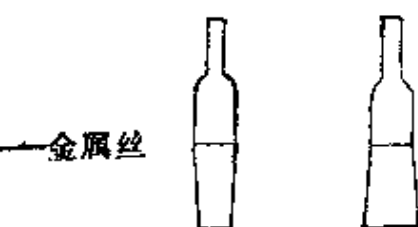


图 1-20 带短管标准磨口接头

对于一些标准磨口仪器,采用图 1-20 所示的带有橡皮隔膜塞的标准磨口接头更有实用意义。这个接头实际上就是带有一短管的普通标准磨口接头,上部的短管是为了插入橡皮隔膜塞用的,短管的上端最好带有凸形边缘。橡皮隔膜塞的插入方法与图 1-19 的顺序完全一样。它的优点是具有更大的灵活性和实用性。

图 1-21 所示的密封装置是由一个带有螺纹接口的各种形状商品瓶,选一个适当大小的橡皮盖作密封盖,车配一个带有两个细孔的铝或不锈钢的螺纹压帽组成的。当金属帽与瓶接口螺纹拧紧时就可以达到密封的目的。金属帽上的两个细孔是插入针头

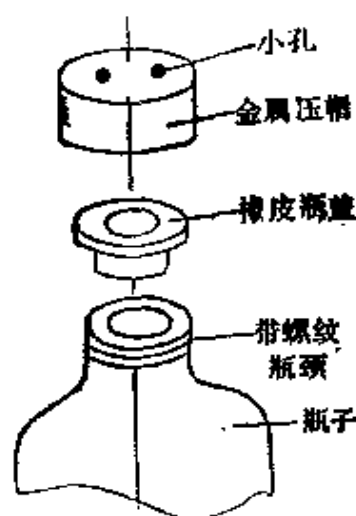


图 1-21 瓶子的密封

用的。

橡皮隔膜塞经过几次针刺后，容易使外界空气渗透入仪器内部。用针刺隔膜塞时最好刺其边缘，因为边缘的橡皮厚实易密封。刺过几次的塞子要换掉，不宜继续使用。

空气可通过橡皮隔膜塞的隔膜、针孔等扩散、渗透进入容器内，所以这种密封装置不宜较长时间地贮存空气敏感化合物。

1.3.2 双针头管

若把两个带有橡皮隔膜塞的仪器相互连接起来，进行试剂转移，或把仪器与真空源和与惰性气体源连接起来进行抽空-惰性气体置换，利用双针头管是方便的。双针头管是在细塑料管(如聚乙烯管)的两端接上适当长度和粗细的普通注射器针头。针头用粘合剂粘接到塑料管两端上，或用热胀法把塑料管套接到针头上。塑料管的优点是柔软便于操作。但连接处易泄漏和折断，每次使用前应仔细检查。塑料管的内壁粗糙，吸附大量空气和湿气，使用时这些杂质不能用加热抽空的方法除去，只能靠长时间抽真空或惰性气体流吹扫的方法除去。使用后双针头管应放到干燥器内保存。塑料管上连结的针头长度要适当，转移液体时，若针头太短则接触不到液面，须将容器倾斜，这会使液体与橡皮隔膜塞接触，使橡皮塞损坏，还会污染所处理的液体。

用细的金属管，如不锈钢管，两端磨成针尖形状，可以代替双针头管，但因金属管较硬不易弯成各种形状，操作起来不方便。

1.3.3 注射器及其使用

注射器是注射针管技术中关键的器械，能否合理使用它将决定操作水平。实验室使用的注射器有塑料的(一次性使用)和玻璃的两种(文献资料上还介绍一些特殊结构的注射器，市场很少见到)。最常用的是医用玻璃的。小容量的玻璃注射器的套筒与内塞柱是互相研磨而成的，为了识别，每一对套筒与内塞柱上都有标

记号码,同种规格的套筒和内塞柱不能互换使用,使用时要检查标记号码是否相同。大容量的同种规格注射器的外筒与内塞柱可以互换使用。注射器的密封是靠套筒内壁和内塞柱的光滑面紧密接触。要保护好接触面,不能有灰尘颗粒划坏磨面,注射器不要随意来回推拉,以免损坏磨面。烘烤注射器时,套筒和内塞柱要分开放置,干燥后把内塞柱插到套筒中存放。

根据计量的液体多少合理选择注射器的容量。选择的容量太小,要多次累积计量,操作麻烦,给计量带来误差,也易使液体污染;选择的容量太大,会给计量带来误差,操作也困难。必须合理选择才能保证计量误差小、操作也方便。

针头是由不锈钢管制成的,其长度和内径大小各异,根据用途进行选择。针尖的形状也不相同。通常市售的针尖有图 1-22 所示的各种形状。(a)为齐头针尖,

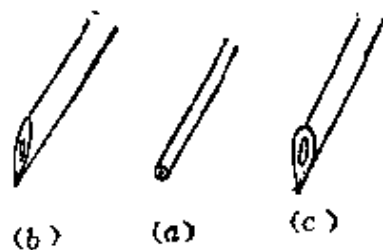


图 1-22 市售针头的针尖形状

多见于微量注射器,针尖不锋利,很难刺破橡皮隔膜塞,易堵塞针孔。(b)为斜面针尖,针尖锋利,较适用。(c)的针尖介于(a)与(b)之间,呈类似于“三角”的斜面,针尖锋利,容易将橡皮物切割下来,使塞子的针孔处再密封困难。针头与针管连接处的“插座”有两种:一种是不锈钢的,与针筒连接时,不易密封,易泄漏,但这种针头可在烘箱中烘烤;另一种是尼龙的,它与针筒连结时易密封,但不能放到较高温度的烘箱中干燥。

使用注射器时,最好戴上干燥过的薄纱手套。使用容量大的注射器要用两只手操作,一手握筒的外部,一手握内塞柱的外端。使用容量小的注射器可用一只手操作,中指、无名指与大拇指捏住套筒,食指顶扶着内塞柱侧外端,靠食指与中指的分开或合拢来拉出或推进内塞柱。不能用手直接接触内塞柱的磨面。使用过程中尽量

减少内塞柱暴露在空气中的时间，以减少氧与水在其磨面上吸附的机会，以及磨面上微量的空气敏感化合物会与空气中氧、水反应生成固体物质附于磨面上，致使内塞柱推不进套筒中。

用针头刺破橡皮隔膜塞时应使针尖的缺口面朝上(图 1-23)，用向针管的推、压合力使针尖刺入橡皮膜内，不可垂直刺入橡皮膜，以防止针尖把橡皮膜切割下来，堵塞针孔，且影响密封。

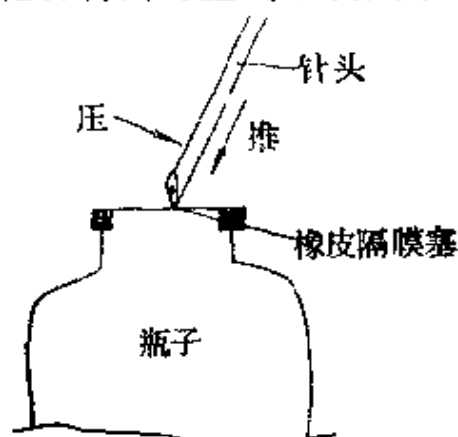


图 1-23 针头插入方法

1.3.4 液体试剂的计量与转移

带有橡皮隔膜塞密封的玻璃容器，在没有盛空气敏感化合物之前，要仔细检查密封的可靠性，然后用抽空-惰性气体置换法使容器变成惰性气体环境，按图 1-24 所示的装置对仪器进行抽空-

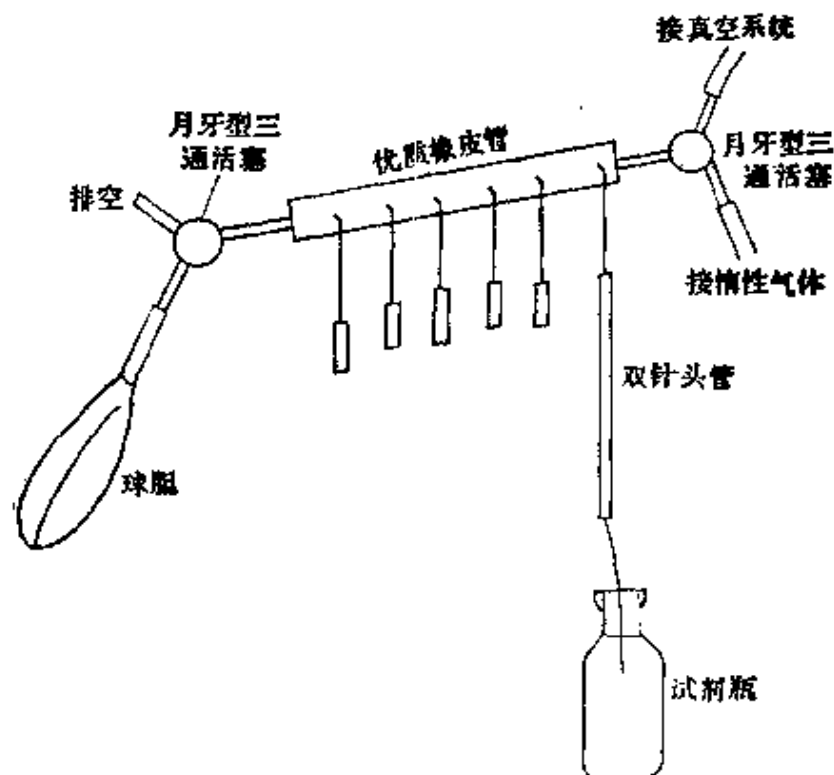


图 1-24 抽空置换分配管

惰性气体置换是有效的，它可以同时处理若干个容器。用双针头管把被处理的容器依次与橡皮管相联结。球胆是用来指示充惰性气体情况的。当容器抽真空时，球胆与系统隔离，并排出里边的气体；当向容器充惰性气体时，球胆与系统相通，球胆鼓起来表示容器已充满惰性气体。抽空、充惰性气体反复三次以上。必要时可边抽真空边烘烤容器，使容器内壁吸附的氧与水脱附。获得惰性气体环境的容器，保持小的正压，在惰性气体流下先拔出双针头管与容器相连的一端，然后再迅速拔出另一端。

在使用注射器前要检查针头与针管连结处是否漏气，其方法是用惰性气体充满针筒的量程，将针头拔出插入橡皮塞中，将筒内气体压缩至原来体积的一半，放开手使内塞柱自动退回，如果内塞柱回到原处，表明不漏气。检查过的注射器用惰性气体吹扫多次，除去空气和吸附在磨面上的水和氧，其方法如图 1-25 所示。将针头插入带有微正压的惰性气体管中，让惰性气体慢慢推出内塞

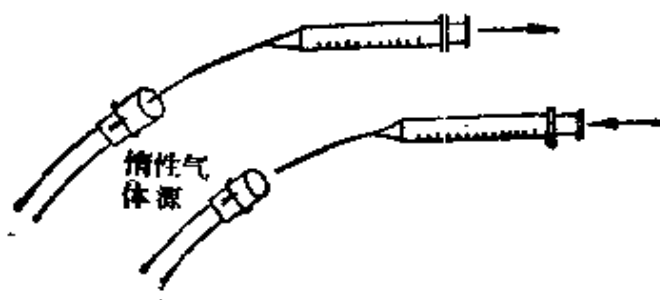


图 1-25 用惰性气体清扫注射器

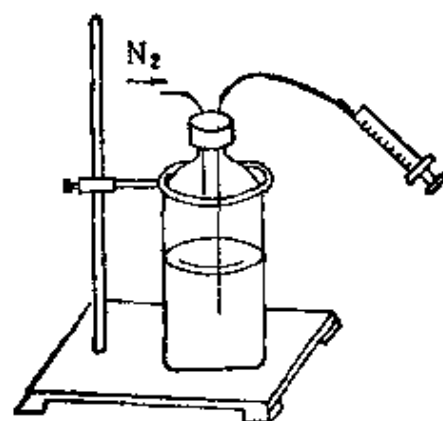


图 1-26 冲洗注射器

柱，不要用手拉出！拔出针头，排出筒内的惰性气体，此操作反复进行三次以上。必要时可用被处理的液体冲洗三次，其方法如图 1-26 所示。将注射器针头插入通有惰性气体的盛试剂的瓶子中的液面下，靠惰性气体的压力将少量液体压入针筒，立即把针头拔离

液面,使惰性气体继续压入针筒内,针筒内的液体润“湿”套筒的内壁,然后把针头拔离容器,立即排出筒内的气体和液体。反复进行三次。清洗过的注射器暂时不用时,针头应该插入一只处理过的橡皮塞中(图 1-27),防止空气扩散到针头孔内。转移计量液体时,

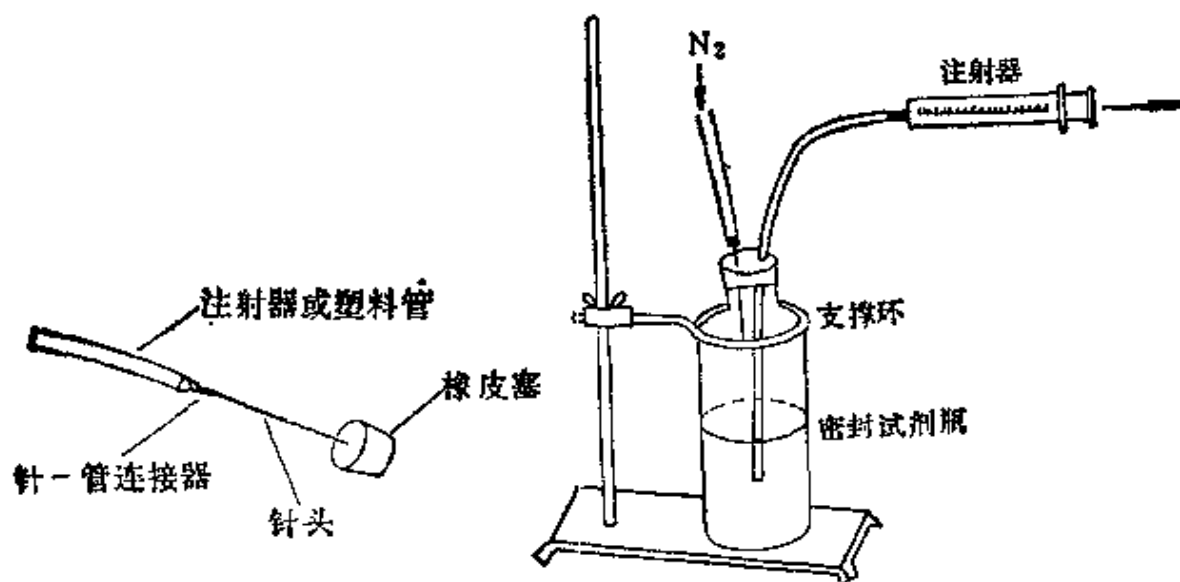


图 1-27 洗过的针头插入橡皮塞内

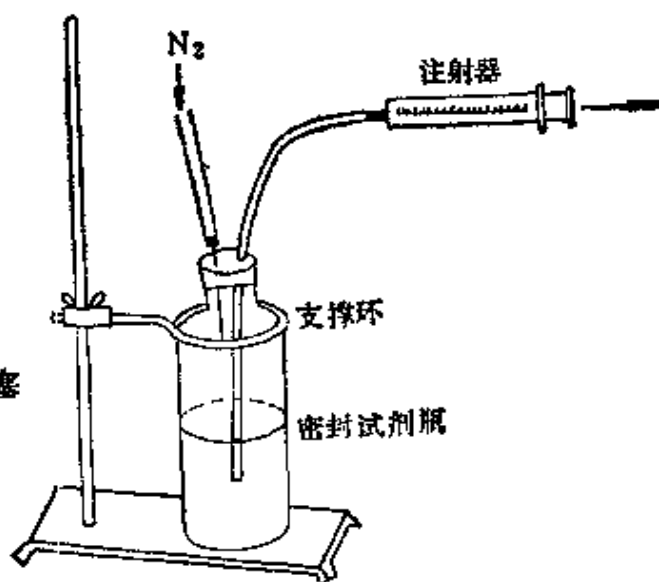


图 1-28 利用氮气压力将试剂压入注射器中

将针头插入橡皮隔膜塞内,针头插入液面下,靠惰性气体压力将试剂压入筒内(图 1-28)。当进入的液体稍多于需要的体积时,将针头拔离液面,按图 1-29的方法排出筒内的气泡和多余的液体。已量好的注射器拔出容器后,迅速插入已处理过的另一容器内(图 1-30)。要注意,针筒上容量刻度是按内塞柱推到顶头计量的。

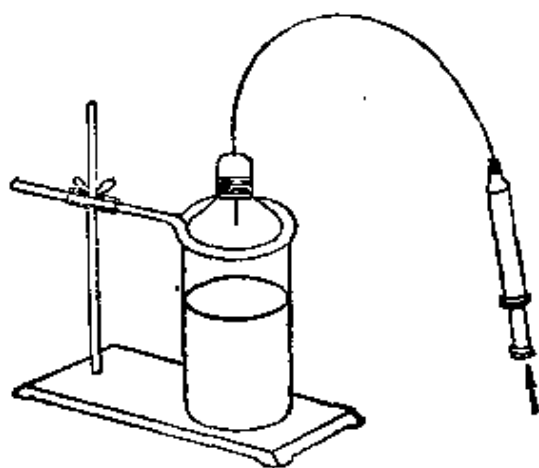


图 1-29 将气泡与过量试剂压回密封可靠的瓶内

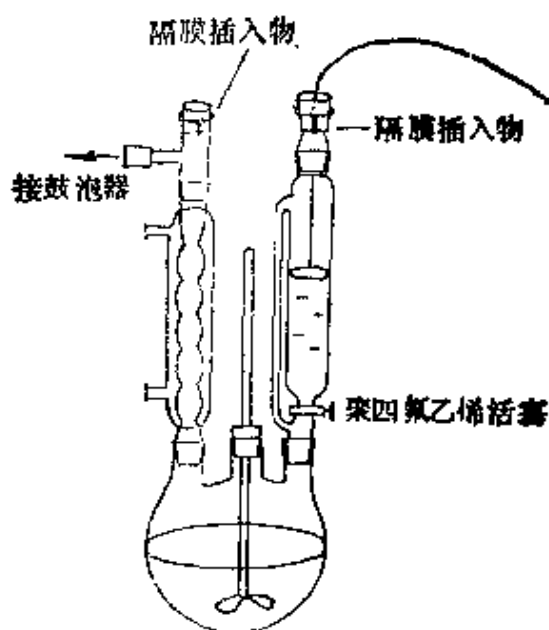


图 1-30 注射器内试剂转移入反应器中

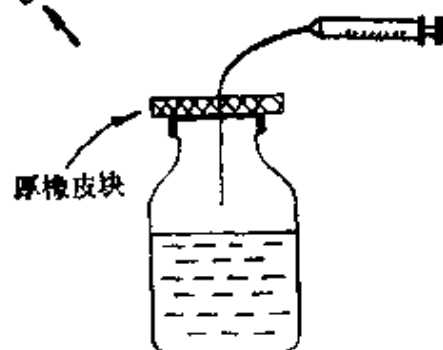


图 1-31 带有厚橡皮块的注射器转移

利用注射器转移极活泼的化合物，如乙基二氯化铝，即使将针头拔出密封容器后立即插入另一个密封容器内，针头暴露在空气中那一瞬间，也会吸收空气中的水和氧，使乙基二氯化铝分解、氧化，甚至使针头堵塞，严重时反应放出的热会把针头烧得发红。为了避免这种现象，常用一块厚橡皮块穿在针头上，在针头从密封容器中拔出时，针尖埋入橡皮块中不与空气接触(图 1-31)，移到另一容器的橡皮隔膜塞时，让厚橡皮块与其橡皮隔膜塞紧紧靠上，再用针头刺破隔膜插入容器内。用一个充满惰性气体两端封严的短橡皮管代替厚橡皮块也具有同样好的效果。转移用过的针管，立即吸入已准备好的惰性溶剂，冲洗三次，然后迅速拔下针头，拔出内塞柱，三者一起放入惰性溶剂洗瓶中浸泡，不要放在空气中，空气中的水和氧会与残留在针头和针筒壁上的空气敏感化合物作用，产生固体物质堵死针孔和粘住针筒与内塞柱。

注射器上的刻度不是十分准确的，要十分精确地计量，可将吸

有试剂的注射器的针头插入橡皮块中,放到天平上称量,液体转移后再称量一次,可求得被转移的试剂的精确量。

当转移 50 mL 以上的液体时,使用注射器往往是不方便的,而用双针头管很方便(图 1-32)。带针头的管用惰性气体清扫干净后,通过它引惰性气体入密封容器内。双针头管的一端插入此容器内液面以上的空间,则惰性气体通过双针头管流出,使双针头管得以清洗,(如果必要时,可把针头再插入液面下,用少量试剂再冲洗双针头管。)然后将另一端插入反应瓶上带有橡皮隔膜塞的滴液漏斗中,再将密封瓶中的针头插入液面下,试剂便立即压入漏斗中。当滴液漏斗中加入的试剂达到刻度时,把密封容器内的针头拔离液面,让惰性气体冲洗双针头管数分钟后,先拔出漏斗上端的针头,后拔出密封容器端的针头。

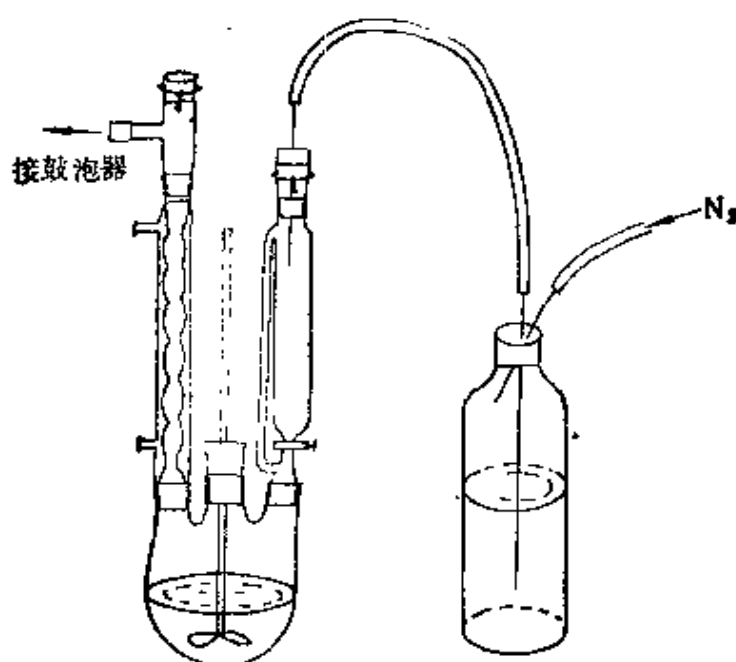


图 1-32 用双针头管转移试剂

使用双针头管转移一定量的试剂时,可按图 1-33 的方法,先把试剂转入预先充满惰性气体的装有双橡皮隔膜塞接头的带刻度

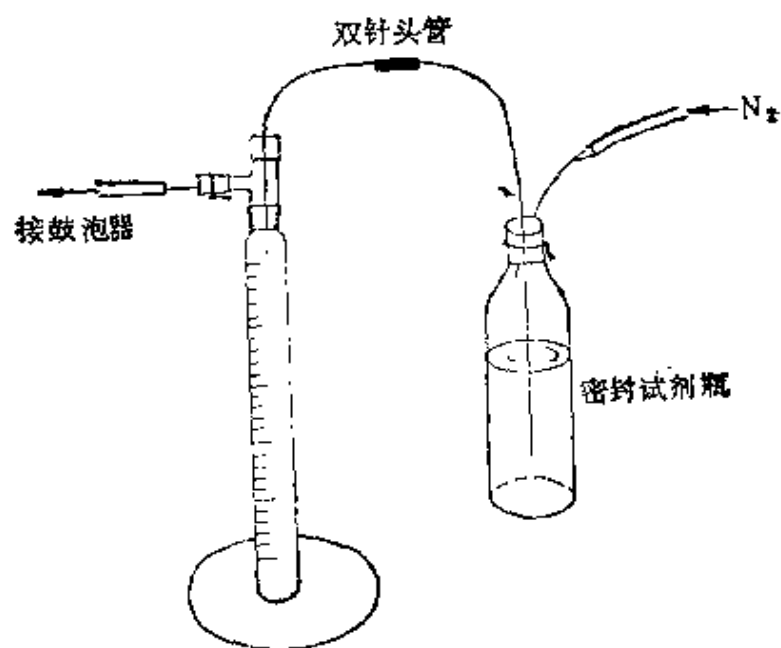


图 1-33 用双针头管将试剂转入量筒中

的量筒中，然后按图 1-34 的方法将量筒中的试剂转移到反应器中。

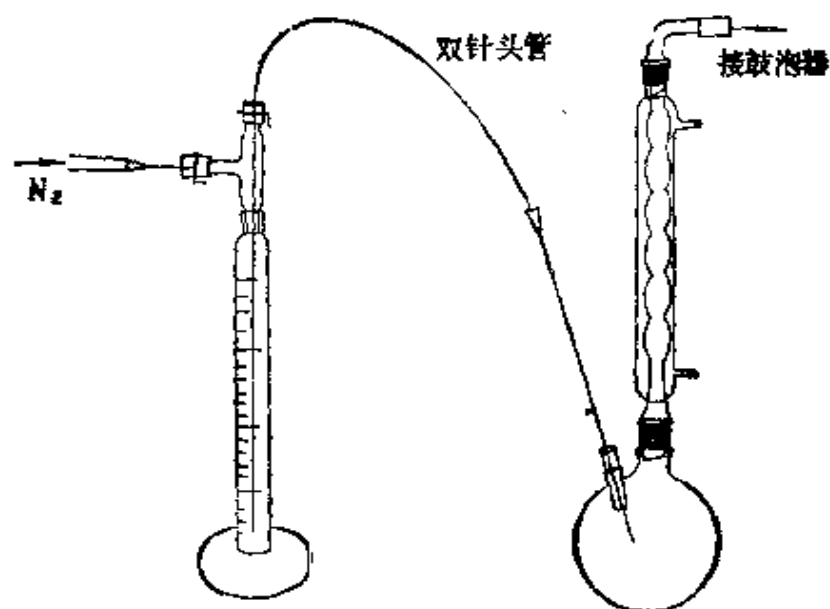


图 1-34 用双针头管将试剂转入反应器中

利用双针头管将较低沸点的液体溶解到较高沸点的溶剂中也是很方便的。例如,在丁二烯阴离子聚合反应操作中,丁二烯要经过烷基锂“杀”杂质纯化后,再气化、溶解到精制过的甲苯溶剂中,可按图 1-35 所示的装置进行。用气化的丁二烯冲洗双针头管数分钟,把双针头管另一端针头插入溶剂瓶中,然后把溶剂瓶倒置,或用长针头插入正置的溶剂瓶中液面以下深处,气化的丁二烯被甲苯吸收,丁二烯中不挥发物留在丁二烯瓶中,使丁二烯得以纯化。

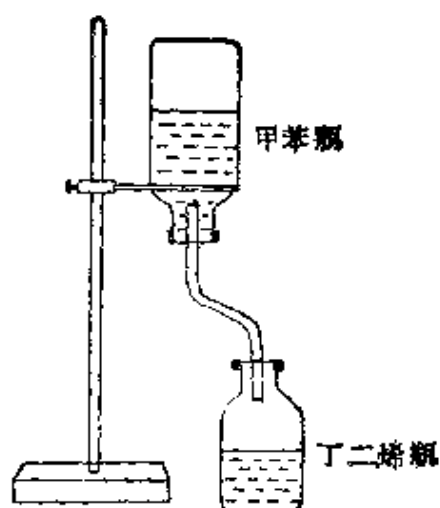


图 1-35 挥发性液体溶于溶剂中

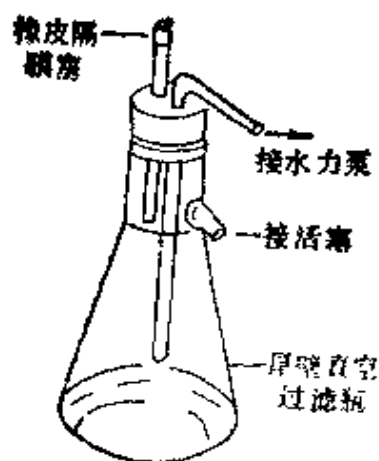


图 1-36 清洗和干燥针头的装置

使用过的双针头管的两个针头应立即插入橡皮塞中,防止空气进入管中。可利用图 1-36 所示的装置进行针头清洗和干燥。其方法如下,将双针头管的一端从橡皮塞内拔出,立即放入惰性溶剂中,另一端插入由水力泵减压的清洗瓶的橡皮隔膜塞里,惰性溶剂流过双针头管,使之得以清洗。将针头拔离惰性溶剂,双针头管在空气中抽干。如果双针头管不需要溶剂冲洗,可直接插到图 1-36 所示的装置上抽干。洗过的注射器针头也可用同样的装置抽干。抽干的双针头管及针头放到干燥器中贮放。

1.4 Schlenk 技术

1.4.1 Schlenk 玻璃仪器举例

Schlenk 玻璃仪器的最基本特征是在普通的玻璃仪器上接一个有两通活塞的支管。这个支管的主要作用是：(1) 用来抽真空，通入惰性气体以吹扫仪器中的空气，使仪器内形成惰性气体环境；(2) 在惰性气流下组装仪器；(3) 在惰性气流下开启已封闭的仪器，放入或取出物料，或进行其它操作。Schlenk 仪器的开口或相互连接的部分使用标准磨口是很方便的。对于密封要求很高的仪器，通常用高真空磨口或高真空活塞。在互相连接的一对磨口接头的两边各有一对小“牛角”，它是用来挂橡皮筋或金属丝弹簧的，使互相连接的磨口接头牢固地连在一起。Schlenk 仪器的标准磨口尽量采用一个标准号，其优点是互换性好，通用性强，操作者可以灵活多样地设计组装各种操作装置，单件仪器利用率高。Schlenk 仪器支管上的活塞最好采用月牙型三通活塞。采用月牙型三通活塞代替直型二通活塞的优点是，一件 Schlenk 仪器可以同时接到惰性气体系统上和真空系统上，操作极为方便。若把已装有空气敏感化合物的直型二通活塞的 Schlenk 仪器接到惰性气体系统上，活塞前端有一段空气柱，打开活塞时这段空气柱的空气就会随着惰性气体流一起进入仪器内，污染了仪器内惰性气体环境和物料。如改用月牙型三通活塞，则在向仪器内通惰性气体之前，可将这段空气柱从另一支管放空后，再把惰性气体通入仪器内，这样就可避免污染。在 Schlenk 仪器上装月牙型三通活塞比普通三通活塞好得多，因为月牙型三通活塞的塞心是两通的，在转换方向时，同时只有两方向相通，可以避免来自第三个方向的污染物。

Schlenk 仪器有各种形状和尺寸，可根据需要设计，现举几个典型的仪器。图 1-37 是 Schlenk 瓶，可以用作反应器和接收瓶，

也可用作贮存瓶。Schlenk 仪器的磨口取(a)式还是取(b)式, 取决于仪器的用途和操作方便程度, 主要考虑磨口上涂的润滑脂是否污染所处理物料的问题。

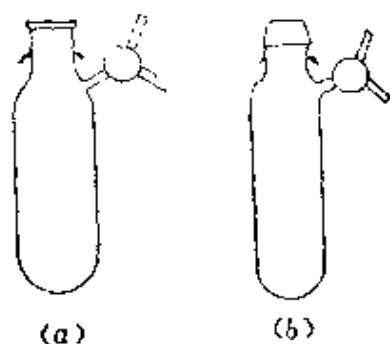


图 1-37 Schlenk 瓶

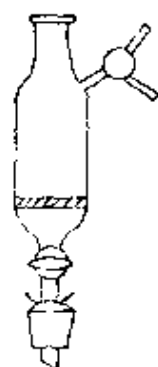


图 1-38 烧结漏斗

图 1-38 是烧结漏斗, 也称砂芯漏斗, 用来过滤固体物料。当下部活塞润滑脂可能污染物料时, 可以省去下部活塞, 也可以将玻璃活塞芯改成聚四氟乙烯塑料活塞芯。

图 1-39 是滴液漏斗。图 1-40 是贮料瓶, 既可以贮放固体也

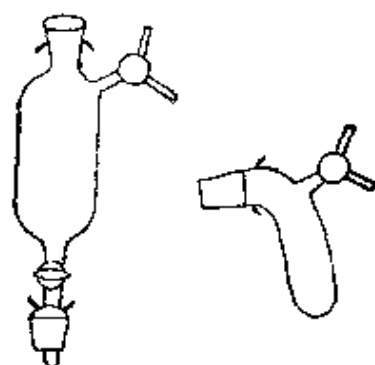


图 1-39 滴液漏斗

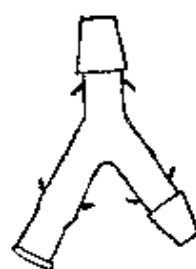


图 1-40 贮料瓶



图 1-41 交叉管

可以贮放液体。图 1-41 是交叉管, 用来连接各种各样的 Schlenk 仪器, 通过它进行物料的转移。图 1-42 所示的磨口塞和磨口帽, 是用来密封 Schlenk 仪器的。

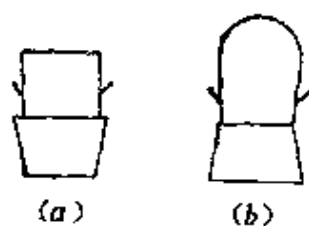


图 1-42 (a) 磨口塞和(b) 磨口帽

1.4.2 Schlenk 玻璃仪器的操作

通常用抽空-惰性气体置换的方法置换出仪器内部的空气。但像水这样的极性分子与器壁上的极性物质的结合是十分牢固的，因此在处理对空气极敏感的化合物时，只将仪器在常温下反复抽空、充入惰性气体是不够的，还需要用游移的灯焰或电吹风加热仪器，边加热边抽空。若同时清扫几个仪器，可以用图 1-43 所示的多头抽空充惰性气体分配管把几个仪器联结起来。清扫干净的仪器，可用各种技术将物料转移到仪器中。

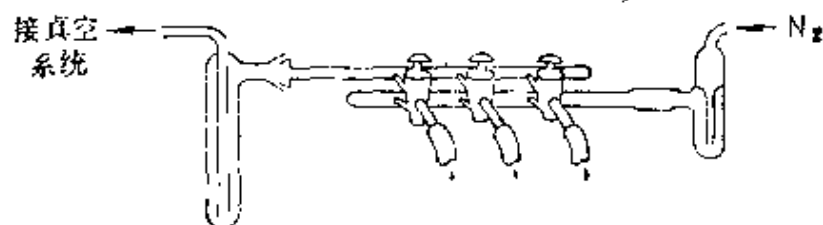


图 1-43 抽真空充惰性气体分配管

欲将已装好物料的两件仪器互相连接起来，可按图 1-44 所示的方法进行，即两件仪器都必须在惰性气体流保护下才能互相连接。类似于图 1-45 的装置只按图 1-44 所示的方法连接还不够严

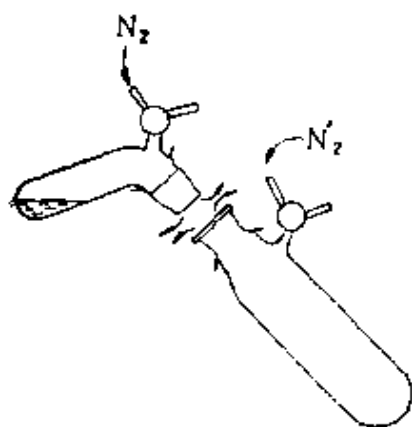


图 1-44 两个 Schlenk 仪器连接

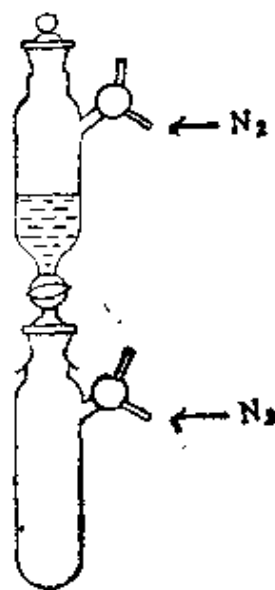


图 1-45 液体转移

格。因为漏斗下部活塞以下的那一段管没有经过除空气的处理，管里还有一段空气柱。清洗这段空气柱采用的方法是：用另一支通有惰性气体的细管伸到这段管里吹扫出其中的空气；或是组装后，将下面的 Schlenk 瓶再重新抽空-惰性气体置换几次。处理对空气极为敏感的化合物时，每一操作都要事先周密考虑，忽视了这类微小的地方，都会给实验带来很大的误差，有时会导致失败。

利用 Schlenk 瓶还可以进行液体转移。在一适当直径的聚乙烯管(或玻璃管、金属管)上装上图 1-46 所示的螺口接头，把两个



图 1-46 螺口接头

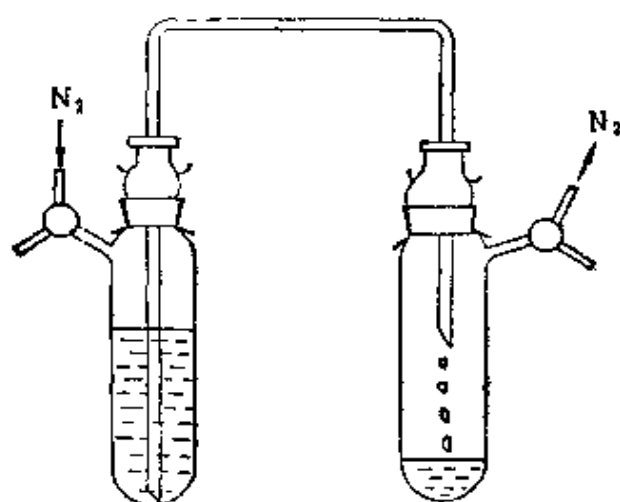


图 1-47 利用聚乙烯管转移物料

Schlenk 瓶按图 1-47 所示的方法连接起来。利用惰性气体压力差使液体由一个瓶转移到另一个瓶中。直径大的管子转移速度是很快的。粗的管子还可以转移液固混合物。如果在转移的过程中同时还需要进行过滤操作，则可以在管子的一端接上过滤砂芯(图 1-48)，或在

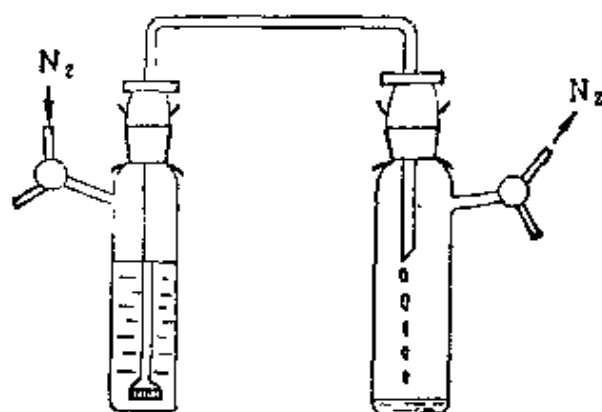


图 1-48 带有过滤器的导管转移物料

管子一端绑一层滤纸，边过滤边转移。如果需在低温下结晶后再过滤，使用这种装置更为方便，只要在盛物料的Schlenk瓶外部套上一个盛冷冻剂的Dewar瓶即可。这种转移的具体操作步骤与双针头管转移操作步骤一样(见1.4.4节)。

利用交叉管(图1-41)能够把几件仪器组装起来进行连续操作，如过滤，先按图1-49(a)装好装置，然后把装置转动90°(图1-

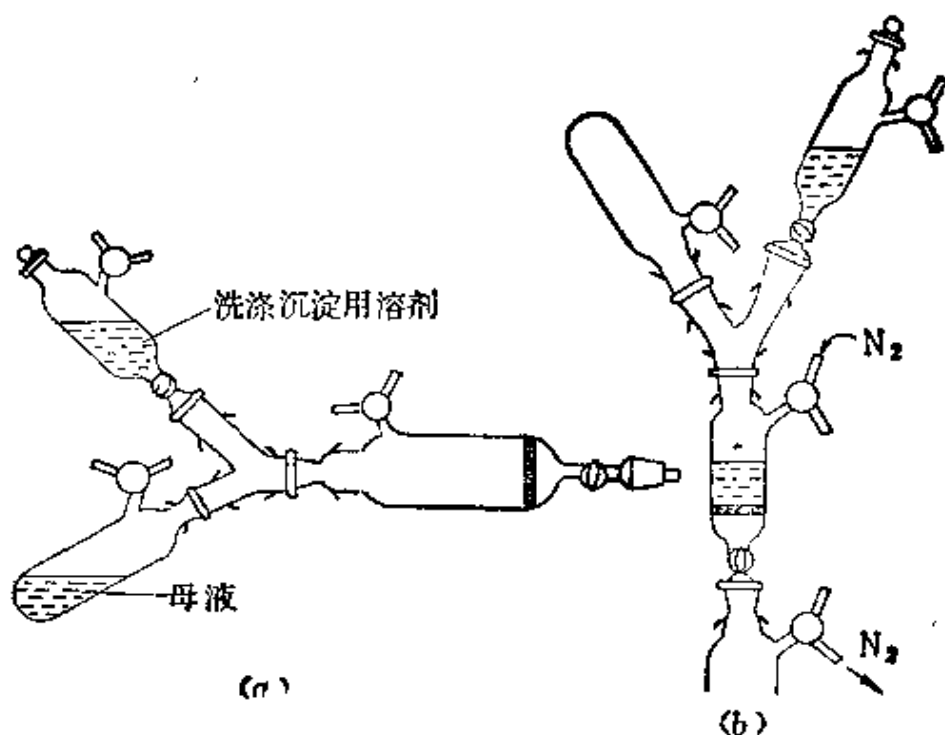


图 1-49 过滤

(a) 装有待过滤的母液、溶剂的装置 (b) 过滤、洗涤过程

49b), 母液即流入烧结漏斗中,再用惰性气体压滤, 或用下面接收瓶抽空过滤,或两者并用。过滤后用惰性气体使装置恢复常压,用溶剂洗涤滤饼。若滤液是需要的产物,在惰性气体下拆下接收瓶,用磨塞盖好。若滤饼是需要的产物,在惰性气体流下将装置改装成图1-50所示,在抽空下进行干燥。干燥后的物料用图1-51所示的装置转移到样品瓶中,经熔封后保存。

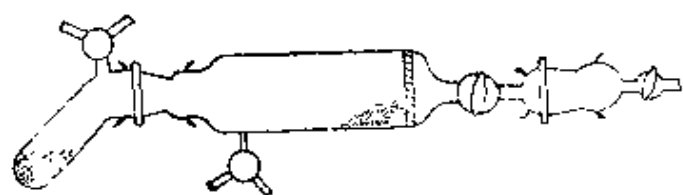


图 1-50 固体试剂的干燥

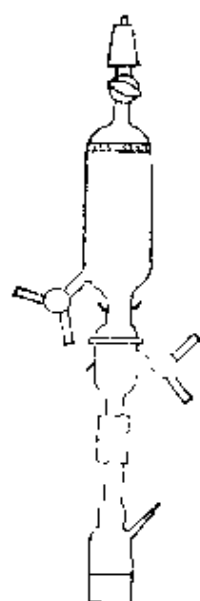


图 1-51 干燥后物料的转移

操作如图 1-49 所示这类装置时，整个装置要旋转一个角度，必须小心操作，不然仪器会松开或破裂。把整个装置固定到一个能旋转的架子上是可靠的。这种架子可按需要设计。图 1-52(A)

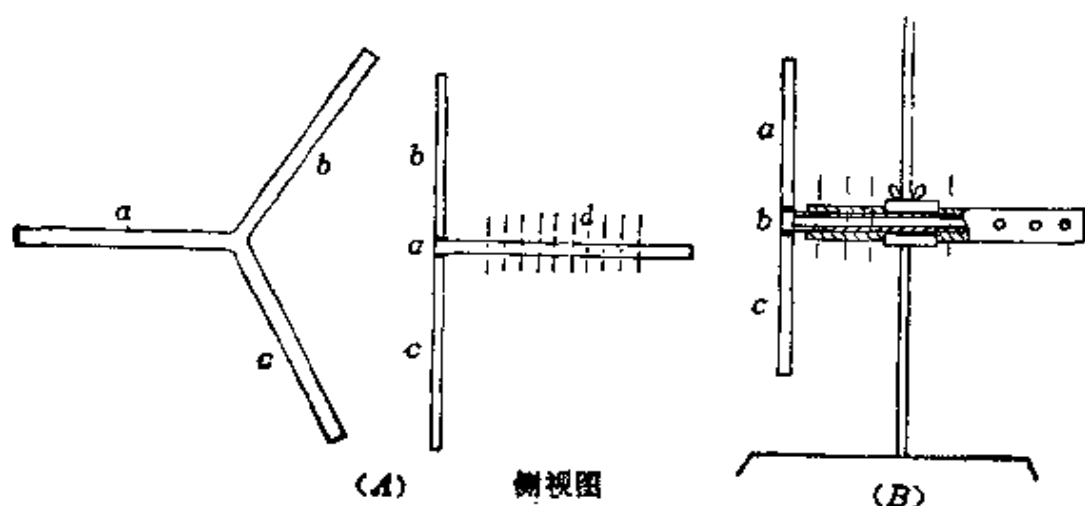


图 1-52 操作架的固定

所示的架子是由不锈钢管焊制的， a 、 b 、 c 三管直径均为 8 mm，三管互成 120° 角，在同一平面内。 d 管的直径是 10 mm，它垂直焊接在 a 、 b 、 c 三管交接点处。通过它把架子固定到大的台架上(图 1-52B)。台架上有一个套管， d 管插入这个套管中，利用 d 管与套

管上的孔用销子把两管牢固锁住。整个仪器用夹子固定在 a 、 b 、 c 三根管子上，操作时拔出销子，整个装置就可以通过 d 管平衡旋转。转到某一个角度需要固定时，将销子插入 d 管（ d 管上各方向都有孔）与套管的孔中锁住。钢管的长度取决于所使用的仪器的大小。

Schlenk 技术和注射器针管技术联合使用，普遍用于液体的计量和转移。图 1-53 所示的装置就是其中的一例。它的优点是 B 处是磨口，不是橡皮隔膜塞，这样就可减少橡皮污染的机会，同时针头插入拔出不受阻力，极为迅速和方便。

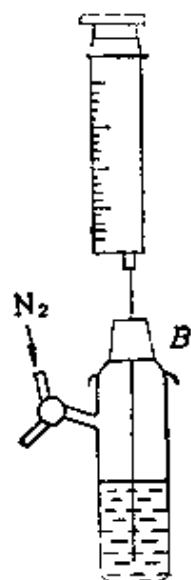


图 1-53 Schlenk 仪器与注射针管联合使用转移液体

1.4.3 简化的 Schlenk 瓶及其操作

简化的 Schlenk 瓶，俗称羊角瓶，处理空气敏感化合物也很有用。它的基本结构如图 1-54 所示，有的在瓶顶上还有一个小钩，

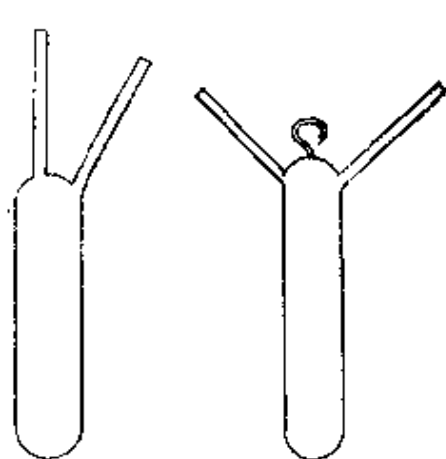


图 1-54 羊角瓶

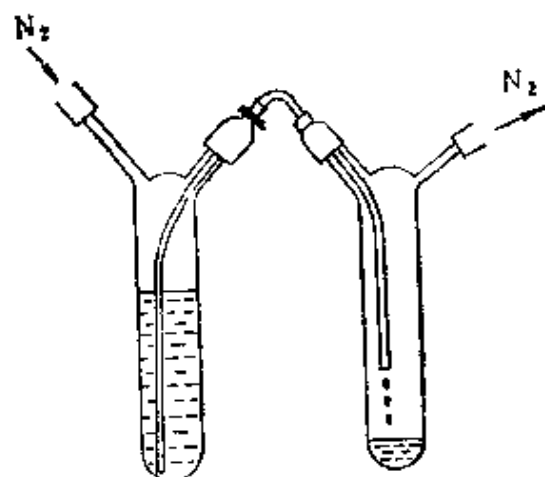


图 1-55 使用羊角瓶转移液体

可以用它称重。瓶子大小和形状视用途而定，小的几毫升，大的几

百毫升。它可以通过橡皮管、塑料管、金属管与玻璃仪器相连。还可以直接熔接到玻璃仪器上。按图 1-55 用塑料管把两个羊角瓶连接起来，可以进行液体的转移，转移后羊角瓶的两个角熔封。熔封的羊角瓶可以长期保存空气敏感化合物。这是它的独特优点，其它贮存空气敏感化合物的玻璃容器都不如它可靠。

下面以烷基铝化合物的分装保存为例说明羊角瓶的使用方法。按每次需要 10 mL 烷基铝溶液要求，做成直径 20 mm、长 80 mm 的瓶体，两个羊角管的直径为 6 mm。加工后用铬酸洗液浸泡 24 h，用水冲洗干净，再用无离子水冲洗两次，倒置晾干。在煤气灯上熔封一个羊角，用优质橡皮管按图 1-56 所示连接到分配管上。抽真空，用高频电火花检漏仪检查羊角瓶两角焊接处是否漏气。用弱的火焰烘烤羊角瓶，边烤边抽真空、充惰性气体，冷却到室温。再抽空置换，重复三次。用双针头管技术将烷基铝溶液转移到每个羊角瓶中。把另一个角也熔封起来。封好后的羊角瓶放到装有蛭石的箱子中存放。

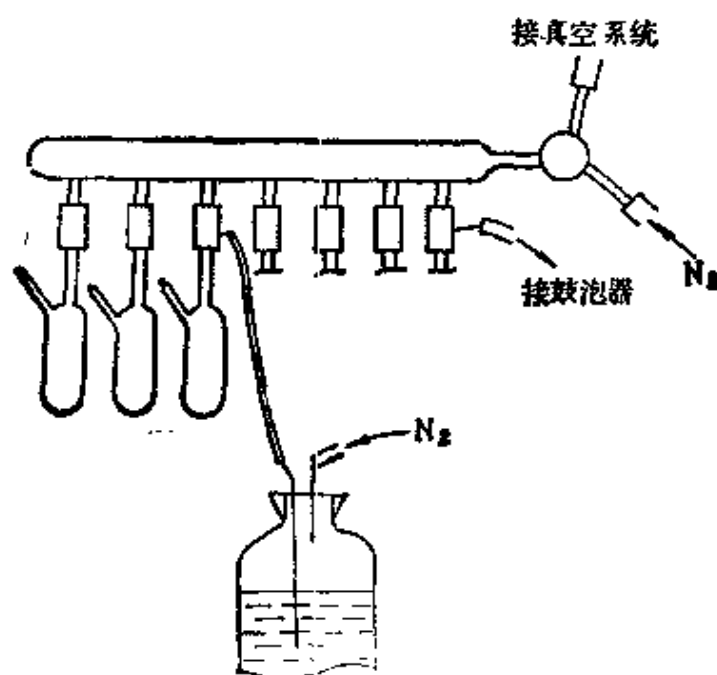


图 1-56 烷基铝溶液分装

使用时,用锋利的扁锉刀在熔封的两个角的细端各划一痕迹,在一支角上套上充有惰性气体流的胶管,折断胶管内划痕处,随后惰性气体即流入羊角瓶中,折断另一支角划痕处,惰性气体流出。用已处理过的橡皮短管套在开口管上,用干燥的玻璃短棒堵塞橡皮短管。使用注射器针管技术计量转移烷基铝化合物溶液,整个操作过程如图 1-57 所示。

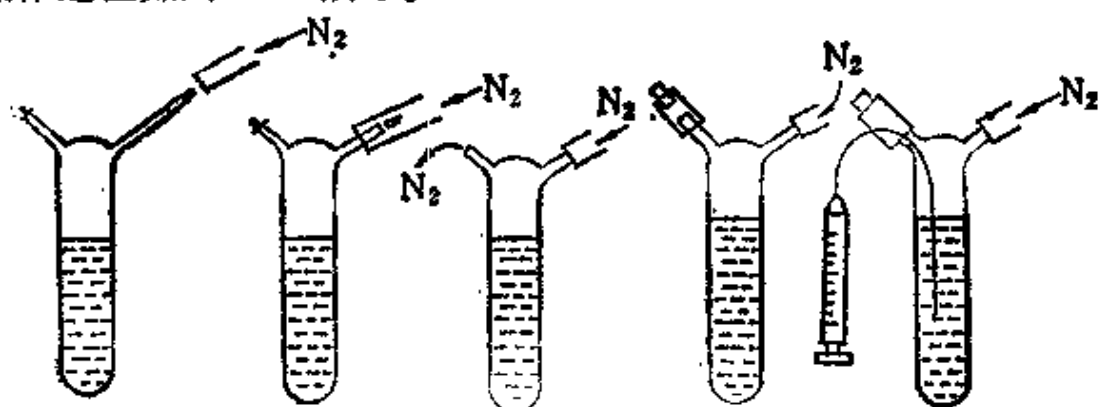


图 1-57 羊角瓶中液体转移过程

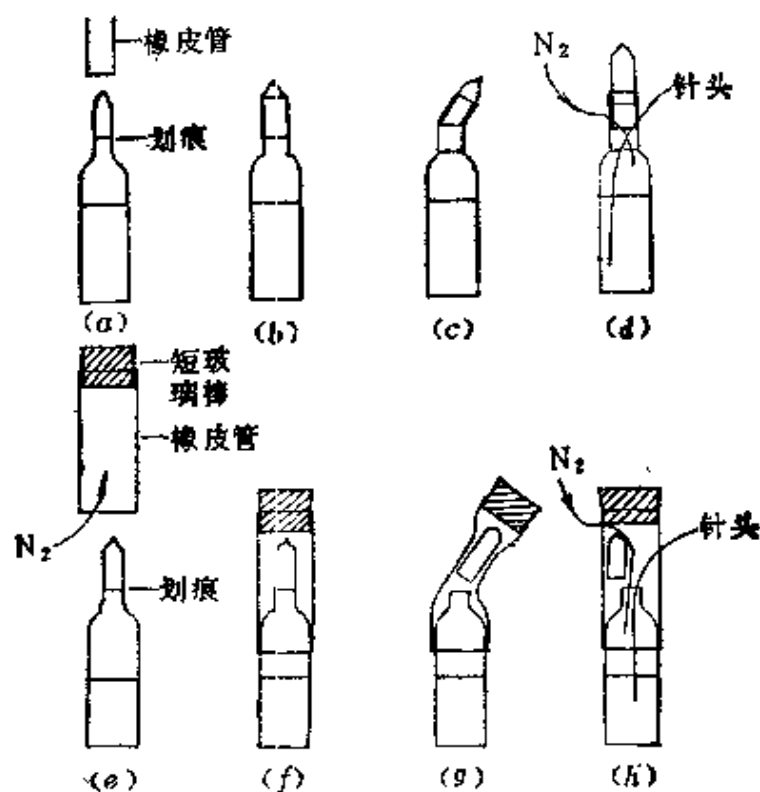


图 1-58 “独角”瓶物料转移

和羊角瓶使用方法相类似的“独角”瓶的操作过程如图 1-58 所示。市售的空气敏感化合物常常熔封在一个“独角”瓶中，它的转移方法也是使用针管技术。

可按图 1-59 所示的两种方法短时间地保存空气敏感化合物。由于空气可以通过橡皮管扩散，这种方法不可较长时间的贮存空气敏感化合物。必须用熔封的方法使羊角瓶密封才能长期贮存。

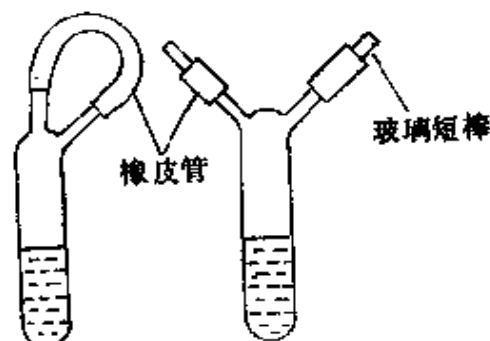


图 1-59 羊角瓶中暂时性保存试剂

1.4.4 玻璃仪器的熔封

熔封工具：在实验室中熔封玻璃仪器最常用的工具是火吹，又称手灯，其结构如图 1-60 所示。它有两个进口，在出口处变成同心套管，内管通压缩空气和纯氧的混合气，套管通煤气或石油液化气。根据熔封材质调节空气与氧气的比例；根据熔封阶段调节煤气的用量，即调节火焰的强弱和火焰的长短。

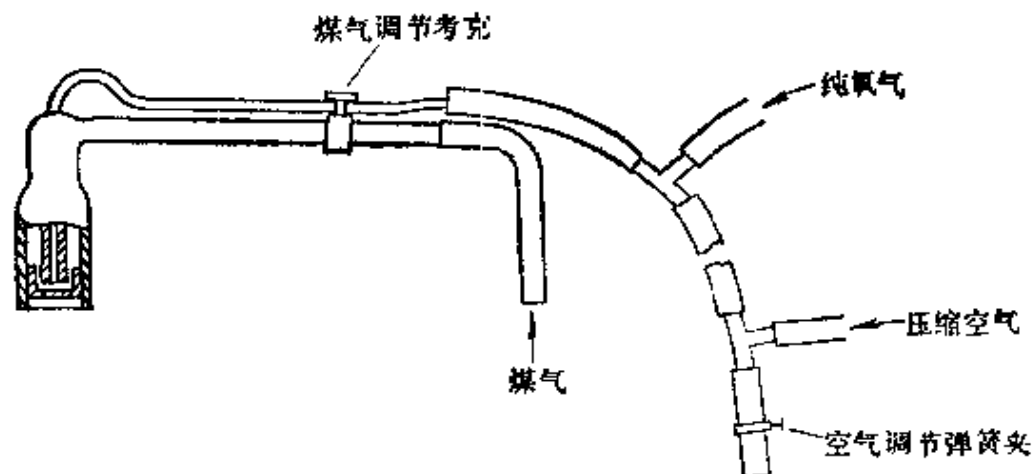


图 1-60 火吹结构示意图

熔封方法：以羊角瓶的熔封为例说明熔封操作过程。熔封有两种方法，一种是在真空下熔封，一种是在惰性气体流下熔封。如果要将图 1-59 所示的羊角瓶熔封，可将羊角瓶先用干冰或干冰-

乙醇冷冻剂冷却,然后熔封。也可在抽空条件下熔封。在抽空条件下熔封,开始用较大的火焰在管的四周慢慢均匀加热,使管慢慢均匀地收缩,最后用强细的火焰熔断。在惰性气体流下熔封,需要按图 1-61 所示在角外接一个“T”形管,保证熔封时瓶内处于常压,否则烧软的玻璃管会鼓泡、破裂,以致无法封严。不论哪种封法,

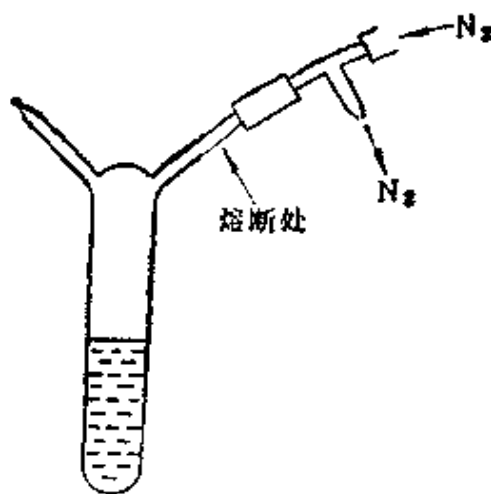


图 1-61 羊角瓶熔封方法

都要细心操作。具体操作如下:用弱火焰慢慢烘烤要熔封处,使管内壁上的液体挥发。然后用强火焰均匀加热管子的四周,慢慢地拉管,使管变细变长,再用尖火焰烧细管,边烧边拉成毛细管,继续用尖火焰将毛细管熔断(不是强拉断)。为了使熔封处有较厚实的壁,拉成毛细管后,边加热边向内推管,看到毛细管中孔道封死后再熔断。继续用火把细尖端烧成一个珠状。这一步需要仔细观察,细心操作,如加热“过头”,原熔封处会鼓泡裂开。熔封后用黄色小火焰继续加热,使熔封处慢慢冷却“退火”。待熔封处冷至室温,把羊角瓶倒置,检查熔封处是否有液体渗出,如果有渗出现象,立即采取补救措施。在封好的羊角上套一短橡皮管,以保护熔封的细端。

1.4.5 固体物料的转移

固体物料的转移是较困难的,在可能的情况下,多数是配成溶液,使用针管技术转移。在必须以固体状态转移时,最好是在惰性气体操作箱或操作袋中转移。在一般实验室中,常常使用 Schlenk 仪器和改进的 Schlenk 瓶转移固体物料。把两个 Schlenk 瓶用一个裤形管连接起来(图 1-62),按图 1-62 的方法用一小勺转移物料。

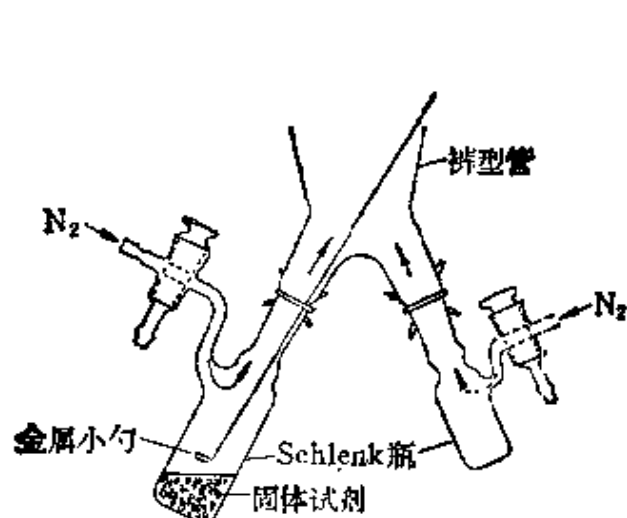


图 1-62 用裤形管转移固体

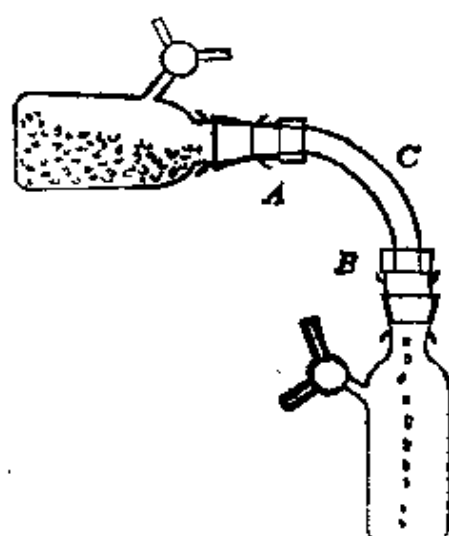


图 1-63 用螺口接头管转移固体物料

图 1-63 是两个磨口的 Schlenk 瓶通过两端有螺口接头 A、B 的粗管 C 连接，进行固体物料的转移。C 管可以是玻璃管、金属管或塑料管。连接管 C 的两端也可以直接连接到磨口帽或磨口塞短管上。使用磨口接头的 Schlenk 瓶有一个缺点，即磨口密封润滑脂往往会污染物料或物料粘到磨面上影响密封，需要清理油脂再重新涂油脂。

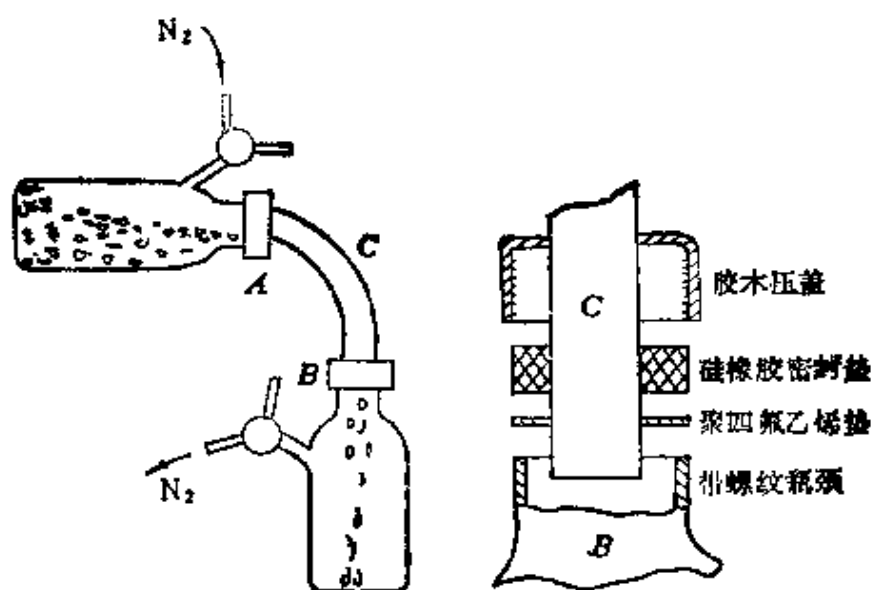


图 1-64 用带螺纹接口的 Schlenk 瓶转移固体

把带有磨口接头的 Schlenk 瓶改造成带有螺纹接口的 Schlenk 瓶, 按图 1-64 所示接上连接管 C, 进行物料转移, 可以克服油脂污染的问题。

如果固体物料贮存在羊角瓶中, 可用一短橡皮软管将羊角瓶与带有磨口接头的 Schlenk 瓶连在一起, 进行物料转移(图 1-65)。

使用 Schlenk 瓶转移固体物料, 无论用哪种连接方式, 其转移过程的操作细节都相同, 可参考用双针头管转移液体的操作 (1.3.4 节)。

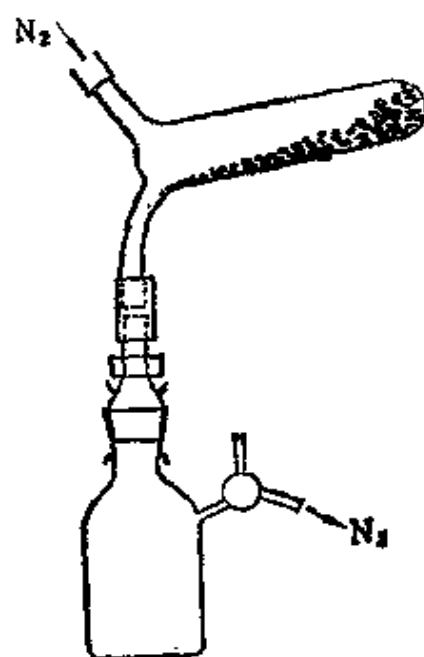


图 1-65 用羊角瓶转移固体

1.5 玻璃仪器的洗涤干燥及橡皮材质的处理

1.5.1 玻璃仪器的洗涤干燥

不论使用干燥箱技术、注射器针管技术, 还是使用 Schlenk 技术来处理空气敏感化合物, 仪器的洗涤和干燥都是十分重要的。大多数空气敏感化合物遇水和氧都会发生激烈反应, 甚至酿成爆炸、着火等事故。用作阴离子聚合和配位聚合的仪器, 器壁上吸附的微量氧、水会把催化剂完全破坏, 导致实验失败。已接触过空气敏感化合物的仪器不能随便暴露到空气中, 也不能直接用水洗涤。使用过的仪器尽可能将里边的化合物转移干净, 然后用注射器加入能溶解被处理的化合物的惰性溶剂, 使其稀释到安全浓度以下。转移出惰性溶剂后, 将仪器放到通风柜中, 与空气中的氧和水进一步接触后, 再用水或有机溶剂洗涤。必要时用稀酸、稀碱洗涤, 甚至用铬酸洗液浸泡, 再用水和无离子水冲洗到仪器透亮、器壁上不挂

水珠为止。新的仪器也要经过严格洗涤后才能使用。

洗涤过的仪器放到空气中晾干,再放到干燥箱中烘烤,干燥箱的温度为 125°C 时,需要干燥过夜; 140°C 时至少干燥 4h。从干燥箱中取出的仪器在惰性气流下趁热组装,所有的接头要涂硅酯或碳氢润滑脂,在惰性气流下冷却待用。或把仪器从干燥箱中取出趁热放到干燥器中冷却存放,干燥器中充满惰性气体保护更好。

像 Schlenk 这种有活塞的仪器,在洗涤前一定要用蘸有溶剂的棉花球将活塞内的润滑脂轻轻地擦洗干净,否则润滑脂很难用水洗掉。干燥时互相配合的磨口接头或活塞要互相脱离,分开放置,防止“粘结”到一起,干燥后放到一起保存。即使这样洗涤干燥过的仪器,在使用前仍需要加热抽空-惰性气体置换,把吸附在器壁上的微量水和氧移走。一般干燥过的仪器,在加热抽真空时,在仪器壁上会出现一层“水雾”,这足以说明加热抽空-惰性气体置换这一步的必要性。

1.5.2 橡皮材质的处理

在处理空气敏感化合物的操作中,通常用橡皮管作为连接物,用橡皮塞、橡皮隔膜塞作为密封物,用塑料管转移物料。这些物品在使用前必须经过严格清洗和干燥。因为这类物质的表面很粗糙,吸附着大量氧和水等杂质,也容易粘上油污,使用前又不能用加热抽空等方法除去这些杂质,因此它们的洗涤、干燥和保存更显得重要。这些物品的用途不同,和溶剂、针头等接触的方式不同,可选用下面不同方法处理。用蘸惰性溶剂的脱脂棉花球擦洗其表面,去掉表面的油污及机械杂质;用纯化过的溶剂冲洗管子的内壁;用可能接触的惰性溶剂浸泡橡皮物品,使其表面层中含有的橡胶制品加工过程中添加的各种助剂萃取出来,但这种萃取的时间要根据橡皮物品的使用目的严格掌握,萃取时间太长,会把橡皮内部的助剂也萃取出来,造成橡皮内部有很多小孔隙,可能破坏密

封效果。处理过的橡皮物品放到通风柜中晾干，再放到真空干燥箱内长时间抽空干燥，干燥后转移到干燥器内保存。若能放到惰性气体保护环境里保存更好。在安装使用橡皮物品时，最好戴上干燥过的薄纱手套，不要用手直接接触这些物品的可能暴露到被处理的空气敏感试剂的表面。

1.6 高纯度试剂的制备与保存

在处理空气敏感化合物时，经常用到一些液体试剂，如反应物、溶剂、稀释剂、洗涤剂等等，也用到一些固体化合物，如反应试剂、Ziegler-Natta 催化剂的固体组分等，还可能涉及到某些气体物质，如氢、气体碳氢化合物等。这些物质都必须经过纯化，除去有害杂质后才能使用。纯化后需要密闭保存，否则将对要处理的空气敏感化合物有很大的影响。本节仅对纯化试剂中的氧和水的一般方法做一介绍。

1.6.1 液体试剂的处理及保存

有机试剂，即使是分析纯试剂，也会含有溶解的氧和水，用它来处理空气敏感化合物是不可靠的，必须加以精制。

液体试剂脱氧最简单的方法是用图 1-66 所示的装置，通过针头把惰性气体导入下面有过滤砂芯的过滤管中，通过它使惰性气体分散而与液体试剂接触，把其溶解的氧吹脱出来。脱出溶解氧的另一简单方法是在惰性气体下蒸馏。其方法是把高纯度惰性气体通入蒸馏瓶底部，然后进行蒸馏，惰性气体在冷凝管尾部排除。

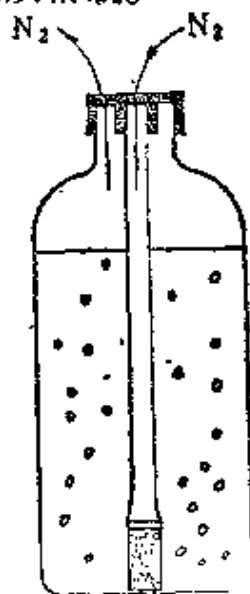


图 1-66 液体试剂脱氧

如果用分馏代替蒸馏效果会更好。不论采用哪种方法,都要注意控制通入惰性气体的量,通入惰性气体过多则会影响冷凝管的冷凝效率,还会带走一部分溶剂。甚至会造成惰性气体中其它杂质在试剂中的积累。这种方法和下面介绍的吸附剂除水方法相结合使用是很方便的。此外,用 10% 的硫代硫酸钠溶液同有机溶剂混合,剧烈摇动几分钟,也可以除去溶解的氧,但这种方法引进了水。将金属钾或金属钠与有机溶剂一起进行加热回流,可以同时除水去氧,后面将详细介绍。

除去有机溶剂中水的方法很多。最简单的方法是加入第三组分,如苯、氯仿等,使之与水形成最低共沸物,在惰性气体保护下共沸蒸馏可以除去大量的水。在实验室中用共沸蒸馏这仅是初步除水。初步除水也可以使用一些一般干燥剂,如氧化钙、碳酸钾、无水硫酸钠等。若制备高纯度的试剂,经过初步脱水的试剂还需要选择一些极活泼的干燥剂进一步干燥,这些干燥剂包括碱金属如钠、钾,金属氢化物如氢化钙、硼氢化钠、硼氢化钾、氢化铝锂,以及氧化物如五氧化二磷等。通常是在这些干燥剂存在下加热回流,直到水除尽后再在惰性气体保护下蒸出试剂。当然,这些干燥剂与处理的有机化合物是不发生化学反应的,也不能产生新的污染源。

以金属钠干燥环己烷为例,说明除水除氧的具体操作过程(金属钠除了能除水除氧外,还可以除去其它氧化性杂质)。其装置如图 1-67 所示。我们在冷凝管进口处装有一可转动的“半圆形挡板”用来控制回流量。分馏装置经抽空-惰性气体置换后加入环己烷试剂,然后加入金属钠加热回流。金属钠可以用压钠机压成丝状,也可以在环己烷溶剂中切成钠片,在惰性气流下加到蒸馏瓶中。用小的惰性气流保护,惰性气体出口接到干燥塔上,防止湿气扩散进入。在蒸馏瓶中加入少量二苯甲酮。当回流进行到蒸馏

瓶中液体变成蓝色时，表示环己烷中的水已耗尽。从蒸馏瓶底鼓入惰性气体进行分馏。收集高纯度环己烷。分馏结束后，在惰性气体条件下取下接收瓶。从接收瓶的活塞通入惰性气体，盖好磨塞，使瓶内保持微正压。为了使环己烷保存时间长些，可加入一些金属钠丝，只要金属钠丝保持金属光泽，环己烷中的含水量就可维持在

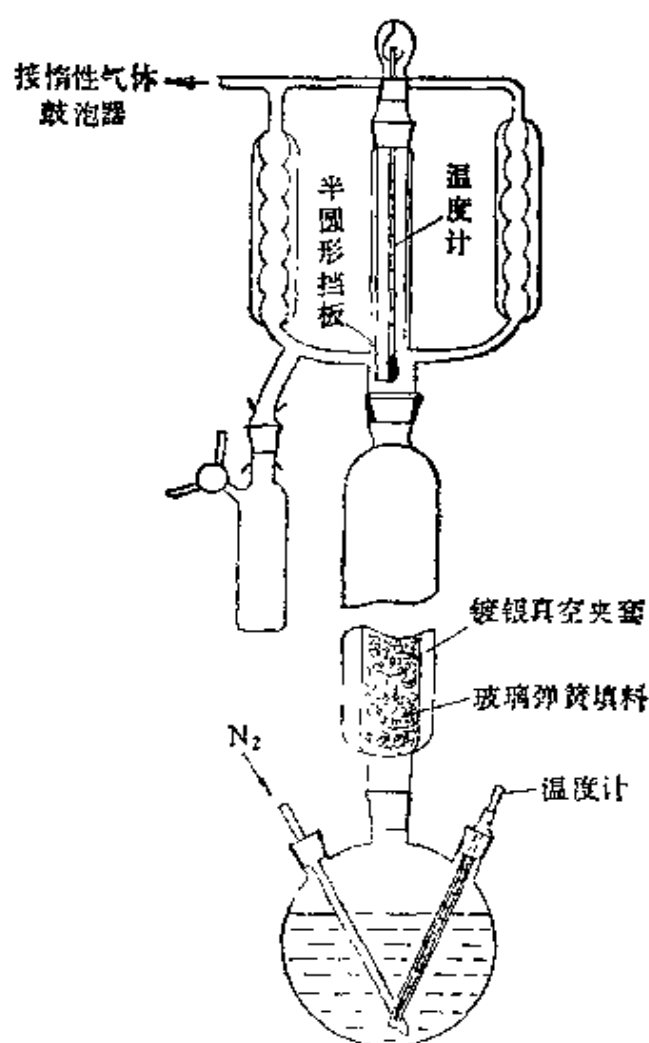


图 1-67 分馏装置

10ppm 以下。通常在 Schlenk 瓶中保存一个星期，金属钠丝表面仍然还发亮。蒸馏后剩下的钠渣要小心处理，分批加入少量乙醇使之慢慢反应掉，切不可加水；也可以将它保存在矿物油中，集中处理。蒸馏完后蒸馏装置也要在惰性气体保护下封严，以便下次使用。

用物理吸附的方法可以有效地干燥试剂。分子筛能够有效地干燥气体，也同样可以干燥液体。用分子筛可以干燥以下物质：丙酮、乙腈、丙烯腈、氯丙烯、乙酸乙酯、苯、丁二烯、正丁烷、丁烯、乙酸丁酯、正丁胺、氯丁烷、四氯化碳、氯乙烷、环己烷、1,2-二溴乙

烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、乙二醇二甲醚、二甲醚、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙醇、乙醚、2-乙基己醇、2-乙基己胺、庚烷、己烷、2-甲基丁二烯、异丙醇、异丙醚、甲醇、丁酮、戊烷、苯酚、丙烷、丙醇、丙烯、吡啶、苯乙烯、四氯乙烯、甲苯、三氯乙烯、二甲苯等。干燥方式可以采用柱式,例如含水 0.5% 的乙醇通过 1.5 m 长的 4 A 分子筛柱后,得到的乙醇含水量在 10 ppm 以下,用它干燥吡啶也获得了同样的结果。还可以把分子筛装入“蛇形”的细布袋中,放入密封可靠的溶剂瓶中。我们使用这种方法干燥甲苯试剂,甲苯的含水量可降至 6 ppm 以下。使用过的分子筛可以再生。再生的方法是把它在 150~300°C 加热几小时,最好是通入空气流或抽真空加热,防止分子筛上吸附的少量有机物碳化堵塞孔隙,污染分子筛。然后在干燥器中冷却保存。

硅胶、活性氧化铝都是干燥液体试剂的有效吸附剂。常将钴的化合物(如碘化钴)加入到硅胶中,称为变色硅胶,当硅胶由蓝色变为粉红色,表明硅胶已完全失去了干燥能力,需要再生。硅胶、氧化铝干燥剂的使用方法和再生方法同分子筛的使用、再生方法相似。

利用对空气极敏感的金属有机化合物,如丁基锂、烷基铝、氢化铝锂、烷基铝钠等除水除氧是极有效的。在使用了基锂、烷基铝等为催化剂时,为了使催化剂计量准确,必须使用极纯的试剂,常用这些金属有机化合物来处理所用的试剂。例如,用丁基锂引发丁二烯聚合反应,加入的丁基锂量可以控制聚丁二烯的相对分子质量及其分布。对丁基锂的计量要求十分严格,使用的溶剂和单体丁二烯必须极纯,可用二乙二醇二甲醚、四氢呋喃等为指示剂,用丁基锂纯化溶剂和丁二烯,破坏其中的水和氧等有害杂质。

纯化后的试剂以及空气敏感化合物保存得好坏,是实验成功的关键因素之一。这些化合物常保存在 Aldrich 密封瓶中,其密

封部分结构如图 1-68 所示。将胶木盖和有螺纹的瓶颈拧紧后，带有两个小洞的金属齿盖就固定到瓶颈的某一位置，压紧下面的聚四氟乙烯弹性体垫，使瓶子密封。拧开胶木盖，拿走金属齿盖上面的聚四氟乙烯弹性体垫，可以用注射针管技术注入或抽出试剂，也可以通入惰性气体。拔出针头后，下层弹性体垫自行密封住针孔，再拧紧胶木盖时，上层弹性体垫又会紧紧地密封住金属齿盖上的两个小洞。这样可以反复安全地转移试剂。暂时性保存纯化后的试剂也可以用 Schlenk 瓶或图 1-69 所示的装有聚四氟乙烯塞芯活塞的试剂瓶。在这种试剂瓶上装有一个如图 1-70 所示的磨口塞，在磨口塞上装有橡皮隔膜塞和聚四氟乙烯塞芯活塞。通过橡皮隔膜塞利用注射器针管技术处理瓶子和转移试剂。聚四氟乙烯塞芯活塞下面的磨口与瓶子相连接时需涂少量真空脂。

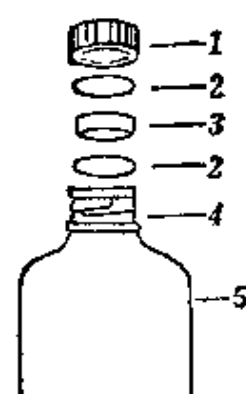


图 1-68 Aldrich 密封可靠的封装系统

1. 胶木盖；2. 聚四氟乙烯弹性体垫；3. 带有小洞的金属齿盖；4. 装有玻璃螺纹的特制瓶颈；5. 3202 琥珀色玻璃瓶

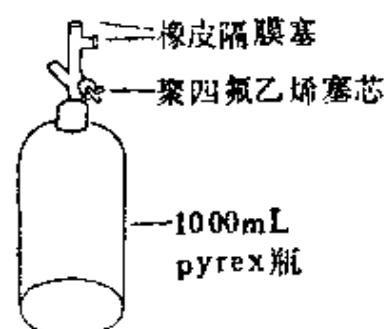


图 1-69 装有聚四氟乙烯塞子的储存瓶

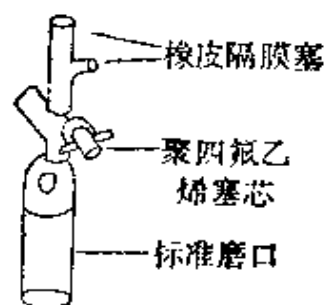


图 1-70 有聚四氟乙烯塞子的磨口接头

对于少量的高纯度试剂和空气敏感化合物，保存在羊角瓶中

是最安全的。用它保存像烷基铝类化合物既方便又可靠，能长期贮存。

1.6.2 固体试剂的处理及保存

在制备空气敏感化合物时，常用到固体化合物。如果固体化合物对空气不敏感，它的纯化可按一般固体化合物纯化方法(重结晶、升华、干燥等)进行。最后一步需要除去固体试剂表面上吸附的微量水、氧和有机溶剂，可用图 1-71 所示的装置进行抽空、充惰性气体、干燥剂等方法干燥，也可用它保存固体物料。使用的干燥剂是如五氧化二磷等吸附剂。使用五氧化二磷为干燥剂，其表面不能有糊状物覆盖，出现糊状物表明干燥剂已失效，需要更换新的干燥剂。五氧化二磷不能干燥碱性物质。欲干燥碱性物质时可用氧化钡。利用图 1-71 所示的装置干燥固体化合物的方法是长时间地抽真空，依据所干燥的物质的热稳定性，选择在不同温度下抽真空。加热方式可用套筒式电加热炉。抽空后通惰性气体冷却，并在惰性气体下保存。

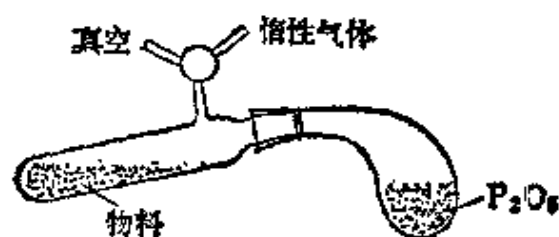


图 1-71 手枪式干燥器

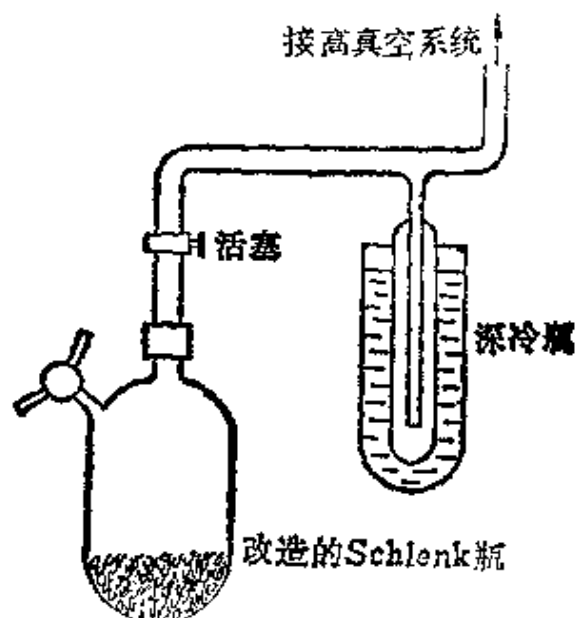


图 1-72 在高真空下干燥固体

在真空($<10^{-2}$ Pa 残压)下对固体物料进行脱水、脱氧或脱其它溶剂也是常用的方法。其装置如图 1-72 所示。装物料的

Schlenk 瓶可以熔接到真空系统上,也可以通过各种密封接头连接。真空系统的操作参见第二章第四节。干燥后的物料在惰性气体流下,从真空系统取下,并在惰性气体环境中保存。

如果固体试剂本身就是空气敏感化合物,则它的纯化必须在特殊的仪器中进行,在

1.4.2 节已经介绍过一些例子,这里再补充一个固体物料粉碎装置及操作。若得到的空气敏感的固体物料需要粉碎,

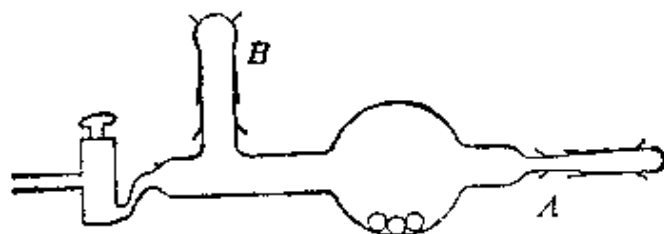


图 1-73 真空球磨器

可将物料转移到图 1-73 所示的真空球磨器中进行。其操作方法是:将磨球(玻璃珠)从磨口 *B* 放入,抽空-充惰性气体置换整个装置,在惰性气流下将物料从磨口 *A* 转入,使整个装置抽真空,并转动装置研磨固体物料。

1.6.3 气体试剂的处理及保存

气体试剂或易液化的气体试剂多数贮存在钢瓶中。实验室中使用的钢瓶容积由 0.2 L 到 60 L 规格不等,由于贮存气体的种类不同,其形状、耐压强度及瓶的材质各异。钢瓶受内压,空气不会进入瓶内。但是,当贮存高纯度试剂时,在使用前必须对空瓶进行除水除氧处理,以保证瓶内无水无氧。处理方法是:分别用稀酸、水、稀碱浸泡数小时,用水冲净,再用无离子水冲洗三次,最后用水溶性低沸点有机溶剂,如甲醇、丙酮等冲洗。有机溶剂倒出后,接到水泵上抽空,把有机物抽净。进行上述处理时,最好把钢瓶上的阀门拧下来,防止酸碱等化学物质腐蚀阀门。钢瓶经抽空初步干燥后,在瓶体上绕上电加热带加热,在加热条件下用机械泵抽真空($<10^3$ Pa 残压)数小时。然后充入精制过的惰性气体,放置几小时,取样分析惰性气体中氧和水的含量。如果达到要求,钢瓶可以

备用;如果氧和水含量达不到要求,还需要继续处理。

气体试剂的净化与使用也是很重要的操作。由工业生产得到的钢瓶装的气体或液化气体,如果含氧和含水量过高,需要净化后才能使用。对不同的物质应采用不同的净化方法。像氢这种不凝气,可以采取净化惰性气体的方法和流程进行。像丙烯、丁烯、丁二烯这种高挥发性物质,在室温下是气体,它们的含氧、含水量过高,可以采用图 1-74 所示的流程脱氧脱水处理。脱水用的是活化分子筛、活性氧化铝柱等。脱氧可用 AgX 分子筛柱。净化后的气体通过橡皮隔膜塞、双针头管送到: A. 溶剂吸收瓶中,配成溶剂; B. 反应器中,直接参加反应; C. 冷阱中,冷凝成液体。液化气体的计量有各种方法,如称质量、测量体积、测流速等。

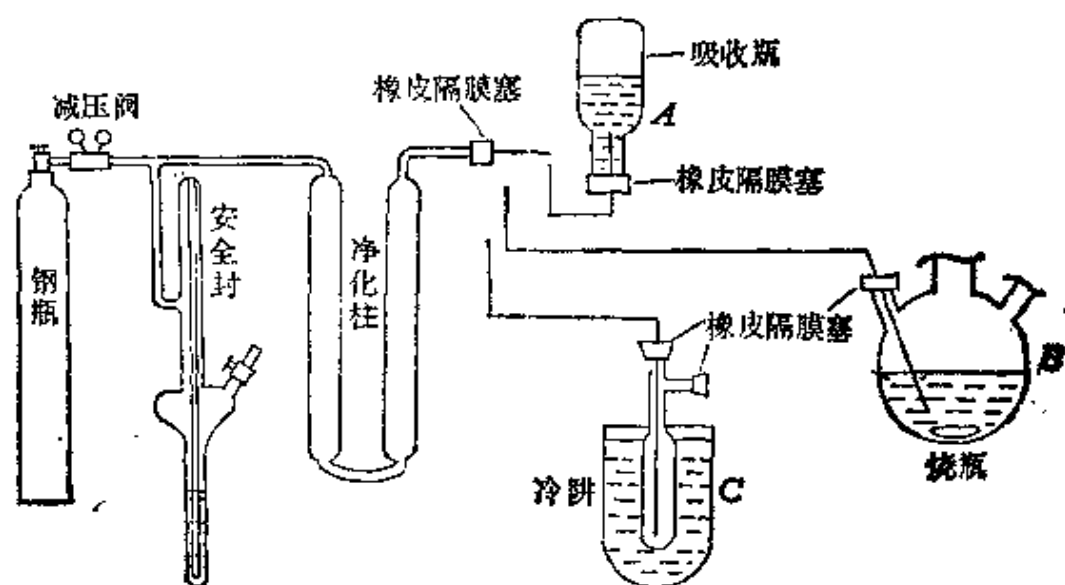


图 1-74 高挥发物质的净化流程

1.7 空气敏感化合物的合成与分离操作举例

1.7.1 一般原理

合成空气敏感化合物是在一套普通磨口仪器装置上,附上各种特殊接头(图 1-75)、惰性气体源和鼓泡器(图 1-76)等组装成

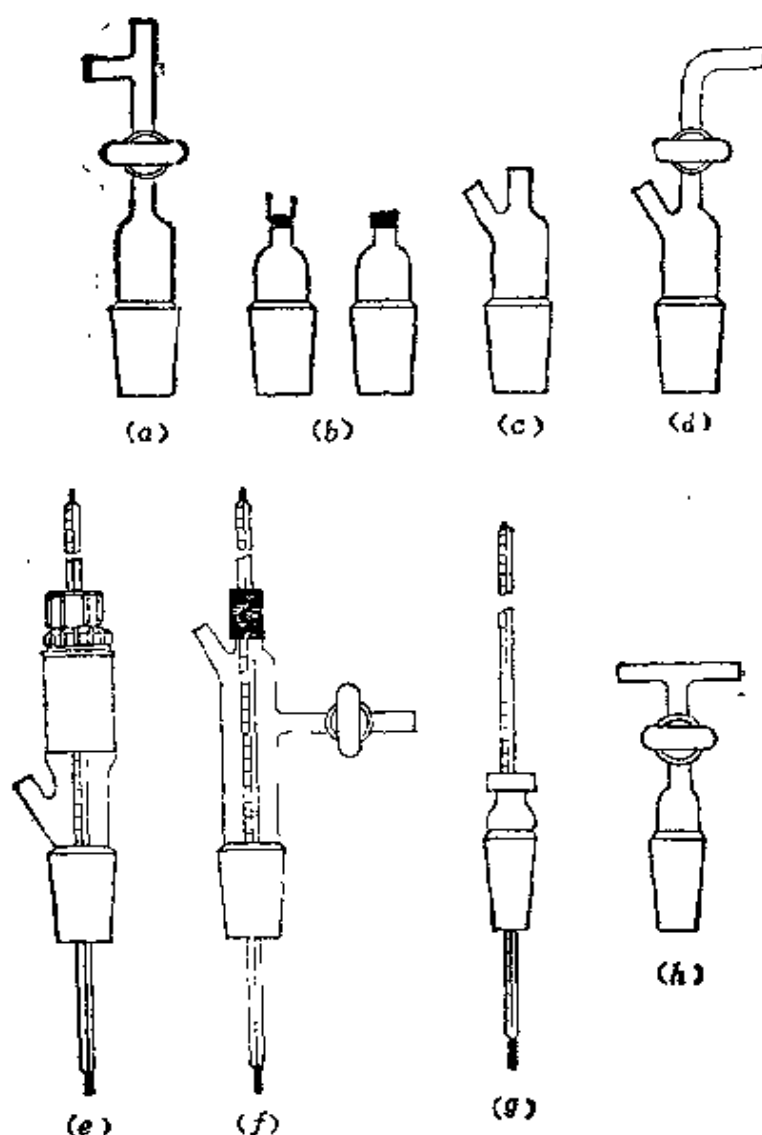


图 1-75 各种接头设计

的惰性气体保护系统(图 1-77、1-78、1-79)中进行的。物料的转移、产品的分离纯化是综合使用注射器针管、双针头管、Schlenk 等技术操作。

图 1-75 列出的各种形状接头,可根据操作者的目的和使用习惯选用。惰性气体源在前面(1.1.6 节)已经介绍过了。此处再强调一点,惰性气体净化装置的分配管至反应装置间的橡皮管要选

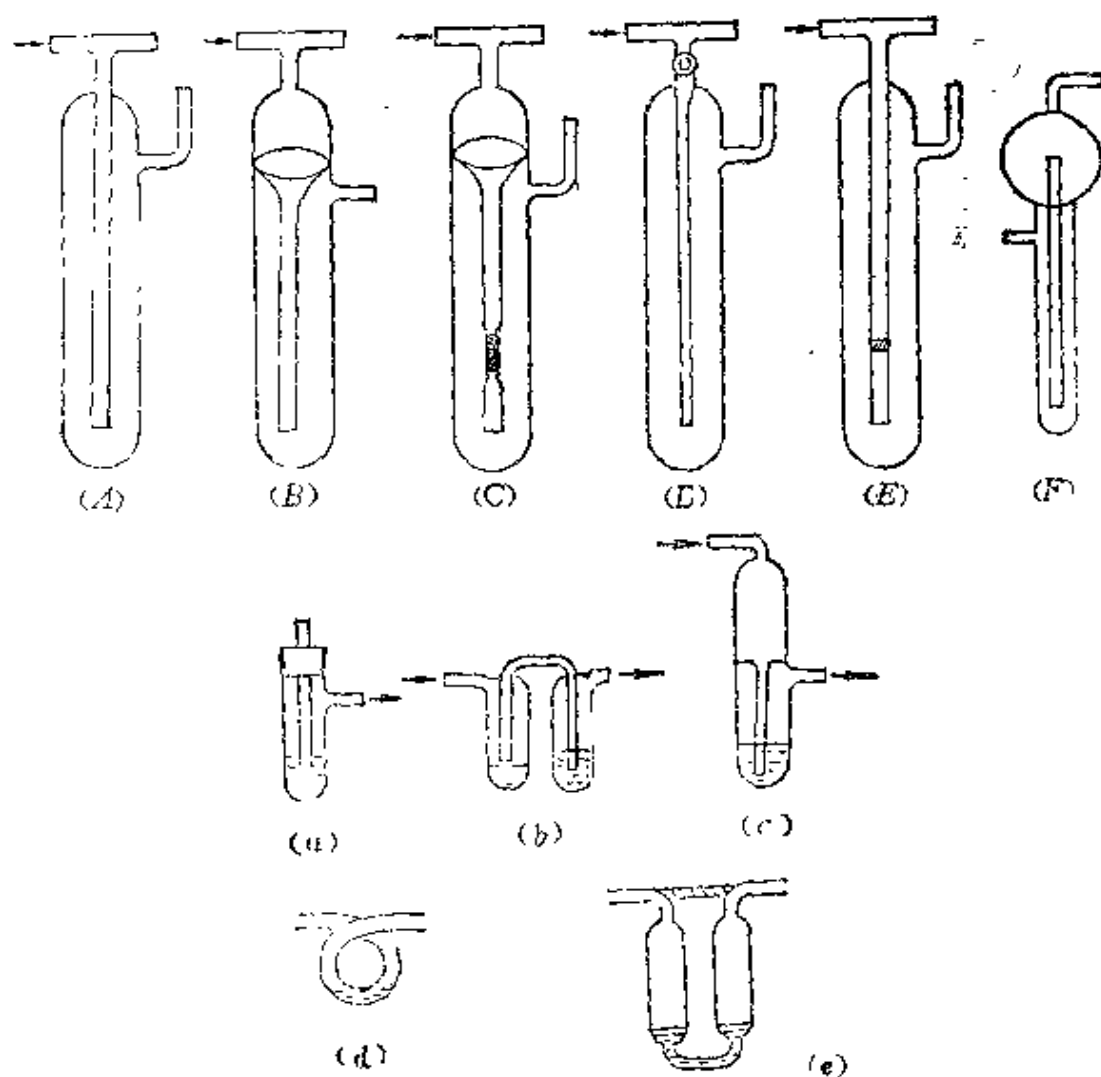


图 1-76 典型的鼓泡器设计

(A) T型鼓泡器；(B) 玻璃溶解鼓泡器；(C) 有单相阀的鼓泡器；(D) 有活塞的鼓泡器；(E) 有过滤砂芯的鼓泡器；(F) 有缓冲作用的鼓泡器；(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 各种简易鼓泡器

用厚壁优质管，管子尽可能短些。使用前一定要用惰性气体清扫，使用后保持管内惰性气体呈微正压。

在惰性气体保护下，合成及分离空气敏感化合物，在常压下操作，使用标准磨口连接仪器，磨口处不涂润滑脂就可以达到密封要求。为了保持连接处转动灵活，或进行高温、真空操作，磨口处必须涂润滑脂。润滑脂在物料蒸气作用下渐逐溶解，会失去润滑、密

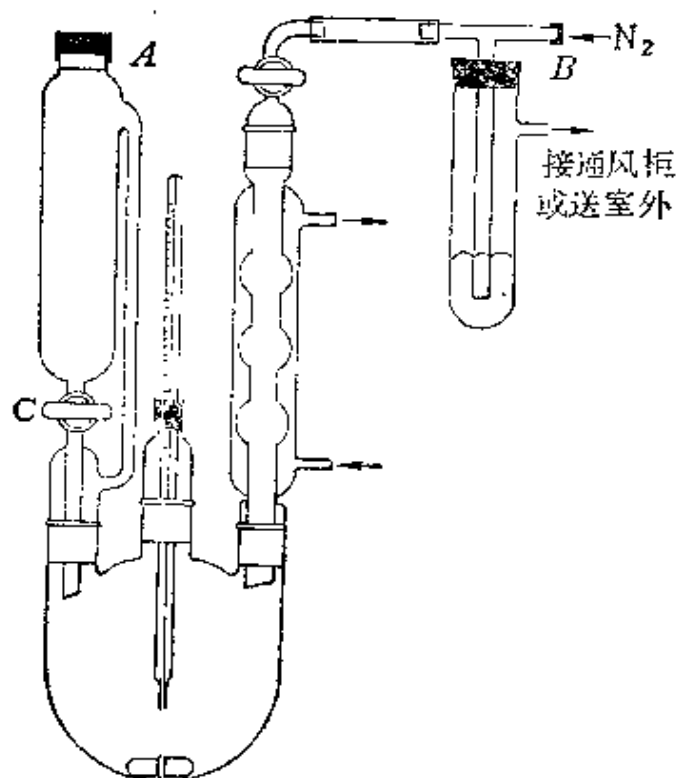


图 1-77 空气敏感化合物反应装置

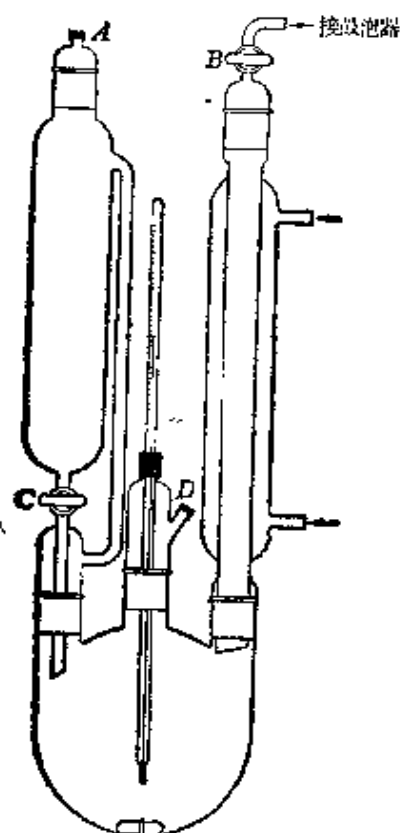


图 1-78 反应装置

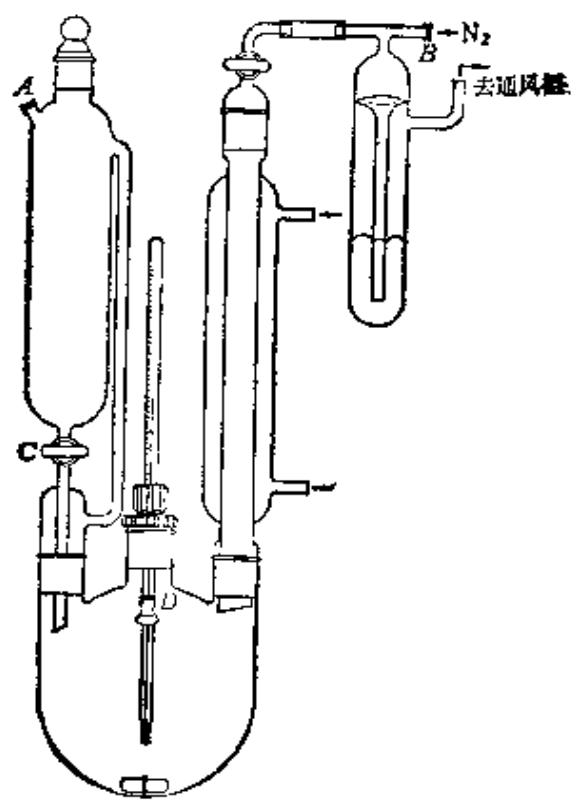


图 1-79 反应装置

封作用,还可能污染物料,有时物料与润滑脂发生化学反应,粘住磨口连接处,不能转动,造成实验失败或仪器拆不开。在这种操作条件下,可用聚四氟乙烯磨口套套在磨柱上,也可以用薄的聚四氟乙烯带绕到磨柱上,再使磨口仪器相连接。聚四氟乙烯化学惰性大,有弹性,又能自润滑,密封效果很好。

鼓泡器是在惰性气体下处理物料不可少的仪器。第一,它可以指示惰性气体有无和流量大小;第二,保证操作是在小的正压下进行;第三,防止或减少外界空气扩散进入操作系统。所以又称它为安全液封。鼓泡器的形状是多种多样的。图 1-76 所示的是实验室中常用的几种。(A)~(E)一般是串联在惰性气体源和操作装置之间使用。(a)~(e)一般是连接在惰性气体放空位置。(B)、(C)、(b)、(c)、(e)结构的优点是,在操作系统突然负压时,液封介质不易冲入操作系统。(C)是在惰性气体泄漏的小管上装了个反向阀,它的作用是当操作系统突然减压时,可防止液封介质和空气倒吸进入操作系统。(D)是在惰性气体泄漏小管上装一个活塞,在系统需要抽真空或增加压力操作时,使用它特别方便。(E)是在惰性气体泄漏小管上装有一个小砂芯,起到缓冲和过滤作用。液封介质可以是汞、液体石蜡或其它难挥发物质,由反应系统要保持的正压大小选择其密度和装填高度。尽可能少选择那些对水、氧有较大溶解度或毒性较大的介质。

反应介质的搅拌,除了在粘度很大或悬浮物料下非用机械搅拌不可外,尽量使用电磁搅拌装置。后者的优点是装置简单,系统容易密封;用一台电磁搅拌器可以在搅拌反应介质的同时搅拌加热或冷却介质;反应结束后,反应液要经过蒸馏、特别是减压蒸馏时,它可以代替沸腾石、毛细管等。我们用聚四氟乙烯或玻璃包裹的稀土搅拌磁子与稀土永久磁铁做的磁力搅拌器相配合,搅拌效果很好。

图 1-80 给出了几种机械搅拌装置的密封形式。(a)是搅拌棒与密封塞间靠精确磨面相配合的密封装置,运转时用矿物油润滑;(b)是一般液体(如汞、重质石蜡油等)介质密封装置;(c)是带有填料的密封装置,一般是由金属做的;(d)是填料式密封装置,由不锈钢精加工车制,其表面车成玻璃仪器标准磨口接头的尺寸,与反应烧瓶磨口接头和配,其里边车成填料密封的形状;(e)是由聚四氟乙烯塑料车成的类似(d)的结构,它的密封材质不是填料,而是一个耐溶剂的O型圈;(f)是利用医用注射器改装的密封装置,靠橡皮塞与反应瓶连接,运转时用矿物油润滑针管的外套筒与内塞柱间磨面,密封效果很好,甚至可以在较低的真空度或微弱的压力下操作。搅拌棒的材质可以是玻璃的,也可以是金属的。搅拌桨的形状各异,根据需要进行选择。为了增大搅拌效果,在搅拌棒的适当位置用软线增绑上各种形状的聚四氟乙烯片,能显著地改善搅拌效果。

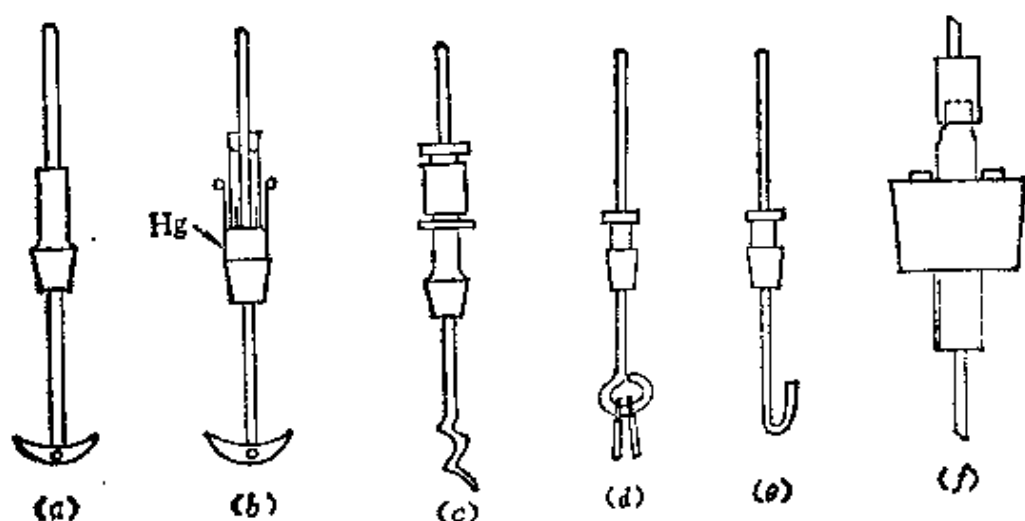


图 1-80 典型的搅拌密封装置设计

在回流反应时,冷凝器中使用的冷却介质可以是水、煤油等。低温回流反应的冷凝介质可以是冰-水混合物、冰盐水、干冰-煤油混合物、干冰-丙酮混合物,以至液氮等。低温冷凝器的形状如图

1-81 所示。通过不断加入冰 或干冰调节冷凝介质的温度。

在加热下进行反应时，最好采用红外线炉、红外线灯、电热套直接加热和介质浴间接加热。使用的加热介质可以是气缸油、液体石蜡、各种牌号的机油、氢化植物油、硅油等。在低温下进行反应时，冷却介质可以采用回流冷凝器用的低温冷凝介质。对于遇

水会发生爆炸性反应的物质的合成，不论是加热介质还是冷凝介质，都应避免使用水、冰之类介质，使用它们是不安全的。对于一般性空气敏感化合物的合成，也应尽量避免使用水浴加热，水蒸气会凝结在反应瓶的磨口接头处。

反应物料是液体或溶液，通过恒压滴液漏斗加入反应器是方便的。若为固体物料，尽可能将它转变成溶液加入反应器。必须以固体形式加料时，可采用图 1-81、1-82 的加料方式。若固体物料本身是空气敏感化合物，图 1-81 的加料方式是不可取的。

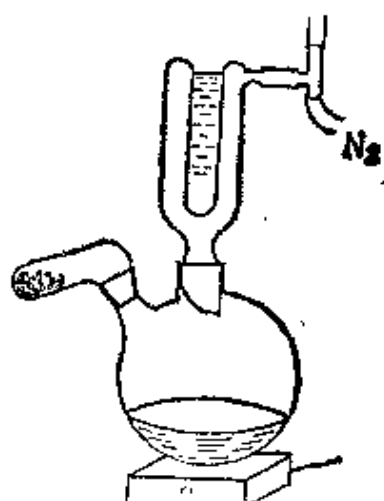


图 1-81 带有固体加料的
低温回流反应装置

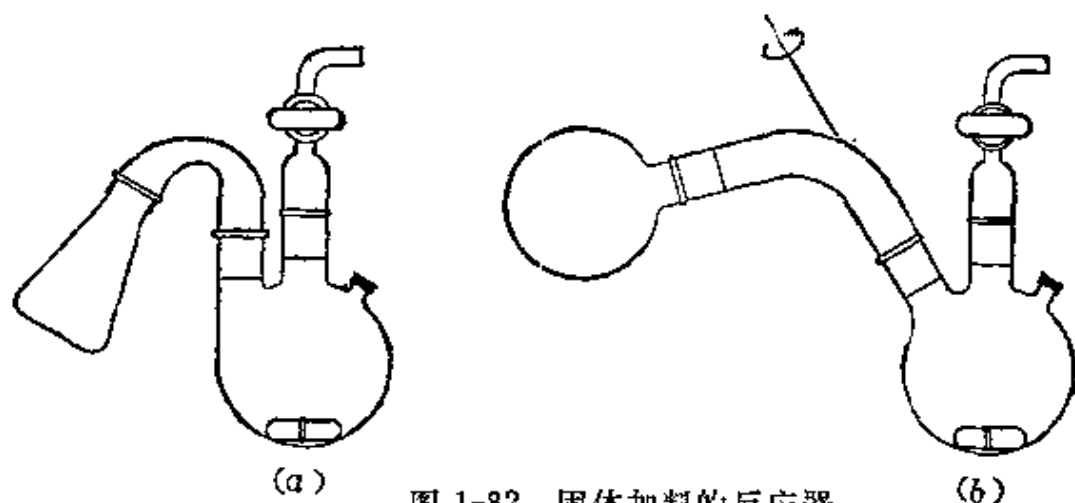


图 1-82 固体加料的反应器
(a) 软质管连接；(b) 带磨口的弯管连接

金属(如镁条、锂带)的加料是件麻烦的事。市售的镁条由于长时间接触空气,表面上有一层氧化膜,使用前必须用细砂布磨去氧化层,然后在图 1-83 所示的空间 A 处,剪成小片加入反应器。市售的金属锂有块状的,也有带状的,都用石蜡等惰性物质灌装在金属或瓷筒中保存。使用时剥去保护层,用惰性油脂裹住,用木锤敲成薄片,然后用惰性溶剂洗去表面上的油脂,迅速移到图 1-83 所示的空间 A 处,剪成小片加入反应器。对于金属钠、金属钾等软金属,切成适当大小的块,用滤纸吸去其表面上的惰性溶剂,放到压钠机中,在惰性气流保护下直接把钠丝压入 Schlenk 反应瓶中。

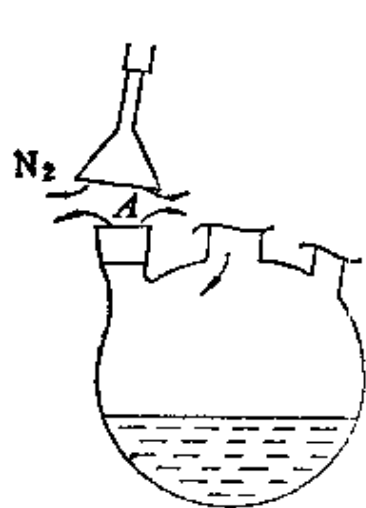


图 1-83 在惰性气流下剪金属条加料

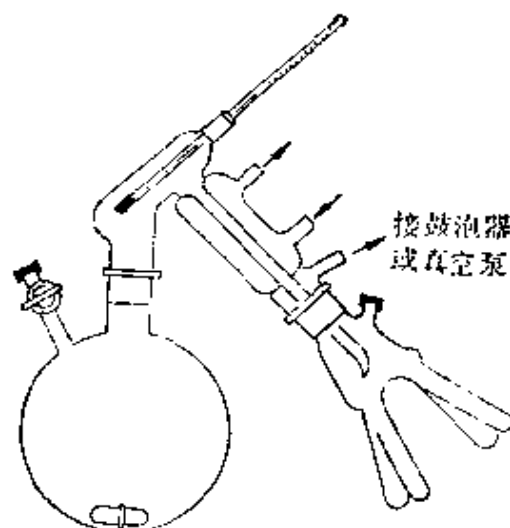


图 1-84 微量蒸馏器

反应产物是液固混合物时,要过滤分离,可用图 1-48 所示的有砂芯玻璃管的装置进行过滤分离,也可以用塑料管将反应混合物转移到 Schlenk 烧结漏斗(图 1-38)中过滤。反应产物是液体时,可以在惰性气体保护下,把反应装置改成蒸馏或减压蒸馏装置,进行分离。也可以将反应产物转移到已准备好的蒸馏装置中(图 1-84、1-85、1-86)再进行蒸馏。蒸馏结束后,待整个装置用惰性气体恢复常压,接近室温时,用针管技术把收集到的馏分分别转移到密封瓶中。

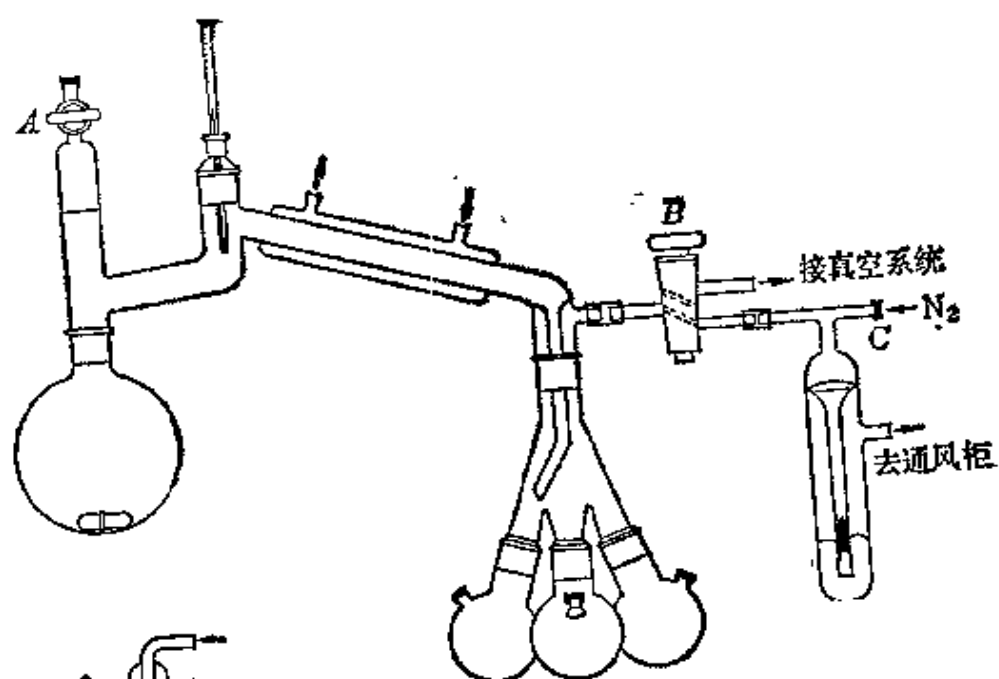


图 1-85 蒸馏装置

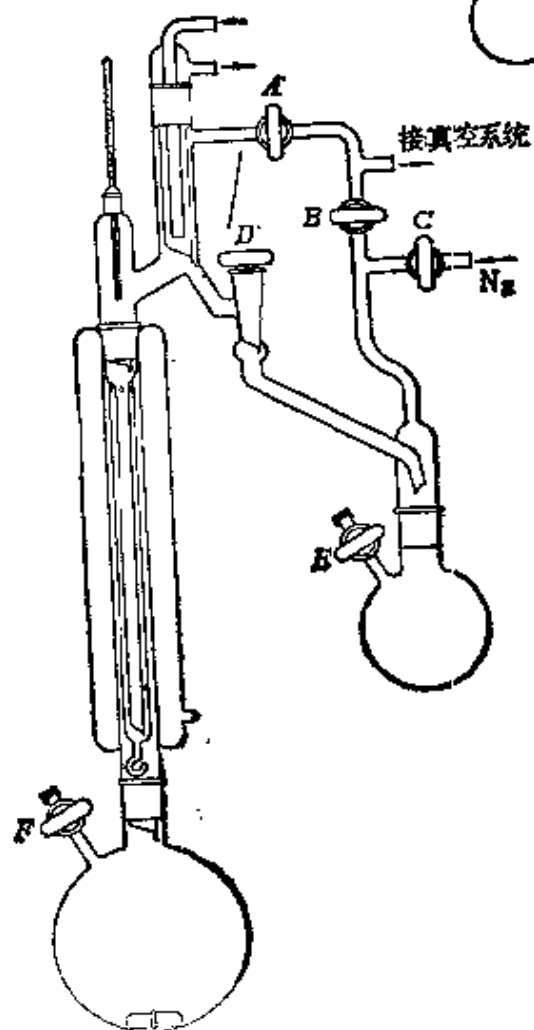


图 1-86 分馏装置 (Widmer 分馏柱)

如果反应规模是微量和半微量的,又不需要分馏操作,只要简单蒸馏即可,那就可以采用球管蒸馏技术。图 1-87 是球管 Kugelröhr 蒸馏装置。它可以在常压下操作,也可以在减压下操作。 A 盛被蒸馏的物料, B 是泡沫捕集瓶,操作时同 A 一起放在炉子内,如果蒸馏时不产生泡沫,可以省去 B 。 C 、 D 、 E 是不同形状的接收器。整个系统用惰性气体清扫后,在惰性气流下把物料转入 A 中,进行蒸馏或减压蒸馏。利用球管蒸馏技术分离挥发与不挥发的混合物是十分方便的。

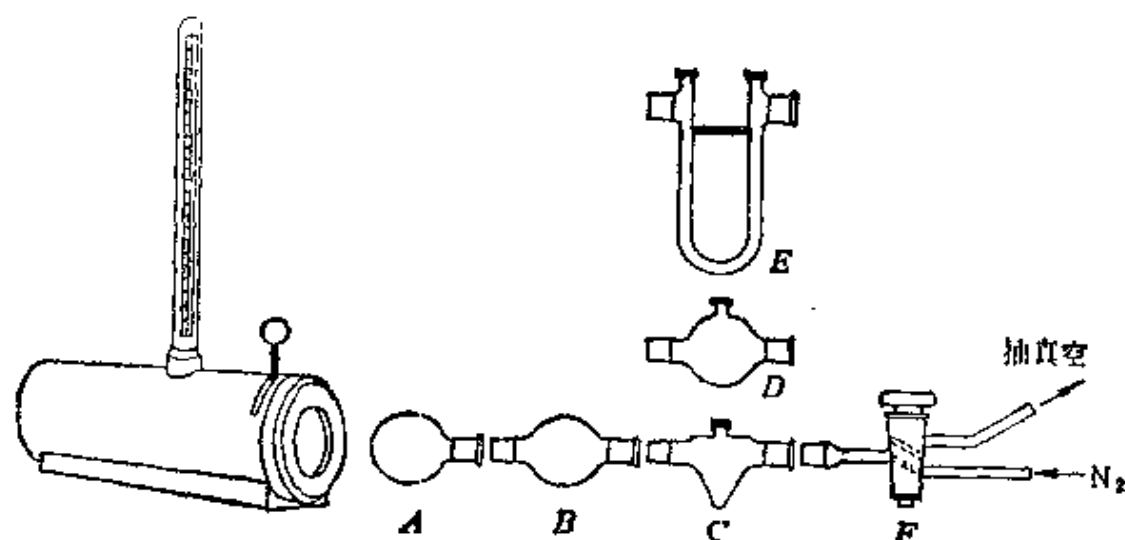


图 1-87 Kugelröhr 蒸馏技术

如果反应混合物需要进行色层分离,可在图 1-88 所示的色谱分离柱中进行。利用色谱柱分离空气敏感化合物,色谱柱的清扫是很重要的一步,由于柱内装的吸附剂是多孔物质,很可能吸附水和氧,并且很难脱附。必须经过长时间的抽真空、多次惰性气体置换才能把微量的水和氧驱赶干净。在条件允许时,加热能加快清扫速度。接收瓶最好使用 Schlenk 瓶,它既有利于转移,又可以使接收瓶处于常压。为了换接馏分方便,可采用图 1-89 所示的接收装置。分离完后,将羊角瓶熔封。色层分离在惰性气体压力下操作能够加快分离速度。

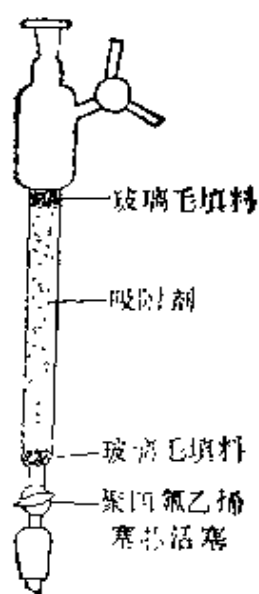


图 1-88 色谱分离柱

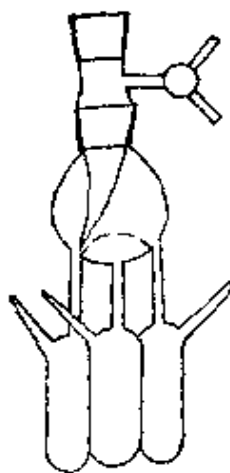


图 1-89 旋转接收器

固体产品的分离技术主要采用过滤、重结晶和升华。过滤操作前面已经介绍过了。重结晶操作除了要求在惰性环境中进行外不需特殊仪器和操作，也不做介绍了。这里仅补充几个升华操作的例子。将图 1-87 所示的球管蒸馏装置中的 *B* 和接收器 *C* 换成一个管状接收器，变成图 1-90 所示的升华装置。它可以在惰性气

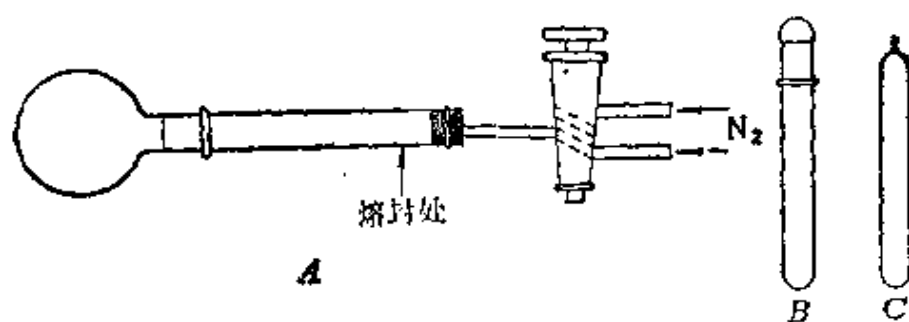


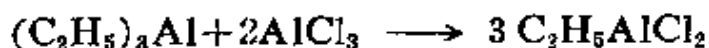
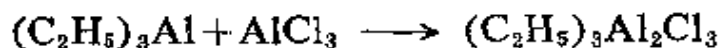
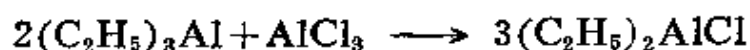
图 1-90 升华装置

体下操作，也可以在减压下操作。其操作过程与球管蒸馏操作相似。利用图 1-91 所示的真空升华装置也是较方便的。升华器用惰性气体清扫后，装入空气敏感化合物，按图示加入彻底干燥并经

惰性气体处理过的玻璃毛，它的作用是支撑升华后的固体，使其与未被升华的物质分开。升华结束后，用惰性气体慢慢消去真空，用小金属勺把升华过的物料转移到接收瓶中。

1.7.2 乙基氯化铝的合成

三氯化铝与三乙基铝进行反应，可以制得不同结构的乙基氯化铝：



合成这些乙基氯化铝有相同的操作步骤，使用的仪器装置也完全相同。

用图 1-92 所示的装置在惰性气体保护下升华纯化无水三氯化铝。为了加速升华，在加热过程中间断地转动升华管。升华后的三氯化铝封装在大安瓶中。

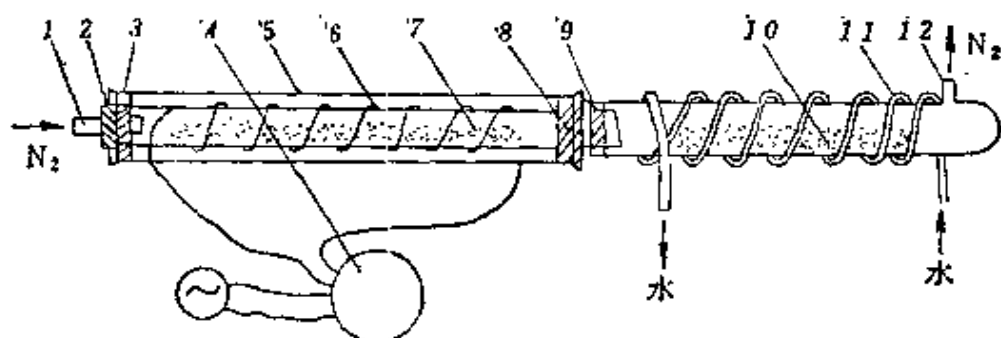


图 1-92 AlCl_3 升华管

1. 玻璃管；2. 软木塞；3, 8. 支撑软木塞；4. 变压器；5. 套管；
6. 电阻丝；7. 升华管；9. 连结软木塞；10. 接收管；11. 冷却水管；
12. N_2 出口

按 1.6.1 节叙述的方法纯化环己烷，纯化后也封存在大安瓶中。

按图 1-93 组装合成反应装置，反应装置装好后，移去加热系

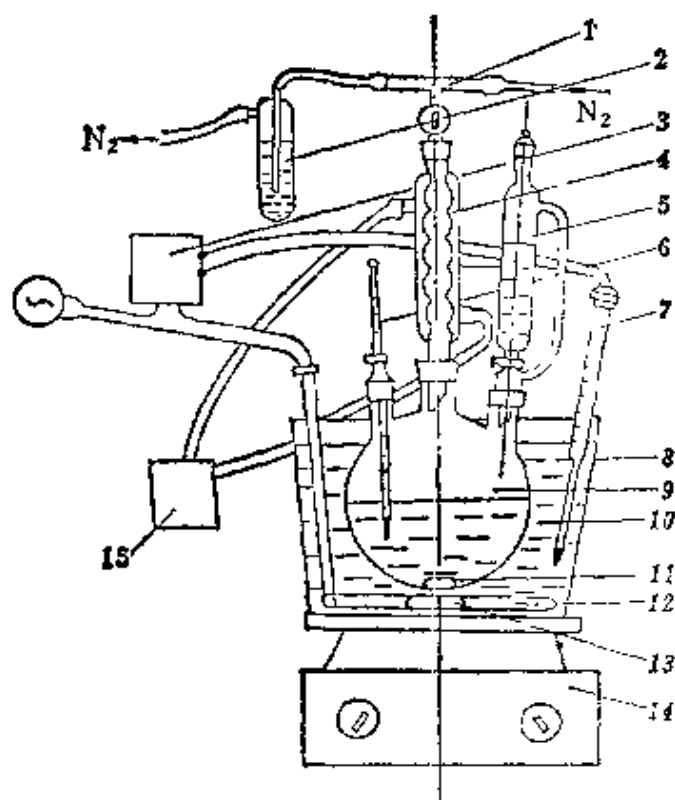


图 1-93 合成烷基氯化铝反应装置图

1. 带活塞的三通；2. 鼓泡器；3. 继电器；4. 回流冷凝管；5. 恒压加料器；
6. 温度计；7. 接触温度计；8. 油浴锅；9. 三口烧瓶；10. 液体石蜡油；
11. 电磁搅拌子；12. 电加热圈；13. 电磁搅拌子；14. 791型磁力搅拌器；
15. 煤油冷却循环泵

统，把温度计接头换上图 1-94 所示的三通活塞接头 2。关闭活塞 1。对整个装置抽真空、充氮气置换三次，每次抽空都用游动煤气灯小火或电吹风加热烘烤烧瓶。当烘烤到活塞磨口附近时要小心，防止破裂。氮气清扫整个系统后，装上加热系统。在氮气流下打

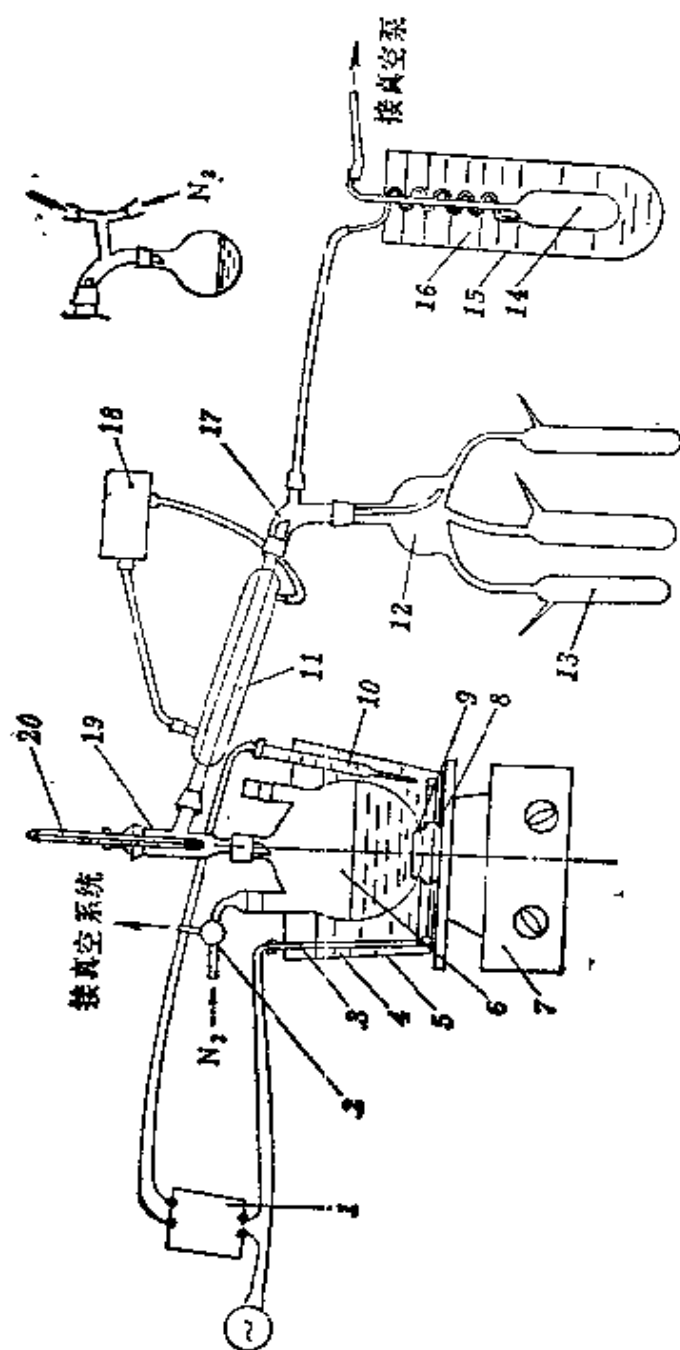


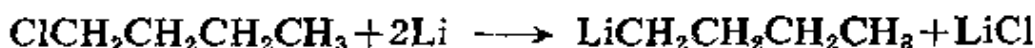
图 1-94 烷基铝化合物减压蒸馏装置

1. 继电器; 2. 三通活塞; 3. 电加热圈; 4. 液体石蜡; 5. 油浴锅(铝或不锈钢质); 6. 三口烧瓶; 7. 791型磁力搅拌器; 8. 电磁搅拌子; 9. 电磁搅拌子; 10. 接触温度计; 11. 冷凝管; 12. 分配管; 13. 接收瓶; 14. 深冷管; 15. Dewar 瓶; 16. 丙酮干冰冷却剂; 17. 接引管; 18. 煤油冷却循环泵; 19. 蒸馏头; 20. 温度计

开活塞 1, 在氮气流下卸下三通活塞接头(图 1-94 中的 2), 将安瓶中的三氯化铝、环己烷依次转入三口烧瓶中。温度计接头经过氮气冲洗, 装回原位置。纯化后的三乙基铝转移到滴液漏斗中。开动电磁搅拌, 用油浴加热, 在回流温度下慢慢滴完三乙基铝, 并继续回流反应, 直至反应液透明, 大约需要 1~2 小时。反应结束后, 在氮气流下把反应装置改成蒸馏装置(图 1-94)。先在常压下蒸出溶剂环己烷, 然后改成减压蒸馏装置, 进行减压蒸馏。旋转分配管 12, 换接馏分, 收集所需要的馏分。减压蒸馏结束后, 停下真空泵, 充氮消除真空, 熔封接收瓶 13。用惰性溶剂稀释蒸馏瓶中的残液, 冲洗接触到有机铝化合物的所有仪器。将洗涤液及稀释液转移到 Schlenk 瓶中, 然后小心地拆下装置。拆下的仪器放到通风柜中, 待空气慢慢破坏残留的烷基氯化铝后再洗涤仪器。熔封下来的接收瓶的两个“羊角”各套上一短橡皮管, 防止碰破“羊角”。

1.7.3 正丁基锂的合成

正丁基锂可以由 1-氯丁烷与金属锂反应制得:



化学纯的 1-氯丁烷经高效分馏柱分出少量异构体 2-氯丁烷。然后用干燥过的 5A 分子筛干燥脱水, 待水含量降至 40 ppm 以下, 蒸馏收集在 Schlenk 瓶中保存备用。

将图 1-93 所示的反应装置经抽空-惰性气体置换后, 注入精制的环己烷 250 mL, 将 54 mL 1-氯丁烷和 120 mL 环己烷的混合物导入滴液漏斗中。把金属锂带在环己烷中洗净, 去掉表面上的惰性糊状保护物, 快速称取 9.2 g 锂带, 放到装有环己烷的马口铁制的小盘中, 连小盘一起放到压力机上, 把锂带压成薄片, 或用木锤敲成片, 用精制的环己烷冲洗一次, 迅速移到图 1-83 所示的空间 A 处, 用剪刀剪成细条落入反应瓶中。控制反应瓶中温度为

50°C, 在 1 小时内滴加完 1-氯丁烷, 在 50~60°C 下继续反应 4 小时左右, 直到锂条消失, 溶液变成紫色, 停止反应。用氮气压力把反应液压入经过氮处理的烧结过滤漏斗 B 中, 流入接收瓶 C 中(图 1-95)。过滤完后, 移走接收瓶 C, 换成另一接收瓶。向反应瓶中注入粗环己烷, 冲洗反应瓶、过滤系统。然后分析得到的正丁基锂溶液的浓度。如果要得到纯的正丁基锂, 可以在真空线上蒸出溶剂环己烷。

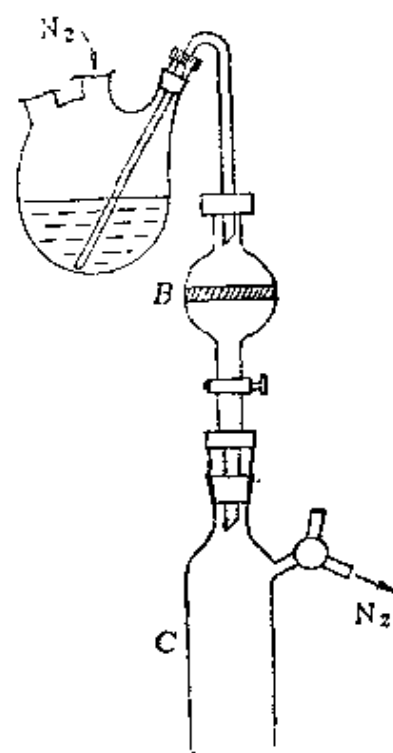
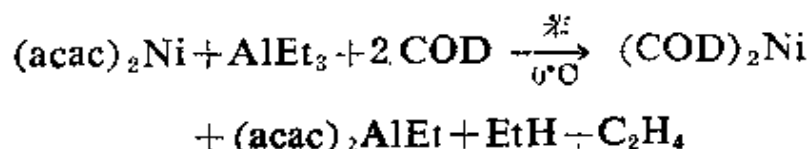


图 1-95 丁基锂反应液的转移、过滤装置

1.7.4 双-[1,5-环辛二烯]合镍的合成

双-[1,5-环辛二烯]合镍 $[(COD)_2Ni]$ 可由 β -戊二酮合镍 $[(acac)_2Ni]$ 、三乙基铝 $(AlEt_3)$ 和 1,5-环辛二烯(COD) 在低温下反应制得:

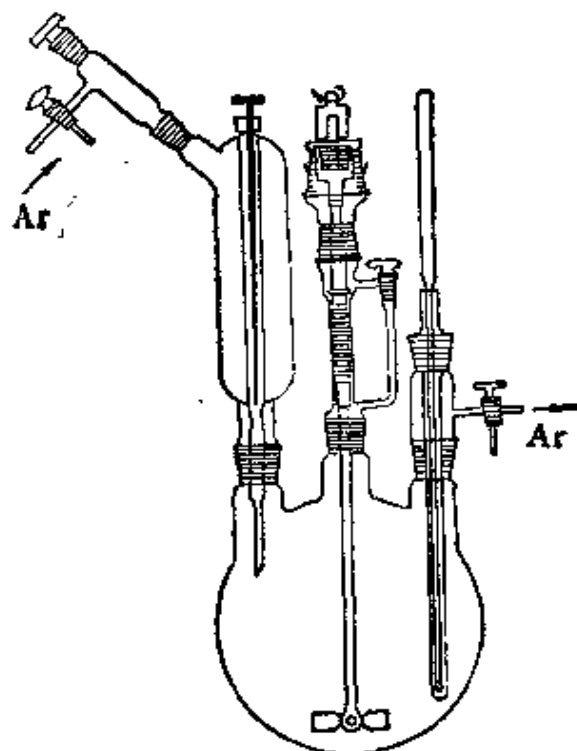


由电解或其它方法合成的 β -戊二酮合镍在氩气保护下, 用甲苯或二甲苯重结晶两次, 在氩气下干燥, 最后接到真空系统(10^{-2} Pa)抽出残余的溶剂(图 1-72)。

把由 1, 3-丁二烯在亚磷酸三(邻苯基苯)酯的镍配合物 $[(RO)_3PNi(COD)]$, $R = o-C_6H_5C_6H_4-$ 催化剂上制得的 1,5-环辛二烯液体移到惰性气体保护下的蒸馏装置中, 加入少量乙氧基二乙基铝, 减压蒸馏, 收集 45°C/1733 Pa 馏出物。

苯经过通常的干燥方法干燥后,移到氩气保护的蒸馏装置中,加入少量的四乙基铝钾,蒸馏纯化。

按图 1-96 装好装置,抽空-惰性气体置换,获得氩气环境,在氩气流下把 77.1 g (0.3 mol) 精制的 $(acac)_2Ni$ 、250 mL 精制的苯和约 172.8 g (1.6 mol) 精制的 COD 转移到反应装置中。将 37.6 g (0.33 mol) 三乙基铝和 100 mL 苯的混合物转移到滴液漏斗中。用烃类(如甲基环己烷-干冰冷剂浴)间歇冷却反应



器,使温度达到 $0^{\circ}C$ 后, 图 1-96 双-[1,5-环辛二烯]合镍制备装置导入 7 g (0.13 mol) 液态 1,3-丁二烯。在强烈搅拌下,于 3~4 小时内滴完三乙基铝溶液,反应液由绿色逐渐变成桔红色,很快有亮黄色的晶体析出来,于 $20^{\circ}C$ 下,将反应物放置 15 小时(过夜)使结晶完全。利用图 1-95 所示的装置(G 3 玻璃烧结漏斗)过滤,并用冷的 75 mL 苯和冷的 75 mL 无水乙醇各洗涤两次,然后移到真空下($10^{-2}Pa$)干燥之。得到 73.5 g 柠檬黄色晶体。

1.8 空气敏感化合物分析试样的制备

制备空气敏感化合物分析试样,尤其是固体试样,在手套箱(袋)中操作较为方便。利用前面几节介绍的处理空气敏感化合物的基本技术也可以完成分析试样制备。

1.8.1 测定熔点试样的制备

把拉制好的测熔点用的毛细管放入图 1-97(a) 所示的 Schlenk 瓶中, 在加热条件下, 反复抽空-惰性气体置换清扫毛细管后, 把 Schlenk 瓶移至惰性气体操作箱(袋)中, 取出毛细管, 装入适量的样品, 重新放入 Schlenk 瓶中, 移出惰性气体操作箱。在惰性气体流下, 用一根通有惰性气体的细胶管或塑料管对接套到毛细管开口端, 用镊子挟住接头处(图 1-97 b), 用尖细火焰迅速熔封毛细管。也可以将毛细管插入有惰性气体流的图 1-98 所示的三通活塞支管端的橡皮隔膜塞中, 转换三通活塞抽空, 在真空条件下熔封毛细管。真空条件下熔封毛细管, 毛细管的长度应相当于熔点测定仪加热部分的长度, 防止在测定过程中试样发生升华。

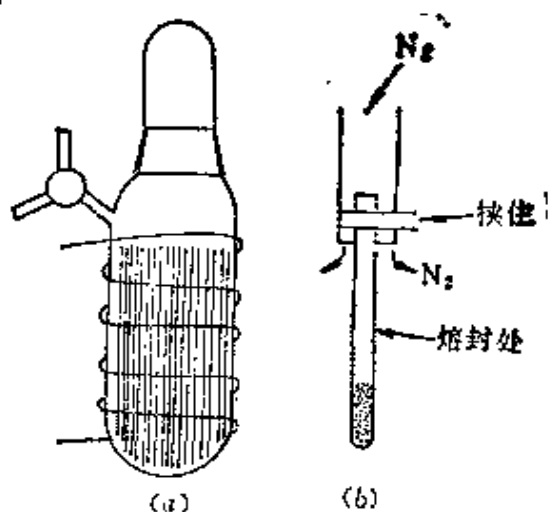


图 1-97 测熔点管的处理与熔封
(a) 带电阻丝加热的 Schlenk 瓶
(b) 熔点管的熔封

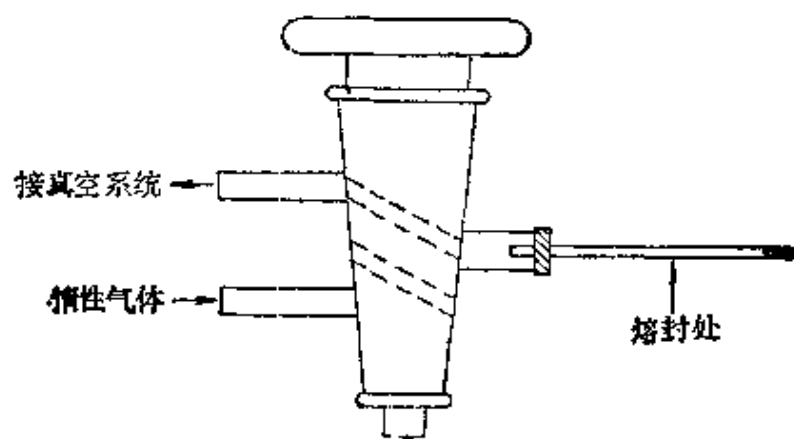


图 1-98 真空下熔封熔点管

把双浴式熔点测定仪的空气浴套管改成一个带有磨口接头的 Schlenk 管, 在磨口帽的小钩上挂温度计 (图 1-99)。毛细管用图

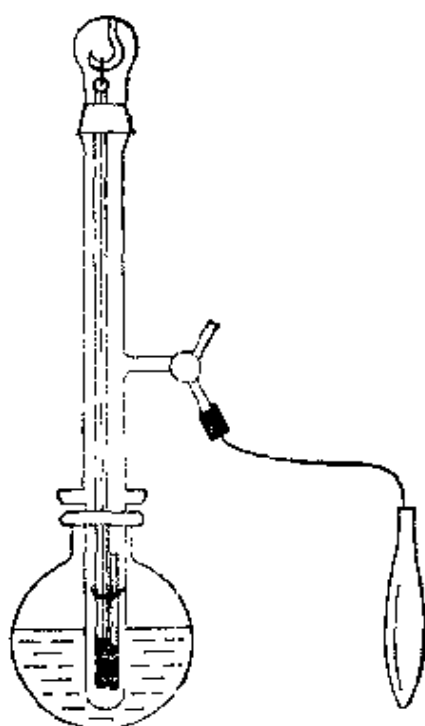


图 1-99 改装的双浴式熔点测定仪

1-97 所示的装置处理后(也可以在此 Schlenk 管中处理),移至操作箱,装填试样,并装到 Schlenk 管中,然后从操作箱中取出,接通惰性气体球,在常压下测定熔点。

1.8.2 红外光谱试样的制备

测定红外光谱所用的试样有两种——固体试样和液体试样。固体试样用压片法测定,液体试样用样品池测定。

对于固体试样,如果压片速度快,在较短的时间内样品还不至于破坏,可按下列步骤进行:(1)在 Schlenk 指形管中加入干燥的溴化钾,抽空-惰性气体置换;(2)用图 1-100 所示的装置将样品转移到盛有溴化钾的管中;(3)用干燥的玻璃棒将溴化钾及样品碾和均匀;(4)用一根通惰性气体的软管插到模具中心处,用惰性气体清扫模具数分钟;(5)把软管移离模具中心放到旁边保护,再将样品指形管上的软管迅速插入模具中心腔中,并把样品倒入其中(图 1-101),立即压片测试。对空气极敏感的化合物压片时,开始的操

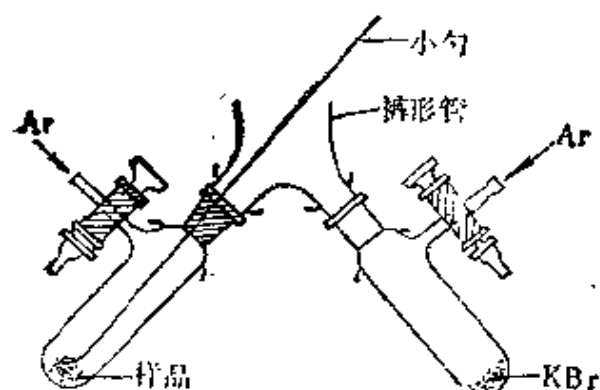


图 1-100 溴化钾加入样品中

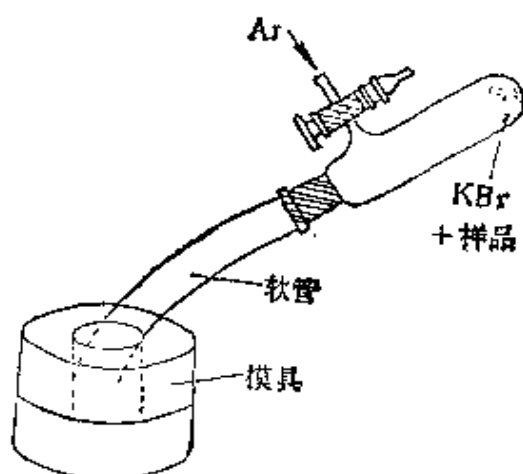


图 1-101 试样加入模具中

作步骤与上述(1)~(3) 相同。接着在图 1-102 所示的装置中,将样品转移到模具中,其步骤如下: 将图 1-102 的装置抽空~惰性气体置换,在惰性气流下打开顶部磨口塞,把样品及溴化钾倒入模具中,加上模具头,迅速用拎环拎出模具,立即压片测试。另一种方

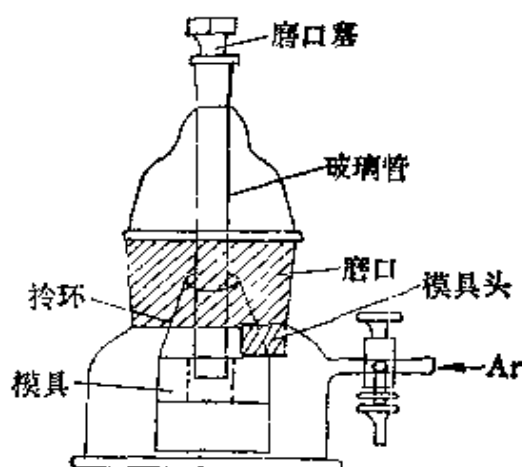


图 1-102 压片过程

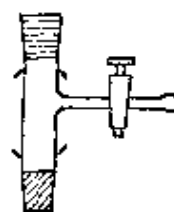


图 1-103 卜字管

法是按图 1-100 所示的方法把样品转入装溴化钾的 Schlenk 管中,再用图 1-103 所示的“卜”字形 Schlenk 联结管及聚乙烯软管把盛样品的 Schlenk 指形管与压片模具按图 1-104 方式连接起来,在惰性气体环境下转移样品,压制试样。

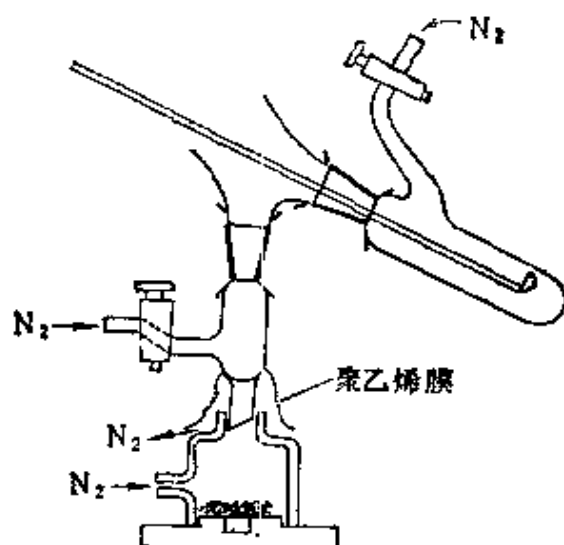


图 1-104 压片装置

制备液体试样也有多种方法。图 1-105 所示的是其中的一种。整个系统通惰性气体数分钟以后，将样品转移到注射器式加料管中，压推管使样品进入位于两块盐片之间的聚乙烯膜腔中，关闭惰性气体入口塞，把盐片放到光谱仪上测定。

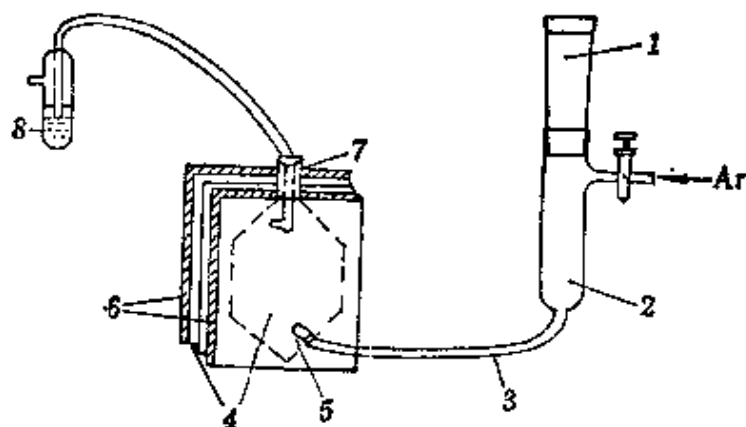


图 1-105 红外光谱液体试样制备

1. 推管，可以拿开，由此加料；2. 注射器式加料管；3. 塑料管；4. 聚乙烯膜(0.05mm)，内有空腔；5. 入口；6. KBr 盐片；7. 出口；8. 液封

有的研究者使用惰性气体操作袋制备试样，优点是既不需要特殊的样品池，操作又简单，也收到了较好的效果。其过程如下：在操作袋中，用针管把液体样品转移到一块盐片上，立即将另一盐

片合上,用胶带沿着盐片合缝四周把两块盐片粘牢,放到红外仪上测定。

1.8.3 核磁共振谱试样的制备

测定核磁共振谱所用的试样是液体,若为固体样品,须溶解到合适的溶剂中。将样品、溶剂、内标物等分别处理好后,加入已清扫的Schlenk瓶(图1-106)中,搅拌均匀。将核磁样品管放到另一Schlenk管中,抽空-惰性气体置换。用处理过的过滤砂芯管连接两个Schlenk仪器,把整个装置转180°,样品经过滤砂芯,流入样品管中。按图1-97(b)所示的操作熔封样品管。熔封样品管时,要四周均匀加热,保持熔封端封后是对称的,否则测试时样品管很

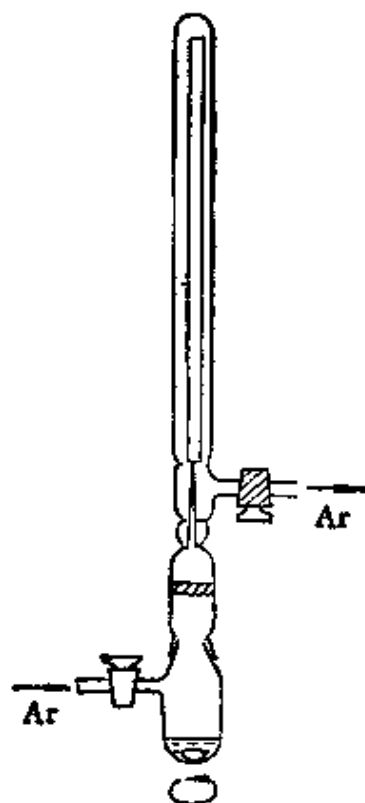


图1-106 NMR制样装置

难均匀转动。熔封的试样管可以放置一段时间再测定,但是对熔封技术要求很高。因此又有简化的方法,即样品流入样品管后,在惰性气流下,用塑料帽盖紧,立即取出测试。为了安全起见,有时用胶带将塑料帽与管粘牢,防止空气进入。这种方法制备的样品不能放置太长时间,一般离开Schlenk管后都需要立即测试。

利用图1-107所示的装置制备核磁试样也是很方便的。其过程与前述过程类似,但要注意将砂芯外的空气柱消除。对于不需要过滤的样品,可用图1-108所示的方法将样品装入样品管中。它是将样品管先熔接到一个磨口接头上,装入样品后再把样品管熔封下来。

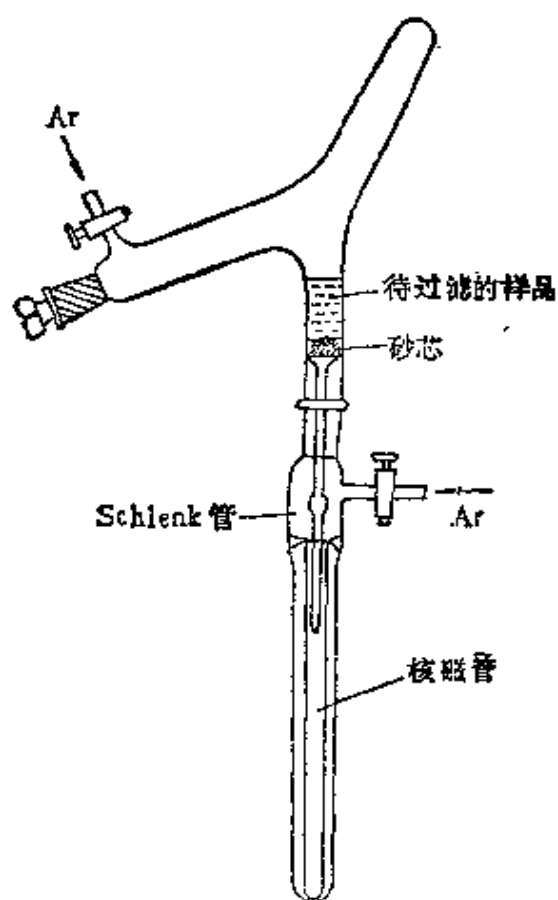


图 1-107 有过滤装置的
NMR 试样制备

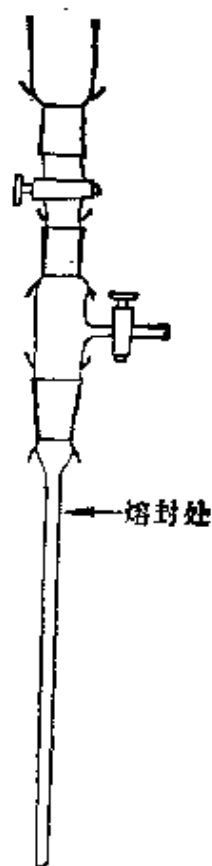


图 1-108 NMR 试样
制备法

1.8.4 顺磁共振谱试样的制备

原则上讲,制备核磁共振谱试样的方法都适用于制备顺磁共振谱试样(参看 1.8.3 节);制备测熔点试样封管的方法都适用于制备固体顺磁共振谱试样(参看 1.8.1 节)。

下面介绍的简化方法也是常用的。在顺磁样品管上套一厚壁橡皮管,并用一干燥玻璃棒堵塞橡皮管另一头(图 1-109)。用双针头管技术抽空-惰性气体置换处理样品管,用注射器针管技术转移样品,然后进行测定。对于

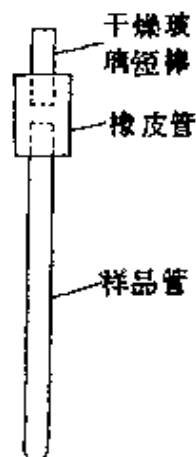


图 1-109 顺磁谱试样制备

固体样品,可在惰性气体操作箱中将样品转移到样品管中,再套上橡皮管及用玻璃短棒塞严橡皮管。如果样品很少,需先将样品装到细试样管中,然后将细试样管放到一个充满惰性气体的粗试样管中,把粗试样管封严,放在仪器上测定。

1.8.5 X-射线谱试样的制备

测定晶体结构的试样是用图 1-110 所示的装置制备的。借放大镜的帮助,用小勺把合适的晶体块由 *A* 管移至 *B* 管,轻轻敲弹 *B* 管上的毛细管,使晶体进入毛细管的适当位置,然后熔封毛细管。

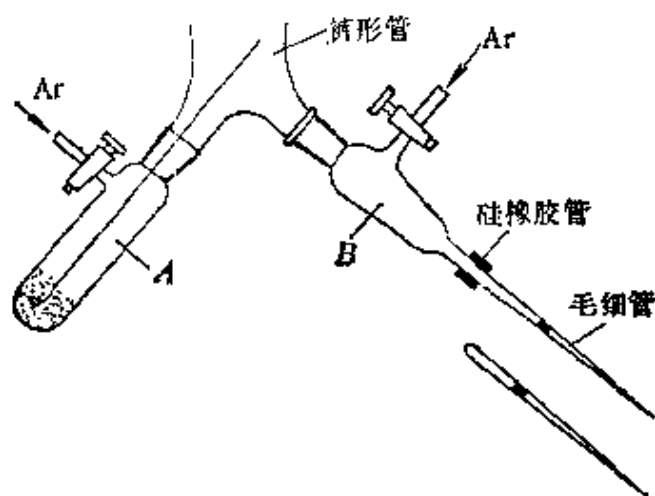


图 1-110 X-射线谱试样制备

有的研究者利用图 1-111 所示的“刺猬”管分装空气敏感化合物晶体也很方便。利用刺猬管球面凹面使晶体分散、停留或移动到任一位置,借助于放大镜精选晶体,转移到锥形毛细管中,然后熔封毛细管,一个刺猬管可以分装出几支毛细管试样管,供选用。

对于不稳定的溶剂配位金属有机化合物晶体试样的制备,可在图 1-112 所示的装置中进行。其操作步骤如下: 用一个空的结晶瓶按图 1-112 所示装好仪器,抽空-惰性气体置换取样瓶 *A*。在惰性气体流下装上结晶瓶 *B*。关闭 *B* 瓶进惰性气体活塞,用取样吸管将需要的晶体同母液一起转入毛细管中,转入的量不超过毛细管的 $1/3$ 为宜。熔封毛细管,样品安全地保存在母液中,在测定

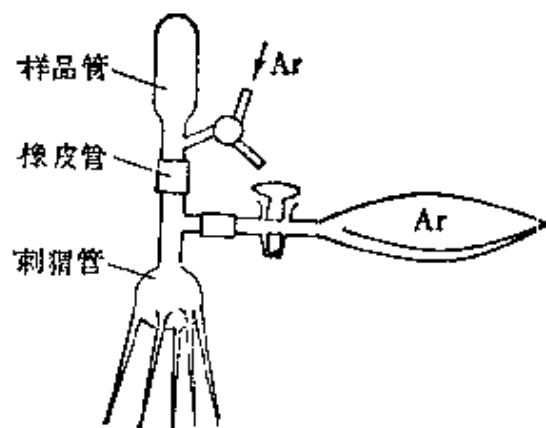


图 1-111 刺猬管装入
样品示意图

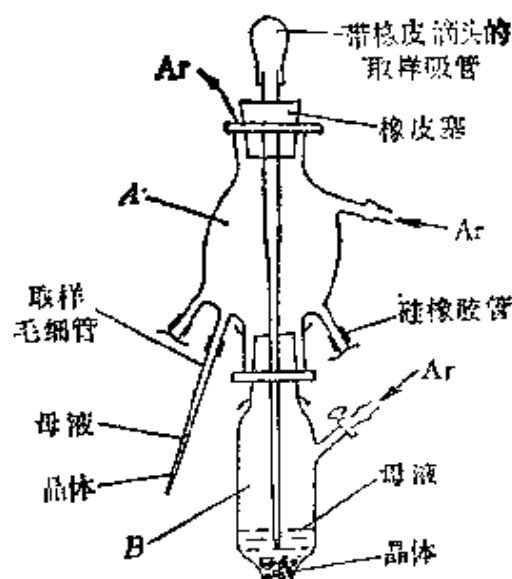


图 1-112 溶剂配位化
合物试样的制备

时轻轻抖动毛细管,使晶体与母液分开,由于晶体仍处于溶剂的蒸气环境中,不会失去配位的溶剂分子,使晶体保存完好。

1.8.6 紫外光谱试样的制备

测定紫外光谱所用的试样是在图 1-113 所示的特殊结构的池子内收集的。样品转移到池子的 *B* 管中,使整个池子成为高真空,用干冰、液氮等冷冻剂冷却 *B* 管 (若转移到 *B* 管中的样品是液体,先用干冰、液氮冷冻 *B* 管,再抽真空)。使低沸点的溶剂通过真空管线冷凝于 *B* 管中。收集完溶剂后,把池子移离真空管线。把试样从 *B* 管转入 *A* 池,若试样浓度太大,将溶液倾斜,部分倒入 *B* 管中,然后用冷冻剂冷却 *A* 池,使 *B* 管中溶剂冷凝于 *A* 中,得到浓度适中的溶液;若 *A* 池中试样浓度太小,可用冷冻剂冷却 *B* 管,使溶剂冷凝于 *B* 管中。若液体样品的沸点低于溶剂的沸点,调节试样浓度的方法恰与上述方法相反。

使用注射器针管技术把样品转入吸收池中也是可行的。也可以用注射器针管技术调整试样浓度。

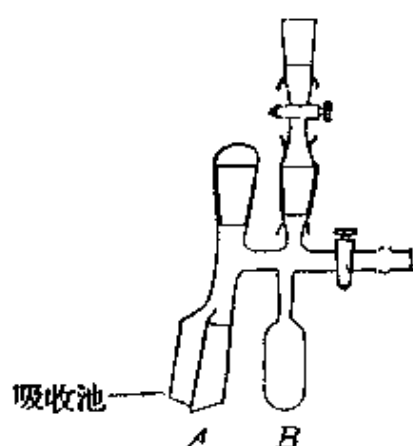


图 1-113 可见-紫外光谱用池

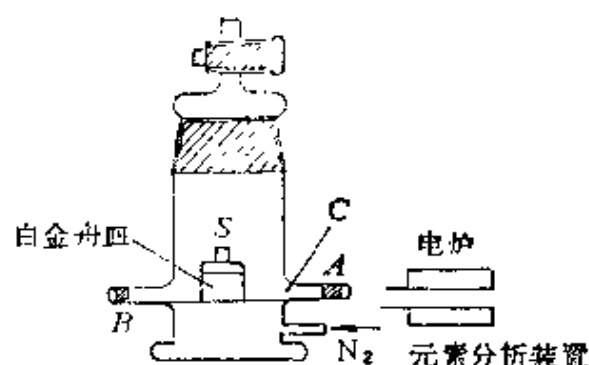


图 1-114 元素分析装置

1.8.7 元素分析试样的制备

元素分析试样的制备是在图 1-114 所示的装置中进行的。 S 是装有白金小舟的带有磨口盖的称量瓶，在惰性气体保护下，将样品装入小舟内，盖好称量瓶盖，取出来称量后，重新放入图 1-114 的装置中，把小舟从称量瓶中移出放至 C 处。拿去磨口帽 A ，使之与元素分析装置连接起来，拿下磨口帽 B ，从 B 口插入一根玻璃棒，将小舟推进到右边的元素分析装置内进行测定。

1.8.8 空气敏感化合物的滴定分析操作

对空气敏感化合物也可以进行化学分析，只要建立一个惰性气体环境即可。现以滴定操作为例说明这类操作。按图 1-115 装

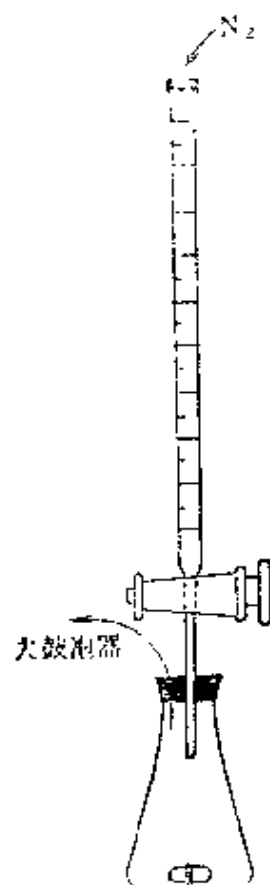


图 1-115 惰性气体下滴定装置

好装置,抽空-惰性气体置换整个装置。将预先配制好的试剂、试样、指示剂分别转入滴定管和锥形瓶中,分别接到惰性气体源和鼓泡器上,在惰性气体的常压下进行滴定操作。

参 考 文 献

1. Shriver, D. F., *The Manipulation of Air Sensitive Compound*, McGraw-Hill, New York, 1969
2. 上海试剂五厂, 分子筛制备与应用, 上海人民出版社, 1976
3. Brown, H. C., *Organic Syntheses Via Boranes*, John Wiley and Sons, 1975
4. Perrin, D. D., et al., *Purification of Laboratory Chemical*, 2ed., Oxford Pergamon, 1980
5. Gordon, A. J., *The Chemists' Companion-A Handbook of Practical Data Techniques and References*, New York, Wiley Interscience, 1972
6. (日)山本明夫著, 廖国成译, 化研参考, 第 40 期, 35 页, 中国科学院成都有机化学研究所图书情报室, 1983
7. 黄吉玲, 有机化学, 1982(5), 376
8. 宋建平译, 有机化学, 1984(5), 395
9. 李兴民等, 有机化学, 1984(6), 431
10. 邓道利等, 有机化学, 1985(5), 419
11. 吴天明等, 有机化学, 1987(2), 163
12. 叶常青等, 化学通报, 1980(9), 29
13. 张曼征等, 化学通报, 1981(7), 21
14. 何泽人编译, 无机化学制备手册, 上册, 增订第二版, 燃料化学工业出版社, 1972
15. 山本明夫等, 触媒, 19(5), 372 (1977)
16. Tyree Jr., S. Y., *J. Chem. Edu.*, **31**, 603 (1954)
17. Johnson, R. E., *J. Chem. Edu.*, **34**(2), 80 (1957)
18. Ewing, G. W., et al., *J. Chem. Edu.*, **47**(12), A815 (1970)
19. Srinivason, S. C., et al., *J. Chem. Edu.*, **48**, 348 (1971)

第二章 高真空技术

一、高真空器件

高真空系统是由真空泵、真空计、冷阱及各种零件组合而成的,现分别叙述如下。

1.1 高真空活塞

高真空活塞是用以改变气流方向或气体流量大小的零件,在真空系统中起着重要的作用。

1.1.1 高真空活塞的选择

用于高真空的活塞要求比普通活塞的精密度高,它必须在经常转动的情况下不漏气,又不能过分紧密以致难于转动,所以特别是在设计较大型的玻璃真空活塞时,必须选择适当的活塞芯子斜度。如果斜度太小,则活塞上的润滑脂易被挤出;如果斜度太大,则由于大气压在活塞转动面上的垂直压力增加,就会使活塞过分紧密。

通常真空活塞必须满足以下要求:(1)不漏气;(2)具有大的流导;(3)放气率小等。

1.1.2 高真空活塞的清洗、干燥

作为一种优良的清洁处理方法,它必须具有简单、迅速、不产生不良影响,以及对操作者无害等特点,但能完全满足上述条件的方法实际上并不多。

为了保证清洁工作的成功,除了盛化学药品的容器要非常干

净外，持取和揩擦的工具也是值得注意的。赤裸的手会带来有机油脂和其它污脏，因此在一般情况下总是用不锈钢的小镊子钳取物品。用以拭揩外部的材料一般是用脱脂棉，但在拭揩真空活塞内部时则须用干净的白绸，以避免残留纤维。丝、棉手套都因能透过汗液而不适用，橡皮手套因含硫而对金属阀门不适合；白色或淡黄色的麂皮手套比较好，而最为理想的是外面白绸内部衬皮的手套。

1. 金属阀门的去油

首先用脱脂棉吸去大量油污，然后在丙酮中预浸一次（时间约 5 分钟）。再在丙酮中淬浸，亦可再用三氯乙烷淬浸，然后用无水酒精淬浸，最后用热风吹干或置于 $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。

一般去油时尽量采用丙酮，因它能以任意比例溶于水或酒精，但应注意避免浪费。

2. 曾接触过油脂的玻璃活塞的清洗

(1) 充分水洗，必要时用绸布（或蘸石油醚、丙酮等）擦去活塞里面的浮灰及少量污物。

(2) 用配制的洗液流过待清洗面 2~3 次。

(3) 流水冲洗，再用蒸馏水洗。蒸馏水洗过后，玻璃壁上应该没有肉眼可见的水滴。否则就是没洗净，必须重洗。

(4) 用电吹风机或烘箱烘干。

3. 阀门上油脂除去法

(1) 用下列溶液清洗：

水	100 mL
氢氧化钠	15 g
刚砂	5 g

(2) 水洗、擦干

4. 金属及玻璃高真空活塞孔内碱性残留物的清除

活塞经碱性除油后,缝内的碱性残留物可用洗液除去。

洗液的配制: 将三氧化铬(CrO_3)加入热的浓硫酸中,成饱和溶液(至固体不再继续溶解为度),使用时温度最好在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 。

溶液失效后变为绿色。

1.1.3 高真空活塞的分类及用途

通常,配合金属高真空系统的阀门都用金属制成,称为金属阀门;配合玻璃真空系统的阀门多用玻璃制成,称为玻璃活塞。具体分类如下:

1. 玻璃高真空活塞

玻璃活塞由开有孔的锥形芯子和带有连接管的外套组成,芯子与外套之间的接触面是磨光面,其间涂以高真空封脂以取得密封。气体的通路由芯子上的孔所对准的连接管决定,旋转芯子便可控制气体通路。因有封脂密封,旋转时真空度不受影响。

图 2-1 示出典型的活塞外形及剖面图。活塞按其连通管道的数目分为二通、三通或多通活塞。二通又可分为对通〔图 2-1(c)和(d)〕和直角通〔图 2-1(a)和(b)〕。其中(d)的形式较(c)密封得更好,因有大气压力将锥芯往内压。

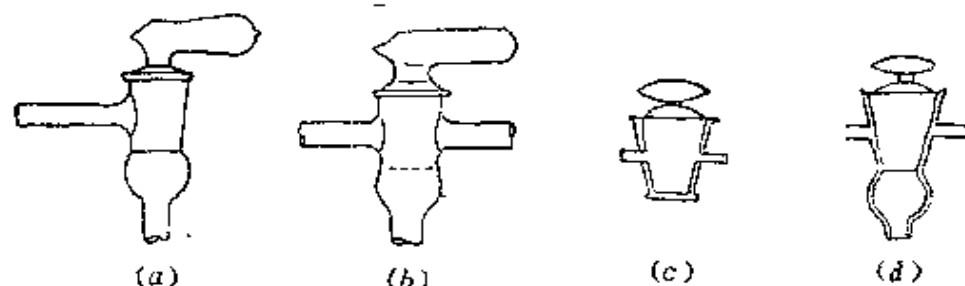


图 2-1 典型的活塞外形及其剖面

2. 无油玻璃高真空活塞

为避免真空油脂的影响,可以采用液态金属密封及磨口密封。

图 2-2 所示为液态金属密封活塞之一。当要打开活塞时，用电磁铁将玻璃罩提起；关闭时，放下玻璃罩，使其插入液态金属内便可。

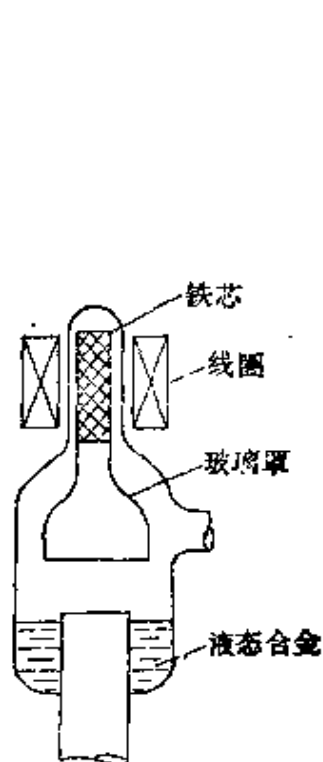


图 2-2 液态金属密封活塞

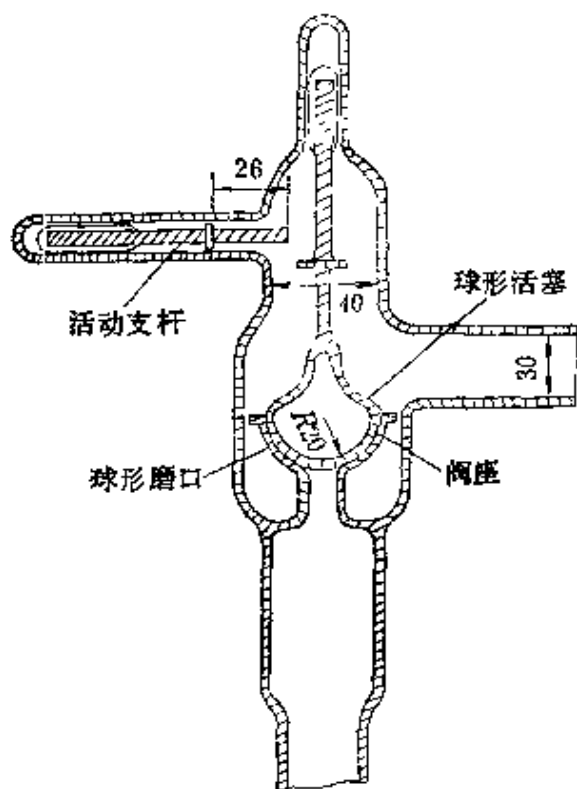


图 2-3 玻璃磨口无油脂活塞

图 2-3 所示为玻璃磨口密封的无油脂玻璃活塞，它的密封是由一半球状玻璃盖子与一半球状底盘间的精密磨光面接触来实现。开启与关闭仍由磁铁从外部操纵；因系半球状接触，所以在任何接触位置，接触面都可以保证良好密封。

以上两种活塞均可应用于超高真空，但两边不能承受大的压强差，只能应用在两边压强相近（相差 267~400 Pa 以内）的场合。

玻璃活塞只能做成小型的，大的阀门必须用金属制成。

3. 蝶阀

高真空的金属阀门主要有插板阀、翻板阀和蝶阀等，其中蝶阀是目前国内外使用最普遍的。

蝶阀结构简单，如图 2-4 所示。阀片固定在可以转动的阀杆上，阀片和阀体之间通过固定在阀片梯形槽内的橡皮密封圈来密封。当阀杆转动时，带动阀片转动而使阀门打开或关闭。

该种阀门通导能力大，有利于获得高抽速和高真空。

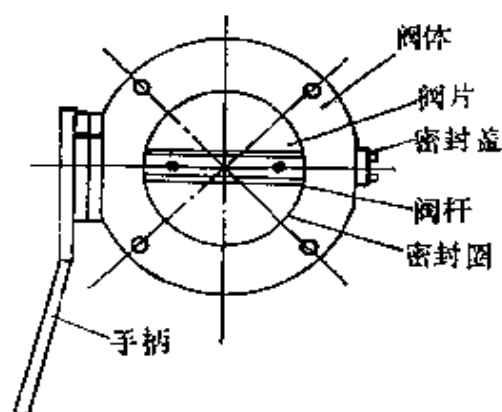


图 2-4 蝶阀的结构

1.1.4 高真空活塞封脂及使用

玻璃真空系统的活动部分和可拆部分之间必须在它们的接触面涂上一薄层封脂，以防活塞的磨损及可能产生的漏气。

用于高真空的封脂，必须具有一定的润滑性和密封性，而且具有一定粘度和足够低的蒸气压。因它呈脂膏状，故接触面转动或滑动时仍能保证密封。理想的高真空封脂的粘度应不随温度而变。

封脂按其性质及制法可分为三类：

(1) 混合脂：混合脂又称拉姆塞脂 (Ramsey grease)，它是凡士林、生橡胶和石蜡的混合物。

(2) 分馏脂：分馏脂又称阿皮松脂 (Apiezon grease)，它是石油中分馏出来的相对分子质量较大的碳氢化合物，不含橡胶。

(3) 合成脂：如硅脂 (silicone grease)，是由人工合成的高分子有机硅化物。

国产真空封脂有上炼 1[#] 至上炼 4[#] 及 7501 高真空硅脂等牌号，它们的主要性能列于表 2-1。国外真空封脂有阿皮松 L、阿皮松 M、阿皮松 T、雷波 P (Leybold P) 等多种牌号。

表中滴点是指将真空封脂加热开始淌下液滴时的温度，其值的高低可以用来估计高真空封脂的最高使用温度。

高真空活塞的涂油方法系属实验的技巧问题。涂到活塞接触

表 2-1 国产真空封脂的主要性能

名 称	成 分	滴点/ $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$ 时饱和蒸气压/ Pa	最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	附注
上炼1*	相对分子质量较高的碳氢化合物	67	2.9×10^{-8}	30	同阿皮松L
上炼2*	相对分子质量较高的碳氢化合物	69	4.1×10^{-8}	30	同阿皮松N
上炼3*	相对分子质量较高的碳氢化合物	71	1.3×10^{-7}	35	同阿皮松M
上炼4*	皂基脂	210	1.3×10^{-8} $\sim 1.3 \times 10^{-8}$	130	同阿皮松T
7501高真空硅脂	硅油加硅粉	/	$< 1.3 \times 10^{-4}$	-40 $\sim +200$	

面的油脂量是一个关键。若涂油量不足，则油层不能均匀分布到整个活塞接触面，会导致漏气；如涂油过多，致使活塞芯的孔中及外套连接管内易被油垢污染，严重时使真空系统堵塞。

涂油时，先把油脂（用干净的小玻璃棒）涂在活塞芯上（避开孔道），然后用电吹风烤热，当油脂开始流动时把塞芯插入塞套内，继续用热风吹活塞，同时轻松转动塞芯以把接触面油脂中的气体赶出，待油脂基本均匀后，停止吹热风，将塞芯按顺时针方向旋转，直到油脂均匀涂布于接触面的每个角落为止。

1.2 冷阱

冷阱是利用低温壁来捕集油蒸气和其它蒸气的。

1.2.1 冷阱的作用

在高真空和超高真空系统中，常把冷阱置于扩散泵入口的上方，用来吸附和阻挡扩散泵的油蒸气返流到真空容器，同时也吸附真空系统中的水和其它物质的蒸气，以获得所需要的清洁的真空。

1.2.2 冷阱的形式及效果

冷阱的效果取决于它的结构和冷剂的温度，温度越低效果越

好。常用的制冷剂温度及一些气体的饱和蒸气压见表 2-2。由表可以看到,低温对获得超高真空是非常有利的。

表 2-2 常用制冷剂的致冷温度和 CO_2 、 H_2O 、 Hg 蒸气压

冷 剂	$1 \times 10^5 \text{Pa}$ 下 致冷温度/ $^{\circ}\text{C}$	饱和蒸气压/ Pa		
		CO_2	H_2O	Hg
冰	0		612	6.0×10^{-2}
含冰盐水	-18		106	4×10^{-4}
掺冰氯化钙	-48		5.3	5.3×10^{-5}
固体 CO_2 与丙 酮混合	-78	8.9×10^3	6.6×10^{-2}	1.3×10^{-6}
液氧	-183	1.06×10^{-4}	1.3×10^{-10}	1.3×10^{-30}
液氮	-196	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-10}	1.3×10^{-30}
液氢	-258		1.3×10^{-20}	

1.3 高真空系统用材料

高真空系统所用的材料可分为结构材料、辅助结构材料及真空密封物质。

1.3.1 结构材料

结构材料是构成真空系统的主体材料,它将真空系统与大气隔开,承受着大气的压力。结构材料主要是金属和玻璃。结构材料应满足以下一系列要求:

(1) 气密性好。材料应是致密的,不存在孔状结构,没有裂缝、气泡及任何导致漏气的缺陷。

(2) 工作温度下的饱和蒸气压足够低,以免影响高真空系统的真空度。

(3) 化学稳定性好,不易被腐蚀和氧化,不与真空系统中的扩散泵油蒸气及汞蒸气等起化学变化。

(4) 热稳定性佳。在高低温下都能保持其真空性能及机械性

能。

(5) 内部存气量及表面吸气量应尽量少,且易于除气。

(6) 机械强度好,不易破损。

1.3.2 真空密封物质

真空密封物质是作为高真空系统某些零件连接处或系统漏气处的辅助密封用物质。它应满足下列要求:

(1) 饱和蒸气压足够低。用于高真空部分的密封物质,其饱和蒸气压应小于 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa。

(2) 具有足够的热稳定性。在工作温度或稍高的温度下,不变软或流动而失去密封性。

(3) 具有一定的机械性能和物理性能。冷却后的密封物质都应平滑地紧贴表面,没有气泡,不起皱纹。在温度变化时,不应变脆或裂开。液态或胶态密封物质应保持其粘性,并能溶于适当溶剂。

真空密封物质按其性能、状态不同可分为真空封脂、真空封蜡及真空漆等。

1. 真空封脂

它是具有一定粘度且蒸气压足够低的一些脂膏状物质,适于涂在两光滑接触面之间起到真空密封作用。因它是脂膏状,故接触面转动或滑动时仍能保证密封,因而常用于涂在玻璃活塞接触面之间。理想的真空封脂粘度应不随温度而改变。

2. 真空封蜡

它是一种粘度和硬度都比封脂为大的蜡泥状物质,适用于可拆不可动的接头的密封,或用来填补真空系统上的小漏孔。应用真空封蜡时接头不需磨光。

真空封蜡又可分为真空泥及真空蜡两种。

(1) 真空泥: 它是用高粘度、低蒸气压的精制石蜡与特殊矿

质土均匀拌和而制成的一种可塑性油泥。其特点是:塑性好,易成型;对金属、玻璃等均有很好的附着力,暴露于空气中也不干涸;塑性随温度变化很小。它是一种黑色的均匀混合体,不易析出油分。它特别适合于密封真空系统中略有振动,经常要拆卸部分,或用于暂时密封可疑的漏气区。室温下即可涂敷。

(2) 真空蜡: 它是由精炼沥青、虫胶、蜂蜡等有机物质均匀混合而成。它的软化点比真空泥高,故可得到强度高的半永久性密封。真空蜡在室温下呈固态,其软化温度在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间,使用时加热软化,涂在需要密封之处即可。涂敷时不但蜡本身,而且被涂敷表面均应加热,这样才能获得充分的粘接。对于不能匹配熔接的管道,如金属与玻璃管、或膨胀系数悬殊的两玻璃管等之间的连接,用真空蜡是极为合适的。玻璃上的砂眼、漏洞等,亦可用它来临时封死。在需要去除时,稍加热将其刮掉,然后用有机溶剂洗净即可。

3. 真空漆

漆状密封物质具有能刷涂或喷涂的特点,特别适宜于密封未找到具体位置的漏孔。醇醛漆就是一种真空漆。在室温时,它们的饱和蒸气压足够低,并且能耐温高达 200°C 。

1.4 真空泵

用来获得真空的器械简称为真空泵。由于真空技术所涉及的压强范围很广,从 $0.1\sim 10^{-12}\text{ Pa}$,其中包括十几个数量级,在这样宽的范围不可能只用一种真空泵来实现,而必须采用多种类型真空泵,即机械泵(造成低真空)及高真空泵的互相配合共同完成的。

1.4.1 国产机械泵的分类及基本原理

国产机械泵主要有油封机械真空泵、涡轮分子泵、罗茨真空泵

等,现分述于下。

1. 油封机械真空泵

用油保持运动部件的密封,靠排气容积周期性的变化来达到排除气体的机械泵称为油封机械泵。国产该类泵有旋片式(2X系列)、直联旋片式(2XZ 系列)等。

(1) 旋片式机械泵

(a) 单级旋片泵的工作原理:单级旋片泵的结构如图 2-5 所示,泵内有一圆柱型空腔,空腔上装有进气管道和出气阀门,空腔

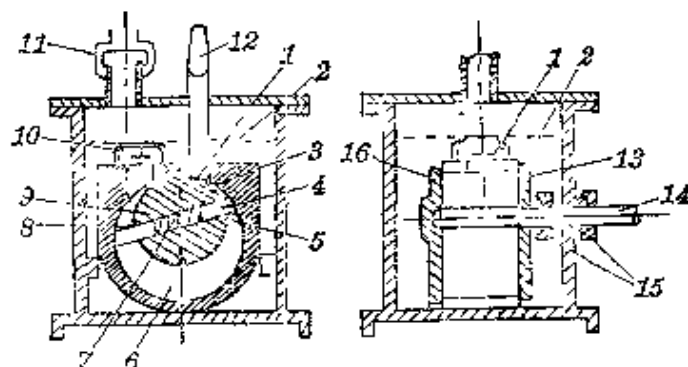


图 2-5 单级旋片式机械真空泵

1. 转子;2. 油面;3. 圆柱形空腔;4、6、8. 腔的三部分;
5、9. 旋片;7. 弹簧;10. 排气阀门;11. 挡油器;12. 过
滤网;13、16. 侧顶盖;14. 轴;15. 密封圈

内有一偏心安装的圆柱形转子,转子的顶端保持与空腔壁相接触,转子上开有两个槽,槽内安放两个旋片,旋片间有一弹簧,于是当转子旋转时,两旋片的顶端始终沿着空腔的内壁滑动。整个空腔是放在油箱内的。旋片旋转时几个典型的工作位置如图 2-6 所示。在旋转过程中,旋片始终将由空腔和转子间构成的弯月形体积划分为二部分[有时是三部分,例如图2-6中的(d)],一部分是连通出口阀门的排气空腔;一部分是连通进气管道的吸气空腔。图(a)表示正在吸气,同时把上一工作周期内吸入的气体逐步压缩。图(b)表示吸气截止(此时吸气空腔为最大),将开始压缩。图(c)表示吸气

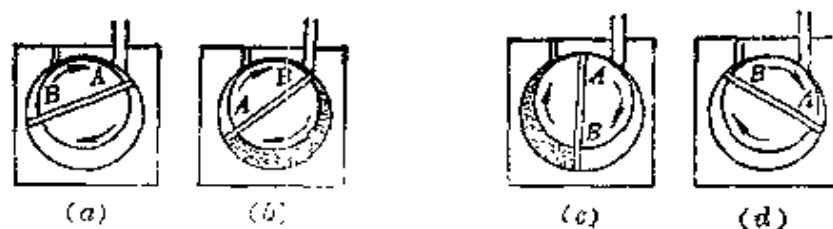


图 2-6 机械真空泵工作过程的典型位置

空腔另一次吸气, 排气空腔继续压缩。图(d)表示排气空腔内的气体已被压缩到压力大于 0.1 MPa , 因此它能把排气阀门打开而逸出到大气中, 吸气空腔开始不断吸气。

在运转时, 转子带着旋片不断旋转, 就有气体不断排出, 从而完成抽气作用。转子的转速一般在 450 r/min 左右。显然, 如果转子转速愈大, 则抽速愈大, 但在高的转速下保证密封极为困难。为保证在排气和吸气空腔间不漏气, 除了提高加工精度, 保证紧密接触之外, 还采用蒸汽压较低而又有一定粘度的机械泵油作密封填隙。油的另外两个作用是润滑和帮助在气体压强较低时打开阀门。机械泵油是通过专门的油路进入泵腔内的。

上述的单级泵一般所能达到的极限压强为 10^0 Pa (10^{-2} mmHg)。这主要限制于密封间的漏气。在极限压强为 10^0 Pa (10^{-2} mmHg) 时, 密封两端的压强差已达 5 个数量级, 漏气量是取决于该压强差的。故一般采用双级泵结构。

(b) 双级旋片泵的工作原理: 双级旋片泵的结构如图 2-7 所示。它是由两个同方向等速旋转的单级旋片泵串联组成。两个单级旋片泵分别称为前级 (真空度较低的一级, 又称为第一级) 和后级

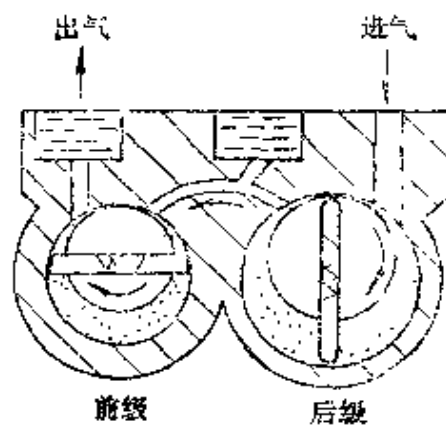


图 2-7 双级旋片泵的结构原理图

(真空度较高的一级,又称为第二级)。它们的结构同单级旋片泵,只是后级的腔体大于前级的腔体。另外,后级和前级的叶片要保持垂直位置,以便后级排气过程正是前级吸气过程,使两级工作相互配合。

工作原理:被抽气体进入后级泵经压缩后,一部分气体将从后级排气阀直接排到大气中去,剩余的气体则进入前级泵,再由前级泵压缩后,经前级排气阀排到大气中去。泵工作一段时间后,后级泵里的气体变得比较稀薄,经过压缩后,压强仍然达不到 0.1 MPa 以上,这样气体便推不开后级排气阀,只能完全通过前级泵排出。

前级泵与后级泵有些差别,后级泵的泵腔比前级泵大,这是因为泵的抽速主要决定于后级泵的有效几何容积。另外,前级泵和单级旋片泵一样,随时有油进入泵腔;而后级泵仅在开始工作时有少量的油,工作一段时间后,便没有油进入泵腔了,这是因为后级泵无专门的油路。这样做并不会影响后级泵的性能,因为抽气时间一长,后级泵进气口的压强大大下降,而它的出口压强也很小,进出口的压强差不大,被压缩气体经缝隙的返流的量很少;同时,在真空度较高的情况下,缝隙的流阻较大,虽然没有油密封,但返流的气体量也很少。相反,还有如下好处:可以避免泵油把气体和蒸气带进后级泵的进气口,从而大大降低了残余气体的分压强;同时,由于后级泵中油的轻馏分不断地被前级泵抽走,残余的油蒸气分压强也降低了,这就使泵的极限真空得到了提高。

(2) 直联高速旋片泵工作原理

(a) 结构:直联高速旋片泵的结构如图 2-8 所示。我国目前生产的直联高速旋片泵均是双级泵。泵体和电机分别同心地安装在支座的两侧。联轴器的一端固定在电机轴上,另一端与转子轴相连;电机直接驱动转子。泵体一侧的支座端面上装有一个箱体,其外端通过法兰将泵体压紧在支座上,构成一个刚性较强的整体。

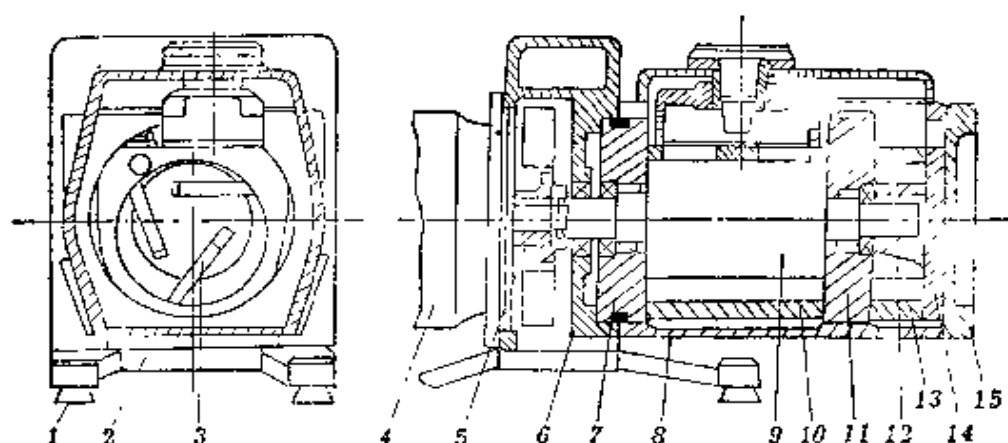


图 2-8 直联高速旋片泵的结构

1. 胶垫; 2. 支架; 3. 旋片; 4. 电机; 5. 联轴器; 6. 支座; 7. 前盖;
8. 箱体; 9. 高真空级转子; 10. 高真空级泵体; 11. 隔板;
12. 低真空级转子; 13. 低真空级泵体; 14. 后盖; 15. 法兰

泵体沿用了传统的五片(前盖、后级泵体、隔板、前级泵体、后盖)组合结构, 后级转子由前盖和隔板上的滚动轴承支承。后级泵轴一直伸入前级泵体内, 前级转子就安装在后级泵轴上。旋片均装在转子上。

(b) 工作原理: 直联高速旋片泵是容积式真空泵的一种。它利用转子在定子内的高速旋转和旋片在转子槽内的往复运动, 周期性地改变工作室的容积, 达到排除气体之目的。抽气过程与双级旋片泵完全相同。

2. 涡轮分子泵

涡轮分子泵是利用高速旋转的涡轮叶片, 不断对被抽气体分子施以定量的动量和压缩作用, 将气体排走的泵。这种泵是一种纯机械的高速旋转的真空泵。

(1) 工作原理: 在分子流的条件下, 碰撞于运动表面的分子, 当其离开表面时, 具有和运动表面速率相近的切向速率。因此, 气体分子将从具有相对运动的表面上得到定向的动量。这就是动量传输作用。

涡轮泵是由四个基本部分构成的,即带有进气口的泵壳,包括动轮叶和静轮叶的涡轮排,由电动机和润滑油循环系统构成的驱动装置。气体经泵内所有轮叶的抽气作用后,能达到最大的压缩比。

(2) 特点: 涡轮分子泵是一种在很宽工作压强范围内(约有 $6\sim 7$ 个数量级)保持抽速近于常数,并与气体种类关系极小的纯机械结构的泵。在用一般旋片泵作前级泵时,其极限压强为 $10^{-7}\sim 10^{-8}$ Pa,它是一种近于无油的洁净真空泵。在使用中,涡轮分子泵还有可忍受大气的冲击、启动快、制动快的优点,是一种很有前途的泵。它的缺点是对氢气等轻质气体的压缩比较小,须进行改进。

该泵国内已有系列产品(FW型)。

3. 罗茨真空泵

罗茨真空泵是在泵壳中,有一对同步高速旋转的双叶形转子,使泵壳的容积形成周期性的变化而达到抽除气体的机械泵。

国内有系列化产品(ZJ型)。

在 $10^2\sim 10^{-1}$ Pa压强范围内,油封机械真空泵要获得大的抽速,必须增大泵的尺寸和提高转速。但尺寸过大时,制造技术上有很多困难;转速过高时,会引起泵磨损加剧,温升过高,寿命缩短等一系列问题。而罗茨真空泵在此压强范围内却能够很好地工作。它既有分子泵的作用,又具有容积真空泵的作用。

(1) 罗茨泵的特点:

(a) 转子与泵腔、转子与转子之间有一定的间隙,互相不接触,故不需润滑油,因此,不会有过多的油蒸气污染真空系统。

(b) 由于结构紧凑,允许转子高速转动(可达 3000 r/min),从而制造出体积较小的大抽速泵。

(c) 泵工作时振动小,有效容积大,容积利用系数可达0.5

左右。

(d) 罗茨泵不像旋片泵那样对气体进行压缩,因此,不需要排气阀,故可以抽除可凝性气体。

(e) 启动快,可随时启动,并在短时间内达到极限真空。

(f) 罗茨泵最适合作增压泵使用,它连接在高真空泵与前级泵之间可以构成高抽速、大排气量的真空机组。

(2) 结构: 罗茨泵的结构如图 2-9 所示。它主要由转子、泵体和传动齿轮等组成。动力由齿轮传到转子,并控制其相对转动。转子有双叶形、三叶形、多叶形几种结构。

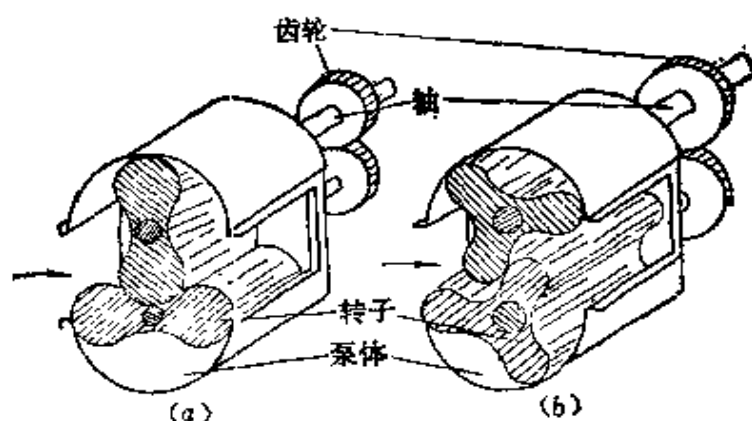


图 2-9 罗茨泵结构示意图
(a) 双叶形结构; (b) 三叶形结构

(3) 工作原理: 罗茨泵是按罗茨鼓风机的原理工作的,如图 2-10 所示。被抽气体由进气口进入转子与泵体之间,这时一个转子和泵体把气体与进气口隔开(图 a),被隔开的气体在转子连续旋转过程中,被

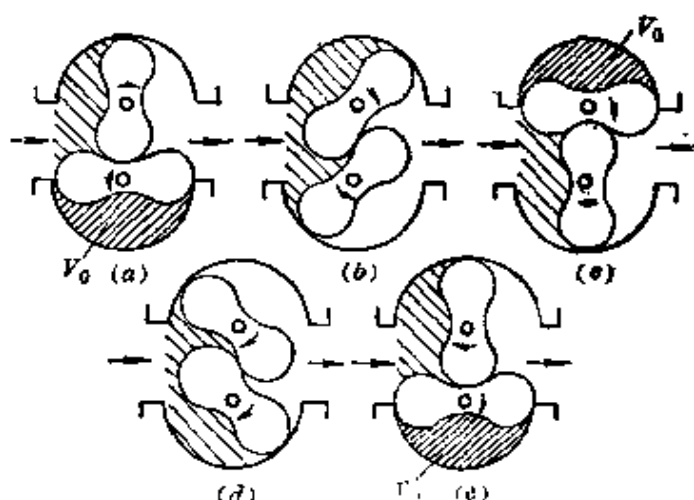


图 2-10 罗茨泵的工作原理

送到排气口排出(图 b)。在图 (a)中, V_0 空间是处在封闭状态, 因此, 没有压缩和膨胀。但当转子的峰部转到排气口边缘时, 由于 V_0 部分的压强较排气口处的压强低, 气体就会从排气口处扩散到 V_0 区域, 其扩散方向与转子旋转方向相反。当转子再转动时, V_0 处的气体被压缩到排气口排出。于是第二个转子又转到第一个转子在压缩开始时的相似位置, 它和泵壁的另一边又形成了一个空间 V_0 (图 c)。转子再旋转时, 这部分气体也被排出 (图 d)。继续旋转, 又回到起始位置 (图 e)。转子继续旋转, 便重复上述过程, 不断地排出流进来的气体。这种工作过程相当于转子空间由某一最小值增加到最大值, 然后再由最大值减少到最小值, 这就是罗茨泵的容积作用原理。

罗茨泵在入口压强很低的情况下工作时, 由于转子的转速很高 (1000~3000 r/min), 转子表面的线速度接近于气体分子的热运动速度, 这时碰撞在转子上的气体分子被转子携带到压强较高的排气口, 再被预真空泵排除, 这就是罗茨泵的分子作用原理。

1.4.2 高真空系统中机械泵的作用及对它的要求

在高真空系统中, 机械泵通常是用作高真空泵的预真空泵。即在高真空泵工作之前先由机械泵抽除真空密封容积中的干燥气体或含有少量可凝性蒸气的气体。通常机械泵的极限真空可达 10^{-3} Pa。

对机械泵的要求可概括如下:

- (1) 机械性能好, 极限真空高, 旋片泵的极限压强一般为 10^{-3} Pa, 最佳的可达 10^{-3} Pa;
- (2) 结构紧凑, 体积小, 抽速最大可达 150 L/s;
- (3) 泵工作振动小, 有效容积大;
- (4) 启动快, 能随时启动, 在短时间内达到极限真空;
- (5) 泵的功耗小, 运转维护费用低;

(6) 噪音小, 运转平稳。

1.4.3 机械泵的维护

(1) 应定期检查油位是否低于油标线。如低于油标线, 应及时加油, 否则会影响泵的真空度。油量也不宜过多, 多了则会引起启动困难, 且产生喷油等问题。

(2) 应经常注意泵运转是否正常, 有无特殊声响, 电机是否超负荷运转, 电机和泵的温升是否过高(泵在长期工作条件下, 泵温不应超过 70°C)。

(3) 用水冷却的泵, 应防止冷却水中断, 泵温不得过高, 若环境温度低于 5°C , 停机后应将泵内冷却水放净, 以防泵体冻裂。

(4) 泵应保持清洁, 泵上不得放置其它物件。

(5) 注意皮带松紧是否适当, 必要时调整或更换。

(6) 应每年定期更换 1~2 次泵油。因为泵在使用过程中, 泵油会被灰尘、水分及其它脏物污染或皂化, 影响泵的性能。

(7) 定期拆洗或清洗。

1.4.4 高真空泵的分类及适用范围

高真空泵按其所用工作液可分为汞扩散泵和油扩散泵两种。

汞扩散泵由于工作介质是汞, 毒性较大, 故其应用范围日趋减少。

油扩散泵自问世以来, 一直是获得高真空和超高真空的主要设备之一。尽管目前各种新泵种相继出现, 但由于油扩散泵具有许多优点, 经过不断改进, 使它能够达到高抽速、超高真空和低返油率, 因而, 油扩散泵仍具有广阔的发展前途。

国产的 K 型系列高真空油扩散泵, 极限真空可达 6.7×10^{-6} Pa。

油扩散泵的主要优点是:

(1) 抽速大, 抽速范围宽(每秒几十到十几万升);

(2) 对各种气体的抽气速率无选择性, 这是其它各种泵所无法比拟的;

(3) 结构简单, 牢靠, 无机械运动部分;

(4) 使用和维修方便, 工作寿命长。

油扩散泵广泛应用于各种真空电子元器件的制造, 真空镀膜材料的真空冶炼, 以及原子能、宇航工业等科学技术领域。

扩散泵按所用材料可分为玻璃扩散泵和金属扩散泵两种。玻璃扩散泵只能做成小型泵, 抽速一般在每秒几百升; 金属扩散泵可以做成大型泵。

扩散泵按内部结构又可分为单级、双级和多级扩散泵。按外形分为立式、卧式两种。

目前采用最多的是金属和玻璃的立式四级油扩散泵。

无油离子泵包括溅射离子泵及涡轮分子泵等。前者极限真空为 $6.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, 具有无振动、无噪音等优点, 适用于粒子加速器、表面研究、电子器件等的排气, 以及用在各种谱仪和电子显微镜的排气, 以降低污染率。分子泵是一种获得高真空和超高真空的真空设备, 在前级泵的配合下工作。

1.4.5 扩散泵的清净和干燥

扩散泵在接入系统之前, 必须认真进行清净处理, 因为污染物的存在会产生如下害处:

(1) 各种污物都含有大量的气体或蒸气, 在真空系统中成为气体源, 将大大延长抽气时间, 甚至很难达到泵的极限真空。

(2) 有些污物会使泵的工作液变质, 特性变坏, 同时亦会污染被抽容器, 所以必须进行清净处理。

对于金属油扩散泵, 如果泵芯和泵壁已被油脂和杂质玷污, 则先用绸布把油脂和杂质擦去, 然后用汽油清洗, 烘干, 再用自来水、去离子水冲洗, 无水酒精清洗, 烘箱烘干; 若泵壁上只有少量油垢,

则可用有机溶剂如丙酮、三氯乙烯、干净汽油等清洗，再用热风吹干。

对于玻璃油扩散泵，若泵已很脏，则可将油倒出，用汽油洗净、烘干，再用铬酸洗液浸泡 24 小时，然后用自来水、去离子水冲洗干净，无水酒精清洗，烘箱烘干。

1.4.6 扩散泵的工作原理

油扩散泵结构如图 2-11 所示。泵的底部为蒸发器，蒸发器内贮存高真空泵油。泵油经泵外的电炉加热至沸腾 [在 10^0 Pa (10^{-2} mmHg) 条件下约 200°C] 时，将产生大量的油蒸气。油蒸气沿着蒸气导管分送到各级喷嘴，再通过各级喷嘴向外喷射出来，形成一个高速定向密集的稳定蒸气流。由于扩散泵进气口上方被

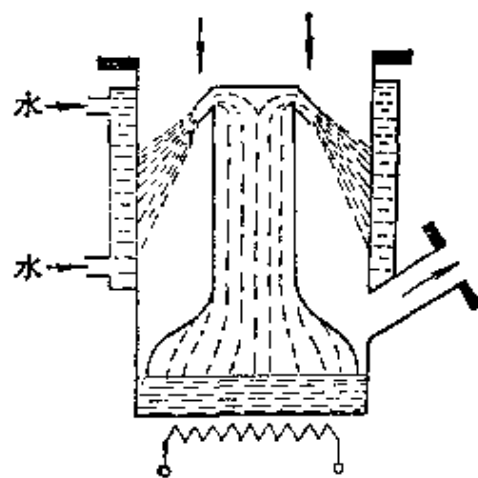


图 2-11 单喷嘴油扩散泵

抽气体的分压强高于蒸气流中该气体的分压强，这样，在分子流状态下，被抽气体分子将源源不断地扩散到蒸气流中，同具有较高能量的超音速的蒸气流分子相碰撞，在碰撞过程中发生能量交换，驱使被抽气体分子沿蒸气流方向高速运动。经过逐级压缩后，就使原来体积较大、压强较低的气体变成体积较小、压强较高的气体。从各个喷嘴喷出的高速油蒸气流如同一道屏障，把高真空端(入口)和低真空端(出口)隔开，从而能有效地阻止高压强气体返回到高真空端，最后由前级真空泵抽走。从喷嘴喷出的油蒸气流喷射到用水冷却的泵壁被冷凝成液体，并沿着泵壁流回到蒸发器中，再重新被加热变成蒸气。这样，在泵内就形成了油蒸气的循环，保证了油扩散泵连续不断地工作。

二、真 空 测 量

凡用来测量稀薄气体空间压强的仪器和装置统称为真空计(仪器、规管)。

日前,真空技术涉及的压强范围已宽达 16 个数量级以上,即从 10^5 Pa 到 $\leq 10^{-11} \text{ Pa}$ 。为了实际应用的方便,通常将整个压强范围划分为如下五个区域:

粗真空	$< 10^5 \sim 10^3 \text{ Pa}$
低真空	$10^3 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$
高真空	$10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$
超高真空	$10^{-6} \sim 10^{-10} \text{ Pa}$
极高真空	$< 10^{-10} \text{ Pa}$

2.1 低真空部分的测量

压强为 $10^3 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ 时,正好是一般机械真空泵和热导式真空计的工作范围,而气体的流动性质已属于从粘滞流过渡到分子流的过渡流,这时气体的导电现象已经开始发生。

常用的真空测量仪表有:热导式真空计、压缩式真空计、薄膜式真空计、放射能电离真空计、振膜式真空计及放电管真空指示器等。

2.2 麦氏真空计

麦克劳(McLeod)于 1874 年对 U 形计进行了突破性的改进,这种改进了的 U 形计被称为麦氏真空计,也叫做压缩真空计。

在压缩真空计中,取一定量气体样品,进行压缩。普遍使用的是升高水银面的办法。将一大球形玻璃容器中的气体,压缩到一

只玻璃毛细管甲中,如图2-12(a)。由于毛细管甲中的气体是压缩后的气体,其压强较左边毛细管乙中的气体压强为高,因而两毛细管的水银面出现高度差 h ,如图2-12(b)。这个高度差 h 等于压缩后压强 p' 与压缩前压强 p 之差值,即 $p' = p + h$ 。如压缩前气体体积为 V_1 ;气体压缩到毛细管后的体积假设为 V_2 ,根据 Boyle 定律,则

$$pV_1 = p'V_2$$

即 $pV_1 = (p + h)V_2$ 图 2-12 麦氏真空计将气体压缩于毛细管中

故
$$p = \frac{V_2}{V_1 + V_2} h$$

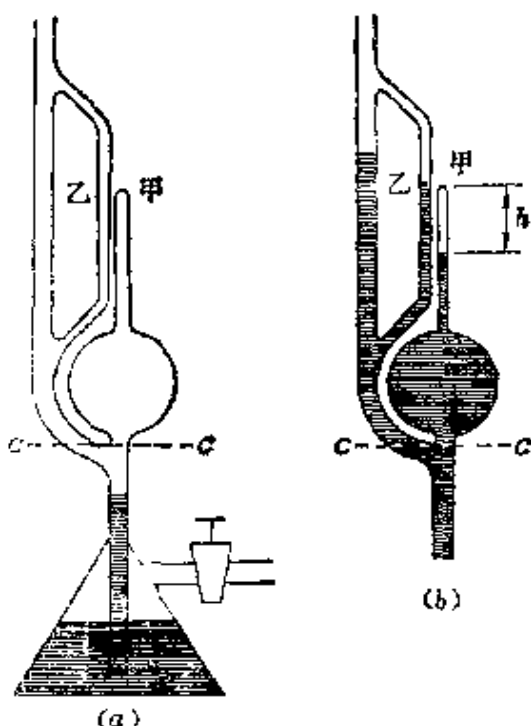
由于通常压缩倍数很大,即 $V_1 \gg V_2$,故有:

$$p \approx \frac{V_2}{V_1} h$$

于是被测压强 p 便可由水银面高度差及压缩前后的体积算出。

2.2.1 高真空麦氏真空计的使用

麦氏真空计是采取压缩的办法,一般可测到 10^{-3} Pa,可估计到 10^{-4} Pa。测量更低的压强所遇到的困难是:如果压强太低,以致压缩后观察水银面高度之差发生困难,这时就难以测准了。若要测量更低的压强,就必须增加压缩的程度:或是增大玻璃球泡的体积,或是减小毛细管的内径。由于玻璃球太大时承受大量水银压力有破损的危险,故实际上一般不采用大于 500 mL 的体积;至于毛细管的内径过小则毛细现象严重,水银在其中升降时易于“断裂”,故最小内径不能小于 0.7 mm。由于受到这些限制,一般只能



测量到 10^{-3} Pa, 仅能勉强满足高真空测量的要求。有人曾制造球泡达 1300 mL (用水银达 32 kg), 毛细管内径仅 0.6 mm 的压缩真空计, 此时 10^{-4} Pa 的压强有 $h=2$ mm 的高度差, 可较准确地测到 10^{-5} Pa, 估计到 10^{-6} Pa。

2.2.2 旋转式麦氏真空计

上面讨论到麦氏真空计一般只能测到 10^{-3} Pa 的真空。如要测量 10^{-4} Pa 的低真空, 同样可以采取压缩法, 但不需要大的玻璃球泡, 而是可以大大缩小。因此, 出现了小型的旋转式麦氏真空计, 如图 2-13 所示。这种真空计的连接真空泵和抽空仪器的玻璃管穿过木质旋转轴架, 通过耐压橡皮管与真空系统相连接。真空计可绕此轴转动。不测量时, 使它位于水平状态(a)。测量时, 旋

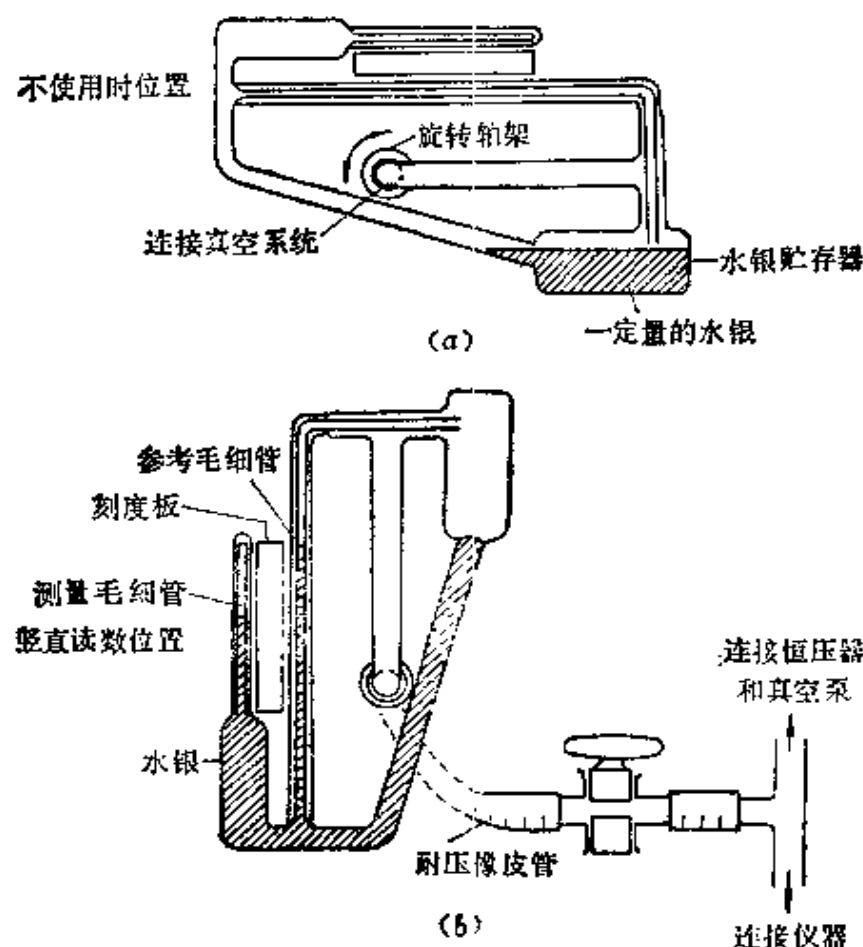


图 2-13 旋转式麦氏真空计

转真空计,使位于竖直状态(b)。气体压缩到一端封闭的测量毛细管中,并作调整使参考毛细管内水银的顶部与测量毛细管的顶部处于同一水平线上。这样,从刻度板上就可以直接读出真空度。不测量时,再旋转真空计,使之恢复到水平状态。市售的旋转式麦氏真空计一般可测到 10^{-1} Pa。

2.3 电测量真空计

2.3.1 电阻真空计

电阻真空计也称热电阻式真空计或 Pirani 真空计。这种真空计已有几十年的历史。它的测量范围通常为 $10^4 \sim 10^{-1}$ Pa。近年来,随着它的改进和发展,测量上限已超过 10^4 Pa, 测量下限可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 左右。

电阻真空计的主要结构包括电阻式规管和测量仪器两部分。

电阻式规管如图 2-14 所示,其结构比较简单,规管内只封着一根金属电阻丝,电阻丝两端用导线接至测量仪器。规管外壳可由玻璃或金属制成。为了提高规管的灵敏度,电阻丝采用电阻温度系数较大的金属材料,常用的为钨、铂、镍三种。

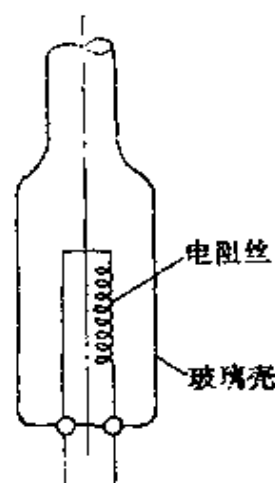


图 2-14 电阻式规管结构

电阻真空计与真空系统之间多采用可拆式连接。通常有两种方法,一种是通过法兰或其它密封机构同真空系统连接;另一种是通过金属磨口同真空系统连接。对容易引起污染的系统,最好在规管和系统的连接处加装滤污器或挡板。

一般选用价格便宜的恒压式测量仪表。较精确的测量可选用

带有补偿管的恒温式测量仪表。

电阻真空计是相对真空计,所测压强和气体种类有关,不同气体的测量结果可能相差很大。其校准曲线都是对干燥氮气或空气而言的,如果被测气体成分有变化,应对测量结果进行必要的修正。

这种真空计能连续测量和远距离测量,一般不会影响测量结果。规管污染后会引起测量误差,已污染的规管要认真清洗,经校准后方可使用。

2.3.2 热偶真空计

从图 2-15 可以看出,热偶真空计是由加热丝($\phi 0.05 \sim 0.1 \text{ mm}$ 的铂丝或钨丝)和测量加热温度的热电偶组成。

热偶真空计是依靠热电偶来测量随气体压强变化的热丝温度的。热电偶是并接在一起的两根不同的金属丝,当它的两个接点的温度不一样时,便产生温差电动势或热电动势(电动势的大小仅与热偶的材料及两接点的温度差有关)。

根据这个道理,当热丝通电时,其温度升高,热电偶将出现热电动势,它的大小可通过毫伏表或电位差计读出。在加热电流一定的情况下,热丝的平衡温度取决于气体的压强,因此热电动势的大小也取决于气体压强。

热偶真空计的测量范围是 $10^2 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$,一般常用来作为低真空范围的压强指示。与电阻真空计一样,热偶真空计的测量结果与气体成分的关系很大。在水气或有机蒸气较多的情况下,其指示的压强值可能偏高 0.5~1 个数量级。

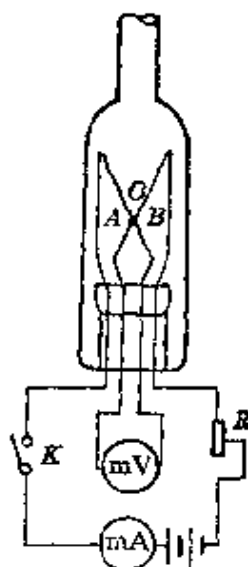


图 2-15 热偶真空计结构原理图

2.3.3 电离真空计

电离真空计的工作原理首先是由灯丝发射的电子使气体分子电离,把离子收集起来,通过灵敏而稳定的电路加以放大,再由电表直接指示出压强的值。

在 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ Pa 压强范围内的高真空系统中,通常采用普通电离真空计或冷阴极电离真空计。高真空电离计是当前应用最广的一种真空计。几乎每台国产的高真空系统上都有该种真空计。

由图 2-16 可见,高真空电离计就是一个普通的三极管,它是由阴极(灯丝)、栅极和板极所组成的。

在稀薄气体中,灯丝发射的电子经加速电场加速后具有一定能量,与气体分子碰撞电离,产生正离子和次级电子。电离几率的大小与电子能量有关。电子在飞行路途中碰撞气体分子产生的正离子数,正比于气体分子密度 ρ , 因为 $p = \rho kT$, 故在一定温度下,压强 p 正比于气体分子密度,因此可以根据电离真空计离子收集极收集的离子多少来确定被测空间的压强。这就是它的工作原理。

由于电离真空计是与气体成分有关的相对真空计,在测量时一定要考虑气体成分。

2.3.4 超高真空计

超高真空计有 $B-A$ 式电离真空计、冷阴极磁控式电离真空计

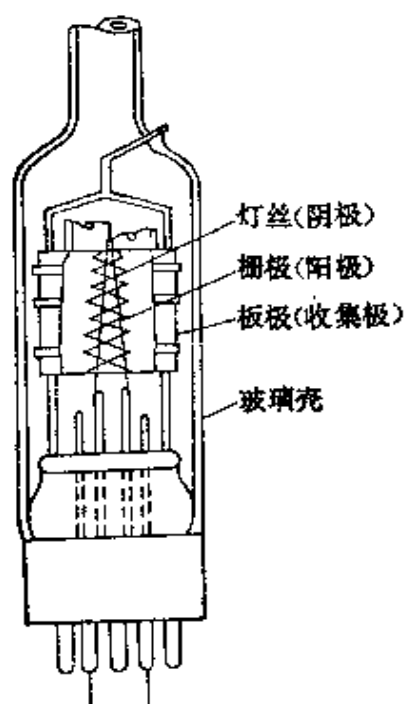


图 2-16 DL-2 型电离
真空计的结构图

及场致显微镜等。

B-A 式电离真空计优点很多, 测量范围宽($10^{-1} \sim 10^{-10}$ Pa), 因此在超高真空测量中获得了广泛的应用。

超高真空计管的工作原理与普通高真空计基本相同。由 V 形高温灯丝发射的电子, 被加速极所加速, 除少数电子被加速极直接截获外, 大部分电子将因惯性穿过栅孔进入收集极与加速极之间的减速场而逐渐减速。当速度降至零时, 电子又反向运动, 即向加速极飞行, 在接近加速极时, 速度又达最大, 同样因惯性进入加速极与灯丝之间的减速场而又被减速。电子就这样在加速极两边往返飞行, 直至被加速极截获为止。

电子在飞行过程中不断与气体分子相碰撞, 如果碰撞时电子释出的能量等于或大于气体分子的电离能, 该气体分子将被电离成离子。离子被收集极收集, 进入放大电路放大后由仪表显示出来。由于离子流与电离空间的气体分子密度 ρ 成正比, 从而可通过测量离子流的大小达到测量压强的目的。

2.3.5 复合真空计

普通的电离真空计都必须在压强 $\leq 10^{-1}$ Pa 时才能开始工作, 否则规管很快就会被烧毁。但是, 实际上高真空设备的工作过程, 往往都是从大气状态下开始抽气的, 如最常用的扩散泵-机械泵高真空机组工作时, 首先由机械泵将真空系统抽至低真空 [$\leq 10^0$ Pa (10^{-2} mmHg)], 然后才能启动扩散泵, 将系统抽至高真空。这样在高真空系统工作之前, 必须知道系统中的真空度是否已达到预定要求, 也就是在高真空系统工作前必须先测量低真空(粗略地测量也可以)。由于低真空测量和高真空测量通常不能用一种结构的真空仪表来完成, 因而应采用复合式电离真空计。

目前应用最广泛的为电离与热偶式复合真空计。它的测量范围可扩展至 $10^1 \sim 5 \times 10^{-6}$ Pa, 其中低真空($10^1 \sim 10^{-1}$ Pa)由热偶

式真空计部分测量,高真空($10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6}$ Pa)由电离真空计部分测量。这种仪表还具有结构简单,使用方便等特点。

三、高真空系统的设计及安装

3.1 高真空系统设计的基本原则

3.1.1 真空系统应当满足的基本要求

(1) 使被抽器件获得所需的极限真空及工作真空。极限真空是指器件无放气、漏气时所达到的真空;工作真空是指器件在进行真空处理时所能维持的真空。真空处理时往往要放出大量气体,致使工作真空显著地低于极限真空。二者均具有重要性,它们是从不同方面对器件质量产生影响。

(2) 使被抽器件获得所需的抽速。抽速的大小决定达到工作真空或极限真空所需要的时间,提高抽速可缩短这个时间,从而提高生产率。大的工作室如宇航模拟装置、原子能装置,显然需要大的抽速;工作室较小但漏、放气严重的系统,也需要大的抽速,否则大量的出气、漏气将使真空度大大下降,致使系统无法工作。

(3) 使被抽器件存留合适的残气成分。实践已证明,只保证极限真空和工作真空还不足以得到高质量的真空器件,还必须对残余气体成分有一定的要求。例如,排高压器件的真空系统不应含有碳氢化合物等。

(4) 真空系统还必须结构简单、坚固,操作维护方便,价格便宜等。

为了满足上述各项要求,必须对泵的选择,管道尺寸的确定及布置、装配等方面进行综合考虑。同时上述一些要求经常是互有联系的。

3.1.2 高真空系统设计的基本原则

1. 真空管道尺寸的确定

真空系统中气体的流动是由泵的抽气作用所造成的,而流动的快慢则不仅取决于泵,还与管道的通导能力(流导)等有关。

流导:当管道两端存在压强差时,管内便出现气体的流动。在稳定流动时,通过管道的气体流量除以管道两端的压强差叫做管道的流导。它可用下式表示:

$$C = \frac{Q}{p_1 - p_2} \quad (p_1 > p_2)$$

式中: C 为管道的流导,单位 L/s ;

Q 为单位时间内流过管道截面的气体流量,单位 $Pa \cdot L/s$;

$p_1 - p_2$ 为管道两端压强差,单位 Pa 。

通常用流导表示真空管道的特性。利用流导的大小就可决定在规定压差下气体的流量。管道内气体流动呈现不同状态时,其流导的计算有所不同,分述于下。

粘滞态:在压强为 $10^5 Pa$ 至约 $10^4 Pa$ 时,气体分子的运动处于粘滞态。在此状态下,

$$C = 1.419 \times 10^3 \frac{r^4}{L} (p_1 + p_2), \quad (1)$$

式中, r 、 L 分别是管道的半径和长度。

在圆管情况下:

$$C = 30480 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{r^3}{L} \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度;

M 为气体的相对分子质量。

$$25^\circ C \text{ 时空气的 } \sqrt{\frac{T}{M}} = 3.207。$$

由式(1)、式(2)可见, C 与 r^3 或 r^4 成正比, 而与管道长度 L 成反比。由此可见, 为了提高真空管道的通导能力, 应尽量使气体管道短, 直径大, 这是对管道进行设计时所遵循的重要基本原则之一。

流导的概念只有在稳定流动下才有意义, 因为只有这时管道流入的气体才等于流出的气体, 流导才有确定的数值。

分子态: 气体分子的运动处于“自由分子态”, 在这种状态下分子自由飞行, 并不相互碰撞, 可认为分子间无能量交换。

在分子态时, 真空管道互相连接后, 流导通常适用电导的规律:

$$\text{管道并联时} \quad C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots$$

$$\text{管道串联时} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots$$

据此流导数值可以对管道布置等进行综合考虑。

2. 泵的选择

如何选择所使用的泵(包括机械泵和扩散泵), 要从泵的性能、参数来考虑。泵的主要性能、参数有: 极限真空度、抽气速率等。

抽气速率 S 是指在某压强下, 单位时间内流入泵进气口截面的气体体积。

$$S = (\Delta V / \Delta t)_p = Q / p$$

式中: Q 为单位时间内泵自容器中抽气量, 单位 $\text{Pa} \cdot \text{L/s}$;

p 为真空泵入口处的气体压强, 单位 Pa ;

ΔV 为 Δt 内所抽走的气体体积, 单位 L ;

Δt 为时间, 单位 s 。

在某一瞬间, 抽气速率和压强随时间变化的关系为(假设抽出气体为理想气体):

$$S = - \frac{V}{p} \frac{dp}{dt}$$

对于一台真空泵来说,实际上压强 p 不可能达到无限小,而是具有极限真空 p_u 。故任何时间的实际抽气速率为:

$$S_r = S \left(1 - \frac{p_u}{p} \right)$$

通常,开始时, $p \gg p_u$, S_r 就等于 S ; 而在 $p \rightarrow p_u$ 时, S_r 减小; 在 $p = p_u$ 时, $S_r = 0$ 。这就是说,泵在极限真空时,抽速为零。

对泵的抽气速率可以进行测定。

抽速是表征泵抽除气体快慢的能力的,它本身是造成气体流动的动力。

在进行高真空系统设计时要考虑到如下原则: 由于真空系统避免不了漏气,故采用抽速大的泵显然要比抽速小的泵(极限真空相同时)能获得较佳的极限真空度。然而大的泵价格贵,耗水耗电多,这样就有一个合理选择的问题。一般说来,对于气密性很好的真空系统,如果没有经常性的放气,内部亦没有蒸气源,则采用抽速较小的、极限真空度高的泵,就可获得相应的系统极限真空度及工作真空度。但是,如果系统漏气较大,放气较多,则必须用提高抽速的办法来保证其工作真空度,这时就应采用抽速较大的泵。

3. 抽气时间

真空系统设计中最重要的问题是,用有效抽气速率为 S_e 的设备抽空一体积为 V 的容器,容器内压强 p 和时间 t 的关系如何?

设在时间为 t_1 及 t_2 时,容器内压强分别为 p_1 及 p_2 , 可得

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 2.303 \frac{V}{S_e} \lg \left(\frac{p_1 - p_u}{p_2 - p_u} \right)$$

式中: S_e 为有效抽气速率,单位 L/s;

p_u 为极限真空;单位 Pa;

Δt 为压强从 p_1 变到 p_2 所需的总时间,单位 s。

如果 p_u 很小, $p_1 \gg p_u$, $p_2 \gg p_u$, 则

$$t = 2.303 \frac{V}{S_e} \lg \frac{p_1}{p_2}$$

对于机械真空泵而言,考虑了 S_e 随 p 变化的因素, p 从 10^5 Pa 降到 10^2 Pa 所需的时间可从下列经验式求得:

$$\Delta t = g \frac{V}{S_p}$$

式中: S_p 为机械泵在大气时的抽气速率,单位 L/s;

$$g = 2.303 \lg \frac{p_1}{p_2}, \text{当 } p_1 \text{ 和 } p_2 \text{ 一定时, } g \text{ 为常数。}$$

如果在容器和泵口之间连有一流导为 C 的管道,则按下式计算:

$$\frac{1}{S_0} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C}$$

只有在管道很粗很短,即 $C \rightarrow \infty$ 时, S_0 才等于 S 。

由此可见,泵的抽气速率与所抽容积必须配合好才能有合适的抽气时间。

4. 扩散泵与前级泵的配合

扩散泵与前级泵的配合也是高真空系统设计中的一个重要问题。具有一定抽气速率的扩散泵应当配用什么样的抽气速率的前级泵呢?由于一般扩散泵的标准抽气速率都是在 10^{-2} Pa 的条件下测定的,而机械泵的抽气速率是在大气压下测定的,因此粗看起来在系统稳定时,可有

$$S_b = \frac{S_d \cdot p_d}{p_b}$$

此处 S_d 及 p_d 分别为扩散泵的抽气速率及工作压强, p_b 为前级泵压强, S_b 为在 p_b 时前级泵的抽气速率(对机械泵来说,一般都小于大气压时的抽气速率);但实际上,因为扩散泵和前级泵之间有管道的影响,在系统内还有可能放气或漏气,因此配用的 S_b 通常要比计算值大 5~10 倍。

真空系统的设计多采用计算法,对开孔、弯头及真空计的开口位置等均可通过计算来求得。

5. 真空系统的残气成分

如系统中无其它气源,则真空系统的残气成分主要取决于泵的特性,每一种泵都有它自己的残气特性,这可从有关资料中查到。

综合起来考虑,通常有效抽速比泵的抽速为小,只有流导很大时,有效抽速才接近泵的抽速。为了充分发挥泵的效能,必须尽可能用粗而短的管道。如果流导很小时,有效抽速与泵的抽速无关。这时,如果采用大抽速的泵,实际上是毫无意义的,只会带来更多的浪费。

3.2 简单实用的高真空系统举例

极限真空度在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa 之间,一般采用机械泵与扩散泵串联进行抽气。真空度的测量采用热偶计(或高压强电离计)测低真空,用电离管测高真空。图 2-17 是一种玻璃高真空系统。玻璃真空系统制造方便,内部易清净,适合于小型科学研究工作。有些小型电真空器件或质量要求较高的器件的生产,也选用玻璃系统。

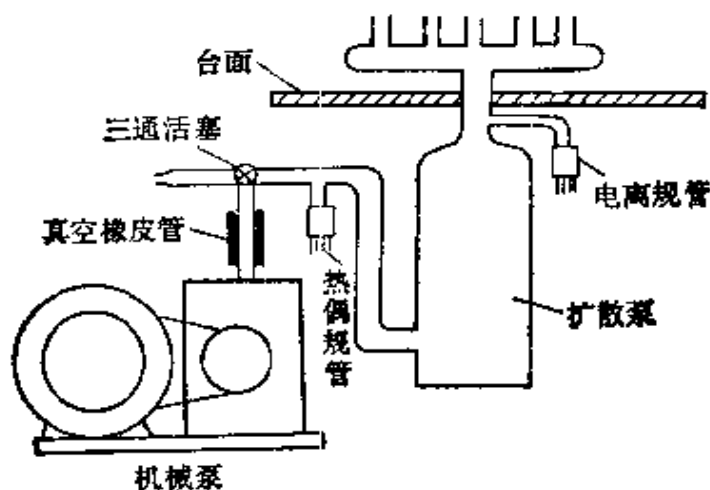


图 2-17 玻璃高真空系统

在图 2-17 中,机械泵和三通活塞之间用橡皮管连接,以避免机械泵振动的影响。被抽器件接在台面之上部,三通活塞的接法应该使机械泵或与扩散泵相通或与大气相通。这样,当系统使用完毕时,将活塞通向大气,防止机械泵返油,同时扩散泵得以保持真空。如用电磁带放气阀代替三通活塞,更为方便。

图 2-18 是金属高真空系统。它是一种抽速较大的金属高真空系统。抽气泵用机械泵和金属扩散泵,测量也采用热偶计及电离计。此系统与玻璃系统不同之处在于:(1)由于真空室较大,若预抽气体也要通过扩散泵再到机械泵,将因路程长而需要较多的时间,故设置一预抽阀,使真空室通过此阀直接与机械泵相通。在预抽时,开启此阀,将真空室抽气,达到预抽要求后,便将此阀关闭。(2)金属泵较大,返油较严重,故通常都有挡板。如果要求高,可加液氮冷阱。(3)有前置真空室,它起前级真空泵压强稳定作用。(4)采用电磁阀(或电磁带放气阀),遇到突然停电时自动将真空系统封闭住(或同时将机械泵放气)。机械泵与系统的连接可用金属波纹管,也可用橡皮管。

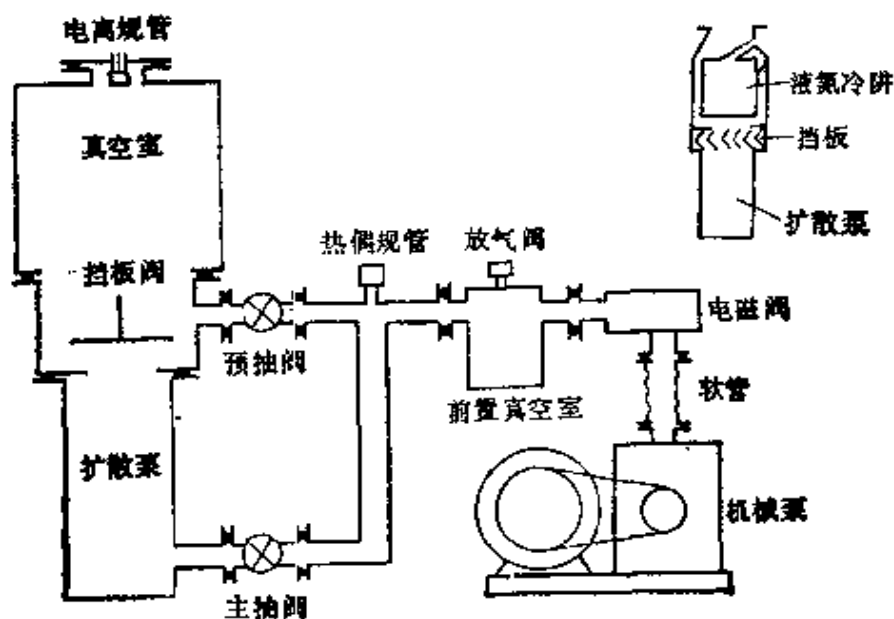


图 2-18 金属高真空系统

我们的工作就是在上述的具有液氮冷阱的玻璃高真空系统中进行的。工作真空达 7×10^{-5} Pa。

3.3 高真空系统的安装

高真空系统是由真空泵,真空计及各种零件组装而成的,组装质量的优劣直接决定真空系统的性能。对安装最主要的要求是:连接处密封好,不漏气,并具有足够的机械强度。在组装玻璃高真空系统时,在组装前,每个高真空活塞都必须经高真空检验合格,以保证其气密性。

组装方法可分为不可拆连接(永久的)、可拆卸连接和可动连接三种,不同的场合选用不同的连接。

3.3.1 不可拆连接

不可拆连接也叫永久连接,就是两个零件直接熔封或焊接成一体。当连接的零件不需经常拆卸时,都采用这种连接,因为它可保证最好的密封和机械强度。

1. 玻璃与玻璃的烧接

玻璃与玻璃的连接是用煤气加氧气的灯焰进行熔化烧接而得。要想获得牢固的连接,被连接的玻璃的膨胀系数必须极其相近,否则很易炸开。经验证明,如果线膨胀系数之差不大于 7×10^{-7} ,则熔接处所产生的内应力不致于引起炸裂。如需要将膨胀系数大于 7×10^{-7} 的玻璃进行熔接,则应采用过渡玻璃,过渡玻璃就是膨胀系数介于两者之间的玻璃。

2. 金属与金属的连接

金属与金属之间永久的连接通常是采用焊接的方法。常用的焊接形式有电焊、气焊与冷焊。选用哪一种焊接取决于零件的材料、结构和性能要求等,同时要选择正确的焊接工艺,以保证组装质量。

焊接的质量除了与所用方法有关外,还与加工件的设计和制备有很大的关系。总的原则是:工件焊接前必须彻底清洗干净,焊接点之间不允许存在裂隙及气囊,以免造成虚漏。

3. 金属与玻璃的封接

金属与玻璃的封接分匹配封接与非匹配封接两种。匹配封接时玻璃与金属的膨胀系数很相近,封接处内应力小;非匹配封接时两者的膨胀系数相差很大,封接处内应力大,要靠金属的塑性变形来消除。

金属与玻璃的封接一般又分为外封接(玻璃仅熔接在金属管壁外侧)和内封接(玻璃熔接在金属管壁内侧)。

3.3.2 可拆卸连接

当连接的零件需要经常拆卸时,可采用可拆卸连接。其密封性主要依赖于密封件,经常采用弹性体来保证;但因弹性体的耐温性不佳,故耐高温的连接就采用一些塑性好的金属,如铅、铝、银、金等。

可拆卸连接质量的好坏可从以下性能来考虑。

(1) 密封性:密封性是用密封部位的渗漏率和密封材料的放气率来评定。

渗漏率的大小通常用单位时间进入真空系统中的气体量来表示:

$$q = V \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

式中: q 为渗漏率,单位 $\text{Pa} \cdot \text{L/s}$;

V 为真空容器的体积,单位 L ;

Δp 为隔离的真空容器内在 Δt 秒时间里压强变化量,单位 Pa 。

任何真空系统都允许有一定的渗漏率。

(2) 热稳定性: 要求在一定加热温度下, 不破坏其密封性。

(3) 连接处的机械强度及化学稳定性。

(4) 制造和装配的复杂程度。

1. 弹性体垫圈连接

弹性体垫圈连接的结构有多种, 根据需要而定。最常用的有矩形和 O 形密封圈。矩形密封圈只适用于矩形密封槽, 而 O 形密封圈对矩形、V 形及其它形状的密封槽均适用。

弹性体的密封圈在两个平面通过螺钉压紧, 由于橡皮的弹性变形可以填充连接表面的微小间隙而达到密封。

这种密封连接的优点是可以任意多次拆装, 使用方便, 价格便宜。缺点是工作温度范围小, 橡皮容易“老化”变质, 不耐有机溶剂, 蒸气压和放气率较高等。

使用时要注意以下几点:

- (1) 密封圈的尺寸要与密封槽的尺寸相匹配;
- (2) 暴露在真空中的橡皮表面积应尽量小, 以减小放气量;
- (3) 装配时用力要适中, 不要压得过紧, 以免损坏橡皮;
- (4) 不要碰伤密封圈和金属的密封面, 确保良好的密封性能;
- (5) 橡皮垫圈不能用有机溶剂, 如丙酮、汽油、四氯化碳、酒精等清洗。可以放在 15% NaOH 水溶液中煮沸一小时左右, 即可达到清洗去污的目的。

2. 金属密封连接

金属密封连接有如下的基本要求:

- (1) 在室温到 500°C 的温度范围内, 漏气率要小于 10^{-4} Pa·L/s;
- (2) 连接处可承受多次加热和冷却而不影响真空性能;
- (3) 在工作的条件下垫圈的蒸气压和放气率要低;
- (4) 结构简单, 容易装配和拆卸, 并容易检漏。

通常使用软金属,如金、银、铜、铝、锡、铅、铟等。这些材料的屈服点较低,受压时容易变形。

3.3.3 可动连接

为了向真空装置内部传递旋转、摆动及直线往复的运动,常采用可动连接,以达到调节和控制真空装置内部工作过程。

对可动连接的要求是,动作时不应漏气或少漏气。

常用的可动连接的结构形式有:弹性体密封,金属波纹管密封及磁耦合等。

1. 弹性体密封

常用的较简单的弹性体密封是一种轴密封形式,用两个 O 形橡皮垫圈作为密封结构,采用高真空硅脂作润滑剂。这种密封允许旋转运动和往复运动。旋转运动时也可采用聚四氟乙烯涂敷的垫圈,聚四氟乙烯有润滑作用。旋转运动的速率一般为 500 r/min,最高可达 1000 r/min。

通常,弹性体垫圈只能应用于高真空范围。它特别适合于仅需要旋转运动的场合,但转速过大或做往复运动,渗漏率都会增加,长期使用之后,由于垫圈磨损及润滑剂散失,密封性能下降。

波纹管密封可以克服上述缺点。

2. 波纹管密封

波纹管是金属制的薄壁折皱软管,也叫金属软管,富有弹性,易于弯曲和伸缩。

真空装置中常用的可动连接就是波纹管。波纹管的一端焊在真空容器壁上,另一端焊在轴杆的圆盘上,这样就不会漏气。波纹管主要用于传递往复运动。

波纹管常用的材料有可伐合金(铍铜、磷铜等)、铜和不锈钢。

金属波纹管可烘烤至 300°C 或更高,故可用于超高真空。其缺点是使用多次后,由于金属的疲劳易出现裂缝。

3. 磁耦合

磁耦合是另一种可动连接的结构形式,即在真空系统外部用一永久磁铁或电磁铁,内部放置适当形状的软铁块,这样就可以从系统的外部控制系统内部的运动。磁耦合的先决条件就是器壁材料应是非磁性的。图 2-19 为一种传递旋转运动的磁耦合结构示意图,其外部的磁铁是可以移开的,余下的部分可以烘烤。显然,磁耦合是一种完全密封的传递,可用于超高真空。旋转速率一般在 1000r/min 以下,特殊情况可达 10000r/min 。

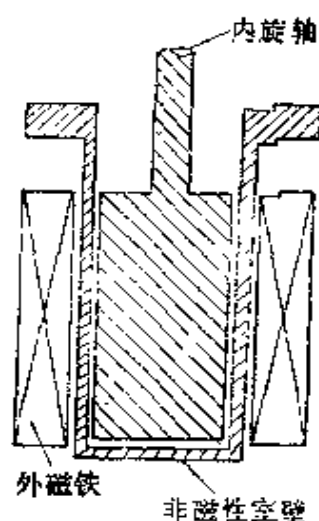


图 2-19 磁耦合传递旋转运动结构示意图

3.4 真空检漏

3.4.1 真空检漏的重要性

检漏是真空技术的一个重要组成部分,真空技术的每一个进展都与检漏技术的发展密切相关。

真空系统或真空容器的漏气是绝对的,不漏气是相对的。从整个物理过程来看,一面抽气,一面不断漏气,只要两者达到平衡时的压强能满足所要求的真空度时,就可以认为是不漏气的。

若真空泵的工作正常且性能符合要求,而平衡压强不能满足所需求真空度时,就认为系统是漏气的。漏气造成系统不能达到工作真空,使真空过程不能进行,被抽气的真空器件也因此性能变坏,甚至完全不能使用而报废。

要获得和维持真空,就必须认真仔细地做好检漏工作。

3.4.2 漏孔的形成

真空技术中的漏孔是指真空系统内部与外部的气体压强不同时, 气体可由器壁的高压强一侧泄漏到较低压强一侧去的孔、缝隙等。

真空系统及真空容器的漏气, 是由各种各样的微小缝隙所造成的。例如玻璃的真空系统, 往往在烧结的地方, 由于夹有脏物或熔接不太彻底, 或由于微小的炸裂引起漏气; 金属真空系统的漏孔, 多数发生在焊缝及可拆卸部位等; 电真空器件的漏气, 多半在玻璃-金属封接处或金属-陶瓷封接处。

总之, 真空系统及电真空器件的漏气, 都是肉眼所不能察看出来的, 必须采取一定的办法予以找出, 并修复好, 才能抽到所需要的高真空。

3.4.3 真空系统漏气的判断

实际上, 真空系统抽不到预定的极限真空, 其原因还可能是材料放气及泵工作不正常。必须首先排除这两个原因才能开始寻找漏孔。

1. 漏气与放气

外部气体通过漏孔进入真空系统或真空容器内部的现象叫做漏气。

放气是由真空系统(或容器)内存在的气体源所造成的。主要来源有: (1)清洗不彻底或清洗后未烘干; (2) 真空系统结构材料、试验物以及其它材料放气; (3) 冷阱使用不当也能成为慢性放气源; (4)系统设计、加工及装配不正确, 使系统内形成储气孔穴(“死空间”), 当系统抽气时, 孔穴中的气体慢慢放出, 形成虚假漏气。

2. 放气与漏气的判别方法

先将真空系统抽气, 达到一定压强后, 将阀门关闭, 让系统与泵断开。然后每隔一定时间用真空计测量一次压强, 画出一条压

强随时间变化的曲线。由于真空系统的漏气、放气和材料出气情况不同,其压强-时间曲线可有四种形式(见图 2-20)。

直线 a : 是一条与时间坐标轴平行的直线,即压强 p_0 不随时间变化。这说明系统既不漏气也不放气,真空系统抽不到预定压强是由于泵工作不正常所造成的。

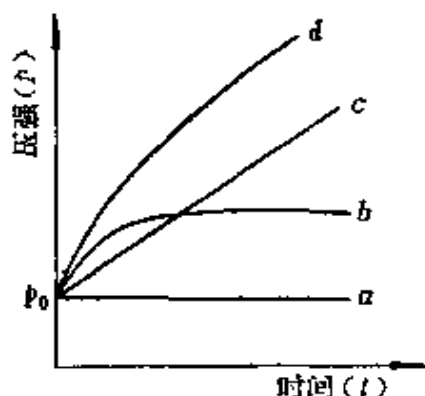


图 2-20 孤立系统的压强变化

曲线 b : 系统开始时压强上升较快,然后逐渐趋于平衡。这说明系统主要是放气,因为不论是何种放气,在达到一定压强后都达饱和。可采用高温烘烤去气、离子轰击去气或拆开系统彻底清洗消除虚漏。

斜线 c : 压强直线上升。这说明系统漏气。漏气量正比于内外压强差,压强就直线上升。

曲线 d : 压强开始上升很快,后来变慢,最后成为一条直线。这说明被测系统内既有放气又有漏气。开始压强上升较快的一段是由漏气与放气共同存在所造成的。随着被检系统压强的升高,放气量逐渐减少,当放气量减少到与漏气量相比可以忽略不计时,曲线就变成了斜率一定的直线,即纯漏气的特征。

上述方法称为静态升压法。该法的最大优点是不需什么特殊的设备和技巧,只用真空系统本身所具有的泵、阀、真空规等,就能准确而方便地判断体系是漏气还是放气。

3.4.4 真空检漏法

真空检漏法是将被检件抽空,让大气或示漏气体从外边不断漏进。通常,抽气是连续的,漏气也是连续的,故最后达到一个稳定的流动状态。压强分布尽管各处不一样,却是不随时间而变化。

检漏时,探测器接在真空系统或被检件上,在“真空”下工作;示漏气体从外面巡回喷吹,一旦喷到漏气处,示漏气流便由空气变换为示漏气体,探测器发生反应。待喷吹气体离开漏孔,真空系统及被检件内的示漏气体被抽走,最后恢复到原来的空气流,探测器恢复到原状,这样便可确定漏孔的位置。

除了示漏气体法外,尚有一些较简单的方法如高频火花检漏法等,常用于对玻璃真空系统的检漏。

1. 高频火花检漏法

金属尖端最易放电,特别是存在高频高压电场时,在大气中就能放电,因对高频高压电场大气是一个导体。低压气体更易受电场激发,引起放电。如果将一高频放电尖端靠近玻璃的真空系统,高频电场就会透过玻璃激发内部低压气体放电,同时尖端发出电火花穿过大气打在玻璃外壁上。由于玻璃不是导体,火花的击中点只能是随机的,即不断跳跃,位置不定。当玻璃上有漏孔时,大气不断流入,这对高频放电是一个良好的通路,火花就顺着气流往内钻。此时表现出的现象是:火花击中之处特别明亮,而且当尖端略有移动时,火花仍然击中此点,这就是漏孔所在。

显然这种方法在遇到金属导体的地方即不灵验,因为这时火花总是往导体上击去。此外,如果系统内已抽到高真空,因高真空是电的绝缘体,故亦不能用该法检漏。

高频火花检测器就是用缝隙放电的方法产生火花。此高频火花呈紫色射线状,通常有多条。使用该检测器应注意以下几点:

- (1) 检漏时,放电簧在玻璃壁上移动的速度不可过慢或长时间停留,以免高频火花将玻璃壁击穿,形成新漏孔;
- (2) 放电簧不能接近金属物件,以免发生触电事故;
- (3) 防止高频火花引起探漏物质及环境气氛的燃烧和爆炸。

高频火花探测器的工作压强范围为几百帕斯卡到0.5帕斯卡。

检漏灵敏度约为 $1 \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$ 。

2. 真空计检漏法

每个真空系统上都连有一种或几种真空计。常用的有热偶真空计、电离真空计等，它们的读数与气体的种类有关，适当地选用某种气体作为示漏气体，这些真空计就成为很好的检漏器。这是极其方便的。

用热偶真空计检漏时，示漏物质可选用氢气、二氧化碳、丁烷、丙酮、乙醚、酒精等。一般说来，用气体喷吹比涂敷为好，因为液体往往会堵塞漏孔。热偶真空计因惯性大，反应慢，检漏时巡喷速度不宜过快，并要细心观察，只有待示漏物质离开后，仪器指示恢复原状的，才是真正的漏孔。用热偶真空计检漏时，要在它的测量真空度的范围内才能有效，即只适用于 $10^1 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ 的真空度范围。

用电离真空计检漏时，示漏气体通常选用电离效果与残余气体有尽可能大的差异者，电离效果包括电离几率及电离电位两者的综合结果，一般用氢、氦、氙、二氧化碳等。通常不采用有机物蒸气检漏，以免污染真空系统。

电离真空计的反应比热偶真空计快，但因示漏气体在真空系统中建立足够分压强需要较长时间，故巡喷速度也不能太快。电离真空计的测量范围即为其检漏的压强范围。

3. 质谱仪检漏法

用真空计检漏，其真空计的选择性是相对的，而质谱仪检漏，其选择性是绝对的，在原理上后者要优越得多，因为可将示漏气体的讯号放大而不受其它气体的影响。这就有可能测出极为弱小的讯号，从而检出极小的漏孔。

实际上，作为一种检漏仪器生产的，仅有磁场偏转型质谱仪，它具有结构简单、性能稳定、使用方便、灵敏度高等一系列优点。该仪器是采用氦气作为示漏气体的，故又称氦质谱仪。

四、高真空系统的操作

常用的高真空系统按所使用的主泵不同，可分为扩散泵抽气系统、分子泵抽气系统、离子泵抽气系统和低温泵抽气系统等。

不同的高真空系统其操作也不相同。在化学实验室里常用玻璃结构的扩散泵高真空系统。下面仅按油扩散泵型叙述其操作。

4.1 扩散泵抽气系统

由油扩散泵作主泵，配合其它组件而建立起来的抽气系统称为油扩散泵抽气系统。

4.1.1 系统的操作(参见图 2-21)

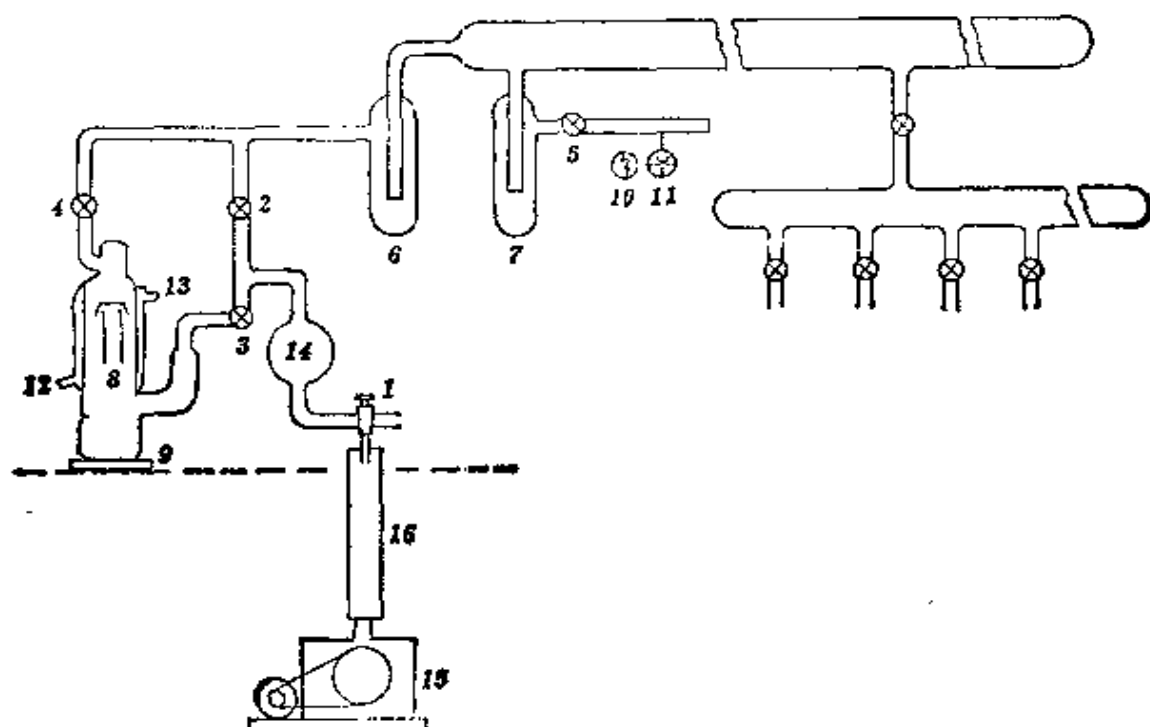


图 2-21 玻璃油扩散泵高真空系统示意图

1. 活塞; 2. 旁路活塞; 3. 前级活塞; 4. 高真空活塞; 5. 活塞;
6、7. 液氮冷阱; 8. 油扩散泵; 9. 电炉; 10. 热偶规管;
11. 电离规管; 12. 进水; 13. 出水; 14. 玻璃球泡;
15. 机械泵; 16. 真空胶管

开机前将真空系统中的所有活塞关闭，系统内处于大气压状态。

(1) 开动机械泵。正常运转后打开旁路活塞(预抽活塞)2对系统抽气。用电吹风机的热风或游动煤气灯焰烘烤管道和容器，除去玻璃内壁表面上吸附的水分。然后打开前级活塞3和活塞5。用高频火花检漏器或热偶规管监测真空度的上升情况。待系统压强低于 10^0 Pa (10^{-2} mmHg) 后，可关闭预抽活塞。

(2) 通扩散泵冷却水。

(3) 向液氮冷阱注入液氮。

(4) 油扩散泵必须在一定的预真空下 ($10^0 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$) 才能工作。接通扩散泵加热电源，用电炉将扩散泵泵油加热到沸腾。这时产生的大量蒸气通过泵芯导流管分送到各级喷嘴，经过喷口喷出，形成高速度的定向密集的蒸气流。由于分压强的差异，蒸气流上方的气体分子不断地向蒸气流中扩散，并被蒸气流逐级往下推送，终于被机械泵抽走。而泵油蒸气被泵壁冷凝成液体流回到分馏锅内，再受热变成蒸气。如此反复循环，压强就不断降低。

(5) 扩散泵开始正常工作后，系统压强若仍低于 10^0 Pa (10^{-2} mmHg)，可以认为系统的漏气率在允许的范围内。此时可打开高真空活塞4，使扩散泵对系统进行高真空抽气。用电离规管监测系统的真空度。根据不同的情况，被抽容器的压强一般可到达 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

4.1.2 停机

(1) 关闭高真空活塞4。

(2) 关闭真空计电源。

(3) 切断扩散泵加热电源。

(4) 移去液氮冷阱或向冷阱通入干燥氮气，加速液氮蒸发。

(5) 在1小时后或待扩散泵冷到 $50 \sim 60^\circ \text{C}$ 后关闭前级活塞

3, 停止通扩散泵冷却水。

(6) 打开旁路活塞2, 20 分钟后关闭之。

(7) 切断机械泵电源, 并随即打开活塞 1, 让大气进入。为防止大气水分进入系统, 活塞 1 与大气相通处, 最好配上氯化钙干燥管。

4.1.3 操作注意事项

(1) 确保护散泵冷却水流通, 待扩散泵内压强低于 10^0 Pa (10^{-2} mmHg) 时才能加热扩散泵。

(2) 油扩散泵正常工作后, 才能打开高真空活塞。

(3) 停机时首先关闭高真空活塞, 以减少对容器的油污染。扩散泵体内应尽量避免进入大气, 不用时应保存于真空下, 也可放入干燥精氮。

(4) 切断机械泵电源后应即刻放入干燥大气, 以防止机械泵油倒流。

(5) 定期检查机械泵及扩散泵油的油位, 防止因油量不足而导致真空度低。

(6) 到达高真空后, 只是在需要时才打开活塞5, 按上电钮, 用电离规管测量高真空度。在一般情况下, 不使用电离规管并关闭活塞 5。

五、高真空技术在有机化学中的应用举例

5.1 液体转移

液体在真空系统中进行转移是很容易的事情。通常用图2-22所示的仪器, 即可将 *B* 中的有机物 (液体物料, 如甲苯、环己烷等) 转移到 *A* 中。

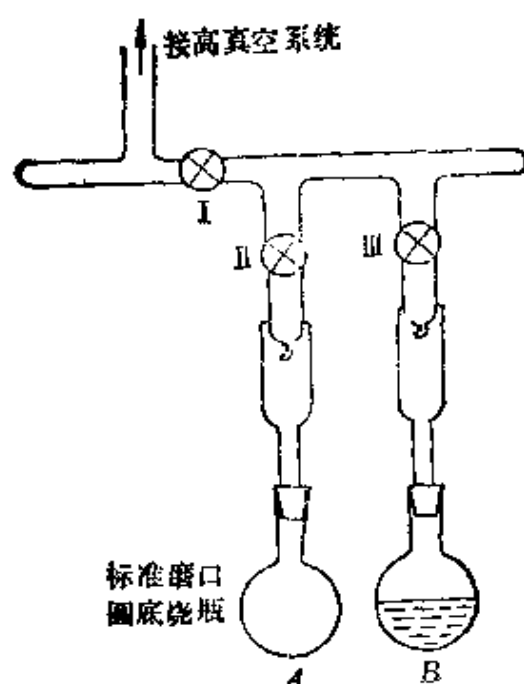


图 2-22 液体转移仪器图

具体操作如下:

(1) 首先将 *B* 中的液体进行脱气,即在 I、II、III 三个高真空二通活塞关闭的情况下,用冷剂(由液体物料凝固点高低决定采用何种冷剂,通常采用干冰-酒精冷剂)冷冻圆底烧瓶 *B*,使液体冷凝成固体后,在冷冻情况下进行抽空,先开活塞 I,后开活塞 III,待抽到 $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa 时,先关闭活塞 III,后关闭活塞 I,再进行冷冻,如此重复 2~3 次后,即脱气进行完毕。

(2) 移去 *B* 瓶的冷浴并用它来冷冻烧瓶 *A*,再打开活塞 II 和活塞 III。

(3) 用冷水浴对 *B* 进行轻微加热使之融化并进行蒸发转移到 *A* 瓶中。如转移太慢,可用 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 温水使 *B* 瓶短时间加热(注意,不能长时间,以免爆沸),也可往 *A* 的冷浴中加干冰使转移顺利进行。

注意:圆底烧瓶一定要用夹子夹好,并在下面用三角架等托住。

5.2 干燥

在高真空体系中进行干燥的操作可分为两种情况：一种是经过蒸馏已除去大部分水的有机溶剂，可以在高真空系统中进一步除去微量水，使含水量远远小于 10 ppm；另一种情况是经过一定干燥后的固体进行进一步干燥。现分述如下。

1. 液体有机物料微量水的脱除

通常把经过干燥剂浸泡或在干燥剂存在下经回流脱过水的有机溶剂，在高真空系统中再经过钠镜浸泡将液体有机物进一步脱水干燥。

所采用的仪器同液体转移(见图 2-22)。在干燥前，首先要制备钠镜，其方法如下：

- (1) 先用机械泵抽空、火烤、充氮，重复 2 次；
- (2) 用扩散泵抽空，使系统真空度达 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa；
- (3) 整个系统被净氮充满；
- (4) 在氮气保护下，迅速打开烧瓶 A，用不锈钢镊子将一小块金属钠(约 0.6~1 g，视烧瓶大小而定)投入；
- (5) 关氮气，将机械泵抽空至 $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa；
- (6) 将扩散泵抽至 10^{-4} Pa；
- (7) 关闭活塞 I，用酒精灯小火烘烤装钠块的烧瓶 A 的底部，钠融熔后立即挥发，在整个烧瓶壁上形成钠镜；
- (8) 再抽空至 10^{-4} Pa。

钠镜制好后，即可采用图 2-22 所示的液体转移法，将事先已采用虹吸法装入烧瓶 B 中的液体，转移到钠镜瓶 A 中浸泡，通常需 12 小时以上。如果钠镜被“吃掉”得很少，即可认为溶剂被干燥程度已达到要求。

2. 固体(包括晶体、树脂等)的干燥

首先将样品经低温烘箱、真空烘箱进行初步干燥,再采用图 2-23 所示装置在高真空系统中进行干燥。

具体操作如下:

(1) 用不锈钢镊子把装有待干燥样品的小称量瓶交错地放入干燥管 A 中,在 B 处放置一个网,以防止粉尘等抽入真空系统。

(2) 接上高真空系统后,先打开二通活塞 I,用机械泵抽空至 $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa, 打开二通活塞 II 抽空至 $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa。

(3) 关闭活塞 II,用扩散泵抽至 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa, 再开活塞 II,抽至极限真空,然后关闭活塞 II 和 I,停泵,进行干燥。

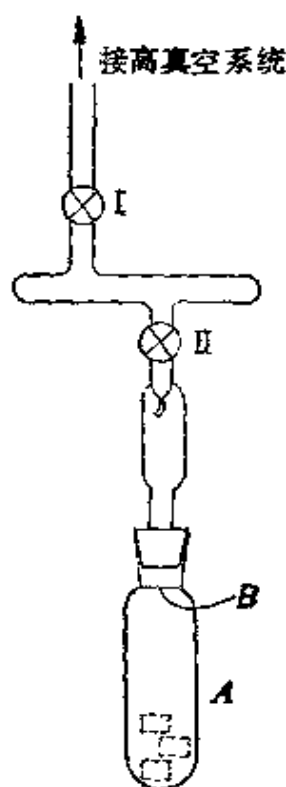


图 2-23 干燥

例如,某些稀土金属配位物的水合物 $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其红外光谱见图 2-24 和 2-25 所示,在 3400 cm^{-1} 处都有显著的吸收峰,表示配位物中水的存在。但经过在略高于室温的高真空条件下脱水处理,如 10^{-4} Pa、 60°C 、48h,就得到无水的 $\text{La}(\text{acac})_3$ 和 $\text{Pr}(\text{acac})_3$, 其红外光谱见图 2-26 和 2-27 (3400 cm^{-1} 处吸收峰消失)。

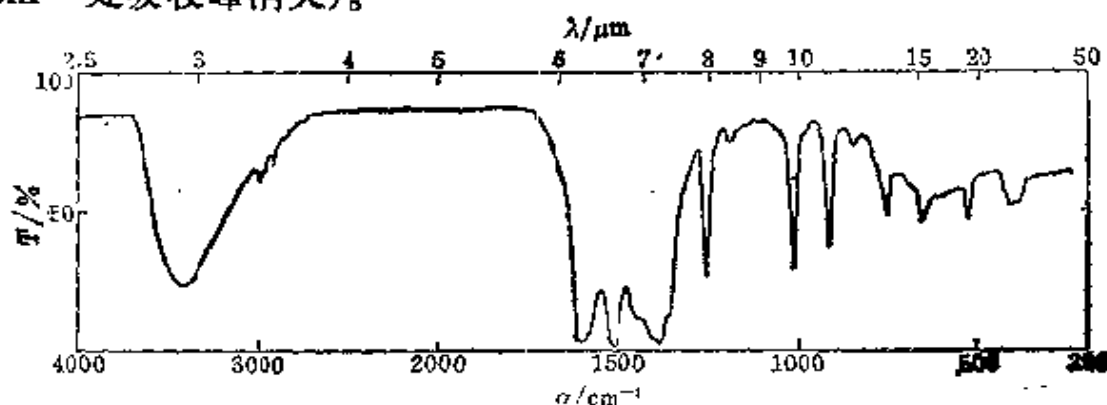


图 2-24 戊二酮合镧水合物的红外光谱(KBr 压片)

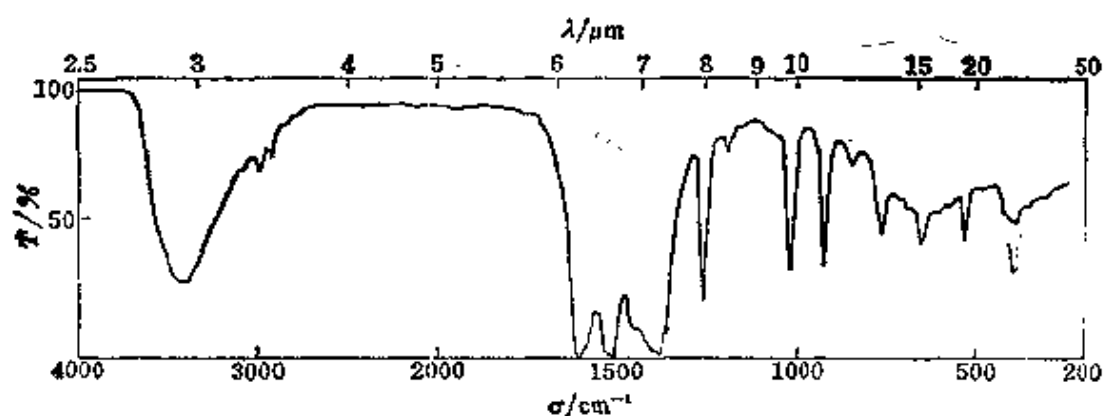


图 2-25 戊二酮合钴水合物的红外光谱 (KBr 压片)

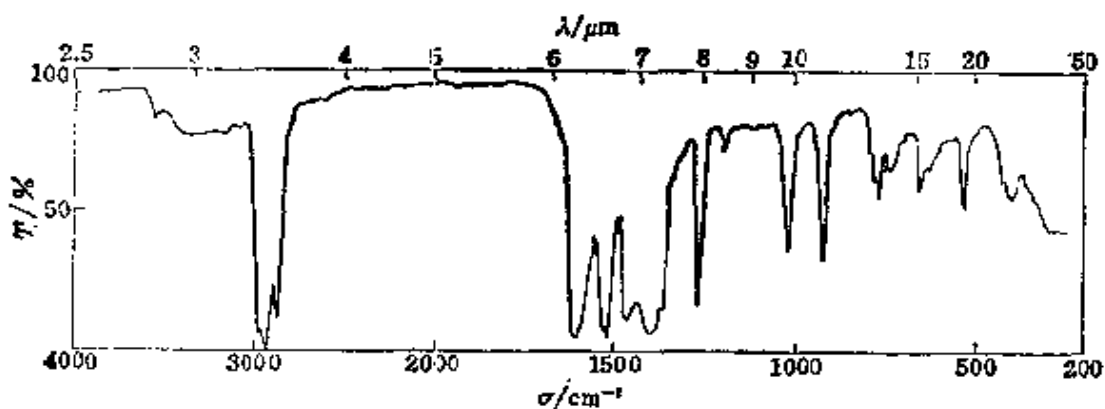


图 2-26 无水戊二酮合钴的红外光谱 (KBr 晶片)

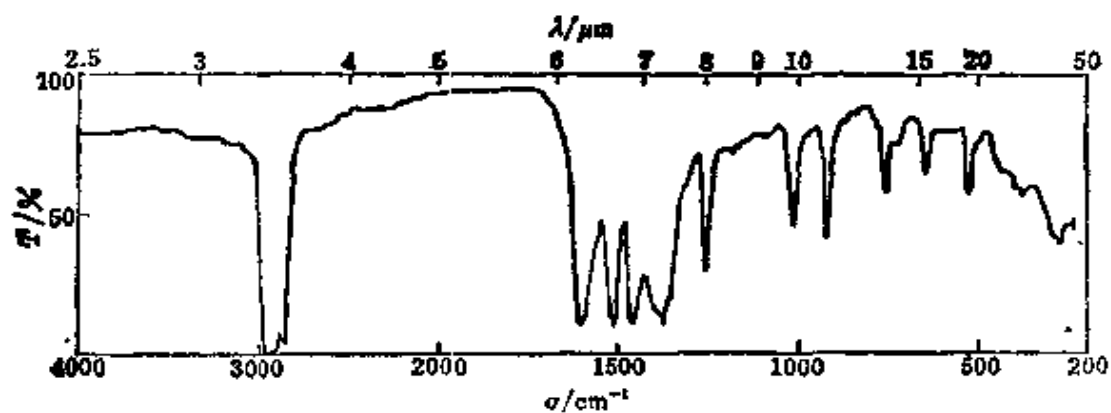


图 2-27 无水戊二酮合钴的红外光谱 (KBr 晶片)

5.3 升华

一些金属卤化物催化剂可以通过高真空升华进行提纯。我们多用此法提纯叔丁氧基钾。

所用设备如图 2-28 所示, 升华器 A 的材质可为玻璃, C 为一标准磨口及塞子, D 为温度计套管, 用以测量升华器内部的温度, B 是接受器, 带有与高真空系统相通的支管, E 处可用真空胶管连接, 也可以熔接。

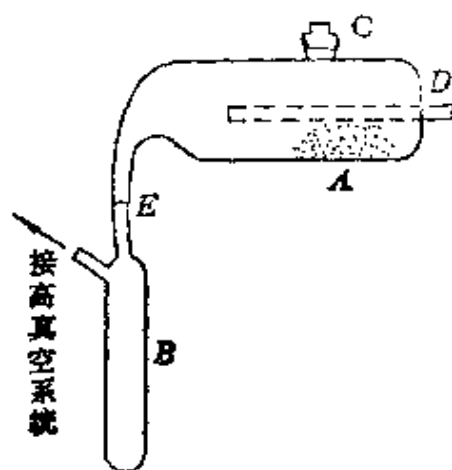


图 2-28 真空升华器

升华器的周围缠有加热用的电阻丝, 并用保温灰覆盖好。接受瓶的两个支管均有细颈, 升华的样品可以封存, 以防受潮。

具体操作如下:

(1) 首先将系统抽空至 10^0 Pa (10^{-2} mmHg), 通氮气, 重复 3 次, 在氮气保护下, 从活塞 C 加入物料。

(2) 通过变压器控制升华器 A 的温度。

(3) 接通高真空系统, 抽至 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 。

(4) 接受器接收产品至不出料为止, 关闭真空系统, 通入氮气, 封熔接受器。

注意事项:

(1) 接受器与高真空相接的支管必须连接 1~2 个装有棉花或玻璃纤维的干燥塔或冷阱, 以防粉末抽入真空系统。

(2) 为防止升华产物堵塞 E 处, 可从外部用一端套有胶管的玻璃棒轻轻敲击。

5.4 分子蒸馏

通常合成的金属有机物是以溶液状态存在的,要进一步提纯,可以采用高真空分子蒸馏来实现。

所用装置如图 2-29 所示。 A 为装有金属有机物溶液的安瓶,下面有易被打破的小玻璃泡,并有装有铁芯的玻璃管, B 、 C 、 D 均为圆底烧瓶, E 为细颈,可以进行熔封。

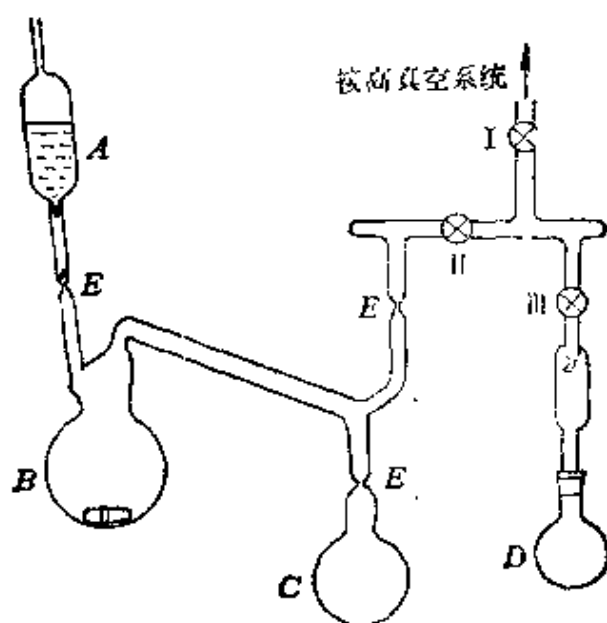


图 2-29 分子蒸馏装置

具体操作如下:

(1) 把整个设备接入高真空系统,打开全部活塞进行抽空,烘烤,通精氮,反复进行 2~3 次,再抽空至 10^{-4} Pa, 关闭 I、II、III 三个活塞。

(2) 用磁铁将 A 安瓶的小泡打破,使溶液流入烧瓶 B 中。

(3) 封掉安瓶(从 E 处,保留也可),用液氮冷冻 B 烧瓶,打开活塞 I、II、III 抽空至 10^{-4} Pa, 关闭全部活塞。

(4) 用冷水浴使 B 中溶液融化,用冷剂冷冻 C 烧瓶(可用于

冰-酒精冷浴先冻),控制溶剂转移速度不要太快。待 *B* 中溶剂全部转入 *C* 中后,打开活塞 I 及 III,再用冷剂冷冻烧瓶 *D*,用冷水浴(或温水浴)使 *C* 中溶剂融化蒸发至全部溶剂均转移到 *D* 中。关闭活塞 III。

(5) 开始分子蒸馏:将 *B* 烧瓶用温度为 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的油浴加热,*C* 烧瓶用液氮浴冷冻,I、II 活塞均打开一直抽至高真空。开启 *B* 中的搅拌(电磁搅拌),一面蒸馏,一面抽空,使真空度保持在 $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{Pa}$,直到 *B* 中液体快蒸干为止。在细颈 *E* 处封掉烧瓶 *C*。关闭高真空系统。

第三章 高压技术

引言

在化学和化工领域内,高压技术应用得非常广泛。这里,我们仅讨论有机化学范围内,在压力下实现化学反应的技术。实际上大部分反应并不需要在很高的压力下进行,许多反应仅需在稍高出常压的低压或中压下就能够完成。习惯上把这个压力范围的反应也编入高压技术中讨论,而且还是其中重要部分,这不仅是由于在中低压进行的反应数量较多,还由于它们是较高压技术的基础。熟悉了它们,掌握高压甚至超高压技术也就不困难了。然而,实现这类反应须在一个耐压的反应器中进行,因此,反应器是本章讨论的重点。实现在压力下化学反应的反应器叫压热器(釜),俗称高压釜。“高压”在此是表示超出常压的意思,它包括一个很宽的压力范围,并不是严格的定义性形容词。

在下述的一些情况下,人们常常使用高压技术:

(1) 有气体参加的有机化学反应,如加氢,常常为了提高反应速度而提高加氢压力。很明显,提高氢分压也就是提高了反应物的浓度,即增加了反应速度。从反应平衡看,加氢反应结果使体积缩小,故加压也是有利于平衡向生成物方向进行的。提高压力不仅仅是为了提高氢分压,还从被加氢的物质考虑。④

(2) 由于某种分子结构上的原因需要在较高的温度下进行反应,但它的沸点却较低,为了提高反应温度,加压也是有效的手段。

(3) 有些反应,如乙烯齐聚反应,提高反应压力不仅增加了反应速度,同时对产物的选择性和产物分布也都会产生明显的影响。

目前国内外生产的高压釜类型和牌号众多, 这里不可能将它们一一介绍。为了叙述方便, 我们首先介绍这些高压釜的分类, 然后讨论密封问题和安全操作等内容。

3.1 高压釜的分类及适用范围

3.1.1 按压力分类

目前国内使用的压力容器按其工作压力分为如下几类:

压力容器	工作压力范围/MPa
低压容器	<1.6
中压容器	$1.6\sim10$
高压容器	$10\sim100$
超高压容器	>100

在实际工作中常用 10 MPa 以下的容器, 因此把工作压力在 10 MPa 以下的容器又统称为中低压容器。

这样分类主要是管理方便, 因为对于不同级别的压力容器在安全方面有不同的要求。

3.1.2 按材质分类

目前生产的高压釜, 特别是在中等压力以上使用的高压釜或较大的高压釜, 都是由不锈钢制成的。不锈钢强度高, 耐腐蚀, 使用起来比较方便和安全。但是, 这类高压釜价格昂贵, 在耐腐蚀方面也有某些不足。特别是实验室内的化学工作者常常希望能直接观察化学反应过程中的变化, 而用不锈钢高压釜是难以满足这个要求的。因此, 人们设计制造了各种规格的玻璃高压釜, 它们最大的优点就是能满足直接观察反应过程的要求。目前这类高压釜只能在低压范围内安全使用。有时在采取严格的安全措施的情况下也可以在中压的下限附近使用。

在使用玻璃高压釜以前, 人们曾使用较原始的玻璃封管来进

行压力下的反应。这是由一根厚壁的硬质玻璃管制成，反应物料先封在这根玻璃管中，反应之后再打开玻璃管取出产物，这种高压容器也只适用于小量和低压范围内的反应。当反应压力进入中压下限时，封管爆炸的几率较大。即使在低压范围内封管试验能否安全进行，在很大程度上取决于封管者的技术水平。然而，偶尔需要使用在压力下反应的时候，采用玻璃封管方法是很方便的。

3.1.3 不锈钢高压釜的基本类型和结构

各厂家生产的不锈钢高压釜的类型很多，不锈钢高压釜结构也各有不同，难于一一叙述。但是，各种不锈钢制高压釜的主要区别表现在搅拌形式和密封方法上。为此，我们就从这一特点出发分析几种有代表性的高压釜。

1. 高压弹

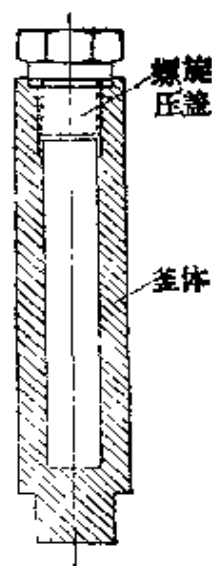


图 3-1 高压弹

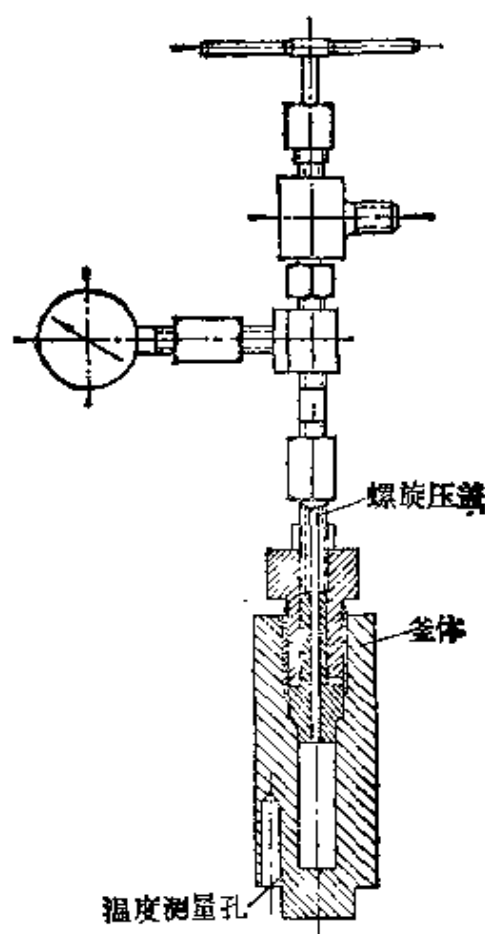


图 3-2 小型无搅拌式高压釜

图 3-1 是一种常见的高压弹,它具有结构简单,便于制造,容易密封,价格便宜的优点。釜体可由不锈钢棒料加工而成,螺旋压盖采用垫片密封。高压弹的体积一般都在 50 mL 以下,它没有搅拌装置,也没有压力、温度测量装置,可用油浴或电加热控制反应温度。高压弹适用在加压下进行小量物质的均相反应,物料一次投入,中间不能加料。

2. 小型无搅拌式高压釜

由于高压弹在使用方面具有局限性。为了解决这些问题,人们设计和制造了如图 3-2 那样的小型高压釜,它的最高使用限度为 773K、50 MPa,最大体积可达到 500 mL。为了解决温度测量问题,在釜体的下侧钻一个孔,可以装配适当的热敏元件来测量釜的温度。由于这是一个金属釜,体积又较小,加上在使用前应先在模拟条件下进行釜内外温度校核。因此,用这种方式进行测量温度而引起的误差是可以忽略的。小型无搅拌式高压釜中的螺旋压盖属于锥面密封,压盖上还装有一个压力表,它可测量高压釜中的压力。压力表上面有一个针形高压阀。加热方式可以选择油浴或电加热。经过这样改进后,这种小型高压釜不仅解决了温度、压力的测量问题,同时通过针形高压阀还可以在反应过程中进行气体加料,如加氢。反应后也可以通过此阀卸压。

3. 小型磁力搅拌式高压釜

许多有机化学反应是在多相中进行的,包括两个互不相溶的液体之间的反应如某些卤素衍生物的水解反应,气液相反应如加氢,气液固三相并存的反应如在 Raney 镍催化下的加氢等。在进行多相反应时,搅拌是极为重要的,然而用机械传动形式的搅拌需要解决动密封问题,这是一个比较困难的技术问题。小型高压釜搅拌功率不需很大,完全可以采用磁力搅拌的方式达到目的。

图 3-3 是一种简单实用的小型磁力搅拌式高压釜。釜体是由

不锈钢棒料加工而成的。防爆膜是一种安全装置,可以根据高压釜的耐压能力而设定,如果高压釜设计为 10 MPa 以下工作时,则防爆膜应设定 10 MPa。当高压釜工作压力超过此限度时,则防爆膜自行破裂而卸压,防止釜体破坏而发生事故。球形高压阀的作用是,从这个阀可以向釜内加入气体或液体反应物料。如果增加一些附件也可以在压力下向釜内补加液体物料。针形高压阀是气体通路,如从釜内抽出气体或加入气体。为测量反应釜中的温度,可从釜盖上钻开个孔,焊上一个不锈钢温度计套管,在其中装配适当的热敏元件测量釜内温度,所得数据有足够的精度。高压釜的釜体和釜盖是通过一个硬铝或不锈钢“O”形环密封的,效果很好。

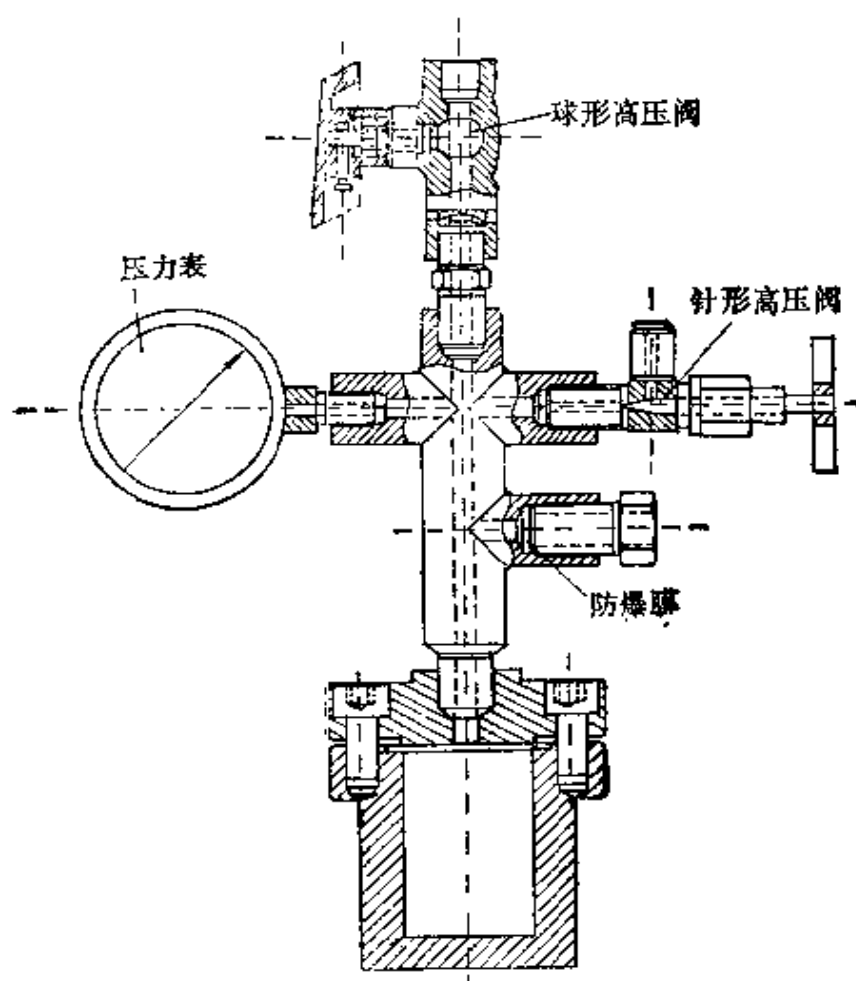


图 3-3 小型磁力搅拌式高压釜

在高压釜上盖之前,向釜中放入一个大小合适的搅拌磁子。高压釜置于油浴中用油浴加热,油浴下面是一个磁力搅拌器,当它的磁铁转动时可带动釜内的磁子转动而达到搅拌目的。只要在反应温度下物料粘度不是很大,磁力搅拌器磁铁的磁性完全可以带动磁子转动,其搅拌效果是相当好的。

这种类型的高压釜上有两个出入口,并配上两种不同类型的高压阀,特别适用于那些需要在“无氧、无水”条件下完成的高压反

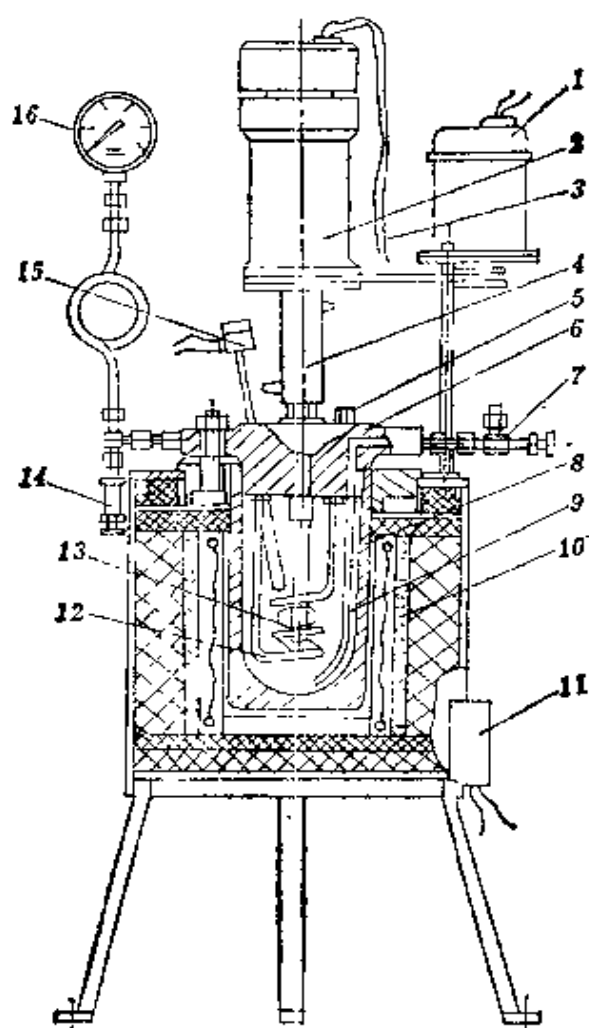


图 3-4 磁力拖动搅拌式高压釜

- 1. 电机; 2. 磁联轴器; 3. 调速线包引线; 4. 冷水夹套;
- 5. 装料口; 6. 釜盖; 7. 针形阀; 8. 釜体; 9. 加料管;
- 10. 加热炉; 11. 加热炉接线端子; 12. 冷却管; 13. 搅拌桨;
- 14. 安全阀; 15. 热电偶; 16. 压力表

应,如烯烃的齐聚、调聚反应等。

4. 磁力拖动搅拌式高压釜

这里所说的中型高压釜,是指国产的 500 mL 至 10L、最高工作压力为 20 MPa 的高压釜。这种高压釜在实验室里已是较大的型号。由于釜的容量较大,不可能像小型釜那样采用搅拌磁子来达到搅拌目的。

图 3-4 是一个磁力拖动搅拌式高压釜。它的搅拌器被连在一块永久磁铁上,当外面的磁铁被电机驱动后,封在釜内的搅拌器也随之被拖动达到搅拌目的。该釜采用锥面密封。较大的釜一般装有安全阀,有些釜除安全阀外还装有防爆膜等安全设施。高压釜中的搅拌器形式很多,如冲击式搅拌器,它是由固定在轴上的小圆盘组成,盘上面开了许多小孔,搅拌器由电磁铁拖动做上下运动,此时液体通过小孔上下流动达到搅拌目的。

这种高压釜的搅拌器整体被密封在高压釜内,电磁铁在釜外,虽然工作时搅拌器上下运动,但并不存在动密封问题。不过这种搅拌形式的搅拌效果不很理想,当反应物料粘度大时其效果更差。

桨式搅拌器的形式较多,根据反应物料正确选用效果更佳。图

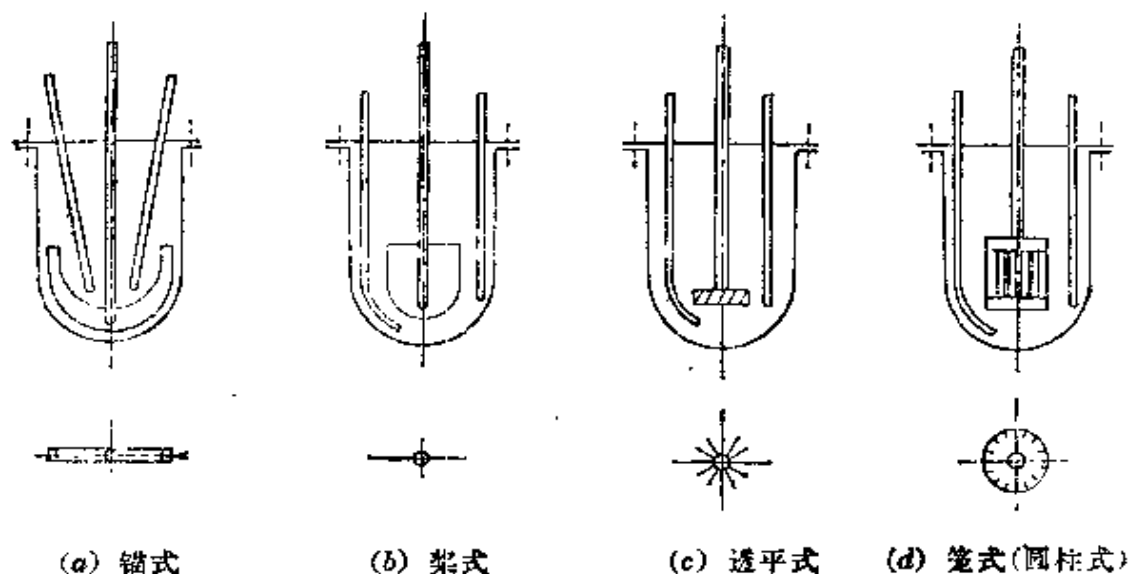


图 3-5 搅拌器形式

3-5 列举出了几种常见的高压釜搅拌桨形式。其中图(a)称为锚式搅拌器,适用于粘度较大的反应物料的搅拌。图(b)称为桨式搅拌器,适用于粘度较小但含有固体,或相对密度较大的液体反应物料的搅拌。图(c)称为透平式搅拌器,图(d)称为笼式搅拌器,这两种搅拌器的搅拌效果比较好,特别适合于有气体或固体反应物参加的反应。

5. 机械传动搅拌式高压釜

当反应物的粘度很大或使用大容积的高压釜时,都需要较大的搅拌功率,一般磁力拖动式搅拌装置是不能胜任的。而机械传动搅拌式高压釜能较好地适应上述要求,特别是那些工业上使用的大型高压釜。釜体很厚的超高压的高压釜也有时采用此种搅拌方式。机械传动搅拌也可分为两种方式,分述于下。

(1) 用电动机拖动高压釜上的搅拌轴,使釜内的搅拌桨叶转动而达到搅拌目的。大型高压釜或反应物料粘度大时多采用这种搅拌形式。由于搅拌轴是由高压釜外的电机拖动,因而必须解决轴和釜之间的动密封问题。虽然目前已有各种形式的轴封,但在使用过程中总不可避免地出现泄漏,所以这种形式的高压釜使用压力均不能太高。关于动密封问题,在下面将专门讨论。

(2) 振荡式高压釜。它的原理很简单,即通过机械方式将高压釜上下地或左右地振荡以达到搅拌目的。图 3-6 示出高压釜的

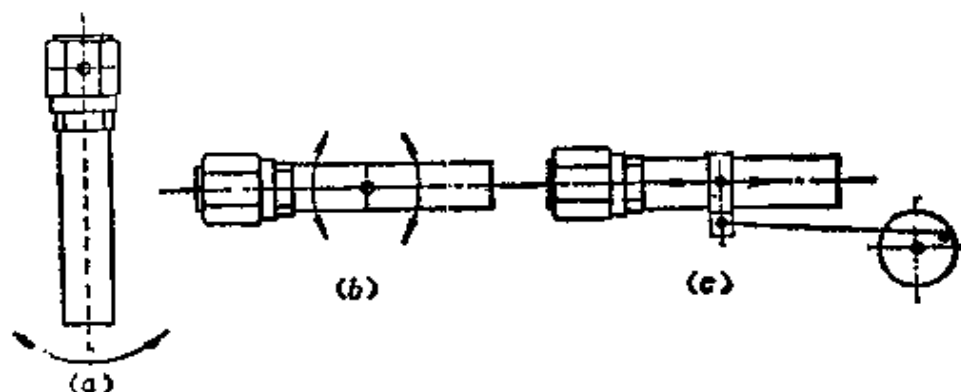


图 3-6 高压釜的三种振荡形式

三种振荡搅拌形式。

振荡式高压釜避免了机械搅拌釜的动密封问题，高压或超高压高压釜采用此种形式比较有利。但是大容积釜的振荡台设计和制造都比较困难，不过这一弱点可以通过使用多个高压釜并联来解决。如图 3-7 所示。

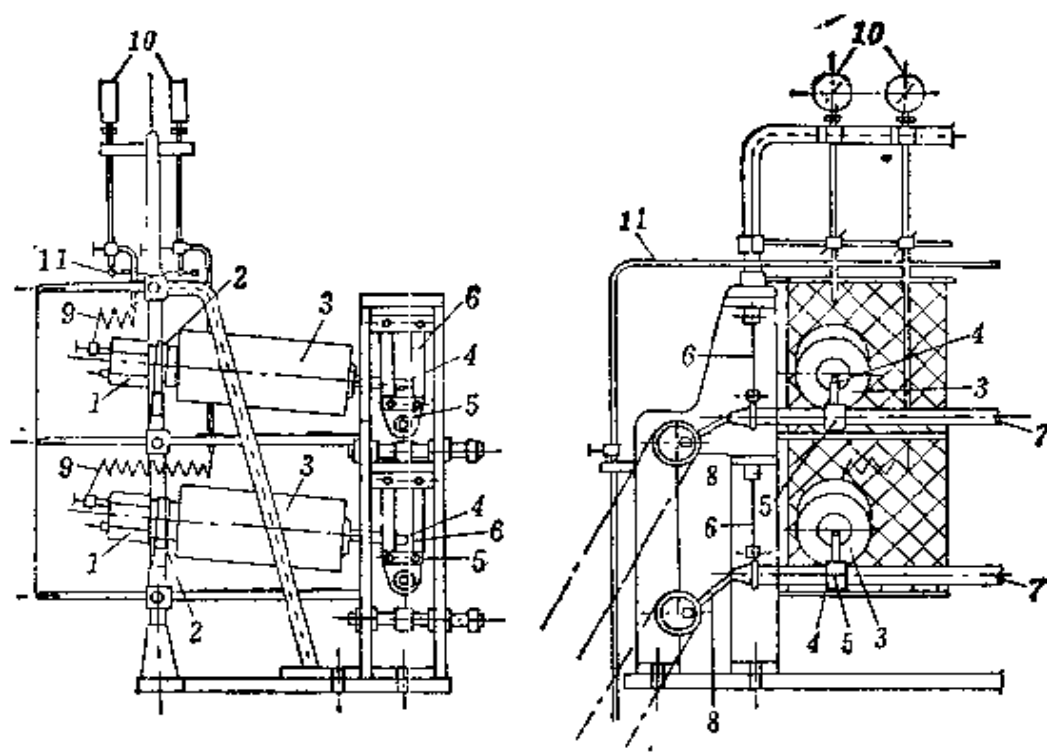


图 3-7 振荡式高压釜组

- 1. 高压釜；2. 可动的轴承座；3. 电热器；4. 振荡轴承；
- 5. 振荡轴承座；6. 弹簧挂座；7. 摆动连杆；8. 曲柄；
- 9. 螺旋形回弹器；10. 压力表；11. 总高压气体管

3.1.4 玻璃高压釜的基本类型和结构

玻璃高压釜只适宜在低压范围内工作，但它有耐腐蚀和直接观察反应过程中物料变化情况的优点，故也是实验室乐于使用的压热釜。

1. 玻璃封管

玻璃封管相当于不锈钢高压弹，但它所能承受的压力要小得

多。一般说来,压力不超过 3 MPa, 温度不超过 200°C,并对玻璃无强烈腐蚀作用的化学反应可以在玻璃封管中进行。玻璃封管是由一根壁厚为 2~2.5 mm、外径不超过 20 mm 的硬质玻璃管制成,没有市售商品,需要自己吹制。

吹制时先将玻璃管洗净烘干。用玻璃细工灯加热玻璃管,逐渐加强灯焰。先将玻璃管封底,要求封融处完全透明,看不出封痕,并且要求封底与玻璃管壁同样厚度。将封管放置冷却,然后根据需要在合适的部位拉制出一直径约为原玻璃管一半的颈部,要求颈部管壁基本上保持原玻璃管壁的厚度。操作方法是,边加热边转动玻璃管,使玻璃管均匀地收缩(玻璃管壁变厚),然后在继续转动下缓慢地拉伸;稍冷却后,用大灯焰烘烤颈部及相近一段玻璃管,其目的是尽量消去由于转动加热而造成的内部应力;再用弱灯焰烤管。有经验的操作者拉制的封管颈部壁厚能基本上保持原玻璃管的厚度,而且均匀(图 3-8)。

将制成的封管洗净、烘干。用夹子将封管夹住,用自制的颈部细长的漏斗下端插到封管颈部以下,小心地加入固体和液体反应物料。加入的物料为封管高度的 1/3 到 1/2。然后将颈部处封焊好。操作方法是,在转动下用玻璃细工灯焰先将颈部缓慢地稍加拉伸,后用强而尖的灯焰封焊(图 3-9),接着用弱灯焰烘烤封焊处。如用浓氨水做氨解实验,需将封管下部置于冷剂浴中,封焊时要特别细心,不使封焊处鼓泡破裂。

对已封焊好的装有物料的玻璃封管要加热进行反应时,先将封管用玻璃布包起来,将它放入两端有螺帽拧紧的铁管内。铁管底部用玻璃布或石棉布垫好。铁管近上端处钻有若干个小孔(图 3-10)。铁管可以竖放在油浴锅内加热,也可以用可控制温度的电热带缠绕加热。油浴锅应放在通风柜内。若封管在反应过程中爆炸,可以通过小孔泄压,不会伤及人身。若在通风柜内再放置一个



图 3-8 厚壁玻璃
的封底及拉制



图 3-9 厚壁玻
璃封管的封焊



图 3-10 装厚壁
玻璃封管的铁管

有机玻璃屏,则对操作者更为安全。

反应结束后,取出铁管,冷却至室温。把铁管用铁夹倾斜地(约 30°)夹住。操作者戴上护目镜及防护手套,拧开螺帽,用不锈钢镊子或木制小夹子将封管上端小心地抽出铁管外,在铁管口,用电胶布将玻璃封管粘住。然后对准封焊处用强而尖的灯焰加热片刻,封焊处即鼓泡破裂。其后就可用正常的操作方法将封管割开,取出反应产物。

2. 小型磁力搅拌式玻璃高压釜(管)

图 3-11 是一种实用的小型磁力搅拌式玻璃高压釜。它可以在 200°C 和 1 MPa 以下使用,体积为 40 mL 。玻璃高压釜是由硬质厚壁玻璃管制成,上部是两个带有螺旋的玻璃接口,其中之一供加入反应物料用,另一口通过一个不锈钢管同压力表相连,接口用加了垫片的电木盖密封。球形高压阀和玻璃三通活塞是为进行“无

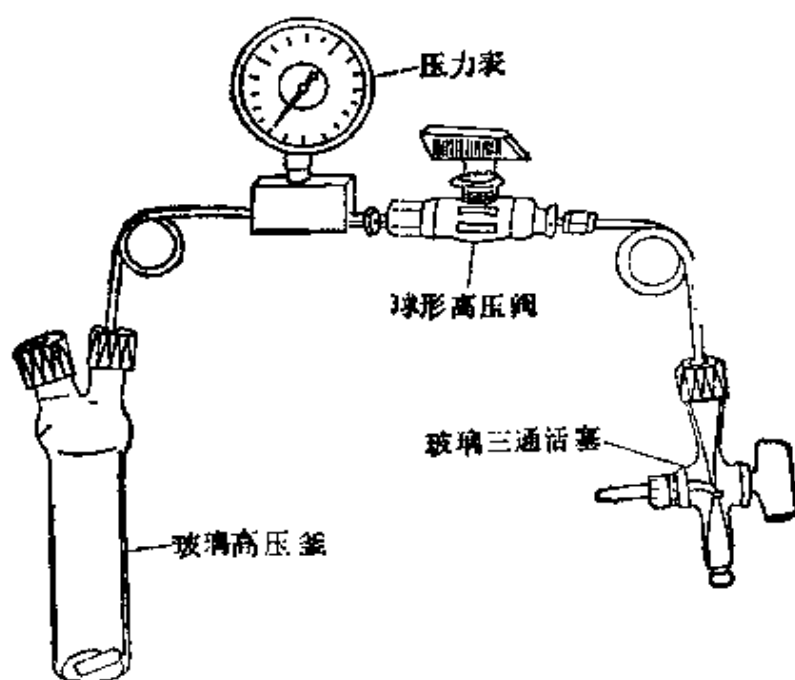


图 3-11 小型磁力搅拌玻璃高压釜

氧、无水”操作准备的。可以从这里对高压釜进行抽真空和充纯氮。当然,在反应过程中需要向高压釜加入气体反应物料时,也可以卸下玻璃三通活塞,在高压阀处同气源相接。釜中放有一个搅拌磁子。在进行实验时,将玻璃高压釜置于加热油浴中,高压釜中的反应温度是通过调节油浴温度来控制的。油浴下面是一个加热-电磁搅拌器,它开动后磁铁将带动釜中的搅拌磁子转动而达到搅拌目的。为保证安全,可在玻璃高压釜装置旁加一个防爆屏。

3.2 高压密封

这里讨论的密封可分为静密封和动密封两类。静密封是高压技术中的基本密封形式,也是最重要的。动密封主要用于高压釜的搅拌轴密封,虽然科学家们在这方面做了许多工作,但是至今也很难制造出完全满意的动密封装置。

3.2.1 高压釜主法兰的密封

高压釜是由釜体和釜盖两个部件所组成。为清洗高压釜以及在操作过程中需加料和出料,这两个部件需经常安装和拆卸。因

此,这两个部件必须有可靠的密封结构,才能使高压釜保持稳定的压力,不致发生泄漏和避免事故。这部分的密封是高压釜的关键。

对于高压密封的要求,首先是使用可靠,在高压釜升压、降压和运行等过程中,以及温度、压力波动的情况下,都能始终保持严密不漏;另外,还要求它的结构既简单又紧凑,制造容易,安装和拆卸方便。

对于高压密封如此苛刻的要求,促使各国学者对它进行研究,并取得了可喜的成果。从原理上讲,高压密封结构大致可分为三大类。

1. 强制式密封结构

(1) 单锥面密封: 单锥面密封结构如图 3-12 所示,它的釜盖内侧加工成锥形如 16° ,釜体内侧也加工成角度较大的锥形如 20° 。当紧固高压釜法兰时两个锥面体成线型接触,在拧紧螺栓时接触

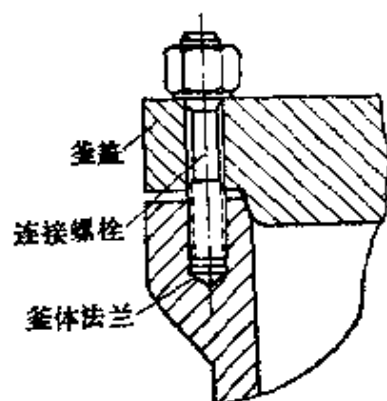


图 3-12 单锥面密封

面上就能产生很高的压力。如果密封面加工得很光滑,对于在 30 MPa 条件下工作,高压釜的密封是不成问题的。

在加工能力不足的地方,也可以在两个密封面处垫上一个软金属(铝或紫铜)垫片来帮助密封,但此时两个锥面的锥度应该相同,如 30° 。

这种密封的缺点是,它的密封性能受温度波动的影响较大,在室温下已上好的高压釜,在较高的反应温度下,釜体和釜盖会有较大的温差,由于热膨胀的原因降低了密封性能。为此应把紧固螺栓拧紧些,增加密封的可靠性,但是又容易引起“咬合”现象,造成卸釜的困难。

(2) 垫圈密封: 这种密封是在高压釜的釜体和釜盖之间置一

个密封垫圈,当高压釜法兰中的螺栓被紧固时,使高压釜的釜盖和釜体同时和垫圈紧密贴合而达到密封的目的。

垫圈的材料可以选用软钢、不锈钢等制成,垫圈的形式也很多,图 3-13 是一种截面为八角形(或椭圆形)的垫圈密封的高压釜。在釜盖和釜体的法兰上都开有同一尺寸的梯形槽。槽的锥度和垫圈的锥度相同,安装时,垫圈正好嵌入上下两个槽中,紧固螺丝时沟槽的斜面与垫圈的斜面紧密贴合达到密封目的。椭圆垫圈是弧面线密封。这种结构紧凑可靠,可适用于较高压力下(40 MPa)工作的高压釜。

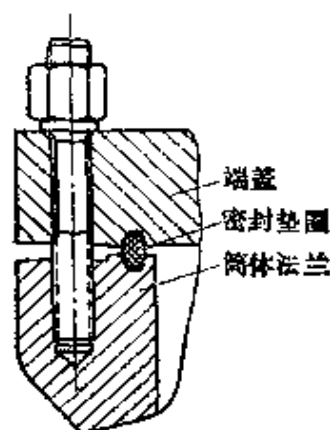


图 3-13 八角形截面垫圈密封

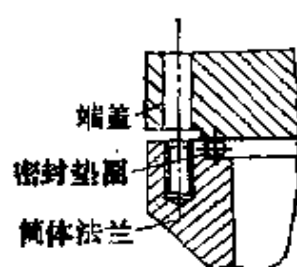


图 3-14 “O”形截面垫圈密封

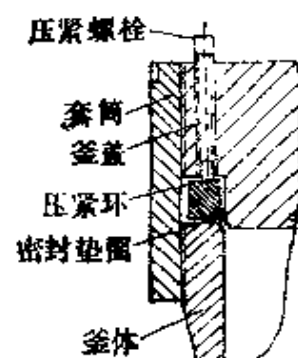


图 3-15 外螺纹连接卡扎里密封

在 10 MPa 下工作的高压釜,其垫圈式密封结构可以更简单些,如图 3-14 所示,垫圈可以用不锈钢或硬铝等材料加工制成。

当高压釜使用过程中温度波动较大时,也可以采用“O”形截面垫圈,它是由一根细不锈钢管子弯制成圆圈,然后将接头焊合磨平。为提高其密封性能,“O”形环要进行抛光。

“O”形环密封是靠线接触,只需用较小紧固法兰的力就能达到密封。另外,这种垫圈的弹性很好,有较强的适应高压釜操作温度及压力波动的能力。

(3) 卡扎里密封: 卡扎里密封也是一种垫圈密封, 但它不是通过紧固高压釜法兰螺栓来压紧密封圈而达到密封的。它属于另一类具有代表性的密封形式。

卡扎里密封又分为外螺纹卡扎里密封、内螺纹卡扎里密封和螺栓连接式密封三种。它们的基本原理是一样的。我们以外螺纹卡扎里密封为例进行讨论。该密封结构如图 3-15 所示。密封垫圈是一个由软金属(如铜或铝)制成的截面为三角形(实际上是一个底边很短的直角梯形)的环。旋紧压紧螺栓, 则压紧环对密封垫圈的 45° 斜面施加压力。在斜面上, 此压力分解成两个力, 其垂直向下的分力使密封垫圈紧贴在釜体上, 而水平向内的分力使密封垫圈紧贴在釜盖的密封面上, 由此达到良好的密封。

釜盖和釜体用套筒连接。套筒下段的内螺纹和釜体的外螺纹配合。套筒上段的螺纹与下段螺纹是反向的, 在螺纹表面上沿圆周均匀地从上到下开了六条凹槽(槽处的螺纹被铲除), 每个凹槽和凸起的螺纹部分都是 30° 弧。釜盖的螺纹和套筒相配合处也开了六个凹槽。因为釜盖是由间断螺纹连接的, 为了保证套筒上段和下段能承受相当的力, 所以套筒上段比下段长 1 倍。

安装时先将套筒与釜体连接, 然后将釜盖的凹凸部分和套筒错开而装入套筒, 按螺旋的方向拧 30° 即可(为保证安装的准确性, 在压紧环、釜盖和釜体间均有定位销)。

这种密封的优点是:

(a) 结构紧凑: 釜盖和釜体无法兰盘, 密封垫圈不大; 为密封所需的压紧力也不大, 密封部分的另件也都细小, 故使整个高压釜结构很紧凑。

(b) 能适应釜温波动: 由于釜盖可以沿垫圈侧面做微小的自由伸缩, 所以可适应温度反复波动的情况。

(c) 在 80 MPa 和 573 K 条件下使用, 密封效果令人满意。

这种密封结构的缺点也是显而易见的,它使用的密封另件多,而且加工精度高,制造难度大。

3.2.2 自紧式密封

自紧式密封是利用高压釜内介质产生的压力,使密封面产生压力而达到密封的。这种密封的特点是釜的内压增大,密封能力增强。因而在较高压力下也能保持可靠的密封。自紧式密封的类型很多,这里介绍两个实例。

1. 双锥面密封

所谓双锥面密封,是指密封垫圈是一个截面为双锥的金属环。当然这种金属密封环也可以加工成其它形式。这种密封结构如图 3-16 所示。密封垫圈置于筒体的内锥面和端盖的锥形槽之间,端盖内侧与密封垫圈套合的面上铣有几条较宽的轴向槽。当筒内介质压力升高时,可通过此槽作用于垫圈的内表面上,它即向外扩张,使密封圈紧贴到端盖和筒体的密封面上,达到径向自紧密封作用。

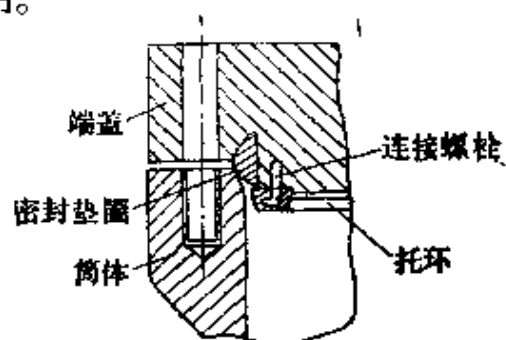


图 3-16 双锥面密封

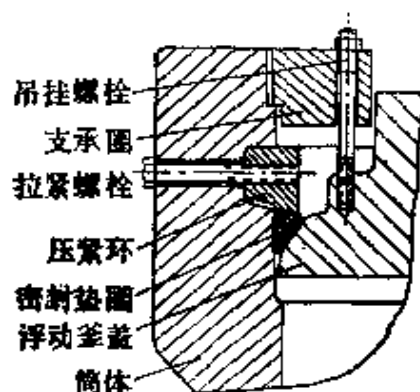


图 3-17 伍德密封

这种密封结构简单,制造方便,拆卸也容易。缺点是端盖和连接螺栓尺寸较大。

双锥面密封的效果是相当不错的。它适用于 30~70 MPa 和 773 K 以下的条件下使用。

2. 伍德密封

伍德密封的结构如图 3-17 所示。密封垫圈是一个楔形截面的

软钢圈，它被放置在筒体的上端内锥面与能浮动的釜盖的圈肩之间。釜盖由吊挂螺栓挂在筒体上端的支承圈上。密封垫圈上有一个压紧环，它由四块组成，它通过这斜面压住密封圈。调节拉紧螺栓，使密封圈贴住筒体的内锥面和釜盖圆肩的密封面上。当筒内压力上升时，釜盖被迫向上移动，并将垫圈挤向筒体的密封面达到密封目的。

这种密封结构的性能不受操作温度和压力的影响，但是所用密封元件较多，给制造和使用带来不便。

3.2.3 高压釜搅拌轴的动密封

高压釜的动密封是个比较难解决的问题，实验室使用的高压釜都尽量避免使用动密封。偶尔使用机械搅拌的轴密封，也多采用填料函密封形式，图 3-18 所示的是最常用的一种。当拧紧压盖时，填料就被紧贴到轴和填料筒之间达到密封目的。

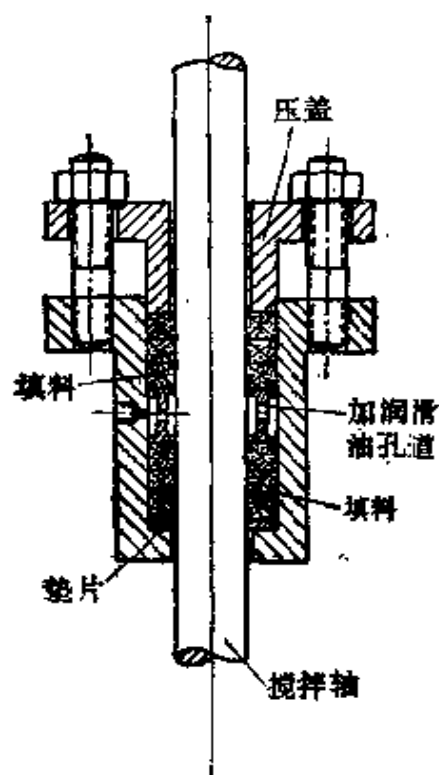


图 3-18 软填料高压密封函

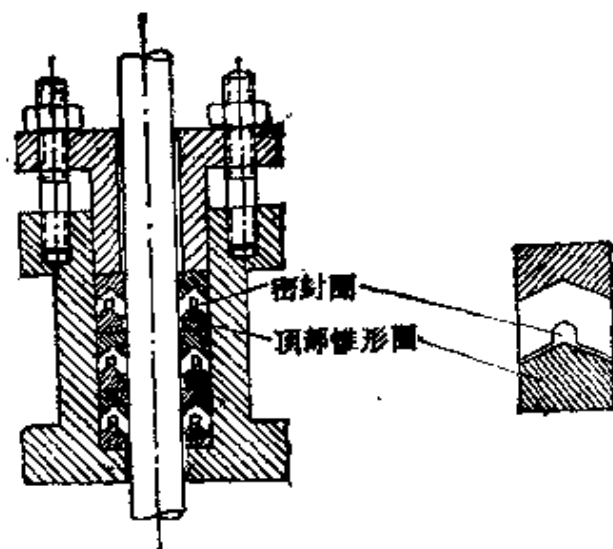


图 3-19 硬填料高压密封函

填料大致可分为软填料和金属填料两种。

软填料即可使用由加石墨的棉线或石棉绳或辫子制成。由特殊薄膜制成的密封辫，其横截面通常是四方形的。它浸渍了润滑油脂、硅油等，并被切成适当长度的斜坡形或直形的小段。放一层这种填料加一层内径恰好同搅拌轴相配的塑料垫片。

用聚四氟乙烯薄膜编成的辫子形填料和皮垫圈组成的填料，既耐腐蚀又能在广泛的温度范围内使用。

用石墨压制的密封圈，不仅可以达到很好的润滑作用，而且由于石墨的导热性能好，很容易将填料与轴的摩擦热导出。

金属填料密封如图 3-19 所示。密封圈的截面像一个箭头，底部还开一个槽。当拧紧压盖时，密封圈被一个顶部锥形的圈挤开，并紧贴到磨光的轴和填料盒上而达到密封的目的。

采用硬质金属密封可以耐较高的温度和压力(200 MPa)。但是密封元件要求加工精度很高，制造困难。使用这种密封的为数不多。

3.3 高压釜上的安全泄压装置

高压釜所有的零部件都是按一个预定压力设计的。它的釜体的壁厚只允许承受一个所谓最高允许用压力，否则高压釜就可能产生过多的塑性变形，直至破坏，造成恶性事故。为了预防事故发生，高压釜上均设有安全泄压装置。

安全泄压装置按其结构可以分为阀型、断裂型、熔化型和组合型等四种。在实验室使用的中、小型高压釜多采用前两种。有时一个釜上同时安装这两种安全泄压装置。

3.3.1 阀型泄压安全装置

阀型泄压安全装置常称安全阀。它是由三个主要零部件组成的，即阀座、阀瓣和加载机构，如图 3-20 所示。阀座和阀体通常是

一体的，它与高压釜连通。阀瓣常连有阀杆，它紧扣在阀座上。加载机可产生一个作用在阀瓣上的力。加载机有两种形式：一种是由杠杆和重锤组成的，这种形式的加载机目前已不多使用；另一种是弹簧式。弹簧加载机作用在阀瓣上力的大小，可以通过转动上端的调整螺母来调节。

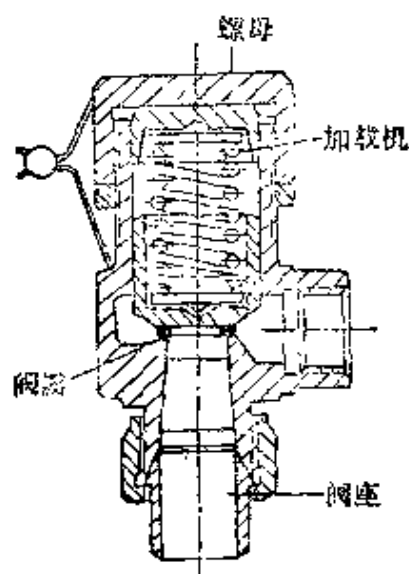


图 3-20 弹簧式安全阀

当容器内的压力在规定的工作压力范围内时，弹簧作用于阀瓣上的力大于釜内压作用于阀瓣上的力及密封所需的力，此时，阀瓣被紧压在阀座上，气体不能泄漏。当釜内压力超过规定压力并达到安全阀排放压力时，内压作用于阀瓣上的力大于弹簧的压力，于是阀瓣离开阀座，安全阀开启，釜内气体通过安全阀排出而泄压。当釜内压力下降到规定压力后，安全阀再恢复原状，高压釜继续工作。

3.3.2 爆破片

爆破片俗称防爆膜。它是利用膜片破裂来泄放压力的。爆破后高压釜不能继续工作，需要重新更换防爆膜。但是防爆膜与安全阀相比，具有明显的优点。例如，在高压釜中进行反应的物料中混有粘性物或固体物，或者反应过程中会产生这些物质时，如果使用安全阀，则这些物质会聚集在阀瓣上，妨碍安全阀正常工作，使它降低甚至失去泄压作用。又如，反应过程中有可能出现压力突然升高，安全阀常由于惯性而有一延迟现象，这时就有可能导致恶性事故发生。此外，有剧毒气体参加反应时，最好也采用防爆膜，因为安全阀一般总有一点漏气，威胁工作人员安全。由于以上

原因,防爆膜常用作高压釜的防爆泄压装置。

防爆膜的结构比较简单,它主要由一块金属薄膜和一付夹板所组成。夹板可以有各种形式,在小型高压釜上使用图 3-21 所示的防爆膜比较方便。其缺点是在安装膜片时要特别小心,防止装偏,否则膜片会在较低的压力下滑脱。

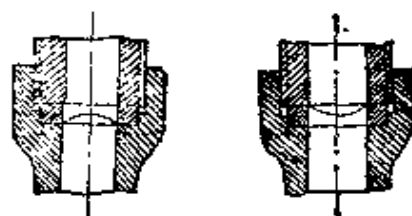


图 3-21 防爆膜

防爆膜可分为拉伸破坏型、剪切破坏型和弯曲破坏型等几种,目前广泛使用拉伸破坏型膜片。它是一个等厚的圆形薄片,常在使用前用液压将它加工成凸形。这样在使用过程中,可保持原有形状,减少滑脱的机会。

制造膜片的材料多采用塑性较好的金属薄板,如铝、铜、黄铜、不锈钢和低碳钢等。金属在高温下会产生蠕变,导致防爆膜在较低的压力下爆破。所以规定了防爆膜最高使用温度。常用于制造防爆膜材料的最高使用温度见表 3-1。

表 3-1 防爆膜最高使用温度

膜片材料	铝	黄铜	铜	低碳钢	不锈钢
最高使用温度/K	373	423	473	653	673

制造膜片的选材和工艺都很严格,膜片应从专业厂家购买为宜。

3.4 压力下反应举例

3.4.1 均相配位催化丙烯齐聚

本催化反应过程必须严格地在精氮保护下进行。

(1) 氮气:一般市售的钢瓶氮气因纯度不够,需精制。氮经

过线型活性铜(自制)于200°C下和银分子筛(上海化工研究院生产)两级脱氧后,再经过两个5A分子筛柱脱水。净化后氮的含氧量小于10 ppm,含水量不大于20 ppm。

(2) 镍配位物催化剂——双-(1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮)合镍(II)[Ni(Hfacac)₂]:按Cotton的方法合成Ni(Hfacac)₂·2H₂O[F. A. Cotton, et al., *J. Am. chem. Soc.*, **83**, 2818(1961)],熔点203~210°C(文献209~210°C)。将此固体配位物在手枪型真空干燥器中,以五氧化二磷为脱水剂,在真空下(66.7 Pa)于40~60°C干燥10 h。然后充入精氮保存。每次启用后,用精氮置换一次后保存。

(3) 烷基铝助催化剂:

(a) 三乙基铝(Et₃Al):用纯品。用脱除水及氧的甲苯将其稀释至0.3~1.3 mol/L;分装到小安瓿中备用。

(b) 乙氧基二乙基铝(Et₂AlOEt)及二乙氧基乙基铝[EtAl(OEt)₂]:由三乙基铝与绝对乙醇按适当的摩尔比例进行反应。将产物进行真空蒸馏。收集馏分:Et₂AlOEt, 71~76°C/66.7 Pa; EtAl(OEt)₂, 154~161°C/66.7 Pa。纯品用甲苯稀释,分装到小安瓿中备用。

(c) 二乙基氯化铝(Et₂AlCl)、倍半乙基氯化铝(Et₃Al₂Cl₃)及乙基二氯化铝(EtAlCl₂):由三乙基铝与无水三氯化铝按适当的摩尔比例进行反应。将产物进行真空蒸馏,收集馏分:Et₂AlCl, 56~67°C/133.3 Pa; Et₃Al₂Cl₃, 45~58°C/66.7 Pa; EtAlCl₂, 43~48°C/66.7 Pa。用甲苯稀释后分装(参阅第一章1.7.2节)。

(4) 溶剂甲苯:在分析纯甲苯中加入金属钠丝。在精氮气氛下加热回流脱水,至加入的二苯甲酮使溶液变为蓝色后,在精氮保护下蒸出,再压入钠丝保存。甲苯的含水量小于10 ppm。

(5) 丙烯:用辽阳化纤公司生产的聚合级钢瓶丙烯(纯度

99.5%), 经分子筛脱除微量水。用于冰-乙醇冷剂冷却液化后使用。

(6) 丙烯齐聚及烯烃的催化加氢: 在一个十分洁净的 75 mL 不锈钢高压釜中放入搅拌磁子, 加入镍配位物。按一定标记盖好高压釜盖(切勿错位!)。釜盖上的孔要对准釜体上的内螺纹孔。关闭釜盖上的两个阀。将高压釜用台钳夹紧, 为避免夹伤高压釜, 夹持处可用铝板衬垫。我们用的高压釜盖有 6 个孔, 要求对称地(按 1, 4, 2, 5, 3, 6 的顺序)逐步用力拧紧螺栓, 一般分作三次将螺栓拧紧, 最后按 1, 2, 3, 4, 5, 6 顺序用力将螺栓拧紧。(注意: 拧紧螺栓所用的金属扳子不能再加套管。)从台钳上取下高压釜, 旋开针形阀, 抽真空 1 h, 用精氮置换 3 次。接着在精氮保护下加入甲苯, 例如通过球形阀用细聚乙烯管注入。将高压釜放入干冰-乙醇冷剂浴冷却(-70°C 左右)。

从丙烯钢瓶放出的丙烯, 经过细的聚乙烯导管通入置于干冰-乙醇冷剂浴(-70°C 左右)内冷却的有刻度的玻璃瓶内, 并随丙烯液态流用针管注射器注入一定量的烷基铝助催化剂溶液。当液态丙烯量达到刻度时, 停止通入丙烯。旋开高压釜上的两个阀门, 把细聚乙烯导管的一端插入玻璃瓶的底部, 用精氮把液态丙烯压入已冷却的高压釜内。关闭两个阀门。将高压釜从冷剂浴中取出, 放入冷水浴中约 5 min, 然后放入热油浴中, 加热并在给定温度下保持一定时间。

整个油浴锅(不锈钢或铝质)座落在电磁加热搅拌器上。油浴内也放入一个搅拌磁子。开动搅拌器, 可使高压釜内及油浴锅内的搅拌磁子都转动起来, 保持釜内及油浴温度均匀。油浴中插一水银接触温度计, 使之与继电器相连接以控制油浴温度。我们用的 75 mL 高压釜的釜盖上没有测温管, 因此只能通过油浴温度来相对地控制釜内温度。欲较精确地测定油浴温度, 可插入刻度为

0.5°C 的温度计、热电偶或铂电阻温度计。

反应完毕后,从油浴中取出高压釜,放入冷水浴中冷却到室温。取出高压釜,仔细擦净挂在釜上的油珠。把高压釜用台钳夹紧,旋开阀门。用扳子拧开螺栓,移去釜盖,这时反应液暴露在空气中,催化剂很快失去活性。加入正庚烷作为内标。取样,用毛细管柱气相色谱仪做烯烃组成分析(见图 3-22)。

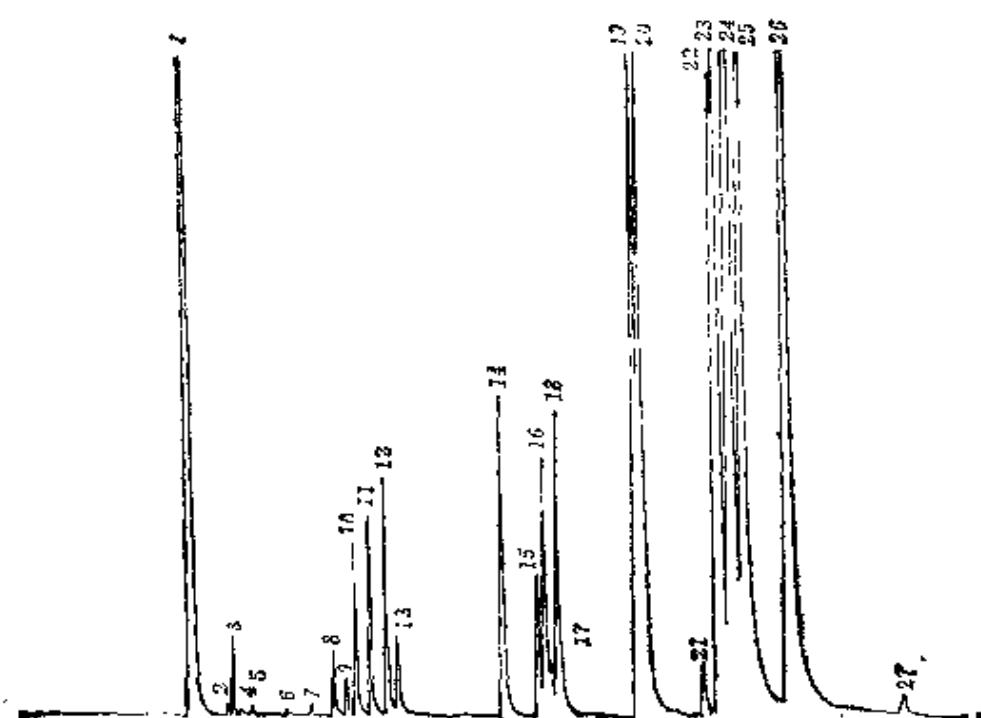


图 3-22 均相催化丙烯齐聚物 100°C 前馏分气相色谱图

催化剂: $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_2\text{AlOEt}$

溶剂: 甲苯

1. 丙烯; 2. 1-丁烯; 3. 丁烷; 4. 反-2-丁烯; 5. 顺-2-丁烯; 6. 3-甲基-1-丁烯; 7. 2-甲基丁烷; 8. 1-戊烯; 9. 2-甲基-1-丁烯; 10. 戊烷;
11. 反-2-戊烯; 12. 顺-2-戊烯; 13. 2-甲基-2-丁烯; 14. 4-甲基-1-戊烯;
15. 2,3-二甲基-1-丁烯; 16. 顺-4-甲基-2-戊烯; 17. 2,3-二甲基丁烷(?)
18. 反-4-甲基-2-戊烯; 19. 2-甲基-1-戊烯; 20. 1-己烯; 21. 己烷;
22. 顺-3-己烯; 23. 反-3-己烯; 24. 反-2-己烯; 25. 2-甲基-2-戊烯;
26. 顺-2-己烯; 27. 2,3-二甲基-2-丁烯

取部分齐聚产物用新鲜制备的 Raney Ni(W 2) 催化剂在高压釜内进行催化加氢(氢初压 7 MPa, 80°C) 反应 2~4 h。取加氢产物样品, 进行气相色谱分析(见图 3-23)。

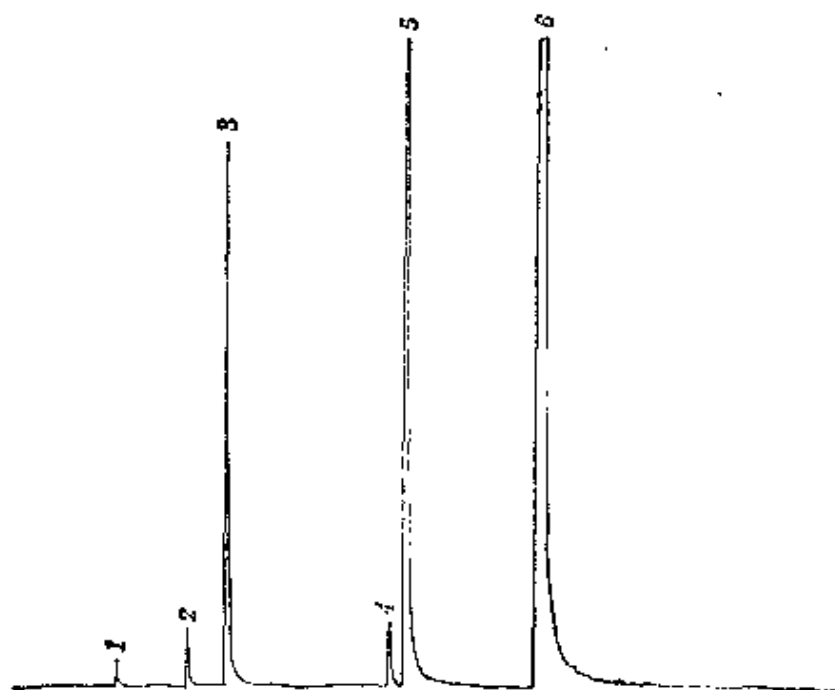


图 3-23 均相催化丙烯齐聚物 100 °C 前馏分加氢产物的气相色谱图

加氢催化剂: Raney 镍

1. 丁烷; 2. 甲基丁烷; 3. 戊烷; 4. 2,3-二甲基丁烷;
5. 2-甲基戊烷; 6. 己烷

多次实验结果表明, 以 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟戊二酮合镍为主催化剂, 丙烯的二聚物是主要产物。当铝助催化剂不含氯原子时, 己烯的线性率(直链度)为 75~78%, 而铝助催化剂含氯原子时, 则己烯的线性率下降到 22~32%。

从图 3-22 可以看到, 当铝助催化剂含 Et—Al 键时, 齐聚产物中含少量戊烯(经催化加氢后, 转化为戊烷)。我们的实验结果支持均相配位催化烯烃齐聚反应中存在镍氢活性物种的反应机

理。但镍氢活性物种的确切存在的证据，还有待于进一步研究探索。

关于烯烃的催化加氢反应，其操作类似烯烃的齐聚反应。高压釜内放入烯烃和 Raney Ni 催化剂，盖好釜盖，对称地拧紧螺栓。釜内的空气先用氮气置换，然后经过不锈钢导管充入钢瓶氢气（氢气纯度必须保证在 99% 以上）到 4 MPa。检验是否有泄漏。对在压力下进行的催化加氢实验，所用的高压釜应在实验前做空釜耐氢压试验，如果压力表的读数在 30 min 内保持不变，可以认为合格。可以将小高压釜放入水池内，视其有无氢气鼓泡逸出；也可以用肥皂液涂刷在高压釜可能泄漏之处。若出现泄漏现象，必须旋开针形阀泄压到常压。必须注意，当高压釜内的氢压高于 0.5 MPa 表压时，绝对禁止用扳子拧紧螺栓。卸压后开釜，经检查后，重新上釜盖及更严格地对称地拧紧螺栓，再进行耐氢压试验。若仍出现泄漏，则需更换硬铝质密封圈，再进行耐氢压试验，直到合格为止。

3.4.2 苯乙烯氢化反应

在 200 mL 的不锈钢高压釜（如图 3-24 所示）中，加入 0.05 mol 苯乙烯，0.2 mol 甲醇，0.01 mol 内标苯甲酸甲酯以及钴催化剂，放入搅拌磁子。盖好高压釜盖，必须对称地分次拧紧螺栓。接通高压气路。这种高压釜有两个阀门：一个为进气阀，另一个为出气阀。先用钢瓶氮充气到 2 MPa，置换 3 次以除去釜内的空气，然后充入氮至 4 MPa 试漏。试漏合格后用一氧化碳（1 MPa）置换 4

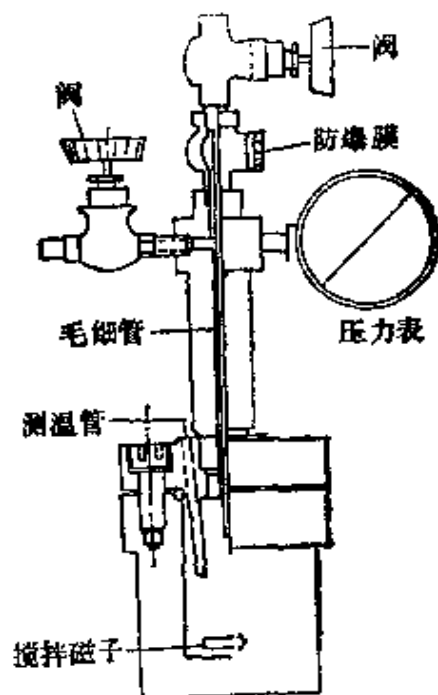


图 3-24 高压釜的结构

次,再充一氧化碳至所需压力。测温管中插入温度计、热电偶或铂电阻温度计。把高压釜放入已调好温度的油浴锅中(油浴中也放入搅拌磁子)。开动电磁搅拌器,开始记录反应时间、反应温度及反应压力等。

反应至一定时间后,从油浴中取出高压釜,冷却至室温,在通风柜内卸压。开釜。取样。所得产物用红外光谱进行定性分析,如图3-25所示。

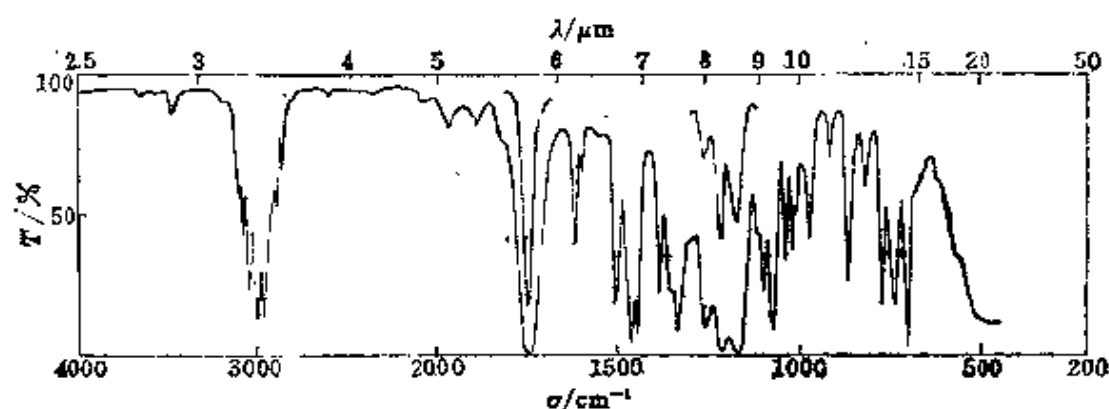


图 3-25 主要产物 α -苯基丙酸甲酯的红外光谱

苯乙烯氢酯化反应中催化剂用量和压力的影响见表 3-2 和表 3-3。

表 3-2 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量对反应的影响

编号	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量 /mmol	烯烃转化率	产物收率 / % (mol)		酯收率	异构率 / %
		% (mol)	苯丙 酸甲酯	α -苯丙 酸甲酯	% (mol)	
3	0.10	63.25	5.0	42.3	47.3	89.3
9	0.15	72.13	7.7	55.0	62.7	87.8
10	0.20	84.85	9.7	61.4	71.1	86.3
4	0.25	94.70	12.8	74.7	87.5	85.8

反应条件: 温度 100°C , 压力 5.06MPa , 时间 3h ; 反应物加入量: 苯乙烯 0.05mol , 甲醇 0.2mol , 丙酮 10mL 。

表 3-3 压力的影响

编号	压力 MPa	烯烃转化率	产物收率/%(mol)		酯收率	异构率/%
		%(mol)	苯丙酸甲酯	α -苯丙酸甲酯	%(mol)	
20	2.02	48.8	9.4	22.3	31.7	70.3
21	3.54	73.2	13.6	44.6	58.2	76.6
4	5.06	94.7	12.9	74.7	87.6	87.7
22	7.09	100	12.0	88.0	100	88.0
23	16.15	100	6.0	94.0	100	94.0

反应条件: 温度 100°C , 时间3h; 反应物加入量: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.25mmol,
苯乙烯0.05mol, 甲醇0.2mol, 丙酮10mL。

上述两套小高压釜反应装置都应放在一个用钢板焊制的铁箱内。此铁箱的门应便于开启和关闭, 并可以方便地随时观察温度和压力等。此铁箱可以通过管道和通风机相连接, 也可以放在通风良好的通风柜内。若能将测量温度的热电偶导线或铂电阻温度计导线接到记录仪表上, 那就更为安全和方便。

0.5 L 容积以上的高压釜应放置在专门设计的高压室内(可参阅国内外有关高压实验室的专著和设计资料)。

第四章 微量氧和微量水的测定

4.1 气体中微量氧的测定

4.1.1 气体中微量氧测定方法概述

在进行对水和氧敏感化合物的操作时,使用高纯惰性气体作保护气,其氧含量通常为几十个 ppm 或更低。分析这样低含量的氧,普通的气体分析方法是不适用的,需要应用特殊的技术。现在常用的主要有以下一些方法。

1. 化学方法

测定微量氧的化学方法主要有比色法和 Winkler 法。比色法是一种最方便的方法。例如,以无色的氯化亚铜氨溶液作还原剂, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 与气样中的氧作用后变成蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 在分析时用标准比色管进行比较, 估出二价铜的生成量, 计算为氧含量。

比色法只能用于间断分析。可以根据气样中氧含量的不同而改变气样的取用量, 因而此方法能适用于氧的浓度范围比较大的气样的分析。在氧含量很低 ($<10 \text{ ppm}$) 时, 辨别能力可达 $2\sim3 \text{ ppm}$ 。这种方法需要特制的比较复杂的玻璃仪器, 准备和操作都很费时。

Winkler 法是将一定量的样品与新鲜配制的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 悬浮液一同振荡, 二价锰被氧化成四价锰, 再用碘量法滴定。这种方法不但能分析气体样品中的微量氧, 还能分析液体样品(如水)中的溶解氧。当然, 样品中不应含有其它氧化性物质。

2. 物理方法

氧是具有顺磁性的气体之一, 而且它的比磁化率远比其它顺

磁性气体的比磁化率高得多:

O_2 $106.2 \times 10^{-6} (20^\circ C)$ (CGS 单位)

NO $48.66 \times 10^{-6} (22^\circ C)$ (CGS 单位)

NO_2 $3.26 \times 10^{-5} (135^\circ C)$ (CGS 单位)

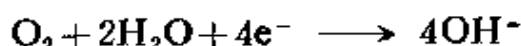
利用氧的顺磁性可以制成很灵敏方便的仪器来连续地测定气流中的氧含量。用这种方法能分析氧含量为 20~10 000 ppm 的气样,也能分析高氧含量的气体,而且具有不消耗和不改变被分析气体的优点。但是,在测定时要注意其它具有顺磁性的气体的干扰。

国内外均有多种不同商品磁性氧气体分析器。

3. 电化学方法

电化学方法适合于气体中微量(ppm 级)氧的连续分析,它分为电解池法和原电池法两种。

电解池法是利用外加电源使气样中的氧在阴极上定量地还原,通过测定电解的电流而得知氧的含量^[1,2]。



通常用银作阴极。阳极用贵金属或用镉。在两个电极间所加的电压应能使氧在阴极上被还原,但还不足以使水发生电解。如 Hersch^[2]在一篇专利中采用两根直径为 0.5 mm 的银丝作为电极,并绕在一根包着多孔聚氯乙烯的棒上,聚氯乙烯中吸收了 0.2 mol/L KOH 作为电解质。外加电压为 1.5 V。气样中有氧时,电流的增加与氧的浓度成正比,直到一定限度为止。

原电池法是目前应用得最广的一种方法。它的原理是氧在原电池的阴极上从外电路取得电子被还原成 OH^- , 同时作为阳极的金属被氧化腐蚀向外电路送出电子。这样,有氧存在时,接通外电路,原电池放电,放电电流的大小随着与阴极接触的氧的浓度而改变。这种方法适用于气样的连续分析,而且不需附加电源就可以工作,原电池输出的电流足够推动一般的灵敏的显示仪表,因而仪

器的结构简单,维护容易,操作方便,灵敏度、准确度和稳定性都很好。

此方法可用来分析氮、氩、氦、氢及其它不与碱性电解质溶液发生反应的气体。

4.1.2 微量氧的原电池分析法的基本原理

空气电池(燃料电池)可以说是现在测氧用原电池的前身。1933年出现了以碳和锌为电极的空气电池。电池放电电流的强度随通过电池的气流中的氧含量而变动。以后有人用它来测气流中的氧含量,据1950年的报道,最低可测到0.25% O₂^[3]。

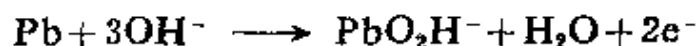
到1952年, Hersch 将空气电池的碳阴极换成一种惰性金属银,又将锌阳极换成铅,用 KOH 溶液为电解质,银极半浸在电解质中^[4,5],这样就制成了一个对氧极敏感,响应迅速,放电电流与氧的浓度之间呈线性关系,稳定性好的原电池。这种以银-铅为电极的碱性电解质电池在文献中遂被称为 Hersch 电池。以后对这电池的结构有过种种改进,但是作为电极的材料大部分仍是银和铅。银作为测氧的工作电极,其表面不需要特别处理(不像铂电极的表面状态对测定有很大影响),而且也不易受到毒化。有一些资料中改用镉为阳极材料,可以再生使用。总之,原电池的改进主要是在电极的表面状态和几何形状上,其目的是设法提高氧在电极上的反应速率,从而提高原电池的灵敏度和库仑产率。

1. 三相界面

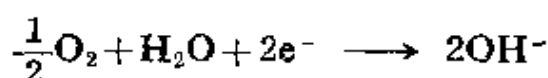
如果在氢氧化钾溶液中浸一块银片和一块铅片,在外电路上接一适当的电流计,就可以看到有电流通过电流计。这个原电池的电极反应如下:

原电池 $\text{Ag, O}_2 | \text{KOH} | \text{Pb}$

铅电极上的氧化反应:



银电极上的还原反应:



银电极并不消耗,它实质上是氧电极。氧在银电极上还原的同时铅被 KOH 溶液腐蚀,即氧化成 PbO_2H^- 离子而溶在 KOH 溶液中。因此在原电池的放电过程中两个电极的表面都能自动保持光洁。

如果将银片从溶液中提起来,使其一部分露出液面,这时从电流计上可以看到放电电流会增大好多倍。虽然银电极与电解质溶液的接触面积减小了,电流却增大了,这表明露出液面的那部分电极能让空气中的氧从气相直接参与电极反应而不需先溶解到溶液的主体里去。Hersch^[3]认为,很可能是露出液面的电极吸附的氧分子扩散到电解液的弯月面部分而被还原。这部分氧的量超过了由溶液主体部分向电极扩散过来的氧的量。这样,通过先溶解再由溶液到电极的扩散就不再是反应速率的控制因素了。因此,在电池的阴极,气、液(电解质溶液)、固(电极金属)三相界面的存在是发生电极反应的有利条件。由此原理出发,就产生了不同的原电池的结构设计。最简单的形式是在一个棒心或管心上包一层铅皮,铅皮外面裹几层滤纸或一层多孔性聚氯乙烯片,再将作为阴极的银丝绕在外面。滤纸吸饱了电解质(KOH)溶液,银丝就半浸在 KOH 溶液中,形成很大的气、液、金属三相界面。这种水线愈长,电池的输出就愈大。用银网代替银丝能取得更好的效果。有人采用多孔性银阴极^[6],或用直径为 1 mm 的镀银玻璃微珠填料作为阴极^[7],以提高库仑产率和改进其它性能。另一种设计是使气样从浸在电解质溶液中作为阴极的多孔银喷头中喷出,也显著提高了原电池的灵敏度^[1]。

2. 原电池的灵敏度和库仑产率

根据 Faraday 定律, 1 mol O_2 参加电极反应时产生的电荷为 4×96500 C。如果全部氧都参与电极反应, 则产生的电流应为:

$$I = 0.287qc \left(\frac{273}{T} \times \frac{p}{101325} \right)$$

式中: I 为电流, 单位为 μA ;

q 为气体的流量, 单位为 mL/min;

c 为氧含量, 以 ppm 表示;

T 为热力学温度, 单位为 K。

p 为气体压强, 单位为 P_{atm} 。

$$\frac{I}{c} = 0.287q \left(\frac{273}{T} \times \frac{p}{101325} \right) \quad (4-1)$$

I/c 即理论上 1 ppm 氧含量产生的电流, 也即原电池灵敏度的极限值, 用 s 表示, 单位为 $\mu A/ppm$ 。

但是, 气样从电极表面掠过时接触时间有限, 其中所含的氧不可能全部被吸附参加电极反应。如果实际上产生的电流为 I_r , 则

$$\eta = \frac{I_r}{I} \quad (4-2)$$

η 为电极反应所消耗的氧的分数, 即库仑产率。

原电池的实际灵敏度 s_r 应为:

$$s_r = \frac{I_r}{c} = 0.287\eta q \left(\frac{273}{T} \times \frac{p}{101325} \right) \quad (4-3)$$

这里库仑产率 η 是影响灵敏度的一个重要因素。Hersch 曾探讨了库仑产率与某些因素的函数关系, 得出的结论是, 对于某一个特定的原电池, 其库仑产率随气体流量 q 的增加而降低, 但乘积 ηq 则随 q 的增加而逐渐增加到一极限值, 如图 4-1 所示。

另外, 从式(4-3)可知, ηq 实际上代表了原电池的灵敏度, 因此, 当气体流量增加到一定程度以后, ηq 变化不大, 趋近于常数, 这时气体的流量对原电池灵敏度的影响很小。这一点对实际操作

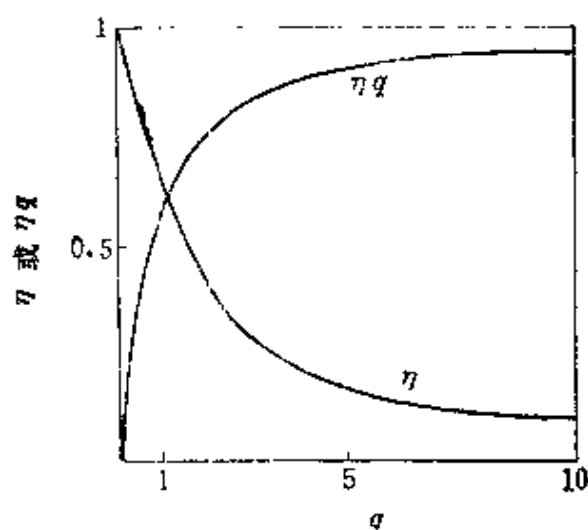


图 4-1 η 及 ηq 与 q 的关系曲线图

很有好处,因为除了在标定时必须准确地控制好气体流量外,在一般测定时,可允许流量在一定范围内波动而不致于影响测量的准确性。气体流量通常选择在 $100 \sim 200 \text{ mL/min}$ 。

气体温度和压强的变化会影响原电池的库仑产率,也就影响仪器的灵敏度。文献[3]报道,当气体流量为 100 mL/min 时,原电池灵敏度的相对变化为 $2.5\%/^{\circ}\text{C}$ 左右。压强增加也使灵敏度增高。

电解质溶液中 OH^- 的活度是一个重要的影响因素。通常选择浓度为 25% 左右的 KOH 溶液作电解质。在此浓度下,由于电解质溶液浓度的变化引起原电池灵敏度的变化最小,所以测量值的稳定性就比较好。

制作良好的 Hersch 电池,当气体流量为 100 mL/min 时,库仑产率为 0.1 左右。当氧含量在几百 ppm 以下的范围内,其它条件固定时,输出电流与氧的浓度呈线性关系。当氧含量较高时,由于放电电流增加,在银极附近由 O_2 还原生成的 OH^- 来不及扩散出去,阻碍电极反应的进行,以致灵敏度大幅度下降,线性关系就不复存在了。

气体湿度对保持原电池灵敏度的稳定性也很重要。如果气体中水蒸气分压与原电池电解质溶液的饱和水蒸气的压力不同,气流就很容易改变银极表面电解质溶液的浓度而使灵敏度在测定的过程中较快地发生变化。这对测定是十分不利的。为了防止这一点,通常让气样在进入原电池之前先通过一个盛有同样电解质溶液的饱和器,使气体中水蒸气分压接近电解质溶液的平衡值。

3. 灵敏度的测定——仪器的标定

由于 Hersch 电池的库仑产率不是 1, 所以电池的灵敏度不能按 Faraday 定律计算, 而需要用已知浓度的气样来标定。此外, 灵敏度又随温度、压强、气体流量、原电池的结构和新旧程度而改变, 所以在连续使用时, 每天至少要标定一次; 如果间歇使用, 则每次使用前标定。

通常用电解水的方法来配制已知浓度的氧样。在气体进入原电池的通道中串接一个电解池, 通以一定电流后所产生的一定量的氧被气体带走。少量的氢进入系统对测定没有影响。根据 Faraday 定律, 如果电流效率为 100%, 电解水时每产生 1 mol O_2 需消耗 4×96500 C 电荷。按照式(4-1)计算, 则电解电流 I_o 应为:

$$I_o = 0.287 q c_o \left(\frac{273}{T} \times \frac{p}{101325} \right) \quad (4-4)$$

式中: c_o 为载气中氧含量的增量, 以 ppm 表示。

载气不一定必需是不含氧的气体, 也可以用氧含量低而稳定的气样作载气, 这时应由加氧以后输出电流的增量 i_o 来计算灵敏度, 即

$$s = \frac{i_o}{c_o} = \frac{i_o}{I_o} \times 0.287 q \left(\frac{273}{T} \times \frac{p}{101325} \right) \quad (4-5)$$

很明显, 在这种情况下原电池的库仑产率应为

$$\eta = \frac{i_o}{I_o} \quad (4-6)$$

当气体流量为 200 mL/min, 温度为 20°C, 压强为 0.1 MPa 时, 则 $I_e = 53.5c_o \mu\text{A}$, 即每增加 1 ppmO₂ 需用 53.5 μA 的电流进行电解。在标定时必须保持气流速度和电解电流的稳定, 而且仪器的结构应能使电解生成的氧随时进入气流混合均匀。

4.1.3 自制简易原电池法微量氧分析装置

原电池法测定微量氧的分析仪国内外均有成品出售^①。大型的仪器系统一般包括发送器(原电池、电解池、流量计、脱氧瓶等)、恒温器(使原电池在恒温环境下工作)、控制器(信号转换电路、电解电源等)和二次仪表(记录仪)四个部分, 因此价格昂贵, 体积大, 操作也较复杂。根据 4.1.2 节中讲述的基本原理, 我们花费很少钱自制了简易的分析装置, 可供实验室中测定氮气等惰性气体中的氧含量之用。

1. 分析装置总体方案

自制的分析装置可采用图 4-2 所示的流程。

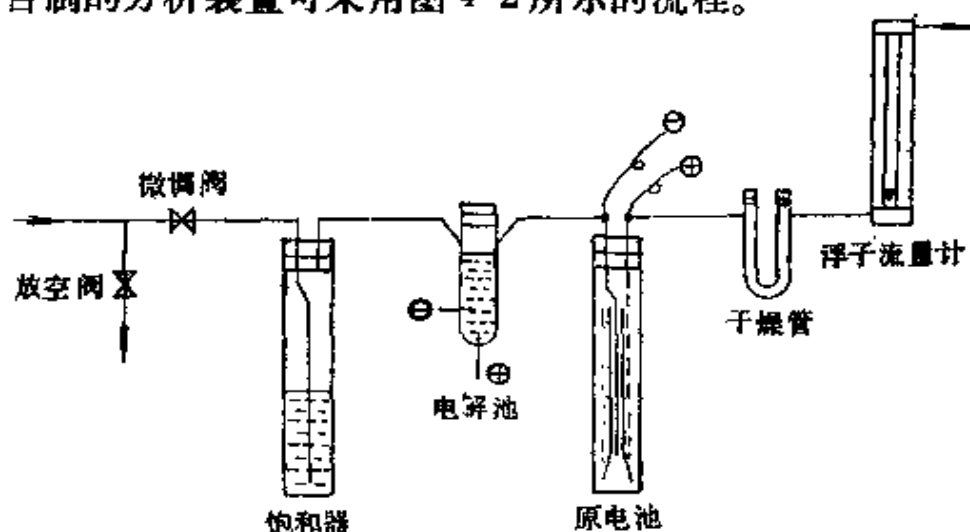


图 4-2 分析装置的气体流程

^① 国内四川分析仪器厂和南京分析仪器厂均有电化学式微量氧分析器出售。四川分析仪器厂的产品除记录仪外, 还有两个部件, 其尺寸分别为 460×460×260mm³ 和 280×170×140mm³。南京分析仪器厂生产的 DH-2 型台式仪器, 除二次仪表外, 其余部分均安装在尺寸为 650×390×450mm³ 的一个大箱内。上述仪器的量程均为 0~100 ppm 或 0~1000 ppm, 精度为 ±10%。

放空阀是为了便于清扫气样管路设置的。因为通过仪器系统的气体常带有水蒸气，所以气体在进入浮子流量计之前先通过一个干燥管以免流量计受潮失灵。饱和器、电解池、原电池、干燥管和流量计的气体进出管均用塑料管作接头口对口联接。全部气路系统可固定在一块板上。

在系统中没有脱氧瓶而是利用含氧量低的气样本身作为标定的载气。

虽然原电池的灵敏度随温度而改变，但我们可以在每次读数的同时对仪器进行标定以消除温度的影响，这样就不用恒温室，从而使仪器装置大大简化。

电解池的恒流电源和原电池的信号转换电路及显示仪表组装在一个控制器小盒中。使用实验室中现有的 0~1、0~5 或 0~10 mV 长图记录仪来取得更精确的读数和作连续的记录。

2. 部件制作

(1) 原电池：原电池的结构如图 4-3 所示。用直径 18 mm、长 200 mm 的试管配双孔橡皮塞，孔中插两根直径 3~4 mm 不锈钢管分别作为气体的导入和导出管。导入管下端用银焊接一段长 150 mm、直径 6 mm 的不锈钢管直伸到离试管底约 20 mm 处。导出管的下口与橡皮塞平齐。以直径 6 mm 的不锈钢管为芯子，在管外

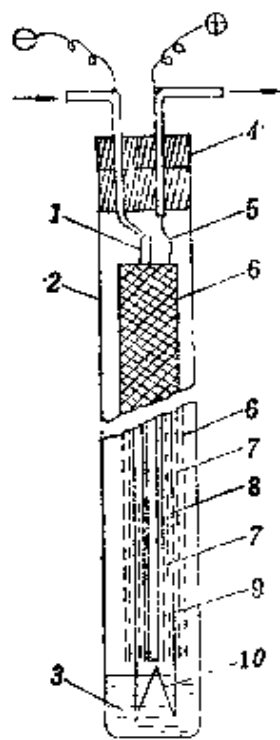


图 4-3 原电池结构

- 1. 不锈钢管；2. 平底玻璃管；
- 3. KOH 溶液；4. 橡皮塞；
- 5. 银丝；6. 银网；7. 脱脂棉；
- 8. 滤纸；9. 铅片；10. 滤纸拖尾

紧紧地裹一层薄的纯铅皮。不锈钢管本身作为铅极的外接引线。铅皮外包一层脱脂棉,脱脂棉外卷两层滤纸,滤纸下端拖尾,以便浸于氢氧化钾溶液中作为“灯芯”。滤纸外面再裹一层脱脂棉,脱脂棉外紧紧地包一层银网,用银丝扎紧,并将银丝焊到导出管的下端。铅极和银极的外接导线分别焊在橡皮塞外的导入管和导出管上。脱脂棉除了可吸收比较多的氢氧化钾溶液外,还能保持与银网的良好接触。注意,不要让银网的毛刺扎入滤纸以免与铅极在内部短路。原电池制好后,应检查两极之间的绝缘是否良好。滤纸下端的拖尾剪成二三个缺口以使气流畅通。

新制的原电池芯先在 25% KOH 溶液中浸 1 分钟,让滤纸及脱脂棉吸饱溶液,然后取出沥尽液滴,并用滤纸将银网外面吸干。将电池芯放入试管,试管中加 25% KOH 溶液,其高度可让滤纸拖尾浸入,但不要把缺口淹没。用高内阻万用表测量原电池在空气中的开路电压,应不小于 0.6 V,原电池通过 100 Ω 负载电阻的放电电流为 2.5 mA 左右。新制的原电池应先通过 100 Ω 负载电阻在清洁空气中放电两小时进行老化以后再正式使用。平时不用时应断开外电路并将气体出入口堵死,以免电极消耗和电解质溶液蒸发。

(2) 饱和器:饱和器用直径3~4 mm不锈钢管为气体导管。试管中装约一半高度的 25% KOH 溶液,让气体通过溶液鼓泡出来。

为了避免气体鼓泡时气流及压力的波动,也可采用如图 4-4 所示的膜式饱和器。膜式饱和器的结构与原电池相仿,但在管芯上只紧紧地裹两层滤纸,滤纸的拖尾浸在 KOH 溶液中。气体通过饱和器时与吸饱 KOH 溶液的滤纸接触而带走水蒸气。

饱和器的气体导管可以用玻璃管制成。

由于饱和器中的水分要不断蒸发,所以需要定时添补蒸馏水使溶液的体积保持不变。

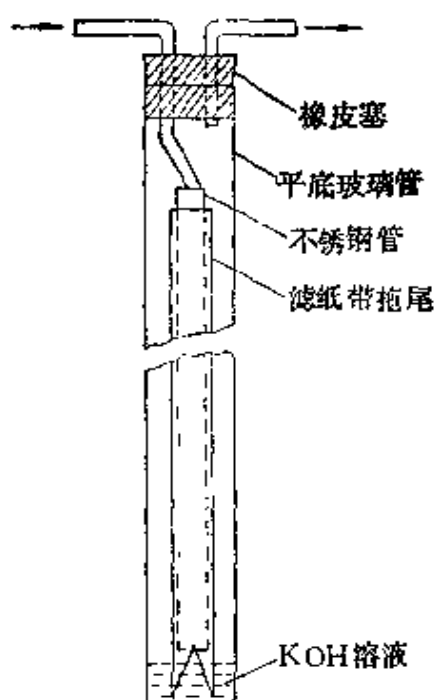


图 4-4 膜式饱和器

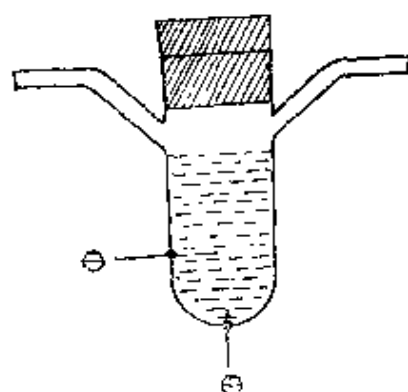


图 4-5 电解池

(3) 电解池：电解池的形状如图4-5所示，它是用玻璃吹制而成，在池身封熔两段铂丝作为电极。许多文献指出，阳极需要大的电流密度，所以作为阳极的铂丝应比阴极短得多，用直径0.5mm的铂丝只需露出1~2mm长度。封熔铂丝时必须注意勿使铂丝与玻璃内壁间有可存留气体的空隙。如有空隙，电解产生的氧就不能随时离去而留存在空隙中，等积累到足够量时才突然逸出，以致标定时的气样浓度上下波动，使得仪器指示不稳定，严重时甚至无法进行标定。

在电解池中盛25% KOH溶液。溶液必须洁净，不能含有变价金属离子，否则电解时电流效率就会降低。如果电极受污染，可用浓硫酸将它浸泡后用蒸馏水洗净。电解池中的溶液量减少时应补加蒸馏水。

(4) 微调阀：微调阀可选用小型不锈钢针形阀，也可以采用小的玻璃二通阀。为了提高玻璃阀的微调能力，在阀芯孔径的相

对两边用锉刀小心地各刻一道不超过圆周四分之一的细纹，如图 4-6 所示。

(5) 测量电路：原电池的信号转换电路的简图如图 4-7 所

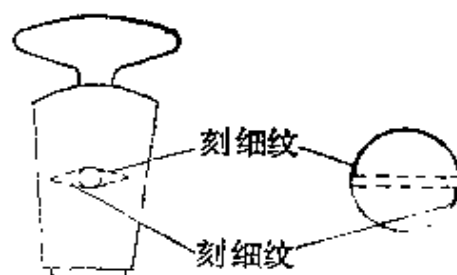


图 4-6 加刻细纹的玻璃三通阀芯

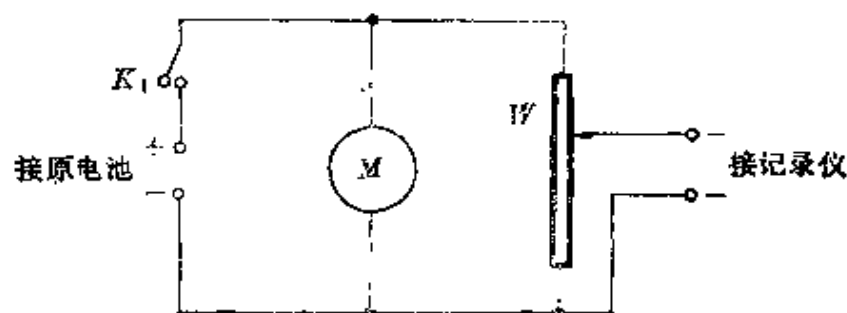


图 4-7 信号转换电路简图

示。电位器 W 是原电池的负载电阻，通常取 $100 \sim 200 \Omega$ 。与之并联的直流微安表 M ，量程为 $0 \sim 100 \mu A$ ，用来粗略地观察原电池的放电电流。由于一般型号的微安表的内阻较大 ($1k\Omega$ 以上)，故流经 M 的电流只有总放电电流的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ 。在气体含氧量为二三十个 ppm 时，流经 M 的电流只有几个微安，即只能使微安表的指针偏移约一个最小分格。为了标定原电池的灵敏度和精确地进行测定，必须使用记录仪。记录仪从负载电位器 W 取出可调节的毫伏信号。当使用 $5 mV$ 自动电位差计记录仪并采用电位器上最大输出信号时，满量程读数为 $20 \sim 40 ppm$ 。仪器停止使用时应断开原电池的开关 K_1 。

(6) 电解电路：电解池的内阻通常为 $1 k\Omega$ 左右，但在电解过程中会逐渐改变。要保持电解电流的稳定，用 $45 V B$ 电池为电源，串接大的限流电阻，如图 4-8 所示，这样就能很方便地利用电位器

W_1 、 W_2 在 $0.4 \sim 5 \text{ mA}$ 范围内调节电流。

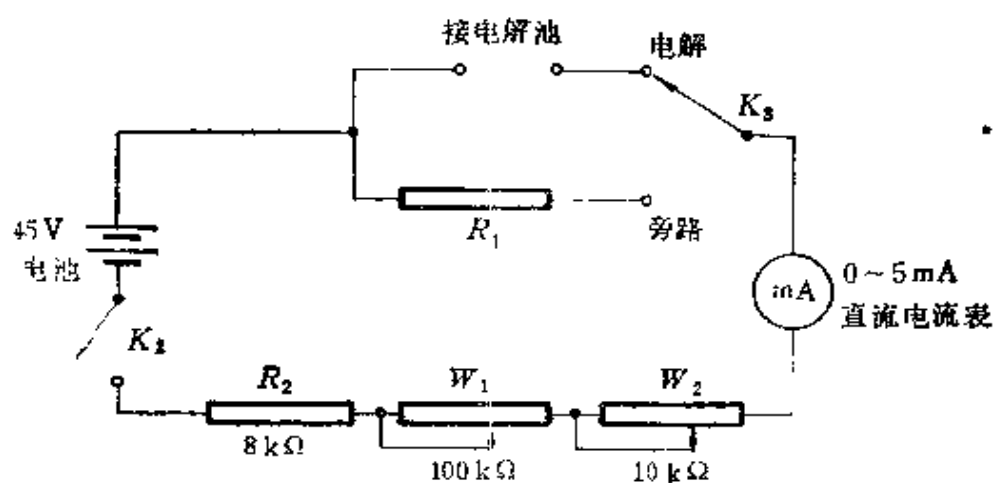


图 4-8 电解电路示意图

还可以用简单的恒流源作为电解电源，见图 4-9。

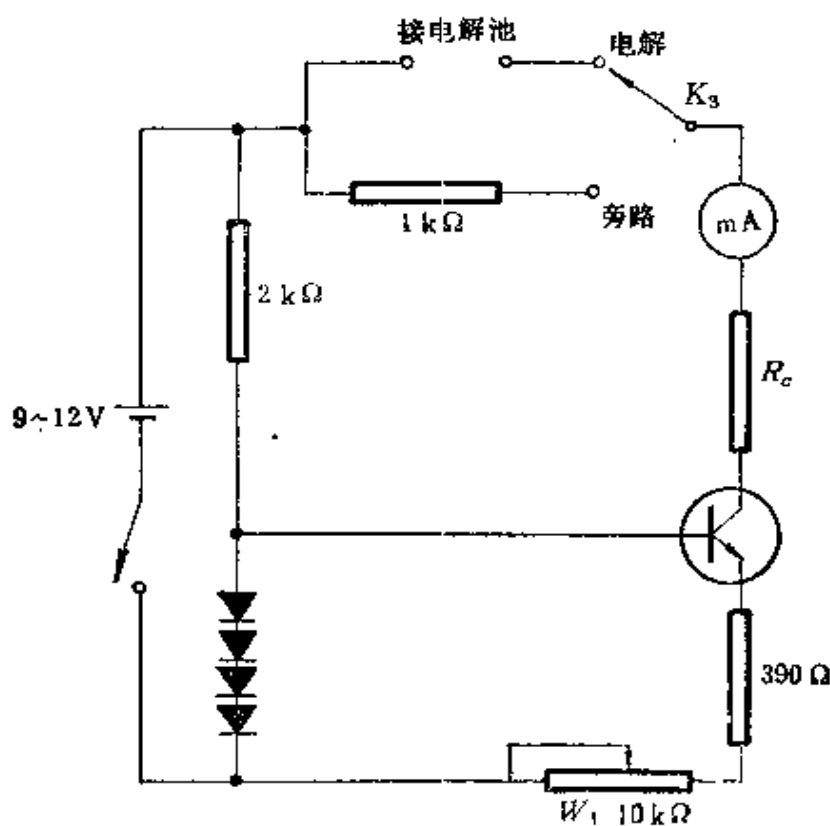


图 4-9 简单的恒流源电路

采用恒流源电路可使用 9 V 或 12 V 积层电池。当负载电阻大幅度变化时电流仍能稳定，这样就可以与测量电路共同使用同一个表头。在设定电解电流数值时，测量电路中的微安表头 M 用切换开关改接到电解电路中（并联于分流电阻 R_s 上，将微安表的量程改为 $0 \sim 5 \text{ mA}$ ），见图 4-10。电位器 W 用来改变电解电流。电流设定好以后，可以将 M 仍接回到测量电路中去。这样整个控制器的体积可大大缩小。

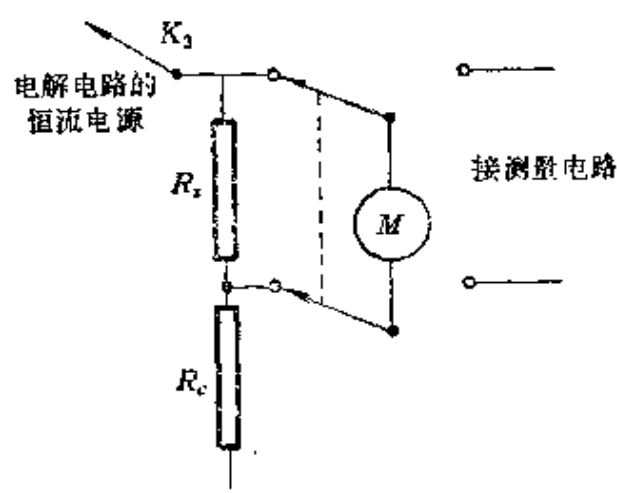


图 4-10 测量电路与电解电路共用表头

3. 操作步骤

将待测气体接到分析装置上。先打开放空阀，用较大的气流吹扫气体管路，然后打开微调阀，关小放空阀，以 200 mL/min 左右流速的气流将分析系统吹扫十余分钟。接通原电池的开关 K_1 ，观察表头 M 的读数是否超过满刻度。如果超过，切断原电池开关，继续吹扫一段时间后再行观察。如果该数退减到表头量程以内，就不再切断开关，一直吹扫到表头读数稳定为止。这时接通记录仪，用电位器 W 将读数调到适当位置（左侧 $1/3$ 左右），再观察一段时间。待记录仪走直线时，即可进行标定和测定。电位器 W 在整个标定和测定的过程中不可再触动。

记下记录仪上已经稳定的读数 x_0 (记录纸最小分格的格数), 在电解池上加一定值的电流使氧的浓度增加 c_0 (ppm) [按式 (4-4) 计算]。等记录仪读数上升到稳定值后, 记下读数 x' 。切断电解电源 (将电解电路的开关 K_3 打到“旁路”), 看记录仪的读数是否重新下降到稳定值 x_0 。如果继续下降到 x_0 以下, 表明气样纯度还不稳定或管路尚未吹扫干净, 应继续通气吹扫至读数稳定后重新标定。

灵敏度 s 和气体氧含量 c_0 的计算:

$$s = \frac{x' - x_0}{c_0} \text{ (分格/ppm O}_2\text{)} \quad (4-7)$$

$$c_0 = \frac{x_0}{s} = \frac{x_0 c_e}{x' - x_0} \text{ (ppm)} \quad (4-8)$$

可以用 W 来调整记录仪的量程。如果进行长时间连续测定, 最好经过多次尝试将量程调整至 s 为整数 (例如 2 分格/ppmO₂), 以便于在连续测定时随时读取准确的数值。

如果 x_0 的读数长时间呈稳定的下降趋势, 为了节省时间, 也可以在这时进行标定。记录仪上的曲线如图 4-11 所示。

以 $\Delta x = x' - x_0$ 代入式 (4-7) 计算原电池的灵敏度。只要 Δx 的

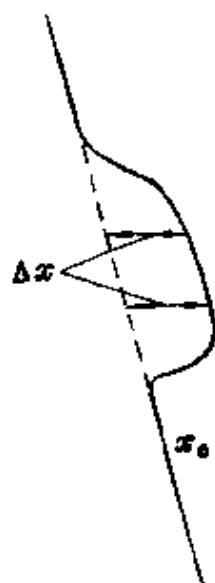


图 4-11 x_0 值不稳定时的标定曲线

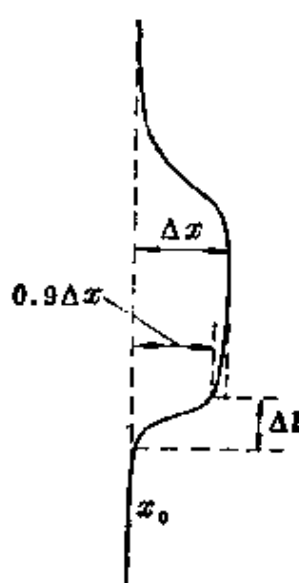


图 4-12 计算 90% 响应时间

数值稳定,标定的结果是满意的。

使用记录仪可以方便地测定仪器的 90% 响应时间和线性范围。如图 4-12 由纸速和 Δl 的长度计算出 90% 响应时间。如果依次改变标定时的电解电流,例如使 c_0 依次为 20, 40, 60, 80, 100 ppm, 在记录纸上就绘出一阶梯曲线。将 x 对 c_0 作图, 在原电池的线性范围内应为一一直线(图 4-13)。

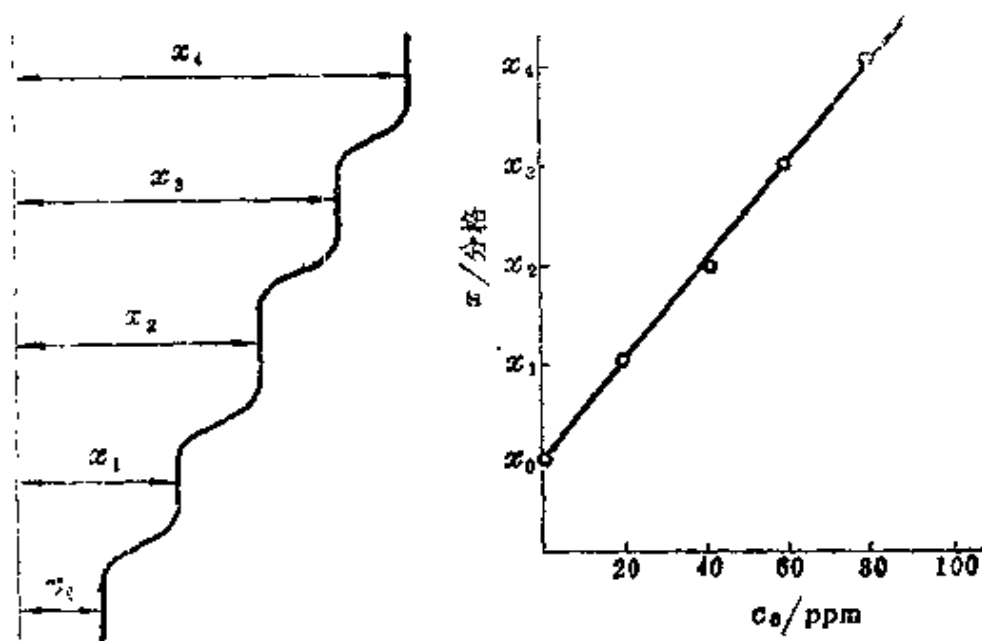


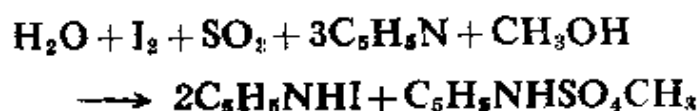
图 4-13 仪器的线性特征

4.2 有机液体中微量水的测定

4.2.1 Karl-Fischer 法测定水

1. 综述

进行水的定量分析通常采用 Karl-Fischer 试剂滴定。Karl-Fischer 试剂是以无水甲醇为溶剂, 加无水的碘、吡啶和二氧化硫配制而成, 它与水发生如下反应:



在试剂中二氧化硫和吡啶都是过量的。碘是试剂的限制因素。试剂与水作用后颜色由深棕色变为浅黄色，在常量分析中可借助颜色的变化判定滴定终点。

Karl-Fischer试剂对水敏感,容易受空气中的潮气影响而改变浓度,所以滴定管和滴定瓶的开口处都必须用装五氧化二磷(与砂子相混合)的干燥管加以保护。溶液应该经常标定,标定可以用已知水含量的甲醇进行滴定。对于微量水的分析,滴定时必须使用浓度很稀的 Karl-Fischer 试剂。稀的 Karl-Fischer 试剂更易受空气中和容器壁上的潮气影响而改变浓度,所以使用时要更加严密仔细,溶液的浓度必须每天进行标定。但是,由于溶液颜色浅,在终点附近颜色变化很不明显,而且试剂的用量很少,这样,无论在标定还是进行样品分析时,都会产生很大的误差。

针对上述问题,许多研究者做了种种改进。对终点的判定,可采用测量滴定溶液电导变化的“死停法”^[8]或采用极化电位法^[9],避免了观察溶液颜色变化的主观误差。另一方面,应用“库仑滴定”的技术,使 Karl-Fischer 试剂中的碘在密闭的电解池中定量地产生出来,立即与样品中的水起反应,这样就免除滴加试剂的操作,也不需标定试剂。为此,文献中报道了多种形式的仪器装置^[8,10,11]。

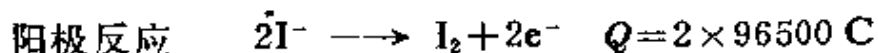
2. Karl-Fischer 试剂-库仑滴定法的原理

在库仑滴定的技术中,与样品相作用的试剂不是从滴定管中加到待测样品的溶液中,而是用电解的方式通过电极反应在滴定溶液中原位生成,生成的试剂立即与被测物质作用。电解一直进行到“滴定”的等当点为止。

用库仑滴定法分析水时,样品是放在刚好“滴定”到终点的前一次滴定溶液中。在这溶液中有碘离子,经阳极反应转变为碘而与溶液中的吡啶、二氧化硫形成新的有效的 Karl-Fischer 试剂,

并且与水作用。

根据 Faraday 定律, 在一个电极反应中, 每发生一摩尔物质的变化需通过 96 500 C 电荷。在此溶液中, 碘离子变成碘的电极反应在合适的条件下其电流效率是 100%, 这样, 只要准确地测量电荷量, 就可以知道生成的碘的量。



测量电荷的便利方法是在恒电流电解的条件下计量通电时间。如果在 $t(\text{s})$ 时间内恒电流为 $I(\text{A})$, 则通过的电荷量 $Q = It$ (C)。既然电流和时间都可以准确地测量, 所以影响分析准确度的一个重要因素就是终点指示的灵敏度和准确性。在本方法中, 当水作用完时, 就有碘过剩, 可以此作为判断终点的依据。但是这样微量过剩的碘不可能借助颜色的变化来辨别, 必须使用极化电位法来判定终点。

库仑滴定的电解池中有四个铂电极。电解电极的阳极是工作电极, 用铂网制成, 阴极用铂丝, 这两个电极分别放在用隔膜分开的两室中, 以免两室不同性质的溶液互相扩散而降低了电流效率。另两个电极是指示电极, 用铂丝或镀铂黑的电导电极, 放在阳极室中用来指示滴定终点。采用极化电位法时, 通 $1 \sim 5 \mu\text{A}$ 的直流恒电流使指示电极极化, 再用适当的仪器测定两个电极的电位差。当溶液含微量水或无游离碘存在时, 电位差可达 $200 \sim 300\text{mV}$ 。溶液中的游离碘对指示电极有去极化作用, 在电解过程中, 一旦水被完全消耗而出现剩余的碘时, 指示电极的电位差就突然大幅度下降。为了使工作电极上生成的碘立即扩散到溶液中与水作用, 有效的搅拌是十分重要的。如果搅拌不良或不稳定, 指示电极对终点的判断就会由于碘在溶液某处积累而发生错误。

由于碘在“滴定”过程中是反复再生的, 实际上消耗的是二硫化硫和吡啶, 所以配制库仑滴定法用的 Karl-Fischer 试剂时对二

氧化硫和吡啶采用了比较大的过量倍数（在常规分析用的试剂中一般是理论量的 3 倍，而在这里是 5 倍），使它们能保持高而较为恒定的浓度。这样既能加速 Karl-Fischer 试剂与水的作用，使滴定终点明显，又能延长试剂的寿命，用同一份试剂可连续分析多次样品，节约药品并提高工作效率。

4.2.2 自制简易库仑滴定法微量水分析装置

库仑滴定法微量水分析仪器国内外均有成品出售^①。整套装置包括滴定容器（密闭的电解池、电磁搅拌器）、恒流发生器（或库仑计）和指示终点的电子毫伏计。有的自动化精密仪器在接近终点时自动降低电流并在到达终点时自动切断电流，但这些仪器价格都比较昂贵。我们利用实验室常备的物品花费很少钱组装了一套简易的分析装置，虽然自动化程度很低，但仪器结构简单，制作容易，操作和维护都很方便，测定的结果也能令人满意。

1. 电解池

电解池为一特制的三口玻璃瓶，见图 4-14。一个瓶口配医用橡皮隔膜塞，通过它以注射器向瓶中加样品；第二个瓶口装配用套管和隔膜分开的两个电解电极，套管的顶部也用橡皮隔膜塞盖住；第三个瓶口较小，用橡皮塞固定一支 DJS-1 型镀铂黑的铂电导电极作为指示电极。瓶中还放一枚玻璃或聚四氟乙烯封固的电磁搅拌子。

套管是一段粗玻璃管，在底部用两层聚乙烯瓶盖（中间打孔）紧紧压住一块阳离子交换膜（见图 4-15），其作用是隔开两个电极的电解液，特别是防止阴极电解液中带强还原性的物质进入滴定

^① 国外产品如日本三菱 CA-02 型全自动仪器，可测定 $10\ \mu\text{g}$ 至 $30\ \text{mgH}_2\text{O}$ ，仪器直接给出样品中水的质量（单位： μg ）。水含量在 $1\ \text{mg}$ 以下时，误差小于 $5\ \mu\text{g}$ 。国产仪器有江苏分析仪器厂产的 YS-3 型微库仑仪，分析结果以数字表显示电荷量（单位： mC ）；油品中微量水分析的下限为 $3.0\ \mu\text{g}$ ，误差小于 $\pm 5\%$ 。

溶液(阳极溶液)影响分析结果。在套管上部有一个小孔以保持管内外压力平衡,减少两室电解液通过聚乙烯瓶盖间的缝隙互相渗漏。阳极是铂网,包在套管下端周围;阴极是盘香状的铂丝,放在套管里面靠近底部隔膜。两个电极都用铂丝穿过上面的橡皮塞引出。

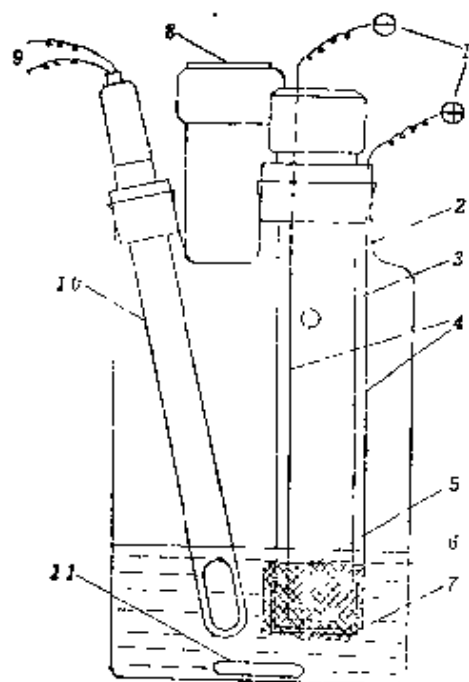


图 4-14 库仑滴定法电解池

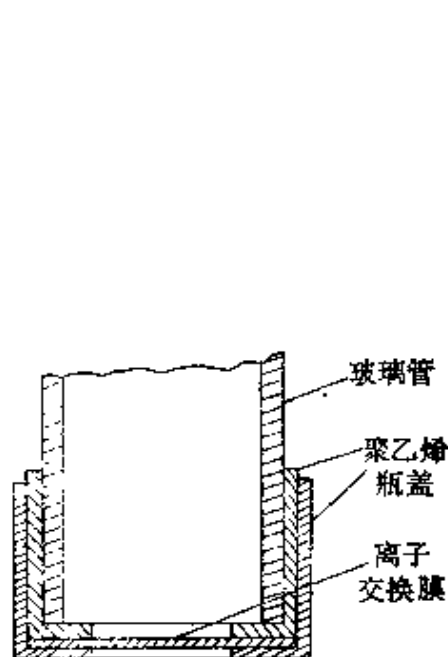


图 4-15 套管下端结构

1. 接电解电路; 2. 套管; 3. 套管上的小孔; 4. 铂丝; 5. 铂网, 阳极; 6. 铂丝, 阴极; 7. 离子交换膜; 8. 样品注入口;
9. 接指示电路; 10. 电导电极;
11. 电磁搅拌子

2. 测量电路

测量电路包括电解电路和指示电路,其示意图见图 4-16。

在电解电路中, W_2 是旁路电位器,它的阻值调到与电解池内阻相等,即 K_0 由(1)位拨向(2)位时电流表 M 的读数没有变化。在准备工作阶段就把电解电路接通 (K_0 闭合), K_0 拨向(1)位(“旁路”),使电源电池处于稳定的工作状态。电解电流的数值可在

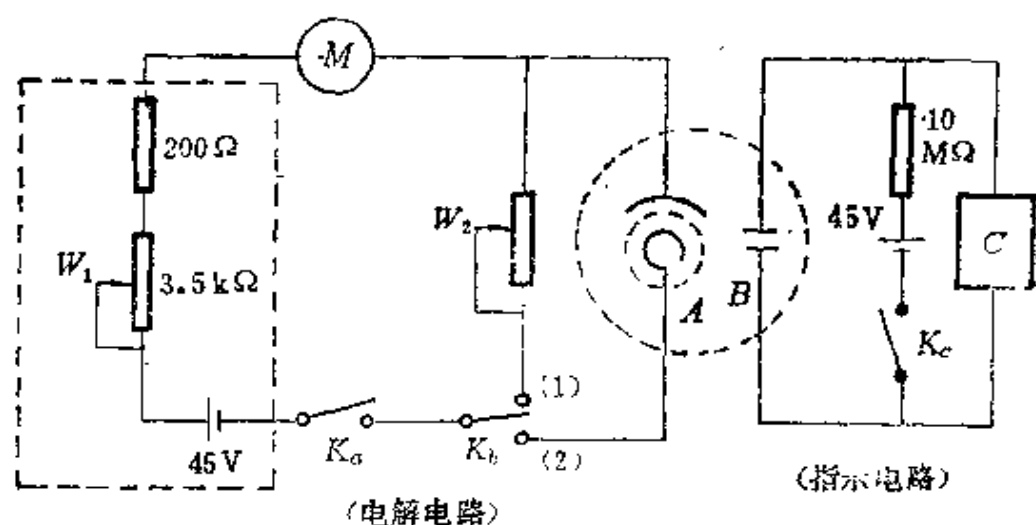


图 4-16 库仑滴定法电路示意图

A. 电解电极; B. 指示电极; C. pH-2 型酸度计

10~50 mA 范围内任意选择。

指示电路中的极化电流为恒定的几个微安，其数值要根据不同的指示电极和电位差计来选定，使得临近终点时电位差的变化最明显。

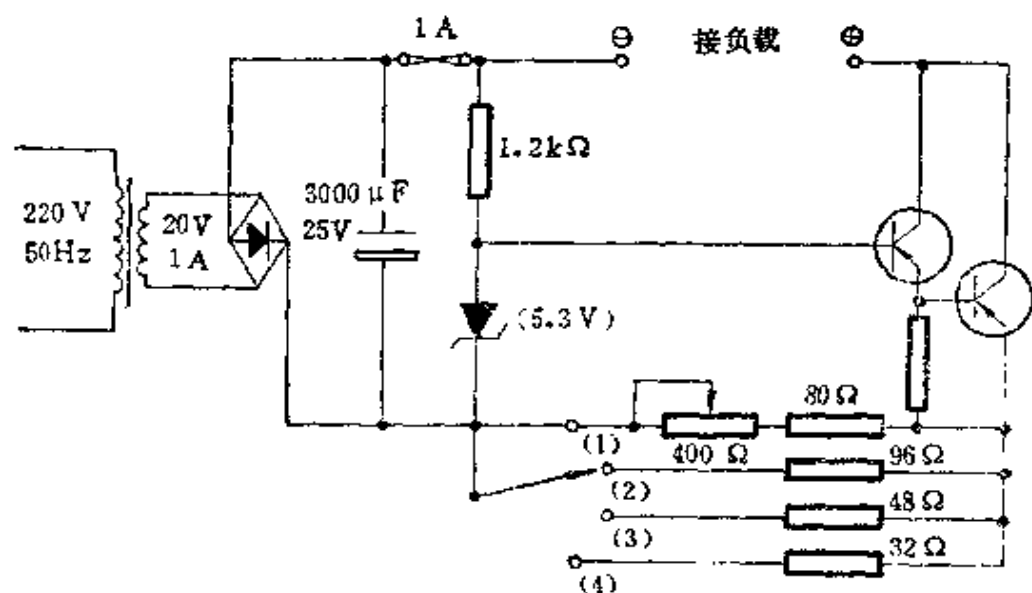


图 4-17 晶体管直流恒流源电路

电流分段可调(1) 10~60mA, (2) 60~110mA,

(3) 110~160 mA, (4) 160~210 mA

电解电路中的 45 V 直流电源应该使用大型的 B 电池。指示电路中的 45 V 直流电源可以用两个 22.5 V 的叠层电池。两者也可分别使用晶体管整流稳压电源。电解电路部分如果采用晶体管直流恒流源(图 4-17)取代电池及调节部分(虚线内的元件)则效果更好,电流数值可在 10~210 mA 范围内任意选择。

电池或整流电源、电流表及开关旋钮等组装在一个盒子中,用外接导线与电解池和电位差计相连。

测量指示电极的电位差可用实验室通常备有的 pH5-2 型酸度计的 $\pm$ MV 档,它具有操作方便,表针指示清楚等优点。

3. Karl-Fischer 试剂的配制

配制常规滴定用的 Karl-Fischer 试剂时总是强调要将甲醇和吡啶中的水分先除尽,这样做要消耗相当多的原料,而且花费不少时间。在库仑滴定法中,如果开始分析时在电解池中装的是新的试剂,在加入样品以前须先逐渐添加含水的甲醇将试剂中的碘消耗至恰好到达滴定终点。因此,在配制库仑滴定法用的 Karl-Fischer 试剂时,不必将甲醇和吡啶中的水脱得十分干净,可以允许试剂的一部分有效成分(碘)在配制过程中自然消耗掉;只要有一部分剩余的碘(溶液仍为棕色)就行。这样,配制溶剂的工作量可以大大减少,成本也可以降低。

先分别配制下列两种贮备液:

(1) 贮备液 A(碘的甲醇溶液):将 21 g 升华碘溶于 229 g 分析纯(含水 $< 0.2\%$)甲醇中,最好按此比例计算,将碘一次加到刚开封的原瓶甲醇中,盖紧瓶塞,静置一两天,偶尔振荡几次。等碘全部溶解后摇匀。

(2) 贮备液 B(吡啶- SO_2 溶液):将 98.5 g 分析纯(含水 $< 0.1\%$)吡啶放在瓶中用冷水冷却,通入干燥的二氧化硫气体至增重为 26.5 g 为止。

两种贮备液可以分别在棕色瓶中长期密封保存。使用时按 $A:B=2:1$ 的质量比混合即成试剂。混合后的试剂应为棕色。如果混合后棕色立即消失(成淡黄色),表明所用原料或容器中含水过多,使游离碘消耗殆尽,试剂不能使用。因此在大量配制前最好先用少量原料试配一次,以免造成过大损失。混合好的试剂在密封状态下还可存放一段时间。

4. 操作步骤

(1) 准备工作——调零:在电解池中装 Karl-Fischer 试剂至刚好淹没电极(约 40 mL)。把电解池倾斜缓缓地旋转,使瓶的内壁各处及瓶塞均受到溶液润洗以除去吸附的水蒸气。在套管内也加试剂至液面略低于管外液面。接好全部电路,闭合 K_0 和 K_1 , K_2 拨向(1)位(“旁路”)。开动电磁搅拌器,以中等速度搅拌(在以后的整个分析过程中搅拌速度不再改变)。用注射器逐滴加入含水量约 1% 的甲醇,直到溶液的棕色开始褪去。按下酸度计的读数按钮,如果指针指向 0 mV 附近,表示还有游离的碘存在,需继续滴加含水甲醇直到指针向高电位移动。如果指针指向高电位,表示可能已有过量的水存在,这时应将 K_2 拨向(2)位(“电解”),通以 50 mA 左右的电解电流,直到指针开始向低电位移动;如果指针长时间不能往回走,表示系统中含水过多(含水甲醇加得太多了),可用注射器逐滴加入新的 Karl-Fischer 试剂,直到指针开始向低电位移动。然后将 K_2 拨到(1)位,将电流调整到“滴定”时要用的数值(例如 20 mA),再行电解。当指针下降经过 30 mV 的刻度(或选定作为“零点”的其它数值)时,切断电解电流[K_2 拨向(1)位]。如果这时指针不很快回升,而能保持相对稳定,调零就算完成,可接着进行样品的“滴定”。如果指针立即回升,则需反复多次电解,直到零点稳定为止。

(2) 样品的“滴定”:吸取样品的注射器必须预先烘干,用样

品润冲 3 次。如果样品很易吸潮, 针筒的塞心上可涂少量硅润滑脂。

分析仪器“调零”以后, 用注射器往溶液中加入适量的样品(例如, 含水量为几十个 ppm 时, 用 2~3 mL 样品, 20 mA 电解电流, 使电解时间为 1 min 左右为宜), 注意, 不要让样品滴到瓶的内壁上。这时酸度计的指针又移向高电位。开始电解, 注意保持电流数值不变, 用秒表计时间, 至指针重新下降经过原定的“零点”读数为止。切断电流同时暂停秒表。如果指针不很快回升, 滴定就算完成, 否则要像“调零”时那样反复多次电解(同时用秒表累计通电时间), 直到零点稳定为止。记录总的电解时间。

再注入一次样品, 重复上述“滴定”操作。用同一份试剂可重复多次滴定。当溶液量积累太多时, 倾倒掉一部分滴定液, 再用注射器抽出套管内一部分阴极电解液, 使套管内的液面略低于套管外面的液面。当使用次数太多, “滴定”时终点指示显得不正常, 或者溶液中分出油层或析出沉淀时, 就需要更换全部滴定液。

如果“调零”和“滴定”时酸度计的指针不能稳定在“零点”, 可采取如下操作方式。在“调零”时, 当指针下降经过“零点”时, 启动秒表计时, 但不中断电解电流, 立即注射样品(注意, 不要让样品滴到瓶的内壁上)。加入样品后, 指针先上升, 然后又重新下降, 当下降经过“零点”时, 停止秒表, 读取时间。

(3) 计算: 如果取用样品的容积为 V (mL), 其密度为 ρ (g/mL), 电解电流为 I (mA), 电解时间为 t (s), 则样品中的含水量可用下式计算:

$$\begin{aligned}\text{样品含水量} &= \frac{It \times 10^{-3}}{2 \times 96500} \times \frac{18.02}{\rho V} \times 10^{-6} \\ &= \frac{0.0933It}{\rho V} (\text{ppm})\end{aligned}$$

4.3 气体中微量水的测定

4.3.1 气体中微量水测定方法概述

气体中含 ppm 级微量水的测定方法,在工业上和实验室中常用的有以下几种。

1. 露点法

露点法是让被测气体与一个光洁的金属反光镜面接触,并使镜面的温度降低,直到因水蒸气冷凝镜面开始变得模糊,此时的温度即为露点。根据露点时的水的蒸气分压即可计算出气体中水的含量。这种方法只适合于测定不凝性气体中的水含量。

2. 电容法

对一定几何结构的电容器来说,其电容量与两极间介质的介电常数 ϵ 呈正比关系。水的 ϵ 值比一般物质大得多,电容式湿敏元件就是利用水的这种特性制成的。国内外均有定型产品出售,用它可测各种气体和液态烃样品中的微量水 ($<1\text{ppm}$)。这种仪器可在静态下测定,也可以在流动状态下测定,响应时间仅数秒,而且体积小,质量轻,是很有发展前途的一类仪器。

3. Karl-Fischer 法^[12]

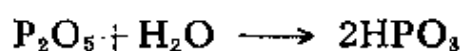
Karl-Fischer 法是使气体在一定的流速下通过 Karl-Fischer 试剂,直接进行滴定以测定其中的水的含量。为了使水与试剂定量地反应,不得不采用较低的气流速度。在水含量很低的情况下还必须通入大量气体。对于低浓度的 Karl-Fischer 试剂,大量气体的通过免不了会改变试剂的组成,并且与通过的气量、流速和温度都有关系,这就要影响分析结果的准确性。

钟秀贞等^[12]设计了一套新的痕量水气体分析器,在真空情况下将 5~6 L 所要分析的气体在极短时间内吸入该器,然后将封闭的分析器剧烈摇动使气体中痕量的水分定量地与试剂反应,并借

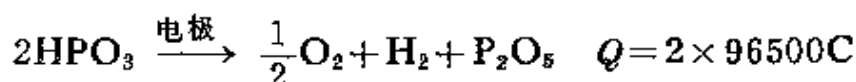
直接装在分析器上的指示电极用检流计指示终点。这样就避免了因通气速度不一致或试剂分解所引起的误差。试剂和作为标定或反滴定用的饱和水蒸气均用注射器定量地注入。分析器可以不经清洗连续使用。做第二份气样分析时,在抽空进样之前,先将上次分析留存在瓶中的废试剂(已调整到滴定的终点)用液氮冷冻。使用低浓度的试剂,分析的灵敏度可达 1 ppm,对 5 ppm 以上的水含量,误差 < 10%。该仪器使用方便,可以拿到取样点直接取气。

4. 电解法^[14]

电解法的原理与库仑分析法原理相同。在一个特制的电解池中有两根小间隙并绕的长铂丝电极,电极间涂有五氧化二磷薄膜,在电极间施加直流电压。完全干燥的五氧化二磷几乎不导电。五氧化二磷是很强的吸水剂,当含有微量水的气体流过电解池时,水分被五氧化二磷吸收产生偏磷酸,



偏磷酸随即被电解成氢和氧,同时有电流通过。



根据 Faraday 定律,电解 1 mol 水需消耗 $2 \times 96500 \text{ C}$ 电荷。在连续测定时,电解池内的吸收和电解过程同时发生,当水量很少时,电解可在瞬时完成,所以电流的大小与水的量成正比。如果气流量为 $q(\text{mL}/\text{min})$,气体中水蒸气含量为 $c(\text{体积 ppm})$,温度为 $T(\text{K})$,压强为 0.1 MPa,则电流 $I(\mu\text{A})$ 为:

$$\begin{aligned} I &= \frac{q}{60} \times c \times 10^{-6} \times \frac{2 \times 96500 \times 10^6}{22400} \times \frac{273}{T} \\ &= 0.1436qc \times \frac{273}{T} \end{aligned}$$

在 25°C ,气流量为 $76 \text{ mL}/\text{min}$ 时, $I = 10c$,即每 ppm 水含量给出 $10 \mu\text{A}$ 的电流。如果用 $0 \sim 100 \mu\text{A}$ 电流表作为指示,在此

条件下可以很方便地将 μA 的读数改为不同量程的水含量的读数。

此法可用来连续分析气体中 1000 ppm 以下的水含量，测量精度为 5%。它适用于各种惰性气体、与五氧化二磷及铂丝不起化学反应的气体，以及不在电解池表面发生聚合的气态烯烃的分析。

4.3.2 电解法微量水分析装置

1. 微量水分析仪的结构和使用要点

电解法微量水分析仪国内外均有成品出售，一般均有结构简单，机身小巧，操作方便的特点，其典型的气体流程和电路见图 4-18 和 4-19^①。

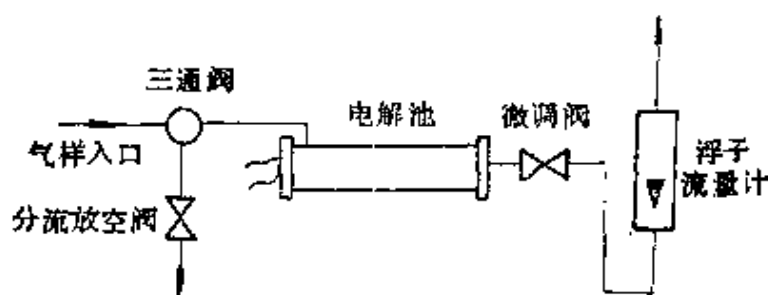


图 4-18 水分析仪气体流程

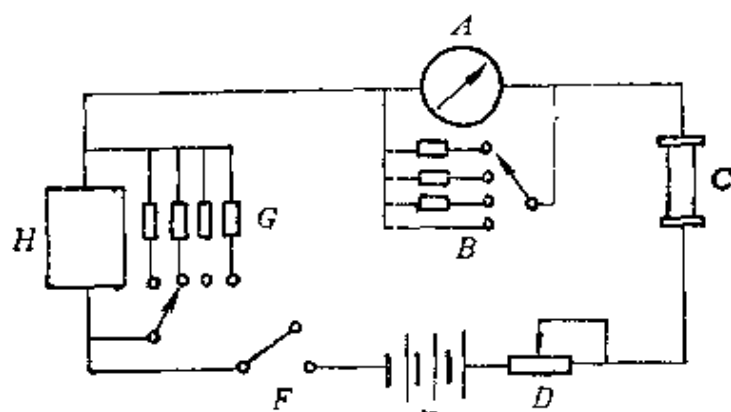


图 4-19 水分析仪电路图

- A. 0~100 μA 表头；B. 电流量程变换器；C. 电解池；
D. 3.3 K 可调电阻；E. 90 V 直流电源；F. 电源开关；
G. 记录仪器量程变换器；H. 0~10 mV 记录仪

^① 旅顺仪表元件厂生产的 WS-2 型仪器，测量范围 0~1000 ppm H_2O ，最高灵敏度 1 ppm，精确度 $\pm 5\%$ 。

电源可用 90 V 直流稳压电源,也可以用 90 V B 电池。干电池的电压要定期检查,如低于 75 V 则应更换新电池。仪器不用时应将三通阀及微调阀闭死,防止空气中的水蒸气进入,但电路仍然接通(将电流表量程拨到“短路”档),使电解池长期通电处于干燥的备用状态。保护得好的电解池通干燥的气体时本底电流 $< 30 \mu\text{A}$ 。

电解池长期不通电,或有湿度较大的气体侵入,或受到其它物质污染,都会使电解池的五氧化二磷膜受到破坏而失效,表现为长时间通干燥的气体仍不能使本底电流降到 $30 \mu\text{A}$ 以下。这时就必须按照仪器说明书的指示彻底清洗电解池和重新涂敷五氧化二磷膜。

在分析低水含量气体时,气体钢瓶、管路、接头、阀门等处所吸附的水对测定结果有很大影响。水从这些地方脱附出来是一个缓慢的过程,因而其影响会持续很长时间。气体流速慢,环境温度高,都使脱附作用的影响(增加含水量的测定值)变得更加显著。某些塑料管子或接头会让空气中的水蒸气扩散进去,甚至会使管道中气体的水含量增加数百 ppm。因此在分析气体中的微量水时,应该使用金属管道,避免用塑料管或橡皮垫圈。在进入电解池的地方设置一个分流阀,增大采样气体流速,也能减少上面提到的脱附和扩散所引起的误差。

2. 自制电解池

电解池是微量水分析仪的核心部件,我们可以在实验室中自己制作,再配上适当的电路和电表,就成为一套实用的分析装置。

电解池的制作方法如下。

(1) 绕线和烧结: 取两根长 1 m、直径 0.2 mm 的铂丝和两根直径 0.18 mm 的铜丝,间隔排列并互相紧靠地绕在一段直径 1.5~1.8 mm 铜管上,两端用铜丝扎牢,留出一定长度的铂丝作为引线。

取一根软质玻璃管紧紧套在这个绕组外面。将玻璃管的一端封闭，放置在小型管式炉中，逐渐加热至温度到达玻璃的软化点，灼烧约 5 分钟，同时抽真空至残压为 5~6 kPa，这时玻璃管收缩，与铂丝熔结在一起。停止加热，让温度逐渐降到室温。然后将玻璃管的封闭端切开，浸泡在浓硝酸中将其中的铜管和铜丝溶蚀除掉。用水清洗干净，再用丙酮浸泡以除去水分，烘干备用。两根铂丝电极之间应无短路。铂丝引线烧结在玻璃管壁上引出。

为了掌握玻璃软化点温度，可先以铜丝绕组做练习试验，取得经验，以免正式绕结时由于温度控制不好，产生过度软化变形，或者结合得不牢，玻璃管内壁有气孔，影响仪器的性能。

(2) 涂膜和脱水：取分析纯 85% 磷酸与分析纯丙酮按体积比 1:9 混合均匀，以针筒取少量混合物注入电解池，不断转动和摇荡，使混合液涂敷均匀，多余的液体自管内流出。然后立即接到仪器系统中去，通干燥气体，进行脱水电解处理。

脱水处理时，在电解池的两极接可调的 45 V 电源，串接一个 0~10 mA 电流表。开始电解时，电压控制在 2~4 V 之间，不宜过高，否则电解速度太快，瞬间放出的大量气体会破坏五氧化二磷薄膜。在电解过程中随时注意电流表读数，控制电流不超过 2mA。当电流下降至 0.2 mA 时，再逐步提高电压，仍控制电流不超过 2mA。如此反复升高电压，直到电压上升到 45 V 为止。等毫安表上电流读数接近于零时，即可把电解池接在仪表电路的最大量程上，通以干燥气体，用微安表指示读数。整个脱水过程要缓慢地进行 1~2 天，这样形成的五氧化二磷的膜薄而均匀，仪器的本底电流最低。理论上讲，五氧化二磷完全干燥时，其电阻趋向于无限大，即两极间不导电。但实际上，每个电解池内部的清洁度，电解质的杂质含量，都会影响五氧化二磷的阻值，在测定时表现为一定的残余电流，即本底值。处理得好的电解池的本底值可降到 1ppm

左右。

处理好的电解池的使用与维护的注意事项见 4.3.2.1 节所述。

3. 电解池用于测定液体中的微量水

应用前面所介绍的分析装置,不但可以测定气体中的微量水,若再增加一些辅助设施,还可以测定有机液体中的微量水。

如果是低沸点的液体(沸点 $<100^{\circ}\text{C}$),其蒸气又不与五氧化二磷作用,则可将整个气路系统放在高于 100°C 的恒温箱中进行操作。将液体不断滴入 100°C 以上的蒸发器中,按规定的流速分出一部分蒸气进入电解池。

对于沸点较高的液体,采用气化的方法就不合适了。这时可以采用气提法将液体中的微量水用干燥的载气定量地吹出,转移到气相中与载气一同进入电解池。气提装置是一个装有填料的竖管,液体从上而下流动,载气从下而上流动。据文献[14]报道,用内径 12.5 mm、长 250 mm 的管子,加玻璃螺旋填料,液体流速 1 g/min,气体流速 25~100 mL/min,可将水含量低至几分之一 ppm 的液体中的水全部赶出。在这里,只要用计量加料泵准确地控制好液体加料速度,就能进行液体样品的连续在线分析。载气要事先经过彻底脱水;可以用另一个同样的电解池作脱水用。由于载气是干燥的,它的流速在一定的范围内变化对测定的结果没有影响。

参 考 文 献

1. Keidel, F. A., *Ind. Eng. Chem.*, 52 (1960), 490
2. Hersch, P., *Ger.*, 1, 186, 656 (1965); *C. A.*, 62, 12782b
3. Hersch, P., *Anal. Chem.*, 32 (1960), 1030
4. Hersch, P., *Chem. Age* (London), 67 (1952), 565
5. Hersch, P., *Nature*, 169 (1952), 793
6. Bahmet, W., Hersch, P., *Anal. Chem.*, 43 (1971), 803

7. Kenda
8. Wernin 72
9. Meyer
10. Swensen, R. F., Keyworth, D. A., *Anal. Chem.*, , 863
11. Cedergren, A., *Talanta*, 21 (1974), 367
12. Roman, W., Hirst, A., *The Analyst*, 76 (1951), 10
13. 钟秀贞, 唐学渊, 林玉占, 《气体中痕量水的分析》, 1964 年全国测试基地
年会报告集
14. Keidel, F. A., *Anal. Chem.*, 31 (1959), 2043