

微量分析中的环炉技术

〔奥〕H. 魏 茨 著

沈 石 年 译

59.65
845

微量分析中的环炉技术

〔奥〕H. 魏茨 著

沈石年 译

上海科学技术出版社

內 容 提 要

环炉法为微量分析化学中的一种新方法,可以用它去对一滴或数滴溶液作系統定性分析及半定量分析。本书介紹了环炉法的原理、应用以及它与电移譜法、斑点比色法、紙色层分析法等其他分析技术的联用法。本书可供分析化学从业人員作参考之用,并可作为大学分析化学課程的补充讀物。原书出版于1961年,由譯者以文摘方式补充了1959~1963年上半年的文献。

全书由沈石年譯出,康定学、耿信篤参加了部分工作。

MICROANALYSIS

BY THE RING OVEN TECHNIQUE

Herbert Weisz

Pergamon Press · 1961

微量分析中的环炉技术

沈 石 年 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷三厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/32 印張 3 6/32 排版字數 69,000

1965年4月第1版 1965年4月第1次印刷

印数 1—4,000

統一书号 13119·635 定价(科六) 0.38 元

目 录

緒 言	1
第一章 仪器及其使用法	3
A. 环炉	3
B. 气体发生器	8
C. 取样移液管及玻璃持器	10
第二章 定性分析	12
A. 不进行分离	12
B. 进行分离	13
(1) 分为两组	13
(2) 分为三组	14
(3) 已分到特定小组中的物质的再分离	15
C. 分析金属离子的系统方案	18
(1) 包括 14 种金属的分离方案	20
(2) 使用“洗出”和“洗入”技术的分离方案	28
(3) 使用液-液萃取法的分离方案	29
D. 鉴定金属离子用的反应	32
E. 鉴定酸根用的反应	43
F. 环炉定性法的实际应用	47
(1) 氟离子的鉴定	48
(2) 微量铟和锡的分离	48
(3) 铈与钍、铋、铅的分离	49
(4) 一些其他应用	50
G. 试剂与滤纸	51
第三章 半定量分析	53
A. 点滴比色法	53
B. 用环炉作点滴比色 ^[95, 96] 环圈比色法	54
(1) 铁的测定法	55

(2) 其他金属的测定法	60
(3) 干扰离子的移除	62
C. 通用标准系列	63
第四章 环炉法与其他技术的联用	68
A. 环炉法与电移谱法	68
(1) 定性分析	68
(2) 半定量分析	70
(3) 铜的分类	71
B. 放射化学中的应用	73
C. 环炉用作萃取器	74
D. 环炉与纸色层法	76
结 语	80
有关环炉的出版物目录	81
参考文献	83
附 录 有关环炉技术的最近文献摘要	87

緒 言

在定性或定量分析中，最重要的步驟之一是将試样中的物质分离成若干組。必須选用能使列入同組中的物质在檢出或測定时互不干扰的分离步驟。

除了特殊技术例如蒸餾法或紙色层分析法等以外，分析化学中的分离方法常是使混合物中的一个或若干个組分轉变为不溶物后过滤分开。这就要求做几步的化学操作。待分离的組分应当用适宜的試剂去沉淀；沉淀必須进行过滤和洗滌；分出的沉淀必須再次溶解；并且常常需要濃縮滤液以及再次溶解沉淀。

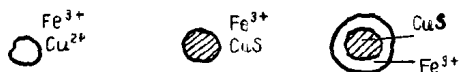
特別在許多种物质待檢出和待測定时，缺乏足够的試料常是不利的。为了获得易于操作的体积而去冲稀試驗溶液并不常是可行的，因为已經以低濃度存在的物质将被冲稀到不可能被檢出的程度。

如果可資利用的体积仅有 1 微升 (μl) 时，那么实际上就不可能以常用的过滤法或离心沉降法去进行分离。只能将此液滴置于滤紙上加一些試剂使混合物中的一种或数种組分生成沉淀而固定于滤紙上。

那些不与試剂作用的可溶部分可借滤紙的毛細特性流至滤紙的外圈。这种操作法可用下例來說明。

用亚鉄氰化鉀檢出一滴溶液中的銅(II)和鉄(III)时，因为两者俱可与試剂作用，故必須使之分离；或者在酸性溶液用硫化氫使銅固定，或者以氫氧化銨沉淀鉄。这样，两种金属中的一种被固定在紙上，而不被沉淀的組分則可以根据所用

沉淀剂的不同而选用适当溶剂——盐酸或氢氧化铵将其冲洗至外圈。



在这一阶段开始出现一些难题；因为如果只用少量溶剂进行洗涤，则分离不能完全。但如充分洗涤例如直至铁全部从硫化铜斑点中分出，那末结果得到一个不规则的大面积斑，上面的铁被大大地冲稀。尽管有这些困难，这种分离方法在点滴分析中仍广泛地和成功地被使用着。例如在重铬酸钾试纸上作铜和铁的分离^[1]时，铬酸铁比相应的铜盐较易溶解，故能移到斑点的外圈而可用玫瑰红酸钠溶液检出。

但是要使这种技术得到普遍应用，则上述困难必须克服。应该去设计一种方法使不沉淀部分完全从固定于滤纸上的沉淀中分离出来；“次级”斑点的面积既不扩大，被洗出物质的浓度又丝毫不减低。为了达到这一目的，可以将可溶性组分聚集于预定位置，在该处使之再度浓缩。为此设计的若干简单仪器将在第一章中叙述。

这种“环炉技术”原先是作为对极少量试样进行定性分离技术之用的，但是它在分析化学的各分支中也得到了广泛的应用。在过去数年中，其应用已推广到半定量分析、放射性物质分析、电移谱分析等等方面。在下列数章中，将就环炉技术的各种应用作一综述。

第一章

仪器及其使用法

A. 环 炉

环炉 (Ring oven, Ringofen, four annulaire, estufa anular, fornello in forma di anello)^[2] 可作控制从固定在滤纸上的沉淀中洗出不沉组分并把它们再度浓集于预定位置之用。

图 1 为环炉的示意图。铝制中空的圆柱体, 高 35 毫米, 外径 55 毫米, 中空圆孔直径为 22 毫米 (虚线部分)。圆柱体绕以电热丝并用石棉绝缘。此加热体 H 位于底板 U 上, U 也具有与加热体相应的 22 毫米圆孔。整体用三脚支架 F 支住。

Gl 是一支长 60 毫米的小玻管, 其高度与位置可用三个螺丝 S_1 、 S_2 和 S_3 调节。它是作为毛细移液管 P 的导管之用的, 两者恰相配合。导管必须垂直并应准确地对

准空孔中心, 其末端距加热体上表面约数毫米。移液管与导

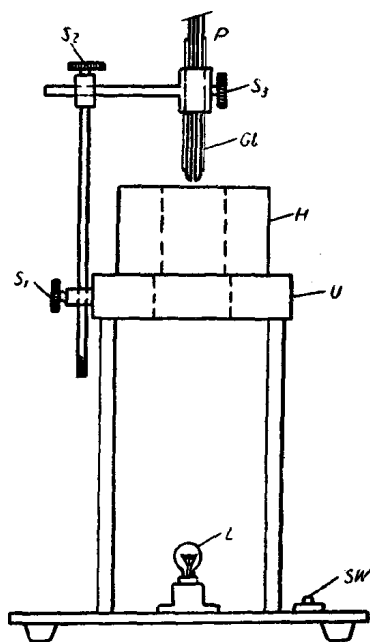


图 1 环 炉

管可借一中央具有小孔的小銅片調整至空孔的中心如图2。小銅片恰能嵌入环炉空孔內，只須輕輕下移移液管对准小銅片

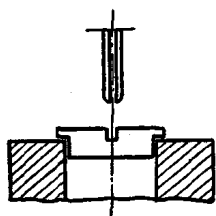


图2 将洗滌移液管
調整至空孔中心

上的小孔即可。在加热体下置一小电灯 L 以便观察到炉孔之边缘，使冲洗时控制得更为精确。 Sw 是灯的按钮开关。当电压为 28 伏时加热絲的功率約为 20 瓦。可用一可变电阻或更好些用調压变压器控制加热体的温度。当用水溶液时，表面温度須在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ ；通常进行洗出时的温度应比溶剂的沸点略高数度。仪器一經固定，炉温可保持相当恒定。如用有机溶剂时（參閱“萃取”的章节），可采用不同的温度。

市上可以购得的一种环炉如图3。

上述的环炉是用鋁制造的，但也可用其他物料如銅、不銹鋼、鍍金的銅等等制作。对于精細的分析，加热体表面可鑲以白金片或金片。

巴尔索 (Ballezo)^[3] 曾叙述过一种玻璃环炉(图4)。中空玻璃体 G 的尺寸与通常用的金属环炉相同。玻璃体的一边接一冷凝器，另一边接一 100 毫升的玻璃烧瓶。烧瓶內盛 50 毫升溶液 (bath-liquid)，其沸点比环炉表面温度高約 10°C 。当用水溶液时，表面温度必須为 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ ；因此使用对称四氯乙烯 (沸点 121°C) 是合适的。溶液可用煤气或电加热器加热。

普来克西玻璃 (Plexiglass) 环 P 用三个金属螺絲 S 固定于玻璃体 G 上，該环的內徑与所用滤紙的直徑——55 毫米恰好相同，所以滤紙常可被正确地放置在同一位置，使斑点处在中心。虽然这并不总是必要的，但在某些情况下这样是有利的。在普来克西玻璃环上具有金属支架以夹持毛細移液管的导管。

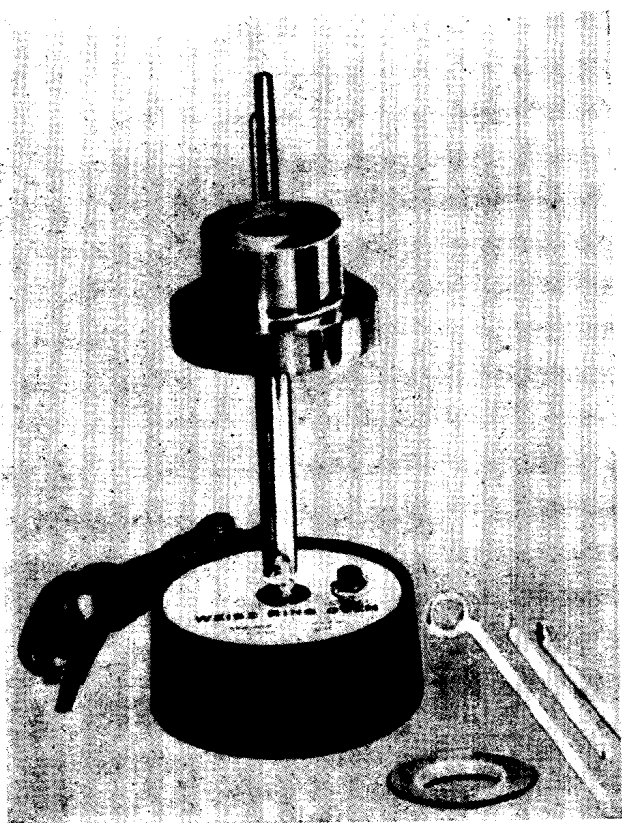


图3 市售环炉

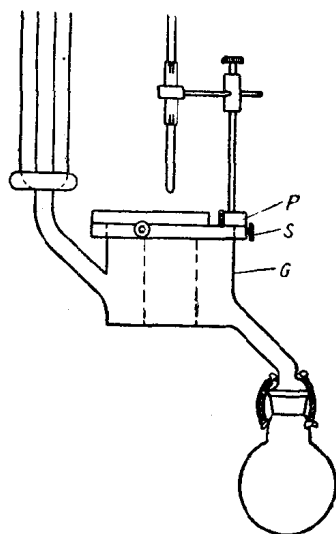


图4 玻璃环炉

茲以下例說明环炉的操作法。

置一滴三氯化鐵溶液 (1:10,000) 于圓滤紙的中心。仅可用定量滤紙；在大多数的环炉工作中采用施萊修-許尔 (Schleicher-Schüll) 589² 或华特曼 (Whatman) 40 号滤紙。将滤紙放在热的环炉上，使溶液的斑点位于中心并恰在导管之下。用內徑約为 25 毫米的瓷环或玻璃环压住滤紙以保持其中心位置。

然后用毛細移液管以 0.05*N* 盐酸洗出所有的氯化鐵。只須将移液管与溶剂表面接触即可使其充滿，然后通过导管将其置于氯化鐵斑点之上。滤紙吸收溶剂 (在这里是 0.05*N* 盐酸) 使氯化鐵迁移。湿斑点作同心圓扩散。再度充滿移液管，再放在斑点上。

当液体到达热的加热体空孔的邊緣时，溶剂蒸发，故湿斑

点的大小不会越过空孔的直径(22毫米)。可溶性的组分被移至此处而形成清晰的环圈。反复冲洗10次以后,氯化铁全被浓聚于这一环圈上。不需控制移液管中溶剂的流量,因为移液管的容积很小(毛细管内径约0.1毫米),而且滤纸能吸收多少,液体才能从移液管流出多少。

全部操作仅需1~2分钟。

然后将滤纸在烘箱中、用红外灯或更好地用热空气干燥器干燥。接着以1%亚铁氰化钾

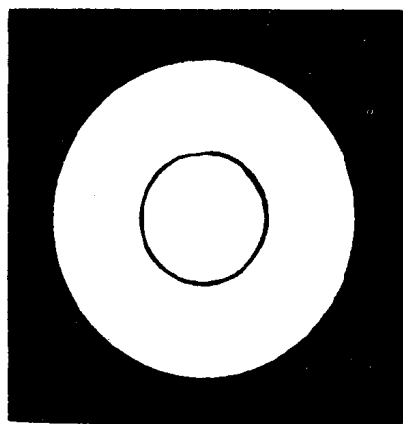


图5 0.15微克铁

的水溶液喷洒或浸渍,在环圈上即显现熟悉的普鲁士蓝的颜色;显出直径为22毫米的清晰的蓝环,所有的铁都浓聚在滤纸上的该环中。

因为圆圈的内部完全不含铁,所以它是无色的。图5所示是由1.05微克铁所形成的铁环。

细如铅笔线的环的实际面积是非常小的。即使环圈的宽度为1毫米,环的面积将小于70平方毫米,即

$$2\pi r \times \text{宽度} = 22 \times 3.14 \times 1 = 69.1 \text{ 平方毫米}$$

所以这一环的面积比约为1.5微升液滴所成的直径为10毫米的斑点,即

$$\pi r^2 = 25 \times 3.14 = 78.50 \text{ 平方毫米}$$

要小。

但是在微量化学工作中常用的浓度所形成的环圈一般更

要窄一些，即 $0.1 \sim 0.3$ 毫米，所以环圈的面积也更小一些，即 $7 \sim 20$ 平方毫米。意即被洗到环圈上物质的实际浓度较原斑点上的要大 $3 \sim 10$ 倍。

环圈的宽度可以用目镜测微计在显微镜下进行测量，或从环圈的实物幻灯投影去计测则更好些。在投影上可以量出环的直径与环宽，因为环的直径是已知的（22 毫米）；所以不难推算出环的宽度。

在环炉上的洗提过程可以用下法作示范：把一滴含有荧光化合物例如硫酸奎宁溶液滴于纸上以蒸馏水洗出；这一萃取操作的进程可以在紫外光下清楚地看到。

如果有若干种离子随同溶剂迁移到环圈上而要检出它们的话，那末可将环圈剪成若干个扇片去分别作个别鉴定反应。环周长约为 70 毫米，所以至少可以分为十个扇片。当每一扇片用适当的试剂处理时，在长约 7 毫米的弧线上所显示的颜色深度与用整个环圈所得的是一样的，两者同样可靠。

进行鉴定反应时，应该注意到务使清晰的沉淀环圈不要搞得模糊不清。

对于这样进行的点滴反应的灵敏度，经验证明：如果试验液滴内一种离子的浓度足够作一个一般点滴反应的话，那末这一离子也可从部分环圈上被鉴定。实质上环炉试验法中的鉴定极限改善了至少十倍。

B. 气体发生器

需要进行分离时，必须借助于适当的沉淀操作，使物料中的某些组分固定在滤纸上的试样斑点。然后那些不沉淀的，不被固定的组分才能被洗至环圈上。固定作用以用气体

沉淀剂较为有利，因为它可以避免因原斑点被稀释而扩大的危险。

图6所示系一种使滤纸上的一滴液体进行沉淀作用的玻璃仪器^[2]。一个50毫升广口玻璃烧瓶，带有滴液漏斗D和两个具有10毫米宽的凸缘的玻璃管O和U；玻璃管的内径为20毫米。用两根螺旋形弹簧S或橡皮带使两凸缘吻合。气体发生器通过O管上活塞C₂连接于水泵上。玻璃管U内放置一小棉花栓以阻止随气流带出的酸的微滴。

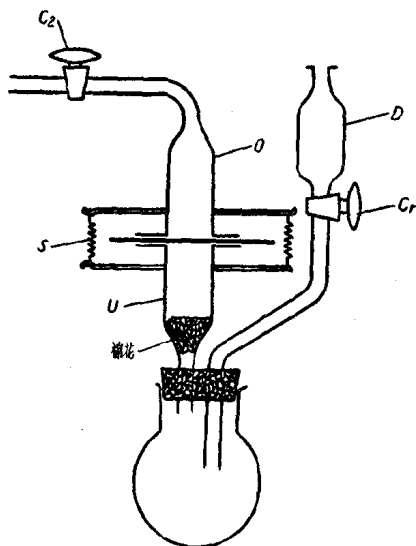


图6 气体发生器

最有用的气体分组沉淀剂当推硫化氢。兹以硫化氢对铜的沉淀作用为例说明气体发生器的使用法。

在玻璃烧瓶中放硫化锌，滴液漏斗内放硫酸(1:2)。也可用其他能产生硫化氢的试剂例如硫化钡与硫酸、硫化铝与水。将一个硫酸铜溶液的斑点置于滤纸中心，升起玻璃管O把该纸放在两凸缘之间，中心对准玻璃管口；转动活塞C₁滴下数滴酸于硫化锌上，开启水泵，然后小心地旋开活塞C₂使硫化氢通过滤纸将铜沉淀。

如果可沉淀的金属离子浓度较高，最好在斑点上加一滴酒精，并再次用硫化氢沉淀。酒精滴可以用毛细移液管滴加，

它的直径应超过原斑点约 1 毫米。这样就易于在用硫化氢再次处理后,从外圈上去确定沉淀是否完全。

即使为了保证沉淀完全而进行三次操作,全部时间也不超过 3~5 分钟。

除了上述仪器外,任何常用气体发生器只要与图 6 中可挟持滤纸的玻璃凸缘附件相联用即可。还应指出:在某些情况下只须把纸放在盛有硫化氢水溶液或丙酮溶液的瓶口熏一下就行了;但是这样的处理法不能保证定量沉淀。一般务使气体沉淀剂的气流通过滤纸。

C. 取样移液管及玻璃持器

可用自动充填毛细移液管^[4]将液滴移置于滤纸上。如此每次取得液滴的大小是相同的。这对于目的在于作比较时是必要的,特别在后述环炉半定量方法中更为重要(见第三章,第 53 页)。

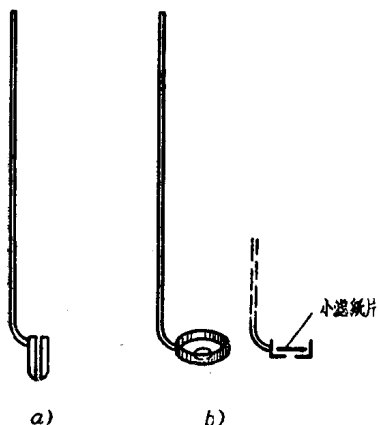


图 7 a) 毛细取样移液管; b) 托持
纸片的玻璃持器

图 7 a) 所示为一毛细取样管,它是一根锥形尖端的毛细管,固定于作为持柄的玻璃棒上。这根毛细管的长度比一般水溶液在管中的毛细升高度略短。所以只须将它浸入试样溶液,或者更好些是仅将它接触一下液面,就不难把它灌满。这种移液

管在用过后很容易用蒸馏水及酒精充灌数次将它洗净。

移液管的容量决定于管的长度与内径，本书所述大都用 1.5 微升。为了特殊目的，在实验室中也应备有各种容量的移液管。

把充满液体的移液管放置于滤纸的标有记号的中心上；纸即把试验液滴从管中曳引出来，故毛细管尖端必须紧密地与纸相接触。为此应小心地把管的尖端磨圆，这可以将充满水的毛细管在粗糙的瓷研钵表面上研磨而得。环炉上作洗提用的移液管也须如此处理。这种预处理看来很麻烦，但经验证明，忽略此点将导致较大的困难。

图 7 b) 是一种玻璃持器^[4]，可以用来放置系统分析中用钻孔器打下的直径为 12 毫米的小滤纸片（如下章所述）。用此玻璃持器便于以气体试剂处理纸上的试样斑点，例如放在盐酸或氨溶液上熏气或者置于溴水上氧化。只须将载有试样的小片放在玻璃持器上，然后把它放到盛有试剂的广口瓶中去就成。

第二章

定性分析

A. 不进行分离

在微量分析中往往要在仅仅一滴試驗溶液內对几种离子进行鉴定試驗。因为在目前已有高度选择性的甚至是专一性的試剂可資利用,再加上掩蔽干扰离子的現代知識,分析工作者常能在数种离子共同存在时分別作鉴定反应。但如試驗液滴的体积太小以致于不能把它分为更小的部分去作几种試驗时,那末所有这些反应的价值也就微不足道了。如前所述,去稀釋試驗液滴的办法常是行不通的。显然,需用几种試剂去試驗一种物质也須作同样考虑。

在这种情况下,环炉却有很多的优点。將試驗液滴滴于滤紙上,再把滤紙放在环炉上,以适当的溶剂把組分洗至环圈。使滤紙干燥,然后用剪刀将环圈剪分为若干个扇片。在各扇片上进行不同的試驗是很容易的。这样,就等于一个单独的液滴不經稀釋而被細分了;事实上,在环圈上的物质的濃度較之原試驗液滴所成斑点上的要更大一些,已如前章所述(第8頁)。

因为整个环圈的颜色深度是一致的,所以用一个特定試剂去对整个环或环的一部分去显色,所得結果应没有什么区别。这样,本来只能用一滴溶液作一个鉴定反应,現在却可作几个高灵敏度的反应了。另外,环圈的未用部分还可以保存起来,作为记录。