

點滴分析

王 夔 著

科 学 出 版 社

點 滴 分 析

王 夔 著

科 学 出 版 社

1957

內 容 提 要

本書先討論点滴分析的理論基礎，說明化學反應在光滑表面和多孔性表面上進行時的各種特點，從理論上說明点滴分析的優點及其應用範圍、使用方法和原理。

詳細介紹了点滴分析所用的儀器和各種實驗操作，着重說明如何根據具體情況選擇操作方法，還介紹了近年來發展的各种点滴分析特殊方法和分離方法，分別指出它們的使用對象和優缺點，還討論了各種樣品的分析原則。

每種方法都提出一個具體范例，並介紹它的應用限制和注意點，讀者可根據這些敘述，設計分析方法。

書中有許多實驗方法是作者進行点滴分析工作中的經驗。

最後還介紹了点滴比色分析法。

點 滴 分 析

王 葵 著

*

科學出版社出版（北京前門大街117號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

上海大眾文化印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1957年11月第一版

書號：0964

1957年11月第一次印刷

印張：2 14/16

（總）：0001—3,037

開本：850×1168 1/32
字數：70,000

定價：(10) 0.60 元

序

在这里說明一下本書寫作的目的。

目前有四种关于点滴分析的書：Н. А. 塔那那也夫(Тананаев)的“点滴方法”(Капельный метод), Л. М. 庫爾別格(Кульберг)的“点滴分析”(Капельный анализ), F. 費格爾(Feigl)的“点滴分析實驗教程”(Laboratory Manual of Spot Test)及“点滴試驗”(Spot Tests)。這些書的作者都是点滴分析的開拓者，他們的書總結了將近三十年的經驗，可以說是經典著作。這四本書中，F. 費格爾的第一種和 Н. А. 塔那那也夫的著作是學習用的教科書，其餘兩種可以說是点滴分析的百科全書，在其中可以查到許多東西的分析方法。但目前在生產企業中、地質工作中以及科學研究工作中時常遇到這些書中沒有的情況。無疑地，分析工作者就要根據具體情況研究新的方法。但是新方法怎麼創造出來呢？用什麼方法比較恰當呢？上述書中缺少創造新方法所必須的点滴分析的理論基礎和各種点滴分析技術的專門討論。本書就是為了這個目的而寫的。

因此，本書中不羅列各種試樣的具體試法，但詳細討論点滴分析的理論基礎、点滴分析的一般操作和特殊技術，以及什麼方法應該在什麼情況下使用等等。一方面使初學点滴分析的同志得到一些理論認識，另一方面通過這本書希望能使分析工作者設計新的分析方法，解決生產和研究中所遇到的具體問題。

希望同志們對本書內容提出意見。

王 夔

北京醫學院化學教研組

一九五六年三月

目 录

序

第一章 緒言	1
第二章 点滴分析的理論基础	6
多孔性表面上的点滴反应	6
光滑表面上的点滴反应	21
点滴分析中所用的有机試剂的理論	22
第三章 设备、仪器及特殊操作	27
点滴分析实验室	27
点滴分析用一般仪器	28
点滴分析中的特殊基本操作技术	36
第四章 点滴試驗方法	42
在多孔性表面上的試驗方法	42
在光滑表面上的試驗方法	55
点滴分析中的分离技术	62
第五章 点滴分析的应用	69
金屬、合金、矿物、岩石的点滴分析	69
生物材料的点滴分析	75
工業分析中应用的点滴分析	78
医疗衛生工作中的点滴分析	78
第六章 点滴比色分析	81
气体点滴比色法	82
H. A. 塔那那也夫的点滴比色分析	84
H. 雅各达限制表面点滴比色分析	86

第一章

緒 言

生产上要求分析方法迅速、准确、簡單。点滴分析就是为了滿足这个要求而产生的。

所謂点滴分析*就是指这个分析方法所取的試样和試剂溶液只要一兩滴,而且結果不用借光学仪器就能分辨。这样的分析方法从很久很久以前就为化学家們所使用(例如用指示剂試驗溶液的酸碱性),但点滴分析成为分析化学中的一个独立部門是本世紀二十年代的事,追溯这以前的零星历史片断是沒有任何意义的。

1920年 H. A. 塔那那也夫的重要著作“点滴方法”出版,自此点滴分析成为一个独立的分析方法。与此同时 F. 費格尔也开始了这方面的研究,重要的是 F. 費格尔把有机試剂应用到点滴分析中来,因而使这门科学迅速地扩大成長。自它誕生的那一年起,每年都在扩大它的应用范围,在今天,冶金、地質、生物、生化和許多其他重要部門中都时常采用点滴分析方法。

点滴分析最初只用于作陽离子的定性檢定之用,但是 H. A. 塔那那也夫又用点滴分析技术以进行半定量和定量分析,創造了点滴比色法。点滴比色法經过 H. 雅各达(Yagoda)的改善后,它就能成功地用做定量分析方法了。特别是 H. A. 塔那那也夫把点滴

* 点滴分析(Spot Test Analysis),点滴試驗(Spot Test)和点滴反应(Spot Reaction)不同,凡利用一兩滴試液进行檢出的这一个操作叫点滴試驗,許多点滴試驗所組成的这种分析方法叫点滴分析。至于点滴反应指作用物只一兩滴时所进行的反应,不限分析。

比色方法与他的無切削取样法結合起来以后,我們可以不使試样有任何毀伤而进行定量分析,由于这一項重大成就, H. A. 塔那那也夫荣获斯大林獎金。

后来, H. A. 塔那那也夫又把点滴試驗方法应用于他所創立的分分析中。

在苏联許多学者研究了把点滴分析应用到矿物、岩石、金屬合金、工業中間产物和产品以及医藥衛生材料分析上去, 得到很大的成績, 这可以在 Л. М. 庫尔別格等人所写的“点滴分析”一書中看到。

把点滴分析应用到有机分析中来是三十年代的事。首先是 И. М. 哥林曼 (Коренман) 和 F. 費格尔分別發表了一系列的报告。И. М. 哥林曼报告了許多重要有机化合物的点滴分析方法。F. 費格尔則連續研究了各种功能团的点滴試驗方法, 發展了系統的有机点滴分析。

最初, 点滴分析只限于化学分析法, 現在点滴分析中也开始应用了物理化学分析方法。这里面包括电解方法, 电文方法, 色層分离等。点滴比色方法也可以利用光学仪器以提高其准确度, 但这方面的研究工作还不够多。

点滴分析不是單純地把試管中的反应搬到紙上来做就完了, 有人認為点滴分析只不过是一种特殊的实验技术, 没有什么理論, 其实不然。本書就准备从理論講起, 再討論如何在实际中应用的原則。

在点滴分析中所用的反应都是灵敏度很高的, 因为不用灵敏度高的反应就很难从如此少的試样中檢出極少的未知物, 而且也必须根据反应的灵敏度选择檢定某未知物的方法。反应的灵敏度是用两个数值来表示, 一个是檢定限度, 一个是稀釋界限 (或作濃度界限)。檢定限度是指在进行檢定时所取試样溶液中共含被檢物的重量 (一般用 γ 为單位来表示)。稀釋界限指被檢物与溶液量

間之比(写作 $1:x$ 形式)。檢定限度是从實驗中求得的。求得檢定限度的方法是用連續稀釋法，先制备一个含量已知的被檢物溶液(例如每毫升含 1 毫克)，把它依一定比例連續稀釋成每毫升含 0.1, 0.01, 0.001 毫克等的溶液。每个溶液都按一定方法进行檢定，找到最后可以見到正反应的一个稀釋溶液，按照进行實驗所用的試样溶液体积求得檢定限度。例如，最后一个看到正反应的是 1 毫升含 10γ 的溶液，檢定时取了 1 滴，每 1 滴相当于 0.05 毫升，就可以求出檢定限度是 $10\gamma \times 0.05 = 0.5\gamma$ 。稀釋界限是从檢定限度(x)和所取試样溶液体积(y)依下列式子求出来：

$$\text{稀釋界限} = 1: \frac{y \times 10^5}{x}$$

那么，上述反应的稀釋界限 = $1: \frac{0.05 \times 10^5}{0.5} = 1:10^5$ 或 $1:100,000$ 。

說明一个反应的灵敏度必須同时指出这两个数值，否則就沒有意义。例如在 1 毫升溶液中能檢出 1γ 的反应和在 0.05 毫升中檢出 1γ 的反应在檢定限度的数值上是相同的，但事实上灵敏度相差很多。

点滴分析方法比起其他定性分析(和部分的定量分析)方法来，它的优点首先是所取的試样少。在一般分析中取样最少也要几克；但有时取这么多的样品是有困难的，例如分析某些貴重材料、古代遺物、生物組織或成件的机器时。但是用点滴分析只用数毫克即可，用無切削取样方法取得还要少。这样就可以在基本上不損伤分析試样的情况下取样分析。另外一个优点是簡單和迅速。一般分析由于所用的試样較多，从取样开始，每一步都要經過長时间的处理，要想迅速得到分析結果是比較困难的。显然由于在点滴分析中用样很少，在時間上有很大的节省。当然，在分析化学中也还有一些其他方法用样也很少(例如显微結晶分析等)，但是那些方法都需要特殊仪器和受过較多訓練的人才。而在点滴分

析中的技术非常簡單，不用特殊仪器，一般中級分析人員就可以进行。点滴分析的优点还在于灵敏度的提高。由于点滴反应在紙上或其他特殊表面上进行而增大了反应的灵敏度。例如，在試管中用二乙酰二肟檢定 Ni^{++} 的檢定限度为 2.8γ （稀釋界限为 $1:700,000$ ）；在紙上进行点滴試驗的檢定限度为 0.015γ （稀釋界限为 $1:3,300,000$ ）。这样使我們可能檢出含量很少的未知物，这在研究希有元素、分散元素、含量很少的夹杂物时起很大的作用。

因为点滴分析的仪器簡單，操作容易，所以可用它来进行野外分析，就可以在勘探矿藏工作中得到極大的应用。

由于点滴分析有这些优点，所以自从出現的第一天起就和生产工作紧密結合着，因此点滴分析才有可能如此迅速地發展。

点滴分析在黑色金屬及有色金屬冶金工作中有很大的用途。用点滴分析可以进行原料及成品的快速分析。由于取样少或用無切削取样方法，可以免去在常量分析中溶样，過濾等繁复手續，所以这种方法迅速簡單。用这种方法可以分辨合金的品种，檢出其中的夹杂物，測定其中某組分的分布情况。

点滴分析广泛地应用于矿物及矿石的分析中。用它可以在野外很簡單地檢出矿物及矿石中所含的元素、区别不同的矿物、檢出矿石中的微量元素。

在化学工業中，点滴分析也有重要的价值，例如檢定和鑒別原料、中間物及成品，分析水質等。点滴分析的簡單迅速使其有条件做为生产控制的方法。在这方面还没有引起足够的注意，今后应研究如何用点滴分析（特別是点滴比色分析）来迅速檢查在整个生产过程中各阶段的中間产物的質量。

在人民衛生保健事業中，点滴分析也应占有重要地位。医藥制剂的檢定和純度的檢查，临床檢查，法医檢查，食品分析，公共衛生分析等等部門中都有可能应用点滴分析。这样就可以用样少、分析快，这对医疗工作是極其重要的。

点滴分析方法在農業分析特別是土壤分析中有廣闊的發展前途。由於其方法簡單，儀器不複雜，可以推廣到農村中去，就可以使每個農業生產合作社的農民都能自己檢查土質。

總之，点滴分析將要在實踐中日益證明其優點，從而日益擴大其應用範圍。

第二章

点滴分析的理論基础

在第一章中曾經指出点滴分析是指那些所用試样及試剂溶液只一兩滴的分析方法。为了处理这么少的溶液，我們都不在試管中进行反应，而在某些固体表面上。有的固体表面是多孔性的(如濾紙)，有的是光滑的* (如坩堝)，但其目的都是为了更便于处理少量溶液以及增加反应清晰程度，借以提高反应的灵敏度。

正是因为反应改在这些表面上进行，才使点滴分析有前一章所說的优点。本章中就将从理論上闡明为什么反应改在某些表面上进行就会有这么多的优点呢？

多孔性表面上的点滴反应

多孔性表面指那些具有細微空隙的表面，例如濾紙，某些吸附剂被复層(如复盖在紙上的淀粉層，氧化鋁層等)，膠面(如晒像紙的表面)，無釉磁面等。絕大部分点滴反应都是在这种表面上进行的。因此必須仔細了解反应在多孔性表面上进行和在試管中进行有什么区别。通过这些区别就可以知道为什么同是一个反应，用点滴方法进行时就会提高了灵敏度还簡化了操作手續。

(一)多孔性表面的毛細作用和吸附作用：多孔性表面都有許多微孔，例如濾紙是由無數棉纖維交錯起来形成的。一般濾紙中纖維直徑在0.01—0.04毫米左右，纖維間的空隙最大不超过0.03毫米。因为在濾紙中沒有加什么填料和上膠剂(Sizing agent)，所

* “光滑”这个名詞不太恰当，意思是不具有多孔性的表面。

以纖維間是空的。至于其他固体吸附剂也是如此，都是由吸附剂的細微顆粒密集在一起組成，同样有很多空的微孔，微孔的大小决定于制造这个表面的手續和制造的条件。至于用白明膠制成的膠面就更致密，空隙就小得多了。多孔性表面由于存在有細微空隙，所以都有相同的特性——毛細作用。根据物理学的結論，由于表面張力关系，液体会沿毛細管上升。在一个多孔性表面上滴一滴液体，当液体表面張力不是很大时，液体就从滴着点向各方向沿毛細微孔扩散，由于上述各种多孔性表面的空隙分布基本上是均匀的，所以液体向各方面扩散的速度一样，最后形成一个圓形斑点（如图 1）。

在多孔性表面上进行点滴試驗的原理就是先滴一滴試样（或試剂）溶液在多孔性表面上，形成一个斑点，在斑点上再滴試剂（或試样）溶液，反应在多孔性表面上进行，出現有色斑点。因此斑点

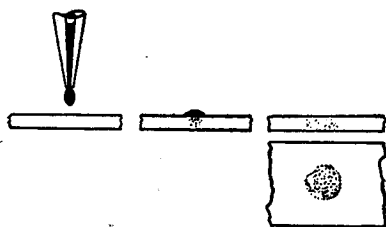


圖 1. 液体在多孔性表面上的扩散

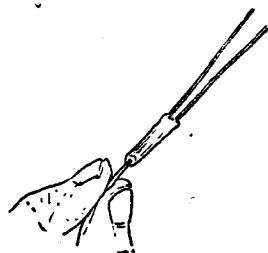


圖 2.

的大小形狀对反应清晰程度大有关系。决定斑点大小的因素之一显然是滴的大小，而滴的大小又决定于所用的滴管的管徑和滴下方式。一般藥用滴管滴下的液滴最大，每一滴約有 $\frac{1}{20}$ 至 $\frac{1}{30}$ 毫升。如果把藥用滴管的管口蘸一些熔融石臘，冷后，用針穿一小孔（如图 2），就可以使管徑变小，而且管口变为疏水性的，就有利于水溶液的滴下，所以滴就小些，从而斑点就小些。需要精密結果时，所

用的滴管应经过校准(方法见第三章)。

将液体加在多孔性表面上有三种方式。一种是用滴管滴下,滴管口与表面保持一定距离,手挤滴管上的橡皮头使液体滴下。这样每次落下的是一整滴,形成的斑点比较大(见图 3a)。另一种方式是滴管口离表面很近,轻轻按橡皮头,使液体流出一点但未落下,液滴下端刚刚接触多孔性表面,因此靠表面的毛细作用把已经流出管口但尚未滴下的液体吸下,这样就能使斑点比前一方法稍小些(见图 3b)。第三种方法是把管口紧紧按在表面上一霎那,完全靠毛细作用把液体吸下,这时斑点可以更小(见图 3c)。不过第三

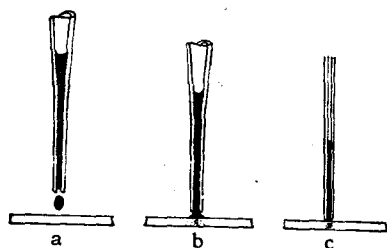


图 3. 在多孔性表面上加溶液的方法

种方式受滴管直径影响和管口与表面接触时间的影响,为了取得很小的斑点时,就要用一个细管,并且只把管口一触表面就立即离开。

多孔性表面的状态也影响斑点的形状和大小。这种影响在滤纸上表现得最厉

害。在滤纸放得不平时,或滤纸本身不平时,形成的斑点就会变成椭圆形或不规则形状。滤纸是悬空放置还是放在某一平面上,对斑点的大小形状也有关系。如果滤纸放在坩埚口上,滴着地方下面没有接触任何东西,这样形成的斑点会比较小些而且圆些。如果把滤纸放在玻璃板上,由于滤纸和玻璃之间形成一个细隙,所以液滴散开很大,尤其是当滤纸与玻璃吻合不密,特别是这地方密那地方空时,形成的斑点会成为不规则形。因此要使斑点形成正圆并且应用前述第一,二加溶液的方法时,应把滤纸悬空放(例如放在坩埚口上)。用第三种加溶液方法时滤纸可以放在玻璃片上或磁板上,也可以用克拉克 (Clark) 及和曼斯 (Hermance) 的仪器(如图 4)。

濾紙的多孔程度是決定斑點大小的最重要因素之一。吸水性太小，滲透很慢的紙在點滴分析中沒有用處。在吸水性強而紙質薄的紙上形成比較大的斑點，一般也不適用於點滴分析。在吸水性較強紙質厚的紙上就可以形成不太大而且集中的圓形斑點，這是一般理想的點滴分析用紙。其他多孔性表面也是如此，吸水性過強而且多孔層太厚，則溶液滴在表面上，就可能把所有溶液完全吸到內部去，甚至表面上什麼都沒有。例如滴一滴有色溶液在粉筆表面上，溶液迅速消失不見。這樣自然不好。

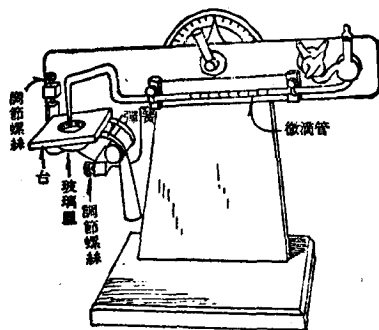


圖 4.

這種儀器的用法是把濾紙放在台上面，試液裝在微滴管中，然後旋轉兩個調節螺絲使紙面與微滴管頭接觸，因而把溶液吸入。如用某種氣體處理，則把發生該氣的試劑放在台下皿中。這個儀器的設計過於繁複，沒有必要的部分太多，因此不詳細介紹，讀者可參看原文。

溶劑的性質也決定斑點的大小；我們知道液體的密度及表面張力系數是決定毛細上升程度的主要因素。所以溶劑密度及表面張力系數愈小，則形成的斑點愈大，因此同一物質同濃度的水溶液形成的斑點就比乙醇溶液形成的小。

在溶液滴着時，增加向下的引力會減少向四面擴散的程度，因而使斑點較小。例如在圖 5 所示的裝置中就可以得到比較小的斑點。圖中 A 是一個抽濾管，管上按一個小口漏斗管 B，B 口上放濾紙，紙上壓一個小金屬圈 C。把溶液滴在濾紙上時，用嘴從連在抽濾管上的橡皮管吸氣。

斑點的大小可以利用疏水圈來限制它*。所謂疏水圈即在紙

* 參考 H. Yagoda, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 9, 2, 79 (1937).

上用疏水物作的一个小圈(例如用石臘,凡士林等)。这个小圈可以阻止水溶液通过。如图6所示,在疏水圈当中滴加一滴水溶液,

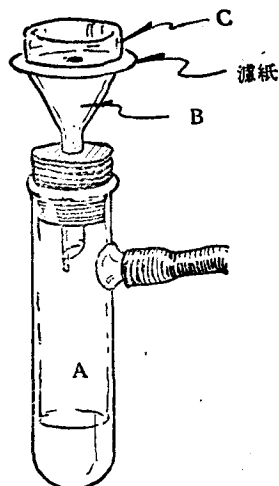


圖 5.

溶液向四周扩散,但最后受阻于疏水圈,即不能再扩散,这样就可以得到各种大小不同的斑点,而且使單位表面上溶質的量比較多。限制大小的斑点也可以用特殊的仪器制

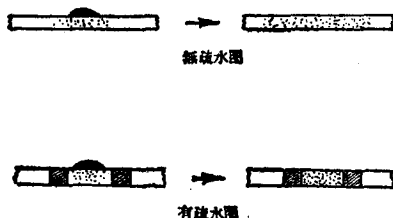


圖 6. 疏水圈的作用

备,例如克拉克及和曼斯的仪器(見第四章),关于限制大小的点滴試驗方法后面將詳細討論。

总结上面的叙述得到以下結論:多孔性表面具有毛细作用,因此在它上面加一滴溶液就会形成斑点,这是点滴試驗的基础之一。形成斑点的大小主要决定于滴管的大小,滴下的方法和承受液滴的物体表面的多孔性。我們也可人为地用限制的方法制得大小不同的斑点。

多孔性表面的另一重要特性是它的吸附性能。我們在分析中遇到的是在固~液界面上的吸附。如果仔細研究固态吸附剂的作用,可以把吸着过程分为兩类,一类是發生在表面層上的,这包括一般的吸附和表面化学反应,另一类是在整个吸附剂的体积中进行的,包括吸收作用,化学吸着及毛细管凝結。在溶液与多孔性表面接触时差不多都会發生表面吸附,当某些物質有可能与多孔性

表面發生化学作用时会發生表面化学作用或化学吸着。揮發性溶劑与多孔性表面接触可能有毛細管凝結現象。

由于吸着物以及溶劑等因素的影响,吸附有正吸附和負吸附之分*。所謂正吸附是指溶質在界面聚集,界面濃度增大。而負吸附指溶劑被吸附得更多些或甚至完全不吸附溶質。当電解質溶液濃度極大时,即溶質及溶劑分子数相差不多时,以及許多其他情況下会發生負吸附現象。不过必須考慮到在分析中很少見到發生負吸附的情況。当一滴溶液滴到多孔性表面上时,随着毛細扩散,立即达到吸附平衡,而且随着向四外扩散,溶液濃度改变,因此自斑点中心向外,在不同半徑的同心圓上有不同的單位吸附量。如果溶質是有顏色的,就可能看到在斑点內顏色的分布。

在研究多孔性表面上的吸附量之前,先应明了决定吸附量的因素是非常多的。包括:(1)吸附剂及被吸附物質的化学性質,这就决定了一定物質是否容易在某一定吸附剂上被吸附。例如不同的陽离子在紙上的被吸附的难易就各不相同,而且在不同多孔性表面上的吸附也各不相同。(2)吸附剂的結構,例如吸附剂是無定形的,还是結晶形的;表面是粗糙的还是光滑的,自由表面的大小等等。(3)吸附剂的量与被吸附物量的比例。(4)被吸附物質的濃度。(5)被吸附物質的分散度(是真溶液中的溶質还是膠态体系中的膠团)。(6)溶劑的性質。(7)溶液中其他物質,这些物質与被吸附物質間有时發生对抗現象。(8)溶液的pH值。(9)温度与压力。后者对气体在表面上的吸附影响显著。

但是在我們研究点滴反应时,有許多条件是固定的。首先,在点滴分析中所用的多孔性表面多半都是濾紙。濾紙是一个具有許多羥基的膠态物質,其膠团具有負电荷,結構不十分均匀,表面不是光滑的,但無較大的凹凸。其次在点滴分析中,吸附剂的量总是

* 正、負吸附的詳細討論应根据吉布斯(Gibbs)方程,这里为避免数学处理就不詳細介紹了。讀者可參考一般的膠体化学書籍——作者識。

大于被吸附物量的，而且被吸附物主要都是在真溶液中。作为溶剂的多半是水和乙醇等。温度和压力也没有什么特殊情况。因此，在上述因素基本上恒定的情况下主要影响吸附的因素是被吸附物的性质，溶液的浓度及溶液中其他物质的存在了。当溶液中只含有一种溶质时，情况比较简单，我们先来研究这种情况。

设想一滴含一种溶质的水溶液滴在滤纸上的情况。液滴刚一接触纸面，立刻由于毛细作用，溶液向四外扩散，在向外扩散的过程中，由于纤维的吸附作用，把溶质吸附了一部分，同时有部分的水充满毛细空隙。当溶质比水容易被吸附时（通常是这种情况），溶质在滴着点地方被吸附的较多；在向外扩散时，溶液的浓度就逐渐变小，从而吸附量也相对地愈来愈少；最后溶质完全吸附完了，也就是达到了溶质斑点的边缘，再外面就形成一个水圈。所以一般形成的斑点形状多是这样的：在圆形斑点中心溶质最多（颜色最深），愈向外，颜色愈淡，而围绕这个斑点周围的是一个不含溶质的水圈（无色）。在点滴分析中最常遇到这种情况，也是有利于分析的情况。有时会发生负吸附现象，结果溶质不能形成一个集中于滴着点的圆形斑点，而形成一个圆圈，圆圈中心完全是水。这样的结果对点滴分析的处理是不利的，应避免这种情况。当然，上述两种情况是理论上的极端，平时常常遇到介于两者之间的结果（图7）。

在点滴分析中溶剂对吸附的影响也应注意，使用不同溶剂溶解试剂就可能得到不同的斑点。例如用乙醇作溶剂时，会降低多孔性表面对某些物质的吸附能力，而且乙醇溶液的毛细扩散速度很快，所以溶液滴着后，迅速分散，形成一个浓度平均的圆形斑点，看不出前述中心与边缘浓度的差别。在点滴分析（特别是点滴比色分析）中，希望试剂形成的斑点是均匀的，这时就应用甲醇或乙醇等作为溶剂。

以上所述是溶液中只含一种溶质，如果含两种或两种以上的溶质时，由于溶质被吸附的能力大小不同，所以在溶液扩散途中，