

NĚKTERÉ TECHNICKÉ POMŮCKY KVALITATIVNÍ MIKROANALYSY

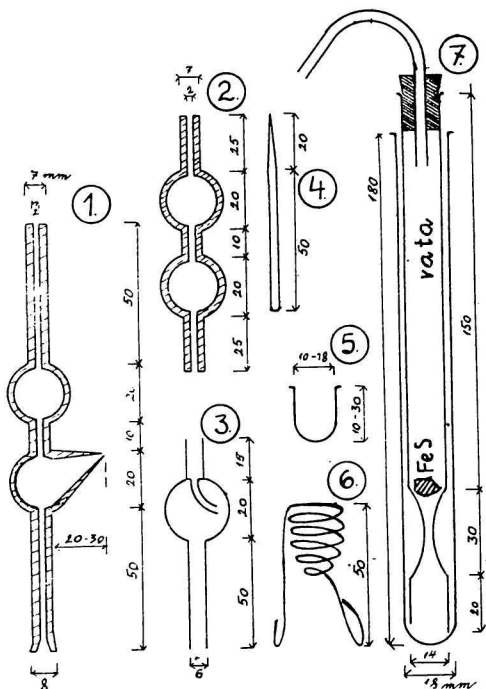
JAN VŘEŠTAL

PRISLO DO REDAKCIE 27. III. 1952.

Systematický kvalitativní rozbor anorganických látek působí potíže tehdy, je-li k dispozici jen několik málo mg zkoumané látky. Metody mikroskopické [1] lze zpravidla použít jen jako metody identifikační. Analytický pochod s použitím kapkové metody podle Tana a jeva [2] nebo Feigla [3] vychází z neúnosného požadavku stanovit v kapce jednotlivý hledaný element selektivní reakcí za přítomnosti všech ostatních složek [4-7]. Přítomné látky nutno maskovati, což snižuje citlivost reakcí. K analýze se použije tolik kapek vzorku, kolikrát se pátrá po jednotlivých iontech. Nakonec je tedy třeba několik desítek kapek vzorku a celkové potřebné množství se blíží běžnému množství při makroanalýze. Další nevýhodou těchto postupů je velmi časté používání těžko přístupných činidel. Citovaný N. A. Tana a jev ve své poslední knize o mikroanalýze [8] používá v systematickém postupu opět dělení srážením a filtrací. Mikroanalytický postup, který používá oddělení jednotlivých skupin iontů způsobem srážecím, je odvislý od zařízení k dělení sraženiny od kapaliny. Vedle odstřeďování se používá filtrace podle K. L. Maljaro va [9]. Na rozšířený a zabroušený konec kapiláry se dá kotouč filtračního papíru a druhá zabroušená kapilára, pak se obě části k sobě přitlačí pérem. Podle E. Caleye [10] se filtruje malým kotoučkem filtračního papíru, který je umístěn na kaučukové vložce v T trubici. Kley a Benedeti-Pichler [1] filtrují papírovou drtí, kterou pěchují do zvonkovité nálevky. Tento filtrační zvonek používá i L. Clarke [11] při své ohnuté kapiláře, kterou ssaje kapalinu z odstřeďovacích zkumavek. Podobného typu je Emichova filtrační tyčinka [3], používaná i ve vázkové mikroanalýze. Emichovu tyčinku k nassávání kapaliny shora používá Gorbach [12]. Lze též použít k filtraci skleněný fritový kelímek nebo nuč. Feigl [3] popisuje pipetu, ve které dá do zúženého konce chomáček vaty a tím prouhá roztok. Tento postup hodí se jen pro případy, kdy nejde o další zpracování ssedliny.

Pro systematický postup kvalitativní analýsy několika kapek roztoku se mi osvědčila upravená filtrační násoska. Je vyfouknuta ze silnostěnné kapiláry. Pro práci s 0,2—1 ml jsou rozměry a tvar uvedeny na obr. 1. Objem násosky je 5—8 ml. Pro filtraci jedné kapky až několika kapek je vhodná násoska z kapiláry 5 mm, její tvar a rozměry jsou obdobné, ale celkový objem je asi 2 ml. Jako filtrační vrstva slouží čistá vata. Malý chomáček vaty (10 — 20 mg) se uchopí prsty levé ruky na jednom konci, druhý konec se palcem a ukazováčkem pravé ruky silně stočí. Této stočené části se ponechají jen asi 3 mm, konec se odstříhne. Chomáček se vsune stočeným koncem do kapiláry nálevkovi-

tým rozšířením. Pak se vata upěchuje vytaženým koncem tyčinky (obr. 4) a část, která přechází přes nálevku, se odstříhne. Druhý konec tyčinky se ovlhčí destilovanou vodou. Tím se navlhčí vata a dále se upěchuje. Čím je ssedlina, kterou filtrujeme, jemnější, tím silněji se musí vata upěchovat. Propustnost vrstvy ještě před filtrací se kontroluje prossáváním ústy.



Obr. 1—7.

U násosky z kapiláry 7 mm váží hotový filtrační chomáč 6—12 mg, u menší, z kapiláry 5 mm, váží 3—8 mg. Váží-li filtr průměru 90 mm 0,65 g a filtruje-li se jím objem 10 ml, pak připadá na 1 ml kapaliny 65 mg celulosového filtračního materiálu. U filtrační násosky objemu 7 ml připadá při filtraci 0,5 ml na 1 ml 12—24 mg filtračního materiálu, u menší násosky průměru 5 mm připadá 30—80 mg vaty, byl-li objem filtrované kapaliny 0,1 ml. Protože u popsaného způsobu se nakonec prossaje vzduch, jsou ztráty ve filtračním materiálu menší než při běžné filtraci s nálevkou a papírem.

Při filtrování se odssává buď ústy nebo vodní vývěvou. Filtrační násoska se spojí gumovou hadičkou s další pojistnou trubicí, která je rozšířena dvěma vyfouknutými koulemi (obr. 2), nebo pojistnou trubicí tvaru vyobrazeného na obr. 3. Při odssávání ústy se smáčkne gumová

hadička po vysání vzduchu tlačkou. Při použití vodní vývěvy se zařadí za pojistnou trubici kohout, aby bylo možno regulovati vakuum. Pojistná trubice má být pokud možno ve vodorovné poloze. Boční kapilární otvor násosky — výpust — se uzavře tenkou hadičkou se skleněnou tyčinkou nebo přiložením prstu. Násoska se pomohou filtračním koncem do kapaliny a počne se mírně odsávat. Když ve zkumavce zbývá již jen málo kapaliny, uzavře se kohout vývěvy, aby proháněním proudů vzduchu nenastaly ztráty filtrátu. Filtrace je skončena, když od spodu mírně bublá vzduch. Trvá celkem několik vteřin až jednu minutu podle toho, jak velké bylo množství kapaliny, jaké vlastnosti měla ssedlina a jak silná a upěchovaná byla filtrační vrstva. Byl-li filtr málo upěchován a filtrát není čirý, vrátí se výpustí do zkumavky, filtr se dodatečně upěchuje tyčinkou a filtrace se opakuje. Pak se vývěva a pojistná trubice odpojí, násoska se nechá ve svislé poloze a pozoruje se, je-li v horní kouli kapalina, kterou by bylo případně nutno opatrně vyfouknouti do spodní koule. Pak se trubička nakloní do vodorovné polohy výpustí nahoru, výpust se uzavře a prossaje se vzduch. Tím se přesune kapalina z kapiláry do spodní koule a také vata se prakticky zbaví kapaliny. Otočením násosky steče kapalina do nálevkovité části k výpustí. Výpust přiložíme ke stěně zkumavky a mírným fouknutím násosku vyprázdníme. Pak se do zkumavky, ve které bylo provedeno srážení, naskape promývací kapalina a postup se opakuje. Ztráty filtrátu při tomto postupu jsou malé, jak patrné z tabulky. Množství filtrátu zjišťováno titračně tak, že určitý objem $n/10$ louhu draselného, obarveného fenolftaleinem, byl popsáným způsobem přefiltrován a odkapán do mísky, ve které byl pak titrován $n/20$ kyselinou solnou z mikrobyrety. Do přesně dotitrovaného roztoku byla odkapána také promývací kapalina, destilovaná voda. Po prvé promyto 2 kapkami destilované vody, po druhé 5-ti kapkami. Po prvním a po druhém promytí byla zjištěna spotřeba kyseliny. Pokusy 5—10 byly provedeny obdobně s $n/2$ kyselinou sírovou, obarvenou metyloranží a její množství stanoveno titrací $n/10$ louhem draselným. Pro snadnější porovnání byla spotřeba vždy přepočítána na normalitu filtrovaného roztoku.

Zbytek roztoku ve zkumavce a ve filtrační násosce při filtraci bez promytí je u většího typu asi 0,05 ml, u menšího typu asi 0,03 ml a zmenší se promytím dvěma kapkami asi na polovinu. Pro účely kvalitativní analýsy postačí jedno nebo dvoje promytí, aby se roztok zbytečně nezředoval. Pro účely kvantitativní bylo by třeba trojího až čtverého promytí, ale vzhledem k malým objemům a jejich snadnému odpaření by ani takto nevznikly podstatné potíže.

Místo vaty je možno pro filtraci žíravých kapalin použít jako filtrační materiál asbest.

Ssedlina zůstává z části na stěnách zkumavky, část se zachytí na filtrační vrstvě. Ssedlina se ve zkumavce rozpustí v příslušném rozpouštědle. Filtrační násoska se při tom nechá položena na dně zkumavky, pak se rozpustidlo pomalu prossaje násoskou, je-li třeba, vrátí se výpustí do zkumavky a prossaje znovu. Umožňuje tedy filtrační násos-

Tab.

Číslo	Obsah násošky	Vzato do práce ml	N a l e z e n o										
			po filtraci			po prvním promytí			po druhém promytí				
			ml	%	ztráta ml	ml	%	ztráta ml	ml	%	ztráta ml %		
1	slepý pokus	1,00	nefiltrováno										
2	7 ml	1,00	0,95	95	0,05	0,98	98	0,02	0,99	99	0,01	1	
3		0,4	0,36	90	0,04	0,37	93	0,03					
4		0,2	0,17	85	0,03	0,19	95	0,01					
5		1,00	0,94	94	0,06	0,97	97	0,03	0,99	99	0,01	1	
6	2 ml	0,25	0,19	76	0,06	0,22	88	0,03	0,24	96	0,01	4	
7		0,25	0,20	80	0,05	0,23	92	0,02	0,245	98	0,005	2	
8		0,25	0,22	88	0,03	0,235	94	0,015	0,245	98	0,005	2	
9		0,25	0,22	88	0,03	0,245	98	0,005	0,248	99	0,002	1	
10		0,05	0,035	70	0,015	0,050	100	—					

ka rychlé a bezpečné dělení iontů a jejich skupin srážecími způsoby v objemu několika kapek vzorku a tím celkovou kvalitativní analýsu z miligramového množství.

Vedle filtrační násošky bylo použito některých dalších jednoduchých pomůcek. Srážení se provádí ve zkumavkách průměru 10 — 18 mm, ale jejich výška je jen 10 — 30 mm (obr. 5). Zkumavka může být zasazena v prohlubni vyvrtané do dřeva. Je však lépe ji zachytit v drátěném stojánku pro jednu zkumavku, kterého je pak možno použít jako držátka a který je možno položit na horkou asbestovou sítku, chceme-li obsah zkumavky zavařit nebo odpařit. Stojánek je z měkkého pozinkovaného drátu průměru 1 — 2 mm, stočeného podle obr. 6. Pokud je třeba provádět v analytickém pochodu kapičkové reakce, lze s výhodou použít ploché bezbarvé sklo, na kterém se ohraničí čarou napsanou čistým parafinem plocha 1 × 1 cm až 2 × 2 cm pro jednu reakci. Vodné roztoky nesmáčejí parafinované sklo a zůstanou v ohraničeném prostoru. Pod sklo se podloží podle potřeby buď bílý nebo černý lesklý papír. Velmi slabé barevné odstíny se stanou zřetelnějšími, nassajeme-li pozorovanou kapalinu do kapilárně zúžené trubičky.

Potřebný sirovodík se připraví působením zředěné kyseliny na sirník železnatý v jednoduchém přístroji, který se skládá z trubice průměru 10 — 14 mm, délky asi 200 mm, která je 20 mm od konce protažena v krátkou kapiláru. Nad toto zúžení se dají kousky sirníku železnatého, nad ně odděleně několik chomáčků skelné vaty. Nahoře se trubice uzavře jednou vrtanou zátkou, kterou prochází trubička průměru 4 mm. K té se připojí kaučukovou hadičkou srážecí trubice. Po-

kud potřebujeme sirovodík, ponoříme trubici do zkumavky 18 mm s kyselinou. Není-li sirovodík právě třeba, předěláme trubici do zkumavky s vodou a zkumavku s kyselinou lehce uzátujeme (obr. 7).

Použití popsaného náčiní umožňuje velmi rychlý kvalitativní rozbor malého množství látky i za použití reagensů běžných pro makroanalýzu. Použit byl v zásadě postup dělení kationtů podle B ö t t g e r a. Pro ověření použitelnosti byl připraven roztok, který v objemu 0,30 ml obsahoval po 0,10 mg Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, Ni, Co, Fe, Zn, Ca, celkem 1 mg kationtů. Všechny tyto kationty se podařilo postupně v roztoku dokázat, když k analýze bylo vzato 0,3 ml a 0,6 ml roztoku, to je jeden nebo dva mg kationtů. Při pokusech s 0,15 ml roztoku, to je 0,5 mg kationtů, nebyla reakce na zinek sirovodíkem dosti průkazná a vápník bylo nutno sraziti přímo jako šfavelan, uhličitanem amonným nevznikla patrná ssedlina. Tím bylo prokázáno, že při použití běžných reakcí je možno pomocí filtrační násosky a ostatních popsaných pomůcek analyzovati s úspěchem velmi malá množství látky.

Souhrn

Byl popsán nový filtrační způsob dělení ssedliny od roztoku v objemu několika kapek použitím speciální skleněné filtrační násosky. Tato umožňuje jednoduché a při tom kvantitativní dělení sraženiny od roztoku, její promytí a další zpracování. Ztráty po dvojnásobném promytí ssedliny několika kapkami promývacího roztoku jsou 1—4%, což pro účely kvalitativní analýzy je postačující. Byly také popsány některé další jednoduché pomůcky pro mikroanalýzu, reakční nádoby, stojánek, kapkovací destička a přístroj pro vývoj sirovodíka. Popsané zařízení bylo vyzkoušeno na běžném systematickém postupu kvalitativního dělení kationtů. Pro kvalitativní stanovení až 10 kationtů vedle sebe dostačuje 1 mg vzorku v objemu 0,3 ml.

Некоторые технические вспомогательные средства качественного микроанализа

Ян Вржештя

В ы ы о д ы

Описан новый фильтрационный метод выделения осадка от раствора в объеме нескольких капель, при помощи специального стеклянного фильтровального сифона. Он делает возможным просто и количественно выделить осадок от раствора, промывать его и далее разработать. Потери после двойного промывания осадка несколькими каплями промывной жидкости 1—4%. Описаны также некоторые простые вспомогательные средства для микроанализа — реакционная посуда, капельная пластинка и прибор для выделения сероводорода. Описанное устройство исследовано на обычном систематическом приеме качественного разделения катионов. Для качественного определения 10 катионов достаточно 1 мг пробы в объеме 0,3 мл.

Получено в Редакцию 27 марта 1952.

Zusammenfassung

Ein neuer Filtrationsart für die Trennung der Niederschläge von der Flüssigkeit mit Hilfe von einer gläsernen Mikroheber wurde beschrieben. Dieser ermöglicht einfache und dabei quantitative Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit, sein vollständiges Waschen und weiteres Verarbeiten. Die Verluste bei zweimaligen Durchwaschen des Niederschlages sind 1—4%, was für die Zwecke der qualitativen Analyse vollkommen genügend ist. Es wurde auch einige weitere einfache Hilfsmittel für die Mikroanalyse. Reaktionsgefäße, Ständer, Tüpfelplatte und ein Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat beschrieben. Beschriebene Einrichtung wurde auf dem gewöhnlichen qualitativen Gange für die Kationen geprüft. Bei qualitativer Ermittlung bis 10 Kationen nebeneinander genügt 1 mg der Probe in 0,3 ml.

In die Redaktion eingelangt den 27. III. 1952

LITERATURA

1. Komárek K., *Mikrochemie I*, Praha 1948.
2. Tananajev N. A., *Kapelnyj analiz III*, Moskva 1931.
3. Feigl F., *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 1938.
4. Gutzeit G., *Helv. Chim. Acta* 12, 829 (1929).
5. Heller K., Krumholz P., *Mikrochemie*, 7 213 (1929).
6. Heller K., *Mikrochemie* 8, 33 (1930).
7. Krumholz P., Feigl F., *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 1938, 357.
8. Tananajev N. A., *Drobnij analiz*, Moskva 1950.
9. Maljarov K. L., *Mikrochemie* 6, 103 (1928).
10. Caley E. R., *Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit.* 2, 77 (1930).
11. Clarke L., Hermance H. W., *Mikrochemie* 18, 289 (1935).
12. Gorbach G., *Mikrochemie* 31, 111 (1943).