

鎢鈷合金中微量鐵雜質紙上層析測定法*

梁 榆 珍

(中山大學化學系)

在文獻中已有紙上層析合金中主要組成含量的方法^[1-3]。至於層析合金中微量雜質的工作尚少。應用硫氰酸鉍比色測定微量鐵時，大量鎢和鈷存在會引起干擾作用。本文用沉澱法事先將鎢完全除去，然後用層析法使微量鐵與鈷分離，再用鹽酸提取分離後的微量鐵，作比色測定。

Burstall 等^[4]選擇適宜溶劑在紙上定性分離鐵、鈷、鎳、錳。Lewis 等^[5]在紙上層析鈷、銅、鐵後，進行極譜測定，準確度能達 $\pm 3\%$ 。但當混合溶液中的各種離子的濃度差別很大時，是否能得到同樣的準確度亦成問題。本文的實驗結果說明紙上層析鈷和鐵時，還受鈷和鐵濃度的比例所限制，超過一定的比例範圍，準確度就大為降低。

從實驗結果可以看到，表 1 指出鈷的絕對含量直接影響鈷的 R'_F 值^[6]（色斑前緣之 R 值）與 R_F 值，鈷量增加， R'_F 與 R_F 的數值也隨之增加，特別是 R'_F 值的改變大於 R_F 值的改變。表 2 給出鐵鈷各種比例混合溶液的 R'_F 值，當鐵的含量恆定時，增加鈷量影響鐵與鈷的分離， R'_F 值愈大（即鈷量愈大），分離愈困難，此時鐵的後部拖長尾，甚至有少部分與鈷重疊（見表中劃有橫綫的數據）。表 3 指出鐵與鈷之比在 1:10 以下時，直接應用比色法測定鐵鈷混合試液中的微量鐵能得準確的結果；如果鐵與鈷之比大於 1:10，就必須先用層析法分離鐵與鈷，然後比色測定。

除鈷量影響外，溶液性質也影響分離的效果及測定的準確度。表 2 及 3 指出，在 Düren 261 號濾紙上分離，在 6N 鹽酸（育發 A.R.）溶液中，鐵與鈷之比為 1:3000 時，鐵與鈷仍能完全分離，準確度為 2.4%。在 6N 鹽酸和氯化鈉（E. Merck）飽和溶液中以及在 6N 鹽酸、飽和氯化鈉及辛可寧溶液中，鐵與鈷的比例必需小於 1:500，才能得到滿意的結果，因為氯化鈉和辛可寧的存在，使鈷的 R'_F 值與 R_F 值大為增加，縮短色譜上鐵與鈷間的距離，並且鐵後部拖長尾。

濾紙除純潔外，必需緊密與均勻。在本實驗中用 Düren 261 號（德國）和國產 1 號（瀋陽）濾紙作比較，由於前者緊密和均勻，分離的效果，遠勝於後者（參閱表 2）；後者疏稀不勻，不宜用於本法。

本法只適用於微量鐵的測定，在實驗中所用的鐵量僅為 6.17 γ ，尚未作鐵極限濃度的測定。

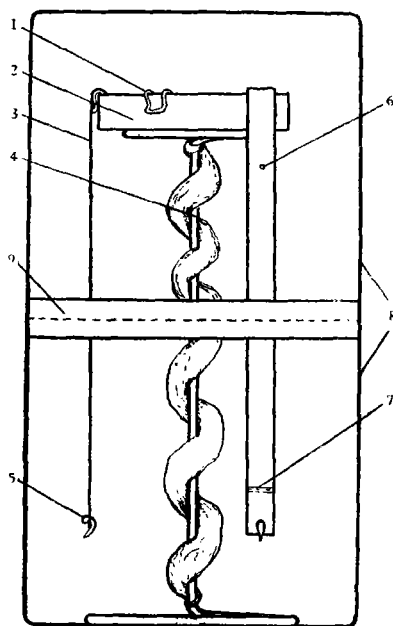
* 1957 年五月七日收到。

實 驗 部 分

1. 操作手續

儀器的準備：取高約 25 厘米，直徑 18 厘米玻璃缸兩隻，缸內放一玻璃棒製的支柱，上繞棉花，柱頂放培養皿，在培養皿邊緣掛小玻架。此種裝置可同時放七條規定大小的紙條（圖 1）。置 100 毫升溶劑[丙酮(A.R. 上海)：濃鹽酸：水 = 87:4:9]^[6]於缸底，棉花柱與缸底溶劑接觸，並使溶劑浸透棉花，培養皿內盛滿三分之二溶劑，將兩缸口重疊，用膠布密封，擱置四小時以上，使缸口充滿飽和溶劑蒸氣。

濾紙的處理：將濾紙剪成寬 3.3 厘米，長 45 厘米條狀。除去雜質，方法有二：（1）將濾紙的一端放入缸內培養皿中，另一端懸空，用同一溶劑沖洗兩晝夜，在空氣中或 40° 以下烘乾；（2）將濾紙浸入 0.1N 鹽酸（經蒸餾除鐵）中，每條濾紙需 80—100 毫升 0.1N 鹽酸，浸漬至少五日，取出用蒸餾水多次洗滌後，在 40° 以下烘乾。



1. 懸紙條的小玻架；2. 培養皿；3. 濾紙條；4. 繞棉花的玻璃柱；
5. 玻鉤；6. 試液起點；7. 溶液前緣；8. 玻璃缸；9. 膠布

鐵的分離、提取和測定：離紙上端 10 厘米處，作起點標記，用吸管滴 0.01 毫升已知比例濃度的鐵鈷混合試液，試液斑點的直徑不得超過 1.5 厘米，俟斑點乾後，將濾紙上端浸入培養皿中（注意避免溶劑直接浸到分析試液斑點上，紙下端不可與缸底溶劑接觸）。放入紙條須迅速。八小時後，溶劑前緣離起點約 30 厘米，取出濾紙在空氣中乾燥。取其中一條用亞鐵氰化鉀溶液噴射，在溶劑前緣處，顯出藍斑痕（鐵）；離起始點約 10 厘米，顯出草青色斑痕（鈷）。用染色斑紙條作標準，將其他平行進行層析的紙條與標準紙條對照，（此時紙條上的離子濃度必須與標準紙條上的濃度相同）離鈷斑點下端 1 厘米的地方剪下，下段僅含鐵，然後在鐵斑下端剪成錐形，將此紙條懸掛在僅盛 0.1N 鹽酸的培養皿上（皿置密閉玻璃鐘罩內），紙條的錐形尖端向下，用 0.1N 鹽酸淋洗十小時，在小燒杯內收

2. 實驗結果

表 1 鈷的含量對鈷的 R'_F 值和 R_F 值的影響 (在稀鹽酸介質中)

溶 液 中 含 鐵			溶 液 中 不 含 鐵		
Fe: Co	R'_F	R_F	Co (γ)	R'_F	R_F
1: 50	0.28	0.26	6.17×50	0.27	0.26
1: 100	0.30	0.28	6.17×100	0.29	0.27
1: 500	0.33	0.29	6.17×500	0.31	0.30
1:1000	0.37	0.32	6.17×1000	0.35	0.32
1:3000	0.47	0.35	6.17×3000	0.42	0.33
1:5000	0.50	0.37	6.17×5000	0.47	0.34

(1) 以上各數據為三次測定的平均值; (2) 溶液中含鐵量為 6.17γ ; (3) 在 Düren 261 號濾紙上進行層析。

表 2 鐵和鈷的 R'_F 值的測定

介 質 濾 紙 R'_F 值 Fe:Co	6N HCl				6NHCl + 飽和 NaCl				6NHCl + 飽和 NaCl + 辛可寧(少量)			
	Düren 261 號		國產 1 號		Düren 261 號		國產 1 號		Düren 261 號		國產 1 號	
	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co
1: 50	1	0.28	0.98	0.29	1	0.53	0.99	0.60	1	0.52	0.98	0.61
1: 100	1	0.30	0.98	0.30	1	0.56	0.99	0.64	1	0.55	0.98	0.69
1: 500	1	0.32	0.98	0.32	1	0.58	0.98	0.68	1	0.59	0.98	0.78
1:1000	1	0.36	0.98	0.39	1	0.57	0.98	0.75	1	0.62	0.97	0.86
1:3000	1	0.44	0.99	0.52	1	0.65	0.98	0.79	1	0.67	0.98	0.89
1:5000	1	0.50	0.98	0.60	1	0.78	0.97	0.82	1	0.76	0.98	0.91

(1) 各 R'_F 值為三次測定的平均值; (2) 每一試驗中含鐵量為 6.17γ ;

(3) 劃橫綫的數值表示鐵在濾紙上拖有長尾。

表 3 直接比色法及層析後比色法測定鐵含量的準確度之比較

Fe:Co	直接比色法測定	層 析 法 分 離 後 比 色 法 測 定			
		Düren 261 號			國產 1 號
		6N HCl	6NHCl + 飽和 NaCl	6NHCl + 飽和 NaCl + 辛可寧	6N HCl
		測得值 (γ)	測得值 (γ)	測得值 (γ)	測得值 (γ)
1: 5	6.15 (0.3)				
1: 10	6.24 (1.0)				
1: 50	6.35 (2.9)	6.15 (0.3)	6.17 (0.0)	6.16 (0.2)	6.19 (0.3)
1: 100	6.90 (11.8)	6.17 (0.0)	6.19 (0.3)	6.12 (0.6)	6.00 (2.8)
1: 500	8.20 (33.1)	6.19 (0.3)	5.99 (2.9)	5.97 (2.9)	5.82 (5.7)
1:1000	8.36 (35.6)	6.21 (0.6)	5.91 (4.2)	5.87 (4.8)	
1:3000	8.48 (37.5)	6.02 (2.4)			
1:5000	9.00 (45.9)	5.92 (4.1)			

(1) 以上數據是四次測定的平均值; (2) 每一試驗中鐵含量為 6.17γ , 選擇此濃度是因這種濃度在比色計靈敏度的範圍以內; (3) 括弧內為相對誤差(%)。

集 2 毫升洗提液,其中應含全部鐵。為保證確實知道已無鐵遺留在紙上,取其中一條洗提後的濾紙,用亞鐵氰化鉀噴射,檢查。在每組試驗中均同時作一空白試驗。將小燒杯中收集試液移入刻度管中,加飽和硫氰酸鉍溶液,使溶液總體積為 5 毫升,搖勻後,用 Unicam 光電比色計測定鐵的濃度。

鎢鈷合金中微量鐵的測定

精確稱衡粉狀合金,用無水碳酸鈉熔融,經加鹽酸中和後,加過量酸和辛可寧^[7],使鎢完全沉澱為鎢酸,過濾,將濾液濃縮。吸取濾液於處理過的濾紙上,每次加入 0.01—0.02 毫升,待前一滴乾後,才能加入次滴。如前述分離和提取微量鐵,再用比色法測定其含量。

摘 要

測定鐵、鈷混合液中數微克的鐵(鎢已事先用化學方法除去),如鐵鈷之比為 1:10 或以下,可毋須分離,進行比色測定。如鐵鈷之比為 1:50 至 1:3000,則用紙層析後再比色測定,結果良好(相對誤差為 0.3—3%)。溶液中如尚含其他化合物及濾紙之品質均對層析分離有影響。

誌謝 本文經裘家奎教授熱誠鼓勵和提供寶貴意見,謹此致謝。

參 考 文 獻

- [1] E. Lederer and M. Lederer, "Chromatography" 2nd. Ed. p. 520, Elsevier, London, 1957.
- [2] O. C. Smith, "Inorganic Chromatography" p. 57, New York, 1953.
- [3] I. Kolier and C. Ribaud, *Anal. Chem.* **26**, 1546 (1954).
- [4] F. H. Burstall *et al.*, *J. Chem. Soc.* 561 (1950).
- [5] J. A. Lewis and L. M. Griffiths, *Analyst* **76**, 388 (1951).
- [6] J. G. Surak, N. Leffler and R. Martinovich, *J. Chem. Educ.* **30**, 20 (1953).
- [7] F. J. Welcher, "Organic analytical Reagents" Vol. IV, p. 229, 1946.
- [8] R. A. Evans, W. H. Parr and W. C. Evans, *Nature* **164**, 674 (1949).

DETERMINATION OF TRACE OF IRON IN TUNGSTEN-COBALT ALLOY WITH THE AID OF PAPER CHROMATOGRAPHY

LIANG YÜ-CHEN

(*Department of Chemistry, Chung-San University*)

ABSTRACT

Estimation of contaminated iron in tungsten-cobalt alloy can be performed with the aid of paper-descending chromatographic method. After the alloy has been fused with sodium carbonate in a platinum crucible, tungsten is removed by precipitation. In the filtrate, iron and cobalt are separated by means of paper chromatography. Cut out the portion of paper strip which contains only iron and extract with 0.1 N hydrochloric acid. Finally iron is determined colorimetrically.

The amount of iron used in each test is 6.17 γ throughout the whole work. The contaminated iron in iron-cobalt hydrochloric acid solution is first determined by direct colorimetric method. When the ratios of iron to cobalt are 1:10; 1:50; 1:100; 1:500, the relative errors are 0.3 %, 2.9 %, 11.8 %, 33.1 % respectively. If iron and cobalt are separated before the colorimetry, the accuracy is improved. For the ratios of iron to cobalt equal to 1:50 until 1:3000, the relative errors of the results are 0.3—3 %. Therefore, when the ratio of iron to cobalt exceeds 1:10, a separation is necessary.

The separation of iron and cobalt is influenced by the method of precipitating tungsten. Using hydrochloric acid as precipitant when the ratio of iron to cobalt is 1:3000, they can be separated clearly on Düren paper No. 261. While using hydrochloric acid and cinchonine in saturated sodium chloride solution as precipitant, iron and cobalt cannot be separated clearly even at a ratio 1:500. Because the presence of sodium chloride and cinchonine increase the R_F value of cobalt and the cobalt spot overlaps the rear part of the iron.

Accuracy is also affected by the nature of the paper. Düren paper No. 261 is dense and even. Accurate results are obtained for solutions in which the ratio of iron and cobalt is within 1:3000. With loose and uneven paper, the long tail of iron appears on the paper when the ratio of iron to cobalt is 1:500. Therefore, the latter is not recommended for this separation.

It is also found that the accuracy of the method is affected by (1) the concentration of cobalt, (2) the nature of the medium and also (3) the property of the paper.