

二、微量分析

适用于极少量物质的分析方法已经应用了许多年了——比如，马尔施的砷检验法和奈斯勒的氨检验法——而作为一种标准分析操作法的微量分析则是 20 世纪发展起来的。它主要是奥地利格拉茨大学的普列格尔和埃米希两人工作的结果。定量微量分析方法在很大程度上是对传统常量方法的高度改进和提高，尽管在某些情况下，也提出过一些新的操作法。

F·埃米希 (Emich, 1860—1940) 在某种意义上来说，是在格拉茨长期任职期间创立定量微量分析法的，他的贡献既包括有机方法也包括无机方法，但后者更主要。埃米希的最有名的学生之一 A·A·本德蒂—皮乞勒 (Bendetti-Pichler 生于 1894 年)，不论是在格拉茨大学与埃米希合作期间，还是 1929 年后在纽约大学和纽约市的奎因斯学院期间，都对微量分析作出过许多贡献。

F·普列格尔 (Pregl, 1869—1930) 曾在格拉茨大学学医，后因对生理化学很感兴趣，被派往生理学研究院作罗利特的助手，他一直在那儿工作。这期间他只是曾与奥斯特瓦尔德和艾米尔·费歇尔一起工作过一年。另外在 1910 年至 1913 年间在因斯布鲁克学院工作过一段时间。

普列格尔在研究胆汁酸时，他只得到一种极少量的需要分析的化合物。而传统方法至少需要几十毫克的量才能进行分析——同时要花长达几个月的时间。普列格尔对传统方法作了改进，使得只要有几毫克的量就足以进行了。按照埃米希提出的模型模式，他通过仔细的按比例缩小他的分析仪器，并采用许多创新办法来加以实现，作为一名熟练的玻璃工和技工，他有能力为自己装配各种所需的设备。

汉堡仪器制造商 W·H·库尔曼制出了一台灵敏度达 0.01 毫克的微量天平。埃米希已证实，用这种天平可以进行令人满意的分析操作。库尔曼受到普列格尔工作的鼓舞，对这种天平作了改进，使天平最大称量重量为 20 克时灵敏度提高了 10 倍。

普列格尔对有机分析做了三年多切实有效的改进。他将李比希的碳氢燃烧法缩小到微量范围，原装苛性钾的玻璃管用装有碱石灰的小管代替，把水吸收在含五氧化二磷的一个类似小管里。1910 年他在维也纳自然研究会上对此法作了公开演示。同样地他还把杜马的氮分析法、蔡泽尔的甲氧基分析法和卡利乌斯的硫和卤素分析法缩小到微量范围。他研制了用于微量熔点测定及微量测定凝固点降低和沸点升高的仪器。

普列格尔可以对少到几毫克的物质进行全面分析。这些方法一经公开很快就被用于痕量物质以及大量物质的分析中，因为它们具有省时、省地、省料的明显优点。普列格尔在格拉茨的实验室成了化学家们极力寻求获得微量分析操作经验的场所。1916 年，普列格尔为满足人们的要求，发表了一篇文章，详细阐述了他所改进和完善了的那些方法。

普列格尔发明的技术在有机化学中具有极大的重要性，由于这项工作他获得了 1923 年诺贝尔化学奖。

其他人也曾对改进微量化学分析作出过贡献，著名的有纽约大学的 J·B·尼德尔 (Niederl 生于 1899 年)。他出生在格拉茨，曾在普列格尔手下从事过研究。他的教学工作，教科书和研究工作对于微量方法在美国的应用起过重要的作用。

美籍华裔化学家马祖圣（1911—）对有机官能团微量分析法作了系统研究；从毫克到微毫克级的有机物的合成技术；微量化学技术在天然产物研究中的应用；如何在普通化学和有机化学及实验中引入简单仪器及微量技术；制作微量技术用的仪器等方面皆作出了贡献。

时至今日，由于谱学在分析化学中的应用，微量化学技术已失去了光彩，然而它的历史地位不容磨灭，它是分析化学发展的一个重要阶段。试想当初如果没有微量化学的出现，甾族化合物的研究便不可能实现。

点滴试验

点滴试验在定性微量分析中起着重要的作用。因为有机试剂对鉴别有机化合物和无机化合物都有着广泛的用途。尽管人们普遍忽视这方面的正规训练，但点滴试验还是广泛地用在了教学和工业实验室中。许多年来这些试验断断续续地已经被人们采用，有几个实验，如铁的没食子试验，可一直追溯到古代。

埃米希对这种试验的系统化作出过重要贡献。而 F·费格尔 (Feigl) 则主要使这种试验变得方便易行了。费格尔曾在维也纳的 W·施伦克 (Schlenk) 手下获得过分析化学博士学位。他在博士学位研究期间，丢开施伦克指定给他的磷酸盐问题，而去从事点滴试验。他对戈佩尔斯莱德在该领域的工作很感兴趣，后来还发表了有关论文，他在维也纳一直呆到 1938 年，那年德国合并了奥地利，他到根特去进行研究工作。他在那儿解决了制造抗砷化三氢的防毒面罩的问题。他在所著的书里叙述了许多反应。并用其中一个反应证实，通过使用硅胶上的二氧化镁，可把砷化三氢毒气氧化成可被吸附的形式。在德国入侵比利时时，费格尔逃到了巴西，并在巴西农业部谋取到一个研究职位。