

БУЛАТОВ М. И., КАЛИНКИН И. П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, изд. 2-е, пер. и доп., 384 стр., 108 рис., 21 табл.

В книге изложены теоретические основы и практические приемы фотометрических методов анализа (спектрофотометрии, фотоколориметрии, колориметрии); описаны общие условия фотометрического определения веществ, аппаратура и методы измерения светопоглощения растворов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Приведены практические работы, иллюстрирующие применение фотометрических методов к анализу примесей и основных компонентов растворов и твердых веществ. Специальные главы руководства посвящены спектрофотометрическому определению состава и констант устойчивости окрашенных соединений, математической обработке экспериментальных данных и некоторым расчетам, встречающимся в практике фотометрического анализа. В приложении приведена библиография фотометрического определения различных элементов.

Руководство предназначено для студентов химико-аналитических специальностей высших учебных заведений. Оно может быть также полезным для аспирантов, работников исследовательских и заводских химических лабораторий.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время в химических лабораториях широко используются фотометрические (абсорбциометрические) методы анализа, позволяющие быстро определять как примеси, так и основные компоненты в различных объектах. Фотометрические методы отличаются простотой выполнения анализа, достаточной точностью и высокой чувствительностью. Эти методы применяются для определения большинства элементов периодической системы в широком интервале концентраций от 10^{-5} — $10^{-6}\%$ ($1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-8}$ г/г) до 90—100%.

В предлагаемом руководстве описаны теоретические основы и практические приемы фотометрических методов анализа, иллюстрированные соответствующими практическими работами.

В I части книги рассматриваются теоретические основы и общие условия фотометрического определения веществ.

Во II части излагаются различные способы фотометрических измерений и применяемая при этом аппаратура. При изложении материала учтены последние достижения в фотометрическом анализе, рассмотрены весьма перспективные методы дифференциальной спектрофотометрии и фотометрического титрования. В этой же части книги приводятся спектрофотометрические методы исследования окрашенных соединений и применяемых реагентов: определение состава, прочности и истинных значений молярных коэффициентов поглощения анализируемых соединений.

В III части руководства излагаются способы статистической обработки экспериментальных данных при небольшом числе измерений и различные расчеты, связанные с фотометрическими определениями. Расчеты и способы математической обработки опытных данных иллюстрируются численными примерами.

В приложении приводятся сведения о важнейших фотометрических реагентах, применяемых для определения различных элементов.

Названия отдельных фотометрических величин и методов, взятые из зарубежной литературы и не являющиеся общепринятыми, сопровождаются английской транскрипцией.

Быстрое развитие фотометрических методов анализа потребовало изложения ряда дополнительных вопросов теории и практики и перераспределения материала по отдельным главам. Поэтому во втором издании значительно переработаны и дополнены почти все разделы книги. Главы «Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений», «Экстракционно-фотометрический метод», а также разделы «Прямой спектрофотометрический анализ по спектрам отражения», «Некоторые специальные приемы фотометрического анализа» написаны заново.

Авторы с большим удовольствием выражают глубокую признательность докт. хим. наук проф. В. Б. Алесковскому, канд. хим. наук А. Б. Бланку, докт. хим. наук проф. В. Т. Чуйко, канд. хим. наук доценту В. Ф. Барковскому, канд. хим. наук В. И. Ганопольскому за ценные советы и замечания, сделанные при переиздании книги. За помощь в подготовке рукописи авторы особо благодарны В. И. Смеловской, В. А. Ивановой и Т. Д. Новиковой.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития промышленности и техники требует использования высокочувствительных методов анализа, позволяющих определять микроколичества (до $10^{-7}\%$) различных веществ. Для этих целей широкое распространение получили оптические методы анализа, основанные на взаимодействии лучистой энергии с анализируемым веществом. По характеру взаимодействия лучистой энергии и способу ее измерения различают:

1) *абсорбционный анализ*, т. е. анализ по поглощению света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (*спектрофотометрия, фотоколориметрия*);

2) анализ по поглощению и рассеянию лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества (*турбидиметрия, нефелометрия*);

3) *флуориметрический (люминесцентный) анализ*, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия лучистой энергии с определяемым веществом.

Все эти методы иногда объединяют в одну группу *фотометрических методов анализа*, хотя они и не имеют общего принципа. Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, тогда как турбидиметрия и нефелометрия — на взаимодействии с дисперсными системами (нефелометрический метод — на измерении рассеянного света, турбидиметрический — проходящего). В последние годы к фотометрическим методам * чаще всего относят лишь фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Наибольшее распространение получили абсорбционные (абсорбиометрические) методы анализа и, в первую очередь, фотоколориметрические. Турбидиметрические и нефелометрические методы используются гораздо реже, обычно лишь в тех случаях, когда для

* В данном руководстве термин «фотометрический анализ» относится лишь к фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.

определяемого вещества не удастся подобрать хороших фотометрических реагентов. Флуориметрический (люминесцентный) анализ, обладающий очень высокой чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-8} \%$), также имеет ограниченное применение вследствие того, что лишь небольшая часть соединений флуоресцирует с достаточной интенсивностью.

Фотометрические (абсорбционные) методы анализа основаны на избирательном поглощении света анализируемым веществом. При взаимодействии со световой энергией в атомах поглощающего вещества происходит переход электронов на более удаленные от ядра орбиты. Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих атомов или молекул. Причем поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающего атома:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

где h — постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек); ν — частота * поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения (скорости световой волны) c ($c = 3 \cdot 10^{10}$ см/сек) к длине волны λ **: $\nu = c/\lambda$.

Энергия излучения обычно характеризуется электромагнитным спектром (рис. 1), охватывающим область от километровых радиоволн до десятых долей ангстрема γ -излучения и космических лучей. Для характеристики участка спектра часто используют волновое число $\bar{\nu}$, которое в отличие от длины волны λ не зависит от рефракции среды. Волновое число $\bar{\nu}$ показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме и определяется соотношением: $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Следовательно, с частотой ν поглощаемого излучения волновое число связано соотношением: $\bar{\nu} = \nu/c$.

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185—400 нм) и видимой (400—760 нм) областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8—1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрические методы — анализ по

* Частота излучения ν измеряется в обратных секундах (сек^{-1}), герцах (гц) или френелях (f); $1 \text{ гц} = 1 \text{ сек}^{-1} = 10^{-12} f$.

** Длина волны λ измеряется в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), микронах или микрометрах ($1 \text{ мк} = 1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$), миллимикронах ($1 \text{ ммк} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мм} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$), нанометрах ($1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

поглощению монохроматического * света и фотоколориметрические — анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света. Оба метода основаны на общем принципе — существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

Фотометрические методы, в которых измеряется светопоглощение окрашенных растворов, иногда называют «колориметрическими». Однако это название, применяемое к оценке цветности, справедливо лишь для немногих визуальных определений по интенсивности окраски растворов. Колориметрический анализ используется сравнительно редко, главным образом, в не приспособленных для аналитических определений условиях (например, геологические экспедиции, полевые работы и т. п.). Точность колориметрического анализа невысокая: ± 10 отн. %.

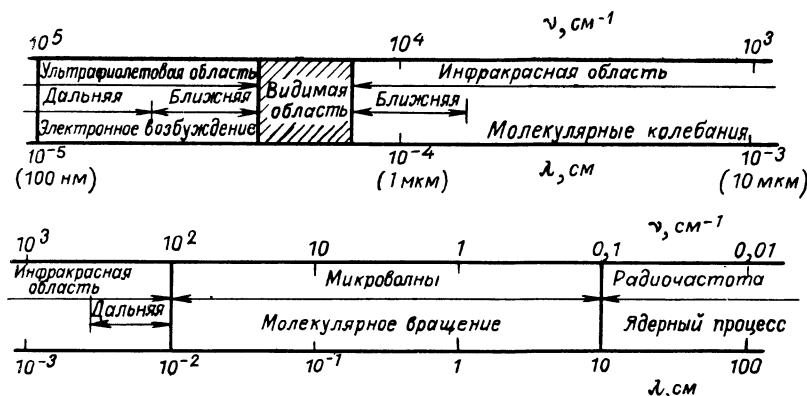


Рис. 1. Электромагнитный спектр излучения.

Фотоколориметрические методы, использующие сравнительно несложную аппаратуру, обеспечивают хорошую точность ($\pm 1-2$ отн. %) и широко применяются в концентрационном анализе (определение концентрации растворов).

В спектрофотометрических методах применяют более сложные приборы — спектрофотометры, позволяющие проводить анализ как окрашенных, так и бесцветных соединений по избирательному поглощению монохроматического света в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра. В отличие от фотоколориметрических эти методы, кроме концентрации светопоглощающих соединений, позволяют определять их состав, прочность и оптические характеристики. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются высокой точностью: $\pm 0,1-0,5$ отн. %. Это прежде всего относится к дифференциальной спектрофотометрии и спектрофотометрическому титрованию, применяющимся для определения веществ в широком интервале концентраций, особенно при больших содержаниях. При соответствующих условиях эти методы не уступают по точности классическим методам анализа.

* Излучение, в котором все волны имеют одинаковую частоту ν (или длину волны λ), называется монохроматическим.

Двумя главными направлениями в развитии современных спектрофотометрических методов анализа являются повышение чувствительности и селективности фотометрических реагентов. В настоящее время высокочувствительные реагенты известны для большинства элементов и, по-видимому, наиболее важным следует считать разработку селективных методов анализа как за счет повышения избирательности фотометрических реагентов, так и за счет изменения условий проведения анализа. Для обоих направлений исключительно важное значение приобретает сочетание фотометрического анализа с экстракцией фотометрируемого соединения органическими растворителями (экстракционно-фотометрический метод).

Высокая специфичность, возможность широкого выбора полос поглощения, сравнительная легкость и высокая точность измерений, достигаемая современной аппаратурой, обеспечивают фотометрическому анализу широкие перспективы для использования в различных областях науки, техники и производства.

Часть

ОБЩИЕ УСЛОВИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Г Л А В А 1

РАСТВОРЫ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ [1]

В фотометрическом (колориметрическом) анализе количество вещества определяется по интенсивности окраски или светопоглощению окрашенных соединений. При прямых фотометрических определениях определяемый ион M при помощи реагента R переводят в окрашенное соединение, а затем измеряют интенсивность окраски его раствора или светопоглощение. При косвенных определениях для анализа используют окрашенные соединения, которые не содержат в своем составе определяемого иона, но при добавлении последнего изменяют интенсивность окраски или светопоглощение в зависимости от его концентрации.

Окрашенные соединения в большинстве случаев являются комплексными или внутрикомплексными (хелатными) соединениями. Интенсивность окраски растворов этих соединений зависит от их свойств и от состава среды.

Рассмотрим основные характеристики окрашенных соединений и условия их фотометрического определения.

Прочность окрашенных соединений

Количественно устойчивость любого комплексного соединения MR_n может быть выражена *константой нестойкости*

$$K = \frac{[M][R]^n}{[MR_n]}$$

или *константой устойчивости*:

$$\beta_n = \frac{1}{K} = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}$$

Прочность окрашенного соединения и его устойчивость в водных растворах увеличиваются с уменьшением константы нестойкости. Чем выше прочность окрашенного комплекса MR_n , тем полнее

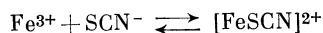
связывается определяемый ион М с реактивом R, тем больше точность и чувствительность фотометрического определения и меньше влияние посторонних ионов, присутствующих в растворе. Так, степень связывания Fe^{3+} в роданидный комплекс заметно уменьшается в присутствии Cl^- , а при наличии фосфорной кислоты происходит полное обесцвечивание раствора роданида железа. Между тем большое количество Cl^- совершенно не влияет на определение железа в виде более прочного салицилатного комплекса; очень мало сказывается также присутствие фосфорной кислоты и фосфатов. Поэтому реактивы для фотометрирования необходимо выбирать таким образом, чтобы окрашенное соединение определяемого иона было достаточно устойчивым ($K \leq 1 \cdot 10^{-8}$) и значительно более прочным, чем возможные соединения этого иона с другими компонентами, присутствующими в растворе.

Постоянство состава окрашенных соединений

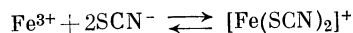
Окрашенное соединение можно считать удобным для применения в фотометрии, если оно имеет также и постоянный состав, отвечающий определенной химической формуле. Постоянный состав окрашенного соединения обуславливает постоянство интенсивности окраски раствора и является одним из основных факторов, влияющих на точность фотометрического определения. Однако в практике нередко наблюдается непостоянство состава. Главные причины этого заключаются в следующем.

Изменение состава окрашенного комплекса в связи со ступенчатым характером его образования и диссоциации. Определяемый ион М, образуя окрашенное соединение MR_n , может быть связан с различным числом ионов (или молекул) реактива R; поэтому в растворе часто находятся в равновесии различные по составу комплексные ионы (MR , MR_2 , MR_3 . . .), имеющие, как правило, одинаковую окраску разной интенсивности. Например, Fe^{3+} образует с SCN^- ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета различной интенсивности (в зависимости от избыточной концентрации роданид-иона).

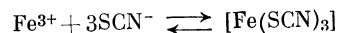
При концентрации ионов SCN^- $5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л:



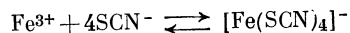
При концентрации ионов SCN^- $1,2 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л:



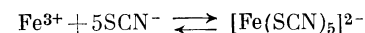
При концентрации ионов SCN^- $4 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л:



При концентрации ионов SCN^- $1,6 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л:



При концентрации ионов SCN^- $7 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л:



В условиях избытка реактива концентрации равновесных форм анализируемого иона определяются избыточной концентрацией реактива (см. стр. 256).

Для того чтобы избежать больших ошибок из-за непостоянства интенсивности окраски анализируемых растворов, необходимо выбирать такие реактивы, с которыми определяемый ион давал бы прочное комплексное соединение, состоящее лишь из какого-то одного комплексного иона. Если такой реактив выбрать невозможно, то определение следует проводить при одинаковых избыточных концентрациях реактива в стандартном и исследуемом растворах. Несоблюдение этого условия приводит к получению окрашенных растворов различной интенсивности и, следовательно, к ошибкам.

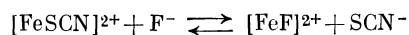
Разложение окрашенного соединения во времени. Многие соединения изменяют интенсивность своей окраски во времени. В некоторых случаях из-за малой скорости реакции образования окрашенных соединений интенсивность окраски развивается постепенно и лишь по истечении определенного времени (10—20 мин) достигает своего максимального и постоянного значения. В других случаях, наоборот, интенсивность окраски развивается очень быстро, но ее постоянное значение сохраняется сравнительно недолго. Спустя некоторое время интенсивность окраски начинает уменьшаться либо потому, что происходит окислительно-восстановительное взаимодействие между реагирующими ионами, либо в результате постепенного разрушения окрашенного соединения под влиянием присутствующих в растворе посторонних веществ, изменения рН среды, явлений гидролиза, ассоциации и т. п.

В фотометрическом анализе можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10—15 мин. Если же устойчивых окрашенных соединений получить не удастся, то используют стойкие имитирующие растворы, одинаковые с ними по окраске, либо к исследуемому окрашенному раствору добавляют специальные стабилизирующие вещества: желатин, крахмал, гуммиарабик, некоторые органические растворители.

Для большинства окрашенных соединений в литературе описано изменение интенсивности окраски во времени, однако, если придется иметь дело с неизученным соединением, то перед фотометрированием необходимо убедиться в возможности получения стойкой окраски исследуемого раствора. Для этого приготавливают 2—3 пробы окрашенного раствора и следят за изменением интенсивности его окраски во времени, сравнивая со свежеприготовленными окрашенными растворами той же концентрации или периодически измеряя оптическую плотность. Постоянство значений оптической плотности окрашенного раствора в течение определенного времени свидетельствует о постоянстве интенсивности его окраски.

Присутствие посторонних веществ, взаимодействующих с определяемым ионом М или с выбранным для фотометрирования реактивом R. Посторонние ионы, присутствующие в анализируемом растворе одновременно с определяемым ионом, часто оказывают значительное влияние на результате определения. Особенно важно учитывать комплексообразующую способность посторонних ионов.

Если определяемый ион М образует с реактивом R менее прочное соединение, чем с посторонним ионом, то определение иона М с помощью этого реактива становится практически невозможным. В этом случае необходимо или удалить посторонний ион, или подобрать новый реактив, который образует с определяемым ионом более прочное соединение. Например, присутствие небольших количеств фторид-ионов вызывает заметное обесцвечивание раствора роданида железа ($K_{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}} = 9 \cdot 10^{-4}$), так как Fe^{3+} связывается в более прочный фторидный комплекс ($K_{[\text{FeF}]^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$):



В присутствии фторид-ионов железо можно определять с помощью другого реактива, например салициловой кислоты, с которой оно образует более прочный салицилатный комплекс ($K_{[\text{FeSal}]^+} = 4 \cdot 10^{-17}$). Даже в тех случаях, когда окрашенное соединение иона М с реактивом прочнее, чем с посторонним ионом, мешающее влияние последнего все же будет сказываться. Правда, оно может быть сведено к минимуму при создании в растворе избытка реактива. Взаимодействие посторонних веществ с ионом М или реактивом R приводит иногда к образованию новых окрашенных соединений, которые значительно затрудняют, а иногда и полностью исключают возможность фотометрического определения иона М.

Влияние pH раствора на фотометрическое определение

Влияние pH раствора на окрашенные комплексы выражается в различных формах, однако, в большинстве случаев оно сводится к изменению состава окрашенного соединения. Изменение pH среды способствует образованию окрашенных комплексов с посторонними ионами, присутствующими в растворе, обуславливает изменение растворимости окрашенных соединений, влияет на состояние окислительно-восстановительного взаимодействия и может вызывать даже полное разрушение окрашенных соединений.

В практике фотометрического анализа встречаются следующие основные случаи влияния кислотности среды на фотометрическое определение.

Окрашенные комплексы с анионами сильных кислот. Анионы сильных кислот (SCN^- , Cl^- , I^- и др.) даже при очень высокой концентрации H^+ в растворе не связываются ими в молекулу кислоты, и концентрация их в растворе практически не изменяется. Следовательно, повышение кислотности раствора не приводит к разру-

шению окрашенного соединения. Малопрочные комплексы ионов определяемых металлов с анионами сильных кислот заметно диссоциируют в растворе с образованием «свободных» ионов металлов. При уменьшении кислотности среды, т. е. при увеличении pH раствора, свободные ионы металла образуют с гидроксил-ионами малорастворимые гидроокиси или основные соли, что приводит к разрушению окрашенного соединения. Поэтому *реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот целесообразно проводить в достаточно кислых средах.*

Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. Когда в качестве реактива используют слабые органические кислоты HR (салициловая кислота, ализарин, диметилглиоксим и другие), изменение pH раствора оказывает довольно сильное, хотя внешне и мало заметное влияние. Полнота связывания иона М в окрашенное соединение MR_n зависит от концентрации в растворе анионов реактива R^- , которая, в свою очередь, зависит от концентрации H^+ в растворе. В кислых растворах концентрация R^- бывает невелика, так как равновесие диссоциации слабой кислоты сильно смещено в сторону образования недиссоциированной (кислотной) формы реактива. Увеличить концентрацию R^- путем повышения общей концентрации реактива не всегда удается, так как слабые органические кислоты часто имеют ограниченную растворимость. В этом случае концентрацию R^- увеличивают повышением pH раствора, которое смещает равновесие диссоциации реактива $\text{HR} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^-$ в сторону образования R^- (ионы водорода связываются ионами гидроксила). Таким образом, *реакцию образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых органических кислот следует проводить по возможности в щелочных средах.* Однако уменьшение концентрации H^+ следует осуществлять очень осторожно, так как при повышении pH раствора может происходить образование основных солей или гидроокисей определяемых металлов; кроме того, при изменении pH раствора может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования.

Окрашенные комплексы с реактивами, проявляющими индикаторные свойства. Многие окрашенные реактивы, являющиеся лабильными органическими кислотами, проявляют индикаторные свойства (ализарин, дитизон, арсеназо, торон и другие). Такие реактивы способны изменять свою окраску с изменением концентрации H^+ . Это связано с состоянием равновесия, в котором кислотная (молекулярная) форма реактива-индикатора HR отличается по структуре и окраске от солевой формы R^- этого же реактива. При повышении pH раствора происходит более полное превращение кислотной формы реактива в солевую: $\text{HR} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}_2\text{O}$. Понижение pH раствора приводит к увеличению концентрации слабой кислоты.

Таким образом, несоблюдение постоянства pH среды приводит к изменению не только интенсивности окраски раствора, но даже и самой окраски. Например, алюминий в слабокислой среде при

pH $\geq 4,5$ образует с ализарином комплексное соединение красного цвета; сам ализарин при этом значении pH имеет желтый цвет. Однако при pH $> 5,5$, вследствие преобладания солевой формы ализарина, раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, который легко можно принять за окраску комплекса алюминия с ализарином. Поэтому определение алюминия с ализарином рекомендуется проводить в интервале pH = 4,5 — 5,0. Следовательно, при использовании реактивов, проявляющих индикаторные свойства, *реакции образования окрашенных соединений следует проводить при строго определенной кислотности раствора.*

Таким образом, во избежание грубых ошибок фотометрическое определение элементов необходимо проводить в строго определенных интервалах значений pH раствора, указанных в соответствующих методиках. Нужный интервал pH среды обеспечивается, как правило, применением буферных растворов.

Влияние количества добавляемого реактива на фотометрическое определение

Реакция образования окрашенного соединения MR_n требует некоторого избытка реактива. В одних случаях для полного связывания иона в окрашенное соединение достаточно прибавить небольшой избыток реактива по сравнению со стехиометрически рассчитанным количеством (30—50%). Это имеет место тогда, когда окрашенное соединение характеризуется высокой прочностью ($K = 1 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^{-17}$) и в растворе отсутствуют компоненты, реагирующие с ионом M или добавляемым реактивом. В других случаях, когда прочность окрашенного соединения невелика и вследствие его значительной диссоциации некоторое количество определяемого иона остается не связанным в окрашенный комплекс, применяют большой избыток реактива, превышающий стехиометрическое количество в 10 раз и более.

Большой избыток реактива требуется и в тех случаях, когда ион M образует с компонентами раствора другие комплексные или труднорастворимые соединения, либо тогда, когда в растворе присутствуют посторонние ионы, реагирующие с добавляемым реактивом.

Кроме избытка реактива, на интенсивность окраски раствора и его светопоглощение оказывает влияние также и порядок сливания растворов.

Применение органических растворителей в фотометрическом анализе

Органические растворители в фотометрическом анализе применяют для разделения ионов, повышения чувствительности и точности определения.

Для разделения ионов применяют не смешивающиеся с водой органические растворители (бензол, хлороформ, четыреххлористый

углерод и другие), с помощью которых ионы экстрагируются (извлекаются) из водной фазы в слой органического растворителя (стр. 54). Кроме разделения экстрагирование позволяет резко повысить чувствительность определения за счет концентрирования определяемого компонента. Для повышения чувствительности и точности фотометрических определений, не связанных с экстрагированием, заменяют обычно органические растворители, хорошо смешивающиеся с водой (этиловый спирт, ацетон, диоксан и другие). Их используют, главным образом, для фотометрического определения малоустойчивых окрашенных соединений, которые в водных растворах в значительной степени диссоциируют на ионы. Неводные растворители уменьшают степень диссоциации окрашенных соединений и тем самым предотвращают ошибки определения. Наиболее удобен для этой цели ацетон, который смешивается с водой в любых соотношениях. Диссоциация большинства электролитов в ацетоне очень сильно уменьшается. Например, фотометрическое определение малоустойчивого синего роданидного комплекса кобальта обычно производят в среде 50%-ного ацетона, так как в водной среде это определение провести практически невозможно. Применение 90%-ного этилового спирта повышает устойчивость роданидного комплекса железа в 250 раз. Прибавление ацетона или этилового спирта оказывается полезным для определения и некоторых других металлов в виде роданидных комплексов.

Г Л А В А 2

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Поглощение света растворами окрашенных соединений

При прохождении света через слой окрашенного вещества часть его отражается, часть поглощается и часть света проходит через слой вещества (рис. 2).

Интенсивность * падающего светового потока при прохождении через поглощающий раствор разлагается на составляющие:

$$I_0 = I + I_n + I_{от}$$

где I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества; $I_{от}$ — интенсивность отраженного светового потока;

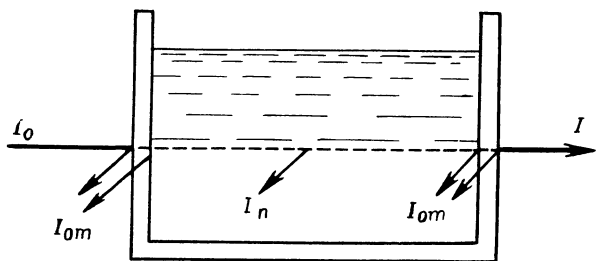


Рис. 2. Прохождение светового потока через окрашенный раствор.

I_n — интенсивность светового потока, поглощенного окрашенным веществом.

При сравнительных измерениях поглощения света различными растворами пользуются одинаковыми кюветами, для которых интенсивность отраженной части светового потока постоянна и мала; потеря света за счет рассеяния при работе с истинными растворами

* Под интенсивностью света понимают мощность (энергию) светового потока, испускаемого источником света в 1 сек внутри телесного угла, равного единице. Единица световой энергии — люмен-секунда (лм · сек) — это энергия светового потока в 1 лм, расходуемая в течение 1 сек.

становится также ничтожно малой. Ослабление света происходит, главным образом, за счет поглощения (абсорбции) световой энергии I_n окрашенным раствором. Интенсивности падающего светового потока I_0 и прошедшего через раствор I могут быть определены экспериментально.

Связь между интенсивностями падающего светового потока I_0 и светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества I , устанавливается *законом Бугера — Ламберта*, согласно которому однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества). Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости:

$$I = I_0 e^{-al}$$

где e — основание натуральных логарифмов; a — коэффициент поглощения; l — толщина поглощающего слоя.

На рис. 3 показана экспоненциальная кривая, выражающая графическую зависимость между интенсивностью светового потока, прошедшего через слой поглощающего вещества, и толщиной слоя.

Связь между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью ($\lg \frac{I_0}{I}$) выражается *законом Бера*, согласно которому оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_1 C$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности; C — концентрация растворенного вещества.

Основной закон светопоглощения* (объединенный закон Бугера—Ламберта—Бера)

Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества

* Иногда его называют основным законом фотохиметрии.

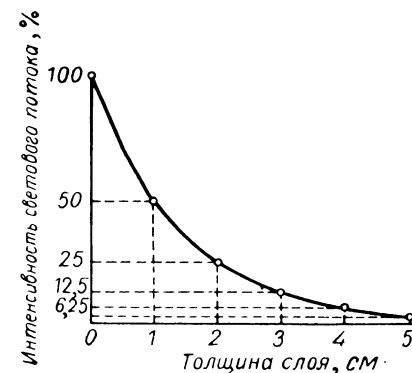


Рис. 3. Графическое выражение закона Бугера — Ламберта.

Основные фотометрические величины, используемые в спектрофотометрии (фотоколориметрии)

Терминология, принятая в отечественной литературе		Терминология, рекомендуемая американской литературой [2-4]	
Термин	Сим-вол	Термин	Сим-вол
Пропускание	T	Пропускание (Transmittance)	T
Оптическая плотность *	D	Поглощаемость (Absorbance)	A
Коэффициент погашения *	k	Коэффициент погашения * (Absorptivity)	a
Молярный коэффициент погашения при длине волны λ	ϵ_{λ}	Молярный коэффициент погашения (Molar absorptivity)	ϵ
Толщина поглощающего слоя окруженного раствором (внутренняя длина кюветы), см	l	Внутренняя длина кюветы, см (Path length)	b
Длина волны света, проходящая через раствор, нм	λ	Длина волны света, проходящая через раствор, нм	λ
		Формула	
		$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kCl}$	$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-abc}$
		$D^{**} = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = kCl$	$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = abc$
		$D^{3*} = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} Cl$	$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$
		$k^{**} = \frac{D}{Cl}$	$a = \frac{A}{bC}$
		$\epsilon_{\lambda}^{3*} = \frac{D}{Cl}$	$\epsilon = \frac{\epsilon aM}{\epsilon = A/bC}$ (где M — молекулярный вес)

* Иногда в отечественной и зарубежной литературе вместо термина оптическая плотность употребляют термин экстинкция (E), а вместо коэффициента погашения — коэффициент экстинкции.

** В этой формуле концентрация выражена в г/л, толщина слоя в см.

3* В этой формуле концентрация выражена в г-мол/л, толщина слоя в см.

и толщины слоя раствора определяется следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl} \quad (1)$$

где k — константа — коэффициент погашения, величина которого зависит от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света.

Это соотношение, известное как закон Бугера — Ламберта — Бера, является основным законом светопоглощения и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа.

Если концентрация C выражена в грамм-молях на литр, а l в сантиметрах, то k становится молярным коэффициентом погашения и обозначается ϵ_{λ} . Уравнение (1) в этом случае будет иметь вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda} Cl} \quad (2)$$

После преобразований и логарифмирования уравнений (1) и (2) получим выражения основных фотометрических величин (табл. 1).

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту погашения:

$$D = \epsilon_{\lambda} Cl \quad (3)$$

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянной величине l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических ошибок (рис. 4).

Уравнения (1) и (2) выведены для монохроматического света, т. е. света определенной длины волны, который может быть выделен с помощью специального оптического устройства — монохроматора. В фотоколориметрии измерение интенсивности световых потоков производят не в монохроматическом, а в полихроматическом свете, т. е. на довольно широком участке спектра — в интервале длин волн 20—100 нм. В этом случае в уравнение (2) вместо молярного коэффициента погашения ϵ_{λ} следует подставлять значения среднего молярного коэффициента погашения ($\bar{\epsilon}$), зависящие от характеристики светофильтра ($\bar{\epsilon} < \epsilon_{\lambda}$).

Молярный коэффициент погашения

Из уравнения (3) следует, что $D = \epsilon_{\lambda}$ при $C = 1$ г-мол/л и $l = 1$ см, т. е. молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность 1M раствора, помещенного в кювету

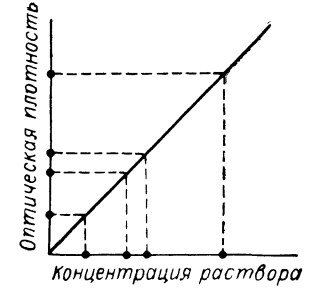


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора.

с толщиной слоя 1 см. Величина молярного коэффициента погашения ϵ_λ зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Молярный коэффициент погашения отражает индивидуальные свойства окрашенных соединений и является их определяющей характеристикой. Для разных веществ молярный коэффициент погашения имеет различную величину.

Для слабоокрашенных веществ, таких как хромат калия, молярный коэффициент погашения составляет 400—500, в то время как у сильноокрашенных веществ, например, у соединений кадмия или цинка с дитизином эти величины достигают значений 85 000 и 94 000 соответственно.

Величина ϵ_λ наиболее интенсивно окрашенных соединений, как правило, не превышает 100 000—120 000. Брауде [5] на основе квантово-химических расчетов показал, что величина ϵ_λ выше 100 000 является маловероятной.

Отклонения от основного закона светопоглощения

Объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера многократно проверялся на опытах, и его можно считать строго установленным; однако на практике могут наблюдаться отклонения, которые происходят за счет несоблюдения закона Бера. Закон Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и поэтому область его применения ограничена.

Концентрация, при которой начинается заметное отклонение от основного закона светопоглощения, зависит от природы поглощающего вещества, степени монохроматичности поглощаемого света, точности измерения и присутствия посторонних веществ. Присутствие посторонних электролитов вызывает деформацию молекул или комплексных окрашенных соединений, вследствие чего изменяется интенсивность окраски и светопоглощение.

При разбавлении концентрированных окрашенных растворов электролитов изменяется степень диссоциации их на ионы, что также вызывает отклонения от закона Бера. Кроме диссоциации и ассоциации молекул, на светопоглощение раствора оказывают влияние явления гидролиза, комплексообразования, образования промежуточных продуктов и коллоидов, таутомерные превращения. Сольватация (гидратация) также сказывается на светопоглощении растворов, так как с изменением концентрации процесс сольватации протекает неодинаково. Эти процессы часто связаны с концентрацией H^+ в растворе, с температурой, с действием солнечного света и т. п. Изменение концентрации H^+ в растворе приводит к различной степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение, к изменению состава последнего или даже к его разрушению (стр. 12). Все эти факторы в той или иной степени обусло-

вливают изменение характера поглощения света окрашенным раствором и вызывают отклонения от закона Бера.

Сильное отклонение от закона Бера наблюдается при разбавлении растворов неустойчивых окрашенных соединений. Так, для 0,1 M раствора малоустойчивого роданидного комплекса железа ($K = 9 \cdot 10^{-4}$) даже двухкратное разбавление вызывает отклонение от закона Бера на 2—3%, в то время как для 0,1 M раствора очень прочного салицилатного комплекса железа ($K = 4 \cdot 10^{-17}$) отклонений от закона Бера не наблюдается даже при разбавлении в 500 раз.

Отклонения от закона Бера при разбавлении окрашенных растворов определяются следующими уравнениями:

в условиях избытка реактива

$$\Delta = \frac{K}{pC} (n-1) \cdot 100 \quad (4)$$

в отсутствие избытка реактива

$$\Delta = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{n}-1) \cdot 100 \quad (5)$$

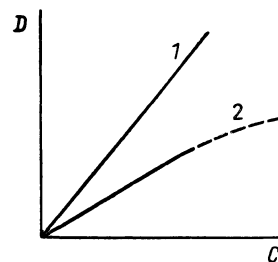


Рис. 5. Влияние степени монохроматичности поглощаемого света на соблюдение основного закона светопоглощения: 1 — монохроматическое излучение; 2 — полихроматическое излучение.

где Δ — относительное отклонение от закона Бера, %; p — кратность избытка реактива; n — кратность разбавления раствора.

Минимальное отклонение от закона Бера при разбавлении даже не очень прочных окрашенных растворов получается в том случае, когда окрашенный раствор разбавляют не чистым растворителем, а раствором реактива, имеющим концентрацию, равную избыточной концентрации реактива в исходном окрашенном растворе. Разбавление окрашенного соединения в этом случае происходит при постоянной избыточной концентрации реактива, поэтому степень диссоциации окрашенного соединения остается неизменной и закон Бера практически не нарушается. Недостаточная монохроматичность поглощаемого светового потока обычно вызывает отрицательные отклонения от основного закона светопоглощения. При этом, чем шире интервал длин волн поглощаемого света, тем уже область определяемых концентраций, где соблюдается основной закон светопоглощения (рис. 5).

Спектры поглощения

Все окрашенные соединения характеризуются избирательным поглощением света. Молярный коэффициент погашения окрашенного вещества и оптическая плотность раствора различны для разных длин волн света, проходящего через окрашенный раствор. Для полной характеристики окрашенных растворов различных соединений пользуются их спектрами поглощения (кривыми светопоглощения).

Для получения спектра поглощения (кривой светопоглощения, построенной в координатах $D = f(\lambda)$ или $\epsilon = f(\lambda)$), проводят серию измерений оптической плотности раствора или молярного коэффициента погашения при различных длинах волн в интересующей области спектра. Измерения проводят через 10—20 нм, а найдя

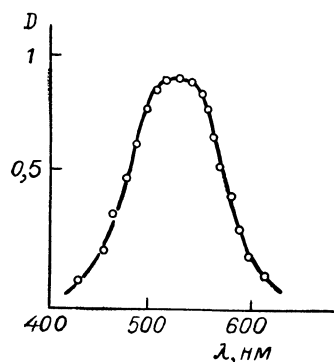


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны поглощаемого света.

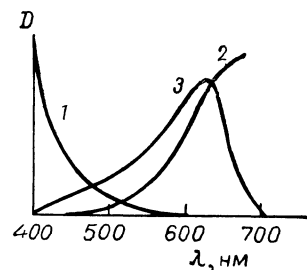


Рис. 7. Спектры поглощения: 1 — хромат калия; 2 — сульфат меди; 3 — роданид кобальта в ацетоне.

границы максимума, промеряют эту область через 1—2 нм. По полученным данным строят кривую (рис. 6).

В соответствии с природой светопоглощения и возможностями оптических приборов, поглощение (или пропускание) света измеряют в видимой ($\lambda = 400 - 760$ нм), ультрафиолетовой ($\lambda = 185 - 400$ нм) и инфракрасной ($\lambda = 760$ нм — 1 мм) областях спектра. Кривые светопоглощения веществ обычно снимают при помощи спектрофотометров, измеряющих оптическую плотность (или пропускание) растворов в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (рис. 7). Менее качественно можно снять спектры поглощения и при помощи фотоколориметров или фотометров, снабженных набором узкополосных светофильтров.

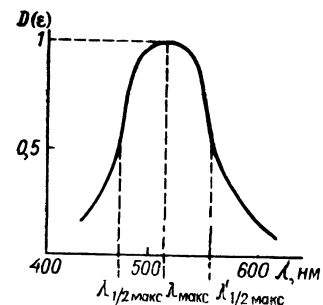


Рис. 8. Размытость максимума поглощения.

У окрашенных веществ максимум поглощения света в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако он может быть и в ультрафиолетовой части спектра, как, например, у хромата калия (кривая 1) и ближней инфракрасной области, как у раствора сульфата меди (кривая 2). Раствор синего роданидного комплекса кобальта в ацетоне наиболее интенсивно поглощает оранжевую часть спектра (600—650 нм) (кривая 3). Такого типа кривые с опре-

деленными максимумами поглощения наиболее характерны для большинства окрашенных веществ.

Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света, обозначается через $\lambda_{\text{макс}}$, молярный коэффициент погашения — $\epsilon_{\text{макс}}$.

Область максимального поглощения лучей характеризуется также *размытостью максимума поглощения* (рис. 8) — интервалом длин волн ($\lambda_{1/2 \text{ макс}} - \lambda'_{1/2 \text{ макс}}$), отвечающим половинным значениям максимального молярного коэффициента погашения или максимальной оптической плотности раствора. Максимум поглощения света в определенной спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность.

Спектральная область, в которой достигается максимальная точность и чувствительность количественных определений

При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательно производить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом

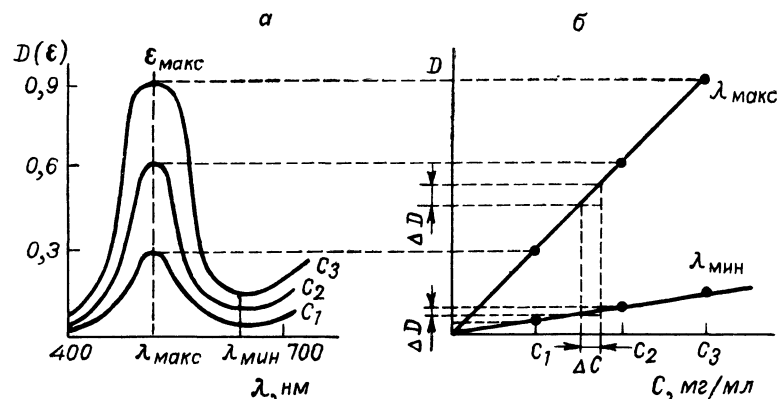


Рис. 9. Сравнение точности измерения оптической плотности раствора и фотометрического определения при разных длинах волн поглощаемого света:

а — спектры поглощения растворов; б — зависимость D от C при $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{мин}}$.

является максимальным*. Это дает возможность провести измерение оптической плотности, а в конечном счете и количественное определение вещества с наибольшей точностью и чувствительностью.

* В более сложных случаях, например, при использовании окрашенных реактивов, оптическую плотность растворов измеряют в области оптимального поглощения (стр. 28 сл.).

Рассмотрим точность измерения оптической плотности окрашенного раствора на разных участках видимой области спектра. Допустим, что рассматриваемое вещество имеет спектр поглощения, показанный на рис. 9, а. Выберем участки спектра, где окрашенное вещество максимально поглощает лучи при $\lambda = 550 \text{ нм}$ и минимально — при $\lambda = 640 \text{ нм}$. Затем, приготовив три пробы окрашенного вещества с различными концентрациями так, чтобы $C_1 < C_2 < C_3$, измерим их оптические плотности при $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{мин}}$. Для обеих длин

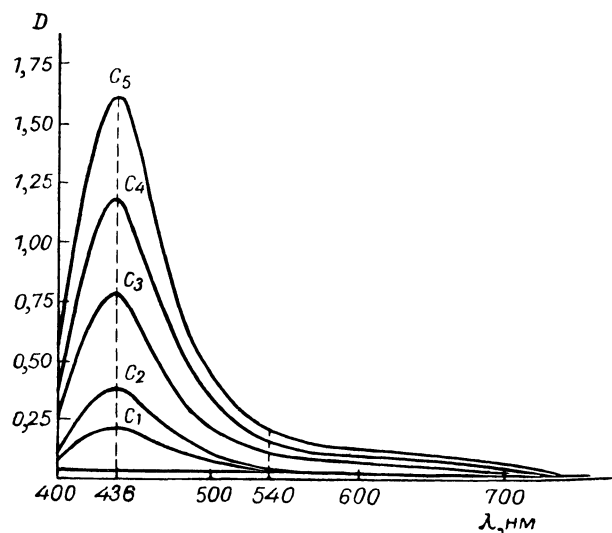


Рис. 10. Спектр поглощения диэтилдитиокарбамината меди в хлороформе ($C_5 > C_4 > C_3 > C_2 > C_1$).

волн строим графическую зависимость оптической плотности от концентрации раствора определяемого вещества. Из рис. 9, б видно, что при изменении концентрации вещества в интервале от C_1 до C_2 (ΔC) соответствующее ему изменение оптической плотности ΔD будет гораздо больше при $\lambda_{\text{макс}}$, чем при $\lambda_{\text{мин}}$. Так как практическая ошибка измерения оптической плотности раствора приблизительно одинакова ($\pm 0,01$), то при большем изменении ΔD это обусловит наименьшую погрешность, т. е. наибольшую точность измерения. При одинаковом же изменении оптической плотности раствора ΔD (ошибка измерения) соответствующее ему изменение концентрации раствора ΔC (ошибка определения) будет гораздо больше при $\lambda_{\text{мин}}$, чем при $\lambda_{\text{макс}}$. Следовательно, точность определения будет тем выше, чем ближе длина волны поглощаемого света будет приближаться к $\lambda_{\text{макс}}$.

К такому же выводу приводит анализ математического выражения оптической плотности: $D = \epsilon_{\lambda} Cl$.

Продифференцировав это выражение по C , получим:

$$\frac{dD}{dC} = \epsilon_{\lambda}; \quad \frac{\Delta D}{\Delta C} = \epsilon_{\lambda}$$

т. е. с изменением концентрации ΔC изменение оптической плотности раствора ΔD тем больше, чем больше молярный коэффициент погашения лучей определяемым веществом. Коэффициент же погашения ϵ_{λ} всегда является наибольшим при $\lambda_{\text{макс}}$.

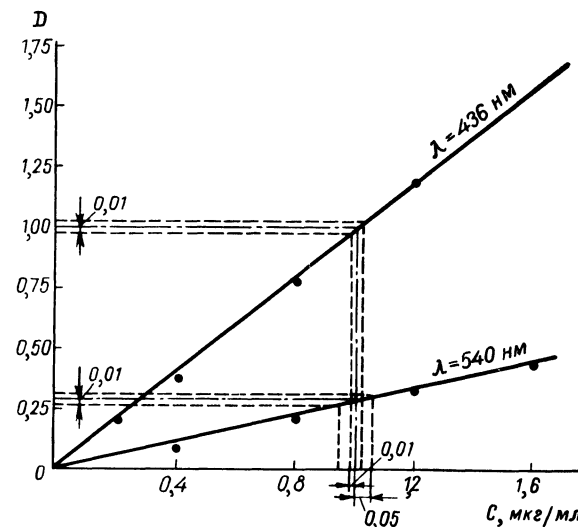


Рис. 11. Зависимость оптической плотности раствора диэтилдитиокарбамината меди от его концентрации при $\lambda = 436 \text{ нм}$ и $\lambda = 540 \text{ нм}$.

В качестве примера можно привести вычисление ошибки определения концентрации раствора диэтилдитиокарбамината меди, спектр поглощения которого представлен на рис. 10, при $\lambda = 436 \text{ нм}$ и $\lambda = 540 \text{ нм}$. Зависимость оптической плотности от концентрации растворенного вещества для этих длин волн показана на рис. 11*.

Если измерение оптической плотности раствора производить при $\lambda = 436 \text{ нм}$, т. е. при $\lambda_{\text{макс}}$, то из рис. 11 видно, что ошибка измерения оптической плотности ΔD , равная $\pm 0,01$, обуславливает ошибку при определении концентрации раствора меди, равную $\pm 0,01 \text{ мг/мл}$. При $\lambda = 540 \text{ нм}$ та же ошибка в измерении оптической плотности ($\pm 0,01$) обуславливает ошибку при определении концентрации раствора уже $\pm 0,05 \text{ мг/мл}$, т. е. ошибка определения

* Оптическая плотность раствора измерялась в кювете с толщиной слоя 5 см.

концентрации раствора меди при $\lambda = 540$ нм в 5 раз больше, чем при $\lambda = 436$ нм.

Измерение оптической плотности раствора в области максимального поглощения лучей позволяет повысить также и чувствительность определения. Поскольку чувствительность определения оценивается величиной молярного коэффициента погашения, то наибольшее значение последнего при $\lambda_{\text{макс}}$ обуславливает и наибольшую чувствительность (при прочих равных условиях).

Рассмотрим чувствительность определения меди в виде диэтилдитиокарбамината при $\lambda = 436$ нм и $\lambda = 540$ нм. Чувствительность определения выражается наименьшей концентрацией вещества, которая рассчитывается из уравнения:

$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}}}{\varepsilon_{\text{макс}} l_{\text{макс}}} \quad (6)$$

Наименьшее значение оптической плотности $D_{\text{мин}}$, которое может быть измерено оптическим прибором, для обоих участков спектра будет одинаковым; толщину слоя раствора l в обоих случаях также берут одинаковой. Тогда минимальные концентрации раствора диэтилдитиокарбамината меди, определяемые на разных участках спектра (при различных длинах волн), будут находиться в обратной зависимости от величин их молярных коэффициентов погашения, т. е.:

$$\frac{C_{\text{мин } 436}}{C_{\text{мин } 540}} = \frac{\varepsilon_{540}}{\varepsilon_{436}} \quad (7)$$

Значения молярных коэффициентов погашения диэтилдитиокарбамината меди для λ_{436} и λ_{540} будут равны соответственно 12 800 и 1600. Подставив эти значения в уравнение (7), получим:

$$\frac{C_{\text{мин } 436}}{C_{\text{мин } 540}} = \frac{1600}{12\,800} = \frac{1}{8}$$

т. е. чувствительность определения меди в виде диэтилдитиокарбамината при 436 нм в 8 раз выше, чем при 540 нм.

Таким образом, выбор участка спектра при фотометрировании определяется следующими условиями:

1) максимальным поглощением лучей проходящего через раствор излучения, обеспечивающим наибольшую чувствительность и точность фотометрического определения;

2) высокой чувствительностью приемника излучения (глаза или фотоэлемента) к выбранному интервалу длин волн;

3) соблюдением основного закона светопоглощения при поглощении лучей выбранного участка спектра;

4) воспроизводимостью результатов измерений.

Светофильтры

Для увеличения чувствительности и точности фотометрического определения целесообразно использовать поглощение, не смешанного (белого) света, а лишь тех лучей, которые максимально поглощаются фотометрируемым окрашенным раствором. Для того чтобы из всей видимой области спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути световых потоков перед поглощающими растворами помещают избирательные поглотители света, называемые

светофильтрами. Светофильтры пропускают лучи лишь в определенном интервале длин волн с полушириной пропускания $\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ — $\lambda'_{1/2 \text{ макс}}$ и практически полностью поглощают лучи других длин волн (рис. 12).

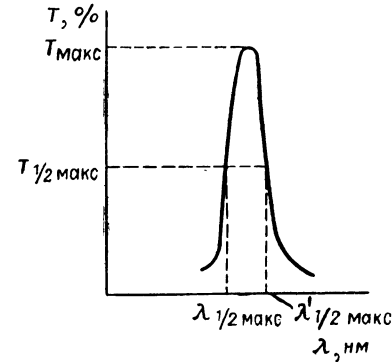


Рис. 12. Спектральная кривая светофильтра ($\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ — $\lambda'_{1/2 \text{ макс}}$ — размытость максимума пропускания).

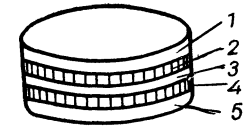


Рис. 13. Интерференционный светофильтр:

1 — стекло-подложка; 2 — слой серебра; 3 — слой MgF_2 ; 4 — слой серебра; 5 — защитное стекло.

Чем уже область максимального пропускания лучей ($\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ — $\lambda'_{1/2 \text{ макс}}$) применяемого светофильтра, тем выше его избирательность к лучам этого интервала длин волн. Наиболее эффективные стеклянные узкополосные светофильтры характеризуются размытостью максимума пропускания (20—30 нм).

В качестве светофильтров применяют цветные стекла и пленки, окрашенные жидкости и интерференционные фильтры. Например, из набора № 106 цветного стекла, выпускаемого отечественной промышленностью, можно составить любой интересующий исследователя набор узкополосных светофильтров. Спектры пропускания (или поглощения) стеклянных светофильтров приводятся в руководствах к фотоколориметрам и в каталогах цветного стекла*.

В настоящее время Минским оптико-механическим заводом им. Вавилова выпускаются наборы и отдельные интерференционные светофильтры (рис. 13) диаметром 40 мм для длин волн 350—800 нм. Светофильтры для длин волн 400—800 нм имеют максимальное пропускание (T) 25—50% с полушириной пропускания $\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ —

* Каталоги цветного стекла издаются Государственным оптическим институтом в г. Ленинграде.

$\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ порядка 2% от длины волны (8—16 нм). Наборы интерференционных светофильтров для области спектра 400—800 нм выпускаются с интервалом 10, 20 и 40 нм.

Светофильтры для фотометрирования выбирают, исходя из спектра поглощения определяемого вещества так, чтобы спектральная область максимального поглощения лучей окрашенным раствором и область максимального пропускания лучей светофильтром была одной и той же, т. е. максимум поглощения раствора должен соответствовать максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра. На рис. 14 показаны спектральные характеристики окра-

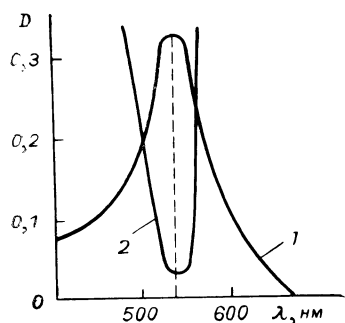


Рис. 14. Кривые поглощения фотометрируемого раствора (кривая 1) и соответствующего ему светофильтра (кривая 2).

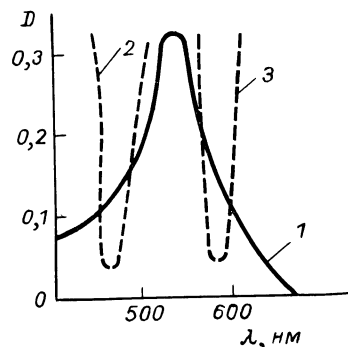


Рис. 15. Кривые поглощения фотометрируемого раствора (кривая 1) и не соответствующих ему узкополосных светофильтров (кривые 2 и 3).

шенного раствора (кривая 1) и правильно выбранного к нему светофильтра (кривая 2).

Фотометрическое определение получается тем точнее, чем более узкий участок спектра удастся выделить светофильтром. Если светофильтр имеет узкую область максимального пропускания лучей, но она не соответствует области максимального поглощения света фотометрируемым раствором (рис. 15), то при работе с таким светофильтром точность определения получается даже меньше, чем при работе вообще без применения светофильтра. Иногда, однако приходится отступать от общего правила подбора светофильтра. Например, если выбранный для анализа реактив R (длина волны максимального поглощения — λ_R) имеет окраску и поглощает свет в той же области спектра, что и анализируемое соединение (длина волны максимального поглощения комплекса — λ_K), то измерение оптической плотности раствора производят не в области максимального поглощения лучей окрашенным соединением MR, а в области оптимального поглощения (при $\lambda_{\text{опт}}$). Эта область соответствует той длине волны (или тому участку спектра), где достигается наибольшая разница ΔD в оптических плотностях окрашенного соединения

и самого реактива (рис. 16). В этом случае используют светофильтр с максимальным пропусканием лучей при $\lambda_{\text{опт}}$.

Другим примером, требующим специального подхода, является фотометрический анализ раствора, содержащего близкие по составу равновесные формы окрашенных соединений, спектры поглощения которых аналогичны, но различаются положением максимумов поглощения. Например, измерения оптической плотности стандартных растворов основного компонента (рис. 17, кривая 1) производили в соответствии с общим правилом при λ_1 . При измерении оптической плотности исследуемого раствора при λ_1 в присутствии неко-

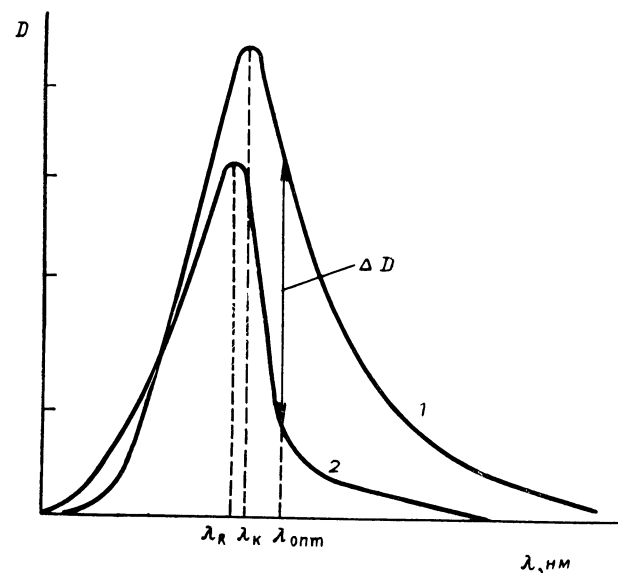


Рис. 16. Наложение спектров поглощения исследуемого соединения (кривая 1) и реактива (кривая 2).

того количества его равновесной формы, которая имеет максимум поглощения не при λ_1 , а при λ_2 (кривая 2), получают заниженные значения концентрации определяемого элемента. В этом случае исследуемый и стандартные растворы целесообразно фотометрировать при некоторой наиболее эффективной длине волны λ_3 , которая соответствует точке пересечения кривых 1 и 2 [6], т. е. при фотометрировании целесообразно применять светофильтр с максимальным пропусканием лучей не в области λ_1 , а в более эффективной области λ_3 . При этой эффективной длине волны, называемой *изобестической точкой*, оба окрашенных соединения определяемого элемента имеют одинаковое светопоглощение, поэтому присутствие в исследуемом растворе равновесной формы окрашенного соединения не будет оказывать влияния на результат анализа.

В тех случаях, когда максимум поглощения раствора выходит за пределы области максимальной чувствительности фотоэлемента или отсутствуют спектральные характеристики как для окрашенного раствора, так и для светофильтра, нужный светофильтр подбирают экспериментально. Для этого приготавливают две пробы исследуемого раствора различной концентрации и измеряют их оптические плотности со всеми имеющимися светофильтрами. Затем для каждого светофильтра находят разность оптической плотности ΔD , соответствующую взятой разности концентрации ΔC окрашенного раствора. Тот светофильтр, при котором абсолютное значение или разность оптической плотности ΔD получается максимальной, является наиболее подходящим для фотометрирования данного окрашенного раствора.

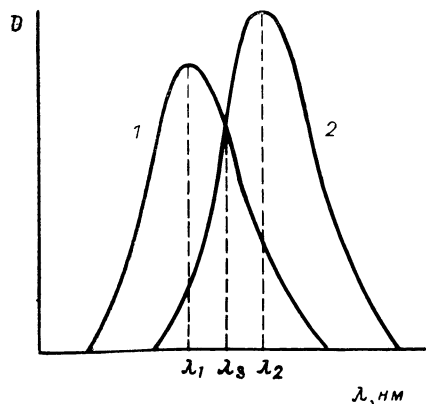


Рис. 17. Спектры поглощения равновесных форм определяемого элемента: 1 — спектр основного вещества; 2 — спектр равновесной формы.

Иногда при подборе светофильтра для фотометрирования используют менее точный, но более быстрый прием — выбирают светофильтр по цвету исследуемого раствора (табл. 2).

Набор светофильтров для фотометрирования окрашенных растворов должен удовлетворять следующим требованиям:

а) максимумы пропускания светофильтров должны перемещаться от фильтра к фильтру по спектру, захватывая более или менее одинаковые участки последнего;

Таблица 2

Цвета растворов и соответствующих им светофильтров

Цвет раствора	Область максимального поглощения лучей раствором, нм	Цвет светофильтра
Желто-зеленый	400—450	Фиолетовый
Желтый	450—480	Синий
Оранжевый	480—490	Зелено-синий
Красный	490—500	Сине-зеленый
Пурпурный	500—560	Зеленый
Фиолетовый	560—575	Желто-зеленый
Синий	575—590	Желтый
Зелено-синий	590—625	Оранжевый
Сине-зеленый	625—700	Красный

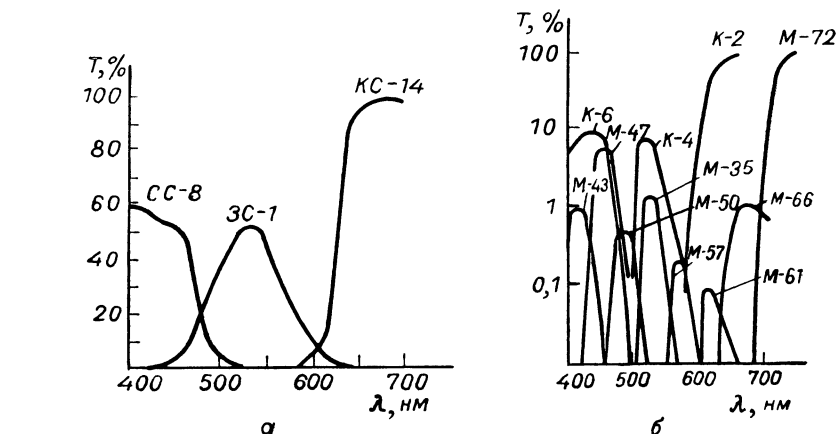


Рис. 18. Спектральные характеристики широкоприменяемых в колориметрии светофильтров: а — светофильтры к фотоколориметру ФЭК-М; б — светофильтры к фотометру ФМ-56.

Характеристики широкоприменяемых в колориметрии светофильтров приведены на рис. 18 и в табл. 3.

б) светофильтр должен полностью поглощать ультрафиолетовые и инфракрасные лучи;

в) светофильтр должен пропускать лучи узкого интервала длин волн, имея при этом высокое значение коэффициента пропускания.

Таблица 3

Спектральные характеристики светофильтров

Светофильтр	Эффективная длина волны $\lambda_{эфф}$, нм	Область максимального пропускания, нм	Ширина области пропускания, нм	Светофильтр	Эффективная длина волны $\lambda_{эфф}$, нм	Область максимального пропускания, нм	Ширина области пропускания, нм
M-43	436	416 ± 10	41	K-1	659	—	—
M-47	465	455 ± 10	43	K-2	633	—	85
M-50	496	500 ± 10	40	K-3	570	—	—
M-53	533	540 ± 10	36	K-4	541	—	51
M-55	550	—	—	K-5	519	—	—
M-57	574	580 ± 10	34	K-6	478	—	77
M-59	590	—	—	K-7	461	—	—
M-61	619	610 ± 10	41	CC-8	—	430 ± 45	90
M-66	665	660 ± 10	64	C-1	—	535 ± 35	70
M-72	726	—	64	KC-14	—	660	—

Чувствительность фотометрических методов

При спектрофотометрических и фотоколориметрических определениях необходима объективная оценка наименьшего количества вещества, которое может быть определено при помощи цветной реакции.

В ряде случаев для таких оценок используют максимальные значения молярных коэффициентов погашения * $\epsilon_{\text{макс}}$. Так, например, зная величину $\epsilon_{\text{макс}}$, из уравнения (6) можно рассчитать минимальную концентрацию вещества, поддающуюся спектрофотометрическому определению [1, 7, 8]:

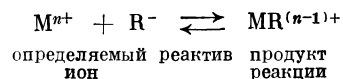
$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}}}{\epsilon_{\text{макс}} l_{\text{макс}}}$$

Если принять $D = 0,001$; $l = 1$ см, $\epsilon_{\text{макс}} = 100\,000$, то $C_{\text{мин}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-8}$ г-мол/л. При увеличении толщины слоя до $l = 10$ см чувствительность определения можно повысить в 10 раз, т. е. $C_{\text{мин}} = 1 \cdot 10^{-9}$ г-мол/л.

При фотоколориметрических определениях в настоящее время величину $D_{\text{мин}}$ около 0,01 обычно признают предельно достижимой, а молярный коэффициент погашения окрашенных соединений в большинстве случаев не превышает 50 000 и $C_{\text{мин}}$ соответственно увеличивается до 10^{-7} г-мол/л (при $l = 1$ см). Так как в ходе выполнения анализов добавляются реактивы, производятся разбавления и используются реактивы со значительно меньшими значениями ϵ , то минимальная определяемая концентрация примесей составит 10^{-5} — 10^{-6} г-мол/л.

При вычислениях $C_{\text{мин}}$ предполагается, что окрашенное вещество, находящееся в растворе, подчиняется основному закону светопоглощения и что даже при очень малых концентрациях образование окрашенного продукта реакции протекает практически полностью.

Если же окрашенное соединение представляет собой электролит, имеющий не очень малую константу диссоциации, то чувствительность реакции будет определяться не только минимально наблюдаемой концентрацией продукта реакции, но и тем количеством (концентрацией) определяемого иона, которое останется несвязанным [8]. Если бы реакция протекала до конца



то ее чувствительность определялась бы минимальной концентрацией продукта реакции, вычисленной по уравнению (6). Так как реакция идет не до конца, то чувствительность определяется такой общей (начальной) концентрацией M^{n+} , при которой возможно обра-

зование продукта реакции $\text{MR}^{(n-1)+}$ минимальной наблюдаемой концентрации.

Константа диссоциации (нестойкости) продукта реакции выражается уравнением

$$\frac{[\text{M}^{n+}][\text{R}^-]}{[\text{MR}^{(n-1)+}]} = K \quad (8)$$

которое можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{[\text{MR}^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}] + [\text{MR}^{(n-1)+}]} = \frac{[\text{R}^-]}{K + [\text{R}^-]} \quad (9)$$

При вычислении чувствительности этой реакции следует принять во внимание, что концентрация $\text{MR}^{(n-1)+}$ равна величине $C_{\text{мин}}$ в уравнении (6). Знаменатель в левой части уравнения (9) равен величине минимальной начальной концентрации M^{n+} , при которой возможно наблюдение продукта реакции и которую можно обозначить через $C'_{\text{мин}}$. Поэтому уравнение (9) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{D_{\text{мин}}}{\epsilon_{\text{макс}} l C'_{\text{мин}}} = \frac{[\text{R}^-]}{K + [\text{R}^-]}$$

откуда [8]

$$C'_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}} (K + [\text{R}^-])}{\epsilon_{\text{макс}} l [\text{R}^-]} \quad (10)$$

Зная константу диссоциации K окрашенного соединения и концентрацию избытка реактива, можно более точно рассчитать чувствительность цветной реакции. Если $[\text{R}^-] \gg K$, то уравнение (10) превращается в более простое уравнение (6).

Как известно, чувствительность реакции характеризуется не только минимальной концентрацией, но и *открываемым минимумом*, т. е. наименьшим количеством вещества, которое может быть еще обнаружено данным реактивом при определенных условиях наблюдения продуктов реакции [8, 9].

Гинзбург и Лурье [10], а также Сендел [11] показали, что чувствительность цветной реакции однозначно выражается числом микрограммов ($1 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$) определяемого элемента, превращенного в окрашенное соединение, которое в слое раствора с поперечным сечением 1 см^2 показывает оптическую плотность, равную 0,001 (условная чувствительность цветной реакции)*.

В табл. 4 [11] в качестве примера приведены условные чувствительности некоторых методов определения меди и никеля.

В большинстве чувствительных цветных реакций обнаруживаемый минимум при спектрофотометрических и фотоколориметрических определениях находится в пределах 0,01—0,001 мкг/см². Во многих работах чувствительность выражают в мкг/мл, хотя без указания толщины поглощающего слоя такая характеристика не является объективной.

* Определение истинных значений молярных коэффициентов погашения описано на стр. 193.

* Чувствительность фотометрических методов определения целого ряда элементов см. в *Приложении* на стр. 271 сл.

Таблица 4

Условная чувствительность некоторых колориметрических методов определения меди и никеля [11]

Применяемый реагент (в скобках указан растворитель)	Чувствительность, $\frac{\text{мкг}}{\text{см}^2}$ (в скобках указана длина волны)
Cu ²⁺	
Дитизон (CCl ₄ , CHCl ₃)	0,0022 (533 нм)
Диэтилдитиокарбаминат (CCl ₄ , CHCl ₃)	0,0040 (436 нм)
Салицилалдоксим (амилацетат)	0,0008 (344 нм)
Ni ²⁺	
Диметилглиоксим + окислитель	0,0042 (445 нм)
Диэтилдитиокарбаминат (изоамиловый спирт)	0,010 (390 нм)
(хлороформ)	0,0019 (325 нм)

В то же время в некоторых методических работах чувствительность цветной реакции обычно оценивают, исходя из воспроизводимости предлагаемого аналитического метода.

В связи с этим, очевидно целесообразно [12, 13] использовать две различные характеристики цветной реакции, одна из которых рассмотрена выше и определяется лишь интенсивностью окраски соответствующего соединения (условная чувствительность цветной реакции: m/s , где m — наименьшее количество определяемого вещества, мкг; s — эффективное сечение кюветы, см²), а вторая учитывает погрешности конкретного метода анализа (определяемый минимум m — мкг).

Для расчета m/s и m в уравнении (6) следует заменить C (в г-мол/л) ее значением [14]:

$$C = \frac{m \cdot 10^3}{nVA}$$

где n — число атомов определяемого элемента, входящих в молекулу поглощающего свет соединения; V — конечный объем раствора, мл; A — атомный вес элемента.

Следовательно,

$$D = \frac{\epsilon l m \cdot 10^3}{nVA} \quad (11)$$

Учитывая, что $V/l = s$ и решая уравнение (11) относительно m и $m/s = a$ получаем соответственно:

$$m = \frac{Ds}{\epsilon} nA \cdot 10^3 \quad (12)$$

$$a = \frac{m}{s} = \frac{D}{\epsilon} nA \cdot 10^3 \quad (13)$$

Если D — минимальное допустимое значение оптической плотности, то уравнения (12) и (13) позволяют рассчитать наименьшее количество определяемого вещества.

Значения условной чувствительности a могут быть использованы при описании новых реагентов или сравнении реагентов друг с другом (см. стр. 271 и [11]), значения определяемого минимума m при изложении конкретных методов анализа см. на стр. 236.

При расчете минимума m необходимо исходить из того, что величина D в уравнении (12) определяется погрешностью анализа, которая характеризуется обычно при помощи стандартного отклонения S_D (средней квадратичной ошибки). Принимая $D_{\text{мин}} = 5S_D$ (стр. 236) и подставляя его в уравнение (12), получим:

$$m = 5 \cdot 10^3 \cdot \frac{nAsS_D}{\epsilon} \quad (14)$$

Из уравнений (12) и (14) видно, что снижение определяемого минимума достигается, с одной стороны, увеличением молярного коэффициента погашения, а с другой — уменьшением эффективного сечения кюветы, наименьшего допустимого значения оптической плотности $D_{\text{мин}}$ и случайных погрешностей определения S_D . Первый путь связан с использованием монохроматоров или узкополосных светофильтров, для которых $\bar{\epsilon} \approx \epsilon_{\text{макс}}$ (где $\bar{\epsilon}$ — средний молярный коэффициент погашения, зависящий от характеристики используемого светофильтра) и с поисками новых высокочувствительных реагентов.

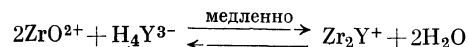
Молярные коэффициенты погашения наиболее интенсивно окрашенных соединений, как правило, не превышают 100 000—120 000 и, следовательно, возможности увеличения чувствительности на этой основе принципиально ограничены. Однако значительная часть окрашенных комплексных соединений, используемых в спектрофотометрии, имеет молярные коэффициенты на 1—1,5 порядка ниже предельных величин и поэтому возможности уменьшения определяемого минимума с помощью новых высокочувствительных реагентов еще не исчерпаны.

Вместе с тем разрабатываются методики, которые позволяют получить «эффективные» молярные коэффициенты погашения значительно выше 100 000. Это можно проиллюстрировать на примере определения субмикрочколичеств (10^{-9} г) фосфат-иона, предложенного Вестом и др. [15—17].

Принцип метода заключается в применении «усилительной реакции» (amplification reaction), в которой исходный определяемый ион является ответственным за образование нескольких других ионов того же самого или иного вещества. Авторы получали в водном растворе фосфомолибдат-ион $12\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4^{3-}$, который отделялся от избытка молибдата экстрагированием гетерополикислоты в бутанол-хлороформ. Затем фосфомолибдат-ион реэкстрагировали в аммиачный буферный раствор, где он разрушался и молибдат-ионы

определяли с помощью реактива Киркбрайт и Джойса [17] — 2-амино-4-хлорбензолтиола. При этом образовывалось 12 сильно поглощающих молекул молибденового комплекса на каждый первоначальный фосфат-ион. Таким образом, «эффективный» молярный коэффициент погашения для фосфат-иона становился равным 360 000 [15, 18].

Если следы определяемого иона могут служить катализатором какой-либо реакции [18—21], продукты которой окрашены, то чувствительность такой «кинетохроматической спектрофотометрии (фотоколориметрии)» — «kinetochromic spectrophotometry» может быть повышена во много раз за счет высоких значений ($> 100\ 000$) «кинетохроматических коэффициентов погашения» [18]. Например, реакция между цирконием и индикатором ксиленоловым оранжевым H_4Y^{3-} в солянокислой среде протекает медленно с образованием красного комплекса (2 : 1):



В присутствии некоторых ионов — арсенатов, фторидов, фосфатов и в меньшей степени сульфатов реакция между ионом металла и реактивом ускоряется и красный комплекс образуется намного быстрее. Можно подобрать условия, при которых не катализируемая реакция протекает только до ограниченного предела, а каталитическая реакция будет протекать с приемлемой скоростью и можно будет измерить количественно эффект катализа. При этом соблюдаются следующие соотношения для арсенат-, фторид-, фосфат- и сульфат-ионов

арсенат : ксиленоловый оранжевый : цирконий 1 : 4 : 8
 фторид : ксиленоловый оранжевый : цирконий 1 : 4 : 8
 фосфат : ксиленоловый оранжевый : цирконий 1 : 8 : 16
 сульфат : ксиленоловый оранжевый : цирконий 1 : 2 : 4

Отсюда видно, что как арсенат-ион, так и фторид-ион катализируют образование четырех хелатных молекул циркония, тогда как фосфат-ион — образование 8 молекул. Микроколичества фосфат-, арсенат-, фторид- и сульфат-ионов образуют с ионом циркония лабильные комплексы, которые могут реагировать с лигандом более быстро, чем устойчивые к замещению полимерные молекулы циркониила, обычно существующие в слабокислых растворах. На основе этих кинетохроматических реакций были найдены «кинетохроматические коэффициенты погашения» для арсенат-иона (200 000), фторид-иона (200 000), фосфат-иона (400 000) и сульфат-иона (40 000).

Описанные системы просты в исполнении, высокоизбирательны и на порядок (до $6 \cdot 10^{-8}$ моль при $l = 1$ см) чувствительнее, чем любая прямая спектрофотометрическая методика для этих ионов [18].

Используя каталитическое действие диэтилдитиокарбамина меди на обесцвечивание иод-азидных растворов при $\lambda = 420$ нм,

А. К. Бабко и др. [21] предложили методику определения следов меди (до 0,06 мкг). Максимальное значение молярного коэффициента погашения $\epsilon_{\text{макс}}$ диэтилдитиокарбамина меди равно 12 800, а условный молярный коэффициент погашения каталитической реакции $\epsilon_k = 3,4 \cdot 10^5$ при $\lambda = 420$ нм, т. е. ϵ_k в 50 раз больше $\epsilon_{\text{макс}}$ и во столько же раз чувствительность определения меди по иод-азидной реакции больше, чем с диэтилдитиокарбаминатом.

Второй путь повышения чувствительности связан с усовершенствованием аналитической методики, аппаратуры и техники измерений. Уменьшение площади поперечного сечения кювет в сочетании с экстракционным концентрированием микропримесей позволяет значительно уменьшить открываемый минимум [8, 9, 12, 13]. В литературе описано большое число микрокювет различной конструкции [8, 13, 14, 22—39], эффективное сечение которых на 1—3 порядка меньше, чем у обычных кювет.

В табл. 5 представлены основные характеристики некоторых моделей.

Если $s = 10^{-2}$ см², а условная чувствительность реакции $a = 0,01$ мкг/см², то $m = as = 10^{-4}$ мкг = 10^{-10} г, т. е. применение микроспектрофотометрии позволяет определять субмикрограммовые количества примесей.

В литературе описан ряд микроспектрофотометров на основе микроскопов и монохроматоров, специально предназначенных для кювет малого объема [29—32] и в большинстве случаев для малых толщин поглощающих слоев. Во многих конструкциях [30—32, 39] кювету устанавливают на предметном столике микроскопа, в котором на месте окуляра помещены фотоумножитель или фотоспротивление.

Отечественной промышленностью выпускается микроспектрофотометр МУФ-5 с автоматической записью спектра в ультрафиолетовой и видимой областях. Помимо этого освоен выпуск приставки ПМО к спектрофотометрам СФ-4, СФ-4А, СФД-2, позволяющих уменьшить поперечное сечение пучка света до $5,76 \cdot 10^{-2}$ см² ($2,4 \times 2,4$ мм).

Конструктивные особенности фотоколориметров ФЭК-М, ФЭК-Н—57, ФЭК—56 также позволяют в 2—5 раз уменьшить отношение объема раствора к толщине поглощающего слоя [40, 41]. В работе [41] двухкратное повышение чувствительности достигалось благодаря тому, что выделенный с помощью диафрагмы узкий пучок света проходил у основания кюветы, заполненной раствором только наполовину. При этом в гнезде держателя кювет помещали оплифованные прямоугольные пластинки из нержавеющей стали или плексиглаза $6,0 \times 23 \times 56$ мм, а во входных окошках кюветной камеры устанавливали круглые металлические диафрагмы с центральным отверстием 3,5 мм (такие диафрагмы прилагаются к прибору ФЭК-Н—57; они могут быть изготовлены и из латуни) [40]. Оптическую плотность измеряли в кюветах с толщиной слоя 2 см, помещенных на подставки у конца кюветодержателя, обращенного

Форма	Материал	Толщина слоя, см	Объем кюветы, мл	Сечение кюветы, см ²	Прибор	Литература
Цилиндрические (капиллярные кюветы)	Эбонит	1	1,75	1,75	Микроколориметр	[28]
	Фторопласт Стекло	5 5 · 10 ⁻¹ —5	2 · 10 ⁻¹ —4 2 · 10 ⁻³ —2 · 10 ⁻¹	4 · 10 ⁻² —8 · 10 ⁻¹ 2 · 10 ⁻³ —8 · 10 ⁻³	Спектрофотометр СФ-4 или Бекмана	[22—24] [25—27]
Прямоугольные кюветы с утопленными стенками	Стекло	10 ⁻¹ —10	2 · 10 ⁻³ —5	2 · 10 ⁻³ —2	Микроколориметры	[29—32]
	Стекло	1—5	5 · 10 ⁻² —7	5 · 10 ⁻² —1,4	Спектрофотометр СФ-4 или Бекмана	[32—35] [36]
Вкладыши в прямоугольные микрокюветы	Органическое стекло	6 · 10 ⁻¹	3 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	—	[35—38]
	Фторопласт	1	5 · 10 ⁻³ —1	5 · 10 ⁻³ —1	—	[35—38]

к осветителю (в упор). Для заполнения кюветы достаточно 3,4—4 мл раствора вместо 9 мл, необходимых для заполнения кюветы до метки, нанесенной на ее боковой грани.

Поперечное сечение окрашенного раствора можно еще больше уменьшить, используя кюветы, снабженные вкладышами из инертного непрозрачного материала с осевым цилиндрическим отверстием минимального диаметра [14].

Так например, вкладыши из фторопласта Ф-4 с диаметром отверстия 9 мм к кюветам с $l = 50$ мм (рис. 19) позволили уменьшить необходимый объем раствора до 3,5—4 мл вместо 20 мл при обычной работе и снизить величину определяемого минимума в 5 раз (от $m = 0,37$ мкг до $m = 0,07$ мкг).

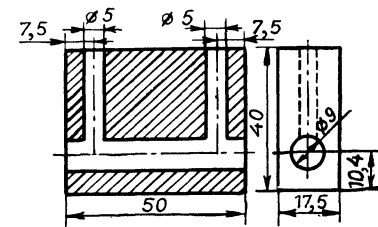


Рис. 19. Вкладыши к кюветам фотоэлектроколориметра ФЭК-М.

Точность фотометрических определений и выбор оптимальных концентраций

Обычная фотокolorиметрия и спектрофотометрия

Расчет относительной ошибки определения неизвестной концентрации в простейшем случае. При обычных фотокolorиметрических и спектрофотометрических определениях концентрация неизвестного раствора C_x (в г/л или мг/мл) может быть рассчитана из уравнения*:

$$C_x = \frac{D}{kl} \quad (15)$$

Чтобы оценить ошибку определения концентрации C_x , необходимо продифференцировать уравнение (15) по переменным D и C :

$$dC = \frac{dD}{kl} \quad (16)$$

В этом уравнении вместо dC и dD можно подставить значения стандартных отклонений S_C и S_D ([42—47]; см. также стр. 230).

Из уравнений (15) и (16) выводится выражение для определения относительной ошибки S_C/C (в %) — коэффициент вариации:

$$\frac{S_C}{C} \cdot 100 = \frac{S_D}{D} \cdot 100 \quad (17)$$

Отношение S_D/D вычисляется [48, 49] из уравнения:

$$\frac{S_D}{D} = \frac{0,4343}{I/I_0 \lg I/I_0} \cdot S_{I/I_0} \quad (18)$$

* Если концентрация выражена в г-мол/л, то $k = \varepsilon$

или

$$\frac{S_D}{D} = \frac{0,4343}{10^{-D} \cdot D} \cdot S_{I/I_0} \quad (19)$$

где $I/I_0 = T$ — пропускание раствора ($T = 10^{-D}$); S_{I/I_0} или S_T — стандартное отклонение величины пропускания, которое может быть определено из 6—10 параллельных отсчетов пропускания.

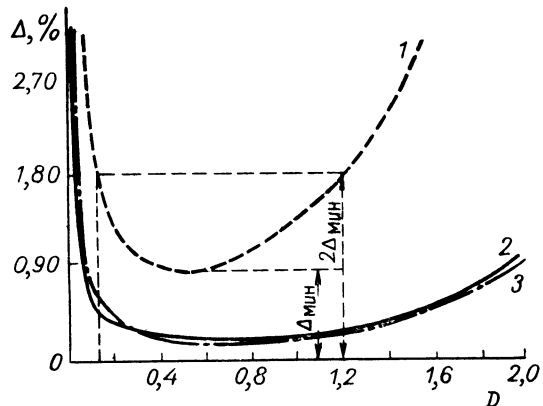
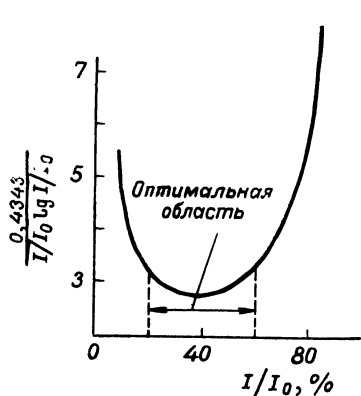


Рис. 20. Зависимость функции $F_x = \frac{0,4343}{I/I_0 \lg I/I_0}$ от пропускания раствора I/I_0 .

Примечание. Если по ординате отложены значения произведения $F_x S_T \cdot 100$, то кривая характеризует зависимость относительной ошибки $\frac{S_C}{C} \cdot 100$ [%] от пропускания раствора.

Рис. 21. Зависимость относительной ошибки от оптической плотности (при $S_T = 0,003$):

1 — кривая рассчитана по Шмидту; 2, 3 — кривые рассчитаны Н. П. Комарем и В. П. Самойловым для спектрофотометра СФ-4 и фотокolorиметра ФЭК-М соответственно.

Значения члена $\frac{0,4343}{I/I_0 \lg I/I_0}$ могут быть выражены как функция I/I_0 (рис. 20) и рассчитаны для различных значений пропускания I/I_0 [50]:

I/I_0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{0,4343}{I/I_0 \lg I/I_0}$	4,300	3,106	2,768	2,728	2,885	3,252	4,0	5,595	10,534	—

На рис. 21 представлена зависимость ошибки $\Delta = \frac{S_C}{C} \cdot 100$ [%] от оптической плотности раствора, рассчитанная по Шмидту [49] (см. уравнения 18, 19) и по Н. П. Комарю и В. П. Самойлову [51].

Как видно из рис. 20 и 21, относительная ошибка определения концентрации зависит не только от величины стандартного отклонения пропускания S_T , но и от пропускания (оптической плотности) раствора, т. е. от концентрации исследуемого раствора.

При $I/I_0 = 0,386$ ($T = 38,6\%$) или $D = 0,434$ относительная ошибка S_C/C будет минимальна.

Согласно уравнению (19), минимальная ошибка $S_C/C = \pm 2,9$ отн. % (при $S_T = 1\%$) наблюдается в интервале 0,3—0,7 ед. оптической плотности [42, 50].

При $D = 0,1$ и 1,3 измерения проводят уже с удвоенной минимальной ошибкой, равной 5,8 отн. %.

Н. П. Комарь и В. П. Самойлов [51] теоретически и экспериментально показали, что обычное выражение зависимости S_C/C от S_D/D не подтверждается. Это связано с тем, что при оценке значений S_D не учитываются погрешности при установке спектрофотометра и фотокolorиметра на нулевое и стопроцентное пропускание и при отсчете пропускания исследуемого раствора. Эти погрешности составляют в ряде случаев основной вклад в общую ошибку измерения. Интервал D , где общая ошибка измерения не превышает удвоенной минимальной, оказался несколько шире, чем на это указывает кривая Шмидта (рис. 21, кривая 1) и данные других авторов. Для СФ-4 и для ФЭК-М этот интервал, в отличие от общепринятого (0,12—1,2), доходит до значений 1,35—1,45. В области слабых оптических плотностей расширение интервала незначительно. Авторы [51] обращают внимание на следующее. Из кривой Шмидта, например, при $S_T = 0,003$ (0,3%) получим $\Delta_{\min} \approx 0,88\%$ и $2\Delta_{\min} \approx 1,76\%$, т. е. эта кривая указывает, что фотометрирование в интервале $D = 0,12—1,2$ возможно с ошибкой $2\Delta_{\min} \approx 1,76\%$. Кривые Н. П. Комаря и В. П. Самойлова (рис. 21, кривая 2 и 3) говорят о возможности фотометрирования с ошибкой $\Delta_{\min} \approx 0,88\%$ в интервале оптических плотностей 0,14—1,9 и с ошибкой $2\Delta_{\min} \approx 1,76\%$ вплоть до значений $D \approx 2,5—2,6$. Сказанное приводит к выводу, что опубликованные ранее теоретические положения указывали заниженный интервал, где ошибка измерения не превышает удвоенной минимальной, и главное давали заниженную точность фотометрирования, т. е. фактически скрывали возможности спектрофотометрического анализа в области высоких значений оптических плотностей.

Расчет максимальной относительной ошибки [49, 52]. В общем виде зависимость между концентрацией раствора и оптической плотностью выражается уравнением прямой [42, 44, 45]:

$$\frac{D}{l} = kC + b \quad (20)$$

где k — наклон кривой (коэффициент погашения); b — отрезок, отсекаемый прямой D/l .

Чтобы найти относительную ошибку определения неизвестной концентрации следует рассчитать C из уравнения

$$C = \frac{D/l - b}{k} \quad (21)$$

и предельную абсолютную ошибку, которая равна сумме абсолютных значений всех частных дифференциалов рассматриваемой функции:

$$dC = \frac{\partial C}{\partial D} dD + \frac{\partial C}{\partial l} dl + \frac{\partial C}{\partial b} db + \frac{\partial C}{\partial k} dk \quad (22)$$

Подставляя соответствующие значения частных дифференциалов в уравнение (22) получают выражение:

$$dC = \frac{1}{kl} dD + \frac{D}{kl^2} dl + \frac{1}{k} db + \frac{D/l-b}{k^2} dk \quad (23)$$

Вместо dD , dl , db , dk можно подставить значения стандартных отклонений $\pm S_D$; $\pm S_l$; $\pm S_b$ и $\pm S_k$. Предполагая, что имеет место наименее благоприятный случай, т. е. что все частные ошибки имеют одинаковый знак (складываются), следует сохранить только положительные значения стандартных отклонений:

$$S_C = \frac{1}{kl} S_D + \frac{D}{kl^2} S_l + \frac{1}{k} S_b + \frac{D/l-b}{k^2} S_k \quad (24)$$

Выражение для расчета относительной ошибки (в %) $\frac{dC}{C} \cdot 100$ выводится из уравнений (24) и (24):

$$\frac{S_C}{C} \cdot 100 = \left(\frac{1}{D-bl} S_D + \frac{D}{l(D-bl)} S_l + \frac{l}{D-bl} S_b + \frac{1}{k} S_k \right) 100 \quad (25)$$

Если предположить, что при измерениях отсутствуют систематические ошибки ($b = 0$, но $S_b \neq 0$), то уравнение (25) примет следующий вид:

$$\frac{S_C}{C} \cdot 100 = \left(\frac{S_D}{D} + \frac{S_l}{l} + \frac{S_k}{k} + \frac{S_b l}{D} \right) 100 \quad (26)$$

Составляющие ошибки в уравнении (26) могут быть вычислены в отдельности:

а) расчет ошибки $\frac{S_D}{D}$ приведен ранее;

б) относительная ошибка S_l/l может быть определена экспериментально из отклонений толщин кювет S_l . Если оптическая плотность измеряется во всех случаях в одной кювете, то ошибка S_l может быть незначительна;

в) ошибка S_k/k содержит стандартное отклонение величины коэффициента погашения k ;

г) ошибка $\frac{S_b}{kC}$ зависит от концентрации раствора.

Из уравнения (26) можно сделать следующие общие заключения для проведения точных спектрофотометрических (фотоколориметрических) измерений.

Ошибка будет меньше, если:

- 1) пропускание раствора близко к величине 0,386 ($D = 0,4343$);
- 2) меньше величина стандартного отклонения пропускания S_T ;
- 3) меньше отклонения между длинами используемых кювет;
- 4) длиннее используемые кюветы;
- 5) меньше величина стандартного отклонения наклона калибровочной кривой S_k ;
- 6) круче наклон кривой (т. е. больше коэффициент погашения);
- 7) меньше величина стандартного отклонения S_b ;
- 8) больше концентрация раствора.

Следует отметить, что некоторые из этих требований, например 1, 4 и 8, противоположны друг другу.

В качестве примера в табл. 6 приведены данные расчета максимальной ошибки определения кобальта (II) в виде перхлората спектрофотометрическим методом.

Таблица 6

Ошибки определения кобальта (II) в виде перхлората классическим спектрофотометрическим методом [49]

$C_{\text{Co}^{2+}}, \frac{g}{l}$	D/l	$\frac{0,4343}{I/I_0 \cdot \lg I/I_0} \cdot S(I/I_0), \%$	$\frac{S_k}{k} \cdot 100, \%$	$\frac{S_b}{kC} = \frac{S_b l}{D}, \%$	$\frac{S_C}{C} \cdot 100$ (общая ошибка), %
2	0,168	$13,57 \cdot 10^{-1}$	1,0532	6,5353	8,95
4	0,334	$2,225 \cdot 10^{-1}$		3,2676	4,54
6	0,506	$1,497 \cdot 10^{-1}$		2,1784	3,38
8	0,674	0		1,6338	2,68
10	0,816	$1,068 \cdot 10^{-1}$		1,3070	2,65
12	1,045	$1,424 \cdot 10^{-1}$		1,0892	2,28
14	1,194	$2,51 \cdot 10^{-1}$		0,93362	2,23

Оптическая плотность измерялась при $\lambda = 511 \text{ нм}$ в кварцевых кюветах длиной 1 см; $k = 0,0874$; $S_k = 0,0092$; $b = 0,0206$; $S_b = 0,0114$.

Из приведенных данных видно, что недостаточно считать член $\frac{S_D}{D}$, как это принято, в качестве основной относительной ошибки определения концентрации: в ряде случаев ее величина в большей степени зависит от ненадежности параметров k и b .

Методы дифференциальной спектрофотометрии (фотоколориметрии) [49, 50, 52—68]

Точность анализа может быть значительно повышена, если использовать методы дифференциальной спектрофотометрии (фотоколориметрии), при которых оптическая плотность исследуемого раствора измеряется не относительно чистого растворителя (или

раствора реактивов), а относительно раствора сравнения, содержащего известное количество определяемого вещества.

Имеется несколько дифференциальных спектрофотометрических методов, отличающихся техникой измерения [52, 62, 63]:

Метод относительного пропускания (Transmittance ration method). В этом случае пропускание можно представить как отношение двух пропусканий:

$$T_{x/r} = \frac{T_{x/s}}{T_{r/s}}$$

(где $T_{x/s} = I_x/I_s$ и $T_{r/s} = I_r/I_s$, а индексы s, r, x относятся соответственно к растворителю, разбавленному раствору сравнения и к раствору неизвестной концентрации).

Концентрация раствора сравнения обычно меньше или равна концентрации неизвестного раствора ($C_r \leq C_x$).

Относительную ошибку определения концентрации (в %) находят из уравнения [52, 62, 63]:

$$\frac{S_{C_x}}{C_x} \cdot 100 = \frac{0,4343}{10^{-D_{x/r}} (D_{x/r} + D_{r/s})} \cdot S_{T_{x/r}} \cdot 100 \quad (27)$$

Функция $F_{x/r} = \frac{0,4343}{10^{-D_{x/r}} (D_{x/r} + D_{r/s})}$ зависит от «абсолютной»

величины оптической плотности раствора сравнения $D_{r/s}$. Так как последний может быть выбран произвольно, то на графике зависимости $F_{x/r} = f(D_{x/r})$ получается ряд кривых, соответствующих выбранной величине $D_{r/s}$. Некоторые кривые представлены на рис. 22, из которого видно:

а) по мере увеличения оптической плотности раствора сравнения по отношению к растворителю $D_{r/s}$ при $D \geq 0,4343$ на кривых наблюдается исчезновение минимума и функция становится монотонной;

б) по мере увеличения $D_{r/s}$ уменьшается величина $F_{x/r}$ и величина относительной ошибки. Наибольшая точность определений должна достигаться при $D_{r/s} = D_{x/r} = 2$. Относительная ошибка измерения концентрации исследуемого вещества может составить при этом 0,1–0,5 отн. %.

Т. М. Малютиной и Б. М. Добкиной [59] показано, что при дифференциальном методе с использованием фотоколориметра ФЭК-Н точность повышается в 2–3 раза по сравнению с абсолютным методом; при использовании прибора ФЭК-55 с ртутной лампой — в 2–4 раза.

В. И. Ганопольский, В. Ф. Барковский и Т. А. Ганопольская ([60]; см. также стр. 111, 120) разработали метод двусторонней дифференциальной спектрофотометрии, при помощи которого можно с высокой степенью точности измерять концентрации как в случае

$C_x > C_r$, так и при $C_x < C_r$. На рис. 23 представлены кривые точности двустороннего дифференциального метода для ряда значений D_r (при $S_T = 1\%$, т. е. $S_T = 0,01$).

Номограмма показывает, в каком интервале оптических плотностей (и соответствующем интервале концентраций) можно проводить анализ, сохраняя заданное значение точности измерений (заданную относительную ошибку), а также позволяет проводить выбор оптимальных условий анализа по методу двусторонней дифференциальной спектрофотометрии.

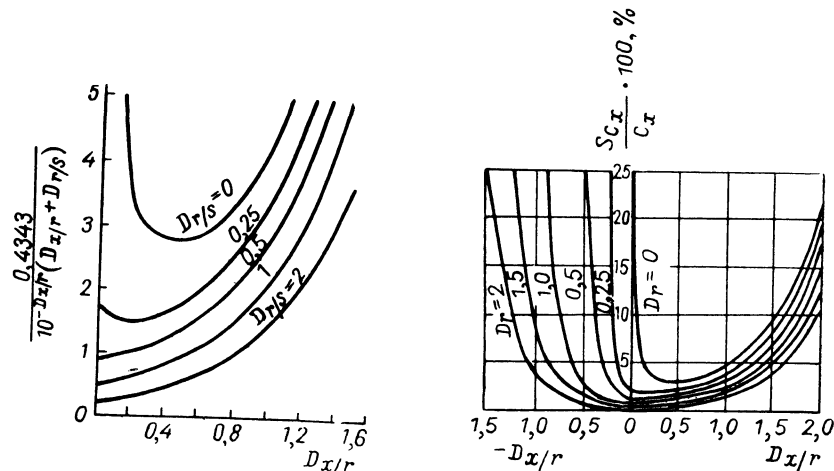


Рис. 22. Зависимость функции $\frac{0,4343}{10^{-D_{x/r}} (D_{x/r} + D_{r/s})}$ от относительной оптической плотности $D_{x/r}$.

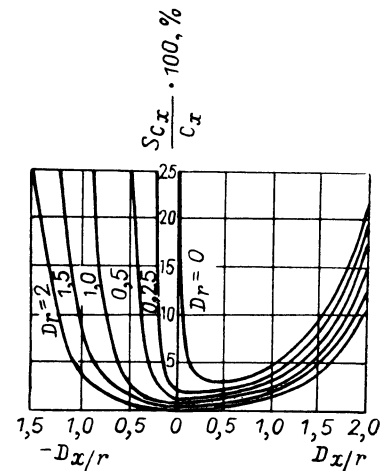


Рис. 23. Расчетные кривые точности двустороннего дифференцирования.

Для расчета максимальной ошибки, допускаемой рассматриваемым методом, когда

$$C_r \leq C_x \quad \text{и} \quad \frac{D_x}{l} = kC_x + b$$

Свела [46] предлагает следующее уравнение:

$$\frac{S_{C_x}}{C_x} \cdot 100 = \left(\frac{0,4343}{10^{-D_{x/r}} (D_{x/r} + D_{r/s})} \cdot S_{T_{x/r}} + \frac{C_x - C_r}{C_x} \cdot S_{l/l} + \frac{S_b}{kC_x} + \frac{S_k}{k} \right) 100 \quad (28)$$

Следует заметить, что второй член правой части уравнения (28), содержащий ошибку определения длины кюветы, умножается на фактор $\frac{C_x - C_r}{C_x}$. Чем ближе величины C_x и C_r друг к другу, тем меньше ошибка, вызванная отклонениями в длине кювет. Если

Ошибки определения кобальта (II) в виде перхлората методом дифференциальной спектрофотометрии [46]

$C_x, \frac{г}{л}$	$\frac{0,4343 S_{T_{x/r}}}{10^{-D_{x/r}}(D_{x/r} + D_{r/s})} \cdot 100, \%$	$\frac{S_k}{k} \cdot 100, \%$	$\frac{S_b}{kC_x} \cdot 100, \%$	$\frac{S}{C} \cdot 100$ (общая ошибка), %
14	0.0432	0,4327	0.6725	1.15
16	0.0273		0.5885	1.05
18	0.0200		0.5231	0.98
20	0.0159		0.4708	0.92
22	0.0837		0.4279	0.94
24	0.0704		0.3923	0.90
26	0.0448		0.3621	0.84

Значительное уменьшение экспериментальных ошибок (это можно показать расчетом) достигают в том случае, когда для построения калибровочного графика используют большое количество точек; например, для интервала, приведенного в табл. 7, следует брать около 20 определений.

Максимально точный метод (Ultimate precision method). В максимально точном методе используют два раствора сравнения с разными концентрациями (C_r и C_Q) для калибровки шкалы пропускания. Ток компенсируется на нуль (нуль процентов пропускания) с более концентрированным раствором, помещенным по ходу светового потока, в то время как по менее концентрированному раствору устанавливается 100%-ное пропускание.

Таким образом, оптические плотности растворов, концентрации которых находятся между этими растворами сравнения ($C_r < C_x < C_Q$), могут измеряться с очень расширенной (растянутой) шкалой.

Пропускание и оптическая плотность неизвестного раствора выражаются следующим образом:

$$T_{\frac{x-Q}{r-Q}} = \frac{I_x - I_Q}{I_r - I_Q}; \quad D_{\frac{x-Q}{r-Q}} = -\lg T_{\frac{x-Q}{r-Q}}$$

Связь между концентрацией C_x и оптической плотностью $D_{\frac{x-Q}{r-Q}}$ нелинейна и может быть представлена в виде:

$$C_x = -\frac{1}{kl} \lg [10^{-D(x-Q)/(r-Q)} (10^{-kIC_r} - 10^{-kIC_Q}) + 10^{-kIC_Q}] \quad (29)$$

Следовательно, калибровочная кривая экспоненциальна и формально подобна кривой, имеющей положительное отклонение от закона Бера (рис. 24). Из-за нелинейности калибровочного графика

систематически применяют одни и те же кюветы, то ошибка S_l/l становится незначительной и может не приниматься в расчет.

Из уравнения (28) можно также сделать следующие общие заключения по точности дифференциальных спектрофотометрических измерений.

Ошибка будет меньше, если:

1) больше концентрация раствора сравнения (его относительная плотность, измеренная по отношению к растворителю, должна быть во всяком случае выше, чем 0,4343);

2) меньше оптическая плотность неизвестного раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения, — наиболее благоприятный случай, когда $D_{x/r} = 0$, т. е. концентрации неизвестного раствора и раствора сравнения равны;

3) меньше стандартное отклонение показаний пропускания;

4) меньше расхождения в длинах рабочих кювет;

5) длиннее используемые кюветы;

6) выше концентрация неизвестного раствора;

7) меньше стандартное отклонение величины b .

8) больше наклон калибровочной кривой, т. е. выше коэффициент погашения окрашенного соединения;

9) меньше стандартное отклонение наклона k .

Некоторые из этих требований, как и в случае обычной спектрофотометрии, находятся в противоречии.

Так, согласно пункту 1 раствор сравнения должен быть как можно более концентрированным. Однако с увеличением концентрации световой сигнал, измеряемый фотоэлементом или другим приемником, становится все слабее и поэтому величина стандартного отклонения пропускания $S_{T_{x/s}}$ будет увеличиваться, что противоречит пункту 3.

На практике при дифференциальных спектрофотометрических определениях раствор сравнения рекомендуется выбирать возможно более высокой концентрации, при которой еще не наблюдается нарушение закона Бера или оно невелико и удается произвести отсчет с точностью абсолютного метода [59, 66].

Расчет общей (максимальной) ошибки и отдельных составляющих ошибок дифференциальных спектрофотометрических измерений кобальта (14—26 г/л) в виде перхлората, измеренных по отношению к оптимальному раствору сравнения, содержащему 12 г/л Co^{2+} , приведены в табл. 7.

Из табл. 7 следует, что ошибка, обусловленная членом $\frac{0,4343 S_{T_{x/r}}}{10^{-D_{x/r}}(D_{x/r} + D_{r/s})} \cdot 100$, который используется многими авторами

как критерий точности, существенно уменьшается при применении дифференциальных спектрофотометрических методов. Между тем общая (максимальная) относительная ошибка определения концентрации может оказаться значительно больше из-за ошибок определения параметров k и b .

выражение для относительной ошибки определения концентрации значительно усложняется [62, 63].

Можно, однако, качественно показать с помощью рис. 24, что в этом случае также наблюдается увеличение точности. Действительно, если ΔD — встречающаяся ошибка в измерении оптической плотности, то соответствующая ошибка ΔC в определении концентрации будет меньше в случае положительного отклонения от закона Бера (ΔC_1) и больше в случае отрицательного (ΔC_3).

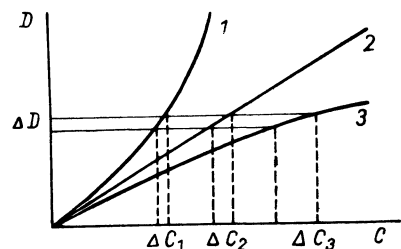


Рис. 24. Ошибки определения концентрации:

1 — при положительном отклонении от основного закона светопоглощения; 2 — при соблюдении основного закона светопоглощения; 3 — при отрицательном отклонении от основного закона светопоглощения.

Пропускание и оптическая плотность равны, соответственно:

$$T_{\frac{x-Q}{s-Q}} = \frac{I_x - I_Q}{I_s - I_Q}; \quad D_{\frac{x-Q}{s-Q}} = -\lg T_{\frac{x-Q}{s-Q}}$$

Связь между концентрацией и оптической плотностью

$$C_x = -\frac{1}{kl} \lg [10^{-D(x-Q)/(s-Q)} (1 - 10^{-kICQ}) + 10^{-kICQ}] \quad (30)$$

экспоненциальна и формально подобна кривой при «положительном отклонении» от закона Бера. Точность этого метода аналогична точности предыдущего метода. Однако, как показали Шигемацу и Табуши [67], на практике дифференциальный метод анализа следов элементов не дает значительных улучшений по сравнению с обычной спектрофотометрией.

Выбор реактива

Реактив для фотометрического определения выбирается, прежде всего, исходя из специфичности взаимодействия анализируемого вещества с определенными аналитическими группами органических реактивов. Например, для никеля специфическими реактивами являются органические вещества, содержащие оксимную группу

=N—OH, для кобальта — реактивы, содержащие в ортоположении —N=O- и —OH-группы, для меди — реактивы, содержащие тио- и аминогруппы одновременно и т. д. [69, 70]. Необходимо также, чтобы окрашенные соединения удовлетворяли требованиям устойчивости и постоянства состава.

Для оценки специфических реактивов используют критерии, сформулированные А. К. Бабко [71]. Лучшим реактивом при прочих равных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает:

1. Наибольшее смещение максимума поглощения: $\Delta \lambda = \lambda_k - \lambda_R$ (где λ_k и λ_R длины волн максимального поглощения комплекса и реактива).

2. Наибольшие абсолютное и относительное изменения величины молярного коэффициента погашения: $\Delta \epsilon = \epsilon_k - \epsilon_R$ и $\Delta = \epsilon_k / \epsilon_R$.

В тех случаях, когда молярные коэффициенты погашения комплекса и реактива неизвестны, реактивы выбирают по наибольшей разности между суммарной оптической плотностью раствора $D_{см}$ и самого реактива: $\Delta D = D_{см} - D_R$.

3. Наибольшую разницу в значениях рН при образовании окрашенных форм комплекса и самого реактива: $\Delta \text{pH} = \text{pH}_k - \text{pH}_R$.

4. Наибольший интервал значений рН, в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора.

Практическим критерием чувствительности реактива служит угол наклона прямой, характеризующей зависимость оптической плотности (или разности оптических плотностей) от концентрации окрашенного вещества. Графическая зависимость определяется при длине волны, где величина D (или ΔD) является максимальной. Чем больше угол наклона (или тангенс угла наклона) этой прямой, чем чувствительнее реактив.

Определение оптимальных условий фотометрического анализа

Прежде всего необходимо установить наиболее благоприятные условия образования окрашенного комплекса и определить оптические характеристики его раствора. С этой целью исследуют влияние рН раствора, избытка реактива, времени, температуры и последовательности добавления реактивов на светопоглощение фотометрируемого раствора. Затем находят оптимальные значения навески и конечного объема анализируемого вещества, а также пределы концентраций, удобные для фотометрических определений.

Определение оптимальных условий можно проводить в следующей последовательности.

Определение области максимального (оптимального) поглощения света раствором анализируемого вещества. Используя спектрофотометры, фотоколориметры ФЭК-Н—52, 54, 57, ФЭК—56 или фотометры ФМ—56, ФМ—58, измеряют оптическую плотность

анализируемого раствора. По данным измерений оптической плотности раствора при разных длинах волн (или с разными узкополосными светофильтрами) строят на миллиметровой бумаге спектр поглощения исследуемого раствора. На регистрирующих спектрофотометрах спектры поглощения записываются автоматически на бланках.

Затем определяют длину волны или участок спектра, где наблюдается максимальное значение оптической плотности $D_{\text{макс}}$ (или разности оптических плотностей $\Delta D_{\text{макс}}$ — в случае окрашенного реактива). Все последующие измерения оптической плотности растворов производят при найденном значении длины волны максимального (оптимального) светопоглощения.

Определение оптимального значения pH раствора. При установлении области pH раствора наиболее благоприятной для образования окрашенного соединения, измеряют оптическую плотность

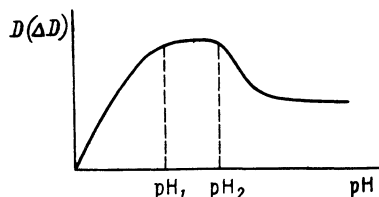


Рис. 25. Зависимость оптической плотности раствора (или разности оптических плотностей ΔD) от pH.

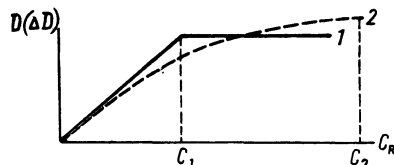


Рис. 26. Графическое определение оптимальной концентрации реактива: 1 — при образовании устойчивого (прочного) окрашенного соединения; 2 — при образовании малопрочного окрашенного соединения.

исследуемого раствора при разных значениях pH и строят график зависимости $D(\Delta D) = f(\text{pH})$ (рис. 25). По графику определяют интервал оптимальных значений pH раствора $\text{pH}_1 - \text{pH}_2$, где наблюдается наибольшее и практически постоянное значение оптической плотности раствора. Если окрашенное соединение извлекается неводным растворителем, то необходимо определить интервал значений pH максимальной степени экстракции анализируемого соединения. При неизвестной оптимальной концентрации избыток реактива в этих опытах берется 2—3-х кратным по отношению к количеству определяемого вещества.

Определение количества реактива, необходимого для полного связывания анализируемого иона в окрашенное соединение. Требуемое количество реактива рассчитывают теоретически (стр. 246) или определяют экспериментально по максимальному выходу продукта реакции, т. е. по максимальному светопоглощению. Для этого готовят серию растворов с постоянным содержанием определяемого иона *, но с различным и все увеличивающимся содержанием реактива. Затем измеряют оптические плотности растворов

* Для этих опытов желательно брать соли кислот, анионы которых не вызывают дополнительного комплексообразования.

и строят график зависимости D (или ΔD) от концентрации реактива C_R (рис. 26).

При образовании устойчивого окрашенного соединения на кривой $D(\Delta D) = f(C_R)$ наблюдается резкий излом в так называемой «точке насыщения», который и определяет минимальное количество реактива, необходимое для максимального выхода продукта реакции (кривая 1). Оптимальное количество реактива в этом случае должно превышать стехиометрическое на 30—50%. При образовании малопрочного комплекса кривая «насыщения» не имеет резкого излома (кривая 2). В этом случае необходимо установить наименьшее количество реактива, при котором практически прекращается увеличение D (или ΔD в случае окрашенного реактива). Это количество и принимается за оптимальное.

Определение * оптимальной навески и конечного объема фотометрируемого раствора [72]. Обозначив наименьшее содержание определяемого иона M в анализируемом образце через p (в %), навеску образца — q (в г), а конечный объем раствора — V (в мл), получим следующее выражение для наименьшей концентрации определяемого иона M (в г/л):

$$C_{\text{мин}} = \frac{qp}{100V} = \frac{10q}{V} \cdot p \quad (31)$$

Если окрашенное соединение образуется по реакции $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$ и реактив тоже окрашен, то величина наименьшей концентрации определяемого иона (в г/л), согласно основному закону светопоглощения, выражается уравнением:

$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}} m A_M}{l(\epsilon_k - n\epsilon_R)} \quad (32)$$

где $D_{\text{мин}}$ — наименьшее значение оптической плотности, измеренное относительно раствора реактива; m и n — стехиометрические коэффициенты, характеризующие состав комплекса M_mR_n ; A_M — атомный вес определяемого иона M ; ϵ_k и ϵ_R — молярные коэффициенты поглощения комплекса и реактива; l — толщина слоя раствора, см.

Решая уравнения (31) и (32) относительно неизвестных q и V , получим:

$$\frac{q}{V} = \frac{D_{\text{мин}} m A_M}{10pl(\epsilon_k - n\epsilon_R)} \quad (33)$$

Вычислив правую часть равенства (33) при оптимальном значении оптической плотности $D_{\text{опт}}$, выбирают разумные значения для q и V . При очень малых отношениях q/V ($\leq 10^{-3}$) нужные величины

* Определение носит приближенный характер. Более точный расчет с использованием приемов математической статистики описан А. Б. Бланком [12].

навески и объема получают разбавлением раствора пробы в калиброванной посуде. Если отношение q/V получается большим ($\geq 0,1$), то чувствительность метода не обеспечивает определение столь малых значений процентного содержания определяемого иона.

В этом случае следует либо применить предварительное концентрирование определяемого иона, либо сменить метод анализа.

Выяснение зависимости светопоглощения раствора от времени и температуры. Фотометрический анализ обычно проводят при одинаковой комнатной температуре, так как изменение температуры раствора во многих случаях вызывает соответствующее изменение светопоглощения. Если даже небольшое изменение температуры (на 2—3 град) приводит к значительному изменению оптической плотности фотометрируемого раствора, то измерения последней производят после предварительного термостатирования.

Для выяснения устойчивости светопоглощения фотометрируемого соединения во времени измеряют оптическую плотность раствора через некоторые промежутки времени и строят график зависимости оптической плотности от времени. Для последующей работы выбирают такой интервал времени, в течение которого максимальное значение оптической плотности раствора сохраняется неизменным или меняется незначительно.

Кроме того, на протяжении всех измерений строго выдерживают время между измерением оптической плотности и приготовлением фотометрируемого раствора.

Г Л А В А 3

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ, ПРЕПЯТСТВУЮЩИХ АНАЛИЗУ

После переведения анализируемой навески в раствор в нем, кроме определяемого компонента, присутствуют и другие ионы, которые часто мешают проведению непосредственного фотометрического определения примеси. Для устранения вредного влияния посторонних ионов их либо отделяют, либо устраняют влияние этих ионов химическими методами (без отделения) или при помощи светочувствительных фильтров.

Отделение мешающих анализу ионов

Фотометрическому анализу часто предшествует разделение основных анализируемых компонентов или отделение определяемых примесей (10^{-2} — $10^{-8}\%$) от мешающих ионов. Методы отделения особенно широко используют при определении ионов в очень разбавленных растворах (до 10^{-10} — 10^{-12} г-ион/л) и при анализе чистых и особо чистых веществ, так как непосредственное определение микропримесей при таких концентрациях невозможно без отделения их хотя бы от главной массы основных компонентов, а часто и от других примесей. Во многих случаях различные методы отделения позволяют одновременно сконцентрировать определяемые вещества в малых объемах, а это повышает чувствительность фотометрических методов.

Для отделения мешающих ионов чаще всего применяются: экстракция не смешивающимися с водой органическими растворителями;

осаждение и соосаждение определяемого иона;
разделение ионов при помощи ионообменников;
отделение мешающих ионов отгонкой легколетучих соединений;
электрохимические методы.

Выбор метода отделения примеси от основной массы анализируемого вещества определяется физическими и химическими свойствами разделяемых компонентов.

Экстракция не смешивающимися с водой органическими растворителями [14, 73—89]. Экстрагирование — один из основных методов отделения определяемого вещества от других веществ, мешающих его количественному определению. Разделение достигается благодаря избирательному переходу вещества из одной фазы, в которой оно растворено или диспергировано, в другую жидкую фазу. По скорости выполнения и эффективности разделения экстракция часто превосходит другие методы отделения мешающих ионов.

Эффективность разделения обычно выражается [74] уравнением:

$$\beta = \frac{(C_1)_o / (C_1)_в}{(C_2)_o / (C_2)_в} = \frac{k_1}{k_2} \quad (34)$$

где β — фактор разделения; k_1 и k_2 — соответственно индивидуальные коэффициенты распределения компонентов 1 и 2; C_1 — концентрация компонента 1 в органической и водной фазах; C_2 — концентрация компонента 2 в тех же фазах.

Для эффективного разделения, как видно из приведенного уравнения, необходимо, чтобы коэффициенты распределения определяемого вещества и мешающих веществ различались в достаточной степени. В тех случаях, когда один из коэффициентов распределения очень мал, а другой велик, разделение достигается легко и быстро. Если же фактор разделения велик, и меньший из коэффициентов распределения также велик, происходит экстракция обоих компонентов, т. е. в этом случае необходимо тем или иным способом подавить экстракцию нежелательного элемента. Экстракция позволяет селективно разделять не только большие количества различных элементов, но, и отделять следы одних элементов от макроколичеств других и концентрировать их в малом объеме органического растворителя, не смешивающегося с водой. Известны случаи извлечения десятых и сотых долей микрограмма вещества (10^{-7} — 10^{-8} г) из 1—2 л водного раствора 5—10 мл органического растворителя.

В настоящее время интенсивно развиваются экстракционно-фотометрические методы, которые позволяют объединить этапы разделения и непосредственного фотометрического определения элементов в одну операцию, так как многие ионы металлов образуют окрашенные соединения, которые могут быть извлечены соответствующими растворителями. Такое обогащение (концентрирование) приводит к значительному повышению чувствительности определения.

Часто измеряют оптическую плотность (пропускание) бесцветного экстракта в ультрафиолетовой области спектра (185—400 нм) или добавляют новый реагент, образующий окрашенное соединение непосредственно в экстракте [75—80]. В случае необходимости используют реэкстракцию, т. е. переводят тем или другим способом определяемый компонент из органической фазы снова в водный раствор и, после соответствующей обработки, фотометрируют. В ряде случаев чувствительность определения может быть повышена во много раз, если экстрагировать не окрашенное соединение следов

определяемых элементов, а продукт цветной реакции, катализируемой этими элементами [75—81].

Все экстракционные приемы по извлечению отделяемого (определяемого) иона из водной фазы в органическую сводятся к тому, что его переводят в такое соединение, которое легко переходило бы в органическую фазу.

В большинстве случаев такими соединениями являются неорганические комплексные, внутрикомплексные и тройные комплексные соединения.

Неорганические комплексные соединения (чаще всего галогенидные и роданидные ацидокомплексы, например HFeCl_4 , HGaBr_4 , HInBr_4 , HTlBr_4 , $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т. д.). В качестве растворителей применяют кетоны, спирты, эфиры. Экстрагирование ионов в виде неорганических комплексных соединений широко применяется как для разделения больших количеств ряда элементов, так и для отделения определяемых микропримесей [14, 73, 74, 83, 88]. Например, можно полностью отделить Fe^{3+} от Ce^{3+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} двух-трехкратной экстракцией диэтиловым эфиром из 4 н. раствора HCl в виде роданидного комплекса [90, 91]. Экстракция хлорида галлия диэтиловым эфиром применяется при определении Ga в алюминиевых сплавах [92], в германии и в двуокиси германия [93]. Из 6 н. раствора HBr ион индия извлекается диизопропиловым эфиром на 97%, а ион цинка практически остается в водной фазе [94]. Экстракция бромидов таллия диэтиловым эфиром используется для отделения от ионов кадмия, свинца и других примесей [95].

Описание свойств экстракционных систем ионных неорганических соединений аналитическими выражениями, количественно связывающими степень экстракции с экспериментальными параметрами, часто бывает затруднительным, так как кислородсодержащие растворители взаимодействуют с металлом и даже с реагентом; для экстракции необходима высокая концентрация реагента, например, соляной кислоты, а при оценке его влияния на равновесие как в водной так и в органической фазах возникают трудности. Помимо этого может иметь место ассоциация ионных или полимеризация молекулярных компонентов и т. д.

Внутрикомплексные соединения (хелаты): дитизонаты [14, 73, 74, 80, 85, 86, 88, 96, 97], оксихинолинаты [14, 73, 74, 80, 84, 86, 88, 93], купферонаты [14, 80, 85, 86, 97, 98], диэтилдитиокарбаминаты [14, 73, 74, 80, 85, 86, 97, 99, 100]. Эти соединения применяются для полного отделения и разделения небольших количеств элементов. Для растворения внутрикомплексных соединений и извлечения их из водной фазы чаще всего используют хлороформ или четыреххлористый углерод. Дитизон, 8-оксихинолин, купферон и диэтилдитиокарбаминат натрия являются групповыми реагентами, которые позволяют определять как группу интересующих аналитика примесей, так и отдельные примеси (меняя pH исходного раствора, добавляя другие комплексообразующие вещества и т. д.). Свойства большинства экстракционных внутрикомплексных

систем могут быть приблизительно охарактеризованы в ряде случаев уравнением [86], стр. 59):

$$k_p = \frac{K_{MR_n} k_{MR_n} K_{HR}^n}{k_{HR}^n} \left(\frac{[HR]_o}{[H^+]} \right)^n \quad (35)$$

где k_p — коэффициент распределения, который представляет отношение равновесных концентраций одного и того же вещества, присутствующего в любых формах в обеих фазах несмешивающихся растворителей*: $k_p = \frac{\sum [M]_o}{\sum [M]_в}$; K_{MR_n} — константа нестойкости экстрагируемого комплексного соединения; K_{HR} — константа диссоциации реагента HR; $k_{MR_n} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_в}$ — коэффициент распределения комплексного соединения; $k_{HR} = \frac{[HR]_o}{[HR]_в}$ — коэффициент распределения реагента.

Из приведенного уравнения (35) видно, что извлечение металла зависит от ряда констант, от концентрации иона водорода в водной фазе и реагента в органической фазе, но *не зависит от концентрации металла*. Изменение концентрации реагента в органической фазе в 10 раз будет также эффективно, как соответствующее изменение рН водной фазы на единицу, т. е. использование высокой концентрации реагента весьма полезно при экстракции металлов, которые легко гидролизуются. Однако, если внутрикомплексное соединение определяют спектрофотометрически, или если реагент имеет значительный молярный коэффициент погашения при длине волны, используемой для измерений, большой избыток реагента нежелателен.

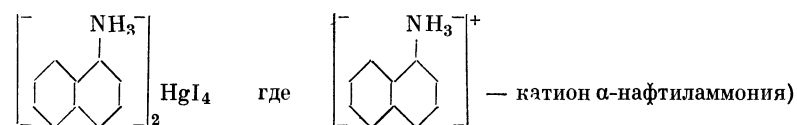
Внутрикомплексные соединения многих металлов интенсивно окрашены и имеют значения молярных коэффициентов погашения в органических растворителях до $1 \cdot 10^5$. Это обстоятельство позволило разработать большое количество экстракционно-фотометрических методов определения малых количеств (до $1 \cdot 10^{-6}\%$) ионов меди, серебра, цинка, железа, алюминия, никеля, кобальта и других элементов в самых разнообразных образцах ([14, 80, 81, 83—87, 96—100]; см. также стр. 128).

Тройные комплексы: металл — галогенид (роданид или другой электроотрицательный адденд) — органическое основание (типа пиридина, антипирина или основного органического красителя). В качестве основных красителей чаще всего применяют трифенилметановые (малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый) и родаминовые красители.

Экстракция при помощи перечисленных реагентов главным образом используется в экстракционно-фотокolorиметрических мето-

дах определения Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{5+} , Ge^{2+} , Zn^{2+} , Tl^{3+} , Te^{4+} , Co^{2+} , Au^{3+} , находящихся в водном растворе в виде $[SbCl_6]^-$, $[GaCl_4]^-$, $[TlCl_4]^-$, $[InBr_4]^-$, $[SnCl_4]^{2-}$ и т. д. ([14, 73, 80, 101]; см. также стр. 128). Эта группа соединений экстрагируется обычно бензолом или толуолом.

Наряду с обычными органическими растворителями предложены твердые экстрагенты, являющиеся легкоплавкими веществами [14, 80, 102—104]. В этом случае галогенидный или роданидный комплексный анион ($[CdI_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ и др.) взаимодействует с легкоплавким амином (например, дифениламин имеет температуру плавления $54^\circ C$, α -нафтиламин — $50^\circ C$, n -толуидин — $43^\circ C$). Взаимодействие происходит при температуре несколько выше температуры плавления амина с образованием соли (например



которая растворяется в избытке водного раствора аммиака и экстрагируется им. При охлаждении экстракт затвердевает и водная фаза удаляется сливанием. Таким способом можно отделить, например, до 100 мг меди от 2 мкг кобальта [102].

Осаждение и соосаждение определяемого иона [85, 88, 103—104]. При разделении определяемого и мешающих ионов осаждением выбирают такой осадитель, при помощи которого определяемый ион выделяется в осадок, а основной компонент анализируемого образца остается в растворе. Если осадок при этом будет несколько загрязнен, то его очищают пересаживанием. Определяемый ион в виде труднорастворимого соединения отфильтровывают, промывают и затем снова переводят в раствор. Методы разделения, при которых в осадок переводится посторонний компонент, нежелательны и применяются лишь при отсутствии другого пути, так как из-за соосаждения могут происходить значительные потери определяемого иона.

При очень малых концентрациях определяемого вещества отделение его затруднено, так как произведение концентрации ионов не достигает величины произведения растворимости (ПР) труднорастворимых соединений и осадок не выпадает. Поэтому проводят соосаждение определяемого микроэлемента с соответствующим носителем (коллектором). В качестве коллекторов обычно применяют труднорастворимые гидроокиси, сульфиды, фосфаты, карбонаты и сульфаты многих металлов, которые захватывают микрокомпонент в момент осаждения.

Соосаждение микропримесей из раствора представляет собой сложное явление и в зависимости от характеристик компонентов и от условий эксперимента может протекать по различным механизмам:

* Иногда коэффициент распределения обозначается через D [86].

за счет образования изоморфных или аномальных смешанных кристаллов, за счет образования твердых растворов различных типов, за счет адсорбции на поверхности коллектора или за счет обмена ионов микрокомпонента с ионами осадка макрокомпонента [105, 106]. Так или иначе микрокомпонент, рассеянный ранее в большом объеме раствора, после соосаждения находится в небольшом количестве осадка. Последний растворяют в малом объеме подходящего растворителя и анализируют. Если, например, первоначальный объем раствора был равен 1000 мл и полученный осадок, содержащий почти все количество микрокомпонента, затем растворен в 0,5 мл кислоты, то концентрация микрокомпонента в этом растворе примерно в 2000 раз больше, чем в исходном.

Известны случаи концентрирования соосаждением в 10—20 тыс. раз и более.

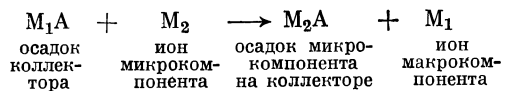
Применяя метод соосаждения, можно выделить и обнаружить микрокомпонент при концентрациях до 10^{-10} — 10^{-12} г-ион/л.

Среди различных способов выделения определяемых микрокомпонентов путем соосаждения с гидроокисями и сульфидами наиболее широкое распространение получили [108]:

- 1) концентрирование путем осаждения вещества, образующего с избытком осадителя коллектор (носитель) для микрокомпонента;
- 2) концентрирование осаждением части макрокомпонента.

В первом случае для соосаждения следов металла, образующего малорастворимую гидроокись или сульфид, в качестве коллектора, как правило, может быть применена гидроокись (сульфид) любого другого металла. Таким способом количественно соосаждаются следы металлов (например, Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) с гидроокисями железа, висмута, магния; микроколичества титана (1 мкг/л) — с гидроокисью алюминия; микропримеси меди — с сульфидами свинца, кадмия, олова, с гидроокисью магния; примеси цинка — с сульфидами кадмия и т. д. [14, 88, 107, 108].

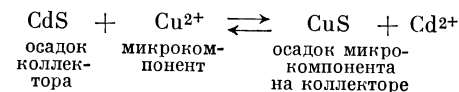
Концентрирование микрокомпонента путем частичного осаждения макрокомпонента в виде гидроокиси (сульфида) наблюдается только в том случае, когда микрокомпонент образует с осадителем менее растворимое соединение, чем макрокомпонент. Механизм соосаждения, по-видимому, можно объяснить ионообменными реакциями, протекающими между ионами микрокомпонента и макрокомпонента в процессе образования осадка [105—109]:



Путем частичного осаждения цинка из раствора его соли щелочью соосаждают микропримесь меди (до $1 \cdot 10^{-4}\%$) и определяют ее затем фотоколориметрически [107, 108]. Для определения меди (до $1 \cdot 10^{-5}\%$) в солях кадмия осаждают небольшую часть кадмия в виде сульфида и в осадке определяют медь колориметрически [108].

Аналогично поступают при определении меди (до $1 \cdot 10^{-5}\%$) в ацетате и нитрате свинца [108, 110, 111].

Для выделения микроколичеств (0,01—20 мкг) различных элементов из растворов используют ионообменные реакции, протекающие с введенными в раствор готовыми осадками. Наиболее удобной для этой цели является фильтровальная бумага, пропитанная труднорастворимым веществом. При фильтровании растворов обеспечивается очень хороший контакт тонкодисперсного осадка, нанесенного на поверхность фильтра, с раствором. В результате ионообменной реакции, например,



($PR_{CdS} = 4 \cdot 10^{-29}$; $PR_{CuS} = 9 \cdot 10^{-45}$) микрокомпонент будет поглощаться из раствора. Таким способом можно отделить 0,0001% меди от никеля или свинца [88], выделить следы цинка из очень разбавленных растворов, применяя в качестве коллектора $Cd(OH)_2$ [109] и т. д.

В других случаях с успехом используют органические соосадители [112, 113], которые имеют ряд преимуществ перед неорганическими коллекторами [103, 104, 112, 113]:

1. Из отфильтрованных осадков органический коллектор легко удаляется простым озолением.
2. Органические соосадители способны извлекать из чрезвычайно разбавленных растворов одни элементы, не захватывая другие, имеющие большие концентрации, т. е. избирательность органических соосадителей может быть очень высока.

Принцип действия ряда таких соосадителей заключается в том, что к водному раствору, содержащему удаляемый ион (например, Ni^{2+}), сначала добавляется органический реагент (8-оксихинолин), дающий малорастворимое соединение с неорганическим ионом, а затем спиртовой (или другой) раствор органического соосадителя (β -нафтола), плохо растворимого в воде. При разбавлении спиртового раствора соосадитель (β -нафтол) выпадает в осадок и может очень полно увлечь с собой соосаждаемое соединение (оксихинолилат никеля). Этим способом можно удалить из раствора никель при разбавлении $1 : 5 \cdot 10^8$ [112].

Иногда соосаждаемый ион, находясь в виде комплексного аниона например $[Zn(SCN)_4]^{2-}$, образует труднорастворимые соли с рядом основных красителей (например, с метиловым фиолетовым и другими). Роданид-ион также дает малорастворимое соединение с метиловым фиолетовым, что позволяет соосаждать цинк из еще более разбавленных растворов. Таким способом удается полностью удалить 1 мкг цинка из 100 мл раствора [112].

Аналогично цинку с роданидом метилового фиолетового можно соосаждать и другие элементы, образующие комплексные анионы; например, висмут, медь, кадмий. На этом же принципе основан

способ отделения микроколичеств цинка, кадмия, ртути, висмута и кобальта от макроколичеств никеля, магния и хрома [114].*

Разделение ионов при помощи ионообменников. Применение органических и минеральных ионообменников для разделения ионов основано на различии прочности соединений ионов с ионообменником. При этом методе разделения ионов используют различие в таких свойствах, как заряды или объемы ионов, степень их гидратации или гидролиза, различие в способности к образованию комплексных соединений с растворителем (элюентом) и изменение этих свойств в зависимости от pH среды и природы ионообменника.

Широко применяют способы разделения ионов, основанные на различии:

полярности ионов;

устойчивости комплексных соединений разделяемых ионов с растворителем (элюентом);

степени гидролиза комплексных ионов;

размеров одинаково заряженных ионов.

Для разделения ионов в растворе создают такие условия (изменение pH среды, введение окислителей, восстановителей или комплексобразующих агентов), при которых мешающие ионы переходят в отрицательно заряженные анионы, в то время как определяемые ионы остаются в виде положительно заряженных катионов. Затем смесь пропускают через колонку с катионитом и последний промывают дистиллированной водой. Определяемые катионы при этом полностью связываются с катионитом, тогда как мешающие анионы будут беспрепятственно проходить через слой катионита и выходить из колонки вместе с промывными водами.

Определяемые ионы извлекают из катионита раствором сильной кислоты и, после соответствующей обработки, фотометрируют. Так, пропуская раствор плавиковой кислоты, содержащей большие количества циркония и следы редкоземельных элементов, через катионит Дауэкс-50, можно полностью сорбировать редкоземельные элементы, в то время как цирконий остается в фильтрате в виде $[ZrF_6]^{2-}$. Точно так же производят полное отделение цинка, образующего $[ZnCl_3]^-$ и $[ZnCl_4]^{2-}$, от больших количеств никеля.

Для разделения катионов можно применять также и аниониты. Например, производят полное разделение свинца и бария, используя способность свинца к образованию комплексов $[PbCl_3]^-$ в солянокислых растворах. Барий не образует хлоридных комплексов и на анионите не сорбируется.

В тех случаях, когда у определяемого и мешающих ионов заряды одинаковой полярности при любых условиях, для их разделения используют различие в прочности связи с ионообменником и раство-

рителем. Для этого через колонку с катионитом пропускают сначала раствор смеси разделяемых ионов, а затем, после промывания водой, — раствор комплексобразующего агента, который извлекает (элюирует) из катионита наименее прочно связанные с ним ионы. В качестве комплексобразующих растворителей применяют либо различные вещества (например, органические кислоты), либо одно и то же вещество, но при различной концентрации и разном значении pH раствора. В зависимости от прочности соединений разделяемых ионов с катионитом и комплексобразующим растворителем, pH раствора и концентрации комплексобразующего вещества, определяемые ионы извлекаются из катионита первыми или последними, либо вообще не извлекаются из него раствором данного комплексобразующего вещества.

В качестве катионитов наибольшее применение находят сильно-кислотные сульфосмолы — стирольные катиониты марок КУ-2, СБС, Амберлит IR-120 и Дауэкс-50 [115]. Из анионитов при разделении ионов металлов используют, главным образом, сильно- и средне-основные — ЭДЭ-10П, Дауэкс-1 и АВ-17; иногда применяют и слабо-основной анионит марки АН-1.

Наибольший интерес представляют селективные катиониты, которые избирательно поглощают лишь определенные ионы [116—118].

Подробные характеристики ионитов отечественных и зарубежных марок и их применение в аналитической химии приводятся в литературе [119—121].

Отделение мешающих ионов отгонкой легколетучих соединений [14, 88, 122]. Этот метод основан на том, что определяемая примесь переводится в химическое соединение, в виде которого и отгоняется от основного компонента. Например, сера часто выделяется в виде сероводорода, мышьяк — в виде мышьяковистого водорода и т. д. Возможен и обратный вариант, когда в легколетучее соединение переводится основной компонент, а примеси остаются в нелетучем остатке. Этот способ широко используется при анализе полупроводниковых материалов, например германия [123, 124] (удаление Се в виде тетрагидролорида), кремния [125] (удаление Si в виде тетрафторида), олова (удаление Sn в виде тетрахлорида), селена, теллура, иода и др.

Электрохимические методы [14, 88, 122]. Из электрохимических методов отделения и концентрирования примесей следует указать на электролиз на ртутном катоде, используемый для выделения большого числа металлов (Fe, Cr, Ni, Co, Zn, Bi, Mo, Sn, Cd и т. д.). Применение маскирующих веществ и регулирование потенциала выделения позволяют выделить на ртутном катоде большие количества тяжелых металлов без выделения примесей других, например при определении следов никеля и цинка в меди высокой чистоты [126].

Электролиз на ртутном катоде удобен для выделения тяжелых и цветных металлов из весьма разбавленных растворов. Выделенные элементы определяют после удаления ртути в токе азота.

* Теоретические основы приемов концентрирования с органическими соосадителями рассмотрены в работах В. И. Кузнецова [104, 112, 113]. Г. В. Мясоедовой [103] опубликован обзор работ за последние годы по применению органических соосадителей в аналитической химии.

Устранение влияния посторонних ионов химическими методами без их отделения

Реакции комплексообразования. Устранение вредного влияния посторонних ионов при помощи реакций комплексообразования сводится либо к связыванию посторонних ионов в бесцветный комплекс, либо к созданию определенной концентрации реактива и рН раствора, обеспечивающих наиболее полный перевод в окрашенное соединение определяемого иона и в наименьшей степени мешающего иона.

Выбор того или иного способа устранения влияния мешающих ионов определяется описанными ниже условиями

Посторонние ионы образуют с реактивом окрашенные соединения. Устранение вредного влияния мешающих ионов в этом случае может производиться следующими способами.

1. Влияние посторонних ионов устраняют путем связывания их соответствующим реактивом в бесцветный комплекс. Относительная прочность окрашенных соединений определяемого и мешающего ионов здесь существенного значения не имеет, поскольку дополнительный маскирующий реактив выбирается таким образом, что от его введения окрашенный комплекс $M_{\text{меш}}R_n$ постороннего иона $M_{\text{меш}}$ разрушается, в то время как окрашенное соединение MR_n определяемого иона M остается без изменений. Для этого необходимо, чтобы прочность комплекса постороннего иона с маскирующим реактивом была больше, чем прочность комплекса его с рабочим реактивом. С другой стороны, прочность комплекса MR_n иона M с рабочим реактивом должна быть также значительно больше, чем прочность комплекса его с маскирующим реактивом (если ион M реагирует с маскирующим реактивом). Так определяют, например, ионы кобальта роданидным методом в присутствии ионов железа. В качестве маскирующего реактива используют раствор фторид-ионов, которые связывают Fe^{3+} в бесцветный фторидный комплекс. Хотя роданид кобальта является менее прочным комплексным соединением, чем роданид железа, тем не менее влияние последнего полностью устраняется, поскольку комплекс Fe^{3+} с маскирующим реактивом (фторид-ионом) прочнее роданида железа, а роданид кобальта, наоборот, прочнее комплекса фторида кобальта.

Для связывания ионов металлов в бесцветные комплексы используют фосфорную, лимонную, винную и некоторые другие органические кислоты.

2. Если определяемый ион M образует более прочное окрашенное соединение по сравнению с посторонним ионом $M_{\text{меш}}$, то можно создать ограниченную концентрацию реактива, которая достаточна для образования окрашенного соединения MR_n с определяемым ионом M , но мала для образования окрашенного соединения $M_{\text{меш}}R_n$ с посторонним ионом $M_{\text{меш}}$. Наиболее благоприятная избыточная концентрация ионов реактива в этом случае определяется как среднее

геометрическое из произведения констант нестойкости окрашенных комплексов.

$$[R^-] = \sqrt{K_{MR_n} K_{M_{\text{меш}}R_n}}$$

Если реактив HR является сильным электролитом, то его концентрация равна концентрации ионов R^- . Если же это слабая кислота, то требуемая концентрация определяется константой диссоциации и величиною рН раствора:

$$[HR] = \frac{[H^+][R^-]}{K_{HR}}$$

Практически полное устранение влияния постороннего иона $M_{\text{меш}}$ достигается при условии, что определяемый ион M связан в окрашенный комплекс не менее чем на 99%. Для этого необходимо, чтобы константа нестойкости окрашенного соединения определяемого иона была приблизительно в 10 000 раз меньше, чем константа нестойкости окрашенного соединения $M_{\text{меш}}R_n$ мешающего иона.

3. Иногда пользуются способом буферного иона — введением в раствор определяемого и мешающего ионов третьего катиона, образующего с тем же реактивом бесцветный комплекс, менее прочный, чем комплекс определяемого иона, но более прочный, чем комплекс мешающего иона. Тогда при достаточном избытке «буферного» иона реактив будет реагировать прежде всего с определяемым ионом, избыток реактива будет связываться в бесцветный комплекс с введенным «буферным» ионом, а препятствующий анализу ион вообще не будет вступать в реакцию с реактивом. Так определяют, например, ионы железа сульфосалицилатным методом в присутствии ионов меди, когда в качестве «буферного» иона применяется алюминий.

Основным условием применения последних двух способов является значительно большая прочность комплекса MR_n определяемого иона по сравнению с различными комплексами $M_{\text{меш}}R_n$ посторонних ионов.

Посторонние ионы взаимодействуют с реактивом без образования окрашенных соединений. Если посторонние ионы образуют с реактивом бесцветные комплексы, то определяемый ион в окрашенное соединение связывается не полностью, так как значительная часть реактива затрачивается на реакцию с посторонними ионами. Вследствие этого происходит ослабление окраски раствора определяемого иона. Устранение влияния посторонних ионов в этом случае осуществляется введением в раствор соответствующего избытка реактива, достаточного для полного связывания в комплексные соединения, как определяемого, так и посторонних ионов.

Посторонние ионы имеют собственную окраску. Устранение влияния окрашенных посторонних ионов осуществляют путем связывания их соответствующим реактивом в бесцветный комплекс, аналогично тому, как это описано в способе маскирующего реактива (стр. 62).

Изменение валентности мешающего иона. Посторонний ион, образующий с реактивом окрашенное соединение, переводят в такое валентное состояние, в котором он не взаимодействует с реактивом или не образует с ним окрашенного соединения и не имеет собственной окраски. Например, при определении молибдена роданидным методом в присутствии Fe^{3+} влияние последнего устраняют восстановлением его до Fe^{2+} , применяя не очень сильный восстановитель. При определении никеля с диметилглиоксимом в присутствии Fe^{2+} влияние последнего устраняют, наоборот, окислением до Fe^{3+} .

Выбор соответствующего окислителя или восстановителя определяется соотношением нормальных окислительно-восстановительных потенциалов определяемого и мешающего ионов. Окислители или восстановители подбираются таким образом, чтобы их сила была достаточной для изменения валентности мешающего иона и недостаточной для изменения валентности определяемого иона.

Устранение влияния мешающих ионов при помощи светофильтров

Светофильтры для устранения влияния мешающих ионов применяют только в тех случаях, когда окрашенные соединения определяемого и мешающего ионов имеют различную окраску, причем

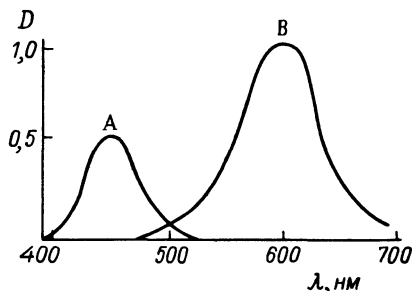


Рис. 27. Спектры поглощения окрашенных соединений определяемого (А) и постороннего (В) компонентов.

в спектральной области максимального поглощения света окрашенным раствором определяемого иона светопоглощение мешающего иона должно быть или ничтожно мало или вообще отсутствовать (рис. 27). Можно определить, например, окрашенное вещество А, которое максимально поглощает лучи в области 440—450 нм, в присутствии окрашенного вещества В, у которого максимальное поглощение лучей наблюдается в области 580—600 нм. Для этого подбирают такой светофильтр, который пропускает лучи в области максимального поглощения вещества А и поглощает лучи других длин волн. Измеряя с этим светофильтром оптическую плотность смеси окрашенных веществ А и В, практически измеряют оптическую плотность лишь вещества А, так как вещество В не поглощает лучей указанных длин волн.

Фотометрическое (колориметрическое) определение окрашенных веществ основано на сравнении интенсивности окраски или светопоглощения исследуемого раствора и стандартного с известным содержанием определяемого вещества. Когда определяемое вещество не удается непосредственно перевести в окрашенное соединение, анализ проводят косвенными методами. В этих случаях используют следующие приемы:

1. Образование окрашенного соединения в результате окислительно-восстановительного взаимодействия между определяемым ионом и реактивом.

2. Обесцвечивание окрашенного соединения вследствие взаимодействия с ним определяемого иона и образования бесцветного продукта.

3. Осаждение определяемого иона осадителем и последующее определение эквивалентного количества осадителя в виде окрашенного соединения.

4. Проведение каталитической реакции (с участием определяемого иона) между двумя веществами, одно из которых окрашено или может быть превращено в окрашенное соединение (кинетические методы анализа).

Основными затруднениями при косвенных определениях являются ограниченная специфичность и различные побочные процессы. Однако в ряде случаев, особенно когда необходимо отделение определяемого иона осаждением, использование косвенных определений вполне оправдано. Кроме того, при косвенных определениях может быть достигнута более высокая чувствительность определения, так как молярный коэффициент погашения в пересчете на грамм-моль определяемого вещества может достигать 300 000—350 000. Очень высокой чувствительностью обладают методы с использованием каталитических реакций.

В фотометрическом анализе ввиду трудности измерения абсолютной интенсивности светового потока во всех методах измеряют

Марка прибора	Характеристика прибора
Фотоколориметры: ФЭК-М, ФЭК-Н—52, 54, 57	ФЭК-М с 4-мя светофильтрами предназначен для работы в видимой области спектра; ФЭК-Н-57 снабжен девятью узкополосными светофильтрами и позволяет производить измерения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра
фотоэлектрический колориметр-нефелометр модель ФЭК—56	Рабочий диапазон 315—630 нм; прибор снабжен девятью стеклянными светофильтрами; приемниками световой энергии в приборе служат два сурьяно-цезиевых фотоэлемента Ф-4, включенные по дифференциальной схеме
фотоэлектрический колориметр-нефелометр модель ФЭК—60 (Загорский оптико-механический завод)	Рабочий диапазон 360—1000 нм; имеется 9 светофильтров; приемники света — сурьяно-цезиевый фотоэлемент СЦВ-4 для области спектра 360—600 нм и кислородно-цезиевый ЦВ-4 для области спектра 600—1000 нм
лабораторный фотоэлектрический абсорбциометр ЛМФ—64М (Киев, завод КИП)	Рабочий диапазон 360—980 нм; прибор снабжен 5 светофильтрами
Визуально-фотоэлектрический фотометр ФМ—58И	Рабочий диапазон 400—700 нм; имеется десять узкополосных светофильтров
Спектрофотометр СФ-4А (Ленинградское оптико-механическое объединение — ЛОМО)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 220—1100 нм; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Спектрофотометр (ЛОМО) СФД-2	Монохроматор с дифракционной решеткой; рабочий диапазон 220—1000 нм; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Спектрофотометр (ЛОМО) СФ-5	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 380—1100 нм; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Спектрофотометры и СФ-14 (ЛОМО) СФ-10	Двойной призмный монохроматор; рабочий диапазон 400—750 нм; регистрация автоматическая. СФ-14 имеет два предела регистрации пропускания (0—100% и 0—10%) и оптической плотности (0—2,5 и 0—1,0)
Спектрофотометр (ЛОМО) СФ-8	Монохроматор прибора — двойной; рабочий диапазон 200—2500 нм; регистрация измерений автоматическая
Спектрофотометр (ЛОМО) СФ-9	Монохроматор прибора — двойной; рабочий диапазон 186—2500 нм; регистрация измерений автоматическая; прибор имеет два предела регистрации пропускания (0—100% и 0—10%) и оптической плотности (0—2,5 и 0—1,0)
Титриметр фотоэлектрический ФЭТ-УНИИЗ (Киев, завод КИП)	Титрования производятся в видимой области спектра

Марка прибора	Характеристика прибора
Лабораторный фотометрический титриметр типа «Титр» (ОКБА, Дзержинский филиал)	Титрования производятся в видимой области спектра
Титратор фотометрический лабораторный ТЛФП-579 (Тбилиси, СКБАП)	
Beckman DU-2	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 190—1000 нм; однолучевой; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Beckman DB	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 205—770 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Beckman DB-G	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 190—700 нм; двухлучевой прибор
Beckman DK-2A (Universal Spectrophotometer)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 185—3500 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Beckman Far UVDK	Двухпризмный монохроматор; рабочий диапазон 160—3500 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Cary 11	Двухпризмный монохроматор; рабочий диапазон 200—800 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Cary 14	Двухпризмный монохроматор; рабочий диапазон 186—2600 нм
Cary 15	Двухпризмный монохроматор; рабочий диапазон 185—800 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Unicam SP-500 (Англия)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 186—1000 нм; однолучевой прибор; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Unicam SP-700 (Англия)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 186—3600 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Unicam SP-800 (Англия)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 190—850 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
Uvispek MK9 (Hilger and Watts Ltd, Англия)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 185—1000 нм; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Ultrascan (Hilger and Watts Ltd, Англия)	Однопризмный монохроматор; рабочий диапазон 200—750 нм; двухлучевой прибор с автоматической регистрацией
VSU-2 (Zeiss, ГДР)	Рабочий диапазон 200—2700 нм; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра
Specol (Zeiss, ГДР)	Универсальный спектроколориметр; рабочий диапазон 330—850 нм

интенсивность светопропускания по отношению к раствору сравнения, т. е. *относительную интенсивность*.

Для количественной оценки интенсивности окраски или светопоглощения применяют различные приборы:

а) приборы для непосредственного сравнения интенсивностей окрасок — колориметрические пробирки, цилиндры, цилиндры с краями (колориметры сливания), компараторы;

б) колориметры и фотометры — оптические приборы, применяемые для визуального сравнения интенсивности световых потоков, прошедших через сравниваемые растворы;

в) фотоэлектрические колориметры и фотометры — оптические приборы, применяемые для измерения степени поглощения (пропускания) полихроматического света с помощью фотоэлементов;

г) спектрофотометры — фотоэлектрические фотометры, используемые для измерения поглощения (пропускания) монохроматического света.

Марки отечественных и ряда зарубежных спектрофотометров, фотоколориметров и фотометрических титраторов приведены в табл. 8 (стр. 66—67).

Г Л А В А 1

ВИЗУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ

Визуальными называются методы определения концентрации вещества путем визуального сравнения (на глаз) интенсивности окраски или интенсивности света, прошедшего через стандартный и исследуемый окрашенные растворы. Уравнивание интенсивности окраски или световых потоков, прошедших через сравниваемые растворы, производят либо изменением концентрации окрашенного вещества, либо изменением толщины слоя (или объема) раствора; в некоторых методах используют изменение интенсивности светового потока, прошедшего через кювету с раствором сравнения (нулевым раствором). Существует несколько методов визуальной колориметрии.

Метод стандартных серий (метод шкалы)

Метод стандартных серий заключается в следующем. В 10—12 мерных колориметрических пробирок из одинакового стекла наливают различные, постепенно возрастающие количества * (на 20—30%) раствора определяемого вещества, прибавляют во все пробирки одинаковые количества реактивов и продельвают все операции, необходимые для переведения определяемого вещества в окрашенное соединение. Затем растворы во всех пробирках разбавляют дистиллированной водой до одинакового объема (до метки), тщательно перемешивают и хорошо закрывают притертыми пробками.

Крайние пределы концентрации определяемого вещества в стандартной серии выбирают, исходя из возможных изменений ее в исследуемом растворе, и различаются не более чем в 20—30 раз. Если приготовление стандартных окрашенных растворов требует длительных операций (выпаривание, кипячение и т. п.), которые неудобно проводить в пробирках, окрашенные растворы готовят

* Для сохранения постоянства относительной ошибки определения концентрации растворов стандартной серии должны составлять геометрическую прогрессию.

отдельно в соответствии с прописями; затем переносят их в мерные колбы, разбавляют водой до метки и аликвотные части окрашенных растворов переносят в колориметрические пробирки стандартных серий.

Анализируемый окрашенный раствор готовят аналогично по той же прописи и переносят в такую же колориметрическую пробирку. После этого ее сравнивают с отдельными пробирками стандартной серии, выбирая такую, раствор в которой имеет наиболее близкую окраску к исследуемому раствору. Концентрация последнего принимается равной концентрации вещества в этой колориметрической пробирке стандартной серии. Если окраска исследуемого раствора является промежуточной между цветами двух соседних пробирок стандартной серии, то для него принимают среднее значение их концентраций. Для получения надежных результатов сравнение окраски растворов следует производить в рассеянном свете на фоне белой бумаги или матового стекла и не применять для сравнения слишком интенсивных (плотных) окрашенных растворов.

Метод стандартных серий применяется при выполнении массовых однотипных анализов, главным образом в непригодных для аналитических определений условиях. Этот метод является простым и быстрым, не требует специального оборудования и обязательного соблюдения основного закона колориметрии. Основные недостатки его — малая точность (10 отн. %) и частая смена окрашенных растворов стандартной серии.

Колориметрическое титрование

Для проведения колориметрического титрования берут две одинаковые мерные пробирки равных диаметров высотой 25—30 см и ставят в штатив; в одну из пробирок наливают исследуемый раствор и обрабатывают реактивами, необходимыми для перевода определяемого вещества в окрашенное соединение (в случае необходимости обработку ведут отдельно и в пробирку помещают уже окрашенный раствор). В другую пробирку помещают такое же количество реактива и те же примеси (соли, кислоты и т. п.), которые находятся в исследуемом растворе. Разбавляют жидкости в обеих пробирках до одинакового объема и перемешивают. Затем в пробирку с водой при помешивании добавляют из микробюретки стандартный раствор определяемого вещества до одинаковой окраски в обеих пробирках. При добавлении больших количеств стандартного раствора содержимое обеих пробирок разбавляют водой до следующей мерной метки и затем окончательно уравнивают интенсивность окраски растворов на фоне белой бумаги. Количество определяемого вещества в пробирке будет равно количеству вещества, содержащемуся в добавленном стандартном растворе. С учетом разбавления общее количество определяемого вещества q_x (в мг) в исследуемом растворе будет составлять:

$$q_x = \frac{V_{ст} C_{ст}}{V_1} V_{общ}$$

где $V_{ст}$ и $C_{ст}$ — соответственно объем (в мл) и концентрация (в мг/мл) определяемого вещества) добавленного стандартного раствора; V_1 — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл; $V_{общ}$ — общий объем исследуемого раствора, мл.

Метод колориметрического титрования не требует обязательного соблюдения основного закона колориметрии, но имеет невысокую точность. Этот метод целесообразно применять при одиночных определениях.

Метод уравнивания

Определение концентрации вещества методом уравнивания основано на уравнивании интенсивности окраски или светопоглощения исследуемого и стандартного окрашенных растворов.

В зависимости от приемов уравнивания интенсивности окраски или светопоглощения неизвестную концентрацию окрашенного раствора определяют различными способами.

Способ разбавления. В двух одинаковых градуированных пробирках готовят стандартный и исследуемый окрашенные растворы так, чтобы интенсивность окраски стандартного раствора была близка к интенсивности окраски исследуемого раствора. Затем добиваются равенства интенсивности окрасок путем добавления растворителя (дистиллированной воды) к наиболее интенсивно окрашенному раствору. Интенсивность окрасок будет одинаковой, когда станут одинаковыми концентрации вещества в обеих пробирках, но при этом объемы окрашенных растворов будут различными. Количество вещества в исследуемом q_x и в стандартном $q_{ст}$ растворах будут равны соответственно:

$$q_x = C_x V_x \quad \text{и} \quad q_{ст} = C_{ст} V_{ст}$$

где V_x и $V_{ст}$ — объемы исследуемого и стандартного растворов в момент равенства интенсивности окрасок; C_x и $C_{ст}$ — концентрации исследуемого и стандартного растворов.

Так как в момент совпадения интенсивности окрасок концентрации раствора равны ($C_x = C_{ст}$), то отношения количеств вещества к их объему в каждой из пробирок будут также одинаковы:

$$\frac{q_x}{V_x} = \frac{q_{ст}}{V_{ст}}$$

Отсюда получаем количество исследуемого вещества:

$$q_x = q_{ст} \frac{V_x}{V_{ст}}$$

В расчетах, вместо объемов растворов, можно использовать пропорциональные им значения высот столбов жидкости в пробирках ($h = \frac{V}{\pi R^2}$). Измерив в момент совпадения интенсивности окрасок

высоту столбов жидкости в обеих пробирках и зная количество вещества в стандартном растворе, определяют неизвестное количество исследуемого вещества:

$$q_x = q_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}}$$

Уравнивание интенсивности окрасок удобнее производить при помощи специального приспособления — *компаратора* (рис. 28). Компаратор состоит из деревянного бруска с вертикальными отверстиями для пробирок и с боковыми сквозными отверстиями для

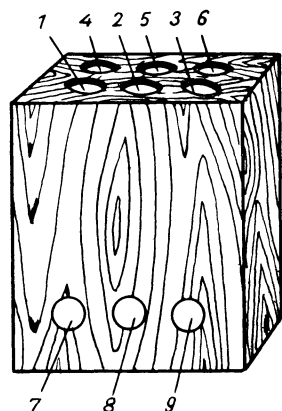


Рис. 28. Компаратор:
1—6 — отверстия (гнезда) для пробирок;
7—9 — сквозные отверстия для просмотра окрасенных растворов.

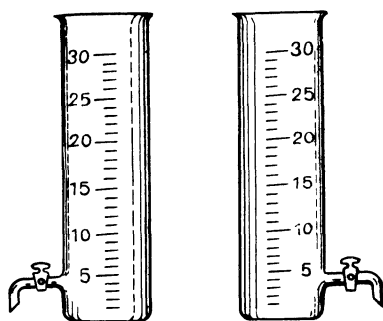


Рис. 29. Цилиндры с кранами (колориметр сливания).

сравнения окрасок. Применение компаратора улучшает условия наблюдения окрасок, так как в глаз наблюдателя попадает наименьшее количество постороннего света.

Способ разбавления является более точным, чем метод стандартных серий, но только в тех случаях, когда концентрации стандартного и исследуемого раствора близки между собой. Он не требует обязательного соблюдения основного закона колориметрии и применяется чаще в сочетании с методом стандартных серий.

Способ уравнивания в колориметрах сливания. Колориметры сливания — градуированные плоскодонные цилиндры одинакового диаметра (цилиндры Генера) с кранами для сливания растворов (рис. 29). Техника уравнивания окрасок состоит в следующем: исследуемый и стандартный окрашенные растворы наливают в плоскодонные цилиндры и сравнивают интенсивность их окрасок, наблюдая сверху всю толщу раствора на фоне белой бумаги. Затем из цилиндра с наибольшей интенсивностью окраски часть раствора сливают через кран до уравнивания интенсивности окрасок в обоих цилиндрах.

В момент равенства интенсивности окрасок оптические плотности исследуемого и стандартного окрашенных растворов D_x и $D_{ст}$ будут также одинаковыми. Таким образом, можно написать равенство:

$$\varepsilon C_x l_x = \varepsilon C_{ст} l_{ст}$$

Отсюда следует, что при одинаковой интенсивности окраски двух растворов данного вещества их концентрации обратно пропорциональны толщине светопоглощающих слоев, т. е. $\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{l_{ст}}{l_x}$. Следовательно, зная концентрацию стандартного раствора $C_{ст}$ и высоты

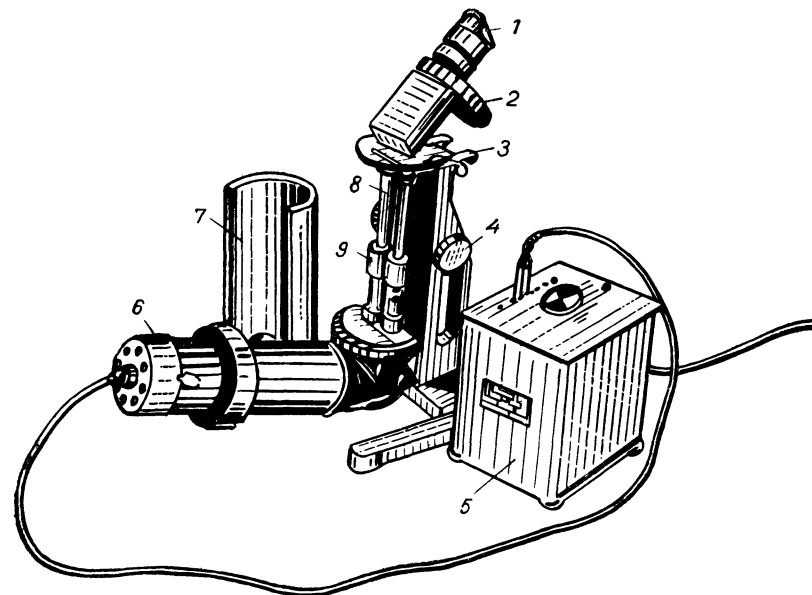


Рис. 30. Внешний вид концентрационного колориметра КОЛ-1М:
1 — окуляр; 2 — диск со светофильтрами; 3 — лупа нониуса отчетной шкалы; 4 — рукоятка перемещения погружателя; 5 — трансформатор; 6 — патрон для лампы; 7 — кожух; 8 — погружатель; 9 — кювета.

столбов жидкости (толщины поглощающих слоев) в обоих цилиндрах, можно рассчитать неизвестную концентрацию:

$$C_x = C_{ст} \frac{l_{ст}}{l_x}$$

Способ требует обязательного соблюдения основного закона колориметрии.

Способ уравнивания в колориметрах погружения. Принцип работы колориметров погружения основан на визуальном уравнивании светопоглощения окрашенными растворами путем изменения толщины поглощающего слоя. Изменение толщины слоев окрашенных

растворов осуществляется при помощи погружателей (подвижных цилиндров, изготовленных из оптического стекла), связанных с отсчетной шкалой. Наиболее распространенным прибором является концентрационный колориметр КОЛ-1М (рис. 30). Для получения более точных измерений колориметр снабжен набором из семи светофильтров, выделяющих различные участки спектра.

Уравнивание интенсивности окрасок производят следующим образом: в два одинаковых цилиндрических сосуда (кюветы) наливают стандартный и исследуемый окрашенные растворы. При помощи одного погружателя устанавливают определенную толщину слоя стандартного раствора, а затем, введя соответствующий светофильтр, при помощи второго погружателя изменяют толщину слоя исследуемого раствора до создания одинаковой освещенности (одинаковой окраски) обеих половинок поля в окуляре колориметра, т. е. до равенства светопоглощения исследуемого и стандартного растворов.

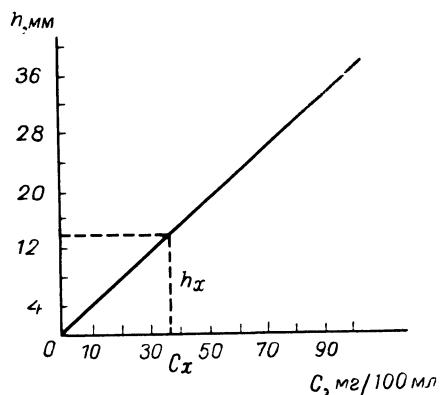


Рис. 31. Зависимость концентрации анализируемого вещества от высоты слоя.

как и в предыдущем случае, отношение концентраций растворов будет обратно пропорционально величинам их поглощающих слоев, т. е.

$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{l_{ст}}{l_x}$$

$$C_x = C_{ст} \frac{l_{ст}}{l_x}$$

откуда:

В связи с тем, что колориметр пригоден для измерения соотношения концентраций растворов, а не для измерения соотношения их объемов, окрашенные растворы перед измерением следует разбавлять в мерных колбах до определенного объема и лишь после этого наливать в кювету. Для увеличения надежности результатов для каждого раствора берут несколько отсчетов, используя для расчета неизвестной концентрации среднее из них.

Если основной закон светопоглощения соблюдается не строго, а анализы проводят серийные, целесообразно пользоваться калибровочным графиком, построенным по стандартным растворам. Концентрации стандартных растворов должны отличаться друг от друга не более чем на 10% и соответствовать тем значениям, с которыми в дальнейшем будет проводиться работа.

Для построения калибровочного графика в левую кювету наливают стандартный раствор, соответствующий по содержанию исследуемого вещества средней концентрации из всей стандартной серии. Установив правый погружатель на определенной высоте, наливают в правую кювету поочередно остальные стандартные растворы и уравнивают поля сравнения по яркости при помощи левого погружателя. По полученным отсчетам строят график (рис. 31). Затем по отношению к тому же стандартному раствору и при той же высоте правого погружателя получают отсчет для исследуемого раствора. По среднему значению отсчета на графике определяют неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

Определив любым из описанных выше способов неизвестную концентрацию C_x (мг/мл), находят общее количество исследуемого вещества q_x (мг) с учетом разбавления растворов:

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{общ}$$

Метод уравнивания является одним из наиболее точных визуальных методов, позволяет использовать светофильтры, но требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Метод диафрагм

Метод диафрагм основан на уравнивании при помощи переменных диафрагм двух световых потоков, прошедших через стандартный и исследуемый окрашенные растворы. Работа выполняется при помощи визуального двухлучевого фотометра * ФМ—56 (рис. 32).

В обе кюветы фотометра наливают чистый растворитель, полностью открывают диафрагмы, вводят нужный светофильтр и уравнивают световые потоки до одинакового освещения обеих половинок поля зрения окуляра. Затем в одну из кювет, вместо растворителя, наливают стандартный или исследуемый окрашенные растворы и вновь уравнивают световые потоки путем гашения диафрагмой светового потока, не проходящего через окрашенный раствор. Диафрагмы фотометра связаны с отсчетными барабанами, на каждом из которых нанесены две шкалы: шкала оптической плотности и шкала светопропускания. Уравнивание световых потоков производят вращением барабана диафрагмы до создания одинаковой освещенности (окраски) на обеих половинках поля в окуляре фотометра и одновременно снимают отсчет по шкале. Таким образом определяют оптическую плотность или светопропускание стандартного и исследуемого окрашенных растворов. Сравнивая полученные данные, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества:

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}} \quad \text{или} \quad C_x = C_{ст} \frac{\lg 100/\tau_x}{\lg 100/\tau_{ст}}$$

* Универсальный фотометр ФМ—56 принципиально не отличается от описанного на стр. 86 визуально-фотоэлектрического фотометра ФМ—58.

где τ_x и $\tau_{ст}$ — коэффициенты светопропускания исследуемого и стандартного растворов.

Если светопоглощение исследуемых растворов не строго подчиняется основному закону светопоглощения или анализы являются массовыми, то определение концентрации исследуемых растворов производят при помощи калибровочного графика, построенного в координатах оптическая плотность — концентрация (рис. 43; стр. 96) по стандартным растворам, охватывающим область возможных изменений концентраций исследуемых растворов. При выборе кювет для построения калибровочного графика и при измерении оптической плотности исследуемого раствора следует иметь в виду, что наименьшая ошибка определения при использовании визуальных фотометров получается в интервале оптических плотностей 0,2—0,7.

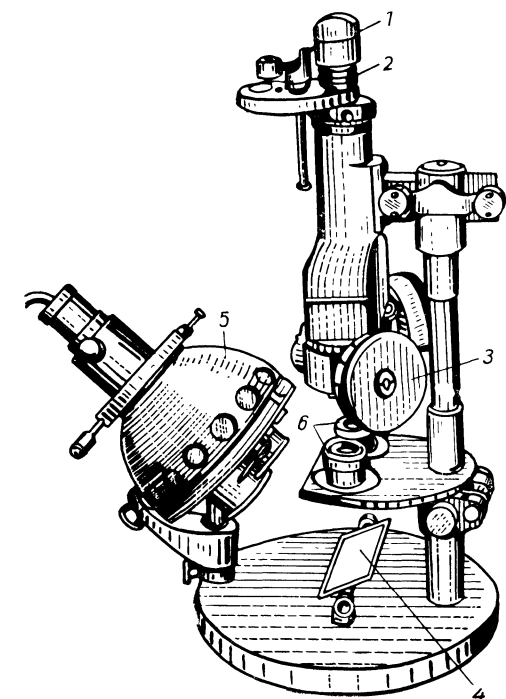


Рис. 32. Внешний вид универсального фотометра ФМ-56:

1 — окуляр; 2 — кольцо окуляра; 3 — отсчетный барабан; 4 — плоское зеркало; 5 — осветитель; 6 — кюветы.

Метод диафрагм является наиболее точным из всех визуальных методов, позволяет использовать светофильтры, но требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Недостатки визуальной колориметрии. Основными недостатками визуальной колориметрии являются малая точность (5—10 отн. %) и частая смена стандартных растворов. Визуальные методы колориметрических определений являются субъективными; точность их зависит от индивидуальных особенностей зрения наблюдателя. Кроме того, длительная непрерывная работа на визуальных приборах утомляет глаза и сравнение интенсивности окрасок при массовых анализах становится неточным.

яются массовыми, то определение концентрации исследуемых растворов производят при помощи калибровочного графика, построенного в координатах оптическая плотность — концентрация (рис. 43; стр. 96) по стандартным растворам, охватывающим область возможных изменений концентраций исследуемых растворов. При выборе кювет для построения калибровочного графика и при измерении оптической плотности исследуемого раствора следует иметь в виду, что наименьшая ошибка определения при использовании визуальных фотометров получается в интервале оптических плотностей 0,2—0,7.

Учитывая разбавление растворов, находят общее количество определяемого вещества (в мг):

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{общ}$$

ГЛАВА 2

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Фотоколориметрические методы определения концентрации вещества основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартным и исследуемым окрашенными растворами. В отличие от визуальных методов, в фотоколориметрии степень поглощения света окрашенным раствором определяется не глазом, а при помощи специальных оптических приборов — колориметров с фотоэлементами (фотоколориметров).

Фотоэлемент преобразует световую энергию, проходящую через фотометрируемый раствор, в электрическую. Согласно законам фотоэффекта, сила возникающего фототока прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент света. Следовательно, отношение интенсивности световых потоков, используемое в выражении основного закона светопоглощения, может быть заменено на равное ему отношение величин фототоков. Это и используется в фотоколориметрии, где фактически сравнивают не светопоглощение растворов, а величины фототоков.

Фотоэлементы

Фотоэлементы основаны на явлении фотоэффекта, открытом А. Г. Столетовым в 1888 г. Сущность фотоэффекта заключается в вырывании электронов с поверхности различных тел под действием световой энергии. Это происходит только при условии, если энергия светового кванта $h\nu$ больше работы выхода электрона $A_{вых}$, т. е. энергии, необходимой для освобождения электрона и удаления его с поверхности данного тела:

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} \geq A_{вых}$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света; ν — частота колебаний; λ — длина волны.

Для каждого вещества существует определенная длина волны (или частота колебаний) света, называемая порогом фотоэффекта, при которой начинает наблюдаться (или исчезать) фотоэффект. Сила возникающего фототока (интегральная чувствительность фотоэлемента) зависит от длины волны падающего на фотоэлемент света и от температуры. По закону Столетова, сила фототока прямо пропорциональна интенсивности падающего на фотоэлемент монохроматического пучка света.

В фотоколориметрии обычно употребляют три типа фотоэлементов [127]: с запирающим слоем (вентильные), с внешним фотоэффектом (газонаполненные или вакуумные), с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления).

Вентильный фотоэлемент состоит из железной пластинки, на которую нанесен слой полупроводника (селена, закиси меди или сульфида серебра), покрытый тончайшей полупрозрачной пленкой катоднораспыленного металла (золота, платины, серебра или меди). Граница между полупроводником и металлической пленкой образует так называемый запирающий слой, пропускающий ток только в одном направлении — от металлической пленки к полупроводнику (на рис. 33 — от золота к селену). При освещении фотоэлемента электроны в полупроводнике, получив дополнительную энергию от квантов падающего света, перескакивают через запирающий слой и попадают в хорошо проводящую ток металлическую пленку; из золота, платины, серебра или меди. Из металлической пленки электроны через гальванометр и железную пластинку возвращаются в первоначальное положение, т. е. в полупроводник. Таким образом, фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую, которая, будучи строго пропорциональна силе света, падающего на фотоэлемент, регистрируется гальванометром. Фотоэлемент позволяет достаточно точно обнаружить уменьшение интенсивности светового потока, вследствие его поглощения окрашенным раствором. В фотоколориметрии наибольшее распространение получили селеновые фотоэлементы [128] с фронтальным фотоэффектом (рис. 33). Чувствительность селенового фотоэлемента к лучам видимой области спектра показана на рис. 34. Селеновые фотоэлементы высокочувствительны, проявляют малую инерционность и хорошие эксплуатационные качества.

Сернистосеребряные (запирающий слой — сульфид серебра) и сернистоталлиевые (запирающий слой — сульфид таллия) фотоэлементы, так же как и селеновые, высокочувствительны. Они используются для измерения световых потоков в видимой и ближней инфракрасной области спектра, так как чувствительны к излучению в более широкой области, чем селеновые фотоэлементы.

Наиболее распространенными фотоэлементами с внешним фотоэффектом являются кислородно-цезиевые и сурьмяно-цезиевые. Первые используются при спектрофотометрических определениях в видимой и инфракрасной области спектра, а вторые — в видимой и ультрафиолетовой (стр. 145).

Работа фотоэлементов с внешним фотоэффектом основана на переходе электронов под действием света из светочувствительного катода к аноду. Основными недостатками этих фотоэлементов являются необходимость использования внешнего напряжения и малая чувствительность, требующая обязательного применения ламповых усилителей. Однако из-за чувствительности к излучению в широком интервале длин волн, они применяются в наиболее совершенных приборах — спектрофотометрах.

Более удобны вакуумные фотоэлементы, которые, хотя и уступают газонаполненным в чувствительности, но отличаются меньшей инерционностью и меньшей зависимостью чувствительности от приложенного напряжения.

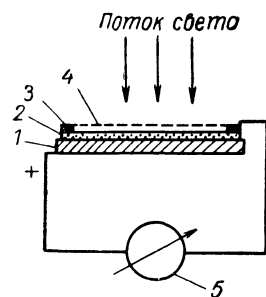


Рис. 33. Схема селенового фотоэлемента:

1 — железный электрод; 2 — полупроводник из селена; 3 — металлическое кольцо; 4 — электрод из тонкого слоя золота; 5 — гальванометр.

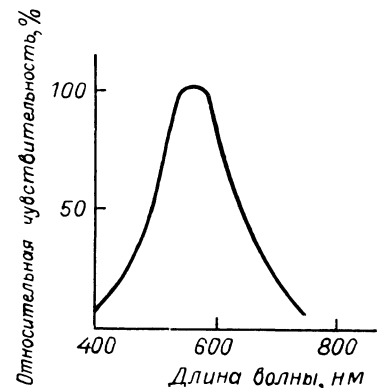


Рис. 34. Спектральная кривая чувствительности селенового фотоэлемента с запирающим слоем.

В основе работы фотосопротивлений лежит уменьшение сопротивления вещества под действием излучения определенной длины волны. В этом случае могут применяться различные полупроводники, из которых чаще всего используются таллофид (сплав сульфида и окиси таллия), сульфид свинца и селен. Таллофидные и сернистосвинцовые фотосопротивления более чувствительны в инфракрасной области спектра, однако применение их ограничено.

При работе с фотоэлементами следует иметь в виду следующие обстоятельства, влияющие на точность и воспроизводимость результатов.

1. Спектральная и интегральная чувствительность фотоэлемента со временем уменьшается (у селеновых фотоэлементов чувствительность по истечении одного года понижается не более чем на 1%) и при большой эксплуатационной нагрузке «старение» фотоэлемента вызывает необходимость его замены.

2. Для фотоэлементов характерно явление «утомления», т. е. уменьшение силы фототока при длительном непрерывном освещении фотоэлемента достаточно ярким светом. Поэтому для получения воспроизводимых результатов во время работы для фотоэлемента необходим «отдых», т. е. временное прекращение его облучения. Обычно при работе с фотоэлементами создают постоянную периодичность его облучения и «отдыха».

3. Чувствительность фотоэлемента бывает неодинаковая по всей его поверхности, поэтому для получения воспроизводимых и точных результатов необходимо так поставить осветитель, чтобы при параллельных измерениях всегда освещался один и тот же участок поверхности фотоэлемента, причем площадь этого участка не должна быть меньше, чем $0,8 \text{ см}^2$. Иногда равномерная освещенность фотоэлементов достигается использованием матовых рассеивателей.

4. Для того чтобы наблюдалась линейная зависимость между силой фототока во внешней цепи фотоэлемента и интенсивностью падающего на него светового потока, сопротивление гальванометра должно быть по возможности малым и не должно превышать внутреннего сопротивления фотоэлемента.

Фотоколориметры

Современные фотоколориметры ФЭК-М, ФЭК-Н—52, 54, 57, ФЭК—56 являются двухлучевыми приборами с двумя фотоэлементами и имеют одинаковые принципиальные схемы. Конструкция приборов предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи переменной щелевой диафрагмы.

Фотоэлектрический колориметр ФЭК-М. Внешний вид фотоколориметра ФЭК-М и принципиальная схема прибора приведены на рис. 35. Принцип действия прибора состоит в следующем: световые потоки от лампы — осветителя 1 направляются на зеркала 3 и 3', затем проходят через светофильтры 4 и 4' в кюветы с растворами 6 и 6' и попадают на селеновые фотоэлементы 9 и 9'. Перед фотоэлементами на пути левого светового потока помещены круговые фотометрические клинья 10 и 11, а на пути правого светового потока — щелевая диафрагма 12, связанная с отсчетными барабанами 13. На отсчетных барабанах имеется две шкалы: красная — шкала оптических плотностей и черная — шкала коэффициентов светопропускания T (%). Фотоэлементы 9 и 9' включены в цепь с гальванометром 14 по дифференциальной схеме, т. е. так, что при равенстве световых потоков, падающих на фотоэлементы 9 и 9', возникающие фототоки взаимно компенсируются, а стрелочный гальванометр 14 используется здесь в качестве нуля-гальванометра.

Измерения оптической плотности или светопропускания растворов производят при помощи двух барабанов: правого и левого. Шкала оптической плотности левого барабана проградуирована от 0 до 2 (100—0% светопропускания). Шкала оптической плотности правого барабана имеет пределы измерений 0,00—0,52, причем точность из-

мерений на участке шкалы 0,15—0,52 (по шкале светопропускания — 70—30%) выше, чем при измерении на левом барабане.

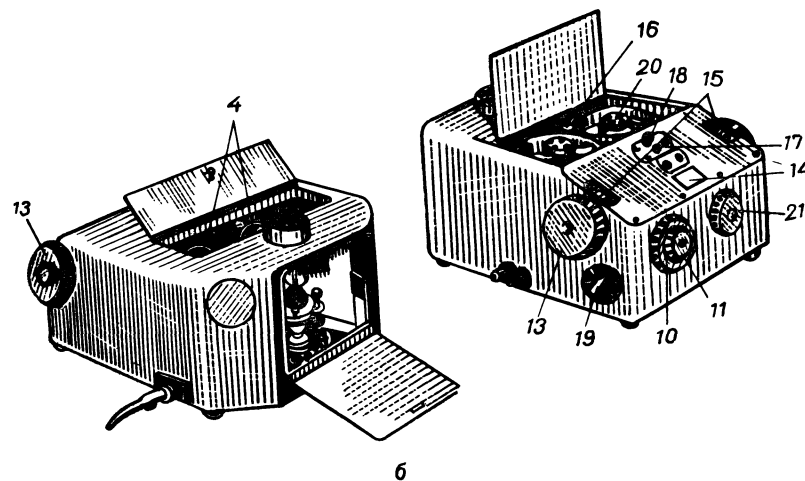
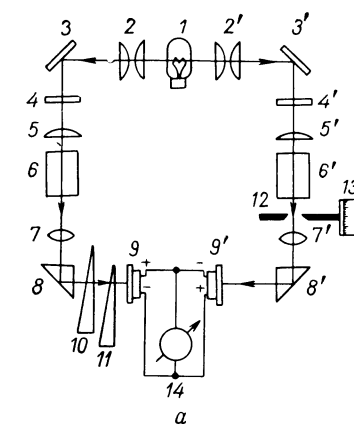


Рис. 35. Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) фотоколориметра ФЭК-М: 1 — лампа осветителя; 2 и 2' — конденсаторы; 3 и 3' — зеркала; 4 и 4' — светофильтры; 5 и 5', 7 и 7' — линзы; 6 и 6' — кюветы с растворами; 8 и 8' — призмы; 9 и 9' — селеновые фотоэлементы; 10 и 11 — фотометрические клинья; 12 — щелевая диафрагма; 13 — отсчетный барабан, связанный со щелевой диафрагмой; 14 — гальванометр; 15 — шкала отсчетных барабанов; 16 — рукоятка защитной шторки, перекрывающей световые потоки; 17 — арретир гальванометра; 18 — механический корректор; 19 — переключатель чувствительности гальванометра; 20 — кюветодержатель; 21 — переключатель светофильтров.

Для определения концентрации раствора обычно пользуются шкалой оптической плотности. При помощи левого барабана измерения оптической плотности производят следующим образом:

1. Механическим корректором 18 устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы; затем включают лампу

осветителя I , вводят нужные светофильтры и на пути обоих световых потоков помещают кюветы с нулевыми растворами (стр. 91). Полностью открыв щелевую диафрагму 12 (вращением отсчетного барабана 13 устанавливают шкалу оптической плотности на нулевое деление), при помощи круговых фотометрических клиньев 10 и 11 добиваются равенства обоих световых потоков, т. е. фотометрического равновесия, когда стрелка гальванометра 14 устанавливается на нулевом делении шкалы. Затем в кювету на пути левого светового потока, вместо нулевого раствора, наливают окрашенный раствор (исследуемый или стандартный). Фотометрическое равновесие при этом нарушается, вследствие поглощения света окрашенным раствором. После этого световые потоки вновь уравнивают, уменьшая при помощи щелевой диафрагмы интенсивность правого светового потока, падающего на фотоэлемент $9'$. Фотометрического равновесия добиваются вращением левого отсчетного барабана щелевой диафрагмы (диафрагму закрывают) при неизменном положении фотометрических клиньев. Отсчетный барабан в момент установления фотометрического равновесия показывает значение оптической плотности или светопропускания анализируемого окрашенного раствора.

2. В правый световой поток помещают кювету с исследуемым раствором, а в левой — такую же кювету с нулевым раствором. Индекс левого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности (100% по шкале светопропускания). Вращением круговых фотометрических клиньев стрелку гальванометра устанавливают на нулевое деление шкалы. Затем в правый световой поток, вместо кюветы с анализируемым раствором, вводят такую же кювету с нулевым раствором; при этом стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением левого измерительного барабана стрелку гальванометра вновь устанавливают на нулевое деление шкалы. Величина оптической плотности в момент фотометрического равновесия отсчитывается по левому барабану.

3. Измерение малых величин оптической плотности ($D \leq 0,05$).

Для измерения малых значений оптической плотности растворов применяют способ с «перестановкой образца»: на пути левого светового потока устанавливают кювету с нулевым раствором, а на пути правого потока — кювету с анализируемым раствором, вводят нужные светофильтры, полностью открывают щелевую диафрагму ($D = 0,00$) и фотометрическими клиньями добиваются фотометрического равновесия (стрелка гальванометра устанавливается на нулевое деление шкалы). Затем растворы меняют местами: в левую кювету наливают анализируемый раствор, а в правую — нулевой и снова добиваются фотометрического равновесия. Вращением левого измерительного барабана уменьшают ширину щелевой диафрагмы и снова устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы (при неизменном положении круговых фотометрических клиньев). Отсчет берут по левому барабану.

Если чувствительность фотоэлементов одинаковая, то этот способ измерений малых значений оптических плотностей можно исполь-

зовать и в предыдущих вариантах, беря половинные значения полученных отсчетов: $D = 1/2 D_{\text{изм}}$.

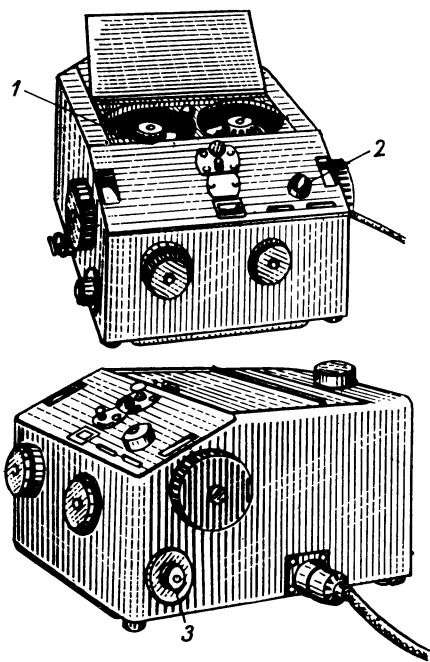
Измерение оптической плотности при помощи правого барабана производят следующим образом. Механическим корректором устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы, затем включив лампу осветителя I , вводят нужные светофильтры и на пути обоих световых потоков помещают кюветы с нулевыми растворами. Индекс правого барабана устанавливают на нулевое деление по шкале оптической плотности (100% по шкале светопропускания). Щелевая диафрагма при этом имеет минимальную ширину. Вращением круговых фотометрических клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы. Затем в правый световой поток, вместо кюветы с нулевым раствором, вводят такую же кювету с анализируемым окрашенным раствором. Вследствие нарушения фотометрического равновесия, стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого положения. Вращением правого измерительного барабана увеличивают ширину щелевой диафрагмы и устанавливают стрелку гальванометра снова на нулевое деление шкалы (при неизменном положении круговых фотометрических клиньев). Величина оптической плотности раствора отсчитывается по правому барабану.

При определении концентрации исследуемых растворов одного и того же вещества следует придерживаться выбранного способа измерений на всем участке измеряемых величин, т. е. показаний. Следует брать по какому-либо одному из отсчетных барабанов (по правому или левому). Измерения оптической плотности растворов необходимо проводить при постоянной температуре, так как изменение температуры на 1 град в интервале $20\text{—}30^\circ \text{C}$ часто приводит к изменению оптической плотности на несколько процентов. При учебных измерениях, вместо нулевого раствора (раствора сравнения), можно использовать дистиллированную воду, пустую кювету или вообще фотометрирование проводить только в одной кювете, т. е. измерять оптическую плотность по отношению к воздуху. Но при этом следует помнить, что *выбранного способа измерения следует обязательно придерживаться на протяжении всех измерений оптической плотности стандартных и исследуемых окрашенных растворов.*

Фотоэлектроколориметр-нефелометр ФЭК-Н—57. Приборы ФЭК-Н—57 имеют ту же оптическую схему, что и фотоколориметр ФЭК-М (см. рис. 35), однако в их конструкции внесены некоторые усовершенствования, расширяющие возможности фотоколориметрических приборов. Внешний вид фотоколориметра-нефелометра ФЭК-Н—57 показан на рис. 36. Прибор снабжен расширенным набором из девяти узкополосных светофильтров, поэтому он может быть использован как упрощенный спектрофотометр. Так как селеновые фотоэлементы заменены сурьмяно-цезиевыми, то имеется возможность использовать светофильтр с $\lambda_{\text{эфф}} = 360 \text{ нм}$, захватывающий ближнюю ультрафиолетовую область.

Фотоэлементы включены по дифференциальной схеме через усилитель на стрелочный нуль-гальванометр. Схема включения

предусматривает предварительную компенсацию «темнового тока», т. е. установку электрического нуля. Прибор может быть использован и как нефелометр. Для этого необходимо линзы, расположенные непосредственно перед кюветным отделением, заменить на точечные диафрагмы 1, сильно суживающие световые потоки, и переключатель 2



2 поставить в положение «нефелометр». При нефелометрических измерениях используют три светофильтра (№ 9, 10 и 11). В остальном принцип работы на этом приборе ничем не отличается от принципа работы на фотоколориметре ФЭК-М.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56. Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-56 применяется для измерения оптической плотности и светопропускания растворов в области спектра 315—630 нм.

В качестве источников света в приборе используют две лампы: лампу накаливания, дающую сплошной спектр испускания в видимой области спектра и ртутно-кварцевую лампу с линейчатым спектром испускания в ультрафиолетовой и видимой областях. Приемниками световой энергии служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента, включенных в цепь, как и в приборе ФЭК-М, по дифференциальной схеме. Прибор снабжен набором узкополосных светофильтров с максимумами пропускания при 315, 364, 400, 434, 490, 540, 582 (597, 630) * нм (рис. 37).

Рис. 36. Фотоколориметр-нефелометр ФЭК-Н-57:

1 — линзы или точечные диафрагмы; 2 — переключатель фотоколориметрических и нефелометрических измерений; 3 — электрический корректор (компенсатор «темнового тока»).

Обозначения и названия остальных деталей прибора такие же как и в фотоколориметре ФЭК-М на рис. 35.

Принципиальная схема и общий вид прибора показаны на рис. 38. Свет от источника 1, пройдя через светофильтр 2, попадает на призму 3, которая делит поток на левый и правый. Далее параллельные пучки света идут через кюветы 4, диафрагмы 5 и 6 и попадают на фотоэлементы 7, включенные по дифференциальной схеме через усилитель на индикаторную лампу 9, используемую в качестве нуля-гальванометра.

* λ пропускания.

Раздвижная диафрагма «кошачий глаз» 5, связанная с правым измерительным барабаном, используется при измерениях для получения соответствующих отсчетов по правому барабану. Раздвижная диафрагма 6, предназначенная для изменения интенсивности левого светового потока, является компенсационной. В соответствии с этим отсчет измеренной величины оптической плотности рекомендуется всегда брать только по правому барабану.

При измерениях оптической плотности можно пользоваться всеми тремя способами, применяемыми при измерениях на левом барабане фотоколориметра ФЭК-М (стр. 81), однако из-за особенностей конструкции прибора наиболее удобным является следующий.

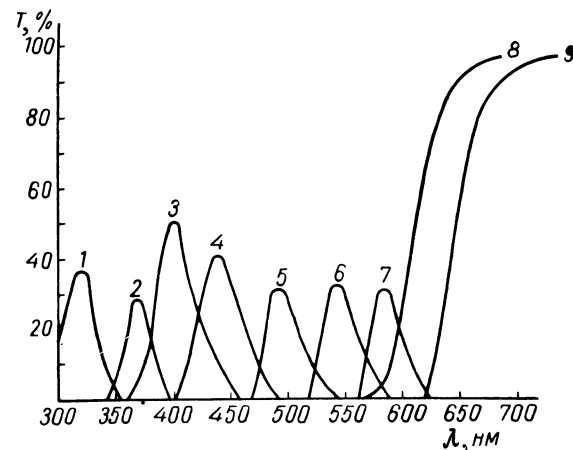


Рис. 37. Спектральные характеристики светофильтров к фотоколориметру ФЭК-56: 1—9 — номера светофильтров.

В левый кюветодержатель помещают кювету с нулевым раствором, а в правый — кювету с анализируемым раствором. Раздвижную диафрагму правого барабана полностью открывают (индекс правого барабана устанавливается на нулевое деление по шкале оптической плотности). Вращением левого компенсационного барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы. Если смыкание сектора не происходит, то в правый световой поток вводят нейтральный светофильтр. Затем рукояткой 12 в правый световой поток вместо кюветы с анализируемым раствором вводят кювету с нулевым раствором. Вследствие увеличения интенсивности правого светового потока фотоэлектрического равновесия вновь нарушается и сектор индикаторной лампы оказывается разомкнутым. Вращением правого измерительного барабана уменьшают интенсивность правого светового потока до тех пор, пока сектор индикаторной лампы не сомкнется вновь и в этот момент берут отсчет по правому измерительному барабану. Для удобства работы кюветы с нулевыми растворами можно помещать в кюветодержатели на все время измерений, периодически меняя

местами анализируемый и нулевой растворы в правом кюветодержателе, где они устанавливаются последовательно.

П о р я д о к р а б о т ы. Включив питающее устройство в сеть переменного напряжения 220 в, дают усилителю и лампе прогреться в течение 20—30 мин. При работе с ртутно-кварцевой лампой усилитель прогревают при выключенной лампе, включая ее за 5 мин до начала измерений. После проверки установки осветительной лампы приступают к измерениям.

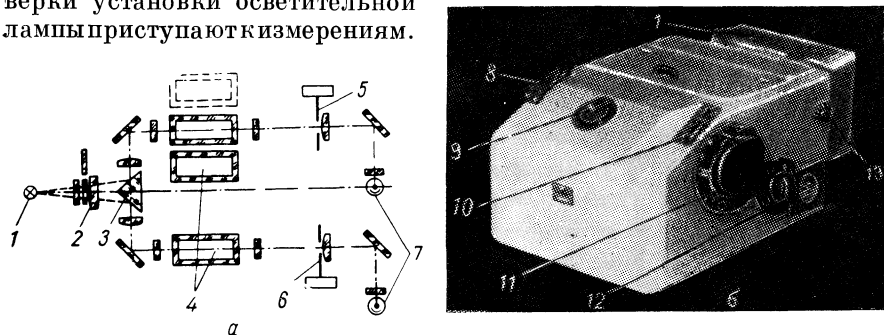


Рис. 38. Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) фотоколориметра ФЭК-56:

1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — призма; 4 — кюветы; 5 — измерительная диафрагма «кошачий глаз»; 6 — компенсационная диафрагма; 7 — фотоэлементы; 8 — рукоятка компенсационной диафрагмы; 9 — индикаторная лампа; 10 — шкала измерительной диафрагмы «кошачий глаз»; 11 — рукоятка отсчетного барабана, связанная с измерительной диафрагмой «кошачий глаз»; 12 — рукоятка перемещения кювет; 13 — рукоятка шторки для перекрытия световых потоков.

Сначала устанавливают электрический нуль прибора, для чего, нажав в направлении оси и повернув в положение «З» (закрыто) рукоятку 13, перекрывают световые потоки шторкой и приводят сектор индикаторной лампы в сомкнутое положение. Затем снова открывают защитную шторку, поставив рукоятку 13 в положение «О» (открыто), и измеряют оптическую плотность или светопропускание. Прибор в проходящем свете может измерять также и светорассеяние, вызываемое взвесями, эмульсиями и коллоидными частицами однако турбидиметрические измерения ограничены чувствительностью прибора. Светорассеяние растворов со слабой мутностью на приборе ФЭК-56 измерить вообще невозможно.

Визуально-фотоэлектрические фотометры

Фотометр ФМ-58. Визуально-фотоэлектрический фотометр ФМ-58 основан на принципе уравнивания двух световых потоков при помощи переменных диафрагм. Прибор предназначен * для измерения

* Кроме спектрофотометрических работ, фотометр применяется также для измерения коэффициентов яркости светорассеивающих поверхностей и их блеска, для измерения белизны и относительных цветовых измерений. Кроме того, прибор может быть использован для измерения коэффициентов отражения и в качестве сравнительного микроскопа.

коэффициентов светопропускания или оптической плотности твердых и жидких прозрачных сред. Измерения на фотометре могут выполняться как визуально, так и фотоэлектрическим способом в области длин волн 400—726 н.м. Пределы измерения: коэффициентов светопропускания (черная шкала) — от 100 до 1%, оптической плотности (красная шкала) — от 0 до 3. Прибор снабжен двенадцатью светофильтрами. Общий вид прибора и оптическая схема приведены на рис. 39 и 40.

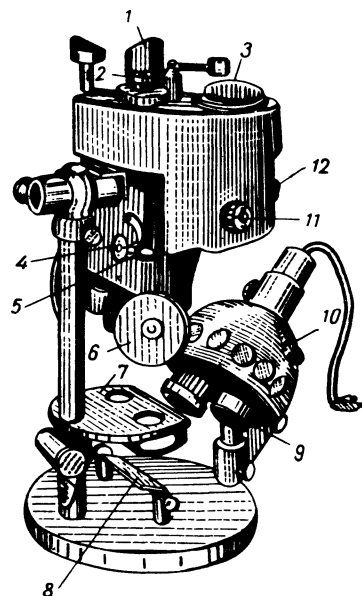


Рис. 39. Визуально-фотоэлектрический фотометр ФМ-58:

1 — окуляр; 2 — кольцо окуляра, регулирующее резкость контуров раздела поля зрения; 3 — рукоятка включения призмы-клина; 4 — выдвигающая лупа; 5 — лупа; 6 — отсчетный барабан; 7 — предметный столик; 8 — плоское зеркало; 9 — цилиндры для конденсоров осветителя; 10 — корпус осветителя; 11 — рукоятка регулятора чувствительности гальванометра; 12 — рукоятка электрического корректора.

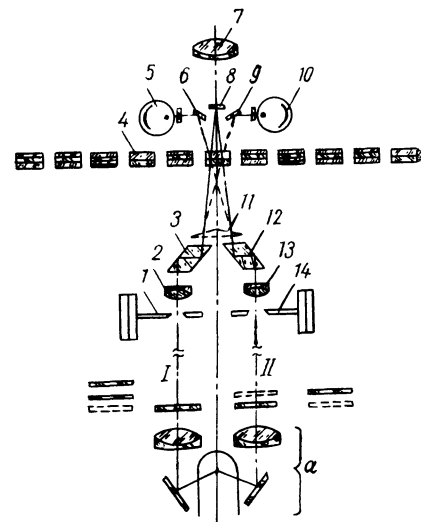


Рис. 40. Оптическая схема визуально-фотоэлектрического фотометра ФМ-58:

а — осветитель; I и II — световые потоки; 1 и 14 — измерительные диафрагмы; 2 и 13 — объективы; 3 и 12 — ромбические призмы; 4 — светофильтры; 5 и 10 — фотоэлементы; 6 и 9 — зеркала; 7 — окуляр; 8 — бипризма; 11 — преломляющая призма-клин.

Приемником световой энергии в фотометре являются сурьмяно-цезиевые фотоэлементы СЦВ-6, которые включены в цепь по дифференциальной схеме с использованием гальванометра в качестве нуля-прибора.

Принцип действия прибора состоит в следующем.

Два параллельных световых пучка I и II, выходящих из осветителя а (рис. 40), проходят через измерительные диафрагмы 1 и 14, объективы 2, 13 и ромбические призмы 3 и 12. Пройдя последние, световые потоки идут под углом друг к другу и попадают на

преломляющую призму-клин *II* (при визуальных измерениях призма *II* из системы выводится и пучки света сразу попадают на бипризму *8* и направляются в окуляр *7*), зеркала *6* и *9*, от которых отражаются и попадают на фотоэлементы *5* и *10*. Светофильтры *4* в схеме расположены между ромбическими призмами *3*, *12* и бипризмой *8*. Если диафрагмы *1*, *14* одинаково освещены и в одинаковой мере раскрыты, то световые потоки *I* и *II*, падающие соответственно на фотоэлементы *10* и *5*, будут одинаковы, фототоки взаимно компенсируются и стрелка гальванометра устанавливается на нулевое деление шкалы (при визуальных измерениях яркости полей *I* и *II* в окуляре *7* будут одинаковы). Если затем на пути одного из световых потоков, например *I*, поместить окрашенный раствор, частично поглощающий свет, то фотометрическое равновесие нарушается и стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения (при визуальных измерениях поле потока *I* станет менее ярким). Для того чтобы снова уравнять световые потоки, необходимо частично закрыть связанную с отсчетным барабаном диафрагму *14* до установления фотометрического равновесия. Показания отсчетного барабана в этот момент соответствуют значениям оптической плотности или светопропускания фотометрируемого раствора.

Фотометрические измерения можно производить одним из приведенных ниже способов.

1. Механическим корректором устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы, затем включают лампу осветителя, вводят нужные светофильтры и на пути обоих световых потоков помещают кюветы с нулевыми растворами. Полностью открыв обе диафрагмы (правый и левый отсчетные барабаны устанавливают на нулевое деление по шкале оптической плотности или на сотое деление по шкале светопропускания), при помощи электрического корректора устанавливают стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы (сначала на малой чувствительности, а затем на большой). Затем, вместо нулевого раствора, на пути левого светового потока помещают фотометрируемый окрашенный раствор (исследуемый или стандартный). Фотометрическое равновесие при этом нарушается. После этого световые потоки вновь уравнивают, уменьшая при помощи правого отсчетного барабана (при неизменном положении левого барабана и электрического корректора) интенсивность правого светового потока, падающего на фотоэлемент *5*. Правый отсчетный барабан в момент установления фотометрического равновесия показывает значение оптической плотности или светопропускания фотометрируемого окрашенного раствора.

2. После включения осветителя и введения соответствующих светофильтров на пути правого светового потока помещают кювету с фотометрируемым окрашенным раствором, а на пути левого — такую же кювету с нулевым раствором. Индекс правого барабана устанавливают на нулевое деление по шкале оптической плотности. Вращением левого отсчетного барабана стрелку гальванометра устанавливают на нулевое деление шкалы. Затем на пути правого потока света,

вместо окрашенного раствора, помещают нулевой раствор; при этом стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением правого отсчетного барабана (при неизменном положении левого барабана и электрического корректора) стрелку гальванометра вновь устанавливают на нулевое деление шкалы. Величину оптической плотности фотометрируемого раствора отсчитывают по правому барабану.

Примечание. Может оказаться, что после введения в правый световой поток фотометрируемого раствора и установления правого барабана на нулевое деление шкалы оптической плотности, левым барабаном не удастся установить стрелку гальванометра в нулевое положение из-за неодинаковой чувствительности фотоэлементов. В этом случае на нулевое деление шкалы оптической плотности устанавливается левый барабан и фотометрируемый раствор также помещается на пути левого потока света. Установление стрелки гальванометра в нулевое положение осуществляется вращением правого барабана.

Следует иметь в виду, что фотометр имеет симметричную оптическую систему и приемы измерений на правом или левом отсчетных барабанах полностью взаимозаменяемы.

3. После включения лампы осветителя и введения светофильтров, на пути обоих потоков света помещают нулевые растворы; индексы правого и левого барабанов устанавливают на нулевое деление по шкале оптической плотности и электрическим корректором стрелку гальванометра устанавливают на нулевое деление шкалы. На пути правого потока света вместо нулевого раствора помещают фотометрируемый раствор и вращением левого барабана (при неизменном положении правого барабана и электрического корректора) устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Полученные отсчеты оптической плотности или светопропускания берут по левому барабану. Затем меняют местами нулевой и фотометрируемый растворы, т. е. окрашенный анализируемый раствор помещают в левый пучок света, а нулевой — в правый. Индекс левого барабана при этом снова устанавливают на нуль по шкале оптической плотности. При неизменном положении электрического корректора, вращением правого барабана стрелку гальванометра устанавливают на нулевое деление шкалы. Отсчеты оптической плотности, соответствующие фотометрическому равновесию, снимают по правому барабану. Неизвестные значения оптической плотности или светопропускания фотометрируемых растворов рассчитывают соответственно как среднее арифметическое и среднее геометрическое из полученных отсчетов:

$$D = 1/2(D_1 + D_2) \quad \text{и} \quad T = \sqrt{T_1 T_2}$$

Этот способ измерений «по двум барабанам с перестановкой образца» считается более точным, так как получается среднее значение ошибок от обеих измерительных диафрагм. Однако производительность его меньше и, кроме того, он требует одинаковой чувствительности фотоэлементов.

Фотометр ФМ—58И. Прибор предназначен для аналитических определений малых количеств примесей в видимой и ближней инфра-

красной области спектра от 360 до 980 нм. Принципиальная схема фотометра ФМ—58И та же, что и у фотометра ФМ—58, но в отличие от последнего рабочая часть прибора имеет более удобное горизонталь-

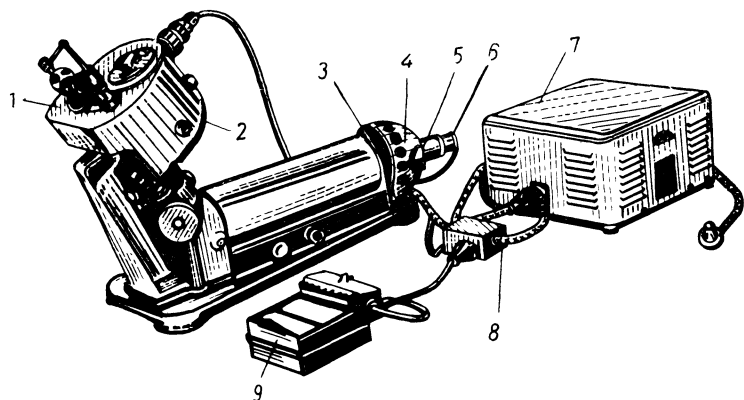


Рис. 41. Визуально-фотоэлектрический фотометр ФМ—58И:

1 — фотометрическая головка; 2 — крышка, закрывающая электрическую часть прибора; 3 — цилиндры с конденсаторами; 4 — корпус осветителя; 5 — цилиндр для перемещения лампы осветителя; 6 — патрон с лампой; 7 — питающее устройство; 8 — коробка с гнездами для переключения штекеров; 9 — гальванометр.

ное расположение (рис.41), удлиненное и закрытое кюветное отделение и кюветы с толщиной слоя до 30 см (прямоугольные кюветы имеют

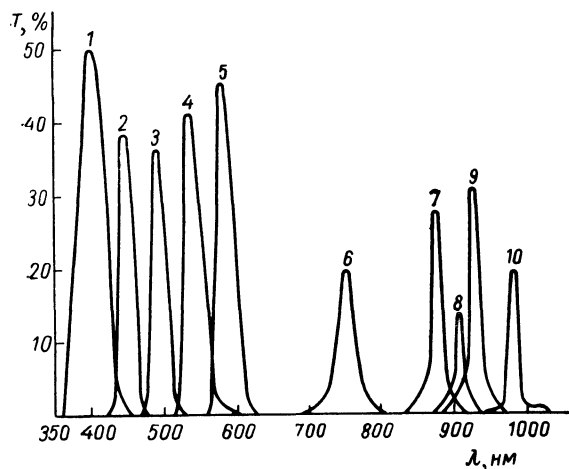


Рис. 42. Спектральные характеристики светофильтров к фотометру ФМ—58И: 1—10 — номера светофильтров.

толщину слоя 10 см и менее). Прибор снабжен десятью узкополосными светофильтрами (рис. 42), имеющими следующие характеристики:

Номер светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	400	440	490	540	582	750	874	910	927	980

В качестве приемников световой энергии используют кислородно-цезиевые фотоэлементы.

При работе недопустимо освещение фотометра солнечным светом, поэтому работать на приборе желательно в слегка затемненном помещении. При измерениях в инфракрасной области в целях уменьшения разогревания анализируемых растворов на пути световых потоков (перед кюветами) помещают специальные светофильтры КС-19. Техника измерений та же, что и на фотометре ФМ-58.

Общие замечания при работе с фотоколориметрами и фотометрами

Надежность результатов измерений при работе на фотоколориметрах и фотометрах обеспечивается, в первую очередь, правильной установкой (юстировкой) и эксплуатацией приборов. Поэтому приступать к измерениям можно только после тщательного ознакомления с устройством прибора и правилами его эксплуатации. Измерения на фотоэлектрических приборах можно начинать через 15—20 мин после включения прибора для того, чтобы установился режим накала лампы осветителя.

Большое значение для получения правильных результатов имеет чистота кювет. Кюветы всегда должны быть тщательно вымыты; желательно хранить их заполненными дистиллированной водой. Брать кюветы при измерениях можно только за боковые стенки, через которые не проходит поглощаемый световой поток.

Растворы сравнения (нулевые растворы). Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве раствора сравнения можно использовать аликвотную часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реактива, образующего с определяемым ионом окрашенное соединение. В том случае, когда сам реактив имеет окраску, раствор сравнения приготавливают следующим образом: к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют реактив и все компоненты (кроме определяемого) в тех же количествах, что и при приготовлении окрашенных растворов определяемого вещества. Затем раствор доводят водой до требуемого объема и перемешивают. Если добавляемый реактив и все остальные компоненты раствора сравнения бесцветны и, следовательно, не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения можно использовать дистиллированную воду.

Поправка на холостой (слепой) опыт [88, 122, 129]. Выделение определяемых компонентов из разбавленных растворов и отделение их от мешающих элементов при анализе веществ высокой степени чистоты производят обычно химическим путем с помощью различных реактивов, посуды, аппаратуры. Хотя для этих целей, как правило, применяют специально очищенные реактивы и дважды перегнанную воду, все же они могут содержать определяемую примесь, а стеклянная

и кварцевая аппаратура тоже частично растворяется под действием применяемых кислот, щелочей и т. д.* Поэтому при фотометрических определениях микропримесей элементов всегда проводят холостой опыт, т. е. проделывают все те же операции с реактивами только без анализируемого вещества. Обычно в полученном растворе почти всегда обнаруживают какое-то количество искомого вещества. Эту поправку на холостой опыт вычитают из полученного результата анализа. Для достижения высокой чувствительности необходимо, чтобы поправка на холостой опыт была значительно меньше определяемого количества примеси.

Выбор кювет. Измерения оптической плотности окрашенных растворов при помощи фотоколориметров, спектрофотометров и фотометров производят в специальных сосудах — кюветах, которые имеют толщину поглощающего слоя от 2 мм до 5 см. Кюветы выбирают в соответствии с интенсивностью окраски фотометрируемого раствора. Для интенсивно окрашенных растворов, как правило, применяют кюветы с толщиной слоя до 1 см. Слабо окрашенные растворы, наоборот, фотометрируют в самых больших кюветах — с толщиной слоя 3—5 см. Кюветы с максимальной толщиной поглощающего слоя выбирают также при определении чувствительности метода, т. е. при определении наименьшей концентрации окрашенного вещества.

При заполнении кювет резко падающими жидкостями, кислотами и легко испаряющимися растворителями, их обязательно следует закрывать крышками.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ

Определение концентрации вещества методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов

Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из нее окрашенный раствор для фотометрирования и измеряют его оптическую плотность. Затем аналогично исследуемому раствору приготавливают два-три стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их оптические плотности при той же толщине слоя (в тех же кюветах). Сравнивая значения оптической плотности исследуемого и стандартного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Во избежание больших ошибок, концентрации исследуемого и стандартных растворов должны приготавливаться почти одинаковыми, что обеспечивается получением достаточно близких значений

* В последнее время вместо стеклянной и кварцевой посуды широко применяется посуда из полиэтилена и фторопласта, которая не разрушается многими щелочами и кислотами.

оптических плотностей сравниваемых растворов. Поэтому сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и лишь после этого подбирают концентрации стандартных растворов так, чтобы получить значения их оптических плотностей, близкие к значению исследуемого раствора. Для каждой пробы исследуемого раствора целесообразно приготовить два-три стандартных раствора с тем, чтобы можно было определить среднее значение неизвестной концентрации определяемого вещества.

Значения величин оптической плотности сравниваемых растворов будут равны:

для исследуемого раствора

$$D_x = \varepsilon_\lambda C_x l_x$$

для стандартного раствора

$$D_{ст} = \varepsilon_\lambda C_{ст} l_{ст}$$

Разделив одно выражение на другое, получим:

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{\varepsilon_\lambda C_x l_x}{\varepsilon_\lambda C_{ст} l_{ст}}$$

Так как измерения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов производили в одной и той же кювете, то $l_x = l_{ст}$; молярный коэффициент погашения ε_λ является постоянным для данного окрашенного вещества. Следовательно, приведенное выше равенство можно упростить:

$$\frac{D_x}{D_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}$$

откуда

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

Рассчитав неизвестную концентрацию C_x (в мг/мл), с учетом разбавления растворов находят количество определяемого вещества q_x (в мг):

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{общ}$$

где V_x — объем окрашенного исследуемого раствора, мл; V_1 — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл; $V_{общ}$ — общий объем исследуемого раствора, мл.

Метод сравнения применяется при однократных анализах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Существует и другой способ определения неизвестной концентрации C_x : приготавливают два стандартных раствора с концентрациями C_1 и C_2 так, чтобы оптическая плотность первого из них D_1 была бы

меньше оптической плотности D_x исследуемого раствора, а оптическая плотность D_2 второго стандартного раствора была бы, наоборот, больше, чем D_x .

Неизвестную концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{D_2 - D_1} (D_x - D_1)$$

Если значения концентраций (или значения оптических плотностей) исследуемого и стандартных растворов достаточно близки, то этот способ более точен.

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОМОЩИ *o*-ФЕНАНТРОЛИНА [130]

Определение микроколичеств железа при помощи *o*-фенантролина основано на образовании оранжево-красного комплексного иона. Приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы Fe^{2+} с *o*-фенантролином и измеряют их оптические плотности по отношению к нулевому раствору на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. Неизвестную концентрацию ионов железа определяют методом сравнения по следующим формулам:

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}} \quad \text{или} \quad C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{D_2 - D_1} (D_x - D_1)$$

где C_1 и C_2 — концентрации стандартных растворов железа; D_1 и D_2 — оптические плотности этих растворов (причем $C_1 < C_x < C_2$ и $D_1 < D_x < D_2$).

В интервале концентраций железа 2—40 мг/мл соблюдается прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией раствора.

Выполнение работы. В мерную колбу емкостью 25 мл помещают 20 мл раствора, содержащего 0,05—1,00 мг железа, добавляют 0,5 мл 10% раствора солянокислого гидроксиламина. В другой колбе с помощью универсальной индикаторной бумаги определяют объем ацетата натрия, необходимый для того, чтобы довести величину pH до 4—6 в 20 мл исследуемого раствора. Найденный объем ацетата натрия добавляют к анализируемому раствору, прибавляют 1 мл 0,5% раствора *o*-фенантролина и доводят объем водой до 25 мл. Через 10 мин раствор фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 см. Одновременно в мерных колбах объемом 25 мл аналогично приготавливают два стандартных раствора так, чтобы оптическая плотность одного из них была немного меньше оптической плотности исследуемого раствора, а оптическая плотность другого — наоборот немного больше.

В качестве нулевого раствора служит раствор, содержащий все реактивы, кроме соединений железа.

Примечание. Алюминий, медь, хлориды и сульфаты при концентрациях до 10 мг/л определению железа не мешают.

Реактивы

Солянокислый гидроксиламин, 10% раствор.

Ацетат натрия, 0,2 М раствор.

Ортофенантролин, 0,5% водный раствор моногидрата (растворяют в воде при нагревании).

Стандартный раствор соли трехвалентного железа, содержащий 0,1 мг/мл железа. Навеску 0,8650 г х. ч. неветренных квасцов $(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ растворяют в воде, подкисляют 5 мл серной кислоты (плотность 1,84) и доводят объем водой до 1 л.

Определение концентрации вещества по среднему значению молярного коэффициента погашения

Метод определения концентрации вещества по среднему значению молярного коэффициента погашения является разновидностью метода сравнения, только в данном случае нужно непосредственно рассчитывать значение молярного коэффициента погашения и по его величине находить неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора. Приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы и измеряют величины их оптических плотностей аналогично тому, как это производят при определении по методу сравнения. По данным, полученным для стандартных растворов, рассчитывают среднее значение молярного коэффициента погашения:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{D_{ст}}{C_{ст}l_{ст}}$$

Зная величину оптической плотности исследуемого окрашенного раствора и величину молярного коэффициента погашения, находят неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора C_x (в г-моль/л) и общее количество определяемого вещества q_x (в мг):

$$C_x = \frac{D_x}{\varepsilon l_x} \quad \text{и} \quad q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{общ} M$$

где M — молекулярный (атомный) вес определяемого вещества (иона).

Измерения оптической плотности стандартного и исследуемого растворов можно производить как при одинаковой толщине слоя l (в одинаковых кюветах), так и при разной его толщине (в разных кюветах). Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения и применяется сравнительно редко.

Определение концентрации вещества при помощи калибровочной кривой

Для определения концентрации вещества при помощи калибровочной кривой приготавливают серию стандартных окрашенных растворов, концентрации которых охватывают область возможных изменений концентрации исследуемого раствора. Затем измеряют величины их оптических плотностей и строят график зависимости

оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества в координатах $D = f(C)$. Построенную кривую (рис. 43) называют *градуировочной или калибровочной кривой (калибровочным графиком)**. Для построения калибровочной кривой обычно находят 5—8 точек, отличающихся по концентрации не менее, чем на 30% (при соблюдении основного закона светопоглощения. Концентрации стандартных растворов выбирают такими, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора находилась примерно в середине калибровочной кривой. Построенную калибровочную кривую

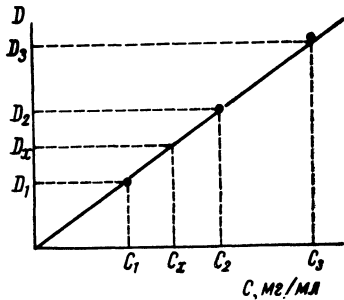


Рис. 43. Калибровочный график.

периодически проверяют (раз в неделю, иногда реже) по двум-трем свежеприготовленным стандартным растворам. Определив оптическую плотность исследуемого раствора D_x , находят ее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс соответствующее значение C_x . Количество вещества q_x (в мг) в исследуемом растворе определяют по формуле:

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}}$$

Этот метод применяют при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов, при выполнении серийных фотометрических анализов. Он дает хорошие результаты при соблюдении основного закона светопоглощения.

В отличие от других фотоколориметрических методов, метод калибровочной кривой позволяет определять концентрацию окрашенных веществ даже в тех случаях, когда основной закон светопоглощения не соблюдается. Для построения калибровочной кривой в этих случаях приготавливают значительно большее количество стандартных растворов, отличающихся друг от друга по концентрации не более, чем на 10%.

Такой калибровочный график, имеющий на пологом участке угол наклона не менее 15° , все же позволяет производить фотометрические определения, несмотря на то, что между концентрацией окрашенного раствора и его оптической плотностью нет прямолинейной зависимости. Точность определения при этом уменьшается.

* Расчет калибровочной кривой приведен на стр. 230.

Определение алюминия в медно-цинковых сплавах основано на образовании окрашенного соединения алюминия с реактивом эриохромцианином R.

Выполнение работы. Помещают 0,1 г латуни в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляют 2 мл HNO_3 и растворяют при умеренном нагревании. Затем приливают 40—50 мл дистиллированной воды и переносят жидкость в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 8 мл HCl , доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают аликвотную часть 2,5 мл в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 40 мл воды, 0,1 мл 4% раствора аскорбиновой кислоты, 0,25 мл 15% раствора тиосульфата натрия и взбалтывают. Затем добавляют 2,5 мл 0,075% раствора эриохромцианина, 20 мл 40% раствора ацетата натрия, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Через 2 мин измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 2 см относительно нулевого раствора.

Для приготовления нулевого раствора берут навеску 0,1 г латуни, не содержащей алюминия, прибавляют те же количества реактивов, что и при приготовлении исследуемого раствора.

Калибровочную кривую строят по данным, полученным для стандартных растворов образцов латуни, не содержащей алюминия, к навескам которых добавляют соответствующее количество стандартного раствора алюминия; калибровочную кривую можно строить также по разным навескам стандартного образца латуни с известным содержанием алюминия.

Примечание. Цинк, свинец, никель, олово и марганец в тех количествах, в которых они находятся в медно-цинковых сплавах, определению алюминия не мешают. Влияние ионов железа устраняют введением в раствор аскорбиновой кислоты, которая восстанавливает ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} , образующих с эриохромцианином бесцветный комплекс; влияние ионов меди устраняют добавлением тиосульфата натрия, образующего бесцветный тиосульфатный комплекс. Анализ выполняется за 12—15 мин с ошибкой, не превышающей ± 3 отн. %.

Реактивы

HNO_3 (плотность 1,40).

HCl (1 : 1).

Аскорбиновая кислота, 4% раствор.

Тиосульфат натрия, 15% раствор.

Ацетат натрия, 40% раствор.

Эриохромцианин R, 0,075% раствор. В колбу на 200 мл помещают 0,15 г реактива, растворяют в 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 г NaCl , 5 г NaNO_3 , 0,4 мл HNO_3 (плотность 1,40), разбавляют водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор нитрата алюминия, содержащий 25 мкг алюминия в 1 мл. Навеску 0,3475 г х. ч. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл дистиллированной воды, подкисляют 2—3 мл HNO_3 (плотность 1,40) и доводят объем до 1 л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ОЛОВЕ [132]

Определение висмута в олове основано на образовании окрашенного комплексного катиона висмута с тиомочевинной в кислой среде $[\text{Bi}(\text{NH}_2-\text{CS}-\text{NH}_2)_3]^{3+}$.

Приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы, содержащие комплексные катионы висмута с тиомочевинной, и измеряют их оптические плотности на фотоколориметре ФЭК-М относительно исследуемого раствора олова без тиомочевинны (раствора сравнения). По данным, полученным для стандартных растворов, строят калибровочную кривую и при ее помощи определяют неизвестную концентрацию висмута в исследуемом растворе.

Выполнение работы. 1 г олова растворяют в 5 мл царской водки в мерной колбе емкостью 50 мл при слабом нагревании. Раствор охлаждают, прибавляют 15 мл HNO_3 , 10 мл 10% раствора тиомочевинны, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и спустя 15 мин фотометрируют на приборе ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 см.

Все реактивы, после их приготовления, фильтруют через плотный бумажный фильтр. Раствор тиомочевинны хранят в склянке из темного стекла.

Для построения калибровочной кривой приготавливают стандартные растворы олова, не содержащего висмута. К этим растворам, помещенным в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют различные количества стандартного раствора висмута, приливают те же количества реактивов, что и к исследуемому раствору, объем доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют относительно раствора сравнения.

Примечание. Небольшие количества сурьмы, меди и железа, содержащиеся в олове, определению висмута не мешают.

Реактивы

HCl , конц.
 HNO_3 , конц.
 HNO_3 (2 : 13).

Тиомочевина, 10% раствор.

Стандартный раствор висмута, содержащий 0,1 мг висмута в 1 мл. Для приготовления стандартного раствора берут 0,1 г металлического висмута обрабатывают 20 мл HNO_3 (2 : 1), добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения белых паров. Раствор охлаждают, добавляют 100 мл дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки серной кислотой (1 : 9).

Работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ С КИСЛОТНЫМ ХРОМ СИНИМ К [133]

Определение кальция с кислотным хром синим К основано на образовании окрашенного соединения при $\text{pH} \approx 12$.

Неизвестную концентрацию ионов кальция в исследуемом растворе определяют при помощи калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам хлорида кальция.

Линейная зависимость между концентрацией кальция и оптической плотностью раствора сохраняется при содержании кальция 1—30 мг в объеме 25 мл. Максимум поглощения раствора реактива наблюдается около 550 нм, а его соединения с кальцием — около 480 нм. Максимальная окраска раствора развивается сразу же после добавления реактива и остается постоянной в течение 2—3 ч.

Изменение значений pH раствора от 9,7 до 12,5 практически не влияет на величину оптической плотности. Ионы меди, цинка, марганца, свинца, висмута, никеля кобальта и железа, мешающие определению, отделяют в виде дитизонатов (экстракцией четыреххлористым углеродом). Для устранения влияния ионов магния в растворе создают щелочную среду ($\text{pH} \approx 12$).

Выполнение работы. В мерных колбах емкостью 25 мл к нейтральному раствору, содержащему 1—30 мг кальция, добавляют 1 мл 0,1% раствора кислотного хром синего К, 1 мл 2% раствора NaOH , доводят до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют на приборе ФЭК-Н-57 в кювете с толщиной слоя 2 см со светофильтром № 3. В качестве нулевого используют раствор, содержащий те же реактивы, что и исследуемый раствор.

Для построения калибровочной кривой приготавливают окрашенные стандартные растворы соединения кальция с реактивом, содержащие 2,5, 10, 20 и 25 мг кальция в 25 мл.

Реактивы

Кислотный хром синий К, 0,1% раствор.

NaOH , 2% раствор.

Стандартный раствор соли кальция, содержащий 2 мг кальция в 1 мл. Навеску 0,5466 г х. ч. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 1 л и перемешивают; отбирают 2 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки и перемешивают.

Дитизон, 0,005% раствор в четыреххлористом углероде.

Четыреххлористый углерод, х. ч.

Работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ [134]

Определение молибдена в сталях и сплавах основано на образовании окрашенного роданидного комплекса $[\text{Mo}(\text{SCN})_5]$. В качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота.

Выполнение работы. Определение молибдена в хромистой стали. Навеску хромистой стали 0,1 г обрабатывают при нагревании 10 мл 20% раствора H_2SO_4 ; нерастворившиеся карбиды окисляют 1 мл HNO_3 , нагревают до начала выделения паров SO_3 , охлаждают, добавляют 50 мл воды и снова нагревают до растворения солей. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора, соответствующую оптической плотности $\sim 0,43$, вносят в колбу емкостью 25 мл, приливают 4 мл H_2SO_4 , дистиллированной воды до 15 мл и охлаждают. Затем вносят 4 мл 4 М раствора KSCN , 5 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты,

доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют через 20 мин в кювете с толщиной слоя 3 см, применяя светофильтр с областью светопропускания около 420—440 нм. Нулевым раствором служит раствор, содержащий все реактивы, кроме роданид-иона.

Калибровочную кривую строят по растворам стандартных образцов стали, содержащих известное количество молибдена. Растворение стандартных образцов стали и приготовление растворов для фотометрирования производят аналогично тому, как приготавливают и фотометрируют исследуемый раствор.

Определение молибдена в вольфрамовых сталях. Навеску 0,1 г вольфрамовой стали обрабатывают 10 мл 20% раствора HCl, карбиды разрушают азотной кислотой, выпаривают, добавляют 10 мл 50% раствора лимонной кислоты и 40 мл дистиллированной воды или 4 г щавелевой кислоты и 50 мл воды и осторожно нагревают до растворения вольфрамовой кислоты. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, соответствующую оптической плотности $D \approx 0,43$, вносят в колбу емкостью 25 мл, прибавляют все реактивы и определение ведут так же, как и при анализе хромистой стали.

Примечание. Применение аскорбиновой или лимонной кислоты позволяет определять молибден в присутствии вольфрама, ванадия, хрома, никеля и кобальта. Присутствие ионов NO_3^- до 0,15 моль/л также не мешает определению.

Реактивы

H_2SO_4 , 20% раствор.

HNO_3 , конц.

H_2SO_4 (1 : 1).

KSCN , 4M раствор.

Аскорбиновая кислота, 10% раствор (10 г аскорбиновой кислоты, 2 мл 0,1 н. раствора Na-ЭДТА, 10 капель муравьиной кислоты, 90 мл воды).

Лимонная кислота, 50% раствор.

Щавелевая кислота, х. ч.

Стандартные образцы сталей, содержащие 0,5—2% молибдена.

Работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ [135]

Определение циркония в сплавах основано на образовании окрашенного соединения циркония с реактивом арсеназо III в кислой среде.

Выполнение работы. Навеску сплава 0,1—0,2 г растворяют либо в соляной (сплавы на алюминиевой, титановой основе и др.), либо в азотной (сплавы на медной основе) кислотах. При анализе сплава на титановой основе, после растворения навески в соляной кислоте, окисляют титан перекисью водорода и кипятят раствор до обесцвечивания. Раствор переводят в мерную колбу и создают кислотность 2 н. Для фотометрирования отбирают аликвотную часть

раствора, содержащую 5—25 мкг циркония, разбавляют до 10 мл 2 н. HCl и нагревают до кипения.

При анализе сплавов на основе железа добавляют солянокислый гидроксилламин до уничтожения в растворе желтой окраски Fe^{3+} . После охлаждения переводят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 3 мл 1% раствора желатинины, 1 мл 1% раствора арсеназо III, доводят объем до метки 2 н. HCl, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, содержащему те же количества желатинины и арсеназо III в 50 мл 2 н. HCl. При подготовке нулевого раствора для анализа сплавов на основе меди в мерную колбу дополнительно вводят солянокислый раствор соли меди (2 н. HCl) в количестве, отвечающем содержанию меди в аликвотной части исследуемого раствора, взятого для фотометрирования. Измерения оптической плотности проводят в кювете с толщиной слоя 2 см.

Калибровочную кривую строят по растворам стандартных образцов сплавов с известным содержанием циркония. Приготовление стандартных растворов для фотометрирования производят аналогично исследуемому раствору.

Методика применима для определения циркония в различных сплавах на основе титана, железа, меди, ванадия, алюминия, магния и др.

Примечание. В кислой среде (2 н. HCl) алюминий, магний, железо, титан (до 10 мг), медь (до 10 мг), сульфат-ион (до 100 мг) определению не мешают.

Реактивы

HCl, конц.

HCl, 2 н. раствор.

HNO_3 , конц.

Гидроксилламин солянокислый, х. ч.

Желатинина, 1% раствор.

Стандартный раствор соли меди, содержащий 0,5 мг меди в 1 мл. Навеску 1,3401 г х. ч. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 166 мл конц. HCl (плотность 1,19) и разбавляют раствор до 1 л.

Арсеназо III, 1% раствор. 10 мг арсеназо III растворяют при нагревании в 50—60 мл воды, добавляют 15 мл HCl (1 : 5) и разбавляют раствор водой до 100 мл.

Работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И В АЛЮМИНИЕВОЙ ЛИГАТУРЕ [136]

Определение ниобия в сплаве на основе титана и в алюминиевой лигатуре основано на образовании соединения фиолетового цвета при взаимодействии ниобия с реактивом арсеназо I.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотокolorиметре ФЭК-М с оранжево-желтым светофильтром (область максимального поглощения лучей окрашенным соединением около 580 нм).

Примечание. Определению не мешают винная и серная кислоты при содержании до 50 мг в 100 мл, ионы меди, никеля, железа, алюминия, хрома и молибдена при содержании до 1 мг в 100 мл.

При определении ниобия в сплаве на основе титана и в алюминиевой лигатуре фотометрирование стандартных растворов соединения ниобия проводят соответственно на фоне из титана и алюминия.

Выполнение работы. Анализ сплавов на основе титана. 0,2 г сплава на основе титана обрабатывают при нагревании 15 мл H_2SO_4 (1 : 1), приливают 25 мл воды, после растворения добавляют 5 мл 25% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выпаривают до появления белых паров SO_3 . Выпавший при этом белый осадок ниобиевой кислоты полностью растворяется. После охлаждения раствора приливают 2 мл 10% раствора винной кислоты, переливают все в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. При содержании ниобия от 0,4 до 5% отбирают 10 мл (при содержании ниобия более 5% — 1—2 мл) полученного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 10 мл 0,05% раствора арсената I, 25 мл HCl и нагревают до кипения. После охлаждения доливают до метки водой и перемешивают. Приготовленный раствор оставляют стоять на сутки, после чего измеряют его оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, для приготовления которого используют те же реактивы. Неизвестную концентрацию ниобия находят по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам ниобия с добавлением соответствующих количеств чистого титана. Стандартные окрашенные растворы ниобия приготавливают так же, как и исследуемый раствор.

Анализ алюминиевой лигатуры. 0,1 г алюминиевой лигатуры обрабатывают 20 мл H_2SO_4 (1 : 1), добавляют 5 мл 25% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выпаривают до появления паров SO_3 . Раствор охлаждают, добавляют 2 мл 10% раствора винной кислоты и 50 мл воды. Нагревают 15 мин для растворения солей и отфильтровывают нерастворимый осадок кремневой кислоты, промывая его холодной водой на фильтре. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и отбирают часть раствора (от 1 до 10 мл в зависимости от содержания ниобия) в другую мерную колбу емкостью 100 мл. Приливают 10 мл 0,05% раствора арсената I, 25 мл HCl , нагревают до кипения и оставляют на сутки. Затем доливают воды до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к нулевому раствору, содержащему те же количества реактивов, что и исследуемый раствор (кроме ниобия).

Неизвестную концентрацию ниобия находят по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам ниобия с добавлением соответствующих количеств алюминия.

Реактивы

H_2SO_4 (1 : 1).
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 25% раствор.
 HCl (1 : 1).
 Арсенат I, 0,05% раствор.
 Винная кислота, 10% раствор.
 Стандартный раствор ниобия, содержащий 0,1 мг ниобия в 1 мл. Навеску

0,1430 г х. ч. Nb_2O_5 сплавляют в фарфоровом тигле с 5 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, растворяют в 10 мл раствора винной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

Стандартный раствор титана, содержащий 2 мг титана в 1 мл. Навеску 0,8333 г х. ч. TiO_2 помещают в коническую колбу, прибавляют 15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 30 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и нагревают до полного растворения. После охлаждения раствор разбавляют водой примерно до 225 мл, охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор алюминия, содержащий 2 мг алюминия в 1 мл. Навеску х. ч. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, равную 27,80 г, растворяют в 200 мл дистиллированной воды, подкисляют 2—3 мл HNO_3 (плотность 1,40) и разбавляют водой до 1 л.

Определение концентрации вещества методом добавок

Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения. Определение концентрации раствора этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок обычно применяют либо для упрощения работы, либо для устранения мешающего влияния посторонних примесей. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного (с добавкой) окрашенных растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ при анализах сложных солевых растворов. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Неизвестную концентрацию находят расчетным или графическим способами.

Расчет неизвестной концентрации по методу сравнения. При соблюдении основного закона светопоглощения и постоянной толщине слоя, отношение оптических плотностей исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой будет равно отношению их концентраций, т. е.:

$$\frac{D_x}{D_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$$

Откуда

$$C_x = C_a \frac{D_x}{D_{x+a} - D_x} \quad (36)$$

где C_x — неизвестная концентрация определяемого вещества в исследуемом окрашенном растворе; C_a — концентрация добавки в исследуемом растворе (из расчета только добавленного количества). С концентрацией раствора добавки $C_{\text{доб}}$ она связана соотношением: $C_a = C_{\text{доб}} V_{\text{доб}} / V_{x+a}$; D_x — оптическая плотность исследуемого раствора; D_{x+a} — оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой.

Учитывая разбавление исследуемого раствора и выражая концентрацию добавки в нем C_a через $C_{доб}$, находим количество определяемого вещества q_x (в мг):

$$q_x = \frac{V_x D_x C_{доб} V_{доб}}{(D_{x+a} - D_x) V_1 V_{x+a}} V_{общ} \quad (37)$$

где $V_{доб}$ — объем раствора добавки, мл; V_1 — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл; V_{x+a} — объем окрашенного исследуемого раствора с добавкой, мл; V_x — объем окрашенного исследуемого раствора без добавки, мл; $V_{общ}$ — общий объем исследуемого раствора, мл.

Если исследуемый окрашенный раствор и раствор с добавкой приготавливают в одинаковых мерных колбах, то их объемы одинаковы, следовательно:

$$q_x = \frac{D_x C_{доб} V_{доб}}{(D_{x+a} - D_x) V_1} V_{общ} \quad \text{или} \quad q_x = \frac{q_{доб} D_x V_{общ}}{(D_{x+a} - D_x) V_1} \quad (38)$$

где $q_{доб}$ — количество добавленного вещества *, мг.

Определение неизвестной концентрации графическим способом. При определении неизвестной концентрации графическим способом (рис. 44) на оси ординат откладывают значение оптической плотности исследуемого раствора D_x , а на оси абсцисс из точек C_{a_1} и C_{a_2} , отвечающих концентрациям добавленного вещества в растворе, восстанавливают перпендикуляры. На этих перпендикулярах откладывают соответствующие им значения оптической плотности D_{x+a_1} и D_{x+a_2} растворов с добавками a_1 и a_2 . Через полученные три точки D_x , D_{x+a_1} и D_{x+a_2} проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке C_x . Абсолютное значение отрезка OC_x выражает неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

Если в дальнейшем брать постоянную добавку, концентрация которой в анализируемом растворе равна величине отрезка OC_x , то полученный по 4—5 добавкам калибровочный график можно использовать для проведения серийных анализов методом добавок в интервале концентраций от 0 до наибольшей добавки при неизменном солевом фоне анализируемых растворов.

Количество определяемого вещества (в мг) рассчитывается с учетом разбавления:

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{общ} \quad (39)$$

К сожалению, при большом солевом фоне, особенно когда примеси взаимодействуют с реактивом, метод добавок часто приводит к полу-

* Добавки следует брать в таких количествах, чтобы не происходило «потери точности при вычитании»; минимальная разница $D_{x+a} - D_x$ должна быть не менее 0,1.

чению завышенных результатов из-за нарушения прямолинейной зависимости D от C , которое не учитывается ни расчетным уравнением (36), ни графически.

Для учета влияния примеси при определении методом добавок предложено несколько вариантов. По мнению Фукишима и др. [137], нелинейную зависимость между концентрацией и оптической плотностью следует выражать аналитически уравнением наиболее подходящей аппроксимирующей функции, на основании которой и производить количественные расчеты. Однако этот путь очень сложен.

А. Шугар и Ю. Шугар [138] при нелинейной зависимости D от C предложили способ расчета, основанный на спрямлении кривой этой зависимости в очень узком интервале концентраций (рис. 45).

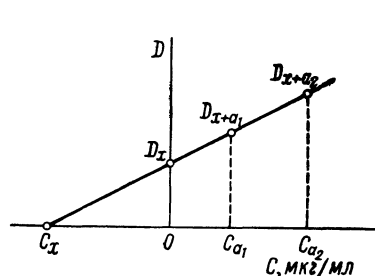


Рис. 44. Калибровочный график для определения концентрации вещества методом добавок.

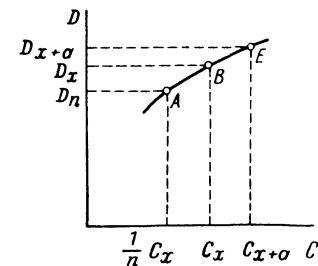


Рис. 45. Спрямолинейное спрямление нелинейной зависимости D от C .

Если оптические плотности исследуемого раствора D_x , разбавленного в n раз исследуемого раствора D_n и исследуемого раствора с добавкой D_{x+a} находятся на криволинейном участке AE , то спрямив этот участок, можно рассчитать неизвестную концентрацию C_x по формуле:

$$C_x = C_a \frac{D_x - D_n}{D_{x+a} - D_x} \cdot \frac{n}{n-1} \quad (40)$$

По мере сближения величин D_x , D_n , и D_{x+a} ошибка за счет спрямления кривой уменьшается. Однако, как показал Л. П. Адамович [139], даже в самых благоприятных условиях, когда добавка вносится в разбавленный в n раз исследуемый раствор, и концентрация рассчитывается по формуле

$$C_x = C_a \frac{D_x - D_n}{D_{x+a} - D_n} \cdot \frac{n}{n-1} \quad (41)$$

ошибка за счет спрямления кривой принципиально не исключается, а лишь достигает своего минимального значения.

Для исключения ошибок из-за присутствия взаимодействующей с реактивом примеси, природа которой известна, можно рекомендовать

наиболее простой и надежный способ, предложенный Л. П. Адамовичем [139]. Анализ проводят следующим образом:

1. С двумя разными светофильтрами измеряют величины оптических плотностей исследуемого раствора с примесью D'_x и D''_x .

2. С теми же светофильтрами измеряют оптические плотности исследуемого раствора с добавкой определяемого вещества D'_{x+a} и D''_{x+a} .

3. С теми же светофильтрами измеряют оптические плотности исследуемого раствора с добавкой некоторого количества примеси D'_{x+np} и D''_{x+np} .

Неизвестную концентрацию C_x рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{D'_x D''_{x+np} - D'_{x+np} D''_x}{D_x (D''_{x+a} - D''_{x+np}) + D'_{x+a} (D''_{x+np} - D''_x) + D'_{x+np} (D''_x - D''_{x+a})} \quad (42)$$

Если возникает опасения относительно «потери точности при вычитании», то опыт повторяют, изменив величины добавок определяемого элемента или примеси.

При неудачном выборе светофильтров, когда относительное изменение молярных коэффициентов погашения определяемого вещества и примеси одинаково

$$\frac{\varepsilon'_x}{\varepsilon''_x} = \frac{\varepsilon'_{np}}{\varepsilon''_{np}} \quad \text{или} \quad \frac{D'_{x+a} - D'_x}{D''_{x+a} - D''_x} = \frac{D'_{x+np} - D'_x}{D''_{x+np} - D''_x}$$

расчет положительных результатов не дает. Если замена светофильтров вновь не позволяет получить положительных результатов, то это указывает на чрезвычайное сходство кривых светопоглощения соединений реагента как с определяемым веществом, так и с примесью. В этом случае способ Адамовича не применим.

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ МЕТОДОМ ДОБАВОК [140]

Определение титана в легированных сталях методом добавок основано на образовании в кислой среде окрашенного в желтый цвет комплексного катиона титана с перекисью водорода $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$.

Анализируемый образец стали переводят в раствор и приготавливают из него нулевой, исследуемый и исследуемый раствор с добавкой определенного количества титана. Измерив значения оптических плотностей исследуемого раствора D_x и того же раствора с добавкой D_{x+a} относительно нулевого раствора, неизвестное количество титана в аликвотной части исследуемого раствора определяют по формуле:

$$q_{\text{Ti}} = \frac{a D_x}{D_{x+a} - D_x}$$

где a — количество титана, добавленное к аликвотной части исследуемого раствора образца, мг.

Наибольшая точность в определении содержания титана достигается при $D_{x+a} = 2D_x = 0,43$.

В ы п о л н е н и е р а б о т ы. Навеску стали 0,25 г обрабатывают при нагревании 50 мл H_2SO_4 (1 : 4). После растворения по каплям прибавляют азотную кислоту до прекращения всенивания. Кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют ее содержимое дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают три аликвотные части раствора по 25 мл в колбы емкостью 50 мл. Для приготовления раствора с добавкой к одной из аликвотных частей добавляют точно отмеренное количество сульфата титана (0,05—1,00 мг титана), 2 мл H_2O_2 и 3 мл ортофосфорной кислоты для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс. Ко второй аликвотной части добавляют 2 мл H_2O_2 и 3 мл H_3PO_4 (исследуемый раствор). В третью колбу добавляют только 3 мл H_3PO_4 (нулевой раствор). Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кюветках с толщиной слоя 3 см относительно нулевого раствора.

Методика применима для определения 0,1—0,4% титана в образцах сталей, содержащих до 70% Fe, 25% Ni и 5% Cu.

Реактивы

H_2SO_4 (1 : 4), х. ч.

H_3PO_4 (плотность 1,70), х. ч.

HNO_3 (плотность 1,40), х. ч.

H_2O_2 , 3% раствор.

Стандартный раствор $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, содержащий 0,05 мг титана в 1 мл. Навеску 0,0834 г х. ч. TiO_2 обрабатывают смесью серной (1 : 3) и плавиковой кислот при нагревании до полного растворения двуокиси титана и выпаривают большой избыток H_2SO_4 до выделения белых паров SO_3 для удаления фтористого водорода. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой и выпаривание повторяют. К полученному раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды и 5% раствором H_2SO_4 доводят объем до 1 л.

Определение концентрации вещества дифференциальным методом [49, 50, 52—68, 141—151]

Дифференциальный метод применяется для повышения точности анализа при определении больших количеств веществ, а также для устранения мешающего влияния посторонних компонентов и исключения поглощения реактива. Этот метод, в отличие от других, может применяться еще и в тех случаях, когда из-за большой концентрации растворенного вещества нарушается основной закон светопоглощения или когда значения оптических плотностей окрашенных растворов выходят за пределы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление анализируемого раствора нежелательно.

Теоретические основы дифференциального метода разработаны Хиски с сотрудниками [50, 53—57]. Сущность метода состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартного окрашенных растворов измеряются не по отношению к чистому растворителю

с нулевым поглощением, а по отношению к окрашенному раствору определяемого элемента с концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора.

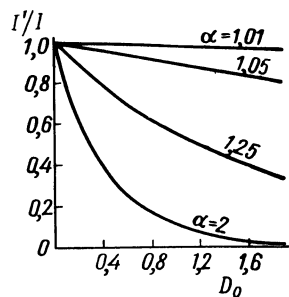


Рис. 46. Зависимость отношения интенсивностей двух световых потоков от оптической плотности раствора сравнения при различных отношениях концентраций поглощающих растворов.

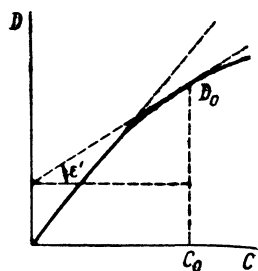


Рис. 47. Графическое определение оптимальной концентрации раствора сравнения C_0 в условиях несоблюдения основного закона светопоглощения.

$\epsilon' = \frac{\Delta D}{\Delta C}$ — тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости D от C в точке, соответствующей концентрации C_0 .

Относительная степень пропускания света исследуемым окрашенным раствором I' , измеренная по отношению к раствору сравнения со светопропусканием I , определяется разницей их концентраций ΔC и математически выражается уравнением:

$$\frac{I'}{I} = \frac{I_0 10^{-\epsilon I C_x}}{I_0 10^{-\epsilon I C_0}} = 10^{\epsilon I (C_0 - C_x)} = 10^{-\epsilon I \Delta C} \quad (43)$$

На рис. 46 показана зависимость относительной степени пропускания I'/I от оптической плотности раствора сравнения D_0 для различных отношений концентраций сравниваемых растворов ($\alpha = C_x/C_0$).

Как видно из рис. 46, с возрастанием величины D_0 можно анализировать растворы с меньшей величиной α (т. е. с меньшей разницей ΔC), так как чувствительность относительного светопропускания при одном и том же значении α повышается (отношение I'/I уменьшается). Следовательно, в работе целесообразно использовать раствор сравнения (нулевой раствор), имеющий по возможности большее собственное поглощение. Однако это не всегда можно осуществить на практике, так как использование раствора сравнения с большим поглощением требует мощного источника освещения, высокой чувствительности фотоэлемента и его усилительной схемы, что не всегда предусматривается в конструкциях приборов.

Относительная ошибка определения концентрации дифференциальным методом уменьшается с увеличением концентрации C_0 раствора сравнения и получается наименьшей, когда светопоглощение или оптическая плотность исследуемого раствора и раствора

сравнения почти одинаковы ($C_x \cong C_0$ и $I'/I \cong 1$). При оптимальных условиях, когда отклонения от основного закона светопоглощения ничтожно малы, точность дифференциального метода не уступает точности классических объемных методов. Область концентраций, где соблюдается основной закон светопоглощения, определяется обычным путем (стр. 19) по данным измерений оптических плотностей стандартных растворов по отношению к раствору с наименьшей концентрацией в этом ряду.

Хиски и Юинг [53] показали, что в случае невыполнения основного закона светопоглощения ошибка при дифференциальных измерениях будет минимальной, когда в качестве раствора сравнения используют раствор, для которого величина произведения $\frac{\Delta D}{\Delta C} C_0$ имеет наибольшее значение (рис. 47).

Практически для определения оптимальной концентрации раствора сравнения C_0 поступают следующим образом. В области концентраций, где не наблюдается значительных отклонений от основного закона светопоглощения, приготавливают несколько стандартных растворов с такой разностью концентраций ΔC , чтобы соответствующие им разности ΔD были равны 0,3—0,4. Затем измеряют относительные оптические плотности каждого последующего раствора по отношению к предыдущему и рассчитывают величину $f = \frac{\Delta D}{\Delta C} C_0$; (где C_0 — концентрация раствора, который используется в каждом i -том измерении в качестве раствора сравнения).

Тот раствор, для которого величина f получается наибольшей и используется в качестве раствора сравнения, так как при наибольшем значении f достигается наибольшая чувствительность* и точность определения. Однако следует иметь в виду, что в фотометрическом анализе увеличение концентрации раствора сравнения C_0 не всегда приводит к повышению точности определения, главным образом, из-за возникающих отклонений от основного закона светопоглощения вследствие немонохроматичности поглощаемого света. Поэтому при выборе оптимальных условий дифференциальных измерений следует, прежде всего, найти ту предельную концентрацию раствора сравнения, при которой обеспечивается прохождение через поглощаемый раствор достаточного количества света и используемый прибор устанавливается «на нуль». При работе на регистрирующих спектрофотометрах при дифференциальных измерениях перо должно перемещаться с обычной для прибора скоростью и величина максимума поглощения или оптической плотности не должна зависеть от усиления. В противном случае необходимо уменьшить либо толщину поглощающего слоя, либо концентрацию раствора сравнения.

* Иногда вместо величин оптических плотностей проводят дифференциальные измерения величин фототоков. Чувствительность определения при этом увеличивается в несколько раз [143].

Дифференциальный метод в зависимости от способов измерения относительной оптической плотности исследуемого раствора и расчета его концентрации может иметь несколько вариантов.

Концентрация раствора сравнения меньше концентрации исследуемого раствора

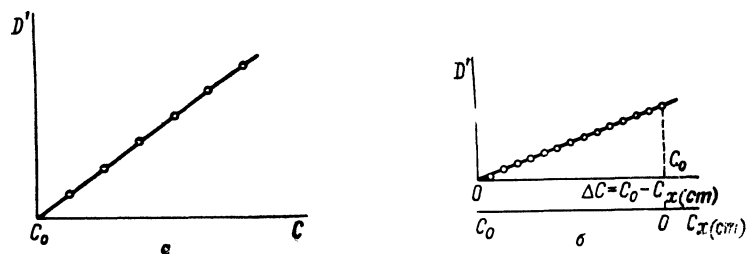


Рис. 48. Калибровочный график для определения концентрации раствора дифференциальным методом (C_0 — концентрация определяемого компонента в растворе сравнения):

$a - C_0 < C_x$ (ст); $b - C_0 > C_x$ (ст).

($C_0 < C_x$). Измеренная экспериментально относительная оптическая плотность D' представляет собой разность оптических плотностей фотометрируемого раствора и раствора сравнения:

$$D'_x = D_x - D_0 = \epsilon l (C_x - C_0)$$

$$D'_{ст} = D_{ст} - D_0 = \epsilon l (C_{ст} - C_0)$$

Концентрацию исследуемого раствора определяют или при помощи калибровочной кривой, или расчетным способом. Для построения кривой в области возможных концентраций исследуемого раствора готовят серию стандартных растворов с концентрациями $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n$ ($C_n > C_i > \dots > C_2 > C_1$), и измеряют их оптические плотности по отношению к окрашенному раствору сравнения с концентрацией C_0 . По полученным данным строят калибровочную кривую (рис. 48, а), принимая за начало отсчета концентрацию раствора сравнения C_0 . Измерив относительную оптическую плотность исследуемого раствора D'_x , по калибровочному графику определяют его неизвестную концентрацию C_x .

Концентрацию исследуемого раствора можно определить также и расчетным способом, учитывая при этом, что отношение значений относительных оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов соответствует отношению разности между концентрациями этих растворов и раствора сравнения, т. е.

$$\frac{D'_x}{D'_{ст}} = \frac{C_x - C_0}{C_{ст} - C_0}$$

откуда

$$C_x = C_0 + \frac{D'_x}{D'_{ст}} (C_{ст} - C_0)$$

или

$$C_x = C_0 + F D'_x \quad (44)$$

Отношение разности концентраций стандартного раствора и раствора сравнения к относительной оптической плотности стандартного раствора $\frac{C_{ст} - C_0}{D'_{ст}}$ (обратный угловой коэффициент калибровочного графика) называется фактором пересчета F , который в одной серии измерений для определенного интервала концентраций исследуемого раствора является постоянной величиной.

Концентрация раствора сравнения больше, чем концентрация исследуемого раствора ($C_0 > C_x$). В этом варианте применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Максимальная концентрация C_x исследуемого раствора ограничивается известной концентрацией C_0 раствора сравнения. Концентрацию исследуемого раствора определяют аналогично описанному выше варианту с той только разницей, что здесь относительная оптическая плотность исследуемого раствора равна разности между значениями оптической плотности раствора сравнения и исследуемого раствора:

$$D'_x = D_0 - D_x$$

Концентрацию C_x исследуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_0 - F D'_x$$

(где $F = \frac{C_0 - C_{ст}}{D'_{ст}}$, а $D'_{ст} = D_0 - D_{ст}$) или определяют при помощи калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой готовят стандартные растворы с концентрациями $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, меньшими, чем концентрация C_0 раствора сравнения. По оси абсцисс откладывают значения разности ΔC между концентрациями раствора сравнения и стандартных растворов (либо уменьшающиеся абсолютные значения концентраций стандартных растворов, беря за начало отсчета величину C_0), а по оси ординат соответствующие им значения относительной оптической плотности (рис. 48, б). В этом варианте при нулевом значении разности концентраций ($\Delta C = 0$) концентрация раствора сравнения и исследуемого раствора будут одинаковы ($C_x = C_0$), а при максимальной разности концентраций ($\Delta C = C_0$) концентрация исследуемого раствора равна нулю ($C_x = 0$).

Д в у с т о р о н н е е д и ф ф е р е н ц и р о в а н и е [60, 61]. Двусторонним дифференцированием называют сочетание прямого ($C_0 < C$) и обратного ($C_0 > C$) порядка измерений при фотометрических (спектрофотометрических) определениях веществ.

В дифференциальной фотометрии для уменьшения ошибки определения стремятся использовать раствор сравнения с максимальным значением его оптической плотности D_0 . Однако получающийся при этом интервал концентрации от C_0 до $C_{\text{макс}}$ ($C_0 < C$), в котором соблюдается основной закон светопоглощения, обычно, очень узок. Возможности этого метода значительно расширяются при объединении прямого и обратного дифференцирования при измерениях.

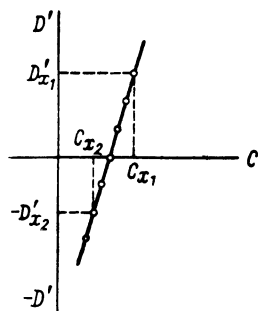


Рис. 49. Калибровочный график для определения концентрации раствора методом двустороннего дифференцирования:

D'_{x_1} — относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения ($D_{x_1} > D_0$); D'_{x_2} — относительная оптическая плотность раствора сравнения, измеренная по отношению к исследуемому раствору ($D_{x_2} < D_0$).

В последнем случае применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Полученные значения относительной оптической плотности принимают знак минус. Для построения калибровочной кривой приготавливают несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. По полученным данным строят калибровочную кривую (рис. 49), при помощи которой и определяют неизвестную концентрацию исследуемого раствора. Неизвестную концентрацию исследуемого раствора можно определить также и расчетным путем по формуле:

$$C_x = C_0 + FD'_x$$

При двустороннем дифференцировании большое значение имеет качество кювет. Если наблюдаются даже незначительные различия в кюветах (длина оптического пути, состояние рабочих поверхностей), то на калибровочном графике в точке $C = C_0$ будет происходить изменение угла наклона калибровочного графика [144]. В этом случае целесообразнее пользоваться расчетным способом, вычисляя значения F для обеих половин калибровочного графика: F_1 — для

положительных значений относительной оптической плотности и F_2 — для отрицательных значений.

Расчет неизвестной концентрации C_x производят по формулам:

$$C_x = C_0 + F_1 D'_x \quad \text{и} \quad C_x = C_0 - F_2 D'_x$$

Д и ф ф е р е н ц и а л ь н ы й м е т о д д о б а в о к [145].

Дифференциальный метод добавок основан на сочетании дифференциальной фотометрии с методом добавок. Он применяется при дифференциальных измерениях в присутствии мешающих компонентов, когда необходимо создать одинаковый солевой состав в исследуемом растворе и растворе сравнения. Необходимым условием применения этого метода является строгое соблюдение основного закона светопоглощения.

Сущность метода состоит в следующем. Приготавливают исследуемый окрашенный раствор, разбавленный в k раз ($k > 1$), исследуемый окрашенный раствор и исследуемый окрашенный раствор с добавкой a определяемого вещества. Затем измеряют относительные оптические плотности неразбавленного исследуемого раствора D'_x и раствора с добавкой D'_{x+a} по отношению к разбавленному исследуемому раствору. Неизвестную концентрацию C_x определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_a \frac{D'_x}{D'_{x+a} - D'_x} \cdot \frac{k}{k-1} \quad (45)$$

Точность результатов зависит от кратности разбавления k и величины добавки a . Результаты получаются хорошими, когда берут минимальную добавку и используют наименьшую кратность разбавления исследуемого раствора. При этом следует учесть, что выбранные значения добавки и кратности разбавления не должны сопровождаться «потерей точности при вычитании».

Определив одним из описанных выше способов концентрацию исследуемого раствора, рассчитывают общее содержание определяемого вещества в анализируемой пробе. Учитывая разбавление исследуемого раствора, находят количество определяемого вещества (в мг):

$$q_x = C_x \frac{V_x}{V_1} V_{\text{общ}}$$

Дифференциальный метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения и применяется при анализах различных объектов на содержание основных компонентов. Относительная ошибка определения составляет 0,2—1,0%.

Метод дифференциальной спектрофотометрии можно использовать для определения малых концентраций. Однако, как показал Шарло [146], применение дифференциальных измерений для анализа растворов, оптическая плотность которых меньше 0,2, никаких преимуществ не дает.

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА В ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ [147]

Определение титана в ильменитовых концентратах дифференциальным методом основано на образовании в кислой среде окрашенного комплексного катиона титана с перекисью водорода $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$.

Приготавливают раствор сравнения — окрашенный раствор пероксидного соединения титана определенной концентрации C_0 . Затем приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы этого же соединения титана и измеряют их относительные оптические плотности по отношению к раствору сравнения. Концентрацию титана в исследуемом растворе определяют либо при помощи калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам (рис. 50), либо расчетным способом по формуле (44).

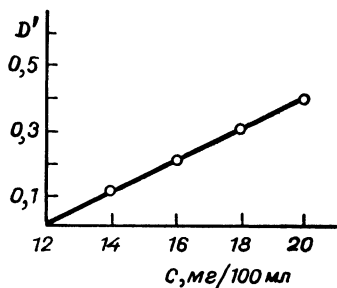


Рис. 50. Калибровочный график для определения концентрации титана. Концентрация титана в растворе сравнения 12 мг в 100 мл.

Концентрации исследуемого и стандартных растворов должны быть больше концентрации раствора сравнения.

Из рис. 50 видно, что в интервале концентраций 12—18 мг титана в 100 мл раствора соблюдается прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией раствора.

В качестве раствора сравнения используется раствор, содержащий 12 мг титана в 100 мл.

Мешающее действие Fe^{3+} устраняют добавлением фосфорной кислоты.

Измерения оптической плотности проводят на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 390 нм. (Можно применять также и фотоколориметр ФЭК-Н—54, 57). Ошибка определения не превышает 0,5 отн. %.

Выполнение работы. Навеску 0,5 г х. ч. TiO_2 помещают в коническую колбу, прибавляют 12,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 27,5 мл H_2SO_4 (плотность 1,12) и нагревают до полного растворения. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. 1 мл полученного рабочего раствора содержит 1,2 мг титана.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу емкостью 100 мл помещают 10 мл рабочего раствора титана, прибавляют 20 мл H_3PO_4 , 50 мл 20% раствора H_2SO_4 и 5 мл 6% H_2O_2 , доводят объем до метки тем же раствором H_2SO_4 и тщательно перемешивают. Этот раствор, содержащий 12 мг титана в 100 мл, используют в качестве раствора сравнения.

Стандартные растворы титана приготавливают следующим образом: в мерные колбы емкостью 100 мл помещают 12, 14 и 15 мл рабочего раствора титана и те же количества реактивов, что и при приготовлении раствора сравнения. После доведения объемов до метки и перемешивания, растворы фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Для определения титана в исследуемом концентрате берут навеску 0,3 г, добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 и сплавляют ее при 800—900° С в платиновом тигле с 5 г пиросульфата калия до получения прозрачного плава. Затем, при нагревании, выщелачивают плав 50 мл H_2SO_4 (плотность 1,12), содержащей 1 мл 6% раствора H_2O_2 . Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят тем же раствором H_2SO_4 до метки и перемешивают, отбирают 15 мл в мерную колбу емкостью 100 мл и приливают все реактивы в тех же количествах, что и при фотометрировании стандартных растворов.

Относительную оптическую плотность исследуемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, содержащему 12 мг титана в 100 мл.

Содержание титана в отобранной аликвотной части раствора вычисляют либо по формуле (44), либо по калибровочной кривой зависимости оптической плотности от концентрации.

Если анализируемый продукт содержит малые количества железа, методика определения титана остается той же, но исключается добавление H_3PO_4 .

Реактивы

TiO_2 , х. ч.
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, х. ч.
 H_2SO_4 (плотность 1,12 и 1,84).
 H_3PO_4 (плотность 1,70).
 H_2SO_4 , 20% раствор.
 H_2O_2 , 6% раствор.
 Пиросульфат калия, х. ч.

Работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРОДУКТАХ ТИТАНОВОГО И МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА [148]

Определение железа в продуктах титанового и магниевого производства основано на образовании окрашенного комплексного катиона двухвалентного железа с о-фенантролином. Приготавливают раствор сравнения — окрашенный раствор соединения железа с о-фенантролином. Затем приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы этого же соединения железа с о-фенантролином и измеряют их относительные оптические плотности по отношению к раствору сравнения. Незвестную концентрацию железа определяют по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам (рис. 51), или расчетным способом по формуле (44).

Измерения оптической плотности производят на спектрофотометрах СФ-4 или СФ-10 при 516 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Для этих целей можно применять также фотоколориметры с узкополосным светофильтром, имеющим область пропускания 510—520 нм.

Применение спектрофотометра и определение неизвестной концентрации ионов железа при помощи калибровочной кривой позволяют получить результаты с ошибкой, не превышающей $\pm 0,5$ отн. %.

В связи с тем, что в анализируемых образцах содержится различное количество ионов железа, целесообразно иметь два раствора сравнения, содержащих 0,5 мг и 1,0 мг железа в 100 мл.

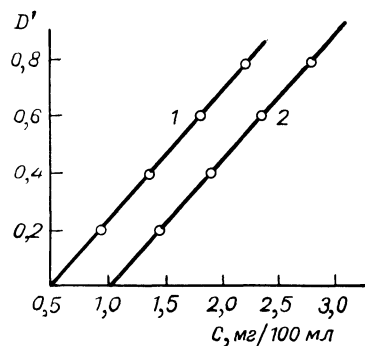


Рис. 51. Калибровочный график для определения концентрации раствора железа:

1 — концентрация железа в растворе сравнения 0,5 мг в 100 мл; 2 — концентрация железа в растворе сравнения 1,0 мг в 100 мл.

Выполнение работы. Навеску образца 0,5 г обрабатывают при нагревании 30 мл раствора HCl. Раствор фильтруют через беззольный фильтр с белой лентой с добавлением бумажной массы и промывают горячей водой. Фильтр с осадком озоляют в платиновой чашке и сплавляют со смесью 3 г Na_2CO_3 и 1,5 г $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Выщелачивают водой при добавлении 30 мл раствора HCl. Раствор объединяют с первоначальным фильтратом и объем его доводят в мерной колбе до 500 мл. Отбирают аликвотную часть раствора 5 мл в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл 5% раствора тартрата натрия, 10 мл 2% свежепри-

готовленного раствора солянокислого гидроксиламина, 10 мл 25% раствора ацетата натрия, 10 мл 0,2% раствора о-фенантролина и доводят водой до метки.

Одновременно готовят два раствора сравнения, для чего в две мерные колбы емкостью 100 мл помещают соответственно 5 и 10 мл стандартного раствора соли железа и все те же реактивы, которые используются для приготовления исследуемого раствора. Через 30 мин измеряют оптическую плотность исследуемого раствора на спектрофотометре СФ-4 (или СФ-10) в кюветах с толщиной слоя 1 см при длине волны 516 нм по отношению к тому раствору сравнения, с которым получается минимальная оптическая плотность.

Если в исследуемом образце имеется от 10 до 20% железа, для построения калибровочной кривой берут стандартные растворы, содержащие 6, 7, ..., 10 мл железа, а от 20 до 30% — 11, 12, ..., 15 мл железа. В первом случае в качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий 0,5 мг железа в 100 мл, а во втором — 1,0 мг железа в 100 мл. При содержании железа от 5 до 10% необходимо брать аликвотную часть раствора — 10 мл.

Реактивы

HCl (1 : 1), ч. д. а.

Na_2CO_3 , х. ч.

$\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, х. ч.

Тартрат натрия, 5% раствор.

Гидроксиламин солянокислый, 2% раствор.

Ацетат натрия, 25% раствор.

Ортофенантролин, 0,2% раствор.

Стандартный раствор соли железа, содержащий 0,1 мг железа в 1 мл. Навеску 0,7238 г х. ч. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 2—3 мл HNO_3 (плотность 1,40) и доводят объем до 1 л.

Работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В СТАЛИ [144]

Определение никеля в стали основано на образовании в щелочной среде окрашенного соединения никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителя.

Приготавливают раствор сравнения — окрашенный раствор диметилглиоксимиона никеля определенной концентрации C_0 , затем приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы и измеряют их относительные оптические плотности. Концентрацию ионов никеля в исследуемом растворе определяют при помощи калибровочной кривой (рис. 52), построенной по стандартным растворам, содержащим никель. Концентрация стандартных растворов меньше концентрации раствора сравнения ($C_{\text{ст}} < C_0$).

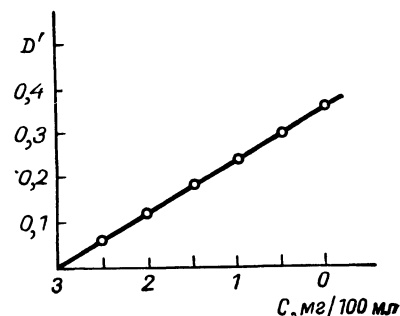


Рис. 52. Калибровочный график для определения концентрации раствора никеля.

Концентрация никеля в растворе сравнения 3,0 мг в 100 мл.

Примечание. Определение никеля можно проводить в присутствии Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{3+} . Влияние Fe^{3+} устраняют связыванием его в устойчивый виннокислый комплекс; Mn^{2+} даже при трехкратном избытке по отношению к ионам никеля определению не мешает. Мешающее действие ионов меди не сказывается при определении до 20% (по отношению к количеству никеля), а влияние ионов хрома устраняют добавлением Cr^{3+} в раствор сравнения и стандартные растворы.

Выполнение работы. Калибровочную кривую строят по стандартным растворам, для чего в мерные колбы емкостью 100 мл помещают 3—30 мл стандартного раствора никеля концентрации 0,1 мг/мл. В каждую колбу добавляют 4 мл раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (с содержанием хрома 2 мг/мл), 12 мл раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (с содержанием железа 1 мг/мл), 5 мл 20% раствора сегнетовой соли, 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 15 мл 10% раствора NaOH и 5 мл 1% щелочного раствора диметилглиоксима. Содержимое колб перемешивают, через 1 ч доводят водой до метки и снова перемешивают.

Раствор сравнения, содержащий 30 мл стандартного раствора никеля и все остальные реактивы, фотометрируют с сине-зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 см по отношению к стандартному раствору.

Для определения никеля в анализируемом образце стали берут навеску 0,2 г (при содержании Ni от 5 до 12%) или 0,1 г (при содержании Ni более 12%) и обрабатывают 20 мл раствора HCl (1 : 1), разрушают карбиды и окисляют железо несколькими каплями HNO₃ (плотность 1,40 г/см³). Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают; 20 мл полученного раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и далее поступают так же, как при построении калибровочной кривой.

Методика рекомендуется для определения высоких содержаний никеля в стали (до 26%).

Реактивы

Сегнетова соль, 20% раствор.

(NH₄)₂S₂O₈, 10% раствор.

NaOH, 10% раствор.

Диметилглиоксим, 1% щелочной раствор.

Стандартный раствор соли никеля, содержащий 0,1 мг никеля в 1 мл. Навеску 0,4786 г х. ч. NiSO₄ · 7H₂O растворяют в дистиллированной воде, подкисляют раствор 2—3 мл конц. H₂SO₄ и доводят объем водой до 1 л.

Стандартный раствор нитрата хрома, содержащий 2 мг хрома в 1 мл раствора. Навеску 15,39 г х. ч. Cr(NO₃)₃ · 9H₂O растворяют в 200 мл дистиллированной воды, добавляют 2—3 мл HNO₃ (плотность 1,40) и доводят объем водой до 1 л.

Стандартный раствор нитрата железа, содержащий 1 мг железа в 1 мл раствора. Навеску 7,238 г х. ч. Fe(NO₃)₃ · 9H₂O растворяют в дистиллированной воде, добавляют 2—3 мл HNO₃ (плотность 1,40) и доводят объем до 1 л.

Работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ МАРГАНЦА В СТАЛЯХ [149]

Определение больших количеств марганца в сталях основано на поглощении света окрашенным раствором перманганат-иона. Сущность работы заключается в окислении ионов марганца (II) до марганцевой кислоты с последующим измерением оптической плотности полученного раствора относительно раствора сравнения, содержащего перманганат-ион.

Сначала готовят раствор сравнения — окрашенный раствор перманганат-иона с известной концентрацией C_0 (6,62 мг марганца в 100 мл), затем готовят исследуемый и стандартные растворы, содержащие перманганат-ионы, и по отношению к ним измеряют относительную оптическую плотность раствора сравнения.

Концентрацию ионов марганца в исследуемом растворе находят при помощи калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам соли марганца. Содержание ионов марганца в стандартных растворах должно быть меньше, чем в растворе сравнения

($C_{ст} < C_0$). Оптическую плотность растворов измеряют на фотокolorиметрах ФЭК-М или ФЭК-Н—57 с зеленым светофильтром.

Примечание. Соли Cr³⁺ и Ni²⁺ не мешают определению марганца; влияние Fe³⁺ устраняется добавлением H₃PO₄.

Выполнение работы. Персульфатный метод. Навеску 0,2 г стали в конической колбе емкостью 250 мл обрабатывают 30 мл раствора HNO₃ и кипятят до полного удаления окислов азота. К горячему раствору добавляют 10 мл 0,01 н. раствора AgNO₃ и 30 мл 25% раствора (NH₄)₂S₂O₈ и нагревают до кипения, после чего выдерживают на горячей бане

до начала разложения избытка (NH₄)₂S₂O₈. Раствор охлаждают, добавляют 1,0 мл раствора H₃PO₄, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Затем измеряют оптическую плотность раствора сравнения, содержащего 6,62 мг марганца в 100 мл и все реактивы, используемые для приготовления исследуемого раствора. Содержание марганца находят по калибровочной кривой (рис. 53). Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы емкостью 200 мл добавляют 9, 10, 11, . . . , 15 мл 0,04 н. раствора KMnO₄; затем в каждую колбу добавляют по 1,8 мл раствора K₂Cr₂O₇, содержащего 3,4 мг хрома в 1 мл, 7 мл раствора соли железа (5 мг железа в 1 мл), 1 мл раствора H₃PO₄, 5 мл раствора H₂SO₄ (1 : 1), разбавляют водой до 200 мл, перемешивают и измеряют оптические плотности.

Периодатный метод. Навеску 0,1 г стали обрабатывают 10 мл смеси растворов кислот (3 объемн. ч. конц. HNO₃ и 1 объемн. ч. конц. HCl); после растворения приливают 20 мл H₂SO₄ (1 : 1) и 10 мл H₃PO₄ и нагревают до прекращения выделения паров SO₃. Раствор охлаждают, приливают 50 мл воды и 10 мл HNO₃ (плотность 1,4), снова нагревают до кипения, прибавляют ~0,5 г KIO₄ и кипятят 2—3 мин для окисления марганца, затем охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. По отношению к нему измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения, для приготовления которого в мерную колбу на 100 мл отбирают 30 мл титрованного раствора соли марганца, содержащего 0,44 мг марганца в 1 мл, и все реактивы, используемые для приготовления исследуемого раствора. Для приготовления стандартных растворов отбирают 12, 14, . . . , 28 мл титрованного раствора соли марганца (0,44 мг марганца в 1 мл) и готовят их для фотометрирования аналогично исследуемому раствору. Раствор K₂Cr₂O₇ в стандартные растворы марганца не вводят,

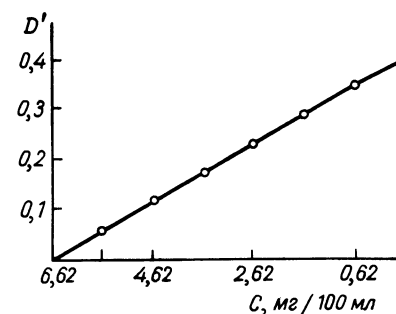


Рис. 53. Калибровочный график для определения концентрации раствора марганца.

Концентрация марганца в растворе сравнения 6,62 мг в 100 мл.

так как содержащийся в стали хром периодатом калия не окисляется, и следовательно, определению марганца не мешает.

Реактивы

HNO_3 (плотность 1,42).

AgNO_3 , 0,01 н. раствор.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 25% раствор.

H_3PO_4 (плотность 1,7).

Стандартный раствор MnSO_4 , содержащий 0,44 мг марганца в 1 мл. Навеску 1,932 г х. ч. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды, подкисляют 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и доводят объем водой до 1 л.

Стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащий 3,4 мг хрома в 1 мл. Навеску 9,615 г х. ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды, подкисляют 3 мл HNO_3 (плотность 1,40) и доводят объем до 1 л.

Стандартный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий 5 мг железа в 1 мл. Навеску 25,16 г х. ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды, подкисляют 2—3 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и доводят объем водой до 1 л.

H_2SO_4 (1 : 1).

HNO_3 (плотность 1,40).

HCl (плотность 1,19).

KIO_4 , х. ч.

Работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ДВУСТОРОННЕГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ [60]

Определение суммы редкоземельных элементов методом двустороннего дифференцирования основано на образовании окрашенных в красно-фиолетовый цвет соединений редкоземельных элементов с реактивом арсеназо I.

Приготавливают раствор сравнения — окрашенный раствор соединений редкоземельных элементов с реактивом арсеназо I (концентрация раствора сравнения C_0 должна быть близка концентрации исследуемого раствора C_x). Затем приготавливают исследуемый и стандартные окрашенные растворы этих же соединений. Одну часть стандартных растворов приготавливают с концентрациями меньшими, чем C_0 , а другую часть — с большими, чем C_0 . Исследуемый и стандартные растворы фотометрируют по отношению к раствору сравнения (и наоборот, когда оптические плотности анализируемых растворов меньше, чем оптическая плотность раствора сравнения). Незвестную концентрацию исследуемого раствора определяют по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам или рассчитывают по формуле (44).

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметрах ФЭК-М с зеленым светофильтром или ФЭК-Н—57 со светофильтрами, у которых область максимального пропускания лучей 550—565 нм. Концентрация реактива арсеназо I должна быть одинаковой во всех фотометрируемых растворах (в том числе и в растворе сравнения).

Выполнение работы*. Анализируемый раствор (рН = 5), содержащий 50—100 мкг/мл редкоземельных элементов разбавляют дистиллированной водой до метки в мерной колбе ем-

* Методика рассчитана на определение суммы редкоземельных элементов в продуктах, не содержащих иттрия.

костью 50 мл. Аликвотную часть раствора, содержащую 50—800 мкг редкоземельных элементов, переносят в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют в каждую колбу по 5 мл боратного буфера (рН = 7,09), 5 мл 0,15% водного раствора арсеназо I, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к одному из растворов сравнения.

Для увеличения рабочего интервала измеряемых относительных оптических плотностей используют два раствора сравнения: раствор, содержащий 250 мкг редкоземельных элементов в 50 мл и раствор, содержащий 500 мкг в 50 мл. Растворы сравнения приготавливают аналогично исследуемому окрашенному раствору. Исследуемый раствор, содержащий 50—250 мкг редкоземельных элементов в 50 мл, фотометрируют по отношению к первому раствору сравнения; при содержании редкоземельных элементов 500—800 мкг в 50 мл — по отношению ко второму раствору сравнения, при содержании редкоземельных элементов 250—500 мкг в 50 мл — по отношению к любому из растворов.

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы емкостью 50 мл вводят определенные объемы титрованного раствора с содержанием 50—800 мкг редкоземельных элементов и добавляют те же реактивы, которые использовались для приготовления исследуемого раствора. Приготовленные растворы фотометрируют аналогично исследуемому по отношению к двум растворам сравнения.

По найденным значениям относительных оптических плотностей строят калибровочные графики в координатах D' — C с положительной и отрицательной полуосьми ординат (рис. 54). При измерении оптической плотности растворов, концентрации которых меньше, чем концентрации раствора сравнения, применяют обратный порядок измерений (стр. 111).

Методика применима к определению 6—30% суммы редкоземельных элементов в электролитах и сплавах на основе алюминия. Фосфаты, фториды и вольфраматы должны отсутствовать. Ошибка определения не превышает $\pm 2,5$ отн. %.

Реактивы

Раствор боратного буфера (рН=7,09). 100 мл 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (19,072 г/л) смешивают с 99,3 мл 0,1 н. HCl .

Арсеназо I, 0,15% водный раствор.

Стандартный раствор, содержащий 50 мкг редкоземельных элементов в 1 мл.

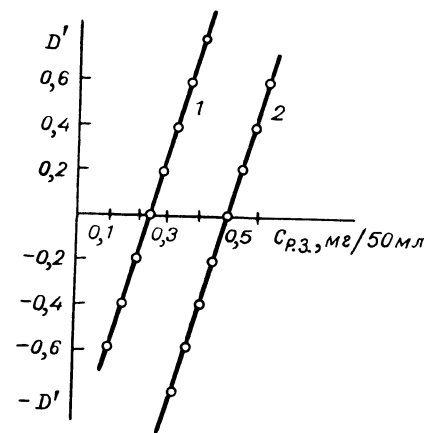


Рис. 54. Калибровочный график для определения суммы редкоземельных элементов (Р. 3.):

1 — концентрация раствора сравнения 250 мкг Р. 3. в 50 мл; 2 — концентрация раствора сравнения 500 мкг Р. 3. в 50 мл.

Одновременное определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии

Одновременное определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения определяемых веществ. Экспериментально или теоретически подбирают такие светофильтры, один из которых пропускает лучи, поглощаемые, в основном, только одним из определяемых веществ, в то время как другой светофильтр пропускает лучи, поглощаемые, главным образом, вторым компонентом.

Если в растворе имеются два окрашенных вещества А и В, не взаимодействующих друг с другом химически, то суммарное поглощение света аддитивно складывается из поглощения света отдельными компонентами.

В решении этой задачи может встретиться три случая:

1. Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга, т. е. полосы поглощения в спектрах определяемых компонентов А и В так разграничены между собой, что при фотометрировании смеси с каждым из светофильтров поглощением другого

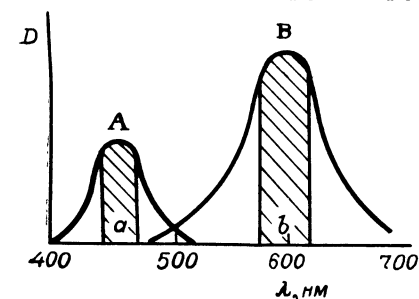


Рис. 55. Спектры поглощения двух компонентов различного цвета: а и в — области максимального пропускания лучей светофильтрами а и в.

(второго) компонента можно пренебречь (рис. 55). В этом случае фотометрическое определение обоих компонентов, присутствующих в смеси, легко осуществляется любым из описанных выше методов анализа, например, методом сравнения. Для этого готовят стандартные растворы определяемых компонентов А и В и измеряют их оптические плотности соответственно со светофильтрами а и в. Затем с теми же светофильтрами измеряют оптическую плотность окрашенной смеси двух компонентов. Сравнивая полученные значения оптической плотности окрашенной смеси и стандартных растворов, определяют неизвестные концентрации обоих компонентов:

$$C_{xA} = \frac{C_{ст А} D_x(a)}{D_{ст А}(a)} \quad \text{и} \quad C_{xB} = \frac{C_{ст В} D_x(b)}{D_{ст В}(b)}$$

где $C_{ст А}$ и $C_{ст В}$ — концентрации стандартных растворов компонентов А и В; $D_x(a)$ и $D_{ст А}(a)$ — оптические плотности окрашенной смеси и стандартного раствора компонента А с применением светофильтра а; $D_x(b)$ и $D_{ст В}(b)$ — оптические плотности окрашенной смеси и стандартного раствора компонента В с применением светофильтра в.

2. Спектры поглощения определяемых компонентов частично накладываются друг

на друга. В этом случае при фотометрировании с разными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением лишь одного из компонентов окрашенной смеси (рис. 56). Для этого подбирают такой светофильтр, при котором в области максимального поглощения лучей первым компонентом светопоглощением второго компонента можно пренебречь. При измерении оптической плотности окрашенной смеси с другим светофильтром в области максимального поглощения лучей вторым компонентом всегда наблюдается суммарное поглощение света обоими компонентами. В этом случае светопоглощением первого компонента пренебрегать нельзя.

Пусть имеется смесь растворов окрашенных компонентов А и В, которые фотометрируются со светофильтрами а и в, причем с применением светофильтра а светопоглощением компонента В можно пренебречь. Приготавливают серии стандартных растворов компонентов А и В и измеряют их оптические плотности: растворов компонента А со светофильтрами а и в, а растворов компонента В — только со светофильтром в. По полученным данным для каждого из компонентов строят калибровочные кривые (рис. 57, 58). Затем измеряют оптическую плотность окрашенной смеси компонентов А и В со светофильтром а и по измеренному значению $D_{x(a)}$ и калибровочной кривой для чистого компонента А (кривая а, рис. 57) сразу же находят неизвестную концентрацию C_{xA} компонента А в исследуемом растворе. Одновременно при помощи кривой в на том же графике определяют оптическую плотность раствора компонента А со светофильтром в. После этого измеряют оптическую плотность исследуемой

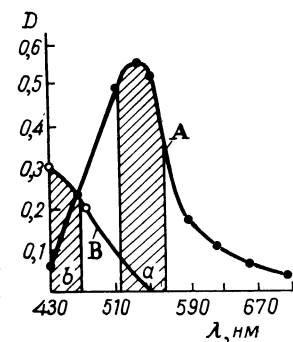


Рис. 56. Спектры поглощения двух компонентов, частично накладываются друг на друга: а и в области максимального пропускания лучей светофильтрами а и в.

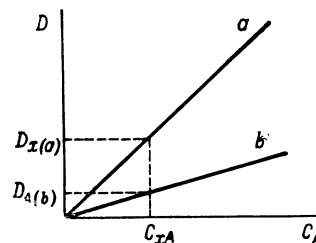


Рис. 57. Калибровочный график для определения компонента А.

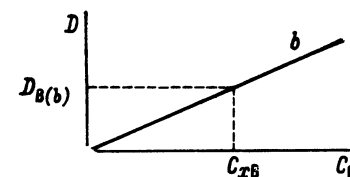


Рис. 58. Калибровочный график для определения компонента В.

смеси компонентов А и В со светофильтром в. Измеренная величина оптической плотности $D_{x(b)}$ смеси является суммарной величиной, состоящей из оптической плотности $D_{В(в)}$ компонента В и оптической

плотности $D_{A(b)}$ компонента А. Но так как величина $D_{A(b)}$ нам известна из рис. 57, то по разности величин $D_{x(b)}$ и $D_{A(b)}$ находим величину $D_{B(b)}$:

$$D_{B(b)} = D_{x(b)} - D_{A(b)}$$

По найденному значению оптической плотности $D_{B(b)}$ и кривой b (рис. 58) находят неизвестную концентрацию $C_{xв}$ компонента В в исследуемом растворе.

Таким способом определяют, например, концентрацию ионов в смеси растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, используя зеленый и синий светофильтры, причем при фотометрировании смеси с зеленым светофильтром поглощением хромат-иона пренебрегают.

3. Спектры поглощения определяемых компонентов накладываются друг на друга на протяжении всей видимой области спектра. В этом случае нельзя выбрать никаких участков видимой области спектра, где можно было бы пренебречь светопоглощением одного из компонентов. Поэтому количественное определение компонентов производят при помощи спектрофотометров (стр. 141), так как этот анализ при помощи фотоколориметров практически осуществить невозможно.

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ [152]

Определение трех- и четырехвалентного ванадия при совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных роданидных комплексов $[V(SCN)_6]^{3-}$ и $[VO(SCN)_4]^{2-}$.

В среде 60%-ного ацетона смесь катионов V^{3+} и V^{4+} переводят в их роданидные комплексы и измеряют оптические плотности при 395—400 нм — в области максимального поглощения лучей лишь роданидом V^{3+} и при 760 нм — в области эффективного поглощения лучей лишь роданидом V^{4+} . Затем приготавливают смеси стандартных растворов роданидов V^{3+} и V^{4+} и измеряют их оптические плотности при 395—400 нм и 760 нм. Неизвестные концентрации V^{3+} и V^{4+} определяют по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам. Измерения оптической плотности производят на спектрофотометра СФ-4 или на фотоколориметрах ФЭК-М и ФЭК-Н—54,57 относительно раствора сравнения.

Выполнение работы. Исследуемый раствор объемом 5—10 мл, содержащий смесь V^{3+} и V^{4+} , помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 7 мл H_2SO_4 и 9,7 г KSCN. После растворения соли добавляют 30 мл ацетона, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Берут аликвотные части и измеряют оптические плотности исследуемого раствора при длинах волн 400 и 760 нм.

Для построения калибровочных кривых приготавливают стандартные растворы сульфата ванадила и сульфата ванадия. В мерных колбах емкостью 50 мл аналогично исследуемому раствору приготавливают стандартные смеси роданидов V^{3+} и V^{4+} и измеряют их оптические плотности. По данным измерений оптической плотности стандартных смесей при 400 нм строят калибровочную кривую для V^{3+} , а по данным измерений при 760 нм — кривую для V^{4+} . Неизвестные количества ванадия в исследуемом растворе определяют одновременно при помощи полученного графика.

Прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сохраняется в интервале от 2 мкг/50 мл до 4 мг/50 мл для V^{3+} и для V^{4+} — в двух интервалах концентраций: от 2,5 мг/50 мл до 25 мг/50 мл и от 25 мг/50 мл до 80 мг/50 мл.

Предельные соотношения и минимально определяемые концентрации равны:

$$[V^{3+}] : [V^{4+}] = 1 : 10^5; C_{V^{3+}} = 0,6 \text{ мкг/50 мл}$$

$$[V^{4+}] : [V^{3+}] = 1 : 125; C_{V^{4+}} = 54 \text{ мкг/50 мл}$$

Ошибка определения не превышает $\pm 1,8$ отн. %.

Примечание. Определению ванадия мешают ионы, образующие с роданид-ионом окрашенные комплексы (железо, кобальт, медь и др.).

Реактивы

H_2SO_4 (плотность 1,40).

KSCN, х. ч.

Ацетон, х. ч.

Стандартные растворы сульфата ванадила VO_2SO_4 , содержащие 0,1 мг и 2,5 мг V^{4+} в 1 мл.

Стандартные растворы сульфата ванадия $V_2(SO_4)_3$, содержащие 10 мкг и 0,1 мг V^{3+} в 1 мл (раствор V^{3+} хранят в отсутствие окислителей).

Работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И ВАНАДИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ [153, 154]

Определение титана и ванадия при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения перекисных комплексов титана и ванадия $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ и $[VO(H_2O_2)]^{3+}$.

Приготавливают окрашенный раствор исследуемой смеси катионов титана и ванадия и измеряют его оптическую плотность при 619 нм, когда свет поглощает практически лишь окрашенный комплекс ванадия, и при 400 нм, когда наблюдается суммарное светопоглощение окрашенными соединениями обоих катионов.

Затем приготавливают стандартные растворы ванадия и титана, охватывающие область возможных изменений концентраций в исследуемой смеси. Калибровочные кривые строят по измеренным значениям оптических плотностей стандартных растворов ванадия при

519 и 400 нм (рис. 59, кривые 1 и 2) и титана при 400 нм (рис. 59, кривая 3). По величине оптической плотности исследуемой смеси, измеренной при 619 нм и при помощи кривой 1 сразу же определяют неизвестную концентрацию ванадия. Одновременно при помощи кривой 2 определяют оптическую плотность раствора ванадия при 400 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемой смеси и раствора ванадия при 400 нм ($\Delta D_{x(400)} = D_{x(400)} - D_{V(400)}$) по кривой 3 определяют неизвестную концентрацию титана.

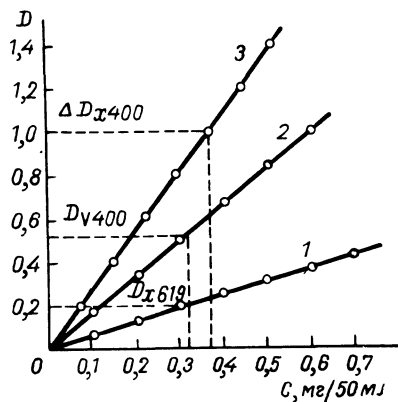


Рис. 59. Калибровочный график для определения ванадия и титана при их совместном присутствии:

1 — калибровочная кривая для определения ванадия при 619 нм; 2 — калибровочная кривая для определения оптической плотности раствора ванадия при 400 нм; 3 — калибровочная кривая для определения титана при 400 нм.

кращения вспенивания. Раствор охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть 10 мл в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 2 мл 3% раствора H_2O_2 , доводят до метки 5 н. раствором HNO_3 и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора.

Для построения калибровочных кривых готовят стандартные растворы титана и ванадия. Для этого навеску в 2 г стали, не содержащей ванадия и титана, растворяют в мерной колбе емкостью 100 мл аналогично исследуемому образцу стали. Берут аликвотные части по 5 мл в колбы емкостью 50 мл, добавляют определенные количества титрованного раствора титана или ванадия, 2 мл 3% раствора H_2O_2 и доводят объем до метки 5 н. раствором HNO_3 .

Реактивы

HNO_3 (плотность 1,40), ч. д. а.
 HNO_3 , 5 н. раствор.
 $(NH_4)_2S_2O_8$, раствор, содержащий 500 г соли в 1 л.
 H_2O_2 , 3% раствор.

Измерения оптической плотности производят на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтрами, имеющими область максимального светопропускания около 400 и 619 нм, в кюветах с толщиной слоя 5 см. Раствором сравнения служит аликвотная часть исследуемой смеси, не содержащая перекиси водорода.

Выполнение работы. Навеску стали в 1 г (при содержании Ti^{4+} и V^{5+} до 1%) помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и растворяют в 40 мл разбавленного раствора HNO_3 (1 объемн. ч. конц. HNO_3 и 1 объемн. ч. H_2O). Раствор кипятят до прекращения выделения окислов азота. К горячему раствору добавляют 5 мл раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ (500 г/л) и снова кипятят до полного пре-

Стандартный раствор соли титана, содержащий 0,2 мг Ti^{4+} в 1 мл. Навеску 0,3336 г х. ч. TiO_2 растворяют смесью растворов серной (1 : 3) и плавиковой кислот при нагревании до полного растворения двуокиси титана и выпаривают небольшой избыток H_2SO_4 до выделения белых паров SO_3 с целью удаления HF. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой и выпаривание повторяют. К полученному раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды и разбавляют раствором H_2SO_4 до 1 л.

Стандартный раствор соли ванадия, содержащий 0,2 мг V^{5+} в 1 мл. Навеску 0,3572 г х. ч. V_2O_5 растворяют в 10 мл 20% раствора щелочи, после чего нейтрализуют раствором HNO_3 (плотность 1,20), добавляют небольшой избыток последней и доводят объем водой до 1 л.

Работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА И МАРГАНЦА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение хрома и марганца при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и бихромат-ионов.

Приготавливают окрашенный раствор исследуемой смеси катионов хрома и марганца окислением их соответственно до бихромат- и перманганат-ионов. Затем измеряют его оптическую плотность при 550 нм, когда свет поглощает лишь один перманганат-ион, и при 430 нм, когда наблюдается суммарное светопоглощение обоими окрашенными ионами. После этого приготавливают стандартные растворы хрома и марганца, окисляют их соответственно до бихромат- и перманганат-ионов и измеряют их оптические плотности. По полученным данным строят калибровочные кривые для стандартных растворов перманганат- и бихромат-ионов в области 430 нм (рис. 62, кривые 1, 2) и для растворов перманганат-иона — в области 550 нм (рис. 60, кривая 3).

По величине оптической плотности исследуемой смеси, измеренной в области 550 нм, и при помощи кривой 3 сразу же определяют неизвестную концентрацию марганца в исследуемом растворе. Одновременно при помощи кривой 2 определяют оптическую плотность раствора перманганат-иона при 430 нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемой смеси и раствора перманганат-иона при 430 нм ($\Delta D_{x(430)} = D_{x(430)} - D_{Mn(430)}$) по кривой 1 определяют неизвестную концентрацию ионов хрома в исследуемой смеси.

Измерения оптической плотности производят на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтрами, имеющими области максимального

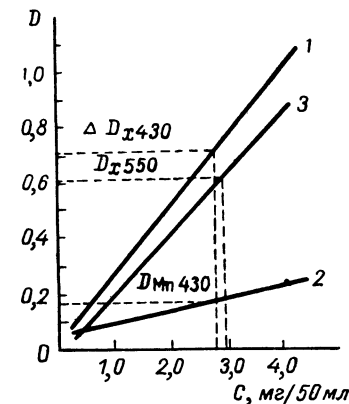


Рис. 60. Калибровочный график для определения хрома и марганца при их совместном присутствии:

1 — кривая для определения хрома при 430 нм; 2 — кривая для определения оптической плотности раствора перманганат-иона при 430 нм; 3 — кривая для определения марганца при 550 нм.

светопропускания около 430 и 550 нм. Для фотометрирования можно применять также и фотоколориметр ФЭК-М, используя зеленый (~550 нм) и синий (~450 нм) светофильтры.

Выполнение работы. Анализируемый раствор объемом до 20 мл, содержащий 0,1—1,0 мг марганца и хрома, помещают в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют по 1 мл H_3PO_4 , 5 мл H_2SO_4 (1 : 1), 2 мл 0,1% раствора $AgNO_3$, 5 мл 25% раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают до кипения, пока окраска не перестанет усиливаться (2—3 мин). Окрашенные растворы охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и измеряют оптические плотности относительно раствора сравнения в кюветках с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют аликвотную часть исследуемого раствора, содержащую все добавленные реактивы, кроме персульфата аммония.

Для построения калибровочных кривых готовят стандартные растворы солей марганца и хрома: в мерные колбы на 50 мл помещают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл приготовленных растворов. Затем, подготовив стандартные растворы для фотометрирования аналогично исследуемому раствору и измерив их оптические плотности, строят калибровочные кривые (рис. 62) для определения концентраций ионов марганца и хрома в исследуемой смеси

Реактивы

H_3PO_4 (плотность 1,70), ч. д. а.

H_2SO_4 (1 : 1), ч. д. а.

$AgNO_3$, 0,1% раствор.

$(NH_4)_2S_2O_8$, 25% раствор.

Стандартный раствор соли хрома, содержащий 0,1 мг Cr^{3+} в 1 мл. Навеску 0,9603 г х. ч. хромо-калиевых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подкисляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и доводят объем водой до 1 л.

Стандартный раствор сульфата марганца, содержащий 0,1 мг Mn^{2+} в 1 мл. Навеску 0,4338 г х. ч. $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, подкисляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и доводят объем водой до 1 л.

Экстракционно-фотометрический метод [74,86,155—157]

Экстракционно-фотометрический метод основан на сочетании экстракции определяемого вещества с его последующим фотометрическим определением. Этот метод применяется при анализе сложных смесей, когда нужно определить малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других, при определении примесей в присутствии основных компонентов, а также в тех случаях, когда непосредственное определение интересующего элемента в смеси связано с большими трудностями. При экстракции малых количеств примесей, происходит не только их выделение, но и концентрирование. Поэтому экстракционно-фотометрический метод приобретает особо важное значение в связи с определением малых количеств примесей в веществах высокой степени чистоты, широко применяемых в атомной и полупроводниковой технике. Экстракционно-

фотометрические методы анализа являются высокочувствительными методами, они быстро развиваются и очень перспективны.

Следует отметить два важных направления в развитии этих методов: последовательное экстракционно-фотометрическое определение нескольких компонентов [155] и косвенное фотометрическое определение, основанное на использовании сильно окрашенных красителей [157]. Последовательное экстракционно-фотометрическое определение позволяет анализировать одну навеску пробы сразу на несколько элементов и тем самым значительно сокращает время анализа. Кроме того, при анализе веществ особой чистоты уменьшается расход сравнительно дорогостоящих препаратов.

Применение органических красителей в качестве реагентов, образующих окрашенные экстрагируемые продукты реакции, является одним из эффективных способов повышения чувствительности фотометрических методов [8]. Высокая чувствительность таких методов объясняется большими молярными коэффициентами погашения растворов красителей (60 000—110 000). Если в состав экстрагируемого соединения входит больше одной молекулы такого красителя, то молярный коэффициент погашения в пересчете на определяемый элемент может достигать величины 200 000—300 000.

Таким способом можно определять нанограммовые количества ($1 \cdot 10^{-9}$ г) никеля, меди, железа, кобальта и палладия, используя хелатные соединения бора [158]. При взаимодействии внутрикомплексных соединений определяемых металлов с органическими соединениями бора получают смешанные внутрикомплексные соединения, хорошо экстрагируемые органическими растворителями. После разрушения смешанного хелатного комплекса определяют стехиометрическое (чаще удвоенное по отношению к определяемому иону металла) количество бора по очень чувствительной реакции с куркумином. Например, при определении никеля путем взаимодействия диметилглиоксимины никеля и тетрафенилбората натрия молярный коэффициент погашения в пересчете на никель достигает уникальной величины — 360 000 [158].

Аналогичные определения выполняют при помощи кристаллического фиолетового, родамина Б [159] и некоторых других красителей [8]. Обычно при анализе с использованием основных красителей реакцию проводят таким образом, чтобы определяемый элемент входил в состав аниона, а краситель — в состав катиона. Образующееся окрашенное соединение $Kat_{крас}An_{эл}$ экстрагируется органическими растворителями, в которых определяется светопоглощение красителя либо непосредственно по собственной окраске, либо по реакции с одним из веществ.

Молярный коэффициент погашения в пересчете на грамм-моль определяемого элемента можно выразить следующим образом:

$$\epsilon_{MR} = \epsilon_{HR} n k_{ЭК}$$

где ϵ_{HR} — молярный коэффициент погашения фотометрируемого красителя (или его соединения); n — стехиометрический коэффициент,

показывающий сколько молекул красителя переносится в экстракт одним анионом определяемого элемента; $k_{\text{эк}}$ — коэффициент экстракции, который определяется степенью связанности определяемого элемента в окрашенное соединение и степенью извлечения этого соединения экстрагентом.

Чувствительность определения тем выше, чем больше молярный коэффициент погашения $\epsilon_{\text{НН}}$ красителя, коэффициент экстракции $k_{\text{эк}}$ и стехиометрический коэффициент n .

Работа 1

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ Fe (III) [14]

Определение основано на образовании окрашенного соединения Co с 2-нитрозо-1-нафтолом и измерении светопоглощения его хлороформного экстракта.

Выполнение работы. Кислый раствор анализируемого образца (до 0,2 мг Co^{2+}), содержащий до 0,5 г Fe (III), обрабатывают 15 мл раствора цитрата натрия, разбавляют до 50—75 мл и доводят pH до 3—4 (по индикаторной бумаге), добавляя 2M раствор HCl или NaOH. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 мл раствора H_2O_2 и спустя несколько минут — 2 мл раствора реактива. Выдерживают в течение 30 мин при комнатной температуре, после чего помещают в делительную воронку и энергично встряхивают в течение 1 мин с 25 мл хлороформа. Хлороформный экстракт сливают в мерную колбу емкостью 50 мл и повторяют экстракцию двумя порциями хлороформа объемом по 10 мл. Объединенные экстракты разбавляют хлороформом до 50 мл и помещают раствор в чистую делительную воронку. Добавляют 20 мл 2M раствора HCl и встряхивают в течение 1 мин. Сливают хлороформный экстракт в другую делительную воронку, куда добавляют 20 мл 2M раствора NaOH и встряхивают в течение 1 мин. Хлороформный слой сливают и измеряют оптическую плотность прозрачной органической фазы при 530 нм.

Для построения калибровочного графика берут стандартные растворы хлорида кобальта, содержащие 0,5; 10; 20; 40; 80; 100; 150 и 200 мкг Co^{2+} , и анализируют их аналогично исследуемому, проводя опыт через все стадии анализа.

Устойчивая окраска раствора сохраняется не менее 12 ч. Определению не мешают большинство элементов при содержании до 0,1 г.

Реактивы

2-Нитрозо-1-нафтол, 1% раствор. Растворяют 1 г 2-нитрозо-1-нафтола в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Добавляют 1 г активированного угля. Раствор перед употреблением встряхивают и отфильтровывают нужное количество для работы.

Цитрат натрия х. ч., 40% раствор.
HCl, х. ч., 2M раствор.

NaOH, х. ч., 2M раствор.

H_2O_2 , х. ч., 3% раствор.

Хлороформ, ч. д. а.

Стандартный раствор хлорида кобальта, содержащий 10 мкг кобальта в 1 мл. Растворяют в воде 0,0404 г х. ч. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добавляют 2 мл конц. HCl и разбавляют водой до 1 л.

Работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ (II) В ПРИСУТСТВИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА [160]

Определение микроколичеств меди в растворах, содержащих макроколичества никеля и кобальта, основано на взаимодействии ионов Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаминатом свинца $\text{Pb}(\text{ДДК})_2$ в хлороформе.

Медь образует более прочный комплекс с диэтилдитиокарбаминатом, чем свинец, поэтому вследствие обменной реакции переходит в слой хлороформа, окрашивая его в желто-коричневый цвет. Максимум поглощения диэтилдитиокарбамината меди находится при 436 нм. Никель и кобальт остаются в водном растворе и при содержании меньше 10 г/л никеля и 20 г/л кобальта (в пересчете на металл) определению меди не мешают.

Выполнение работы. В делительную воронку емкостью 50—100 мл помещают 10—15 мл дистиллированной воды, 10 мл исследуемого раствора, содержащего никель и кобальт, и устанавливают величину pH = 3—5 (по индикаторной бумаге); добавляют 5 мл хлороформного раствора $\text{Pb}(\text{ДДК})_2$ и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Органический слой сливают в мерную колбу емкостью 25 мл, а к водному раствору добавляют еще дважды по 5 мл реактива и снова повторяют экстрагирование. Экстракты соединяют, разбавляют хлороформом до 25 мл и измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 436$ нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно раствора сравнения, приготовленного из 15 мл реактива и разбавленного хлороформом до 25 мл.

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы, содержащие 5, 10, 15, 20, 30 и 40 мкг меди, и проводят с ними те же операции, что и с исследуемым раствором. По полученным значениям оптических плотностей строят калибровочный график, при помощи которого и определяют неизвестное содержание меди в исследуемом растворе.

Реактивы

Хлороформ, ч. д. а.

$\text{Pb}(\text{ДДК})_2$ — диэтилдитиокарбаминат свинца в хлороформе. К 50—100 мл водного раствора, содержащего ~0,1 г ацетата свинца (ч. д. а.), прибавляют 25—50 мл водного свежеприготовленного раствора, содержащего ~0,1 г диэтилдитиокарбамината натрия. Образующийся белый осадок растворяют в 250 мл хлороформа. Хлороформный слой отфильтровывают через сухой фильтр в мерную колбу емкостью 500 мл, разбавляют хлороформом до метки и тщательно перемешивают. Реактив пригоден для работы в течение длительного времени (3—4 недели, если он защищен от солнечного света).

Стандартный раствор соли меди, содержащий 10 мг меди в 1 мл. Навеску 0,1 г электролитической меди, помещенную в стакан емкостью 50—100 мл, обрабатывают 3—5 мл HNO_3 (1 : 1), добавляют 20—30 мл дистиллированной воды; полученный раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Разбавлением приготовленного раствора в 10 раз получают стандартный раствор, содержащий 10 мг меди в 1 мл.

Работа 3

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ [161]

Определение основано на образовании окрашенного соединения Cr (VI) с дифенилкарбазидом и экстракции его комплекса с нафталин- β -сульфонатом натрия изоамиловым спиртом.

Окрашенное соединение Cr (VI) с дифенилкарбазидом является однозарядным катионом, который с анионом — нафталин- β -сульфонатом образует соединение, хорошо экстрагируемое изоамиловым спиртом. При умеренных количествах большинство посторонних ионов определению хрома не мешает. Чувствительность определения — 0,001 мг Cr (VI) в 1 мл исследуемого водного раствора.

Выполнение работы. К 80—100 мл исследуемого раствора, содержащего ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, прибавляют 2 мл 20 н. раствора H_2SO_4 , 0,3 мл 0,1% спиртового раствора дифенилкарбазида и через 5 мин — 50 мл 0,1 М раствора нафталин- β -сульфоната натрия. Объем доводят бидистиллатом до 200 мл и переносят в делительную воронку; туда же прибавляют 10 мл изоамилового спирта. Содержимое воронки энергично встряхивают и через 5—10 мин органический слой сливают в кювету с толщиной слоя 1 см. Через 5 мин измеряют оптическую плотность экстракта при $\lambda = 545$ нм (при работе на колориметре ФЭК-М используют зеленый светофильтр) относительно экстракта холостой пробы.

Для построения калибровочного графика приготавливают стандартные растворы, содержащие (в пересчете на Cr (VI)) 1—10 мг хрома в 1 л. Затем с каждым из стандартных растворов выполняют те же операции, что и при анализе исследуемого раствора. По найденным значениям оптической плотности экстрактов стандартных растворов строят калибровочный график, по которому и определяют неизвестное количество хрома в исследуемом растворе.

Ошибка определения в интервале концентраций хрома 1—10 мг/л не превышает ± 6 отн. %.

Реактивы

H_2SO_4 , х. ч., 20 н. раствор.

Дифенилкарбазид, ч. д. а., 0,1% раствор в этаноле.

Нафталин- β -сульфонат натрия, ч. д. а., 0,1 М водный раствор.

Изоамиловый спирт, ч. д. а.

Na_2CO_3 , х. ч.

* Если в растворе присутствует Cr (III), его окисляют бромной водой в присутствии Na_2CO_3 .

Бромная вода, насыщенная.

Стандартный раствор соли хрома, содержащий 1 мг Cr (VI) в 1 мл.

Навеску 0,0960 г х. ч. хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл бидистиллата, подкисляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и доводят объем бидистиллатом до 1 л. Разбавлением полученного раствора в 10 раз приготавливают раствор, содержащий 1 мг Cr (VI) в 1 мл.

Работа 4

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛОМ В ВЕЩЕСТВАХ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ [162]

Определение основано на образовании окрашенного соединения Fe (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом и измерении светопоглощения его в растворе изоамилового спирта.

Выполнение работы. а) Определение железа в йодиде натрия «особой» чистоты. Навеску препарата до 10 г помещают в стакан емкостью 100 мл, растворяют в 25 мл раствора тартрата аммония и переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. В другую делительную воронку (холостой опыт) вводят 25 мл тартрата аммония. Далее в каждую из воронок добавляют по 15 мл аскорбиновой кислоты, нейтрализуют раствор аммиаком по феноловому красному (до pH = 7,5), прибавляют по 5 мл 0,1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола, разбавляют дистиллированной водой до 150 мл и перемешивают. Через 40—50 мин производят двукратную экстракцию изоамиловым спиртом (по 10 мл), предварительно насыщенным углекислым газом. Объединенный экстракт разбавляют растворителем до 25 мл в мерной колбе и измеряют оптическую плотность на колориметре ФЭК-М с красным светофильтром ($\lambda_{\text{опт}} = 700$ нм) в кювете с толщиной слоя 5 см относительно экстракта, полученного одновременно в холостом опыте. Измерения оптической плотности раствора производят не позднее, чем через 1 ч после начала экстракции.

Для приготовления стандартных растворов в делительную воронку вводят 20 мл винной кислоты (0,05 М раствор, содержащий 15—20 капель фенолового красного), отмеренные объемы титрованного раствора сульфата трехвалентного железа и 5 мл аскорбиновой кислоты. После нейтрализации раствора аммиаком по феноловому красному в воронку вводят 5 мл 0,1% раствора реактива и через 40 мин экстрагируют двумя порциями по 10 мл изоамилового спирта. Объединенный экстракт разбавляют растворителем до 25 мл в мерной колбе и измеряют оптическую плотность при тех же условиях, что и исследуемый раствор. Раствором сравнения служит экстракт, полученный одновременно в холостом опыте (последний отличается от анализируемого экстракта лишь заменой раствора сульфата железа равным объемом дистиллированной воды, подкисленной, как и упомянутый раствор, серной кислотой).

Для построения калибровочного графика берут стандартные растворы сульфата трехвалентного железа, содержащие 1—20 мг

железа. Незвестную концентрацию железа в исследуемом растворе определяют по калибровочному графику. Закон Бера хорошо соблюдается в интервале концентраций 0,5—20 мкг Fe в 25 мл.

6. *Определение железа в винной кислоте.* Две навески винной кислоты (например, 4,5 и 0,5 г) после растворения в воде переводят в делительные воронки емкостью 250 мл. В каждую из воронок прибавляют по 15 мл аскорбиновой кислоты, несколько капель индикатора фенолового красного и после нейтрализации аммиаком вводят по 5 мл 0,1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола. Далее пробы разбавляют водой приблизительно до 150 мл, перемешивают и через 40—50 мин производят двукратную экстракцию изоамиловым спиртом (по 10 мл). Объединенные экстракты для каждой пробы разбавляют растворителем до 25 мл в мерной колбе и перемешивают. Фотометрируют первый экстракт полученный из большей навески, относительно второго. Затем определяют содержание железа в 1 мл раствора аммиака. Для этого в несколько стаканов помещают по 200 мл раствора аммиака, выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл 0,05 M раствора винной кислоты и далее растворы готовят для фотометрирования так же, как и стандартные растворы (см. пункт «а»).

Измерив оптические плотности исследуемого раствора и раствора холостой пробы, используют предложенный А. Б. Бланком прием [163] учета примесей в реактивах при определении следовых количеств (стр. 162), т. е. по калибровочному графику отдельно находят суммарное содержание железа в пробе и реактивах и только в реактивах. Искомое содержание железа (в мкг) в 1 г препарата (p) находят по формуле:

$$p = \frac{\Delta x - q \Delta V}{\Delta m}$$

где Δx — содержание железа, отвечающее найденному значению оптической плотности раствора пробы и реактивов, мкг; Δm — разность двух навесок, г; q — содержание железа в 1 мл раствора аммиака, мкг; ΔV — разность объемов раствора аммиака, пошедшего на нейтрализацию двух навесок винной кислоты, мл.

Примечание: Определению мешают большие количества Cu^{2+} и Ag^+ .

Реактивы

Стандартный раствор сульфата железа, содержащий 0,1 мг Fe^{2+} в 1 мл. Навеску 0,4977 г перекристаллизованной, х. ч. соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ окисляют в сернокислой среде медицинским пергидролом и разбавляют водой до 1 л. Разбавлением полученного раствора получают растворы с меньшим содержанием железа.

Вода, дважды перегнанная.

Изоамиловый спирт, х. ч. или ч. д. а.

Аскорбиновая кислота (медицинская), 10% раствор. Кислоту растворяют в воде, насыщенной CO_2 , и хранят в темной склянке.

1-Нитрозо-2-нафтол, 0,1% раствор. Навеску реактива 1 г растворяют в 120 мл 1 н. раствора КОН (х. ч.), очищают от примесей металлов встряхиванием с хлороформом, после чего фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Винная кислота, ч. д. а., 0,05 M раствор.

NH_4OH (1 : 20).

Тартрат аммония. Навеску 7,5 г винной кислоты растворяют в небольшом объеме воды, добавляют 2—3 капли фенолового красного и нейтрализуют аммиаком; прибавляют еще 15—18 капель раствора индикатора и разбавляют водой до 1 л. Перед употреблением прибавляют на 100 мл раствора 2 мл 3% раствора тиосульфата натрия и перемешивают.

Работа 5

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРЕПАРАТАХ KCl И KBr [164]

Определение основано на последовательном экстракционном извлечении из аммиачно-цитратного буферного раствора: комплексов меди с диэтилдитиокарбаминатом, никеля с диметилглиоксимом, двухвалентного железа с 1-нитрозо-2-нафтолом и марганца с диэтилдитиокарбаминатом.

Ионы меди экстрагируются раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе. Мешают только ионы Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} и Tl^{3+} при соотношениях $\text{Cu} : \text{Me}$ соответственно меньших, чем 1 : 500; 1 : 500; 1 : 4 и 1 : 10.

Никель отделяют экстракцией хлороформом его комплекса с диметилглиоксимом с последующим переводением в водную фазу и определением при помощи диметилглиоксима в присутствии окислителя. Железо отделяется и определяется в виде нитрознафтолата. Определению мешают кроме меди и никеля еще Co^{2+} и Ag^+ в соотношении, превышающем соответственно 4 : 1 и 10 : 1. Определению марганца в виде диэтилдитиокарбамината после отделения железа, меди и никеля мешают лишь Co^{2+} и MoO_4^{2-} — в количествах, превышающих количества марганца соответственно в 10 и 20 раз.

Выполнение работы. Навеску 5 г хлорида или бромида калия растворяют в воде с прибавлением 5 мл аммиачно-цитратного буферного раствора и, если нужно, дополнительно нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 7,5$ по феноловому красному. Раствор переводят в делительную воронку емкостью 250 мл, разбавляют водой приблизительно до 50 мл и затем последовательно экстрагируют из раствора медь, никель, железо и марганец.

Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 5 см относительно экстракта холостой пробы. (При определении железа применяют красный светофильтр.)

Определение меди. Производят двукратную экстракцию меди раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе (по 5 мл), после чего раствор промывают 5 мл хлороформа и присоединяют его к экстракту. После разбавления хлороформом в мерной колбе на 25 мл раствор фильтруют в кювету и измеряют оптическую плотность.

Определение никеля. К раствору после отделения меди прибавляют, если нужно, 1—2 капли аммиака (1 : 20) до появления

фиолетовой окраски индикатора ($pH = 8,0$), 1 мл 1% раствора диметилглиоксима и через 15 мин экстрагируют комплекс никеля с диметилглиоксимом тремя порциями по 5 мл хлороформа. Объединенные экстракты встряхивают с тремя порциями по 5 мл 0,5 н. соляной кислоты. К полученному солянокислому раствору, помещенному в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 0,2 мл бромной воды, 1 мл 25% раствора аммиака и 0,5 мл раствора диметилглиоксима, разбавляют водой до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность.

Определение железа. К раствору после отделения никеля прибавляют 15 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты, осторожно нейтрализуют раствор аммиаком по феноловому красному, приливают 5 мл 0,1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола и разбавляют водой примерно до 150 мл. Через 40 мин производят двукратную экстракцию изоамиловым спиртом (по 10 мл) нитрозо-нафтолата железа. Объединенные экстракты разбавляют в мерной колбе растворителем до 25 мл и измеряют оптическую плотность.

Определение марганца. После отделения железа раствор встряхивают с 10 мл хлороформа для удаления оставшегося изоамилового спирта. Хлороформный слой отбрасывают, вводят в делительную воронку 5 мл 5% раствора диэтилдитиокарбамината натрия и встряхивают с 5 мл хлороформа. Последнюю операцию повторяют еще раз, после чего промывают раствор еще 5 мл хлороформа. Объединенные экстракты после разбавления хлороформом в мерной колбе до 25 мл фильтруют в кювету и через 15 мин после перемешивания измеряют оптическую плотность.

Калибровочные графики. Калибровочные графики для определения меди, железа и марганца строят по стандартным растворам, проводя экстракцию каждого иона металла из аммиачно-цитратного буферного раствора по тем же методикам, что и для исследуемого раствора.

Стандартные растворы для определения никеля приготавливают, прибавляя определенные количества Ni^{2+} к 15 мл 0,5 н. раствора HCl с последующим введением бромной воды, аммиака и диметилглиоксима.

Калибровочные графики для всех определяемых ионов строят в интервале концентраций 0,5—20 мкг в 25 мл конечного объема. В этом интервале концентраций хорошо выполняется основной закон светопоглощения. Неизвестные количества определяемых примесей Cu , Fe , Ni и Mn находят по соответствующим калибровочным графикам. Для внесения поправки в результат определения периодически производят определение железа в аммиаке, для чего 50 мл последнего выпаривают досуха в кварцевом стакане, остаток растворяют в воде, содержащей аммиачно-цитратный буферный раствор, и далее поступают как при определении железа.

Относительная ошибка при определении 5 мкг Cu , Ni , Fe и Mn в анализируемых образцах не превышает 6%.

Реактивы

Раствор диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе. Водный раствор, содержащий 0,2 г диэтилдитиокарбамината натрия, 0,2 г нитрата свинца и 1 г тартрата калия-натрия нейтрализуют аммиаком по феноловому красному и встряхивают с хлороформом. После промывания двумя порциями воды экстракт фильтруют и разбавляют хлороформом до 1 л.

Бромная вода (водный раствор брома, ч. д. а.).

Диметилглиоксим, ч. д. а., 1% раствор в этаноле.

Цитрат натрия трехзамещенный, ч. д. а.

Аммиачно-цитратный буферный раствор. К 500 мл 4% раствора трехзамещенного цитрата натрия добавляют 5 мл 0,1% раствора фенолового красного, нейтрализуют аммиаком (1 : 20) по индикатору и разбавляют до 1 л.

Вода, дважды перегнанная.

Хлороформ, ч. д. а.

NH_4OH , 25% раствор.

HCl , х. ч., 0,5 н. раствор.

Аскорбиновая кислота, 1% раствор.

1-Нитрозо-2-нафтол, ч. д. а., 0,1% раствор. 1 г реактива растворяют в 120 мл 1 н. раствора KOH и разбавляют до 1 л.

Изоамиловый спирт, ч. д. а.

Диэтилдитиокарбаминат натрия, ч. д. а., 5% раствор.

Стандартный раствор нитрата меди, содержащий 10 мкг меди в 1 мл. Навеску 0,1 г электролитический меди, помещенную в стакан емкостью 50—100 мл, обрабатывают 3—5 мл HNO_3 (1 : 1), добавляют 20—30 мл бидистиллата, переводят в мерную колбу и разбавляют водой до метки. 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки.

Стандартный раствор сульфата железа, содержащий 10 мкг железа в 1 мл. Навеску 0,7238 г х. ч. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в воде, добавляют 1—2 мл HNO_3 (плотность 1,40) и доводят объем до 1 л. 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки.

Стандартный раствор сульфата никеля, содержащий 10 мкг никеля в 1 мл. Навеску 0,4786 г х. ч. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в воде, подкисляют 2—3 мл конц. H_2SO_4 и доводят объем водой до 1 л. 10 мл полученного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем водой до метки.

Стандартный раствор хлорида марганца, содержащий 10 мкг марганца в 1 мл. Навеску 0,3597 г х. ч. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ растворяют в воде, подкисляют 2—3 мл конц. HCl и доводят объем до 1 л. 10 мл полученного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Особенности и преимущества спектрофотометрии

Спектрофотометрия — раздел оптики, в котором исследуется зависимость энергии испускания, поглощения, отражения, рассеяния или иного преобразования света (излучаемого веществом или падающего на него) от длины волны. В основном приемы спектрофотометрии в разных частях спектра одинаковы. Однако практические различия в источниках и приемниках излучения, в приборах, применяемых для спектрального разложения света, а также в используемых материалах приводят к делению ее на спектрофотометрию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

Спектрофотометрия широко применяется:

а) для установления связи между спектрами поглощения различных (жидких, твердых, реже газообразных) веществ и их химическим строением и составом;

б) для количественного определения различных веществ. Для количественного определения используют или непосредственное поглощение света раствором определяемого вещества (например, при анализе красителей, различных нефтяных фракций, некоторых неорганических веществ и т. д.) или, чаще, определяемый компонент переводят с помощью химических реакций в соединение, имеющее характерный спектр поглощения (стр. 21).

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, однако, в отличие от последних в спектрофотометрии используется поглощение монохроматического света, т. е. света определенной длины волны, точнее очень узкого интервала длин волн (1—2 нм). Вследствие особенностей аппаратуры спектрофотометрические методы анализа имеют следующие преимущества по сравнению с обычными фотоколориметрическими методами.

1. Спектрофотометрические методы позволяют работать в узкой области оптимального светопоглощения, а это значительно увеличивает чувствительность и точность количественного определения (стр. 23).

2. Эти методы применимы как для анализа одного вещества, так и для анализа систем, содержащих несколько поглощающих и не взаимодействующих химически друг с другом компонентов.

3. Спектрофотометры типа СФ-4 позволяют работать не только с окрашенными растворами, которые поглощают свет в видимой области спектра (400—760 нм), но и с «бесцветными» для глаза растворами, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой (200—400 нм) или ближней инфракрасной (760—1100 нм — СФ-4, СФ-4А, СФД-2; 760—2500 нм — СФ-8, СФ-9) областях спектра.

4. Сняв на спектрофотометре спектры поглощения соединений одного иона с различными реактивами, можно выбрать наиболее подходящие из них для количественного определения данного иона.

5. Дифференциальный спектрофотометрический метод и метод спектрофотометрического титрования позволяют определять большие количества отдельных компонентов в смеси, благодаря возможности измерения оптической плотности с большой точностью.

Кроме того, спектрофотометрические методы дают возможность определять константы диссоциации различных веществ, состав комплексных соединений и т. п. Роль упрощенных спектрофотометров могут играть и фотоэлектроколориметры, снабженные набором узкополосных светофильтров.

Некоторые замечания при спектрофотометрических определениях в ультрафиолетовой области спектра

Ультрафиолетовую область спектра, до некоторой степени произвольно, подразделяют на далекую (вакуумную) ультрафиолетовую область (~10—200 нм) и близкую ультрафиолетовую область (200—400 нм).

Кайе [165] сделал обширный обзор фундаментальных работ по аналитическому применению далекой ультрафиолетовой спектроскопии (170—220 нм) для определения неорганических и органических соединений.

Систематизация спектров близкой ультрафиолетовой области, особенно органических соединений [166—172], и доступность ультрафиолетовых спектрофотометров способствовали развитию аналитической спектрофотометрии в области 200—400 нм [173—177]. Многие неорганические вещества могут быть также количественно определены в ультрафиолетовой области более точно, чем в видимой. В табл. 9 приведены некоторые примеры определения металлов и неметаллов в ультрафиолетовой области.

Общая техника приготовления растворов для измерений в ультрафиолетовой области спектра аналогична применяемой в видимой области. Однако имеется несколько особых требований.

1. Следует помнить, что кварцевые кюветы одинаковой длины могут иметь различные характеристики пропускания в ультрафиолетовой области. Поэтому при работе в этой области спектра необходимо

Таблица 9

Примеры спектрофотометрических определений неорганических веществ в ультрафиолетовой области спектра

Определяемый элемент	Реагент	Длина волны, $\mu\text{м}$	Литература
Al	8-Оксихинолин	389	[178]
Be	Сульфосалицилат аммония	317	[179]
Bi	Иодид калия	337	
	Тиомочевина	322	[180]
Cd	Диэтилдитиокарбаминат натрия	262	[181]
Co	Перекись водорода	260	[182]
Fe	Перхлорат Fe (III)	240, 260	[183]
	Хлорид Fe (II)	342	[184]
Mg	8-Оксихинолин	380	[185]
Mo	MoOCl_4^- ; MoOCl_3^-	305	[186]
Ni	Диэтилдитиокарбаминат натрия	325,	[187]
NO_3^-	—	240	
PO_4^{3-}	Молибдованадатофосфорная кислота	315	[188, 189]
W	8-Оксихинолин	358	[190]
Zn	1,10-Фенантролин	270	[191]

маркировать кюветы и использовать только одни и те же: одну для раствора сравнения, а вторую для исследуемого раствора.

Для спектрофотометрических измерений ниже 200 $\mu\text{м}$ предпочтительны кюветы со специальными кварцевыми окошками.

2. В тех случаях, когда растворы, поглощающие в ультрафиолетовой области, бесцветны, оценивать их концентрации затруднительно и, следовательно, увеличивается число проб и разбавлений.

3. Необходимо учитывать возможность присутствия посторонних примесей в растворе, которые будут поглощать свет и мешать анализу, а также влияние растворителей на характер спектра растворенного вещества и поглощение самих растворителей в ультрафиолетовой области (табл. 10).

4. Некоторые растворенные вещества имеют склонность адсорбироваться на внутренних стенках кварцевых сосудов, что в случае бесцветных растворов может служить причиной серьезных ошибок.

Спектрофотометрический анализ одного компонента (работа 1, стр. 154)

Спектрофотометрический анализ одного компонента проводится одним из способов, описанных в фотоколориметрии (методом калибровочного графика, методом добавок, сравнения или по молярному коэффициенту погашения), с той лишь разницей, что все измерения могут проводиться при длине волны, соответствующей максимуму поглощения света раствором (стр. 23). Например, при спектрофотометрических определениях по молярному коэффициенту погашения измеряют сначала несколько раз оптическую плотность раствора

Таблица 10

Некоторые растворители, используемые в спектрофотометрии [175]

Растворитель	Нижний предел пропускания ультрафиолетовой области, $\mu\text{м}$ *	Растворитель	Нижний предел пропускания ультрафиолетовой области, $\mu\text{м}$ *
Амилацетат	260	Изопропиловый спирт	210
Ацетон	330	Метанол	210
Ацетонитрил	212	Метилциклогексан	210
Бензол	280	Пиридин	300
Бутанол	220	Серная кислота (96%)	210
Бутилацетат	260	Тетрахлорэтилен	295
Вода	210	Толуол	285
Гексан	210	Хлороформ	240
Гептан	210	Циклогексан	210
Глицерол	230	Четыреххлористый угле-	
<i>n</i> -Диоксан	220	род	260
Дихлорметан	233	Этилацетат	260
1,2-Дихлорэтан	235	Этиловый спирт	220
Диэтиловый эфир	220		
Изооктан	210		

* При пользовании кюветой длиной 1 см.

известной концентрации при длине волны $\lambda_{\text{макс}}$ и определяют ϵ_λ по формуле:

$$\epsilon_\lambda = \frac{\bar{D}_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}}l}$$

где $\bar{D}_{\text{ст}}$ — среднее значение оптической плотности стандартного раствора; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного вещества, $g\text{-мол/л}$.

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора D_x при $\lambda_{\text{макс}}$ и вычисляют значение неизвестной концентрации:

$$C_x = \frac{D_x}{\epsilon_\lambda l}$$

При больших концентрациях исследуемых растворов применяют методы дифференциальной спектрофотометрии.

Анализ смеси окрашенных веществ

Оптическая плотность любой смеси, содержащей ограниченное число окрашенных компонентов, не взаимодействующих химически друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов смеси при той же длине волны

$$D_\lambda = d_{1\lambda} + d_{2\lambda} + d_{3\lambda} + \dots + d_{n\lambda} \quad (46)$$

причем каждая из парциальных плотностей равна:

$$d_{i\lambda} = \epsilon_{i\lambda} l C_i \quad (47)$$

где $\varepsilon_{i\lambda}$ — молярный коэффициент погашения вещества i при длине волны λ ; l — толщина поглощающего слоя, $см$; C_i — концентрация поглощающего вещества, $г\text{-мол/л}$.

Если система содержит n окрашенных веществ, то проводят n независимых измерений оптической плотности при n различных длинах волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$.

В результате получается система линейных уравнений:

$$\begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l + \varepsilon_{3\lambda_1} C_3 l + \dots + \varepsilon_{n\lambda_1} C_n l \\ D_{\lambda_2} &= \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l + \varepsilon_{3\lambda_2} C_3 l + \dots + \varepsilon_{n\lambda_2} C_n l \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ D_{\lambda_n} &= \varepsilon_{1\lambda_n} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_n} C_2 l + \varepsilon_{3\lambda_n} C_3 l + \dots + \varepsilon_{n\lambda_n} C_n l \end{aligned} \quad (48)$$

Для этих систем: D_{λ_i} определяется в процессе анализа; значения $\varepsilon_{i\lambda_i}$ находятся предварительно, а l постоянно и равно длине кюветы ($см$).

Рассмотрим варианты решения системы уравнений (48), которые могут встречаться при наличии в растворе двух окрашенных веществ.

1. Кривые поглощения обоих веществ накладываются друг на друга по всему спектру. Например, при совместном определении меди и никеля с помощью диэтилдитиокарбамината натрия (работа № 2, стр. 156) определение концентраций C_1 и C_2 раствора ведется при двух длинах волн по уравнениям:

$$\begin{cases} D_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l \\ D_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l \end{cases} \quad (49)$$

где D_{λ_1} и D_{λ_2} — измеренные экспериментально оптические плотности смеси веществ 1 и 2 при длинах волн λ_1 и λ_2 ; C_1 и C_2 — концентрации поглощающих веществ 1 и 2; $\varepsilon_{1\lambda_1}$ и $\varepsilon_{1\lambda_2}$ — молярные коэффициенты погашения (экстинкции) вещества 1 при длинах волн λ_1 и λ_2 ; $\varepsilon_{2\lambda_1}$ и $\varepsilon_{2\lambda_2}$ — молярные коэффициенты погашения вещества 2 при длинах волн λ_1 и λ_2 ; l — толщина поглощающего слоя, $см$.

Значения молярных коэффициентов погашения либо берут из таблиц, либо (чаще) определяют экспериментально следующим образом. Приготавливают стандартный раствор исследуемого вещества 1 и измеряют его оптические плотности при тех длинах волн, при которых будут вести спектрофотометрирование смеси обоих компонентов. Затем, зная D_{λ_i} ; $C_{ст}$ (в $г\text{-мол/л}$) и l (в $см$) по уравнению $D_{1\lambda_i} = \varepsilon_{1\lambda_i} C_1 l$ рассчитывают* значение молярного коэффициента погашения $\varepsilon_{1\lambda_i}$ для компонента 1 при λ_1 и λ_2 .

* Надежные данные получаются только для однотипных по составу анализируемых соединений приблизительно одинаковой прочности.

Аналогичным образом определяют значения $\varepsilon_{2\lambda_i}$ для компонента 2 при λ_1 и λ_2 . Полученные значения коэффициента погашения подставляют в систему уравнений (49) и решают ее относительно двух неизвестных C_1 и C_2 :

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \varepsilon_{1\lambda_2}} \\ C_2 &= \frac{\varepsilon_{1\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{1\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_2} \varepsilon_{2\lambda_1} - \varepsilon_{2\lambda_2} \varepsilon_{1\lambda_1}} \end{aligned} \quad (50)$$

Для того чтобы относительная ошибка $\frac{\Delta C}{C}$ была наименьшей, значения D_{λ_1} и D_{λ_2} должны лежать в интервале 0,3—1, а отношения $\frac{\varepsilon_{1\lambda_1}}{\varepsilon_{2\lambda_2}}$ и $\frac{\varepsilon_{2\lambda_2}}{\varepsilon_{1\lambda_1}}$ должны быть максимальными [192].

Более подробно вопросы точности количественного анализа многокомпонентных систем рассмотрены в ряде работ [193—195].

2. Кривые поглощения обоих веществ накладываются, но имеется участок спектра, где светопоглощением одного из них можно пренебречь. Если имеется участок, в котором поглощает лишь один компонент*, система уравнений упрощается и концентрация каждого из компонентов определяется по соотношениям:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2}} \\ C_2 &= \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} l} \end{aligned} \quad (51)$$

3. Кривые поглощения вещества не накладываются:

$$C_1 = \frac{D_{\lambda_1}}{\varepsilon_{1\lambda_1} l} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} l}$$

При изучении двухкомпонентных систем иногда невозможно получить раствор, содержащий только один компонент (например, при таутомерных превращениях). При этом могут быть неизвестны как спектры поглощения компонентов, так и соотношение между их концентрациями. Графический способ определения молярных коэффициентов экстинкции и концентраций компонентов в подобных смесях предложен Каминским, Берштейном и Гинзбургом [196].

* В смеси $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ при $\lambda = 550 нм$ поглощает только $KMnO_4$ а при $\lambda = 430 нм$ — оба; или при совместном определении кобальта и никеля с помощью 8-оксихинолина (см. работу 3, стр. 157).

Дифференциальная спектрофотометрия многокомпонентных систем

Алленом и Хаммакером [197] было показано, что для дифференциальной спектрофотометрии многокомпонентных систем может быть применен метод относительного пропускания (стр. 44). Позднее эти возможности исследовались глубже [52, 198] и было описано [199] практическое применение метода для двух- и трехкомпонентных систем.

Измерения двухкомпонентных систем проводят при двух длинах волн — λ_1 и λ_2 , соответствующих максимумам поглощения веществами 1 и 2 соответственно [52]. Оптическая плотность неизвестного раствора измеряется по отношению к раствору сравнения, содержащему вещество 1 (при известной концентрации раствора сравнения C_{r1}) $D'_{x/r1}$, но не содержащему вещество 2. При длине волны λ_2 оптическая плотность $D''_{x/r2}$ должна измеряться по отношению к раствору, содержащему известную концентрацию C_{r2} .

Предполагая, что толщина слоя раствора $l = 1$ см, и зная (или измерив) коэффициенты погашения $k_{1\lambda_1}$ и $k_{1\lambda_2}$ вещества 1 при λ_1 и λ_2 , а для вещества 2 — $k_{2\lambda_1}$ и $k_{2\lambda_2}$ при λ_1 и λ_2 , неизвестные концентрации C_{x1} и C_{x2} (e/l) веществ 1 и 2 можно рассчитать из следующих выражений:

$$C_{x1} = \frac{C_{r1} + \frac{1}{k_{1\lambda_1}} D'_{x/r1} - \left[\frac{k_{2\lambda_1}}{k_{1\lambda_1}} C_{r2} + \frac{k_{2\lambda_1}}{k_{1\lambda_1} k_{2\lambda_2}} D''_{x/r2} \right]}{1 - \frac{k_{2\lambda_1}}{k_{1\lambda_1}} \cdot \frac{k_{1\lambda_2}}{k_{2\lambda_2}}} \quad (52)$$

$$C_{x2} = \frac{C_{r2} + \frac{1}{k_{2\lambda_2}} D''_{x/r2} - \left[\frac{k_{1\lambda_2}}{k_{2\lambda_2}} C_{r1} + \frac{k_{1\lambda_2}}{k_{2\lambda_2} - k_{1\lambda_1}} D'_{x/r1} \right]}{1 - \frac{k_{2\lambda_1}}{k_{1\lambda_1}} \cdot \frac{k_{1\lambda_2}}{k_{2\lambda_2}}}$$

Если условия выбраны так, что обе относительные оптические плотности $D'_{x/r1}$ и $D''_{x/r2}$ равны или близки к нулю, то для расчетов C_{x1} и C_{x2} достаточно знать отношения коэффициентов погашения $Y' = \frac{k_{2\lambda_1}}{k_{1\lambda_1}}$ и $Y'' = \frac{k_{1\lambda_2}}{k_{2\lambda_2}}$, которые могут быть легко найдены экспериментально [199]. Ошибка определения концентрации в этом случае рассчитывается сложно и здесь не приводится.

Практические требования для получения минимальной ошибки сводятся к следующему:

- а) концентрации стандартных растворов сравнения C_{r1} и C_{r2} должны быть как можно больше;
- б) измеряемые оптические плотности $D'_{x/r1}$ и $D''_{x/r2}$ должны быть близки к нулю и не должны превышать значений 0,2—0,3;
- в) отношение коэффициентов погашения должно быть выполнено точно.

При использовании этого метода достигается высокая точность и относительная ошибка определения концентраций может быть уменьшена до 0,2—0,5%.

Спектрофотометры

Спектрофотометры СФ-4 и СФ-4А. Назначение. Нерегистрирующие фотоэлектрические кварцевые спектрофотометры СФ-4 служат для измерения оптических плотностей и коэффициентов пропускания жидких и твердых веществ. Так как вся оптика в спектрофотометрах выполнена из кварца, то можно изучать спектры поглощения веществ не только в видимой (400—760 нм), но также в ультрафиолетовой (220—400 нм) и ближней инфракрасной (760—1100 нм) областях спектра. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4 и общий вид прибора даны на рис. 61 и 62.

Оптическая схема. Свет от источника 1 попадает на зеркальный конденсор 2, затем на плоское зеркало 3. Зеркало отклоняет поток лучей на 90° и направляет его в щель 4 (автоколлимационного монохроматора с 30° призмой), защищенную пластинкой 5. Свет, прошедший через щель, попадает на зеркальный объектив 6, который посылает параллельный поток лучей на диспергирующую призму 7, разлагающую его в спектр; диспергированный поток направляется обратно на объектив, который фокусирует лучи в щель 8.

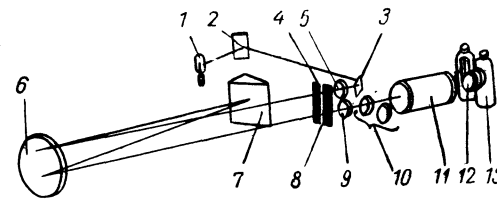


Рис. 61. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4:

1 — источник света; 2 — зеркальный конденсор; 3 — зеркало; 4 — входная щель; 5 — защитная пластинка; 6 — зеркальный объектив; 7 — диспергирующая призма; 8 — выходная щель; 9 — кварцевая линза; 10 — фильтры; 11 — кювета с исследуемым или эталонным раствором; 12 — защитная пластина; 13 — фотоэлемент.

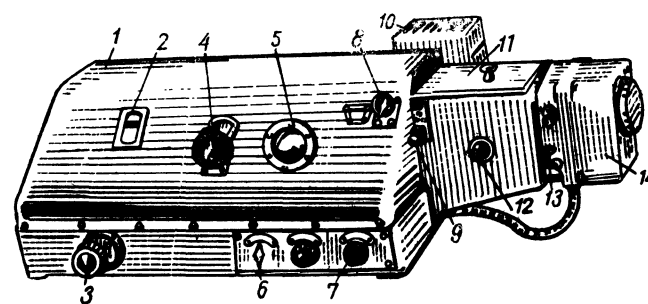


Рис. 62. Спектрофотометр СФ-4:

1 — корпус; 2 — шкала длин волн; 3 — маховичок длин волн; 4 — отсчетный потенциометр; 5 — индикаторный миллиамперметр; 6 — основной переключатель; 7 — регулятор чувствительности; 8 — рукоятка щели; 9 — блок сменных светофильтров; 10 — осветитель; 11 — отделение для кювет; 12 — рукоятка для смены кювет; 13 — переключатель фотоэлементов; 14 — камера для фотоэлементов.

Призма соединена с помощью специального механизма со шкалой длин волн. Поворачивая призму вращением соответствующей рукоятки на выходе монохроматора, получают монохроматический поток света заданной длины волны, который, пройдя щель 8, кварцевую линзу 9, фильтр 10, поглощающий рассеянный свет, эталон (или образец) и защитную пластинку 11, попадает на светочувствительный слой фотоэлемента 12. Фототок, возникающий в фотоэлементе под действием падающего света, усиливается электронными радиолампами и передается на миллиамперметр (прибор-индикатор). Измерение пропускания (оптической плотности) исследуемого объекта производят относительно эталона, пропускание которого принимается за 100%, а оптическая плотность — равной нулю.

Для обеспечения работы прибора в широком диапазоне длин волн используют два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый — для измерений в области длин волн 220—650 нм и кислородно-цезиевый — для измерений в области длин волн 600—1100 нм. В качестве источников сплошного излучения, обеспечивающих широкий диапазон работы прибора, служат водородная лампа в области длин волн 220—320 нм и лампа накаливания в области длин волн 320—1100 нм.

П р и н ц и п д е й с т в и я. Вначале на пути монохроматического светового потока помещают раствор сравнения и стрелку миллиамперметра приводят к нулю с помощью одного из потенциометров. Затем на пути света той же длины волны устанавливают исследуемый раствор. Изменение интенсивности светового потока, падающего на фотоэлемент, и соответствующее этому изменению тока вызывает отклонение стрелки миллиамперметра. С помощью другого потенциометра, соединенного с отсчетной шкалой, стрелку снова приводят к нулю и снимают показания оптической плотности (или пропускания) исследуемого раствора при данной длине волны.

Приборы СФ-4 и СФ-4А могут комплектоваться дополнительной камерой-приставкой ПМО-3, которая устанавливается вместо кюветной камеры и предназначается для измерения пропускания (оптической плотности) тонких неоднородных по пропусканию образцов и образцов малых размеров. Диапазон работы спектрофотометров с камерой ПМО-3 сохраняется; размеры образцов, закрепляемых в кассетке, — 24×36 мм; размеры фотометрируемого светового потока $\sim 2,4 \times 2,4$ мм.

Спектрофотометр СФ-5. Спектрофотометр СФ-5 отличается от спектрофотометра СФ-4А стеклянной оптикой и поэтому на нем можно производить измерения только в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (380—1100 нм).

Спектрофотометр СФД-2. Спектрофотометр СФД-2 предназначен для измерения пропускания или оптической плотности различных жидких и твердых веществ в диапазоне 220—1000 нм. Монохроматизация осуществляется с помощью дифракционной решетки, число штрихов на 1 мм которой равняется 600.

Отношение световых потоков, прошедших через раствор сравнения и исследуемый раствор при поочередном помещении их в один

и тот же монохроматический поток света, определяется с помощью компенсационной схемы; отсчет снимается по шкале отсчетного потенциометра.

Приемниками лучистой энергии служат два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый и кислородно-цезиевый.

Для измерения пропускания (оптической плотности) тонких и малых образцов спектрофотометр СФД-2 может комплектоваться камерой-приставкой ПМО-1, которая устанавливается вместо кюветной камеры. При этом электросхема прибора СФД-2 используется без изменений. Размеры измеряемых образцов — 24×36 мм; толщина — 0,2—1 мм; размеры фотометрического светового потока — 1,3—0,3 мм; диапазон работы прибора с камерой ПМО-1 — 225—1100 нм.

Камера ПДО-1. Н а з н а ч е н и е. Камера ПДО-1 предназначена для определения относительного коэффициента диффузного отражения различных вязких и твердых рассеивающих веществ.

Камера представляет собой приставку к спектрофотометрам СФ-4, СФ-4А, СФ-5, СФД-1 и СФД-2. При работе с камерой электросхемы приборов используются без изменений.

Основные данные

Диапазон работы приборов СФ-4, СФ-4А, СФД-2 (СФД-1) с камерой, нм	230—1000
Диапазон работы прибора СФ-5 с камерой, нм	380—1000
Размеры исследуемых плоских образцов, мм	
диаметр	30
толщина	1—50
Длина стаканов, устанавливаемых на поворотном столике, мм	5—50
Габаритные размеры камеры, мм	$185 \times 185 \times 220$
Вес, кг	5,3

О п т и ч е с к а я с х е м а и п р и н ц и п д е й с т в и я. Оптическая схема камеры показана на рис. 63. Монохроматический поток света, выходящий из щели 1 монохроматора, проходит линзу 2 и попадает на отклоняющее зеркало 3. Зеркало посылает лучи на образец (эталон) 4, расположенный в плоскости, близкой к фокальной плоскости F_1 зеркального эллипсоида 5. Свет, рассеянный образцом (эталонном), отражается от стенок эллипсоида и собирается во втором фокусе F_2 эллипсоида. Вблизи фокуса F_2 помещается катод 6 фотоэлемента.

В монохроматический поток, выходящий из щели 1 и отраженный зеркалом 3, поочередно помещают эталон и образец. Относительный коэффициент диффузного отражения — отношение величины светового потока, отраженного от образца, к величине светового потока, отраженного от эталона, — определяется методом компенсации изменения фототока на входе усилителя и отсчитывается по шкале пропускания отсчетного потенциометра. Оптическая плотность, отсчитываемая по шкале, есть логарифм величины, обратной пропусканию.

К о н с т р у к ц и я. Внутри корпуса 10 (рис. 63, б) расположены эллипсоид 5 (рис. 63, а) и отклоняющее зеркало 3. Камеру фотоэлементов устанавливают на верхнюю плату 7 (рис. 63, б) корпуса между полозьями 8 при отпущенном винте 9. Эталоны 18 (рис. 63, в), твердые образцы на пластинах 19 либо без пластин, а также образцы в кюветах помещают на подъемных держателях 17

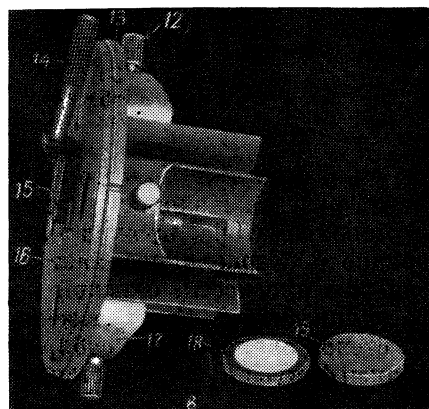
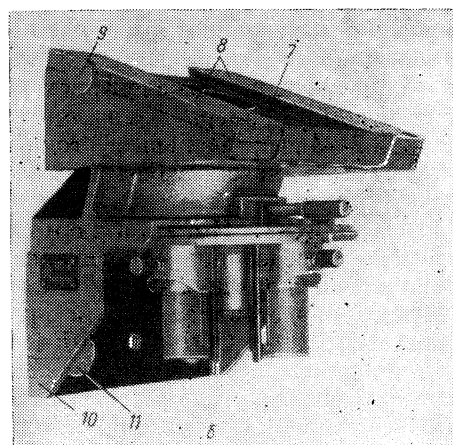
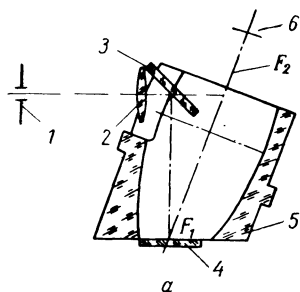


Рис. 63. Оптическая схема (а) и внешний вид (б и в) камеры ПДО-1:

1 — щель монохроматора; 2 — линза; 3 — отклоняющее зеркало; 4 — образец (эталон); 5 — зеркальный эллипсоид; 6 — катод фотоэлемента; 7 — верхняя плата; 8 — направляющие полозья для камеры фотоэлементов; 9 — винт для крепления камеры фотоэлементов; 10 — корпус; 11 — фиксирующие втулки; 12 — рукоятка держателя; 13 — поворотный столик; 14 — винт; 15 — направляющие хвостовика; 16 — верхняя плата; 17 — подъемные держатели; 18 — эталоны; 19 — твердые образцы.

поворотного столика 13. Таких держателей — четыре, это обеспечивает одновременную установку четырех эталонов или образцов. Для установки образцов на поворотном столике держатель опускают за рукоятку 12, а затем вновь поднимают на высоту, обеспечивающую прижим образца к верхней плате 16. Смена образцов (эталон) осуществляется поворотом столика вокруг вертикальной оси до фиксируемого положения.

При измерении образцов неопределенной формы столик снимают, а образец прижимают непосредственно к эллипсоиду. Для этого при отпущенном винте 14 столик выдвигают в сторону по направляющим хвостовика 15.

П р а в и л а э к с п л у а т а ц и и. Для установки камеры ПДО-1 на прибор СФ-4, СФ-4А (СФ-5) необходимо снять кюветную камеру и линзу с выходной щели прибора (предварительно нужно снять блок светофильтров). Между основанием прибора и камерой следует поместить прокладку и перед выходной щелью прибора выдвинуть втулку, предохраняющую камеру от попадания в нее постороннего света.

Для установки камеры ПДО-1 на прибор СФД-2 (СФД-1) необходимо снять кюветную камеру с прибора и фиксирующие втулки 11 (рис. 63, б) с винтов, перевернуть втулки, прижать обратной стороной фланца к корпусу камеры и зажать винты.

К основанию монохроматора камеру крепят тремя болтами; фиксирующие втулки 11 штифтуют после определения правильного положения камеры, которое выбирают таким образом, чтобы пучок, выходящий из монохроматора, не срезался оправками оптических деталей; кроме того, пучок должен располагаться симметрично относительно нижнего отверстия эллипсоида.

При установке камеры необходимо раскрыть щель на 2 мм, включить лампу накаливания прибора, установить на выходе монохроматора длину волны 540 нм, поместить в месте установки образца на поворотном столике папиросную бумагу и наблюдать за расположением светового пятна на бумаге относительно отверстия эллипсоида и поворотного столика. Если пятно находится не в центре, нужно изменить наклон отклоняющего зеркала.

Измерения необходимо производить в следующем порядке:

1. Установить образцы и эталон (или несколько эталонов) на поворотный столик.
2. Включить прибор и требуемый источник света.
3. Установить монохроматор на требуемую длину волны.
4. Скомпенсировать темновой ток, т. е. потенциометром темнового тока установить стрелку миллиамперметра на условный нуль.
5. Установить эталон в рабочее положение — подвести его к нижнему срезу эллипсоида.
6. Открыть фотоэлемент и, меняя величину светового потока изменением ширины щели, а также с помощью потенциометра чувствительности, установить стрелку миллиамперметра на условный нуль.
7. Установить переключатель прибора в положение «×1» или «×0,1» соответственно величине коэффициента отражения.
8. Установить в рабочее положение измеряемый образец.
9. Поворачивать движок отсчетного миллиамперметра до тех пор, пока стрелка не установится на условный нуль, и снять отсчет по шкале пропускания.
10. Установить второй (третий и т. д.) образец и повторить операцию по п. 9.
11. Проверить, сохранилась ли компенсация темнового тока за время измерения. При сохранении компенсации измерение можно считать правильным, а в противном случае произвести повторное измерение.

Точность измерения в большой степени зависит от неизменности свойств эталонов; их следует тщательно оберегать от загрязнения и запыления.

При работе в видимой и ближней инфракрасной областях спектра в качестве эталонов можно использовать пластины из стекла МС14, при работе в диапазоне 230—1000 нм — пластины с нанесенным сернистым барием или медицинскую гигроскопическую вату.

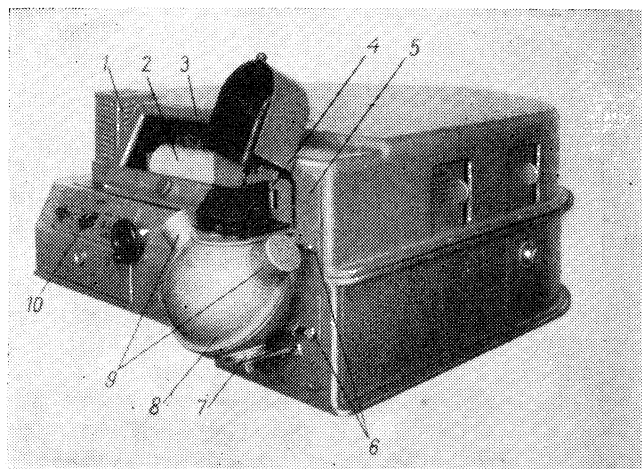


Рис. 64. Внешний вид спектрофотометра СФ-14:

1 — осветитель с кожухом; 2 — барабан с бланком для записи спектров; 3 — перо; 4 — кюветная камера; 5 — плата, на которой смонтирована кюветная камера; 6 — рукоятки, регулирующие положение экранов, предотвращающих попадание света на фотозащитный элемент; 7 — кювета для порошков, измеряемых на отражение; 8 — интегрирующий шар; 9 — карманы для исключения зеркальной составляющей отражения; 10 — регулятор скорости развертки спектра.

Спектрофотометры СФ-2М, СФ-10, СФ-14. Назначение и принцип действия. Регистрирующие спектрофотометры СФ-2М, СФ-10 и СФ-14 предназначены для измерения пропускания (оптической плотности) прозрачных и мутных сред и коэффициентов диффузного отражения твердых и порошкообразных веществ в видимой области спектра. Спектрофотометры состоят из осветителя, двойного призмного монохроматора, фотометра поляризационного типа, приемно-усилительной части и записывающего механизма.

Внешний вид спектрофотометра СФ-14 приведен на рис. 64.

На плате 5 (рис. 64) смонтирована кюветная камера 4 для установки прозрачных образцов, измеряемых на пропускание, и интегрирующий шар 8.

Для измерения коэффициентов пропускания жидкостей имеется набор парных кювет с толщиной слоя 5, 10, 20 и 50 мм.

Твердые прозрачные образцы и кюветы с жидкостью помещают в специальные держатели, выполненные в виде тисков, и зажимают

винтом. Держатель с исследуемым раствором вставляют в направляющую правой части (по ходу лучей) кюветного отделения; а эталонный раствор помещают слева.

Порошки, измеряемые на отражение, помещают в кювету 7, расположенную на месте правого по ходу лучей эталона. Для исключения зеркальной составляющей отражения имеются карманы 9, которые можно установить в боковые отверстия шара вместо заглушек.

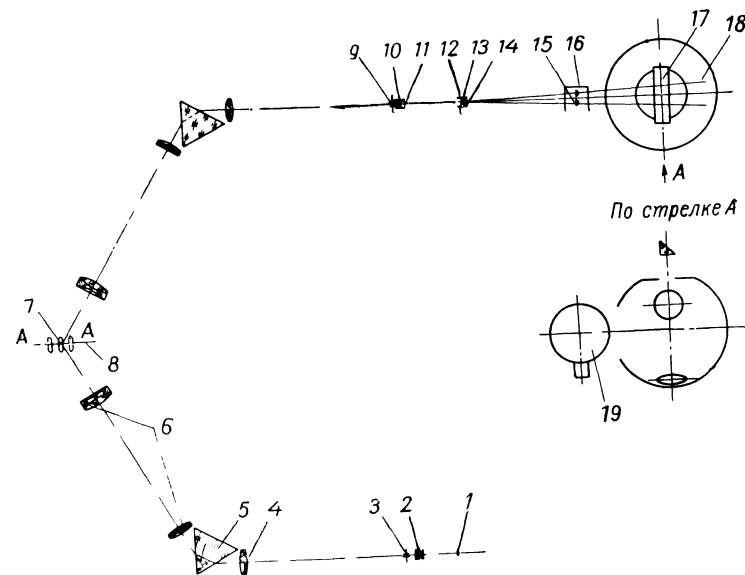


Рис. 65. Оптическая схема спектрофотометра СФ-14:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — входная щель; 4 — объектив коллиматора; 5 — диспергирующая призма, разлагающая свет в спектр; 6 — объектив первого монохроматора; 7 — зеркало; 8 — нож; 9 — выходная щель; 10 — линза; 11 — двоякопреломляющая призма Рошона; 12 — диафрагма; 13 — призма Волластона; 14 — линза; 15 — полудлинзы; 16 — барабан прерывателя; 17 — призма, отклоняющая оба пучка на 90°; 18 — интегрирующий шар; 19 — фотозащитный элемент.

Внутри шара находятся два экрана, предназначенные для предотвращения попадания света от образца непосредственно на фотозащитный элемент при измерении абсолютных значений коэффициентов диффузного отражения — нижний экран — и пропускания — верхний экран (по методу Тейлора). Для включения экранов необходимо оттянуть рукоятку 6.

Измерение абсолютных значений коэффициентов диффузного отражения или пропускания сводится к следующему.

Вначале записывается линия 100%-ного пропускания при нейтральном положении экранов относительно световых пучков; при этом рукоятки 6 вдвинуты в шар. Затем вместо эталона к окну шара в рабочий пучок помещается образец, измеряемый на отражение.

Оттянув нижнюю рукоятку *б* до упора, экран ставят в положение, при котором прямой свет от образца не попадает на фотоэлемент. Последующая запись дает значение абсолютного коэффициента диффузного отражения образца по спектру.

При измерении абсолютных значений коэффициентов диффузного пропускания образец помещается в правое по ходу лучей входное окно шара, с помощью рукоятки *б* устанавливается верхний экран, нижний экран при этом должен занимать нейтральное положение относительно световых пучков.

Результаты всех измерений автоматически записываются на специальном бланке *2*, имеющем вид сетки, по оси абсцисс которой нанесена равномерная шкала длин волн от 400 до 750 нм с ценой деления 2 нм, а по оси ординат — равномерная шкала оптической плотности от 0 до 2,5 с ценой деления 0,0125 и пропускания (отражения) от 0 до 100% с ценой деления 0,5%.

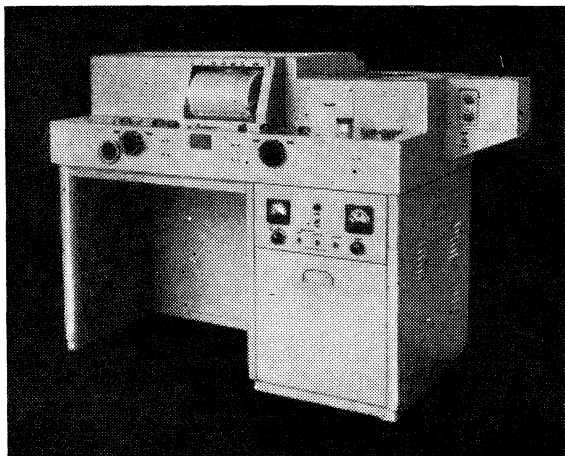


Рис. 66. Внешний вид спектрофотометра СФ-8.

Спектрофотометр СФ-14 имеет два диапазона измерения пропускания: 0—100% и 0—10% и два диапазона для измерения оптической плотности в пределах 0—2,5 и 0—1,0, что позволяет повысить чувствительность и точность замеров.

Продолжительность записи одного спектра составляет 2—4,5 мин.

О п т и ч е с к а я с х е м а. Оптическая система приборов СФ-10, СФ-14 состоит из двух частей — спектральной (двойного монохроматора) и фотометрической.

Нить лампы *1* (рис. 65) проектируется конденсором *2* через входную щель *3* в плоскости объектива *4* коллиматора. Входная щель расположена в фокальной плоскости объектива. Выходящий из него параллельный пучок света проходит диспергирующую призму *5* и разлагается в спектр. Объектив *6* первого монохроматора

дает спектральное изображение входной щели в плоскости средней щели по линии *А—А*. Средняя щель двойного монохроматора, образованная зеркалом *7* и ножом *8*, вырезает участок спектра, который проходит во второй монохроматор и проектируется в плоскости выходной щели *9*.

По выходе из монохроматора пучок света попадает в фотометрическую часть прибора. Сначала пучок проходит через линзу *10* и двоякопреломляющую призму Рошона *11*. Первая дает изображение объектива выходного коллиматора вблизи диафрагмы *12*, вторая разделяет это изображение на два, поляризованные во взаимно-перпендикулярных плоскостях: одно, симметричное оси, проходит через призму Волластона *13* и линзу *14*, другое, смещенное, срезается диафрагмой *12*. Линза *14* дает изображение выходной щели в плоскости полулинз *15*. Вследствие двойного лучепреломления призмы Волластона в плоскости полулинз получаются два изображения выходной щели. Пройдя полулинзы *15*, установленные внутри барабана прерывателя *16*, оба пучка отклоняются на 90° призмой *17*, проходят через входные окна шара *18* и попадают на окна, к которым прижимается образец и эталон (в случае измерения коэффициентов отражения) или два эталона (в случае измерения коэффициентов пропускания). Свет, отраженный от образца и эталона, суммируется шаром и попадает на фотоэлемент *19*, расположенный за выходным окном шара. Фототок, возникающий под влиянием суммарного светового потока, передается через усилитель на кинематическую систему прибора и значение оптической плотности (пропускания) автоматически фиксируется на бумажном бланке.

Спектрофотометр СФ-8. Спектрофотометр СФ-8 (рис. 66) предназначен для регистрации спектров пропускания и излучения в диапазоне 210—2500 нм.

Монохроматор прибора — двойной. Предварительная монохроматизация осуществляется призмным монохроматором. В основном монохроматоре используют две сменные дифракционные решетки 600 штрихов/мм.

Широкий диапазон работы прибора обеспечивается сменными решетками, источниками и приемниками излучения.

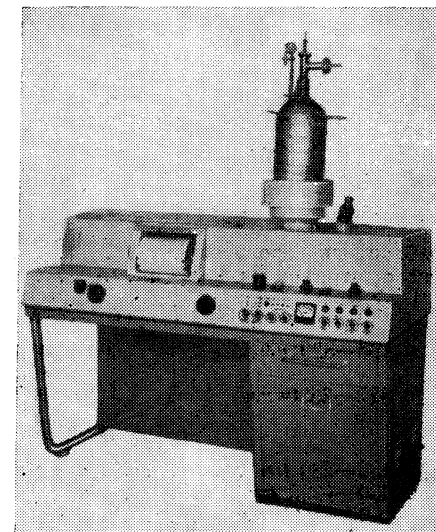


Рис. 67. Внешний вид спектрофотометра СФ-9.

В приборе используют водородную лампу низкого давления для работы в области 220—350 нм и лампу накаливания — в области 350—2500 нм. Приемниками излучения служат сурьмяно-цезиевый фотоумножитель и фотосопроотивление PbS для работы в ближней инфракрасной области спектра. Результаты измерения регистрируются на специальном бланке.

Спектрофотометр СФ-9. Спектрофотометр СФ-9 (рис. 67) предназначен для автоматической записи спектров пропускания (оптической плотности) твердых и жидких веществ при комнатной температуре, а также твердых веществ при температуре жидкого гелия в естественном и поляризованном свете.

В спектрофотометре СФ-9 применен двойной монохроматор. В предварительном монохроматоре диспергирующим элементом служит призма из кварцевого стекла; в основном монохроматоре — две сменные дифракционные решетки 600 штрихов/мм.

Характеристики дифракционных решеток:

	решетка «Ф»	решетка «Г»
рабочий диапазон, нм	186—1050	1000—2500
число штрихов на 1 мм	600	600

Источники излучения сплошного спектра:

для 186—320 нм	дейтериевая лампа ДДС-30 или ксеноновая лампа ДКС-150
для 320—2500 нм	лампа накаливания ОП-33-0,3

Приемники энергии:

для 186—650 нм	фотоумножитель ФЭУ-39А
для 650—1000 нм	фотоумножитель ФЭУ-62
для 1000—2500 нм	фотосопроотивление ФСВ-16АЦ

Регистрация производится по одно- и двухлучевой схемам:

Пределы регистрации пропускания	0—100% и 0—10%
Воспроизводимость регистрации пропускания	0,5%
Пределы регистрации оптической плотности	0—1 и 0—2
Размеры рабочей части бланка	510×200 мм
Скорость движения бланка	32, 16, 8, 4 и 2 мм/мин

Скорость развертки спектра:

при работе в I порядке	128, 32, 8, 2 и 0,5 нм/мин
при работе во II порядке	64, 16, 4, 1 и 0,25 нм/мин

Работа 1

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ С ПОМОЩЬЮ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТА НАТРИЯ₁[182]

Определение микроколичеств кадмия основано на поглощении света в ультрафиолетовой области спектра (рис. 68) диэтилдителиокарбаминатом кадмия, растворенным в хлороформе. Максимум поглощения карбаминатным комплексом ($\epsilon = 3,27 \cdot 10^4$) наблюдается при $\lambda = 262$ нм.

Выполнение работы. Раствор, содержащий примерно 0,01—0,1 мг кадмия, переносят в делительную воронку, добавляют 10 мл цитрат-тарtratoного раствора, 10 мл буферного раствора, 5 мл 0,2% раствора диэтилдителиокарбамината натрия, встряхивают и оставляют стоять на несколько минут. Затем добавляют 25 мл хлороформа и содержимое делительной воронки энергично встряхивают в течение 1 мин. Переносят хлороформный экстракт в мерную колбу емкостью 50 мл. Повторяют экстракцию водного раствора новой порцией хлороформа (15 мл); переносят его в ту же мерную колбу, добавляют в нее чистый хлороформ до метки и все содержимое перемешивают.

Параллельно проводят холостой опыт (все указанные операции, но вместо исследуемого раствора берут такой же объем дистиллированной воды). Хлороформные экстракты холостого опыта в области 240—300 нм имеют оптические плотности 0,01—0,1. Поэтому оптические плотности исследуемых растворов измеряют при $\lambda = 262$ нм в кюветах с толщиной слоя 1 см по отношению к холостой пробе, либо оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности исследуемого раствора — когда в качестве эталона используют чистый хлороформ или дистиллированную воду.

Неизвестную концентрацию рассчитывают по формуле $C_x = \frac{D}{\epsilon l}$ или находят из предварительно построенного калибровочного графика.

Катионы многих тяжелых металлов, дающие с диэтилдителиокарбаминатом натрия комплексные соединения, препятствуют определению кадмия этим способом.

Реактивы

Диэтилдителиокарбаминат натрия. Растворяют 1 г реактива в дистиллированной воде, содержащей 1 мл NH_4OH , доводят объем до 500 мл раствором гидроксида аммония (1 : 100). Раствор пригоден для работы в течение нескольких дней и должен храниться в посуде из темного стекла.

Стандартный раствор кадмия, содержащий 0,2 мг кадмия в 1 мл. Навеску 0,2 г растворяют в смеси кислот HCl и HNO_3 и упаривают почти досуха. Затем проводят трехкратное упаривание с 5—10 мл конц. раствора HCl для полного удаления азотной кислоты. По окончании упаривания к солевому остатку добавляют 0,5—1 мл 10% раствора HCl и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Цитрат-тарtratoный маскирующий раствор. Растворяют 100 г цитрата калия и 100 г тарtrato калия в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.
Аммонийный буферный раствор. Добавляют 3 г NH_4Cl и 200 мл 28% раствора NH_4OH к дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

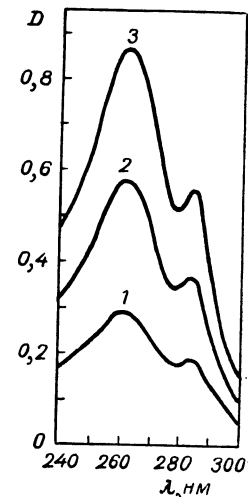


Рис. 68. Спектры поглощения диэтилдителиокарбамината кадмия в хлороформе:

- 1 — $1,01 \cdot 10^{-4}\%$ кадмия;
- 2 — $2,03 \cdot 10^{-4}\%$ кадмия;
- 3 — $3,03 \cdot 10^{-4}\%$ кадмия.

СОВМЕСТНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТОМ НАТРИЯ [200]

Спектрофотометрическое определение меди, кобальта и никеля при их совместном присутствии основано на различном светопоглощении их диэтилдителиокарбаминатов при 436, 367 и 328 нм.

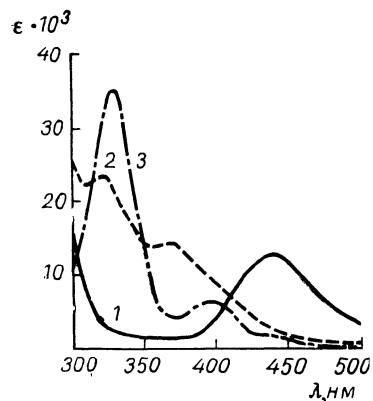


Рис. 69. Спектры поглощения диэтилдителиокарбаминатов меди (кривая 1), кобальта (кривая 2) и никеля (кривая 3) в четыреххлористом углероде.

Осажденные из водных растворов диэтилдителиокарбаминаты никеля, кобальта и меди хорошо экстрагируются хлороформом и четыреххлористым углеродом*. Спектры поглощения их в хлороформе показаны на рис. 69. Максимумы поглощения излучения диэтилдителиокарбаминатов меди наблюдаются при 300 и 436 нм. Диэтилдителиокарбаминат кобальта имеет два пика: один при 367 нм и второй при 321 нм. У диэтилдителиокарбамината никеля один максимум поглощения находится при 328 нм, а второй при 393 нм. Наиболее воспроизводимые результаты при совместном определении трех элементов наблюдаются при следующих длинах волн: 436, 367 и 328 нм. Для этих длин волн ниже приведены значения молярных коэффициентов погашения:

	$\epsilon_{\text{Cu(DDK)}_2}$	$\epsilon_{\text{Co(DDK)}_2}$	$\epsilon_{\text{Ni(DDK)}_2}$
При 436 нм . . .	12 850	2 260	1 720
» 367 нм . . .	1 260	14 340	3 910
» 328 нм . . .	2 230	21 820	35 210

Если производится совместное определение всех трех катионов, то оптическая плотность исследуемого раствора измеряется при 436, 367 и 328 нм и содержание меди, кобальта и никеля определяется из системы уравнений (48).

Когда в растворе присутствуют два катиона, то оптическую плотность измеряют при двух длинах волн и концентрацию обоих катионов рассчитывают из системы уравнений (50).

Спектрофотометрический анализ одного компонента при $\lambda_{\text{макс}}$ может быть выполнен любым из способов, описанных на стр. 140.

Выполнение работы. Берут 5—50 мл исследуемого раствора, содержащего 10—50 мкг меди, 10—50 мкг кобальта и

* Кроме указанных металлов, с диэтилдителиокарбаминатом натрия в водных растворах образуют осадки многие другие металлы, например: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} и т. д.; карбаминаты этих металлов также переходят в слой хлороформа и могут мешать определению Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [200].

5—50 мкг никеля, переносят в делительную воронку объемом 100—150 мл и вносят такой же объем дистиллированной воды в другую делительную воронку, для проведения холостого (слепого) опыта. К обоим растворам добавляют по 2 капли индикатора фенолового красного и по 4 мл 4% раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Если раствор недостаточно щелочной, то добавляют NH_4OH до изменения цвета окраски индикатора. Затем прибавляют по 1 мл 35% лимонной кислоты и NH_4OH (до щелочной реакции). Если образуется осадок, то лимонной кислоты и NH_4OH прибавляют до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, после чего в обе воронки вводят по 2 мл 0,1% раствора диэтилдителиокарбамината натрия и по 4 мл четыреххлористого углерода. Растворы энергично встряхивают в течение 2 мин и органический слой сливают в мерные колбы емкостью 25 мл, а экстракцию повторяют еще 3—4 раза, используя каждый раз по 4 мл четыреххлористого углерода. Объединенные экстракты разбавляют четыреххлористым углеродом до метки и измеряют оптическую плотность растворов на одном из спектрофотометров: СФ-4, СФ-4А, СФД-2 в кюветах толщиной 1,0 см при 436, 367 и 328 нм (в случае анализа смеси Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}), используя холостую пробу в качестве раствора сравнения. Содержание Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} рассчитывают по приведенным выше формулам.

Реактивы

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, х. ч., 4% раствор, приготовленный на дважды дистиллированной воде.
Лимонная кислота, х. ч., 35% раствор, приготовленный на дважды дистиллированной воде.
Диэтилдителиокарбаминат натрия, 0,1% водный раствор. Удаление примесей из него производят экстрагированием несколькими порциями CCl_4 , пока органический слой не станет бесцветным.
 NH_4OH , получают насыщением дважды дистиллированной воды газообразным NH_3 .

Работа 3

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ПОМОЩЬЮ 8-ОКСИХИНОЛИНА [201]

Совместное определение кобальта и никеля при помощи 8-оксихинолина основано на использовании области спектра, в которой поглощает свет только 8-оксихинолилат кобальта.

Кобальт-8-оксихинолилатный комплекс в смеси 1 н. HCl — ацетон максимально поглощает излучение при длинах волн 365 и 700 нм, в то время как никель-8-оксихинолилатный комплекс имеет пик только при 365 нм (рис. 70). Благодаря этому, можно провести совместное определение Co^{2+} и Ni^{2+} с помощью 8-оксихинолина.

Определению кобальта и никеля мешают многие элементы, образующие аналогичные комплексные соединения, например железо (III), хром (III) и др.

Выполнение работы. Аликвотную часть раствора, содержащую 150—1500 $\mu\text{кг}$ кобальта и никеля, помещают в центрифужную пробирку емкостью 50 мл и добавляют 5 мл буферного раствора ($\text{pH} = 9,5$). Далее прибавляют избыток 4% спиртового раствора 8-оксихинолина до полного осаждения комплексов. Осадок выдерживают на водяной бане при 60°C в течение 30 мин и центрифугируют. Избыток реактива удаляют энергичной промывкой осадка буферным раствором. Затем осадок промывают дистиллированной водой, сушат при температуре не выше 110°C * и растворяют в минимальном количестве смеси HCl — ацетон **.

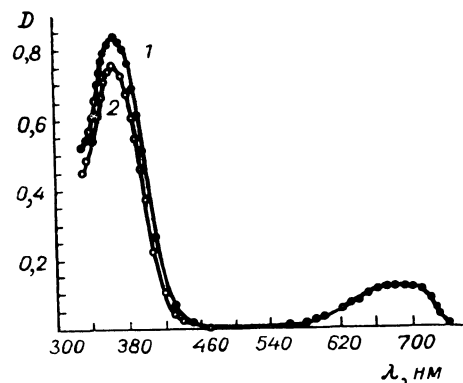


Рис. 70. Спектры поглощения кобальт- и никель-8-оксихинолиновых комплексов в смеси 1 н. HCl — ацетон: 1 — комплексом кобальта; 2 — комплексом никеля.

СФ-4, СФ-4А, СФД-2 в кюветках толщиной 1,0 см при 365 и 700 нм по отношению к растворителю (раствору сравнения).

Так как при 700 нм свет поглощает только кобальт-8-оксихинолиновый комплекс, то расчет количества кобальта и никеля, с учетом значений молярных коэффициентов погашения

	$\epsilon_{\text{Co}} (\epsilon')$	$\epsilon_{\text{Ni}} (\epsilon'')$
При 365 нм . . .	3529	3228
» 700 нм . . .	428,9	...

производится по уравнениям (51) или по формулам:

$$C' = \frac{D_{700}}{428,9}; \quad C'' = \frac{D_{365} - \epsilon'_{365} C'}{\epsilon''_{365}} = \frac{D_{365} - 3529 C'}{3228}$$

где C' — концентрация $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $g\text{-мол/л}$; C'' — концентрация $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $g\text{-мол/л}$.

Зная C' и C'' и молекулярные веса комплексных ионов можно вычислить содержание никеля и кобальта в исследуемом объеме.

* Высушенные осадки имеют состав: $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_8\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

** Осаждение, очевидно, можно провести в любой колбе емкостью 50 мл , а вместо центрифугирования осадок можно было бы отфильтровать, промыть, высушить и растворить на стеклянном фильтре № 3 или № 4.

Определение кобальта и никеля можно провести и методом калибровочного графика, если предварительно построить градуировочные кривые при 365 и 700 нм (стр. 122—127).

Реактивы

Смесь 1 н. HCl — ацетон. К 134 мл 7,5 н. HCl (при необходимости конц. HCl очищают перегонкой) добавляют химически чистый ацетон до 1 л. Чистый раствор HCl нужной концентрации можно получить также насыщением дважды дистиллированной воды газообразным HCl .

8-Оксихинолин, 4% спиртовый раствор. Для приготовления раствора применяют 8-оксихинолин, перекристаллизованный из 20% спирто-водной смеси и высушенный под вакуумом.

Буферный раствор ($\text{pH} = 9,5$). Навеску 0,62 g (х. ч.) H_3BO_3 растворяют в 100 мл 0,1 н. KCl (х. ч.). К полученному раствору добавляют 68 мл 0,1 н. NaOH (х. ч.).

Работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ПРИСУТСТВИИ СВИНЦА [202]

Определение висмута в присутствии свинца при помощи Na-ЭДТА основано на использовании области спектра, в которой не наблюдается светопоглощения комплексом свинца.

Висмут и свинец образуют с Na-ЭДТА * устойчивые комплексы, максимумы поглощения излучения которых находятся при различных длинах волн (рис. 71). Это позволяет определять висмут в присутствии свинца **.

Для измерения выбирается спектральная область, соответствующая $\lambda_{\text{макс}} = 265 \text{ нм}$, в которой определяемое вещество (комплекс висмута) поглощает излучение, а второе вещество (комплекс свинца) его не поглощает. В этом случае концентрация висмута (в $g\text{-мол/л}$) находится по калибровочной кривой или вычисляется по формуле:

$$C = \frac{D_{265}}{\epsilon_{265} l}$$

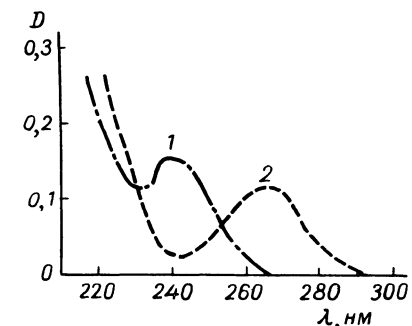
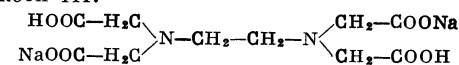


Рис. 71. Спектры поглощения водных растворов комплексонатов висмута и свинца:

1 — комплексоната свинца; 2 — комплексоната висмута.

Выполнение работы. Стандартные растворы ($\text{pH} = 4-6$), содержащие 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 и 350 $\mu\text{кг}$ висмута, помещают в колбы емкостью 50 мл , затем в эти же колбы прибавляют

* Na-ЭДТА — двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, трилон Б, комплексон III:



** Определение Bi^{2+} в присутствии Pb^{2+} лучше производить при соотношении не больше 1 : 200, хотя авторы указывают, что это определение возможно при отношении 1 : 500.

по 20—30 мл 0,001 М раствора Na-ЭДТА и хорошо перемешивают. Разбавляют растворы водой до метки, еще раз перемешивают и измеряют оптические плотности растворов на одном из спектрофотометров: СФ-4, СФ-4А, СФД-2 по отношению к воде при $\lambda = 265$ нм и $l = 1$ см. По полученным данным строят калибровочную кривую. Затем приготовленный исследуемый раствор, содержащий висмут (25—350 мкг) и свинец, помещают в колбу емкостью 50 мл и добавляют те же реактивы, которые используют для приготовления стандартных растворов. После этого измеряют оптическую плотность приготовленного раствора при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм и $l = 1$ см и по калибровочной кривой определяют концентрацию висмута в исследуемом растворе.

В случае единичных определений висмута в присутствии свинца, можно, измерив при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм оптическую плотность одного стандартного раствора комплексоната висмута, рассчитать коэффициент погашения по формуле:

$$\varepsilon_{265} = \frac{D_{265}}{C_{\text{ст}}}$$

Зная ε_{265} и измерив оптическую плотность исследуемого раствора при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм и $l = 1$ см, находят концентрацию комплексоната висмута в исследуемом растворе:

$$C = \frac{D_{265}}{\varepsilon_{265}}$$

Этот способ применим в интервале концентраций, в котором светопоглощение подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера.

Реактивы

Na-ЭДТА, 0,001 М раствор.

Стандартный раствор соли висмута, содержащий 0,1 мг висмута в 1 мл. Навеску 0,1 г металлического висмута обрабатывают HNO_3 , выпаривают с 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) до появления паров SO_3 , охлаждают и разбавляют 10% раствором H_2SO_4 до 1 л.

Прямой спектрофотометрический анализ по спектрам отражения

В этом методе, применяемом для анализа твердых непрозрачных сред, о поглощении света частицами судят по диффузному отражению света рассеивающими частицами. Для рассеивающих объектов, у которых направление света внутри слоя многократно изменяется вследствие многочисленных отражений и преломлений твердыми частицами, основной закон светопоглощения не применим [203]. В этом случае световой поток ослабляется как за счет поглощения света частицами исследуемого вещества, так и за счет рассеяния, поэтому истинное поглощение света оказывается замаскированным рассеянием. Тем не менее, при анализе спектральная кривая отражения рассеивающими объектами обычно отождествляется с кривой

истинного поглощения анализируемого вещества, и количество вещества в твердой фазе определяют по величине минимума отражения аналогично фотометрическому анализу растворов.

Количественное определение основано на сравнении степени отражения света исследуемой и стандартной рассеивающими средами при длине волны максимального поглощения света анализируемым веществом.

Спектры отражения исследуемого образца и эталона снимают при одинаковых условиях (однородность, дисперсность, толщина слоя и т. п.) относительно той же рассеивающей среды, но не содержащей определяемого вещества. Реактив для анализа выбирают таким образом, чтобы обеспечивалась наибольшая разница в коэффициентах отражения определяемого вещества и самого реактива (при длине волны минимума отражения определяемого вещества). При помощи спектрофотометров СФ-2М, СФ-10 или СФ-14 можно проводить качественный и количественный анализ со спектрам отражения в видимой области спектра.

Анализ по спектрам отражения проводят при количественных определениях адсорбированных веществ, а также веществ, полученных после хроматографического или электрофоретического разделения на бумаге [204].

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА НА ХРОМАТОГРАММЕ ПРИ ПОМОЩИ МЕТИЛОВОГО ТИМОЛОВОГО СИНЕГО [205]

Определение лантана на бумажной хроматограмме основано на различии в положении минимума отражения метилового тимолового синего и его комплекса с лантаном.

Приготавливают полоски хроматографической бумаги с окрашенными зонами метилового тимолового синего с лантаном и на спектрофотометрах СФ-10 или СФ-14 снимают спектры отражения цветных зон относительно хроматографической бумаги с зоной чистого реактива той же концентрации. Для получения однородной окраски пятен хроматографическую бумагу погружают в раствор реактива в растворителе, не обладающем хроматографическим эффектом. Построив калибровочный график «коэффициент отражения — концентрация» по цветным зонам с известным содержанием лантана (рис. 72), определяют неизвестное количество лантана на исследуемой хроматограмме.

В выполнении работы. На полоску хроматографической бумаги наносят микропипеткой 0,05 мл раствора нитрата лантана, имеющего $\text{pH} \approx 5$, и высушивают на воздухе. Затем бумагу погружают на 5 сек в 0,001 М водно-спиртовой раствор реактива метилового

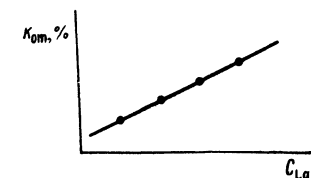


Рис. 72. Калибровочный график для определения концентрации лантана C_{La} по величине коэффициента отражения $K_{\text{от}}$.

тимолового синего, высушивают на воздухе в течение 30 мин и снимают спектр отражения. Для построения калибровочного графика на полоски хроматографической бумаги наносят микропипеткой по 0,05 мл растворов нитрата лантана, содержащих 60, 90, 120, 150 и 180 мкг лантана и имеющих $pH \approx 5$. Бумагу высушивают на воздухе и затем каждую полоску в отдельности погружают на 5 сек в 0,001 М водно-спиртовой раствор метилового тимолового синего. После высушивания на воздухе в течение 30 мин определяют коэффициенты отражения окрашенных зон при $\lambda = 600$ нм и строят калибровочный график «коэффициент отражения — концентрация лантана».

Эталоном сравнения служит хроматографическая бумага, погруженная на 5 сек в раствор метилового тимолового синего той же концентрации и высушенная в течение 30 мин на воздухе.

Определив коэффициент отражения исследуемой хроматограммы при 600 нм, при помощи калибровочного графика находят неизвестное содержание лантана в исследуемой пробе.

Реактивы

Метилловый тимоловый синий, 0,001 М водно-спиртовой раствор (1 : 1).
Буферный раствор уротропина ($pH = 5$).
Стандартный раствор нитрата лантана, содержащий 0,5 мг La в 1 мл.

Некоторые специальные приемы фотометрического анализа

Определение микропримесей в анализируемых образцах и в холостой пробе [206]. Определяемый минимум и точность фотометрического определения тесно связаны с погрешностями аналитического метода, которые, как правило, возрастают с увеличением содержания определяемых микропримесей в применяемых реагентах. Проблема учета содержания примесей в реагентах и снижение величины холостой пробы является одной из важнейших при определении следов элементов. Как показал А. Б. Бланк [206], присутствие определяемой примеси в реагентах не вносит каких-либо систематических погрешностей только при строгом соблюдении основного закона светопоглощения. Поэтому прямые измерения оптической плотности анализируемых растворов относительно раствора холостой пробы допустимы только при строгой прямолинейности* калибровочных графиков $D = f(C)$, проходящих через начало координат.

Если калибровочный график $D = f(C)$ оказывается не прямолинейным (что бывает в большинстве случаев при поглощении полихроматического света), то измерения оптической плотности раствора относительно холостой пробы приводят к большим систематическим ошибкам, и только в том случае, когда реагенты практически не содержат определяемой микропримеси, способ прямых отсчетов дает удовлетворительные результаты.

* Прямолинейность калибровочного графика проверяется математически по уравнению прямой линии методом наименьших квадратов (см. стр. 281).

При наличии определяемой микропримеси в реагентах для получения правильных результатов измерения оптической плотности исследуемого и холостого растворов нужно производить последовательно относительно чистого растворителя или раствора реактива строго постоянной концентрации. Определяемое количество микропримеси находят по разности его общего содержания и содержания в холостой пробе.

Измерив оптические плотности анализируемого раствора и холостой пробы ($D_{ан}$ и D_0), по калибровочному графику (рис. 73) находят соответствующие им количества определяемой микропримеси $q_{ан}$ и q_0 , а по их разности искомое содержание микропримеси:

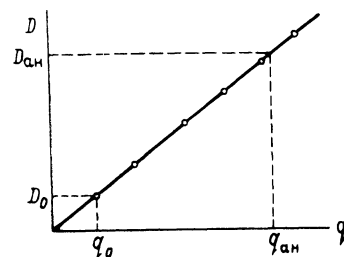


Рис. 73. Калибровочный график для раздельного определения содержания микропримеси в анализируемом растворе ($q_{ан}$) и в холостой пробе (q_0).

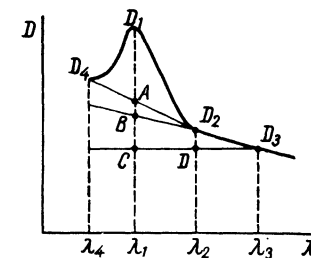


Рис. 74. Графическое определение оптической плотности анализируемого раствора ($D_{ан}$) в присутствии смолообразных веществ или нефилтрующей мути.

λ_1 — длина волны максимального поглощения анализируемым раствором; λ_4 — длина волны начала полосы поглощения; λ_2 — длина волны конца полосы поглощения; λ_3 — длина волны вне полосы поглощения.

$q_x = q_{ан} - q_0$ (где $q_{ан}$ — общее содержание определяемой микропримеси в анализируемом растворе; q_0 — содержание той же микропримеси в холостой пробе).

При последовательных отсчетах относительная погрешность определения сохраняется одинаковой вплоть до 1,5-кратного содержания примеси в реагентах по сравнению с определяемой величиной.

Анализ в присутствии смолообразных веществ или нефилтрующей мути [207]. Присутствие в анализируемых растворах смолообразных веществ или тонкодисперсной нефилтрующей мути вызывает существенные затруднения при фотометрических определениях, вследствие того, что избирательное поглощение света определяемым веществом маскируется неизбирательным поглощением этих примесей. Однако, если светопоглощение смолообразных веществ или мути в аналитических точках остается постоянным и его удастся измерить, то эти примеси можно рассматривать как компоненты анализируемой смеси и соответствующим образом учитывать их светопоглощение. Для учета светопоглощения пользуются различными приемами.

Метод базисных линий*. Сущность метода базисных линий состоит в учете влияния неизбирательного поглощения путем проведения линии нулевой оптической плотности или нулевого поглощения. В качестве такой линии принимают прямую, соединяющую точки видимого начала и конца полосы поглощения на спектральной кривой анализируемого вещества (рис. 74, прямая D_2D_4). При измерении оптической плотности при λ_1 за величину оптической плотности раствора определяемого вещества $D_{ан}$ принимают величину отрезка AD_1 , отсекаемого базисной линией на вертикали $D_1\lambda_1$.

Благодаря своей простоте метод получил широкое распространение. Однако он имеет и недостатки.

Использование метода базисных линий требует проведения измерений во многих точках или записи кривой всего максимума поглощения, а при наложении спектров поглощения двух анализируемых компонентов метод практически не применим. При нечетко выраженном максимуме метод базисных линий недостаточно чувствителен, дает малый наклон калибровочных графиков $D = f(C)$, а при положении аналитической точки вне максимума поглощения метод вообще не применим.

Метод «гетерохроматической экстраполяции» [208]. В этом методе оптическая плотность D_0 , обусловленная смолообразными веществами (отрезок $B\lambda_1$ на рис. 74), определяется в аналитической точке путем линейной экстраполяции по значениям оптических плотностей D_2 и D_3 , измеренным при длинах волн λ_2 и λ_3 вне полосы поглощения.

Величина оптической плотности раствора $D_{ан}$ определяемого вещества (отрезок BD_1) связана с измеренной величиной оптической плотности D_1 следующим соотношением: $D_{ан} = D_1 - D_0$.

Из подобия треугольников DD_2D_3 и CBD_3 вытекает, что

$$DD_2 : CB = DD_3 : CD_3$$

откуда

$$CB = \frac{DD_2 \cdot CD_3}{DD_3} = \frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_2} (D_2 - D_3)$$

Следовательно:

$$D_0 = D_3 + (D_2 - D_3) \frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_2} \quad (53)$$

и

$$D_{ан} = D_1 - D_3 - (D_2 - D_3) \frac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_2} \quad (54)$$

* Этот прием иногда называют методом «гетерохроматической интерполяции».

Если наклон прямой линии D_2D_3 мал ($D_2 \cong D_3$), то пренебрегая разницей в поглощении примесей при λ_1 и λ_2 , величину оптической плотности $D_{ан}$ находят как разность между D_1 и D_2 ($D_{ан} \cong D_1 - D_2$).

Метод «гетерохроматической экстраполяции» позволяет изменять длину волны аналитической точки и даже проводить анализ в аналитической точке, лежащей вне максимума поглощения. При измерении оптической плотности при длине волны максимального поглощения наклон калибровочного графика $D = f(C)$ получается максимальным. Измерения оптической плотности производятся только в трех определенных точках (при λ_1, λ_2 и λ_3).

Недостатком метода является обязательное отсутствие поглощения индивидуальных (исходных) веществ на используемом участке спектра.

Спектрофотометрическое (фотометрическое) титрование [209—264]

Спектрофотометрическое (фотометрическое) титрование — группа методов объемного анализа, в которых конечная точка титрования определяется по изменению оптической плотности раствора.

Эти методы имеют следующие достоинства:

1. Спектрофотометрическое титрование позволяет быстро, просто и с большой точностью проводить анализ. Если объем рабочего раствора (титранта) измерен с достаточной степенью точности, то ошибка анализа может составлять $<0,1$ отн. %.

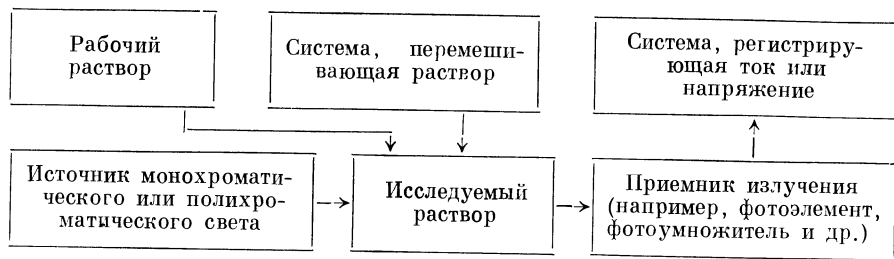
2. Можно титровать с достаточной точностью очень разбавленные растворы ($C < 10^{-5} M$), а также сильноокрашенные и даже мутные растворы. Абсолютные количества веществ, определяемых этим методом, лежат в пределах $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-8}$ г.

3. Спектрофотометрическое титрование можно проводить во многих случаях, когда изменения окраски раствора плохо различаются глазом. Применение фотоэлементов, фотоспротивлений, фотодиодов и фотоумножителей в качестве приемников света, прошедшего через исследуемый раствор, позволяет получать объективные данные и проводить титрование не только окрашенных, но и «бесцветных» для глаза растворов, поглощающих излучение в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях спектра, что значительно расширяет возможности объемного определения многих элементов.

4. Наконец, спектрофотометрическое титрование, как и потенциометрическое и кулонометрическое титрование, легко может быть автоматизировано.

Принципиальная блок-схема установки для спектрофотометрического титрования*:

* Спектрофотометрическое и фотометрическое титрование различаются тем, что в первом случае применяется монохроматический, а во втором — полихроматический свет (при титровании на фотоколориметрах и фильтр-фотометрах).



Сущность метода и кривые спектрофотометрического титрования. Метод спектрофотометрического титрования основан на последовательном измерении оптической плотности раствора в процессе титрования при заранее заданной длине волны. Если исследуемый раствор подчиняется основному закону светопоглощения, то процесс титрования выражается двумя пересекающимися прямыми линиями.

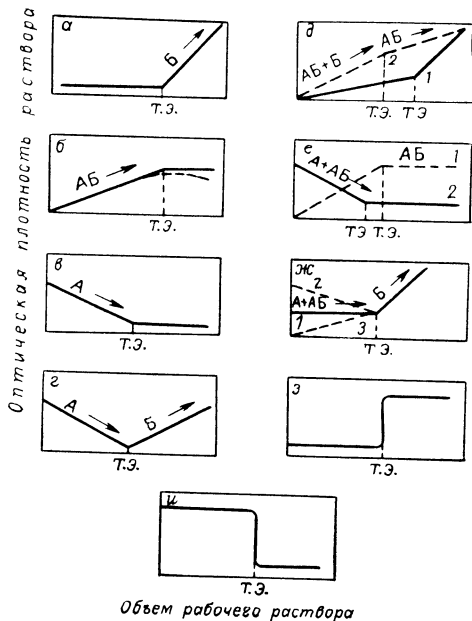


Рис. 75. Кривые спектрофотометрического (фотометрического) титрования.

возможно спектрофотометрическое титрование без индикатора. Если молярные коэффициенты погашения определяемого вещества, реагента и продукта реакции обозначить соответственно через ϵ_A , ϵ_B , ϵ_{AB} , то ход кривой титрования (изменение оптической плотности) до и после точки эквивалентности зависит в общем случае от разницы $\Delta\epsilon = \epsilon_{AB} - \epsilon_B - \epsilon_A$. При титровании одного компонента чаще всего встречаются случаи, изображенные на рис. 75.

Для определения точки эквивалентности строят кривую титрования в координатах $D = f(V)$ (где D — оптическая плотность раствора; V — объем рабочего раствора). Излом на кривой титрования соответствует точке эквивалентности.

Теория фотометрического титрования обсуждалась многими авторами [209—220, 238—240, 250—256].

Спектрофотометрическое титрование можно проводить без индикатора и с индикатором.

Спектрофотометрическое титрование без индикатора. Когда в точке эквивалентности наступает резкое изменение поглощения света раствором,

1. *Определяемое вещество А и конечный продукт АВ не поглощают излучения, а реагент В поглощает его* (рис. 75, а). Например, при титровании железа (II) перманганатом калия при $\lambda = 550$ нм. Оптическая плотность раствора начинает увеличиваться после точки эквивалентности за счет поглощения света избытком KMnO_4 .

2. *Конечный продукт АВ поглощает излучение, а вещества А и В не поглощают его.* Так, если исследуемый раствор, содержащий малые количества Cu^{2+} , титруется стандартным раствором ЭДТА*, то при $\lambda = 260$ нм значительно поглощает излучение только продукт реакции (комплекс Cu-ЭДТА) и получается кривая, изображенная на рис. 75, б. Подобная же кривая получается при титровании железа (II) кобальтом (III) при $\lambda = 360$ нм.

3. *Определяемое вещество А поглощает излучение; добавляемый реагент В и конечный продукт АВ не поглощают его* (рис. 75, в). Например, при титровании бихромат-иона железом (II) или мышьяком (III) при $\lambda = 350$ нм [222].

4. *Определяемое вещество А и реагент В поглощают излучение; продукт реакции АВ его не поглощает.* Светопоглощение раствора уменьшается по мере того, как испытуемое вещество А вступает в реакцию и возрастает с увеличением избытка «окрашенного» реагента В (рис. 75, г).

5. *Продукт реакции АВ и реагент В поглощают излучение; определяемое вещество А его не поглощает* (рис. 75, д). При этом могут наблюдаться два случая:

1) *реагент В поглощает излучение в большей степени, чем продукт реакции АВ.* В процессе титрования светопоглощение увеличивается до наступления момента эквивалентности, так как накапливается «окрашенный» продукт реакции АВ. После достижения точки эквивалентности светопоглощение вновь возрастает после добавления избытка «окрашенного» реагента В (кривая 1);

2) *продукт реакции АВ поглощает излучение больше, чем реагент В.* Светопоглощение увеличивается по мере накопления в растворе «окрашенного» продукта реакции АВ. После точки эквивалентности излучение поглощает избыток реагента В; поглощение излучения реагентом В меньше, чем продуктом реакции АВ (кривая 2).

6. *Определяемое вещество А и продукт реакции АВ поглощают излучение; реагент В его не поглощает* (рис. 75, е). Здесь также следует различать два случая:

1) *определяемое вещество А сильнее поглощает излучение, чем продукт реакции АВ.* Светопоглощение раствора падает по мере уменьшения концентрации определяемого вещества А и становится постоянным после достижения точки эквивалентности (кривая 1);

2) *продукт реакции АВ поглощает излучение больше, чем определяемое вещество А,* и светопоглощение раствора увеличивается до наступления момента эквивалентности (кривая 2).

* ЭДТА — комплексон II, этилендиаминтетрауксусная кислота.

7. Излучение поглощают все три компонента: определяемое вещество А, реагент Б и продукт реакции АБ. Следует различать три случая (рис. 75, ж):

1) определяемое вещество А и продукт АБ эквивалентно поглощают излучение, поэтому до наступления момента эквивалентности светопоглощение раствора остается постоянным и увеличивается только после добавления избытка реагента Б (кривая 1);

2) определяемое вещество А сильнее поглощает излучение, чем продукт реакции АБ; светопоглощение раствора уменьшается до момента эквивалентности (кривая 2);

3) продукт реакции АБ сильнее поглощает излучение, чем определяемое вещество А. Светопоглощение раствора увеличивается до точки эквивалентности (кривая 3).

В двух последних случаях, как и в первом, светопоглощение раствора после точки эквивалентности определяется избытком реагента Б.

При спектрофотометрическом титровании без индикатора могут быть использованы все химические реакции, встречающиеся в объемном анализе.

Реакции нейтрализации. Например, фотометрическое титрование слабых кислот (или оснований) сильными основаниями (или кислотами) [209].

Окислительно-восстановительные реакции. Мышьяк (III) титруется церием (IV) при $\lambda = 320$ нм [221]; железо (II) — кобальтом (III) при $\lambda = 350$ нм [222]; бихромат-ионы — железом (II) или мышьяком (III) при $\lambda = 350$ нм [223]; уран (IV) и железо (II) — церием (IV) при $\lambda = 360$ нм [224] и т. д.

Реакции осаждения: описано титрование висмута [225], цинка [226] и кадмия [227] диэтилдитиокарбаминатом натрия; свинца — молибдатом аммония [228]; магния [229] и меди [230, 231] — турбидиметрически 8-оксихинолином в 50%-ном этиловом спирте и т. д.

Особенно широко используются реакции комплексообразования (и в первую очередь с различными комплексонами). Так, магний, кальций, цинк и кадмий титруются ЭДТА при $\lambda = 222$ и 228 нм [232]. Вилхайт и Ундервуд [233] предложили интересную методику спектрофотометрического титрования «бесцветной» смеси Bi^{3+} и Pb^{2+} в ультрафиолетовой области. Известно, что Bi^{3+} и Pb^{2+} и их комплексы с ЭДТА бесцветны. Однако они хорошо поглощают излучение в ультрафиолетовой области (рис. 76). Пики кривых поглощения Bi^{3+} и Pb^{2+} могут несколько смещаться в зависимости от присутствия тех или других анионов из-за образования комплексных ионов. Спектры же поглощения Bi^{3+} и Pb^{2+} с ЭДТА при $\text{pH} \sim 2$ не зависят от наличия посторонних ионов. Максимумы поглощения для Рb-ЭДТА — 240 нм, а для Bi-ЭДТА — 265 нм. Так как Bi^{3+} дает значительно более устойчивый комплекс с ЭДТА, чем Pb^{2+} , то можно производить одновременное количественное определение каждого из ионов. Титрование ведут при $\lambda = 240$ нм, т. е. при $\lambda_{\text{макс}}$

для Рb-ЭДТА. При этом в первую очередь Bi^{3+} реагирует с ЭДТА (рис. 77). Оптическая плотность раствора увеличивается медленно, по мере образования комплекса Bi-ЭДТА, так как данный комплекс при этой длине волны поглощает излучение несколько сильнее, чем сам катион Bi^{3+} (рис. 76). После того, как практически весь Bi^{3+} прореагирует, начинает образовываться менее стойкий комплекс Рb-ЭДТА и оптическая плотность раствора изменяется более резко, так как Рb-ЭДТА при $\lambda = 240$ нм поглощает излучение значительно сильнее, чем Bi-ЭДТА. Наконец, за точкой эквивалентности для свинца оптическая плотность не изменяется, так как ЭДТА не поглощает излучения с $\lambda = 240$ нм.

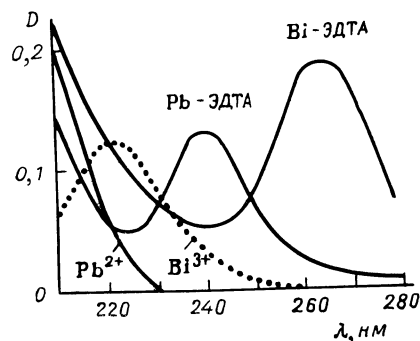


Рис. 76. Спектры поглощения висмута, свинца и их комплексов с ЭДТА.

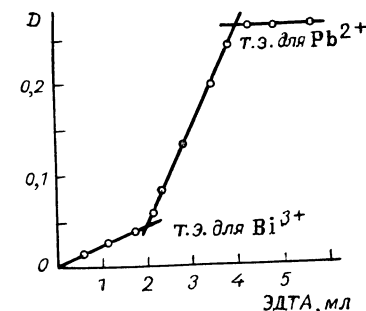


Рис. 77. Кривая спектрофотометрического титрования висмута и свинца при их совместном присутствии.

При выполнении спектрофотометрического титрования важно знать с какой точностью может быть определена конечная точка титрования и насколько разбавленные растворы (при заданной точности определения) можно титровать. Ответ на эти вопросы можно получить из уравнения 3. Если оптическую плотность выразить через светопропускание, то $D = -\lg T$.

Для измерения угла между двумя пересекающимися линиями в точке эквивалентности (рис. 75, а — е) можно принять, что:

$$\frac{\Delta D}{\Delta C} = \Delta \epsilon l \quad (55)$$

При рассмотрении вопросов, касающихся точности определений, часто бывает целесообразно пользоваться значениями ΔT вместо ΔD , так как, во-первых, шкала пропускания равномерная и, во-вторых, чувствительность спектрофотометра по шкале пропускания не зависит от величины T . Соотношения между этими двумя величинами равны:

$$\Delta D = -\frac{\Delta T}{2,3T} \quad (56)$$

(при условии, что количественные изменения очень малы).

Из уравнений (55) и (56) следует, что

$$\frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{1}{2,3T \Delta \epsilon l} \quad (57)$$

Этим уравнением можно пользоваться для вычисления относительной ошибки титрования и для определения допустимой степени разбавления раствора [219]. Предположим, что светопропускание измеряется с точностью $\pm 0,2\%$, т. е. что $\Delta T = 0,002$ и светопропускание в точке эквивалентности равно приблизительно 0,85. Уравнение (57) дает соответственно величину ΔC :

$$\Delta C \approx \frac{10^{-3}}{\Delta \epsilon l}$$

где ΔC — концентрация вещества, которая соответствует наименьшей измеримой величине пропускания.

Если, например, $\Delta \epsilon = 10^3$ и $l = 1$ см, то $C = 10^{-6}$. При титровании раствора с концентрацией $C = 10^{-2}$ М эта точность соответствует ошибке:

$$\frac{\Delta C}{C} \cdot 100 = \frac{10^{-6} \cdot 100}{10^{-2}} = 0,01 \text{ отн. } \%$$

Аналогичным путем можно рассчитать допустимую степень разбавления. Если, например, требуется точность определения $\varphi = \frac{\Delta C}{C} = 0,1\%$, это означает, что ΔC не должно превышать:

$$\Delta C = \frac{\varphi C}{100} = 10^{-3} C$$

Следовательно, для приведенного выше примера:

$$\Delta C = 10^{-3} C = \frac{10^{-3}}{\Delta \epsilon l} \quad \text{и} \quad C \gg \frac{1}{\Delta \epsilon l}$$

Расчет относительной ошибки титрования для случая, когда излучение поглощает только одно из веществ А, Б или АБ может быть выполнен также по уравнению

$$\varphi = \frac{\Delta D}{\epsilon C l} \quad (58) *$$

предложенному К. Б. Яцимирским и И. И. Алексеевой [228]. Из уравнения (58) видно, что относительная ошибка титрования уменьшается с уменьшением ошибки в измерении оптической плотности, с увеличением концентрации поглощающего излучение раствора C , толщины поглощающего слоя l и значения молярного коэффициента погашения ϵ . Уравнение (58) может быть использовано также для

* В общем случае в уравнение (58) следует подставлять значение $\Delta \epsilon = \epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B$ вместо ϵ .

расчета минимальной допустимой концентрации C при заданной относительной ошибке титрования:

$$C \gg \frac{\Delta D}{\epsilon l \varphi}$$

Спектрофотометрическое титрование с индикатором. Если ни одно из веществ А, Б, АБ не поглощает излучение в интересующей исследователя области спектра, то часто применяют индикатор (У), который позволяет спектрофотометрически определить точку эквивалентности. Одним из видов таких индикаторов являются вещества, которые сами не поглощают излучение, но образуют поглощающие его соединения типа АУ, БУ или АБУ. Так как концентрация их в процессе титрования меняется, то это дает возможность определить точку эквивалентности. В этих случаях кривые титрования аналогичны рис. 75, а, б, в. Например, для титрования малых количеств Th^{4+} раствором Na-ЭДТА в качестве индикатора используют соли меди (II) [234]. Комплекс Cu^{2+} с Na-ЭДТА сильно поглощает излучение при $\lambda = 260$ нм, в то время как остальные компоненты незначительно поглощают излучение этой длины волны. Устойчивость же соединения Th^{4+} с Na-ЭДТА значительно больше устойчивости комплекса Cu^{2+} с Na-ЭДТА. Поэтому светопоглощение остается постоянным до тех пор, пока не будет оттитрован весь Th^{4+} и только после этого титрант дает соединение с медью и оптическая плотность раствора начинает расти по мере добавления избытка Na-ЭДТА (рис. 75, а).

Кривые, изображенные на рис. 75, б, в, могут получаться, если излучение будет поглощать только соединения АБУ или АУ. Например, в объемном анализе для определения содержания Fe^{3+} в исследуемом растворе обычно его предварительно восстанавливают до Fe^{2+} , а затем титруют перманганатом калия. Методом спектрофотометрического титрования это определение можно провести значительно быстрее без предварительного восстановления железа (III). Салициловая кислота и Fe^{3+} образуют интенсивно окрашенный комплекс, максимум поглощения которого находится примерно при $\lambda = 525$ нм [235]. Этот комплекс при $\text{pH} \sim 2,4$ значительно менее устойчив, чем комплекс Fe^{3+} с ЭДТА. Поэтому, по мере титрования салицилата железа раствором ЭДТА наблюдается постепенное обесцвечивание раствора, которое в точке эквивалентности полностью заканчивается. При визуальном титровании это изменение наблюдается недостаточно ясно, зато при спектрофотометрическом титровании конечная точка определяется совершенно четко при $\lambda = 525$ нм (рис. 75, в).

Аналогичным образом можно провести титрование Bi^{3+} раствором ЭДТА в присутствии тиомочевины, как индикатора, при $\lambda = 400$ нм [236]; титрование меди (II) раствором Na-ЭДТА, используя в качестве индикатора NH_4OH , проводят при $\lambda = 630$ нм [237]. Комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, сильно поглощающий свет при $\lambda = 630$ нм,

по мере титрования разрушается с образованием более устойчивого комплекса меди с Na-ЭДТА и др.

Во всех перечисленных случаях точка эквивалентности соответствует точке пересечения двух прямых линий, аналогичных кривым амперометрического или кондуктометрического титрования.

В противоположность этому, кривые, показанные на рис. 75, з, и, аналогичны кривым потенциметрического титрования и являются типичными случаями, когда в точке эквивалентности небольшой избыток рабочего раствора вызывает резкое изменение рН, рМ* или окислительно-восстановительного потенциала системы. Индикатор при этом меняет свою структуру, что сопровождается резким изменением окраски раствора, а следовательно, и резким изменением светопоглощения раствора. Так, для кривой (рис. 75, з) содержание определенной формы индикатора с максимальным поглощением при выбранной длине волны резко возрастает в точке эквивалентности, давая резкое увеличение поглощения, а для кривой (рис. 75, и), — наоборот. Эти резкие переходы окраски можно хорошо заметить и простым глазом, если концентрация определяемого вещества достаточно велика и спектры поглощения находятся в видимой области спектра, как в случае классических визуальных индикаторов. Однако при титровании микрограммовых количеств веществ часто не происходит резкого изменения окраски в точке эквивалентности (индикатор постепенно изменяет свою окраску в ходе титрования, особенно при комплексометрических титрованиях). В этих случаях спектрофотометрическое титрование позволяет получать более четкие кривые титрования и достаточно высокую точность (0,5—3 отн. %).

Вопросы теории и практики фотометрического микротитрования с применением комплексов освещены в ряде работ [213, 217—219, 238—240, 241 (Cd, Zn), 242 (Cd), 243 (Bi), 244 (Th), 245 (P. З.), 246 (Ni), 247, 248 (Ca, Mg), 249].

При титровании разбавленных слабых кислот (оснований) в водных и неводных средах не удается четко определить точку эквивалентности. Для повышения точности фотометрического титрования таких систем были предложены специальные графические методы [250—256]. Относительные ошибки титрования в случае применения окрашенных индикаторов вычисляются значительно сложнее [219].

Факторы, влияющие на точность спектрофотометрического титрования. Ошибка разбавления. Если к титруемому раствору добавлен относительно большой объем рабочего раствора, то необходимо внести поправку на разбавление. Для этого умножают найденные значения оптической плотности раствора на фактор

$$\frac{V+v}{V}$$

где V — объем в начале титрования; v — объем добавленного рабочего раствора.

* $pM = -\lg [M]$, где M — концентрация катиона, определяемого комплексометрически.

Если не внести эту поправку, то могут возникнуть «неожиданные» ошибки особенно для кривых, аналогичных рис. 75, б. Без поправки на объем получается пунктирная кривая и точка эквивалентности может быть определена неверно. Поправки на объем важны также для кривых рис. 75, е, д, и, несколько менее для кривой рис. 81, в. Для кривых титрования, подобных рис. 75, а, поправки важны только после точки эквивалентности, так как вплоть до нее титруемый раствор остается бесцветным.

Для того чтобы свести ошибку разбавления к минимуму рекомендуется использовать по возможности концентрированный рабочий раствор (титрант), объем которого обычно измеряют полумикробюреткой ($v = 5—10$ мл). Когда разбавление не превышает нескольких процентов, прямолинейность обеих кривых титрования сохраняется и ошибкой разбавления можно пренебречь.

Х а р а к т е р и с т и к и р а б о ч и х я ч е е к. Для титрования в области длин волн > 350 нм годятся обычные стаканы из пирексового стекла; никаких особых оптических поверхностей высокого качества не требуется. Однако очень важно, чтобы стакан был защищен от рассеянного света и надежно зафиксирован в течение всего времени титрования, так как даже незначительный поворот или боковое освещение может заметно изменить оптические характеристики раствора. Объем анализируемого раствора составляет обычно 100—200 мл.

Для титрования в ультрафиолетовой области спектра применяют кварцевые кюветы или кюветы из боросиликатного стекла (для ближней ультрафиолетовой области). В литературе [221, 247—258] описаны различные конструкции кювет, предназначенных как для определения миллиграммовых, так и субмикрограммовых количеств элементов.

Рабочий раствор подается в кювету из полумикробюретки по 0,3—0,5 мл в начале и конце титрования, и по 0,1 мл (или по кашлям) вблизи точки эквивалентности. Кончик бюретки, помещенный в стакан вблизи поверхности исследуемого раствора, вместе с последним защищен от рассеянного света и от глаза экспериментатора, поэтому не может быть гарантии, что последняя капля каждой порции рабочего раствора не остается на конце бюретки (некоторые исследователи снабжают кончик бюретки капилляром, который погружают в исследуемый раствор [221]). Перемешивание раствора в ходе титрования может осуществляться током газообразного CO_2 , N_2 , механической или магнитной мешалками. Если перемешивание производится механической мешалкой, то необходимо, чтобы она не препятствовала прохождению света через раствор.

Работая с чувствительными к температурам системами, следует помнить, что механическая и магнитная мешалки могут дать значительное повышение температуры, которое скажется на измеряемой величине оптической плотности раствора.

В ы б о р р а б о ч е й д л и н ы в о л н ы. Рабочая длина волны выбирается с учетом двух обстоятельств:

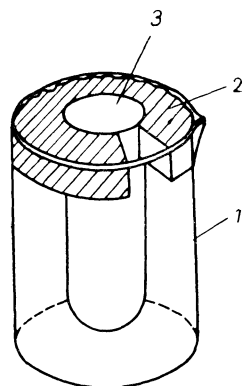


Рис. 78. Ячейка, позволяющая уменьшить толщину слоя титруемого раствора:
1 — стакан; 2 — резиновое кольцо; 3 — пробирка.

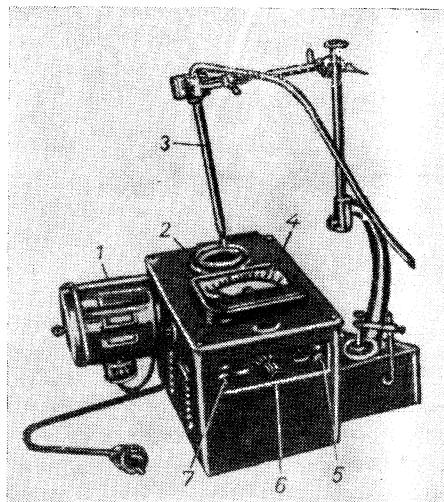


Рис. 79. Фотоэлектрический титратор ФЭТ-УНИИЗ:
1 — осветитель; 2 — гнездо для стакана; 3 — бюретка; 4 — микроамперметр; 5 — тумблер для магнитной мешалки; 6 — ручка компенсатора; 7 — тумблер для включения лампы.

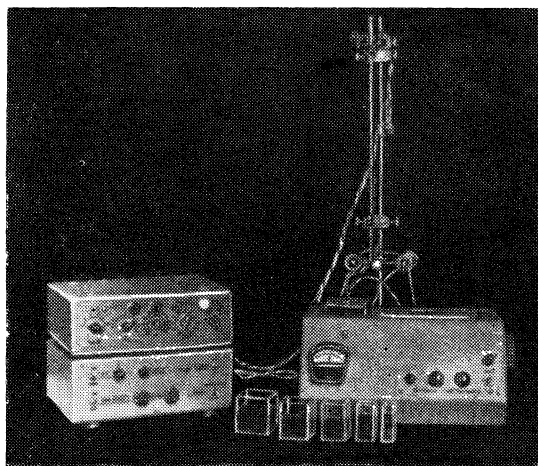


Рис. 80. Внешний вид автоматического титратора ЛП-ФТ-579.

1. Необходимо, чтобы по мере возможности были исключены помехи со стороны других окрашенных веществ.
2. Из уравнений (57) и (58) видно, что относительная ошибка титрования φ зависит как от C , так и от ΔT , T и ΔD . Она будет тем

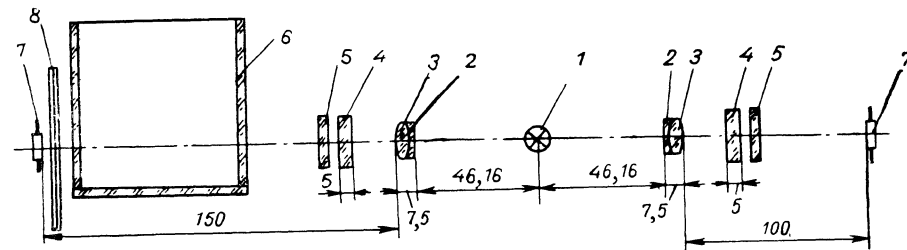


Рис. 81. Оптическая схема титратора ЛП-ФТ-579:
1 — источник света; 2, 3 — линзы; 4 — светофильтр; 5 — нейтральный светофильтр; 6 — кювета; 7 — фотосопротивление; 8 — оптический штриховой клин.

меньше, чем больше значение молярного коэффициента погашения ϵ . Но растворы, титруемые при $\lambda_{\text{макс}}$, даже при небольших концентрациях, но значительных толщинах кювет будут сильно поглощать

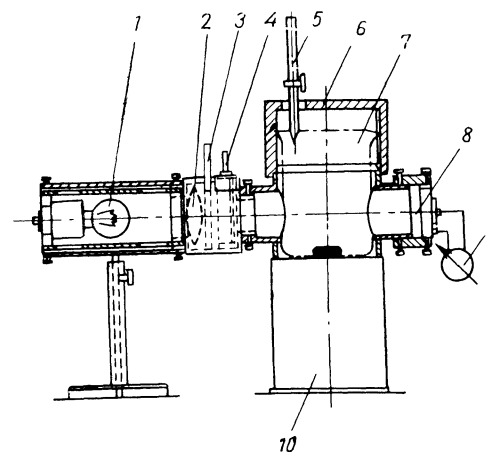


Рис. 82. Фотоэлектрический титратор:
1 — осветитель; 2 — линза; 3 — светофильтр; 4 — диафрагма; 5 — микробюретка с рабочим раствором; 6 — светонепроницаемая крышка; 7 — стакан с исследуемым раствором; 8 — фотоэлемент; 9 — гальванометр; 10 — магнитная мешалка.

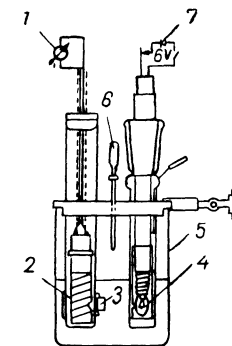


Рис. 83. Схема портативной установки для фотометрического титрования:
1 — прибор, регистрирующий ток; 2 — приемник излучения; 3 — светофильтр; 4 — осветитель; 5 — стакан с исследуемым раствором; 6 — микробюретка; 7 — аккумулятор.

свет, что может привести к серьезным фотометрическим ошибкам при измерении T и D как за счет того, что при высоких D (низких T) точность их определения уменьшается (стр. 40), так и за

счет отклонений от уравнения 3. Поэтому желательнее экспериментально выбирать такую длину волны, при которой ϵ было бы достаточно велико, но, чтобы изменение поглощения (пропускания) во время титрования происходило в удобных для измерения пределах.

При работе на фотоэлектрических титрометрах уменьшения значений оптической плотности сильноокрашенных веществ добиваются подбором подходящего светофильтра, уменьшением диаметра светового пучка, проходящего через исследуемый раствор (дифрагмированием светового пучка). Иногда уменьшают толщину l фотометрируемого слоя, помещая исследуемый раствор в стеклянную пробирку 3, которая вставляется в стакан 1 (рис. 78).

Аппаратура. Для спектрофотометрического (фотометрического) титрования могут быть использованы как специальные титраторы, выпускаемые промышленностью, например, ФЭТ-УНИИЗ (рис. 79), автоматические титраторы типа ЛП-ФТ-579 (рис. 80, 81), ТФ-1, так и обычные спектрофотометры и фотоколориметры (после некоторых переделок). Для автоматического титрования применяют различные модели спектрофотометров: Beckman Model B [259—261], Beckman Model DU [262], Unicam SP-600 [263, 264].

В ряде случаев удобными оказываются менее громоздкие самодельные фильтр-фотометры. Например, Воллраф [265] предложил простую конструкцию титрометра для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии (рис. 82). Простая и оригинальная конструкция титрометра, принципиальная схема которой показана на рис. 83, предложена Агази и Ронд [266]. Титрометр для микрофотометрического титрования в ультрафиолетовой области спектра описан Столяровым [267, 268]. Фог и Джеллум [269] сконструировали прибор для установления точки эквивалентности при кислотно-основном микротитровании. Принцип действия автоматических спектрофотометрических титрометров описан в работах [270, 271]. Обзор работ по конструкциям различных титрометров дан Годди и Хьюмом [209], Хедриджем [217, 272] и Ундервудом [212].

ГЛАВА 4

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ [274—327]

Для полной характеристики окрашенного * комплексного соединения, используемого в фотометрическом анализе, необходимо знать: уравнение химической реакции образования комплексного соединения;

состав комплекса;

константу равновесия реакции образования комплекса;

константу устойчивости (или константу нестойкости) комплексного соединения;

коэффициент молярного погашения комплекса;

значения рН раствора, при которых достигается наибольшая степень образования окрашенного комплекса.

Несмотря на большое число работ по исследованию комплексных соединений, применяющихся в фотометрическом анализе, химизм многих колориметрических реакций до настоящего времени остается неясным, а полностью изученных реакций, по-видимому, вообще не существует [274]. Поэтому при выполнении фотометрического анализа часто приходится использовать спектрофотометрические методы для исследования как самой колориметрической реакции, так и образующегося окрашенного соединения. Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений основан на совместном использовании закона действия масс и основного закона светопоглощения; он включает в себя определение состава, прочности и оптических характеристик окрашенных соединений. Спектрофотометрический анализ растворов проводят при оптимальных условиях аналогично определению концентрации растворов (см. гл. 3, стр. 49).

В литературе описано большое число различных спектрофотометрических методов анализа комплексных соединений. Наиболее

* В общем случае соединение может быть бесцветным, но должно обязательно обладать избирательным поглощением света в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра.

распространенным методом определения состава комплексных соединений является метод Остромысленского [287]. Метод Комаря [276, 277], пожалуй, является основным методом определения точных значений молярных коэффициентов погашения и констант равновесия колориметрических реакций. При ступенчатом комплексообразовании для анализа образующихся соединений обычно используют функцию образования Бьеррума [278-279] или метод Яцимирского [275, 280]. Янсен [278, 281], Ромен и Коллете [278, 282] описывают методы анализа комплексных соединений, образованных слабыми кислотами, не требующие специального выбора длины волны поглощаемого света. Наиболее надежным и общим спектрофотометрическим методом определения состава и констант образования смешанных комплексных соединений является метод Ньюмена и Хьюма [278, 283]. Ниже кратко рассматриваются наиболее распространенные методы спектрофотометрического анализа окрашенных соединений. Более подробно и полно эти методы анализа изложены в специальных монографиях А. К. Бабко [284], К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева [275], Ф. и Х. Россотти [285], Г. Л. Шлефера [281], в работах Н. П. Комаря [286] и других авторов [278].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Метод Остромысленского — Жоба (метод изомолярных серий) *

Этот метод был предложен И. И. Остромысленским в 1910 г. [287]. Позднее П. Жоб [288] уточнил выводы Остромысленского, а Восберг и Купер [289] повторили вывод Жоба для простейшего случая: $M + R \rightleftharpoons MR$. В СССР метод изомолярных серий получил широкое распространение благодаря работам А. К. Бабко с сотрудниками [284, 290—293].

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения M_mR_n . Кривая зависимости выхода комплекса от состава раствора характеризуется экстремальной точкой (рис. 84). Такая точка отвечает максимальной возможной концентрации комплекса M_mR_n , образующегося по реакции $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$, а ее положение (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами m и n :

$$x_{\text{макс}} = \frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{m+n}$$

где C_M и C_R — начальные концентрации реагирующих компонентов M и R .

* Серия растворов с постоянной суммарной концентрацией реагирующих компонентов M и R , но с различным отношением их концентраций $\frac{C_R}{C_M}$, называется *изомолярной*.

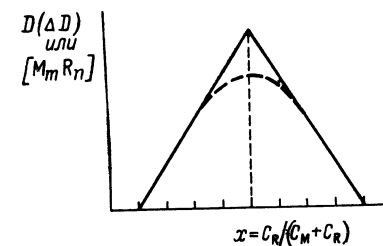
Для выполнения анализа приготавливают растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 1 : 9 до 9 : 1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R = V = \text{const}$). При этом суммарное количество грамм-молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным ($C_M + C_R = C = \text{const}$).

Измерение оптической плотности проводят при постоянных значениях ионной силы и pH растворов. Буферный раствор для поддержания постоянного значения pH среды подбирают так, чтобы между компонентами изомолярной серии и буферной смеси комплексообразование отсутствовало.

Измерив оптические плотности приготовленных растворов изомолярной серии, строят график зависимости D от отношения концентраций или объемов компонентов изомолярной серии

$$D = f\left(\frac{C_R}{C_M}\right); \quad D = f\left(\frac{V_R}{V_M}\right)$$

или $D = f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$



(рис. 84) и определяют положение максимума поглощения на изомолярной кривой. Максимальным светопоглощением обладает такой раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим. Поэтому объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ.

Если максимум поглощения на изомолярной кривой нечеткий, то его положение определяют экстраполяционным приемом: через начальные точки обеих ветвей кривой проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения прямых соответствует экстремальной точке на изомолярной кривой.

В общем случае, когда при выбранной длине волны λ свет поглощают наряду с комплексным соединением M_mR_n и исходные компоненты M и R , строят графическую зависимость между отклонением оптической плотности от аддитивности $\Delta D = D_{\text{см}} - D_M - D_R$ (где $D_{\text{см}}$ — суммарная оптическая плотность всех компонентов раствора; D_M и D_R — оптические плотности растворов компонентов M и R при концентрациях, равных концентрациям в исследуемой изомолярной смеси *) и составом изомолярной смеси.

* Суммарная величина $D_M + D_R$ может быть вычислена теоретически, если известны молярные коэффициенты погашения компонентов: $D_M + D_R = \varepsilon_M C_M l + \varepsilon_R C_R l$.

Рис. 84. Зависимость D (ΔD) или концентрации комплекса от состава изомолярного раствора.

Если на графике $D = f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$ положения максимумов совпадают для различных концентраций анализируемых изомолярных серий, то это свидетельствует о постоянстве состава комплексного соединения.

К сожалению, метод изомолярных серий не является универсальным. Он применим только при следующих условиях [274]:

- 1) химическая реакция между реагирующими веществами протекает строго по рассматриваемому уравнению и не осложняется никакими побочными процессами (гидролиз, ассоциация и т. п.);
- 2) в системе образуется только одно комплексное соединение;
- 3) ионная сила растворов изомолярной серии сохраняется постоянной.

Однако и при этих условиях метод изомолярных серий как графический способ определения состава неодинаково эффективен, поскольку внешняя форма кривой зависит от прочности образующегося комплекса, концентрации реагирующих компонентов и величины стехиометрических коэффициентов [294].

При исследовании очень прочных комплексов изомолярная кривая вырождается в две пересекающиеся прямые и положение абсциссы максимума на таких кривых не зависит ни от константы образования комплекса, ни от начальных концентраций реагирующих компонентов. Определение максимума на изомолярной кривой значительно затрудняется при образовании малопрочных комплексных соединений, вследствие его размытости.

Другим серьезным затруднением в определении максимума на кривой является образование высококоординационных соединений типа MR_n (где $n \geq 4$) или многоядерных соединений с дробным отношением стехиометрических коэффициентов. При образовании таких соединений максимумы на кривой сильно смещаются к краям изомолярной диаграммы и становятся малоразличимы. Поэтому наложение небольших экспериментальных ошибок может серьезно исказить результаты анализа. В этих случаях, когда графическое определение экстремальной точки на изомолярной диаграмме становится совершенно ненадежным, либо используют прием Л. П. Адамовича [295] (прием параллельных разрезов изомолярной кривой), либо определяют положение максимума аналитическим методом [274]. В последнем случае вычисляют уравнения обеих ветвей изомолярной кривой, отбрасывая кажущуюся экстремальную точку, решают их совместно и находят искомое соотношение объемов.

Для получения надежных результатов рекомендуется готовить несколько изомолярных серий с различными суммарными концентрациями * и измерять светопоглощение при различных длинах волн. Опыты проводят при соблюдении необходимых мер предосторож-

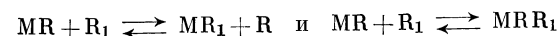
* Смещение максимума на изомолярной диаграмме при различных исходных концентрациях изомолярной серии указывает на наличие побочных процессов или на образование нескольких комплексных соединений.

ности и подвергают полученные результаты последующему статистическому контролю.

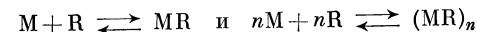
Состав соединения можно считать установленным в следующих случаях:

- а) найденные стехиометрические соотношения почти точно удовлетворяют целочисленным коэффициентам;
- б) эти соотношения подтверждаются свойствами ожидаемого соединения;
- в) последующие определения константы равновесия подтверждают образование предполагаемого продукта реакции.

Глубокое теоретическое рассмотрение метода изомолярных серий и возможностей его применения к исследованию разных типов реакций проведено Н. П. Комарем [286, 296]. Автор показал, что при осложнении рассматриваемых равновесий различными побочными процессами метод изомолярных серий дает возможность установить лишь стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, а не стехиометрические индексы в формуле образующегося комплексного соединения. Кроме того, метод содержит некоторую неопределенность, которая иногда не позволяет однозначно решить вопрос о составе продукта реакции даже при правильно установленных стехиометрических коэффициентах, например, для реакций типа:



или



Однако, несмотря на некоторые ограничения, метод изомолярных серий в ряде случаев успешно применяется для определения состава экстрагируемого комплексного соединения [297—299]. Н. П. Комарь доказал, что этим методом можно определить состав экстрагируемого комплекса и в более сложных случаях, когда вместе с комплексом экстрагируется светопоглощающий реактив, ассоциирующий в неводном растворителе, или когда в водной фазе протекают процессы ступенчатого комплексообразования [300].

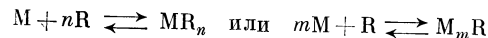
Метод молярных отношений (метод «насыщения») [284, 301]

Метод молярных отношений является наиболее общим приемом исследования прочных комплексов. Сущность метода заключается в установлении зависимости величины D (или ΔD) * от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот. Зависимость D (ΔD) от C_R/C_M при постоянной концентрации C_M (кривая насыщения) изображена на рис. 85. Точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению концентраций реагирующих компонентов в точке $x_{т.э}$ — абсциссе точки эквивалентности.

* $\Delta D = D_{см} - D_M - D_R$.

Если точка излома на кривой «насыщения» наблюдается нечетко, ее определяют экстраполяцией прямолинейных участков кривой до взаимного пересечения (см. рис. 85).

При исследовании простейших реакций типа



стехиометрические коэффициенты можно определять и аналитическим путем.

1. Изучая зависимость оптической плотности раствора от концентрации реактива R при постоянной концентрации компонента M ($C_M = \text{const}$), находят предельное значение величины D ($D_{\text{пр}}$). Затем аналогично определяют предельное значение величины D ($D'_{\text{пр}}$) при постоянной концентрации реактива R ($C_R = \text{const}$). В этом случае насыщение наступает, очевидно, при концентрации комплекса в n раз меньшей (или, наоборот, в m раз большей при образовании комплекса M_mR), чем в предыдущем случае.

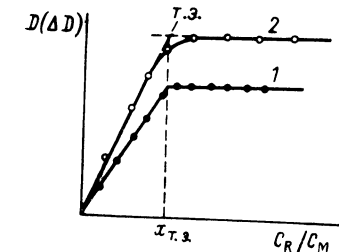


Рис. 85. Кривая насыщения: 1 — для прочного комплекса; 2 — для малопрочного (неустойчивого) комплекса.

Искомые стехиометрические коэффициенты n или m определяют из отношения величин кажущихся молярных коэффициентов погашения

$$n = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\frac{D_{\text{пр}}}{C_M l}}{\frac{D'_{\text{пр}}}{C_R l}}; \quad m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{\frac{D'_{\text{пр}}}{C_R l}}{\frac{D_{\text{пр}}}{C_M l}} \quad (59)$$

или, когда измерения оптической плотности производят при одинаковой толщине слоя l :

$$n = \frac{D_{\text{пр}} C_R}{D'_{\text{пр}} C_M}; \quad m = \frac{D'_{\text{пр}} C_M}{D_{\text{пр}} C_R}$$

где ε и ε' — кажущиеся молярные коэффициенты погашения при $C_M = \text{const}$ и $C_R = \text{const}$, соответственно.

2. Когда кривая насыщения выражается двумя пересекающимися прямыми, искомое соотношение C_R/C_M , отвечающее точке насыщения, находят решением системы уравнений [302]:

$$\begin{cases} D = k_{\text{гр}} x \\ D = a \end{cases} \quad (60)$$

где $k_{\text{гр}}$ — угловой коэффициент прямой, проходящей через начало координат; a — наибольшее значение оптической плотности в условиях полного насыщения ($D_{\text{пр}}$); x — переменная концентрация реактива (или C_R/C_M).

В условиях недостигнутого насыщения задаются величиной $x = C_R/C_M$ и, измеряя оптическую плотность полученных растворов, находят величину углового коэффициента $k_{\text{гр}}$:

$$k_{\text{гр}} = \frac{D_2 - D_1}{x_2 - x_1}$$

Затем определяют оптическую плотность в условиях полного насыщения $D_{\text{пр}}$ и находят искомое стехиометрическое отношение реагирующих компонентов:

$$x_{\text{т.э.}} = \frac{D_{\text{пр}}}{k_{\text{гр}}}$$

Этот аналитический прием можно применять в условиях, когда поглощают все три компонента системы. В этом случае в уравнения вместо D подставляют разность оптических плотностей ΔD .

При использовании метода молярных отношений следует иметь в виду, что на кривых насыщения $\Delta D = f(C)$ точка излома определяется, как правило, менее четко по сравнению с графиками $D = f(C)$; причем, чем меньше прочность образующегося комплекса, тем больше происходит «сглаживание» излома на кривой насыщения [303]. В случае линейной зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из исходных компонентов аналитический прием вообще не применим [304].

Титриметрический метод [305]

Титриметрический метод применяется для определения состава простейших одноядерных комплексных соединений. Кривая спектрофотометрического титрования (титриметрическая кривая) является простой модификацией диаграммы «состав — оптическая плотность» и по физическому смыслу аналогична кривой насыщения.

Сущность метода. Приготавливают эквимолекулярные растворы реагирующих компонентов M и R. Взав определенный объем вещества M (V_M), из полумикробюретки титруют его раствором реактива R, одновременно измеряя величину оптической плотности раствора. Затем на кривой титрования находят точку излома, отвечающую эквивалентности взаимодействия реагирующих компонентов (рис. 86), и измеряют объем реактива V_R , затраченный для достижения точки эквивалентности (т. э.). Если реакция протекает согласно простейшей схеме

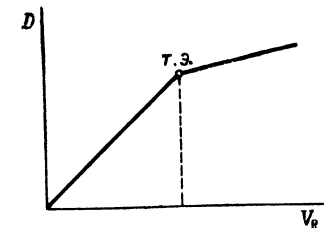
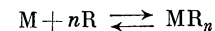


Рис. 86. Кривая спектрофотометрического титрования.

то отношение объемов реагирующих веществ в точке эквивалентности соответствует стехиометрическому отношению реагирующих компонентов:

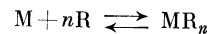
$$n = \frac{V_R}{V_M} \quad (61)$$

Титриметрический метод применим для реакций комплексообразования, имеющих константы равновесия не менее 100, а также при условии, что светопоглощение реагирующих компонентов либо вообще отсутствует, либо одинаково, но меньше поглощения образующегося комплекса, либо одинаково для всех трех компонентов системы. Метод очень удобен для исследования продуктов реакций комплексообразования, протекающих с большой скоростью.

Метод изобестической точки [306]

Метод применяется для определения состава прочных моноядерных комплексных и хелатных соединений, когда поглощают все компоненты раствора.

Если прочный комплекс образуется по реакции



и поглощают все три компонента, то спектры поглощения изомолярной серии растворов имеют две изобестические точки при $\frac{C_R}{C_M + C_R} > \frac{n}{n+1}$ и $\frac{C_R}{C_M + C_R} < \frac{n}{n+1}$, в которых суммарное поглощение всех компонентов раствора не зависит от их концентрации в смеси и равно постоянной величине ($D = D_x + D_M + D_R = \text{const}$; $\Delta D = 0$; $\Delta \epsilon = \epsilon_x - \epsilon_M - n\epsilon_R = 0$). Однако системы, в которых поглощают все три компонента раствора, встречаются сравнительно редко; обычно поглощают только два компонента: окрашенный комплекс и реактив.

Если комплексообразователь M света не поглощает ($\epsilon_M = 0$), то спектры поглощения изомолярных растворов имеют только одну изобестическую точку при $\frac{C_R}{C_M + C_R} > \frac{n}{n+1}$ (рис. 87).

Состав изомолярного раствора, кривая поглощения которого проходит через изобестическую точку и имеет наибольшую величину максимума поглощения образующегося комплекса, отвечает составу комплекса.

Зависимость оптической плотности от состава раствора изомолярной серии при длине волны изобестической точки выражается

двумя прямыми линиями (рис. 88), точка пересечения которых определяет состав комплекса. Абсцисса точки пересечения:

$$\frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{n+1} \quad (62)$$

Состав изомолярного раствора, отвечающий точке пересечения, соответствует составу, для которого абсорбционная кривая $D = f(\lambda)$ имеет наибольшую

величину максимума поглощения образующегося комплекса. При исследовании высокопрочных комплексов пересекающиеся прямые $D = f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$ строить не обязательно, так как из спектров поглощения изомолярных растворов видно при каком составе раствора изобестическая точка перестает существовать — этот состав раствора и отвечает составу комплекса.

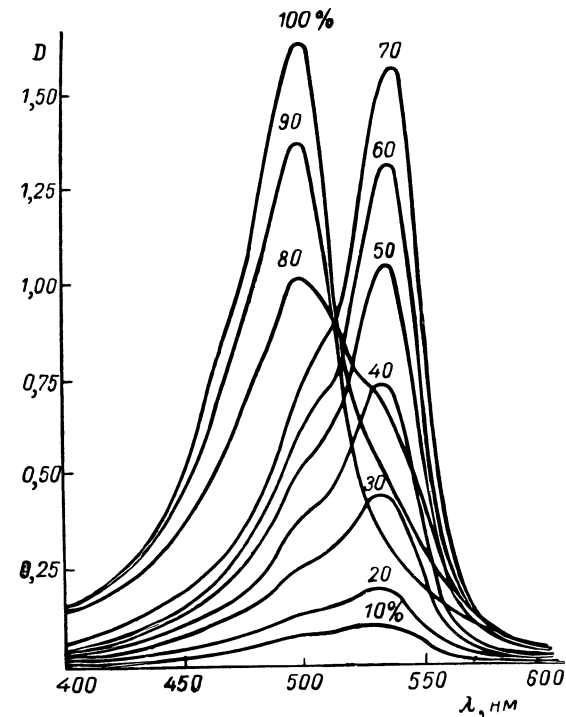


Рис. 87. Кривые поглощения изомолярной серии растворов.

(В процентах выражено содержание одного из компонентов в изомолярной серии; максимальный выход продуктов реакции отвечает отношению реагирующих компонентов 1 : 2 (30 : 70%).)

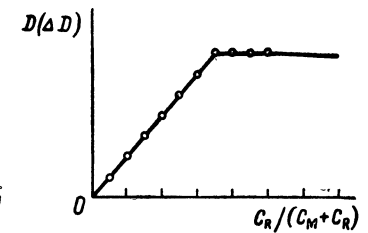


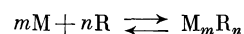
Рис. 88. Зависимость D (ΔD) от состава изомолярного раствора.

Если комплекс не очень прочный, то изобестическая точка наблюдается нечетко и определение состава по кривым светопоглощения становится менее надежным.

На графике зависимости оптической плотности от состава изомолярного раствора при длине волны изобестической точки наблюдается плавный переход от одного прямолинейного участка к другому. В этом случае точка пересечения, определяющая состав комплекса, находится экстраполяцией прямолинейных участков до взаимного пересечения.

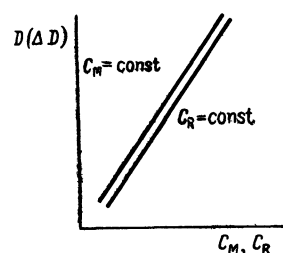
Метод отношения наклонов (метод Гарвея — Меннинга) [307]

Метод Гарвея и Меннинга применяется для исследования различных реакций, в результате которых образуется один достаточно прочный комплекс. Чаще всего такие реакции происходят между двумя бесцветными компонентами М и R и сопровождаются образованием окрашенного продукта M_mR_n :



Опыты ставят двумя сериями. В первой серии начальная концентрация реактива C_R сохраняется постоянной и значительно больше, чем концентрация компонента М, которая берется различной: $C_R \gg C_M$.

Из-за большого избытка реактива R можно считать, что компонент М будет целиком переходить в комплекс M_mR_n , концентрация



которого составит $\frac{1}{m} C_M$. Измеряя оптическую плотность для каждой концентрации C_M , получают графическую зависимость (рис. 89)

$$D_1 = k_1 \frac{C_M}{m}$$

(где k_1 — коэффициент пропорциональности) и находят угловой коэффициент этой прямой: $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{k_1}{m}$.

Рис. 89. Графическое определение отношения стехиометрических коэффициентов m/n методом отношения наклонов (на рисунке $m/n = 1$).

Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента М (C_M) и изменяя концентрацию реактива R, при аналогичных условиях получают графическую зависимость

$$D_2 = k_2 \frac{C_R}{n}$$

и находят угловой коэффициент прямой $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{k_2}{n}$.

Применяя основной закон светопоглощения к выражениям оптической плотности D_1 и D_2 , получим уравнения:

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{k_1}{m} C_M = \operatorname{tg} \alpha_1 C_M = \frac{\epsilon l}{m} C_M; \\ D_2 &= \frac{k_2}{n} C_R = \operatorname{tg} \alpha_2 C_R = \frac{\epsilon l C_R}{n} \end{aligned} \quad (63)$$

Отсюда

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{\epsilon l}{m}; \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{\epsilon l}{n}$$

Разделив одно равенство на другое, получим отношение угловых коэффициентов, которое равно отношению стехиометрических коэффициентов в формуле комплекса:

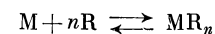
$$\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{n}{m} \quad (64)$$

Детальный анализ спектрофотометрического метода Гарвея и Меннинга был проведен Л. П. Адамовичем [308], который установил, что этот прием можно использовать для анализа систем, где поглощают все компоненты при выбранной длине волны. В этом случае отдельно измеряют оптическую плотность реагирующих компонентов и всей смеси. По данным отклонения оптической плотности от аддитивности строят графики зависимости ΔD от C_M (при $C_R = \text{const}$) и C_R (при $C_M = \text{const}$) и определяют отношение угловых коэффициентов полученных прямых.

Ошибка метода тем больше, чем меньше прочность комплекса. Для анализа малопрочных комплексов, особенно при ступенчатом комплексообразовании, метод отношения наклонов вообще не применим.

Метод прямой линии (метод Асмуса)

Метод применяется для определения состава малопрочного мономерного комплекса, при отсутствии поглощения исходными компонентами. Применяя закон действия масс и основной закон светопоглощения к реакции комплексообразования



Асмус путем несложных преобразований получил зависимость [309]:

$$\frac{1}{v_R^n} = \frac{AB}{K} \cdot \frac{1}{m_D} - \frac{B}{K} \quad (65)$$

$$m_D = \frac{D}{l} = \frac{A}{1 + \frac{K}{B} \cdot \frac{1}{v_R^n}} = \frac{C_M v_M \epsilon_K}{V \left(1 + \frac{K v_R^n}{C_R^n v_R^n} \right)} \quad (66)$$

где A и B — постоянные для данной серии опытов; K — константа нестойкости комплексного соединения; n — стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса; v_R — объем реактива R, добавляемый к постоянному объему v_M компонента М; C_M и C_R — исходные концентрации компонентов М и R; V — постоянный общий объем анализируемых растворов; m_D — модуль оптической плотности.

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов применяют графический прием (рис. 90): если по оси ординат откладывать величину $1/v_R^n$, V по оси абсцисс — соответствующее ей значение величины $1/m_D$ и задавать различные значения

величине n , то в общем случае получим набор кривых в координатах $1/v_R^n - 1/m_D$. Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией.

Практически к постоянному объему исходного раствора компонента М v_M (в мл) с концентрацией C_M прибавляют различные объемы раствора реактива v_R с концентрацией C_R и доводят общий объем приготовленного раствора до постоянного значения V . Затем измеряют оптические плотности растворов, определяют величины

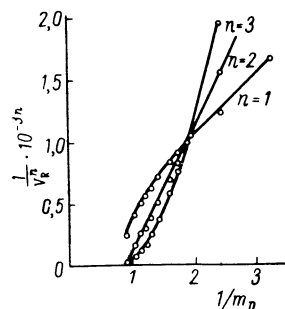


Рис. 90. Графическое определение стехиометрического коэффициента n по методу Асмуса (при $n = 2$ — функция прямолинейная).

$m_D = \frac{D}{l}$ и строят графические зависимости $1/v_R^n$ от $1/m_D$ для различных задаваемых величин n (где n — целое число). Удовлетворяя требованию прямолинейности этой зависимости, находят искомый коэффициент n .

Выгодными преимуществами метода Асмуса являются:

1) возможность правильного определения состава комплекса в условиях, когда концентрации исходных растворов реагирующих компонентов определены неточно и даже вообще неизвестны;

2) возможность работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции);

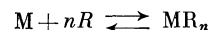
3) простота выполнения.

Недавно Клаузен и Лангмюр [310] использовали метод Асмуса для анализа многоядерного комплекса типа M_mR_n .

Ограниченно-логарифмический метод (метод Бента — Френча) [311—313]

Метод применяется для определения состава малопрочных мономерных комплексных соединений. Он основан на установлении логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов (рис. 91).

Применяя закон действия масс к простейшей реакции комплексообразования



находят логарифмическую зависимость между концентрацией комплекса MR_n и переменной концентрацией одного из компонентов, например C_R :

$$\lg \beta_x = \frac{\lg [MR_n]}{\lg [M] [R]^n}; \quad (67)$$

$$n \lg [R] = \lg [MR_n] - \lg \beta_x [M]$$

где β_x — константа устойчивости комплекса.

При постоянной концентрации C_M эта зависимость выражается прямой линией, угловой коэффициент которой равен искомому стехиометрическому коэффициенту n . Если оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации образующегося комплекса, то стехиометрический коэффициент n находят по наклону прямой логарифмической зависимости величины оптической плотности от переменной концентрации одного из реагирующих компонентов.

Для этого смешивают растворы реагирующих компонентов таким образом, чтобы начальная концентрация первого компонента C_M была постоянной, а концентрация второго C_R непрерывно возрастала;

общий объем смеси при этом должен оставаться неизменным. Затем, измерив оптические плотности приготовленных растворов, строят график логарифмической зависимости оптической плотности от концентрации компонента R (см. рис. 91): $-\lg D = f(-\lg C_R)$. В первом приближении угловой коэффициент этой прямой $\operatorname{tg} \alpha$ принимается численно равным стехиометрическому отношению реагирующих веществ n . Этот прием, не учитывающий концентрацию реагирующих компонентов в составе комплекса MR_n , можно применять при условии, что концентрация компонентов во всех опытах значительно превосходит концентрацию образующегося комплекса C_x , т. е. $C_R \gg nC_x$ и $C_M \gg C_x$.

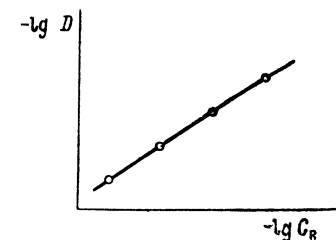


Рис. 91. Логарифмическая зависимость оптической плотности раствора от концентрации реактива.

Исследуя применение метода ограниченного логарифмирования, В. Н. Толмачев [312] рекомендует следующие наиболее благоприятные условия, при которых наклон прямой $\operatorname{tg} \alpha$ будет близок к истинному значению n :

1) малая величина константы образования комплексного соединения;

2) абсолютное значение постоянной начальной концентрации компонента М должно быть небольшим — тем меньше, чем больше значение константы устойчивости комплекса β_x ;

3) переменная концентрация реактива R должна быть в незначительном избытке по сравнению с концентрацией компонента М. Если при реакции происходит выделение ионов водорода, то с целью снижения выхода комплекса анализ необходимо проводить при низких значениях pH раствора.

По данным Л. П. Адамовича [313], этот метод можно применять, когда кроме комплекса один из реагирующих компонентов также поглощает свет при выбранной длине волны λ . Для этого при аналогичных условиях строят график логарифмической зависимости разности оптической плотности ($\Delta D = D_{cm} - D_M$ или $\Delta D = D_{cm} - D_R$)

от переменной концентрации второго компонента. По наклону прямой находят стехиометрический коэффициент n .

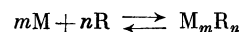
При анализе этим методом иногда применяют аналитический прием: приготавливают два раствора с постоянной концентрацией компонента М (C_M) и с разными концентрациями реактива C'_R и C''_R и измеряют оптические плотности этих растворов D' и D'' . Предварительно измеряют оптические плотности раствора компонента М при концентрации C_M (D_M) или растворов реактива R с концентрациями C'_R и C''_R (D'_R и D''_R). Искомый коэффициент n рассчитывают по формуле*:

$$n = \frac{\lg \Delta D' / \Delta D''}{\lg C'_R / C''_R} = \frac{\lg \frac{D' - D_M}{D'' - D_M}}{\lg C'_R / C''_R} = \frac{\lg \frac{D' - D'_R}{D'' - D''_R}}{\lg C'_R / C''_R} \quad (68)$$

Концентрации реактива C'_R и C''_R должны быть малы и очень близки. Однако концентрации компонентов должны обеспечивать достаточную разность значений ΔD во избежание «потери точности при вычитании».

Метод относительного выхода (метод Старика и Барбанеля) [314]

Метод основан на использовании уравнения алгебраической суммы стехиометрических коэффициентов реакции, которое характеризует состав равновесной смеси в точке максимального относительного выхода (максимального отношения концентрации продукта реакции к переменной начальной концентрации одного из реагирующих веществ). Этим методом можно определять состав комплексных соединений, образующихся по любому стехиометрическому уравнению. Для реакции комплексообразования



при постоянной концентрации компонента М и переменной концентрации компонента R уравнение Барбанеля принимает вид:

$$C_{\kappa} = \frac{C_M}{m} \cdot \frac{n-1}{m+n-1} \quad (69)$$

Анализ проводят аналитическим методом в сочетании с графическим построением кривой относительного выхода. Приготавливают две серии растворов, в одной из которых изменяется концентрация реактива R при постоянной концентрации компонента М, а в другой, наоборот, постоянной остается концентрация компонента

* Этот расчет, по-видимому, можно использовать, когда поглощают все три компонента системы. Тогда при вычислении ΔD от величины $D_{\text{см}}$ отнимают суммарную оптическую плотность чистых растворов обоих компонентов: $\Delta D = D_{\text{см}} - D_M - D_R$.

R. Затем измеряют оптические плотности приготовленных растворов чистых компонентов М и R тех же концентраций и определяют отклонение оптической плотности от аддитивности (ΔD)*. После этого находят величины $\Delta D_{\text{пр}}$ — максимальные значения ΔD , соответствующие предельным значениям концентрации образующегося комплекса:

$$C_{\kappa, \text{пр}} = \frac{C_M}{m} \quad \text{или} \quad C_{\kappa, \text{пр}} = \frac{C_R}{n}$$

По полученным данным строят кривые относительного выхода в координатах $C_{\kappa}/C_R - C_{\kappa}/C_{\kappa, \text{пр}}$ или $\Delta D/C_R - \Delta D/\Delta D_{\text{пр}}$ при $C_M = \text{const}$ и в координатах $C_{\kappa}/C_M - C_{\kappa}/C_{\kappa, \text{пр}}$ или $\Delta D/C_M - \Delta D/\Delta D_{\text{пр}}$ при $C_R = \text{const}$.

Определив абсциссы, отвечающие максимумам на кривых для обеих серий опытов, рассчитывают стехиометрические коэффициенты m и n :

$$\begin{cases} \frac{C_{\kappa}}{C_{\kappa, \text{пр}}} \left(\frac{\Delta D}{\Delta D_{\text{пр}}} \right) = \frac{n-1}{m+n-1} & (\text{при } C_M = \text{const} \text{ и } \Delta D/C_R = \text{макс}) \\ \frac{C_{\kappa}}{C_{\kappa, \text{пр}}} \left(\frac{\Delta D}{\Delta D_{\text{пр}}} \right) = \frac{m-1}{m+n-1} & (\text{при } C_R = \text{const} \text{ и } \Delta D/C_M = \text{макс}) \end{cases} \quad (70)$$

Для определения стехиометрических коэффициентов одноядерных комплексов типа M_mR или MR_n используют кривые относительного выхода лишь для одной из серий опытов. Так, при определении состава комплекса MR_n строят экспериментальную кривую относительного выхода в координатах $\Delta D/C_R - \Delta D/\Delta D_{\text{пр}}$ при $C_M = \text{const}$ и, определив на кривой абсциссу максимума, рассчитывают стехиометрический коэффициент n по уравнению:

$$n = \frac{1}{1 - \left(\frac{\Delta D}{\Delta D_{\text{пр}}} \right)} \quad (\text{при } \Delta D/C_R = \text{макс}) \quad (71)$$

При анализе комплекса M_mR стехиометрический коэффициент m определяют аналогично, используя кривую относительного выхода $\Delta D/C_M = f(\Delta D/\Delta D_{\text{пр}})$ при $C_R = \text{const}$:

$$m = \frac{1}{1 - \frac{\Delta D}{\Delta D_{\text{пр}}}} \quad (\text{при } \Delta D/C_M = \text{макс}) \quad (72)$$

Отсутствие максимума на кривой относительного выхода для любой из серий опытов указывает на то, что стехиометрический коэффициент компонента переменной концентрации равен единице (M_2R и MR , рис. 92). Стехиометрический коэффициент второго

* Если при выбранной длине волны λ ни один из компонентов системы, кроме комплекса, не поглощает, то $\Delta D = D_{\text{см}}$.

компонента в этом случае определяется, как указывалось выше, с использованием кривой относительного выхода при переменной концентрации этого же компонента. Если кривая относительного выхода выражается прямой линией, то стехиометрические коэффициенты, как правило, одинаковы и равны единице ($m = n = 1$).

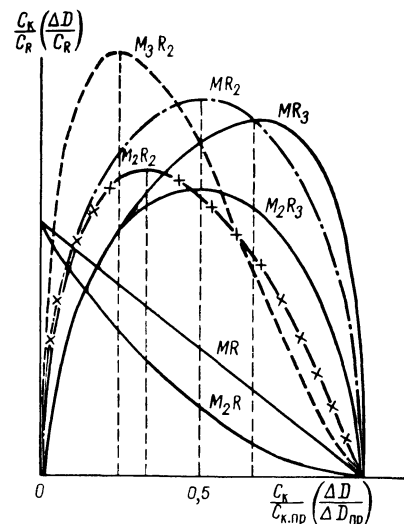


Рис. 92. Кривые относительного выхода, построенные для произвольных комбинаций m и n при постоянной концентрации компонента M ($C_M = \text{const}$).

Метод относительного выхода имеет большие возможности и, по-видимому, очень перспективен. В отличие от метода изомолярных серий он позволяет определять не отношения стехиометрических коэффициентов, а их абсолютные значения. К другим достоинствам этого метода относятся:

- 1) применимость к любым стехиометрическим реакциям;
- 2) отсутствие каких-либо ограничений и допущений, связанных с прочностью комплекса;
- 3) отсутствие ограничений в выборе интервала концентраций;
- 4) возможность установления состава комплекса при отсутствии данных о концентрациях вещества в исходных растворах, так как достаточно лишь поддерживать постоянство начальной концентрации одного вещества и знать относительную концентрацию другого вещества в каждом из растворов серии.

Метод сдвига равновесия

Метод применяется для исследования состава моноядерных комплексных соединений. Из выражения константы диссоциации комплекса MR_n следует, что при постоянной концентрации компонента M относительное изменение степени закомплексованности компонента M (сдвиг равновесия) находится в прямой зависимости от равновесной концентрации второго компонента:

$$\lg \frac{[MR_n]}{[M]} = n \lg [R] \quad (73)$$

Полагая пропорциональную зависимость между изменением степени закомплексованности и изменением оптической плотности раствора, это уравнение прямой без упрощающих допущений можно записать в такой форме:

$$\lg \frac{D}{D_{np} - D} = n \lg [R] \quad (74)$$

или при наличии поглощения реагирующих компонентов

$$\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{np} - \Delta D} = n \lg [R] \quad (75)$$

где D_{np} (ΔD_{np}) — максимальное значение оптической плотности (или разности оптических плотностей), достигаемое в опытах в условиях «насыщения».

Для определения стехиометрического коэффициента n по данным измерения D или ΔD растворов с постоянной концентрацией компонента M и переменной концентрацией компонента R строят график в координатах $\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{np} - \Delta D} - \lg [R]$, по наклону которого и определяют величину n ($n = \text{tg } \alpha$, где α — угол наклона прямой).

Если опыты проводить при постоянной концентрации компонента M в условиях большого избытка переменной концентрации реактива R ($C_R \gg C_M$), когда разницей между общей и равновесной концентрацией реактива можно пренебречь, то график для определения n можно строить в координатах $\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{np} - \Delta D} - \lg C_R$. Этот метод применяют также для определения состава одноядерного комплекса при ступенчатом комплексообразовании.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА, ПРОЧНОСТИ И МОЛЯРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГАШЕНИЯ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Величины молярных коэффициентов погашения, вычисленные по опытным данным $\epsilon = \frac{D}{Cl}$, не всегда соответствуют истинным значениям. Чаще всего, рассчитанная таким способом величина ϵ является лишь средней величиной молярного коэффициента погашения, которая может изменяться при изменении концентрации реагирующих веществ вследствие побочных процессов (изменение степени диссоциации комплекса, ступенчатость комплексообразования, полимеризация и др.).

При наличии побочных процессов основной закон светопоглощения, как правило, нарушается и при изменении концентрации окрашенных растворов максимумы поглощения на спектральных кривых $\epsilon = f(\lambda)$ смещаются (рис. 93). Однако этого не происходит,

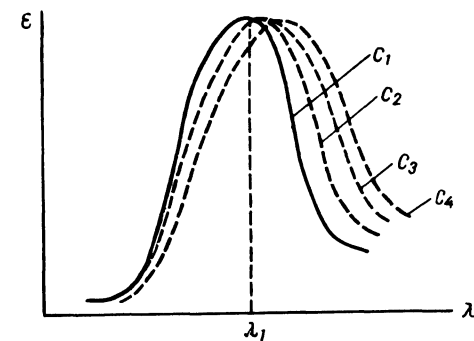


Рис. 93. Смещение максимума поглощения на кривых $\epsilon = f(\lambda)$: C_1, C_2, C_3, C_4 — различные концентрации анализируемого соединения.

когда молярные коэффициенты погашения всех компонентов раствора одинаковы. При этом величина среднего молярного коэффициента погашения $\bar{\epsilon}$ сохраняется неизменной в широком интервале концентраций.

Постоянство величин $\bar{\epsilon}$ для растворов с различной концентрацией как при наличии побочных процессов, так и при их отсутствии, не является доказательством истинности полученных значений молярных коэффициентов погашения, так как при таком определении не учитывается состав поглощающего соединения. Значения молярных коэффициентов погашения в таких случаях называются *кажущимися*.

Истинные значения величин ϵ_λ определяются специальными спектрофотометрическими приемами, которые излагаются ниже.

Использование изомолярной диаграммы и кривой насыщения

Молярные коэффициенты погашения ϵ_κ и константы устойчивости комплексов β_κ можно рассчитать по данным *изомолярной кривой* или *кривой насыщения*.

а. Константа устойчивости простейшего комплекса MR для любых двух точек изомолярной кривой определяется выражением:

$$\beta_\kappa = \frac{C'_\kappa}{(C'_R - C'_\kappa)(C'_M - C'_\kappa)} = \frac{C''_\kappa}{(C''_R - C''_\kappa)(C''_M - C''_\kappa)} \quad (76)$$

где C'_M , C''_M и C'_R , C''_R — начальные концентрации компонентов M и R в двух точках; C'_κ и C''_κ — равновесные концентрации комплекса.

Если при выбранной длине волны поглощает только комплекс MR, то при $l = 1 \text{ см}$ и $C_\kappa = \frac{D}{\epsilon_\kappa}$ получим:

$$\frac{D'/\epsilon_\kappa}{\left[C(1-x') - \frac{D'}{\epsilon_\kappa} \right] \left(Cx' - \frac{D'}{\epsilon_\kappa} \right)} = \frac{D''/\epsilon_\kappa}{\left[C(1-x'') - \frac{D''}{\epsilon_\kappa} \right] \left(Cx'' - \frac{D''}{\epsilon_\kappa} \right)} \quad (77)$$

где $x^i = \frac{C^i_M}{C}$; $C = C_M + C_R$ — суммарная концентрация компонентов в изомолярной серии.

Решаем уравнение (77) относительно неизвестной величины ϵ_κ^* :

$$\epsilon_\kappa = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{D'(D'')^2 - D''(D')^2}{D''[x' - (x')^2] + D'[x'' - (x'')^2]}} \quad (78)$$

Рассчитав величину ϵ_κ , определяют концентрацию комплекса C_κ для любого изомолярного раствора и по уравнению (76) находят величину β_κ .

* В случае окрашенного реактива для расчетов используют значения разности оптических плотностей $\Delta D'$ и $\Delta D''$ и соответственно получают разность коэффициентов молярного погашения комплекса и реактива $\Delta\epsilon = \epsilon_\kappa - n\epsilon_R$ при выбранной длине волны.

б. Если состав комплекса M_mR_n и предельная величина оптической плотности $\Delta D_{\text{пр}}$ могут быть определены непосредственно из кривой насыщения, по этим данным можно рассчитать и величины ϵ_κ и β_κ :

$$\epsilon_\kappa = \frac{n \Delta D_{\text{пр}}}{l C_R} \quad (79)$$

где n — стехиометрический коэффициент; C_R — концентрация компонента R, отвечающая предельному значению $\Delta D_{\text{пр}}$ при $C_M = \text{const}$.

Концентрация комплексной формы C_κ рассчитывается из выражения

$$C_\kappa = \frac{\Delta D}{l(\epsilon_\kappa - m\epsilon_M - n\epsilon_R)}$$

причем при выбранной длине волны могут поглощать все компоненты системы.

На основании полученных данных рассчитывают величину β_κ :

$$\beta_\kappa = \frac{C_\kappa}{(C_M - mC_\kappa)^m (C_R - nC_\kappa)^n}$$

в. А. К. Бабко [284] показал, что для систем с малопрочным одноядерным комплексом MR_n приближенные величины ϵ_κ и β_κ можно рассчитать по данным измерения оптических плотностей двух растворов при одинаковой концентрации комплексобразователя M. Применяя закон действия масс к реакции образования комплекса в условиях, когда $C_R \gg C_\kappa$ и $(C_R - nC_\kappa) \cong C_R$, получим выражение константы устойчивости комплекса:

$$\beta_\kappa = \frac{C_\kappa}{(C_M - C_\kappa)C_R^n} \quad (80)$$

Сопоставляя данные двух растворов с одинаковой концентрацией C_M и полагая при этом, что $D = \epsilon_\kappa C_\kappa l$, получаем выражения для расчета величин ϵ_κ и C_κ :

$$\epsilon_\kappa = \frac{1}{l} \left[\frac{D''[(C''_R)^n - (C'_R)^n]}{C_M \left[(C''_R)^n - \frac{D''}{D'}(C'_R)^n \right]} \right] \quad (81)$$

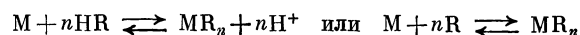
$$C'_\kappa = \frac{D'}{\epsilon_\kappa l} = \frac{C_M \left[(C''_R)^n - \frac{D''}{D'}(C'_R)^n \right]}{\frac{D''}{D'} [(C''_R)^n - (C'_R)^n]} \quad (82)$$

Рассчитав C'_κ , по уравнению (80) вычисляют значение константы устойчивости комплекса β_κ . Этот способ расчета можно применять, когда в системе поглощают не только комплекс MR_n , но и исходные

компоненты М и R. В этом случае вместо значений D' , D'' и ϵ_{κ} используют соответствующие им значения разности оптических плотностей $\Delta D'$, $\Delta D''$ и коэффициентов молярного погашения $\Delta \epsilon = \epsilon_{\kappa} - \epsilon_M - n\epsilon_R$.

Метод Комаря

Этот универсальный метод точного определения коэффициентов молярного погашения и констант равновесия реакций комплексообразования* основан на решении уравнения с двумя неизвестными для двух или более опытов. Метод предполагает знание типа реакции или состава комплекса, установленных независимым путем. Применяется для исследования реакций типа:



Аналитический вариант метода. Приготавливают ряд растворов с постоянной концентрацией ионов водорода C_H и стехиометрическим отношением реагирующих компонентов $C_{HR}/C_M = n$. Затем измеряют оптические плотности полученных растворов при выбранной длине волны λ . Применяя закон действия масс к приведенным выше реакциям комплексообразования, находят выражение констант равновесия K_p :

$$K_p = \frac{C_H^n C_{\kappa}}{(C_M - C_{\kappa})^{n+1} n^n} \quad (83) **$$

Оптическая плотность раствора, когда при выбранной длине волны λ поглощает только комплекс и один из реагирующих компонентов, например, реактив HR, будет выражаться уравнением:

$$D = n(C_M - C_{\kappa}) \epsilon_R l + \epsilon_{\kappa} C_{\kappa} l \quad (84)$$

Подставляя значение C_{κ} из уравнения (84) в уравнение (83) для i -го и j -го значений концентрации компонента М и, разделив полученные выражения одно на другое, получаем соотношение:

$$\frac{C_i l \epsilon_{\kappa} - D_i}{C_j l \epsilon_{\kappa} - D_j} = \left(\frac{D_i - n \epsilon_R l C_i}{D_j - n \epsilon_R l C_j} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (85)$$

Полагая, что

$$\frac{C_i}{C_j} = b \quad \text{и} \quad \left(\frac{D_i - n \epsilon_R l C_i}{D_j - n \epsilon_R l C_j} \right)^{\frac{1}{n+1}} = B$$

* Метод Комаря может успешно применяться при исследовании диссоциации слабых электролитов (индикаторов, кислот и т. п.) [286].

** В выражении константы равновесия для реакций, протекающих без выделения ионов водорода, множитель C_H отсутствует.

получаем формулу для вычисления молярного коэффициента погашения комплекса:

$$\epsilon_{\kappa} = \frac{1}{l} \left(\frac{D_i}{C_i} + B \frac{D_i - b D_j}{C_i (b - B)} \right) \quad (86)$$

Если удается так выбрать длину волны λ , что кроме комплекса не поглощает ни один из реагирующих компонентов, то выражение для B упрощается и принимает вид:

$$B = \left(\frac{D_i}{D_j} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

Измерения оптических плотностей для i -го и j -го значений концентраций следует проводить в строго одинаковых условиях (рН раствора, длина волны, толщина слоя, температура, ионная сила). Таким образом, из данных любой пары растворов определяется значение ϵ_{κ} , а затем и величина константы равновесия K_p . Концентрация комплекса C_{κ} вычисляется по рассчитанной величине ϵ_{κ} :

$$C_{\kappa} = \frac{D}{\epsilon_{\kappa} l}$$

Однако при вычислении величин ϵ_{κ} и K_p может произойти «потеря точности при вычитании», особенно в случае очень прочных комплексов. Для предотвращения «потери точности» используют разные отношения $C_i/C_j = b$, разбавляют раствор (в пределах сохранения ϵ_{κ}) или уменьшают выход комплекса понижением рН среды, когда реактив является слабой кислотой. Если определяются характеристики малопрочных комплексов, то сразу же можно получить удовлетворительные результаты.

Графический вариант метода. Графическая интерпретация метода Комаря впервые была предложена В. Н. Толмачевым [277]. Преобразовав выражение константы равновесия, В. Н. Толмачев вывел уравнение:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{\epsilon_{\kappa}} + Q \frac{1}{\sqrt[n+1]{D^n}} \quad (87)$$

где ϵ' — кажущийся молярный коэффициент погашения; Q — в условиях опытов постоянная величина:

$$Q = \left[\frac{C_H^n l^n}{n^n \epsilon_{\kappa} K_p} \right]^{\frac{1}{n+1}}$$

В координатах $1/\epsilon' - 1/\sqrt[n+1]{D^n}$ уравнение Толмачева описывает прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $1/\epsilon_{\kappa}$. При определении величин ϵ_{κ} и K_p , как и в аналитическом варианте, измеряют оптические плотности растворов с различными концентрациями реагирующих компонентов, но при постоянном стехиометрически требуемом соотношении. По данным измерений оптической

плотности растворов строят график в координатах $Cl/D - 1/\sqrt[n+1]{D^n}$, по которому находят* сначала величину ϵ_k , а затем, определив угловой коэффициент прямой ($\operatorname{tg} \alpha = Q$), рассчитывают константу равновесия по уравнению:

$$K_p = \frac{C_H^n l^n}{n^n \epsilon_k Q^{n+1}} = \left(\frac{C_H l}{n} \right)^n \cdot \frac{1}{\epsilon_k (\operatorname{tg} \alpha)^{n+1}} \quad (88)$$

Метод Адамовича [315]

Этот метод основан на использовании кривой насыщения и применяется для анализа достаточно прочных комплексов. Сущность метода заключается в выражении опытной кривой насыщения соответствующим аппроксимирующим уравнением, решение которого позволяет определить состав, прочность и молярный коэффициент погашения комплексного соединения.

Рекомендуется следующий порядок работы.

1. Приготавливают серию растворов, в которых концентрация одного из компонентов, например, реактива C_R , остается неизменной, а концентрация второго компонента C_M увеличивается от опыта к опыту. Затем, измерив оптическую плотность приготовленных растворов или отклонение ее от аддитивности ΔD , строят кривую насыщения в координатах $D (\Delta D) - C_M/C_R$. Опыты проводят при постоянном значении рН раствора, обеспечивающим максимальный переход компонента М в комплексное соединение MR_n .

2. Полученную кривую насыщения выражают уравнением гиперболы второго порядка, проходящей через начало координат:

$$ay^2 - 2(b+x)y + 2cx = 0 \quad (89)$$

где $y = D (\Delta D)$; $x = C_M$.

Способом наименьших квадратов рассчитывают параметры a , b и c уравнения гиперболы:

$$a \sum y^4 - 2b \sum y^3 + 2c \sum xy^2 - 2 \sum xy^3 = 0$$

$$a \sum y^3 - 2b \sum y^2 + 2c \sum xy - 2 \sum xy^2 = 0$$

$$a \sum xy^2 - 2b \sum xy + 2c \sum x^2 - 2 \sum x^2y = 0$$

Найдя параметры гиперболы, вычисляют для всех значений $x = C_M$ величины $y = D (\Delta D)$ и сопоставляют рассчитанные величины с опытными. Если расхождение между ними укладывается в пределы точности прибора, то выражение опытной кривой насыщения уравнением гиперболы можно считать обоснованным.

* Для получения более точных данных следует рассчитать уравнение прямой по способу наименьших квадратов. Из свободного члена уравнения находят величину ϵ_k , а по угловому коэффициенту рассчитывают K_p .

3. Использование параметров уравнения гиперболы для характеристики комплекса.

а. Если величина D или ΔD линейно связана с концентрацией образующегося комплекса MR_n , то параметр b уравнения гиперболы можно использовать для определения стехиометрического коэффициента n в комплексе MR_n . При достаточно высокой прочности комплекса величина параметра b практически равна концентрации реактива R, стехиометрически связанной с постоянной концентрацией компонента М. Поэтому

$$n = \frac{C_M}{C_R} = \frac{C_M}{b}$$

Критерием законности применения этого приема является неравенство:

$$\frac{K}{C_R^n} \leq 0,02$$

где K — константа нестойкости комплекса.

Если оно не выполняется, то параметр b нельзя использовать для определения состава комплекса.

б. При помощи величины параметра c , равной предельному значению оптической плотности $D_{пр}$ (или $\Delta D_{пр}$), находят величину молярного коэффициента погашения комплекса ϵ_k (или $\Delta \epsilon$):

$$\epsilon_k = \frac{D_{пр} n}{l C_R} = \frac{cn}{l C_R} \quad (90)$$

Важным преимуществом этого приема является возможность расчета величины ϵ_k (или $\Delta \epsilon$) в тех случаях, когда предельное значение оптической плотности $D_{пр}$ (или $\Delta D_{пр}$) в условиях опыта не достигается.

4. Определение константы нестойкости комплекса. Для каждого опыта серии находят равновесную концентрацию образовавшегося комплекса*:

$$C_k = \frac{\Delta D}{l (\epsilon_k - \epsilon_M - n \epsilon_R)}$$

Затем для каждого опыта подсчитывают величину константы нестойкости:

$$K = \frac{(C_M - C_k)(C_R - n C_k)^n}{C_k}$$

Стабильность величины K подтверждает правильность определения стехиометрического коэффициента n . Метод применяется для

* Если удается выбрать такую длину волны поглощаемого света, при которой $\epsilon_M = \epsilon_R = 0$, то вместо ΔD подставляют измеренное значение оптической плотности D .

исследования, главным образом, мономерных комплексных соединений. В случае образования окрашенного комплекса его можно использовать также в условиях полимеризации бесцветного компонента М. Однако область применения этого метода ограничена системами, где образуются достаточно прочные комплексы (со степенью связанности не менее 98%) и отсутствует ступенчатое комплексообразование.

Метод пересечения кривых [316]

Метод используется для определения состава и прочности мономерных комплексных соединений, когда имеется возможность определения равновесной концентрации образующегося комплекса MR_n .

Приготавливают несколько растворов компонента М с различным содержанием реактива R (C_{R_1} ; C_{R_2} и т. д.) и определяют равновесную концентрацию комплекса MR_n :

$$C_k = C_M \left(\frac{D}{D_{np}} \right) \quad (94)$$

где D_{np} — предельное значение оптической плотности раствора в условиях насыщения при $C_M = \text{const}$; D — измеренное значение оптической плотности * при $C_M = \text{const}$.

Затем, задаваясь различной величиной $n = 1, 2, 3$, рассчитывают значения констант устойчивости комплекса для любых двух растворов:

$$\beta_k = \frac{C_k}{(C_M - C_k)(C_R - nC_k)^n}$$

По полученным данным строят график зависимости $\lg \beta_k$ от n для обоих растворов (рис. 94). Если состав комплекса в обоих растворах один и тот же, кривые ** пересекаются в некоторой точке, проекция которой на ось абсцисс покажет истинное значение стехиометрического коэффициента n , а на ось ординат — величину $\lg \beta_k$ данного комплекса. Однако при небольшой разнице равновесных концентраций комплекса в приготовленных растворах кривые пересекаются под очень острым углом и определение величин n и β_k становится ненадежным. В этом случае для повышения точности определения строят график зависимости $\lg \beta'_k$ и $\lg \beta'_k/\beta''_k$ от n (где β'_k и β''_k — расчетные константы устойчивости комплекса для первого и второго растворов), задаваясь различной величиной n (рис. 95).

* Если при выбранной длине волны кроме комплекса поглощают также и исходные компоненты М и R, то вместо значений D нужно использовать величины $\Delta D = D_{cm} - D_M - D_R$.

** Зависимость $\lg \beta_k$ от n может быть и не прямолинейной, но все кривые обязательно пересекутся в одной точке.

Кривая зависимости $\lg \beta'_k/\beta''_k = f(n)$ (кривая 2) пересекает ось абсцисс в точке, которая соответствует искомому значению стехиометрического коэффициента n . Расстояние по вертикали от этой точки до кривой $\lg \beta'_k = f(n)$ (кривая 1) равно величине $\lg \beta_k$ исследуемого комплексного соединения.

Метод пересечения кривых дает надежные результаты, если состав комплекса в исследуемых растворах остается постоянным.

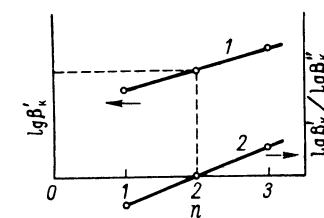
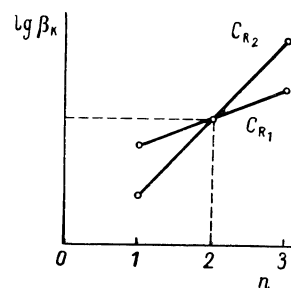


Рис. 94. Кривые зависимости $\lg \beta_k$ от n , рассчитанные при $n = 1, 2, 3$ и $C_M = \text{const}$. Рис. 95. Зависимость $\lg \beta'_k$ и $\lg \beta'_k/\beta''_k$ от n , рассчитанная при $n = 1, 2, 3$ и $C_M = \text{const}$.

Этот метод, по-видимому, можно использовать и при ступенчатом комплексообразовании, когда в анализируемых растворах доминирует комплекс одинакового состава.

Метод разбавления (метод Бабко) [1, 284]

Метод применяется для определения констант устойчивости умеренно прочных комплексов.

Приготавливают раствор со стехиометрическим соотношением концентраций компонентов М и R и разбавляют его растворителем в p раз. При этом степень диссоциации комплекса увеличивается и определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{p} - 1} \quad (92)$$

где Δ — отклонение от основного закона светопоглощения за счет диссоциации комплекса:

$$\Delta = \frac{D - pD_p}{D} \quad (93)$$

Здесь D и D_p — оптические плотности исходного и разбавленного растворов.

Если образуется простейший комплекс типа MR, то величина β_k будет равна:

$$\beta_k = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C_M} \quad (94)$$

Метод можно применять для оценки констант устойчивости малопрочных комплексов, образующихся при значительном избытке реактива. В этом случае следует разбавлять раствор, содержащий γ -кратный избыток реактива R. При разбавлении исходного раствора в p раз:

$$\alpha_p = \alpha p \quad \text{и} \quad \Delta = \alpha(p-1)$$

где α_p — степень диссоциации комплекса в разбавленном растворе.

При $\alpha \ll 1$ и $\gamma \gg 1$ получим:

$$\beta_k = \frac{1-\alpha}{\alpha\gamma C_M} \quad (95)$$

Способ Клотца [317]

Способ применим для определения величин ϵ_k и β_k умеренно прочных комплексов в условиях, когда поглощают все компоненты системы. Этот способ требует предварительного определения состава комплекса и молярных коэффициентов погашения исходных веществ.

Для реакции $mM + nR \rightleftharpoons M_mR_n$ суммарная оптическая плотность аддитивно складывается из составляющих: $D_{\text{см}} = D_k + D_M + D_R$. Если C_k пропорциональна D , то при постоянной концентрации C_R и переменной C_M , когда $C_M \gg C_R$, степень комплексообразования

$$\kappa = \frac{D_{\text{см}} - D_M - \epsilon_R C_R l}{C_R l (\epsilon_k - m\epsilon_M - n\epsilon_R)}$$

Константа устойчивости комплекса

$$\beta_k = \frac{C_k}{(C_M - mC_k)^m (C_R - nC_k)^n} = \frac{\kappa C_R}{(C_M - m\kappa C_R)^m (C_R - n\kappa C_R)^n} = \frac{\kappa}{(C_M - m\kappa C_R)^m (1 - n\kappa)^n C_R^{n-1}}$$

Величина ϵ_k определяется из экспериментальных данных при $C_R = \text{const}$ в условиях большого избытка C_M ($C_M \gg C_R$):

$$\epsilon_k = \frac{D_{\text{см}} - D_M}{C_R l} + \epsilon_M$$

Если при выбранной длине волны $\epsilon_M = 0$, то

$$\epsilon_k = \frac{D_{\text{см}}}{C_R l}$$

Для определения величины ϵ_k готовят серию растворов с постоянной концентрацией реактива R и переменной концентра-

цией компонента M в условиях, близких к насыщению ($C_M \gg C_R$); измеряют оптические плотности полученных растворов и строят график зависимости $D(\Delta D)^* = f\left(\frac{1}{C_M}\right)$ (рис. 96). Экстраполяцией

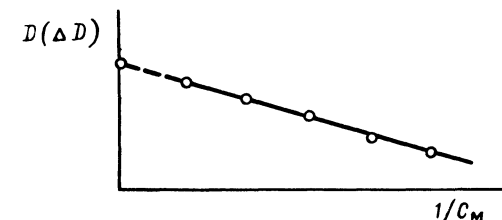


Рис. 96. Определение величины оптической плотности раствора экстраполяцией при бесконечно большой концентрации непоглощающего иона M.

прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат получают искомое значение D (или ΔD), из которого и рассчитывают величину ϵ_k (или $\Delta\epsilon$). Определив ϵ_k , рассчитывают величину κ , а затем и β_k .

Графические приемы

Графическое определение величины ϵ_k и β_k на основе экспериментального определения величины равновесной концентрации реактива ** R [278, 285]. Применяя закон действия масс и основной закон светопоглощения к реакции образования моноядерного комплекса MR_n , без упрощающих допущений получают уравнение **:

$$\epsilon_{\text{ср}} = \frac{\epsilon_M + \epsilon_k \beta_k [R]^n}{1 + \beta_k [R]^n} \quad (96)$$

где $\epsilon_{\text{ср}} = \frac{D}{lC_M}$ — средний молярный коэффициент погашения.

Уравнение (96), представленное в виде

$$\frac{\epsilon_{\text{ср}} - \epsilon_M}{[R]^n} = \beta_k \epsilon_k - \beta_k \epsilon_{\text{ср}} \quad (97)$$

выражает прямую линию с тангенсом угла наклона, равным величине β_k , которая отсекает на оси ординат величину $\epsilon_k \beta_k$.

Для построения графической зависимости $\frac{\epsilon_{\text{ср}} - \epsilon_M}{[R]^n} - \epsilon_{\text{ср}}$ готовят несколько растворов с известным содержанием компонентов M и R. По измеренной величине оптической плотности раствора вычисляют величину $\epsilon_{\text{ср}} = D/C_M l$; равновесную концентрацию реактива определяют экспериментально. Этот прием требует предварительного знания стехиометрического коэффициента n .

* $\Delta D = D_{\text{см}} - D_M$.

** Равновесную концентрацию реактива можно найти из данных pH-метрии, если реактив является анионом слабой кислоты.

** Предполагается, что $\epsilon_R = 0$.

Графический прием Франка — Освальда [278, 318]. Этим приемом пользуются для определения величин ε_k и β_k простейших комплексов типа MR в условиях избытка реактива. Согласно закону действия масс

$$C_k = \beta_k (C_M - C_k) (C_R - C_k)$$

Пренебрегая после преобразования величиной C_k^2 , получим

$$C_k = \frac{C_M C_R}{\frac{1}{\beta_k} + C_R + C_M} \quad (98)$$

Применяя основной закон светопоглощения $C_k = \frac{\Delta D}{l \Delta \varepsilon}$ (где $\Delta \varepsilon = \varepsilon_k - \varepsilon_M - \varepsilon_R$) при $l = 1$ см, получим:

$$\frac{C_M C_R}{\Delta D} = \frac{1}{\beta_k \Delta \varepsilon} + \frac{C_M + C_R}{\Delta \varepsilon} \quad (99)$$

Уравнение (99) выражает прямую линию с тангенсом угла наклона, равным величине $1/\Delta \varepsilon$, которая на оси ординат отсекает отрезок, численно равный $1/\beta_k \Delta \varepsilon$.

Приготавливают серию растворов с переменной концентрацией обоих компонентов, но так, чтобы суммарная концентрация $C_M + C_R$ не оставалась постоянной. Измерив оптические плотности растворов, устанавливают графическую зависимость в координатах $C_M C_R / \Delta D - (C_M + C_R)$ и определяют величины $\Delta \varepsilon_k$ и β_k .

Графический прием Шварценбаха [319]. Этим приемом пользуются для определения величин ε_k и β_k умеренно прочных комплексов типа MR в условиях избытка реактива и отсутствия поглощения реагирующими компонентами.

Если $\varepsilon_M = \varepsilon_R = 0$ и $l = 1$ см, то выражение константы устойчивости β_k принимает вид *:

$$\beta_k = \frac{D/\varepsilon_k}{\left(C_M - \frac{D}{\varepsilon_k}\right) \left(C_R - \frac{D}{\varepsilon_k}\right)}$$

или

$$\frac{C_M}{D} = \frac{1}{\varepsilon_k} + \frac{1}{\varepsilon_k \beta_k \left(C_R - \frac{D}{\varepsilon_k}\right)} \quad (100)$$

Если $C_R \gg C_k$ и $C_R - D/\varepsilon_k \approx C_R$, то уравнение (100) выражает прямую линию $C_M/D = f(1/C_R)$, которая отсекает на оси ординат отрезок, приближенно равный $1/\varepsilon_k$.

* Если $\varepsilon_R \neq 0$, то строят графическую зависимость $\frac{C_M}{\Delta D} = f\left(\frac{1}{C_R - \frac{\Delta D}{\Delta \varepsilon}}\right)$,

из которой определяют величины $\Delta \varepsilon$ и β_k .

Определив приближенно $1/\varepsilon_k$, рассчитывают разность $C_R - D/\varepsilon_k$ и строят прямую в координатах $C_M/D - 1/(C_R - \frac{D}{\varepsilon_k})$. После этого более точно находят величину $1/\varepsilon_k$, а по наклону прямой судят о величине $1/\varepsilon_k \beta_k$.

Металл-индикаторный метод Бабко [320]

Метод является приближенным, но очень быстрым. Применяется для определения относительной прочности простейших однотипных комплексов различных металлов. Он основан на распределении некоторого количества вспомогательного вещества (иона) между изучаемым металлом и металл-индикатором.

В качестве индикаторных систем используют комплексные соединения металла-индикатора $M_{инд}R$, светопоглощение которых обратимо изменяется в зависимости от концентрации в растворе вспомогательного вещества R' , образующего комплексные соединения как с катионом металл-индикатора, так и с катионами исследуемых металлов. К индикаторной системе добавляют известное количество вещества R' , являющегося общим для изучаемых металлов, и измеряют величину оптической плотности раствора. Затем добавляют контролируемые количества катионов исследуемых металлов до достижения одинаковой величины оптической плотности, приближающейся к величине оптической плотности индикаторной системы в отсутствие общего адденда R' . Концентрация катионов металлов должна быть значительно больше, чем концентрация вещества R' ($C_M \gg C_{R'}$).

Зная начальные концентрации вещества R' и добавляемых катионов (M_1, M_2 и т. д.), вычисляют их равновесные концентрации:

$$[M_1] = C_{M_1} - C_{R'}; \quad [M_2] = C_{M_2} - C_{R'} \quad \text{и т. д.}$$

Рассчитав равновесные концентрации добавленных катионов и зная величину константы нестойкости (или константы устойчивости) одного из соединений MR' , можно найти константы нестойкости любого из комплексов этой системы:

$$[M_1] : [M_2] : [M_3] : \dots : [M_i] = K_{M_1 R'} : K_{M_2 R'} : K_{M_3 R'} : \dots : K_{M_i R'} \quad (101)$$

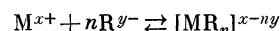
Если в качестве индикаторной системы использовать слабую кислоту HR, анион R^- которой является общим аддендом для изучаемых комплексов металлов, то прочность комплексов можно определить аналогично, зная концентрацию аниона R^- и константу диссоциации слабой кислоты HR. Такую индикаторную систему можно использовать при низком значении pH среды, когда $pH < pK_{HR}$.

Металл-индикаторный метод пригоден для изучения лишь простейших комплексов и сильно ограничен различными побочными реакциями, возникающими в системе.

Результаты исследования становятся более надежными, когда комплексы индикаторного и исследуемого металлов не очень прочные, причем $K_{M_{инд}R}$ должна быть в 10—1000 раз меньше, чем K_{M_iR} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

Определение заряда комплекса, образованного ионами сильных электролитов. 1. Для определения заряда комплексного иона, образованного по реакции



используют значение стехиометрического коэффициента, найденного по одному из вышеописанных методов определения состава.

2. Если опыты проводить при постоянной концентрации металла C_M и при большом избытке реактива ($C_R \gg C_K$), то концентрация комплекса C_K будет определяться его константой нестойкости K и переменной концентрацией реактива C_R :

$$C_K = \frac{(C_M - C_K)(C_R - nC_K)^n}{K} \quad (102)$$

Поскольку $C_R \gg C_K$, можно принять, что $(C_R - nC_K) \approx C_R$. Концентрация комплекса $C_K = C_M \cdot D/D_{пр}$ (где $D/D_{пр}$ — отношение измеренной величины оптической плотности к предельной в условиях насыщения при той же концентрации металла C_M).

Применяя эти упрощения к уравнению (102), получим соотношение

$$\frac{D}{D_{пр} - D} = \frac{C_R^n}{K}$$

которое после логарифмирования превращается в уравнение прямой:

$$\lg \frac{D}{D_{пр} - D} = n \lg C_R - \lg K \quad (103)$$

Тангенс угла наклона этой прямой равен искомому коэффициенту n . Для практического определения величины n в условиях избытка реактива строят график в координатах $\lg \frac{D}{D_{пр} - D} - \lg C_R$, по которому и определяют величину n . Можно строить также график в координатах $\lg C_K - \lg C_R$, если комплекс количественно экстрагируется из смеси и его концентрация легко определяется. Полученная прямая отсекает на оси ординат величину, численно равную $\lg K$ комплекса.

Определение заряда комплекса, образованного слабой кислотой.

1. Если взаимодействие слабой кислоты (реактива) с ионами металлов протекает по уравнению



то константа равновесия выражается соотношением:

$$K_p = \frac{C_K [H^+]^n}{(C_M - C_K)(C_R - C_K)}$$

где C_K — равновесная концентрация комплекса $[MH_{m-n}R]^{(p-n)+}$; C_M — начальная концентрация ионов металла M^{p+} ; C_R — начальная концентрация слабой кислоты (реактива) H_mR .

Концентрация комплекса C_K может быть найдена из соотношения $C_K = C_M \frac{D}{D_{пр}}$ (где $D_{пр}$ — предельное значение оптической плотности раствора, когда ионы металла при концентрации C_M полностью переведены в комплекс; D — величина оптической плотности раствора, измеренная в условиях опыта при концентрации металл-иона, равной C_M). Заменяв величину C_K на равное ей значение $C_M \cdot D/D_{пр}$ и используя в опытах эквимолекулярные растворы соли металла и реактива, получим следующее выражение константы равновесия:

$$K_p = \frac{DC_M [H^+]^n}{D_{пр} \left(C_M - C_M \frac{D}{D_{пр}} \right)^2} = \frac{DD_{пр} [H^+]^n}{C_M (D_{пр} - D)^2} \quad (104)$$

Обозначив $\frac{DD_{пр}}{C_M (D_{пр} - D)^2}$ через A и прологарифмировав это выражение, получим: $\lg K_p = \lg A + n \lg [H^+] = \lg A - n \text{pH}$. Решая это уравнение относительно неизвестной n для двух опытов, получим [302]:

$$n = \frac{\lg A_i - \lg A_k}{\text{pH}_i - \text{pH}_k} \quad (105)$$

Для практического определения величины n готовят два раствора эквимолекулярных концентраций иона металла и реактива ($C_M = C_R$) и измеряют их оптическую плотность при разных значениях pH раствора. Предварительно определяют предельное значение оптической плотности раствора $D_{пр}$ той же концентрации C_M при высоком значении pH. По полученным данным рассчитывают величину n .

Величины n и K_p можно определить также и графическим путем, построив прямую в координатах $\lg A - \text{pH}$.

2. Если комплексное соединение образуется по той же схеме, а концентрация реактива значительно больше концентрации комплекса ($C_R \gg C_K$), то для определения заряда комплексного иона, по-видимому, можно использовать упрощенный графический прием.

В выражении константы равновесия

$$K_p = \frac{C_K [H^+]^n}{(C_M - C_K)(C_R - C_K)}$$

вместо равновесной концентрации реактива используют его начальную концентрацию C_R , так как $C_R \gg C_*$. При постоянных начальных концентрациях ионов металла и реактива, равных соответственно C_M и C_R , концентрация комплекса будет зависеть от концентрации ионов H^+ . Выразив C_* через равное ей значение $C_M \cdot D/D_{np}$ и прологарифмировав выражение константы равновесия, получим уравнение прямой* в координатах $\lg \frac{D}{D_{np}-D} - pH$:

$$\lg \frac{D}{D_{np}-D} = -\lg K_p C_R + n \text{ pH} \quad (106)$$

Тангенс угла наклона этой прямой равен величине n .

Для построения графика приготавливают серию растворов с постоянными значениями концентраций C_M и C_R при различных pH , но так, чтобы $C_R \gg C_*$. Затем измеряют величины D и D_{np} при различных pH и строят график зависимости величины $\lg \frac{D}{D_{np}-D}$ от pH . По углу наклона этой прямой ($\text{tg } \alpha$) определяют искомую величину n . Полученная прямая отсекает отрезок на оси ординат, численно равный величине $\lg K_p C_R$.

3. В тех случаях, когда при выбранной длине волны наблюдается поглощение света как окрашенным соединением, так и самим реактивом, применяют графический прием Астахова [321, 322]: приготавливают серию растворов эквимолекулярной концентрации реагирующих компонентов, но с различными значениями величины pH . Затем измеряют величины оптических плотностей приготовленных растворов D_x и растворов реактива D_R при тех же значениях концентраций и pH . По полученным

данным строят график зависимости $\lg \frac{D_x - D_R}{(D_{np} - D_x)^2}$ от pH (где D_{np} — предельная величина оптической плотности раствора, достигаемая в опытах при высоком значении pH). Угловой коэффициент ($\text{tg } \alpha$) построенного графика численно равен величине n .

Если реактив имеет собственную окраску, но известен молярный коэффициент погашения комплекса ϵ_k , то для определения числа замещаемых ионов водорода в молекуле реактива можно использовать графический прием Чудинова [323]. Для этого строят график зависимости в координатах

$$\lg \frac{(D_x - D_R)(\epsilon_k Cl - D_R)}{(\epsilon_k Cl - D_x)^2} - pH$$

для растворов эквимолекулярных концентраций реагирующих компонентов (l — толщина слоя раствора, cm). Угловой коэффициент ($\text{tg } \alpha$) полученной прямой численно равен числу n замещенных ионов

* Если $K_p = 1/C_R$, то прямая проходит через начало координат.

водорода. На оси ординат эта прямая отсекает отрезок, численно равный величине $\lg K_p C$ (где C — концентрация раствора эквимолекулярной серии).

Если известна константа диссоциации реактива, то можно считать величину константы нестойкости комплекса:

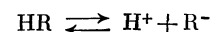
$$K_{MR} = \frac{K_{HR}}{K_p}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Методы определения констант диссоциации органических реактивов основаны на совместном решении уравнений основного закона светопоглощения и закона действия масс.

Большинство методов позволяет рассчитать лишь кажущуюся константу диссоциации реактива, так как она зависит от ионной силы раствора и только при бесконечном разбавлении становится равной истинной величине. Для определения истинного значения константы диссоциации либо дополнительно определяют коэффициенты активности составляющих протолитического равновесия, либо, получив ряд кажущихся значений констант диссоциации при различной ионной силе раствора, применяют графическую экстраполяцию на нулевую ионную силу.

Если органический реактив диссоциирует как одноосновная кислота



то суммарная величина оптической плотности раствора $D_{см}$ аддитивно складывается из поглощения обеими формами реактива:

$$D_{см} = \epsilon_{HR} Cl (1-x) + \epsilon_R Cl x \quad (107)$$

где ϵ_{HR} и ϵ_R — молярные коэффициенты погашения кислотной и солевой форм реактива; x и $(1-x)$ — доли молярной концентрации этих форм реактива; C — общая молярная концентрация реактива.

В зависимости от способа совместного решения уравнения (107) и уравнения закона действия масс различают несколько вариантов определения кажущейся константы диссоциации реактива

$$K_{HR} = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]}$$

Расчетный способ [324, 325]. Подставив в выражение константы диссоциации реактива величины C , x и $(1-x)$, получим:

$$K_{HR} = \frac{[H^+] C x}{C (1-x)} \quad \text{или} \quad x = \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}};$$

$$(1-x) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}}$$

Подставляя найденные концентрации кислотной и солевой форм реактива в уравнение основного закона светопоглощения (107), получим выражение:

$$D_{\text{см}} = \epsilon_{\text{HR}} l C \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HR}}} + \epsilon_{\text{R}} l C \frac{K_{\text{HR}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HR}}} \quad (108)$$

где $\epsilon_{\text{HR}} l C = D_{\text{HR}}$ и $\epsilon_{\text{R}} l C = D_{\text{R}}$ — оптические плотности раствора реактива соответственно в кислотной и солевой формах при выбранной длине волны, концентрации реактива C и толщине поглощающего слоя l .

Решая уравнение (108) относительно неизвестной K_{HR} , получают выражение:

$$K_{\text{HR}} = \frac{D_{\text{см}} - D_{\text{HR}}}{D_{\text{R}} - D_{\text{см}}} [\text{H}^+] \quad (109)$$

Величины D_{HR} и D_{R} измеряют при выбранной длине волны в условиях, когда реактив полностью находится в кислотной и солевой формах соответственно. Измерив величину оптической плотности смеси равновесных форм реактива и определив рН раствора, рассчитывают константу диссоциации.

Для практического определения константы диссоциации готовят ряд растворов реактива, сохраняя постоянной его общую концентрацию и изменяя значение рН в широких пределах. Снимают спектры поглощения приготовленных растворов, используя кювету с постоянной толщиной слоя. Для расчетов применяют ту область длин волн, в которой наблюдается наибольшее различие в величинах $D_{\text{см}}$, D_{HR} и D_{R} .

Графический способ. Графический способ основан на определении рН среды, отвечающей 50%-ной диссоциации реактива, когда $K_{\text{HR}} = [\text{H}^+]$. Эта точка соответствует полусумме значений оптических плотностей кислотной и солевой форм реактива при одинаковой концентрации (рис. 97):

$$D_{\text{см}} = \frac{D_{\text{HR}} + D_{\text{R}}}{2}$$

$$K_{\text{HR}} = \frac{D_{\text{см}} - D_{\text{HR}}}{D_{\text{R}} - D_{\text{см}}} [\text{H}^+] = \frac{D_{\text{R}} - D_{\text{HR}}}{D_{\text{R}} - D_{\text{HR}}} [\text{H}^+] = [\text{H}^+] \quad (110)$$

откуда $pK = pH$.

Для графического определения кажущейся константы диссоциации реактива снимают спектры поглощения нескольких растворов при разных рН и определяют длину волны, при которой происходит

наибольшее изменение оптической плотности при диссоциации реактива. Затем измеряют оптическую плотность раствора реактива при выбранной длине волны, изменяя рН таким образом, чтобы реактив при этом полностью переходил из кислотной формы в солевую (или наоборот). Построив график зависимости D от рН, находят точку на кривой, отвечающую полусумме крайних значений: $D_{\text{см}} = \frac{1}{2} (D_{\text{HR}} + D_{\text{R}})$. Абсцисса этой точки и соответствует величине pK .

Упрощенным вариантом этого способа является графическое определение константы диссоциации по кривым спектрофотометрического титрования. Графический способ можно применить и к многоосновным кислотам при условии достаточного большого различия в величинах молярных коэффициентов погашения и констант диссоциации всех равновесных форм многоосновной кислоты.

Определение K_{HR} реактива по величине молярного коэффициента погашения его солевой формы [326]. Приготавливают несколько растворов реактива одинаковой концентрации C_{R} с различными значениями рН и измеряют величину оптической плотности при длине волны максимального светопоглощения солевой формы реактива. Значение кажущейся константы диссоциации реактива определяют по формуле:

$$K_{\text{HR}} = \frac{[\text{H}^+] D}{\epsilon_{\text{R}} l \left(C_{\text{R}} - \frac{D}{\epsilon l} \right)} \quad (111)$$

где ϵ_{R} — молярный коэффициент погашения солевой формы реактива.

Метод Комаря [327]. Метод Комаря является универсальным. В отличие от других методов его можно применять и в тех случаях, когда практически невозможно получить точные данные о поглощении кислотной и солевой форм реактива из-за наложения их спектров поглощения. Метод не требует предварительного знания величин молярных коэффициентов погашения (или соответствующих им значений оптических плотностей) кислотной и солевой форм реактива в области их максимального светопоглощения.

Приготавливают несколько растворов с постоянной концентрацией реактива C_{R} и различными значениями рН и измеряют их оптические плотности при выбранной длине волны. Если реактив диссоциирует как одноосновная кислота $\text{HR} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^-$, то его константа диссоциации определяется соотношением

$$K_{\text{HR}} = \frac{C_{\text{H}} x}{C - x} \quad (112)$$

где C_{H} — концентрация ионов водорода, $g\text{-ион}/л$; x — равновесная концентрация солевой формы реактива; C — общая концентрация реактива.

Согласно основному закону светопоглощения, суммарная оптическая плотность равновесных форм реактива равна:

$$D = \varepsilon_{\text{HR}} l (C - x) + \varepsilon_{\text{R}} l x \quad (113)$$

где ε_{HR} и ε_{R} — молярные коэффициенты погашения кислотной и солевой форм реактива; l — толщина слоя.

Решая совместно уравнения (112) и (113) относительно x , получим уравнение

$$DK_{\text{HR}} - K_{\text{HR}} \varepsilon_{\text{R}} C l = C_{\text{H}} \varepsilon_{\text{HR}} C l - C_{\text{H}} D \quad (114)$$

в котором три неизвестных: K_{HR} , ε_{HR} и ε_{R} .

Применяя уравнение (114) к данным трех опытов, получают систему 3-х уравнений с тремя неизвестными, решение которой позволяет определить каждую из неизвестных величин отдельно:

$$K_{\text{HR}} = \frac{(C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k) (D^i C_{\text{H}}^i - D^n C_{\text{H}}^n) - (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^n) (D^i C_{\text{H}}^i - D^k C_{\text{H}}^k)}{(D^i - D^k) (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^n) - (D^i - D^n) (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k)} \quad (115)$$

$$\varepsilon_{\text{HR}} = \frac{1}{Cl} \cdot \frac{(D^i - D^k) (D^i C_{\text{H}}^i - D^n C_{\text{H}}^n) - (D^i - D^n) (D^i C_{\text{H}}^i - D^k C_{\text{H}}^k)}{(D^i - D^k) (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^n) - (D^i - D^n) (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k)} \quad (116)$$

$$\varepsilon_{\text{R}} = \frac{D^i D^k C_{\text{H}}^n (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k) + D^k D^n C_{\text{H}}^i (C_{\text{H}}^k - C_{\text{H}}^n) - D^i D^n C_{\text{H}}^k (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^n)}{Cl [(C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k) (D^i C_{\text{H}}^i - D^n C_{\text{H}}^n) - (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^n) (D^i C_{\text{H}}^i - D^k C_{\text{H}}^k)]} \quad (117)$$

где i, n, k — номера опытов.

Если можно выбрать такой участок спектра, где поглощает только одна из равновесных форм реактива, то расчеты упрощаются. Допустим, что при выбранной длине волны поглощает только солевая форма реактива R, тогда

$$\varepsilon_{\text{HR}} = 0 \quad \text{и} \quad D = \varepsilon_{\text{R}} x l \quad \text{или} \quad x = \frac{D}{\varepsilon_{\text{R}} l}$$

Подставив полученное выражение концентрации x в уравнение константы равновесия (диссоциации), получим уравнение с двумя неизвестными K_{HR} и ε_{R} :

$$K_{\text{HR}} = \frac{C_{\text{H}} \frac{D}{\varepsilon_{\text{R}} l}}{C - \frac{D}{\varepsilon_{\text{R}} l}} \quad (118)$$

Решая это уравнение по данным двух опытов, получим простые расчетные формулы для величин K_{HR} и ε_{R} :

$$K_{\text{HR}} = \frac{D^i C_{\text{H}}^i - D^k C_{\text{H}}^k}{D^k - D^i}$$

$$\varepsilon_{\text{R}} = \frac{D^i D^k (C_{\text{H}}^i - C_{\text{H}}^k)}{Cl (D^i C_{\text{H}}^i - D^k C_{\text{H}}^k)} \quad (119)$$

Метод Комаря можно использовать также для спектрофотометрического определения pH раствора. Зная величины K_{HR} , ε_{R} и начальную концентрацию реактива C_{R} по измеренной величине D можно вычислить равновесную концентрацию H^+ .

Спектрофотометрическое определение констант диссоциации двух-основных кислот представляет собой более сложную задачу и является предметом специального рассмотрения в работе [325].

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

В зависимости от особенностей образования окрашенного соединения для его исследования используют наиболее целесообразные методы.

В качестве примера приводим несколько практических работ, иллюстрирующих применение отдельных методов к исследованию окрашенных соединений. Предлагаемые практические работы будут также полезными для приобретения навыков спектрофотометрических исследований.

Работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛОМ МЕТОДОМ ИЗОМОЛЯРНЫХ СЕРИЙ

Для определения состава нитрозоафтолата железа приготавливают эквимолекулярные растворы сульфата железа (III) и 1-нитрозо-2-нафтола. Концентрация $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Затем смешивают приготовленные растворы в соотношениях от 10 до 90% так, чтобы общий объем смешиваемых растворов оставался постоянным — 10 мл. Приготовленные растворы изомолярной серии фотометрируют в интервале длин волн 600—800 нм и по экстремальной точке на изомолярных диаграммах определяют состав нитрозоафтолата железа (II).

Приготовление каждого раствора изомолярной серии для фотометрирования производят следующим образом. В делительную воронку емкостью 100 мл вводят 5 мл 1% раствора винной кислоты, v мл раствора сульфата железа (III), 5 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты, разбавленный аммиак (1 : 20) до pH 7,5 (объем аммиака определяется заранее в параллельной пробе нейтрализацией по феноловому красному) и (10 — v) мл водно-спиртового раствора 1-нитрозо-2-нафтола. Через 30 мин прибавляют 25 мл изомолялового спирта и извлекают нитрозоафтолат железа (II) в органическую фазу при интенсивном встряхивании в течение 3 мин. Полученный экстракт фильтруют через комочек ваты (для удаления взвешенных капель воды) в мерную колбу емкостью 25 мл и в случае необходимости растворителем доводят объем до метки. Оптическую плотность экстракта измеряют на спектрофотометре при длинах волн 640 и 700 нм в кювете с толщиной слоя 2 см относительно экстракта холостой пробы.

По данным измерений оптической плотности строят изомолярные диаграммы «оптическая плотность — состав изомолярного раствора» при 640 и 700 нм и определяют стехиометрические коэффициенты реакции железа (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом.

По литературным данным [13, 328] состав комплекса нитрозо-нафтолата железа (II) отвечает формуле FeR_3 .

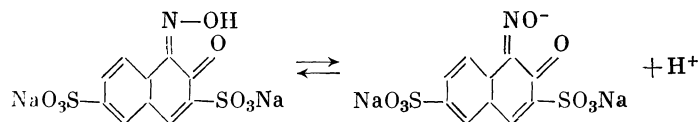
Реактивы

1-Нитрозо-2-нафтол, 0,0005M раствор.
 $Fe_2(SO_4)_3$, 0,0005M раствор.
 Винная кислота, ч. д. а., 1% раствор.
 Аскорбиновая кислота, ч. д. а., 10% раствор.
 NH_4OH (1 : 20).
 Изоамиловый спирт, ч. д. а.

Работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ НИТРОЗО-R-СОЛИ

В нитрозо-R-соли водород оксимной группы способен к диссоциации:



Максимум поглощения недиссоциированной формы находится при 260—265 нм, диссоциированной — при 420—430 нм. Поэтому для измерений светопоглощения можно использовать спектрофотометры СФ-4А, СФ-10 или СФ-14.

Для определения константы диссоциации приготавливают серию растворов реактива постоянной концентрации ($5 \cdot 10^{-4} M$) в интервале значений $pH = 3-12$.

Постоянство ионной силы растворов ($\mu \approx 0,5$) поддерживается добавлением буферного раствора и перхлората натрия так, чтобы суммарная величина произведений $C_i Z_i^2$ для всех компонентов раствора оставалась постоянной.

Приготовленные в мерных колбах на 50 мл растворы фотометрируют при длине волны максимального поглощения одной из форм и по найденным величинам оптических плотностей рассчитывают константу диссоциации нитрозо-R-соли (см. стр. 209).

По литературным данным [329] K_d водорода оксимной группы нитрозо-R-соли равна $1 \cdot 10^{-7}$.

Реактивы

Нитрозо-R-соль, 0,0005M раствор.
 Ацетатные буферные растворы ($pH = 3-7$).
 Фосфатные буферные растворы ($pH = 7-8$).
 Тетраборат натрия, 0,05M раствор ($pH = 9,24$).
 Боратные буферные растворы ($pH = 9-11$).
 NaOH, 0,1n. раствор.

Работа 3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ ЦИНКА С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ * [330]

Трифенилметановый краситель ксиленоловый оранжевый является шестиосновной кислотой H_6R , которая при $pH = 2-5$ находится преимущественно в форме H_3R^{3-} . Эта форма реактива характеризуется наличием максимума поглощения при 440 нм; при $pH > 5$, вследствие частичного перехода реактива в форму

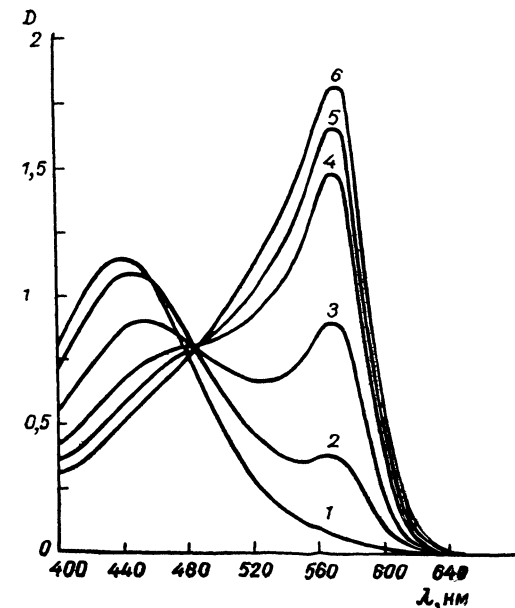


Рис. 98. Спектры поглощения КXO и его комплекса с цинком при различных pH: 1 и 2 — реактив КXO при $pH = 4,85$ и $5,96$ соответственно; 3, 4, 5 и 6 — комплекс Zn с КXO при $pH = 4,85$; $5,57$; $5,96$ и $6,55$ соответственно.

H_2R^{4-} , появляется второй максимум поглощения при 580 нм. Комплекс цинка с КXO имеет максимум поглощения при 570 нм (рис. 98), но при $pH < 4,5$, вследствие малой степени комплексообразования, величина светопоглощения сравнительно невелика (кривая 3). При $pH > 5$ величина максимума поглощения комплекса при 570 нм резко возрастает (кривые 4, 5, 6), однако, величина светопоглощения самим реактивом при этой длине волны также увеличивается.

Пользуясь спектрофотометрическими методами, нужно установить оптимальные условия образования окрашенного соединения, а также определить состав образующегося комплекса, его устойчивость и молярный коэффициент погашения.

Определение оптимального значения pH раствора. Приготовив несколько растворов комплекса и реактива одинаковой концентрации, но с различным значением pH,

* В дальнейшем название реактива обозначается сокращенно КXO.

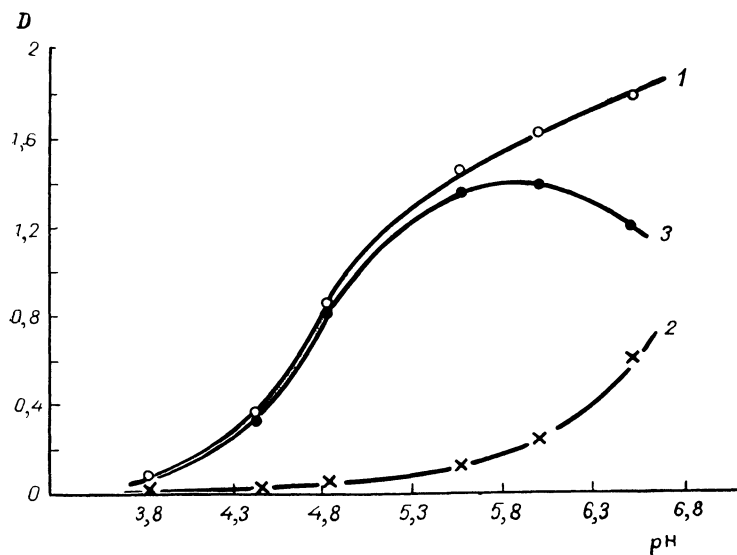


Рис. 99. Зависимость величины оптической плотности раствора от рН:
1 — раствор комплекса и реактива; 2 — раствор реактива; 3 — разность оптических плотностей.

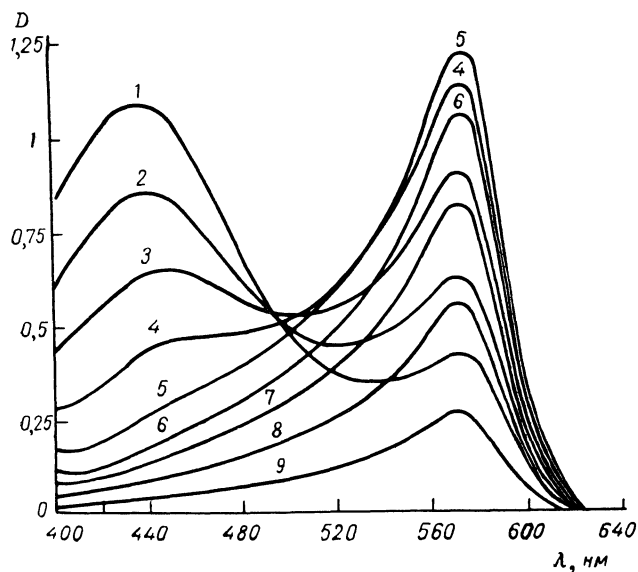


Рис. 100. Спектры поглощения растворов изомолярной серии: 1—9 — растворы с отношением $C_{Zn}/C_{Zn} + C_{KO}$ от 0,1 до 0,9 соответственно ($C_{Zn} + C_{KO} = 5,36 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 5,8; $l = 2,09$ см).

измеряют их оптические плотности относительно раствора сравнения при 570 нм.

Зависимость величины оптической плотности растворов комплекса и реактива от рН показана на рис. 99. Максимальная разность оптической плотности комплекса и самого реактива наблюдается в интервале рН = 5,7 — 6,0, поэтому для последующих опытов используют ацетатный буферный раствор с рН = 5,8.

Исследование состава комплекса цинка с КО. Для исследования состава комплекса цинка с КО применяют

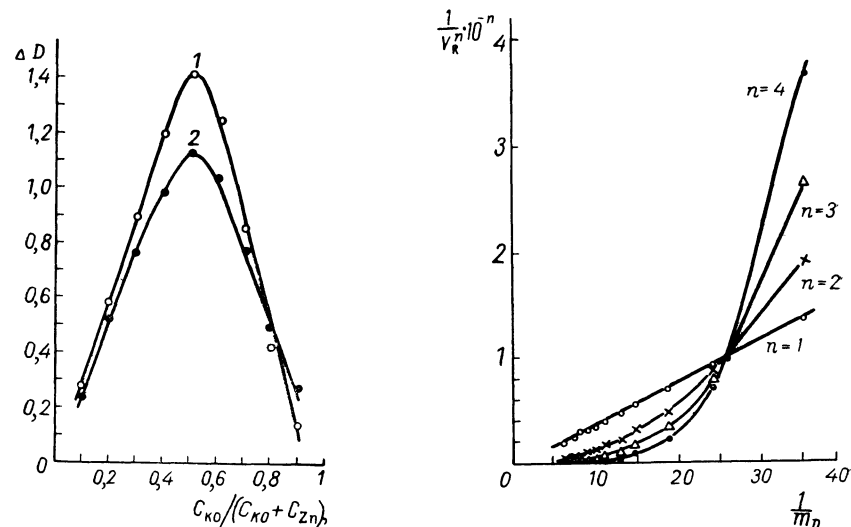


Рис. 101. Изомолярная диаграмма: 1 — $C_{Zn} + C_{KO} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $C_{Zn} + C_{KO} = 5,36 \cdot 10^{-5}$ М (рН = 5,8; $\lambda = 570$ нм; $l = 2,09$ см).

Рис. 102. Определение состава комплекса по методу Асмуса ($C_{Zn} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 5,8; $l = 2,09$ см).

различные методы. Сначала приготавливают и анализируют изомолярную серию растворов. На рис. 100 показаны спектры поглощения изомолярной серии растворов при общей (суммарной) концентрации компонентов $5,36 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л.

Из сравнения спектральных кривых видно, что при отношении концентраций $\frac{C_{KO}}{C_{Zn}} \geq 1,5$ наблюдается значительное поглощение света при 440 нм. Это свидетельствует о наличии больших количеств реактива в свободном состоянии. Максимальный выход комплекса цинка с КО (метод «изобестической точки», см. стр. 184) наблюдается при отношении концентраций $C_{Zn}/C_{KO} = 1$ (кривая 5). Такое же отношение концентраций цинка и КО отвечает экстремальной точке на изомолярных диаграммах (рис. 101), построенных для разных изомолярных концентраций при 570 нм. Из этих данных следует,

что ионы цинка реагируют с КО в отношении 1 : 1. Однако, как показал Н. П. Комарь [296], отношение стехиометрических коэффициентов реакции, определяемое методом изомолярных серий, часто не соответствует индексам в формуле образующегося комплексного соединения. Поэтому для окончательного выяснения состава комплекса необходимо применять дополнительные спектродометрические методы.

В табл. 11 представлены данные для определения состава комплекса по методу прямой линии Асмуса ([309]; см. также стр. 187). Опыты проводят при постоянной концентрации ионов цинка $1 \cdot 10^{-5} M$ с различными объемами реактива КО концентрации $1 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол/л}$ при $pH = 5,8$. Общий объем фотометрируемого раствора составляет 50 мл, толщина слоя $l = 2 \text{ см}$.

Таблица 11

Данные для определения состава комплекса по методу Асмуса

D	$v_{КО}, \text{ мл}$	$\frac{1}{m_D} = \frac{l}{D}$	$\frac{1}{v} \cdot 10^{-1}$	$\left(\frac{1}{v}\right)^2 \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{1}{v}\right)^3 \cdot 10^{-3}$	$\left(\frac{1}{v}\right)^4 \cdot 10^{-4}$
0.060	0.072	34.900	1.390	1.930	2.670	3.720
0.087	0.108	24.100	0.925	0.855	0.790	0.730
0.113	0.144	18.500	0.695	0.482	0.335	0.230
0.144	0.180	14.500	0.555	0.310	0.170	0.096
0.163	0.216	12.800	0.463	0.210	0.098	0.044
0.193	0.252	10.800	0.397	0.160	0.062	0.026
0.216	0.288	9.700	0.347	0.120	0.041	0.014
0.238	0.324	8.800	0.309	0.095	0.029	0.009
0.266	0.360	7.850	0.278	0.077	0.021	0.006
0.290	0.396	7.200	0.253	0.064	0.016	0.004
0.350	0.500	6.000	0.200	0.040	0.008	0.002

Построенные по данным табл. 11 кривые зависимости $\left(\frac{1}{v_R}\right)^n = f\left(\frac{1}{m_D}\right)$ для значений $n = 1, 2, 3$ и 4 показаны на рис. 102. Из сопоставления кривых видно, что только $n = 1$ удовлетворяет требованию прямолинейности функции Асмуса.

Для определения состава комплекса по методу отношения наклонов ([307]; см также стр. 186) измеряют оптические плотности двух серий растворов с постоянной концентрацией ионов Zn и КО, равной $2,14 \cdot 10^{-5} M$, при переменной концентрации второго компонента. Отношение стехиометрических коэффициентов цинка и КО в составе комплекса, получаемое методом отношения наклонов (рис. 103), равно 1 : 1.

Исследование состава комплекса методом сдвига равновесия ([331]; см. также стр. 192) (рис. 104) показывает, что влияние одинакового избытка реактива и ионов цинка (при постоянной и одинаковой

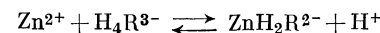
концентрации второго компонента) на сдвиг равновесия реакции сказывается совершенно идентично, а это возможно только в случае образования комплекса с отношением стехиометрических коэффициентов, равным 1. Отношение стехиометрических коэффициентов в составе комплекса, определенное из кривой насыщения (рис. 105), также равно 1.

Таким образом, результаты различных спектродометрических методов показывают, что при взаимодействии ионов цинка с КО при $pH = 4-6$ образуется простейший комплекс состава 1 : 1.

Для определения количества ионов водорода, замещаемых ионами цинка в молекуле реактива, используем графический прием Астахова ([321, 322]; см. также стр. 208). Как видно из рис. 106

прямая зависимости $\lg \frac{D_x - D_R}{(D_{np} - D_x)^2} = f(pH)$ имеет угловой коэффициент, равный 1. Следовательно, Zn^{2+} при взаимодействии с КО замещает только один H^+ , образуя анионный комплекс ZnH_2R^{2-} .

Определение молярного коэффициента погашения ϵ_k и константы устойчивости β_k комплекса. Решая совместно уравнения закона действия масс и основного закона светопоглощения для реакции



когда кроме комплекса при выбранной длине волны (570 нм) поглощает и сам реактив, без упрощающих допущений получаем зависимость (при постоянной концентрации Zn^{2+} и толщине поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$):

$$\frac{C_{Zn}}{\Delta D} = \frac{1}{\Delta \epsilon} + \frac{1}{\Delta \epsilon \beta_k \left(C_{КО} - \frac{\Delta D}{\Delta \epsilon} \right)}$$

где $\Delta \epsilon$ — разность молярных коэффициентов погашения комплекса и реактива; $C_{КО}$ — переменная начальная концентрация реактива; ΔD — получаемая разность оптических плотностей растворов комплекса и чистого реактива.

Эта зависимость, построенная в координатах $C_{Zn}/\Delta D - 1/\left(C_{КО} - \frac{\Delta D}{\Delta \epsilon}\right)$, выражает прямую линию, которая на оси ординат отсекает

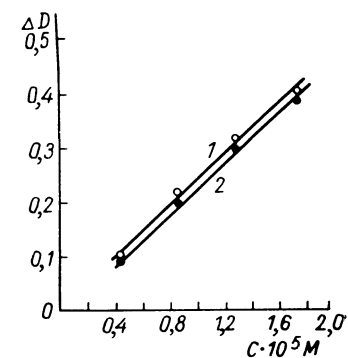


Рис. 103. Определение состава комплекса по методу отношения наклонов:

1 — при постоянной концентрации цинка, $2,14 \cdot 10^{-5} M$; 2 — при постоянной концентрации КО, $2,14 \cdot 10^{-5} M$ ($\lambda = 570 \text{ нм}$, $pH = 5,8$; $l = 1,0 \text{ см}$).

отрезок, равный $1/\Delta\varepsilon$, а угловой коэффициент прямой равен $1/\Delta\varepsilon\beta_k$. Для построения * такой прямой сначала проводят различные приближенные расчеты равновесной концентрации реактива, затем по приближенным графикам (рис. 107, а) получают приближенные

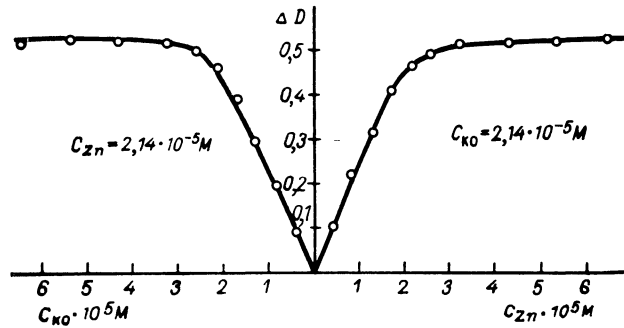


Рис. 104. Определение состава комплекса методом сдвига равновесия ($\lambda = 570$ н.м.; рН = 5,8; $l = 1,0$ см).

значения величин $\Delta\varepsilon$. Используя найденные значения $\Delta\varepsilon$, уточняют равновесную концентрацию реактива и получают более точную графическую зависимость (рис. 107, б), из которой находят величины $\Delta\varepsilon$ и β_k .

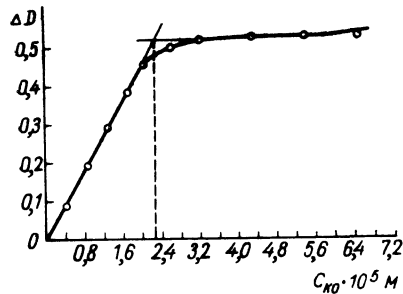


Рис. 105. Кривая насыщения ($C_{Zn} = 2,14 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda = 570$ н.м., $l = 1,0$ см)

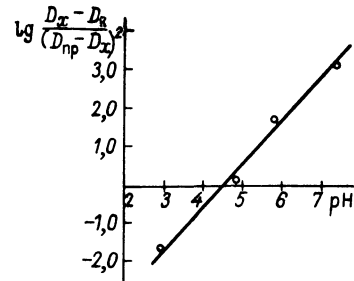


Рис. 106. Графическое определение числа замещаемых ионов H^+ в молекуле реактива по методу Астахова.

Приближенный расчет равновесной концентрации реактива в условиях избытка его общей концентрации производят:

1) по методу Шварценбаха ([319]; см. также стр. 204), пренебрегая равновесной концентрацией образующегося комплекса;

* Графическую зависимость строить не обязательно. Параметры прямой можно рассчитать по опытным данным методом наименьших квадратов (стр. 231).

2) учитывая равновесную концентрацию комплекса по методу Бабко ([284]; см. также стр. 195):

$$C'_k = \frac{C_{Zn} \left(C''_{KO} - \frac{\Delta D''}{\Delta D'} C'_{KO} \right)}{\frac{\Delta D''}{\Delta D'} (C''_{KO} - C'_{KO})}$$

3) учитывая равновесную концентрацию комплекса по данным кривой насыщения (стр. 200):

$$C_k = C_{Zn} \frac{\Delta D}{\Delta D_{np}}$$

Рассчитанные по опытным данным приближенные величины $1/(C_{KO} - C_k)$ и соответствующие им значения $C_{Zn}/\Delta D$ приведены в табл. 12.

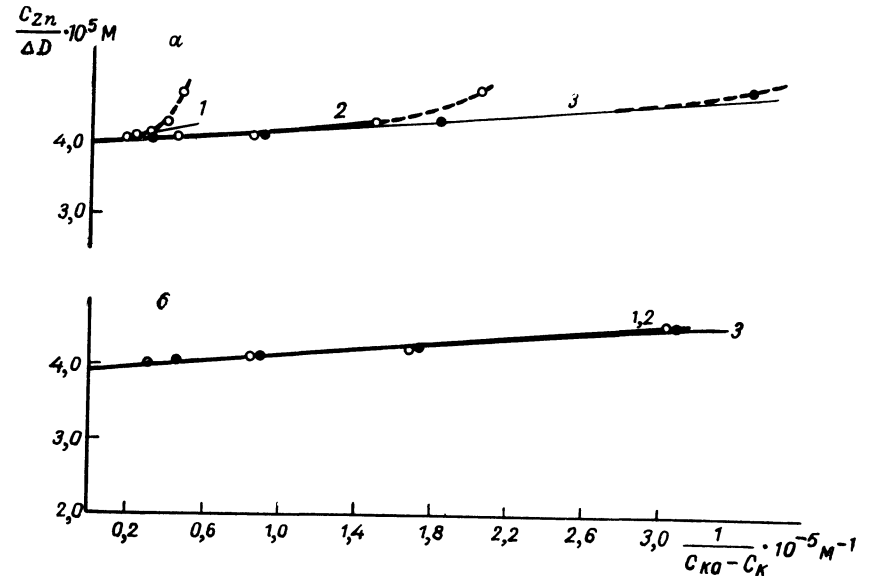


Рис. 107. Графическое определение величин методом последовательного приближения.

а — приближенная [зависимость; б — зависимость по уточненным данным: 1 — приближенный расчет по методу Шварценбаха; 2 — приближенный расчет по методу Бабко; 3 — приближенный расчет по данным кривой насыщения ($\lambda = 570$ н.м.; рН = 5,8; $C_{Zn} = 2,14 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 1$ см).;

По данным табл. 12 методом наименьших квадратов рассчитывают приближенную величину $\Delta\varepsilon$:

по методу Шварценбаха . . . $2,53 \cdot 10^4$
 по методу Бабко $2,53 \cdot 10^4$
 по данным кривой насыщения $2,525 \cdot 10^4$

Данные приближенных расчетов

ΔD	$C_{\text{КО}} \cdot 10^5$, г-мол/л	$\frac{C_{\text{КО}}}{C_{\text{Zn}}}$	$\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \cdot 10^5$	$\frac{1}{C_{\text{КО}} - C_{\text{R}}} \cdot 10^{-5}$		
				по Шварценбаху	по Бабко	по кривой насыщения
0,458	2,14	1,0	4,67	—	—	3,450
0,502	2,57	1,2	4,27	0,389	1,490	1,820
0,520	3,21	1,5	4,12	0,311	0,850	0,900
0,525	4,28	2,0	4,07	0,233	0,440	0,463
0,531	5,35	2,5	4,03	0,187	—	0,311

По найденным значениям $\overline{\Delta \varepsilon}$ более точно рассчитывают значения $1/(C_{\text{КО}} - \frac{\Delta D}{\Delta \varepsilon})$, соответствующие тем же величинам $C_{\text{Zn}}/\Delta D$.

Уточненные данные приведены в табл. 13. По данным табл. 13 снова рассчитывают параметры прямолинейной зависимости $C_{\text{Zn}}/\Delta D - 1/(C_{\text{КО}} - \frac{\Delta D}{\Delta \varepsilon})$ по методу наименьших квадратов:

$$\frac{1}{\Delta \varepsilon} = \frac{\sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i^2 \sum_1^n \left[\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \right]_i - \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i \left[\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \right]_i}{n \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i^2 - \left[\sum_1^n \left(\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right)_i \right]^2}$$

$$\frac{1}{\Delta \varepsilon \beta_3} = \frac{n \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i \left[\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \right]_i - \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i \sum_1^n \left[\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \right]_i}{n \sum_1^n \left[\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right]_i^2 - \left[\sum_1^n \left(\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \right)_i \right]^2}$$

Уточненные данные

ΔD	$C_{\text{КО}} \cdot 10^5$, г-мол/л	$\frac{C_{\text{Zn}}}{\Delta D} \cdot 10^5$	$\frac{C_{\text{КО}}}{C_{\text{Zn}}}$	$\frac{1}{C_{\text{КО}} - \Delta D/\Delta \varepsilon} \cdot 10^{-5}$		
				по Шварценбаху	по Бабко	по кривой насыщения
0,458	2,14	4,67	1,00	3,030	3,030	3,070
0,502	2,57	4,27	1,20	1,690	1,690	1,720
0,520	3,21	4,12	1,50	0,860	0,860	0,869
0,525	4,28	4,07	2,00	0,450	0,450	0,454
0,531	5,35	4,03	2,50	0,307	0,307	0,307

Рассчитав величины $\Delta \varepsilon$ и β_{K} , определяют их интервальные значения и точность (см. расчет калибровочного графика, стр. 230).

По данным расчетов получают следующие значения величин $\Delta \varepsilon$ и β_{K} :

по методу Шварценбаха
 $\Delta \varepsilon = (2,54 \pm 0,03) \cdot 10^4$;
 $\beta_{\text{K}} = (1,71 \pm 0,17) \cdot 10^6$;

по методу Бабко
 $\Delta \varepsilon = (2,54 \pm 0,03) \cdot 10^4$;
 $\beta_{\text{K}} = (1,71 \pm 0,17) \cdot 10^6$;

по данным кривой насыщения
 $\Delta \varepsilon = (2,52 \pm 0,04) \cdot 10^4$;
 $\beta_{\text{K}} = (1,72 \pm 0,22) \cdot 10^6$.

Величина $\Delta \varepsilon$ представляет собой аддитивную разность молярных коэффициентов погашения комплекса ε_{K} и самого реактива $\varepsilon_{\text{КО}}$ при 570 нм. Однако вследствие того, что реактив является многоосновной кислотой, которая при рН = 5,8 находится преимущественно в форме H_3R^{3-} и частично в форме H_2R^{4-} , суммарная величина $\varepsilon_{\text{КО}}$ определяется молярными коэффициентами погашения обеих форм реактива при этих условиях.

Определение молярных коэффициентов погашения равновесных форм реактива при 570 нм. Молярные коэффициенты погашения $\varepsilon'_{\text{КО}}$ (форма H_3R^{3-}) и $\varepsilon''_{\text{КО}}$ (форма H_2R^{4-}) определяют по методу Комаря ([327]; см. также стр. 211). Приготавливают несколько растворов реактива КО с постоянной концентрацией $2,14 \cdot 10^{-5} M$ и различными значениями рН от 2,96 до 9,80 и измеряют их оптические плотности при 570 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. По полученным данным рассчитывают величины $\varepsilon'_{\text{КО}}$, $\varepsilon''_{\text{КО}}$ и $K_{\text{H}_3\text{R}^{3-}}$ реактива. Результаты расчетов приводятся в табл. 14.

Значения молярных коэффициентов погашения ($\varepsilon'_{\text{КО}}$, $\varepsilon''_{\text{КО}}$)
и $K_{\text{H}_3\text{R}^3-\text{КО}}$. Концентрация КО — $2,14 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda = 570$ нм

pH	D	$\varepsilon'_{\text{КО}}$	$\varepsilon''_{\text{КО}}$	$K_{\text{H}_3\text{R}^3-}$
2.96	0.017	713	$2,86 \cdot 10^4$	$9,09 \cdot 10^{-8}$
4.84	0.033	716	$3,19 \cdot 10^4$	$7,70 \cdot 10^{-8}$
5.80	0.082	792	$3,18 \cdot 10^4$	$5,88 \cdot 10^{-8}$
7.33	0.442	791	$3,11 \cdot 10^4$	$10,40 \cdot 10^{-8}$
7.60	0.516	795	$2,68 \cdot 10^4$	$6,79 \cdot 10^{-8}$
9.80	0.705	790	$3,31 \cdot 10^4$ $3,04 \cdot 10^4$	$8,02 \cdot 10^{-8}$ $6,01 \cdot 10^{-8}$ $8,91 \cdot 10^{-8}$
Среднее значение		760	$3 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^{-8}$

Исходя из суммарного светопоглощения комплекса и обеих форм реактива, получают равенство:

$$D = \varepsilon_{\text{к}} C_{\text{к}} l + \varepsilon'_{\text{КО}} (C_{\text{КО}} - C_{\text{к}}) \frac{C_{\text{H}} l}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}} + \varepsilon''_{\text{КО}} (C_{\text{КО}} - C_{\text{к}}) \frac{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} l}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}}$$

где $K_{\text{H}_3\text{R}^3-}$ — константа диссоциации реактива ($K_{\text{H}_3\text{R}^3-} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{R}^4-]}{[\text{H}_3\text{R}^3-]}$);
 C_{H} — концентрация H^+ в растворе.

Отсюда разность молярных коэффициентов погашения комплекса и реактива равна

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{к}} - \varepsilon'_{\text{КО}} \frac{C_{\text{H}}}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}} - \varepsilon''_{\text{КО}} \frac{K_{\text{H}_3\text{R}^3-}}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}}$$

откуда

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{к}} &= \Delta \varepsilon + \varepsilon'_{\text{КО}} \frac{C_{\text{H}}}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}} + \varepsilon''_{\text{КО}} \frac{K_{\text{H}_3\text{R}^3-}}{K_{\text{H}_3\text{R}^3-} + C_{\text{H}}} = \\ &= 2,53 \cdot 10^4 + 760 \frac{1,58 \cdot 10^{-6}}{7,8 \cdot 10^{-8} + 1,58 \cdot 10^{-6}} + \frac{3 \cdot 10^4 \cdot 7,8 \cdot 10^{-8}}{7,8 \cdot 10^{-8} + 1,58 \cdot 10^{-6}} = 2,74 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

Примечание. Все опытные данные получены при анализе растворов, содержащих 3% этилового спирта при постоянной ионной силе раствора ($\mu = 0,04$), на спектрофотометре СФ-14 с использованием шкалы повышенной точности (D_1).

Реактивы

Ксиленоловый оранжевый, 0,001М раствор.

Ацетат свинца, 0,001М раствор.

Ацетатные буферные растворы (pH = 2,9–7,6).

Боратные буферные растворы (pH = 9–10).

РАСЧЕТЫ И ВЫЧИСЛЕНИЯ В ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗАХ

ГЛАВА I

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА [42–47, 164, 332–338]

Для того чтобы уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат измерений и более точно установить его возможную ошибку применяют методы современной математической статистики. В этом разделе кратко изложены несколько расчетных приемов (в приложении к фотоколориметрии и спектрофотометрии), которые широко применяются при обработке результатов.

Оценка точности прямых равноточных измерений [43–45, 332–336]

При прямых (непосредственных) измерениях числовое значение измеряемой величины (x) сразу получается из показаний прибора, при помощи которого выполняется данное измерение, например, значение оптической плотности или светопропускания. Результат каждого прямого измерения может включать ошибку, которая зависит от большого числа случайных факторов. Если отклонения, вызываемые этими факторами, по абсолютной величине значительно меньше чувствительности регистрирующего прибора, то они не обнаруживаются; при многократных измерениях одной и той же величины результаты получаются одинаковыми, хотя ошибка и не равна нулю. В этом случае, как и при однократных измерениях, критерием точности является цена наименьшего деления шкалы прибора или десятые доли наименьшего деления. Если же отклонения, вызванные случайными факторами, сравнимы по абсолютной величине с чувствительностью прибора, то их обнаруживают приборами, и при измерениях одной и той же величины получают результаты ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$), которые могут отличаться друг от друга в пределах точности данных измерений.

Когда число измерений невелико ($n \geq 2$), то для расчета точности прямых измерений пользуются методами современной математической статистики, разработанной для малого числа наблюдений. В таких случаях полученную систему наблюдений над измеряемой

величиной рассматривают как случайную выборку из некоторой гипотетической генеральной совокупности, которая представляет собой совокупность всех мыслимых наблюдений над измеряемой величиной при данных условиях эксперимента. Задача математической статистики заключается в том, чтобы оценить параметры генеральной совокупности по результатам данной случайной выборки с учетом элемента неопределенности, который вносится ограниченностью опытного материала. Поэтому в статистическом анализе следует четко разграничивать параметры генеральной совокупности, которые обычно обозначают греческими буквами, и выборочные параметры, обозначаемые латинскими буквами.

Для оценки точности прямых равноточных измерений используют следующие критерии.

Среднее значение случайной величины (среднее арифметическое). Пусть $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ обозначают n результатов измерений величины, истинное значение которой a . На основании закона нормального распределения случайных ошибок доказывается, что при измерениях одинаковой точности среднее арифметическое из результатов, полученных при всех измерениях, является наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (120)$$

Это среднее значение принимают за приближенное значение a и пишут $a = \bar{x}$.

Остаточные погрешности (вероятнейшие). Отклонение отдельных измерений от арифметического среднего называется остаточной погрешностью v_i :

$$v_i = x_i - \bar{x} \quad (121)$$

Алгебраическая сумма остаточных погрешностей $\sum v_i = 0$.

Дисперсия и средняя квадратичная ошибка. Рассеяние случайной величины относительно среднего значения принято характеризовать дисперсией. Чем меньше точность измерений, тем больше дисперсия. Для n найденных значений ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$) случайной величины выборочная дисперсия определяется выражением:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (122)$$

Положительное значение корня квадратного из дисперсии называется средней квадратичной ошибкой отдельного определения или выборочным стандартным отклонением

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (123)$$

При оценке точности полученных результатов вычисляют также выборочную дисперсию средней квадратичной ошибки:

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (124)$$

Корень квадратный из этой величины называется средней квадратичной ошибкой среднего арифметического:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (125)$$

Генеральные (общие) дисперсии обозначают соответственно через σ^2 и σ_x^2 , а стандартные отклонения генеральной совокупности — через σ и σ_x .

Точность прямого измерения (вероятное квадратичное отклонение среднего арифметического). Точностью прямого измерения называют абсолютную величину разности между \bar{x} и a , т. е.

$$\varepsilon_\alpha = |\bar{x} - a|; \quad \varepsilon_\alpha = t_{\alpha, k} S_x \quad (126)$$

где α — доверительная вероятность или надежность (доля случаев, в которых среднее арифметическое при данном числе определений будет лежать в определенных пределах; обычно пользуются надежностью 0,95 и реже 0,99; 0,999); $t_{\alpha, k}$ — коэффициент нормированных отклонений при малом числе отсчетов (малой выборке), который зависит от n и α . Значения величины $t_{\alpha, k}$ для различных α и $k = n - 1$ (где n — число измерений; k — число степеней свободы) приведены в табл. 15.

Вероятная относительная погрешность. Для характеристики точности метода недостаточно найти только ε_α , но необходимо рассчитать и вероятную относительную погрешность метода по уравнению:

$$\pm \frac{\varepsilon_\alpha}{x} \cdot 100 [\%] \quad (127)$$

Таблица 15

Коэффициент нормированных отклонений $t_{\alpha, k}$ для $\alpha = 0,95; 0,99; 0,999$

$k \backslash \alpha$	0,95	0,99	0,999	$k \backslash \alpha$	0,95	0,99	0,999
1	12.706	63,657	636,619	18	2,103	2,878	3,922
2	4.303	9,925	31,598	19	2,093	2,861	3,883
3	3.182	5,841	12,941	20	2,086	2,845	3,850
4	2.776	4,604	8,610	21	2,080	2,831	3,819
5	2.571	4,032	6,859	22	2,074	2,819	3,792
6	2.447	3,707	5,959	23	2,069	2,807	3,767
7	2.365	3,499	5,405	24	2,064	2,797	3,745
8	2.306	3,355	5,041	25	2,060	2,787	3,725
9	2.262	3,250	4,781	26	2,056	2,779	3,707
10	2.228	3,169	4,587	27	2,052	2,771	3,690
11	2.201	3,106	4,487	28	2,048	2,763	3,674
12	2.179	3,055	4,318	29	2,045	2,756	3,659
13	2.160	3,012	4,221	30	2,042	2,750	3,646
14	2.145	2,977	4,140	40	2,021	2,704	3,551
15	2.131	2,947	4,073	60	2,000	2,660	3,460
16	2.120	2,921	4,015	120	1,980	2,617	3,373
17	2.110	2,898	3,965				

Интервальное значение измеряемой величины. Значение этой величины определяется выражениями:

$$\bar{x} - \varepsilon_\alpha < a < \bar{x} + \varepsilon_\alpha \quad (128)$$

$$\bar{x} - t_{\alpha, k} S_{\bar{x}} < a < \bar{x} + t_{\alpha, k} S_{\bar{x}}$$

Равенства (128) точно разрешают задачу об оценке приближенного равенства $a \approx x$.

Пример. Рассчитать погрешность серии (табл. 16) определений оптической плотности раствора.

Таблица 16

Погрешности определения оптической плотности исследуемого раствора

Определение №	Измеренное значение оптической плотности D_i	$(D_i - \bar{D}) \cdot 10^3$	$(D_i - \bar{D})^2 \cdot 10^6$
1	1,00	-2	4
2	1,01	+8	64
3	0,99	-12	144
4	1,02	+18	324
5	0,99	-12	144
Суммы $n = 5$ $k = 5 - 1 = 4$	5,01	0	$680 \cdot 10^{-6}$

По данным табл. 16 вычисляем \bar{D} , S и ε_α :

$$\bar{D} = \frac{5,01}{5} = 1,002; \quad S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (D_i - \bar{D})^2}{n-1} = \frac{680 \cdot 10^{-6}}{4} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

$$S = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-4}} = 1,3 \cdot 10^{-2}; \quad \varepsilon_{0,95} = \frac{t_{\alpha, k} S}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2}}{2,25} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

При $\alpha = 0,95$ и $n = 5$ получим $D = (1,00 \pm 0,02)$.

Отдельные результаты анализа не должны отличаться друг от друга на величину, превышающую $\varepsilon_\alpha \sqrt{2}$. Эта величина может служить критерием для выявления данных, которые должны быть исключены из обработки [336].

Ошибки косвенных измерений

Косвенным называется измерение, при котором вначале проводят прямые измерения некоторых величин ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_n$), а затем по определенным формулам, связывающим эти величины с измеряемой величиной y , вычисляют ее значение, т. е. y является функцией непосредственно измеренных величин:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (129)$$

Каждая из величин $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ имеет свою ошибку и в зависимости от формулы, по которой вычисляют результат анализа, эти ошибки различно влияют на ошибку результата.

При оценке точности косвенных измерений применяют следующие формулы.

Среднее значение косвенно определяемой величины получают подстановкой в расчетную формулу средних арифметических значений непосредственно измеренных величин: $\bar{y} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_n)$ и считают $\bar{y} \approx a$ (где a — истинное значение косвенно определяемой величины).

Дисперсию косвенно измеряемой величины s_y^2 вычисляют по формуле:

$$S_y^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 S_{x_1}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 S_{x_i}^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 S_{x_n}^2 \quad (130)$$

где $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ — частная производная функции $f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ по x_i — прямо измеренной величине; $S_{x_i}^2$ — дисперсия прямо измеренной величины x_i .

Иногда при обработке результатов косвенных измерений ограничиваются только расчетом дисперсии S_y^2 или дают расчеты так называемых предельных абсолютной и относительной ошибок, вычислив предварительно предельные абсолютные ошибки прямых измерений

по формуле: $\lambda = 3 S_{\bar{x}}$; строго говоря, при малом числе прямых измерений предельная абсолютная ошибка $\varepsilon_\alpha = t_{\alpha, k} S_{\bar{x}}$.

Точность значения косвенно измеренной величины ε_α можно получить из выражения:

$$\varepsilon_\alpha = t_{\alpha, k} \cdot \frac{S_y}{\sqrt{n}} \quad (134)$$

значения $t_{\alpha, k}$ находят из табл. 15.

Интервальные значения косвенно измеряемой величины а:

$$\bar{y} - \varepsilon_\alpha < a < \bar{y} + \varepsilon_\alpha \quad (132)$$

Пример. Для определения концентрации железа в исследуемом растворе C_x применили фотоколориметрический метод сравнения и из трех измерений были получены следующие средние значения оптической плотности исследуемого и стандартного растворов: $\bar{D}_x = 0,216$; $\bar{D}_{\text{ст}} = 0,148$.

Выборочные дисперсии соответственно были равны: $S_{D_x} = 4 \cdot 10^{-6}$; $S_{D_{\text{ст}}} = 4 \cdot 10^{-6}$; концентрация стандартного раствора $C_{\text{ст}} = 1,20$ мкг/мл (для простоты расчетов $C_{\text{ст}}$ примем за точное число).

Определяем среднее и интервальные значения C_x с надежностью $\alpha = 0,95$;

$$C_x \approx \bar{C}_x = C_{\text{ст}} \frac{\bar{D}_x}{\bar{D}_{\text{ст}}} = 1,20 \cdot \frac{0,216}{0,148} = 1,75 \text{ мкг/мл}$$

$$S_{\bar{C}_x}^2 = \left[\frac{\partial \left(C_{\text{ст}} \frac{D_x}{D_{\text{ст}}} \right)}{\partial D_x} \right]^2 S_{D_x}^2 + \left[\frac{\partial \left(C_{\text{ст}} \frac{D_x}{D_{\text{ст}}} \right)}{\partial D_{\text{ст}}} \right]^2 S_{D_{\text{ст}}}^2$$

где

$$\frac{\partial \left(C_{\text{ст}} \frac{D_x}{D_{\text{ст}}} \right)}{\partial D_x} = \frac{C_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}}}; \quad \frac{\partial \left(C_{\text{ст}} \frac{D_x}{D_{\text{ст}}} \right)}{\partial D_{\text{ст}}} = \frac{C_{\text{ст}} \bar{D}_x}{\bar{D}_{\text{ст}}^2}$$

Подставив эти выражения в приведенную выше формулу, получим:

$$S_{\bar{C}_x}^2 = \frac{C_{\text{ст}}^2}{\bar{D}_{\text{ст}}^2} S_{D_x}^2 + \frac{C_{\text{ст}}^2 \bar{D}_x^2}{\bar{D}_{\text{ст}}^4} S_{D_{\text{ст}}}^2$$

$$S_{C_x} = \frac{C_{\text{ст}} \sqrt{\bar{D}_{\text{ст}}^2 S_{D_x}^2 + \bar{D}_x^2 S_{D_{\text{ст}}}^2}}{\bar{D}_{\text{ст}}^2} = \frac{1,20 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \sqrt{219 \cdot 10^{-4} + 467 \cdot 10^{-4}}}{219 \cdot 10^{-4}} = 0,029$$

При $\alpha = 0,95$; $k = n - 1 = 2$ и $\varepsilon_{0,95} = 4,30 \cdot \frac{0,029}{1,73} = 0,072$ получим $C_x = (1,75 \pm 0,07) \text{ мкг/мл}$.

Расчет калибровочного графика [42, 44, 45, 332, 333]

При фотоколориметрических и спектрофотометрических определениях часто приходится строить калибровочный график, связывающий измеряемую величину Y (оптическую плотность D)

с искомым содержанием (концентрацией C) определяемого вещества x .

Прямолинейная зависимость выражается уравнением:

$$Y = a + bx \quad (133)$$

Для вычисления параметров a и b , оценки их точности, интервального значения и для расчета с помощью этого уравнения неизвестных концентраций в исследуемых объектах применяют следующие формулы.

В вычисление параметров a и b . Чтобы найти значения параметров a и b прямой $Y = a + bx$, анализируют серию эталонов. Полученные данные могут быть представлены системой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 \\ y_2 &= a + bx_2 \\ \dots &\dots \\ y_i &= a + bx_i \\ \dots &\dots \\ y_n &= a + bx_n \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

где n — число опытов; x_i — известная концентрация определяемого вещества в i -м эталоне; y_i — результат прямых измерений, связанных с анализом i -го эталона; a и b — неизвестные величины.

При построении градуировочных графиков обычно считают, что величины x_i являются точными результатами или, что ошибки в определении x_i значительно меньше, чем в определении y_i . Так как значения y_i отягчены ошибками измерений, то, строго говоря, ни одна система значений a и b не может удовлетворять всем n уравнениям и задача сводится к отысканию таких значений для параметров a и b , которые бы наилучшим образом удовлетворяли всем уравнениям. Их вычисляют по формулам, полученным по методу наименьших квадратов:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 \sum_{i=1}^{i=n} y_i - \sum_{i=1}^{i=n} x_i \sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i}{n \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i \right)^2} \quad (135)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{i=n} x_i \sum_{i=1}^{i=n} y_i}{n \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=n} x_i \right)^2} \quad (136)$$

Когда a мало отличается от нуля, то проверяют значимость этой величины. Для этого вычисляют значение $t_a = \frac{|a|}{S_a}$ (где S_a — стандартное отклонение параметра a) и находят его вероятность $P(|t| \geq t_a)$ при $k = n - 2$ по формуле, $P(|t| \geq t_a) = [1 - S_k(t_a)] \cdot 2$ (табл. 17).

Если метод не включает систематической ошибки a и прямая проходит через начало координат, то дисперсия параметра b вычисляется по формуле:

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (143)$$

где

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_i - Y_i)^2}{n-1} \quad (144)$$

Точность значения параметров a и b . Точность значений a и b рассчитывают по уравнениям

$$\varepsilon_{\alpha_a} = t_{\alpha, k} \cdot \frac{S_a}{\sqrt{n}} \quad (145)$$

$$\varepsilon_{\alpha_b} = t_{\alpha, k} \cdot \frac{S_b}{\sqrt{n}} \quad (146)$$

где $t_{\alpha, k}$ — коэффициент нормированных отклонений, который находят из табл. 15 при $k = n - 2$ и надежности α .

Если $a = 0$, то при определении точности параметра b значения $t_{\alpha, k}$ находят при $k = n - 1$.

Интервальные значения параметров a и b . Интервальные значения a и b вычисляют по формулам:

$$\bar{a} = a \pm t_{\alpha, k} \cdot \frac{S_a}{\sqrt{n}} \quad (147)$$

$$\bar{b} = b \pm t_{\alpha, k} \cdot \frac{S_b}{\sqrt{n}} \quad (148)$$

Число значащих цифр, сохраняемое в конечном результате при вычислении параметров a и b , определяется точностью их значений: ε_{α_a} и ε_{α_b} .

В табл. 18 приведен расчет уравнения линейного калибровочного графика для фотоколориметрического определения железа с α -нитро- β -нафтолом [44].

Уравнение калибровочного графика $Y = 4,317 \cdot 10^{-2} x$ переписем в виде: $x = 23,164 Y$ или $q_{Fe} = 23,164 D$ [мкг].

Расчет неизвестной концентрации по уравнению $Y = a + bx$. После того как рассчитаны параметры a и b и их интервальные значения, для определения неизвестной концентрации вещества (она должна быть заключена в интервале концентраций, для которых составлен график) производят несколько раз измерение величин y ($y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n$); по уравнению $x_i = \frac{Y_i - a}{b}$ вычисляют значения x ($x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$), а затем, как

Таблица 18

Расчет параметров линейного калибровочного графика

Число определений	x_i , мг/25 мл (введено железа)	y_i (измеренная оптическая плотность)	$x_i^2 y_i$	$y_i^2 \cdot 10^3$	Y_i (расчетная оптическая плотность)	$(y_i - Y_i) \cdot 10^3$	$(y_i - Y_i)^2 \cdot 10^6$
1	1	0,042	0,042	1,764	0,04645	-4,45	19,80
8	5	0,216	1,080	46,66	0,21813	-2,13	4,54
13	10	0,434	4,340	188,4	0,43273	+1,27	1,61
20	14	0,602	8,428	362,4	0,60441	-2,41	5,81
29	20	0,860	17,200	739,6	0,86193	-1,93	3,73
Суммы $n = 29$	272	11,777	164,576	—	—	—	1124,89 · 10 ⁻⁶

Подставляя в соответствующие уравнения рассчитанные параметры, получим:

$$a = \frac{11,777 \cdot 3812 - 164,576 \cdot 272}{29 \cdot 3812 - 272^2} = 3,53 \cdot 10^{-3}; S_y = \sqrt{\frac{1124,89 \cdot 10^{-6}}{27}} = 6,455 \cdot 10^{-3}$$

$$b = \frac{29 \cdot 164,576 - 272 \cdot 11,777}{29 \cdot 3812 - 272^2} = 4,292 \cdot 10^{-2}; S_a = 6,455 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{3812}{29 \cdot 3812 - 272^2}} = 2,084 \cdot 10^{-3}$$

$$t_a = \frac{3,53 \cdot 10^{-3}}{2,084 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \text{ [27 степеней свободы]}; P(|t| \geq 1,7) = 0,106; P = 0,106 > 0,05$$

Таким образом, отклонение свободного члена a от нуля можно считать случайным:

$$b_{\text{непр}} = \frac{164,576}{3812} = 4,317 \cdot 10^{-2}$$

в случае прямых измерений (стр. 225), находят среднее значение \bar{x} , дисперсию S^2 , точность измерений ϵ_α и ошибку измерений $\frac{\epsilon}{x} \cdot 100$ отн. %.

Пример. Рассчитать среднее и интервальные значения концентрации железа и относительную ошибку с надежностью $\alpha = 0,95$, если при повторных фотоколориметрических определениях растворов, содержащих железо, оптическая плотность равнялась: $D_1 = 0,602$; $D_2 = 0,604$; $D_3 = 0,601$. Концентрации железа (в *мкг/мл*), вычисленные для D_1, D_2, D_3 по уравнению $q_{Fe} = 23,164 D$, равны $C_1 = 13,95$; $C_2 = 13,99$, $C_3 = 13,92$. Окончательные данные, рассчитанные по формулам для прямых измерений, приведены в табл. 19.

Таблица 19

Данные расчетов				
n	\bar{C}_{Fe} , <i>мкг/мл</i>	$S^2 \cdot 10^4$	$\pm \epsilon_{0,95}$	$\frac{\epsilon_{0,95}}{\bar{C}_{Fe}} \cdot 100$, отн. %
3	13,95	12,5	0,07	0,5

Если для расчетов пользуются не уравнением, а построенным калибровочным графиком, то следует принимать во внимание:

1) графики, которые служат измерительным целям, необходимо вычерчивать с большой точностью и в достаточно большом масштабе (во многих случаях примерно 20×25 см или 25×30 см);

2) если данные разбиты на небольшие группы, то примерно половина точек каждой группы должна лежать по одну сторону кривой, а половина — по другую;

3) если необходимо, чтобы точность отсчетов по графику отвечала точности измерений, то наименьшее расстояние, которое можно отсчитать на графике, должно соответствовать величине ошибки измерений. Так, например, если ошибка отсчетов достигает $\pm 0,5$ мм, то абсолютную ошибку измерений и следует принять равной этой величине (в масштабе). Однако рассмотренное требование далеко не во всех случаях можно выполнить на практике и часто приходится от него отступать обычно в сторону уменьшения масштаба. Следовательно, отсчеты по графику могут быть менее точными, чем измерения, для которых он составлен.

Расчет определяемого минимума цветной реакции [12]

При расчете определяемого минимума m (в *мкг*)

$$m = \frac{DS}{\epsilon} nA \cdot 10^3 \quad (1)$$

следует исходить из того, что величина D в этом уравнении определяется погрешностью анализа, которая характеризуется при по-

мощи стандартного отклонения — средней квадратичной ошибки. Так как стандартное отклонение зависит от количества определяемого вещества [12], то целесообразно оценить его величину для значения оптической плотности D , соответствующего определяемому минимуму m .

Для этого следует воспользоваться экспериментально найденной зависимостью $S_D = f(D)$ (в форме графика или эмпирического уравнения). Мерой определяемого минимума можно считать, по-видимому, такое значение D , для которого абсолютная погрешность при заданном числе опытов и достаточно большой надежности α не превысит половины определяемой величины. Вычисляя абсолютную погрешность (точность) по формуле $\epsilon_\alpha = \frac{t_\alpha S_D}{\sqrt{n}}$, получим для $\alpha = 0,95$ и числа опытов $n = 3$, значение $\epsilon_{0,95} = 2,5 S_D$, а $D_{\min} = 5 S_D$. Величина S_D находится путем аналитического (если это возможно) или графического решения системы уравнений:

$$\begin{cases} S_D = f(D) \\ D = 5S_D \end{cases} \quad (149)$$

Этот способ применяли для расчета определяемого минимума меди при анализе иодида натрия особой чистоты [12].

Различное содержание меди в иодиде натрия получали, смешивая в необходимых соотношениях раствор препарата с содержанием меди $8 \cdot 10^{-5}$ % с раствором препарата, практически полностью очищенным от меди; количество NaI в каждом опыте составляло 10 г. Определение меди в NaI проводили фотометрированием хлороформных экстрактов диэтилдитиокарбамината меди [164]. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли относительно раствора холостой пробы (не содержащей иодида натрия). Используемые в расчетах значения оптической плотности представляли средние арифметические величины из трех отсчетов на приборе, исправленные на собственное поглощение кювет.

В табл. 20 приведен расчет стандартного отклонения S_D для одной серии опытов (№ 4) [164].

Таблица 20

Расчет стандартного отклонения (S_D) для одной серии опытов

Опыт №	Оптическая плотность $D_i \cdot 10^4$	$(D_i - \bar{D}) \cdot 10^4$	$(D_i - \bar{D})^2 \cdot 10^8$	Опыт №	Оптическая плотность $D_i \cdot 10^4$	$(D_i - \bar{D}) \cdot 10^4$	$(D_i - \bar{D})^2 \cdot 10^8$
1	430	35	1225	6	397	2	4
2	360	-35	1225	7	407	12	144
3	383	-12	144	8	383	-12	144
4	397	2	4	9	357	-38	1444
5	417	22	484	10	420	25	625

$$\sum D_i = 3951 \cdot 10^{-4}; \quad \bar{D} = 394 \cdot 10^{-4}; \quad \sum (D_i - \bar{D})^2 = 5443 \cdot 10^{-8},$$

Число опытов $n = 10$

$$\text{Дисперсия } S_D^2 = \frac{5443 \cdot 10^{-8}}{9} = 6,05 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Стандартное отклонение } S_D = \sqrt{6,05 \cdot 10^{-6}} = 2,46 \cdot 10^{-3}$$

Значения стандартных отклонений для шести серий приведены в табл. 21.

Таблица 21

Стандартные отклонения (S_D) при разных значениях D
(число опытов в каждой серии $n = 10$)

Серия №	\bar{D}	S_D	\bar{D}^2	$\bar{D}S_D$
1	$1,868 \cdot 10^{-1}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$3,489 \cdot 10^{-2}$	$8,007 \cdot 10^{-4}$
2	$1,022 \cdot 10^{-1}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$1,045 \cdot 10^{-2}$	$3,495 \cdot 10^{-4}$
3	$0,548 \cdot 10^{-1}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$0,300 \cdot 10^{-2}$	$1,436 \cdot 10^{-4}$
4	$0,395 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$0,156 \cdot 10^{-2}$	$0,097 \cdot 10^{-4}$
5	$0,222 \cdot 10^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$0,049 \cdot 10^{-2}$	$0,426 \cdot 10^{-4}$
6	$0,083 \cdot 10^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$0,007 \cdot 10^{-2}$	$0,149 \cdot 10^{-4}$

Зависимость $S_D = f(\bar{D})$ оказалась в данном случае линейной.

Коэффициенты прямой $S_D = a + b\bar{D}$ рассчитывали по табличным данным (табл. 21) методом наименьших квадратов:

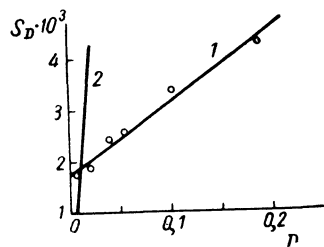


Рис. 108. Определяемый минимум меди:

1 — прямая $S_D = f(D)$ рассчитана по данным табл. 21 методом наименьших квадратов;
2 — прямая получена по уравнению $D = 5 S_D$.

Точка пересечения прямых 1 и 2 ($S_D = 1,9 \cdot 10^{-3}$, $D = 0,01$) соответствует определяемому минимуму [12].

$$a = \frac{\sum \bar{D}^2 \sum S_D - \sum \bar{D} \sum \bar{D} S_D}{n \sum \bar{D}^2 - (\sum \bar{D})^2};$$

$$b = \frac{n \sum \bar{D} S_D - \sum \bar{D} \sum S_D}{n \sum \bar{D}^2 - (\sum \bar{D})^2}$$

Уравнение прямой имело вид:

$$S_D = 1,761 \cdot 10^{-3} + 1,446 \cdot 10^{-2} \bar{D}$$

Аналитическое или графическое (рис. 108) решение системы уравнений:

$$\begin{cases} S_D = 1,761 \cdot 10^{-3} + 1,446 \cdot 10^{-2} \bar{D} \\ S_D = \frac{D}{5} \end{cases}$$

дало значения: $S_D = 1,9 \cdot 10^{-3}$; $D_{\text{мин}} = 9,5 \cdot 10^{-3}$.

При расчете m пользовались уравнением одного из калибровочных графиков для определения меди на фотокolorиметре ФЭК-М:

$$D = 2,706 \cdot 10^{-2} m - 1,771 \cdot 10^{-4} m^2$$

Подстановка найденного значения $D_{\text{мин}}$ в это уравнение дала величину $m = 0,35$ мкг меди.

Условная чувствительность реакции $a = 5 \cdot 10^{-2}$ мкг/см² была рассчитана по уравнению:

$$a = \frac{D}{\varepsilon} n A \cdot 10^3 \quad (13)$$

при значении $\varepsilon = 12,8 \cdot 10^3$ (стр. 25). Это значение чувствительности при $s = 5$ см² соответствует величине определяемого минимума 0,25 мкг.

Таким образом, при тщательной аккуратной работе фактически достигнутая величина определяемого минимума лишь немного выше соответствующей величины, рассчитанной теоретически.

Г Л А В А 2

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ
В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ:

- A — атомный вес;
 δ — степень связанности определяемого иона в окрашенное соединение, %;
 β_k — константа устойчивости окрашенного соединения;
 C_x — концентрация исследуемого раствора, г-мол/л или г-ион/л;
 $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора, г-мол/л или г-ион/л;
 C_0 — концентрация раствора сравнения, г-мол/л или г-ион/л;
 C_{Δ} — концентрация определяемого иона, не связанного в окрашенное соединение, г-мол/л или г-ион/л;
 C_M, C_R, C_{MR_n} и т. п. — концентрация вещества, указанного индексом, г-мол/л или г-ион/л;
 D_x — оптическая плотность исследуемого раствора;
 $D_{ст}$ — оптическая плотность стандартного раствора;
 D_0 — оптическая плотность раствора сравнения;
 E — степень извлечения определяемого иона, %;
 ϵ_{λ} — молярный коэффициент погашения;
 I_0 — интенсивность падающего светового потока;
 I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой поглощающего раствора;
 k — коэффициент погашения;
 k_p — коэффициент распределения;
 K_{MR_n}, K_{RH_m} и т. п. — константа диссоциации соединения, указанного индексом;

- K_w — ионное произведение воды;
 l — толщина поглощающего слоя, см;
 M — молекулярный вес;
 M — определяемый ион;
 MR_n — окрашенное соединение определяемого иона;
 $M_{меш} R_n$ — окрашенное (или бесцветное) соединение мешающего иона с рабочим реактивом;
 N — нормальность раствора;
 n — кратность разбавления;
 q_{MR_n}, q_{RH_m} и т. п. — количество вещества, указанного индексом, г-мол или г-ион;
 p — кратность избытка реактива (или кратность экстрагирования);
 RH_m — фотометрический реагент;
 $R'H_m$ — маскирующий реагент;
 $\alpha, \mu, i, j, n, r, v, q$ — стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций;
 $\beta_k, \gamma, \sigma_q, \kappa_j, \eta_i$ — концентрационные константы равновесия;
 B, f, h, S, t — условные обозначения;
 Δ — относительное отклонение от основного закона светопоглощения, %;
 V — объем неводного растворителя, мл;
 W — объем водного раствора, мл.

Расчеты в фотометрическом анализе в большинстве случаев выполняются с использованием основного закона светопоглощения, закона действия масс и закона сохранения массы вещества. Обстоятельные расчеты, связанные с различными вопросами фотометрического анализа и аналитического определения, описаны в учебнике Н. П. Комаря [339] и работе Л. П. Адамовича [340]. В предлагаемых ниже примерах использованы некоторые приемы расчетов этих авторов применительно к фотометрическому анализу. Там же даны различные примеры приближенных расчетов, которые, несмотря на упрощающие допущения, позволяют получить вполне удовлетворительные результаты.

Для лиц, незнакомых с основами фотометрического анализа, специально рассмотрены элементарные расчеты и приведены задачи для самостоятельной работы.

Расчет коэффициента погашения, степени ослабления
светового потока и толщины слоя
окрашенного раствора

Пример 1. Определить коэффициент погашения окрашенного раствора, если известно, что при прохождении через слой 5 см этого раствора первоначальная интенсивность светового потока уменьшилась в 5 раз.

Дано: $I_0 = 1,0$; $I = 0,2$; $l = 5$ см.

Определить k .

Решение:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kl; \quad k = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{l} = \frac{\lg \frac{1}{0,2}}{5} = \frac{0,6990}{5} = 0,14$$

Ответ: коэффициент поглощения $k = 0,14$.

Пример 2. При прохождении через раствор толщиной 1 см интенсивность излучения ослабляется на 10%. Какова будет интенсивность света при прохождении через этот же раствор толщиной 10 см?

Дано: $l_1 = 1$ см; $l_2 = 10$ см; $I_0 = 1,0$; $I_1 = 0,9$.

Определить I_2 .

Решение:

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = kl_1; \quad k = \frac{\lg \frac{I_0}{I_1}}{l_1} = \frac{\lg \frac{1}{0,9}}{1} = \lg 1,111$$

$$\lg \frac{I_0}{I_2} = kl_2 = \lg 1,111 \cdot 10 = 0,0457 \cdot 10 = 0,457;$$

$$\lg \frac{1}{I_2} = 0,457; \quad -\lg I_2 = 0,457; \quad \lg I_2 = -0,457 = 1,5430$$

По таблице антилогарифмов находим, что $I_2 = 0,349$.

Ответ: интенсивность света будет равна 0,349.

Пример 3. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления падающего потока света в 10 раз?

Коэффициент поглощения раствора равен 0,0457.

Дано: $I_0 = 1,0$; $I = 0,1$; $k = 0,0457$.

Определить l .

Решение:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kl; \quad l = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{k} = \frac{\lg \frac{1}{0,1}}{0,0457} = \frac{1}{0,0457} = 21,9 \text{ см}$$

Ответ: толщина слоя равна 21,9 см.

Расчет кажущегося молярного коэффициента погашения и концентраций окрашенного раствора при соблюдении основного закона светопоглощения *

Пример 1. Рассчитать наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить фотокolorиметрическим методом, если известно, что молярный коэффициент погашения $\epsilon_{\text{макс}}$ окрашенного вещества равен $5 \cdot 10^4$, а наименьшее значение оптической плотности, измеряемой при толщине слоя 5 см, равно 0,01.

Дано: $\epsilon_{\text{макс}} = 5 \cdot 10^4$; $l = 5$ см; $D_{\text{мин}} = 0,01$.

Определить $C_{\text{мин}}$.

* Предполагается, что в составе окрашенного соединения содержится только один атом определяемого элемента.

Решение:

$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}}}{\epsilon_{\text{макс}} l} = \frac{0,01}{5 \cdot 10^4 \cdot 5} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ г-мол/л}$$

Для того чтобы выразить концентрацию определяемого компонента (иона) в мг/мл, нужно умножить полученную величину на 1000 М (А):

$$C_{\text{мин}} = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 1000 \text{ М (А) мг/мл}$$

Ответ: наименьшая концентрация окрашенного раствора равна $4 \cdot 10^{-8}$ г-мол/л, а определяемого компонента — $4 \cdot 10^{-5}$ М (А) мг/мл.

Пример 2. Найти оптимальную толщину поглощающего слоя (кювету) для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом погашения $\epsilon_{\text{макс}}$, равным $4 \cdot 10^3$ при концентрациях: 1) 2 мг железа в 50 мл и 2) 0,05 мг железа в 50 мл. Оптимальное значение оптической плотности равно 0,43.

Дано: $\epsilon_{\text{макс}} = 4 \cdot 10^3$; $W = 50$ мл; $q_1 = 2$ мг; $q_2 = 0,05$ мг; $D_{\text{опт}} = 0,43$.

Определить l_1 и l_2 .

Решение:

$$D = \epsilon Cl; \quad l_{\text{опт}} = \frac{D_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{макс}} C}$$

1. Для концентрации 2 мг железа:

$$l_{\text{опт}} = \frac{D_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{макс}} C_1}; \quad C_1 = \frac{q_1}{WA_{\text{Fe}}}; \quad l_{\text{опт}} = \frac{D_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{макс}} \frac{q_1}{WA_{\text{Fe}}}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot \frac{2}{50 \cdot 56}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^{-4}} = 0,14 \text{ см} \approx 2 \text{ мм}$$

2. Для концентрации 0,05 мг железа:

$$l_{\text{опт}} = \frac{D_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{макс}} C_2} = \frac{D_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{макс}} \frac{q_2}{WA_{\text{Fe}}}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot \frac{0,05}{50 \cdot 56}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \text{ см} \approx 5 \text{ см}$$

Ответ: для указанных концентраций железа следует взять кюветы с толщиной слоя соответственно 2 мм и 5 см.

Пример 3. Определить кажущийся молярный коэффициент погашения окрашенного соединения железа, если известно, что оптическая плотность окрашенного раствора при максимальном поглощении монохроматического излучения в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,75. Концентрация растворенного железа составляет 0,05 мг в 50 мл.

Дано: $D = 0,75$; $l = 5$ см; $q_{\text{Fe}} = 0,05$ мг; $W = 50$ мл.

Определить ϵ .

Решение:

$$D = \epsilon Cl$$
$$\epsilon = \frac{D}{Cl} = \frac{D}{\frac{q_{\text{Fe}}}{WA_{\text{Fe}}} l} = \frac{0,75}{\frac{0,05}{50 \cdot 55,85}} = \frac{0,75}{8,95 \cdot 10^{-5}} = 8,35 \cdot 10^3$$

Ответ: кажущийся молярный коэффициент погашения ϵ равен $8,35 \cdot 10^3$.

Пример 4. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,9 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,6 при измерении в кювете с толщиной слоя 3 см.

Дано: $D_{\text{ст}} = 0,6$; $l_{\text{ст}} = 3$ см; $l_x = 5$ см; $D_x = 0,9$; $C_{\text{ст}} = 5$ мг/мл.

Определить C_x .

Решение:

$$D = \epsilon Cl$$

Следовательно, для сравниваемых растворов можно написать:

$$\begin{cases} D_{\text{ст}} = \epsilon C_{\text{ст}} l_{\text{ст}} \\ D_x = \epsilon C_x l_x \end{cases}$$

Разделив одно равенство на другое, получим:

$$\frac{D_x}{D_{\text{ст}}} = \frac{C_x}{C_{\text{ст}}} \frac{l_x}{l_{\text{ст}}}$$

откуда

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{D_x l_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}} l_x} = 5 \frac{0,9 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 4,5 \text{ мг/мл}$$

Ответ: концентрация равна 4,5 мг/мл.

Пример 5. Рассчитать концентрацию окрашенного вещества, которую нужно создать в растворе сравнения, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к воде, уменьшилась с 2,0 до 0,8?

Дано: $D_x = 2,0$; $D'_x = D_x - D_0 = 0,8$.

Определить C_0 .

Решение:

$$\frac{C_x}{D_x} = \frac{C_x - C_0}{D_x - D_0}$$

$$C_0 = C_x - \frac{C_x}{D_x} (D_x - D_0) = C_x \left(1 - \frac{D_x - D_0}{D_x} \right) = C_x \left(1 - \frac{0,8}{2} \right) = 0,6 C_x$$

или

$$\frac{C_x - C_0}{C_x} = \frac{D_x - D_0}{D_x} = \frac{0,8}{2} = 0,4; \quad C_x - C_0 = 0,4 C_x$$

откуда $C_0 = 0,6 C_x$.

244

Ответ: в растворе сравнения следует создать концентрацию, равную 60% от концентрации исследуемого раствора.

Расчет отклонений от закона Бера при разбавлении окрашенных растворов

Пример 1. Определить относительное отклонение (в %) от закона Бера при разбавлении 0,2 М раствора салицилата железа в 100, 500 и 1000 раз при:

- 1) избыточной концентрации реактива в 20%,
- 2) отсутствию избытка реактива.

Константа нестойкости окрашенного комплекса железа равна $4 \cdot 10^{-17}$.

Дано: $K_{\text{MR}_n} = 4 \cdot 10^{-17}$; $n_1 = 100$; $n_2 = 500$; $n_3 = 1000$; $C = 0,2$ М; $p_1 = 1,2$; $p_2 = 1,0$.

Определить Δ .

Решение:

1. При 20%-ном избытке реактива:

$$\Delta_1 = \frac{K_{\text{MR}_n}}{p_1 C} (n_1 - 1) \cdot 100 = \frac{4 \cdot 10^{-17}}{1,2 \cdot 0,2} (100 - 1) \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^{-12} \%$$

$$\Delta_2 = \frac{K_{\text{MR}_n}}{p_1 C} (n_2 - 1) \cdot 100 = \frac{4 \cdot 10^{-17}}{1,2 \cdot 0,2} (500 - 1) \cdot 100 = 9,0 \cdot 10^{-12} \%$$

$$\Delta_3 = \frac{K_{\text{MR}_n}}{p_1 C} (n_3 - 1) \cdot 100 = \frac{4 \cdot 10^{-17}}{1,2 \cdot 0,2} (1000 - 1) \cdot 100 = 1,8 \cdot 10^{-11} \%$$

2. При отсутствии избытка реактива:

$$\Delta_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{MR}_n}}{C}} (\sqrt{n_1} - 1) \cdot 100 = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-17}}{0,2}} (\sqrt{100} - 1) \cdot 100 = 1,3 \cdot 10^{-5} \%$$

$$\Delta_2 = \sqrt{\frac{K_{\text{MR}_n}}{C}} (\sqrt{n_2} - 1) \cdot 100 = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-17}}{0,2}} (\sqrt{500} - 1) \cdot 100 = 3,0 \cdot 10^{-5} \%$$

$$\Delta_3 = \sqrt{\frac{K_{\text{MR}_n}}{C}} (\sqrt{n_3} - 1) \cdot 100 = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-17}}{0,2}} (\sqrt{1000} - 1) \cdot 100 = 4,3 \cdot 10^{-5} \%$$

Ответ: при указанных разбавлениях отклонение от закона Бера будет составлять:

- 1) $1,8 \cdot 10^{-12} \%$, $9,0 \cdot 10^{-12} \%$ и $1,8 \cdot 10^{-11} \%$;
- 2) $1,3 \cdot 10^{-5} \%$, $3,0 \cdot 10^{-5} \%$ и $4,3 \cdot 10^{-5} \%$.

Следовательно, при определении любым методом железа в виде салицилатного комплекса ошибкой от разбавления практически можно пренебречь.

Пример 2. Определить относительное отклонение от закона Бера при разбавлении 0,2 М окрашенного раствора роданида железа в 20 раз, если известно, что избыточная концентрация реактива

245

составляет 100%, а константа нестойкости окрашенного комплекса железа равна $9,3 \cdot 10^{-4}$.

Дано: $C = 0,2 \text{ M}$; $K_{MR_n} = 9,3 \cdot 10^{-4}$, $n = 20$; $p = 2$.

Определить Δ .

Решение:

$$\Delta = \frac{K_{MR_n}}{pC} (n-1) \cdot 100 = \frac{9,3 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,2} (20-1) \cdot 100 = 4,4\%$$

Ответ: отклонение равно 4,4%.

Следовательно, при определении концентрации роданида железа любым методом, требующим соблюдения закона Бера, ошибка определения в этих условиях будет также не менее 4,4%.

Расчет количества реактива * и степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение

Пример 1. Определить в общем виде, какую избыточную концентрацию реактива нужно создать в растворе, чтобы перевести определяемый ион M в окрашенное соединение MR_n на 99%. Константа нестойкости окрашенного соединения равна K_{MR_n} .

Дано: $\delta = 99\%$; K_{MR_n} ; K_{RH_m} ;

Определить C_R и C_{RH_m} .

Решение:

$$K_{MR_n} = \frac{[M^{n+}][R]^n}{[MR_n]}$$

$$[MR_n] = 99\% = 0,99; \quad [M^{n+}] = 1\% = 0,01$$

$$[R^-] = \sqrt[n]{\frac{[MR_n]}{[M^{n+}]}} K_{MR_n} = \sqrt[n]{\frac{0,99}{0,01}} K_{MR_n} \approx \sqrt[n]{100K_{MR_n}} \quad [2\text{-ион/л}]$$

где n — количество ионов (молекул) реактива, связанных с определяемым ионом в окрашенном соединении.

Если реактив является сильным электролитом, то его концентрация C_R будет равна концентрации $[R^-]$.

Если же применяемый реактив RH_m является слабой кислотой с константой диссоциации K_{RH_m} и реакция образования окрашенного соединения проводится в равновесных условиях, то необходимая концентрация реактива будет определяться его константой диссоциации и кислотностью среды:

$$C_{RH_m} = [RH_m] = \frac{[R^-][H^+]^m}{K_{RH_m}}$$

* Расчет приближенный. Более точный расчет количества реактива см. на стр. 260.

Заменяв выражение концентрации ионов реактива R^- через константу нестойкости окрашенного комплекса, получим:

$$[RH_m] = \frac{\sqrt[n]{100K_{MR_n}} [H^+]^m}{K_{RH_m}}$$

где m — основность кислоты (реактива).

Для наиболее часто встречающегося случая использования одноосновной кислоты RH и простейшего окрашенного комплекса MR получаем такое выражение:

$$C_{RH} = [RH] = \frac{100K_{MR}}{K_{RH}} \cdot [H^+]$$

Пример 2. Найти минимальную избыточную концентрацию и количество сульфосалициловой кислоты RH_2 , необходимое для полного перевода ионов железа в окрашенный комплекс при $pH = 2, 6$ и 9 . Суммарная константа диссоциации двухосновной сульфосалициловой кислоты равна $2,5 \cdot 10^{-15}$. Остальные константы нестойкости окрашенных комплексов железа равны:

$$\begin{aligned} \text{При } pH=2 & \quad K_{FeR^+} = 2,3 \cdot 10^{-15} \\ \text{» } pH=6 & \quad K_{FeR_2^-} = 2,9 \cdot 10^{-11} \\ \text{» } pH=9 & \quad K_{FeR_3^{3-}} = 1,1 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Дано: $pH_1 = 2$; $[H^+]_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $pH_2 = 6$; $[H^+]_2 = 1 \cdot 10^{-6}$; $pH_3 = 9$; $[H^+]_3 = 1 \cdot 10^{-9}$; $K_{RH_2} = 2,5 \cdot 10^{-15}$; $K_{FeR^+} = 2,3 \cdot 10^{-15}$; $K_{FeR_2^-} = 2,9 \cdot 10^{-11}$; $K_{FeR_3^{3-}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$.

Определить C_{RH_2} и q_{RH_2} .

Решение. Минимальная избыточная концентрация сульфосалициловой кислоты RH_2 определяется соотношением:

$$[RH_m] = \frac{\sqrt[n]{100K_{MR_n}} [H^+]^m}{K_{RH_m}}$$

Для $pH = 2$

$$[RH_2] = \frac{100K_{MR} [H^+]^2}{K_{RH_2}} = \frac{100 \cdot 2,3 \cdot 10^{-15} (1 \cdot 10^{-2})^2}{2,5 \cdot 10^{-15}} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол/л}$$

Для $pH = 6$

$$[RH_2] = \frac{\sqrt{100K_{MR_2}} [H^+]^2}{K_{RH_2}} = \frac{\sqrt{100 \cdot 2,9 \cdot 10^{-11}} (1 \cdot 10^{-6})^2}{2,5 \cdot 10^{-15}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ г-мол/л}$$

Для $pH = 9$

$$[RH_2] = \frac{\sqrt[3]{100K_{MR_3}} [H^+]^2}{K_{RH_2}} = \frac{\sqrt[3]{100 \cdot 1,1 \cdot 10^{-7}} (1 \cdot 10^{-9})^2}{2,5 \cdot 10^{-15}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ г-мол/л}$$

Следовательно, при указанных выше значениях pH растворов минимальная избыточная концентрация сульфосалициловой кислоты RH_2 должна составлять соответственно $9,2 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $9 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л.

Количество добавляемой сульфосалициловой кислоты практически рассчитывают, исходя из наибольшей избыточной концентрации (с учетом максимального расхода реактива на реакцию образования окрашенного соединения с ионами железа). Например, к 50 мл раствора, содержащего 0,56 мг железа, нужно прибавить следующее количество сульфосалициловой кислоты:

1) для создания требуемого по расчету избытка сульфосалициловой кислоты:

$$q_1 = \frac{W}{1000} \cdot C = \frac{50}{1000} \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол}$$

2) на реакцию с ионами железа из расчета максимальной степени комплексообразования:

$$q_2 = 3q_{\text{Fe}} = 3 \cdot \frac{q_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}} \cdot 1000} = \frac{3 \cdot 0,56}{55,85 \cdot 1000} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол}$$

Суммарное количество реактива будет равно:

$$q_{\text{общ}} = q_1 + q_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-5} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол}$$

Это соответствует примерно 3 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты.

Ответ: $C_{\text{RH}_2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$ г-мол/л; $q_{\text{RH}_2} = 1,13 \cdot 10^{-3}$ г-мол.

Пример 3. Рассчитать минимальную концентрацию и количество NH_4SCN , являющегося сильным электролитом, необходимое для полного связывания Fe^{3+} в окрашенное соединение. Константа нестойкости роданидного комплекса железа равна $9,3 \cdot 10^{-4}$ [341].

Дано: $K_{\text{FeSCN}^{2+}} = 9,3 \cdot 10^{-4}$; $\delta = 99\%$.

Определить q .

Решение. Для того чтобы полностью перевести Fe^{3+} в окрашенный роданидный комплекс, необходимо, чтобы отношение концентраций ионов было следующим:

$$\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \geq 100 (\delta = 99\%)$$

Учитывая это и исходя из значения константы нестойкости окрашенного соединения, находим избыточную концентрацию SCN^- :

$$[\text{SCN}^-]_{\text{изб}} \geq K_{\text{FeSCN}^{2+}} \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \geq 9,3 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,093 \text{ г-ион/л}$$

Поскольку роданид аммония — сильный электролит, его концентрация будет равна концентрации его ионов. Следовательно,

$$C_{\text{NH}_4\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] = 0,093 \text{ г-мол/л}$$

Общее количество роданида аммония, необходимое для полного связывания 0,56 мг железа в окрашенный комплекс в объеме 50 мл, составляется из:

1) количества, необходимого для создания избыточной концентрации $[\text{SCN}^-]$:

$$q_1 = C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot \frac{W}{1000} = \frac{0,093 \cdot 50}{1000} = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ г/мол}$$

2) количества, требуемого для связывания Fe^{3+} , из расчета наибольшей степени комплексообразования:

$$q_2 = 6q_{\text{Fe}} = 6 \frac{q_{\text{Fe}}}{A_{\text{Fe}} \cdot 1000} = \frac{6 \cdot 0,56}{56 \cdot 1000} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол}$$

Общее количество роданида будет равно:

$$q_{\text{общ}} = 4,65 \cdot 10^{-3} + 6 \cdot 10^{-5} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол}$$

Это соответствует примерно 5 мл 1 М раствора NH_4SCN .

Ответ: $C_{\text{мин}} = 0,093$ г-мол/л; $q_{\text{общ}} = 4,70 \cdot 10^{-3}$ г-мол.

Приведенный расчет применим при отсутствии в растворе других комплексных ионов с реактивом. Но так как роданидные комплексы железа очень непрочны и находятся в равновесии, то при этом количестве добавляемого реактива будет происходить образование различных железо-роданидных комплексов, содержащих в своем составе от 1 до 6 SCN^- на один Fe^{3+} , хотя при найденной концентрации реактива практически все ионы железа (на 99%) будут связаны в окрашенный комплекс.

Расчет концентрации реактива, необходимой для образования какого-то одного комплекса с определяемым ионом, приведен ниже.

Установление возможности применения маскирующих реагентов и анализа в присутствии мешающих ионов

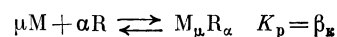
В фотометрическом анализе для устранения влияния примесей обычно используют маскирующие средства, однако, при введении в систему для связывания примесей комплексообразующего реагента может произойти комплексообразование и определяемого элемента, отчего концентрация фотометрируемого соединения уменьшится и результаты определения окажутся заниженными.

Возможность использования различных комплексообразующих реагентов в фотометрическом анализе с учетом равновесий, существующих в системе, рассмотрена Л. П. Адамовичем в работе [340].

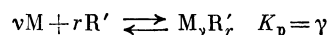
При общем рассмотрении этого вопроса следует учитывать равновесия*:

* Предполагается отсутствие ступенчатости комплексообразования. Знаки зарядов опущены.

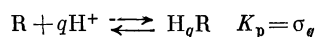
образования окрашенного комплекса:



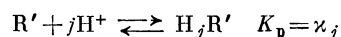
образования комплекса с маскирующим реагентом



протонизации фотометрического реагента



протонизации маскирующего реагента



Обозначив начальную концентрацию фотометрического реагента через C_R и маскирующего реагента (за вычетом его количества, израсходованного на связывание примеси) через $C_{R'}$, а равновесные концентрации $[H^+] = h$, $[M_{\mu}R_{\alpha}] = x$ и $[M_{\nu}R'_r] = y$, на основании закона действия масс можем записать:

$$x = \beta_{\kappa} [M]^{\mu} [R]^{\alpha} \quad (150)$$

$$y = \gamma [M]^{\nu} [R']^r \quad (151)$$

а на основании закона сохранения массы

$$C_R = \alpha x + [R] \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q \quad (152)$$

$$C_{R'} = r y + [R'] \sum_{j=0}^J \kappa_j h^j \quad (153)$$

Поскольку анализ проводят при оптимальном и известном значении pH, можно вычислить числовые значения выражений:

$$\sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q = S \quad \text{и} \quad \sum_{j=0}^J \kappa_j h^j = t$$

Исключив из уравнений (150) и (151) $[M]$ и подставив затем в полученное выражение значения $[R]$ и $[R']$ из уравнений (152) и (153), после преобразований получим:

$$C_R = \alpha x + \left(\frac{x}{\beta_{\kappa}}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{y}{\gamma}\right)^{\frac{\mu}{\alpha\nu}} \cdot S \left(\frac{C_{R'} - r y}{t}\right)^{\frac{\mu r}{\alpha\nu}} \quad (154)$$

Учитывая, что метод анализа должен обеспечить практически полное связывание определяемого элемента в фотометрируемое соединение, находим, что $C_M \approx \mu x$, т. е. $x = \frac{C_M}{\mu}$; с другой стороны,

маскирующий реагент не должен связывать определяемый элемент более чем на 1% *. Тогда $y = 0,01 \frac{C_M}{\nu}$.

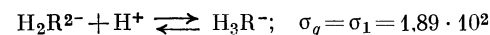
Подставив значения x и y в уравнение (154), получим:

$$C_R = \frac{\alpha}{\mu} C_M + \left(\frac{C_M}{\mu\beta_{\kappa}}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\frac{100\nu\nu}{C_M}\right)^{\frac{\mu}{\alpha\nu}} \cdot S \left(\frac{C_{R'} - 0,01 \frac{r}{\nu} C_M}{t}\right)^{\frac{\mu r}{\alpha\nu}} \quad (155)$$

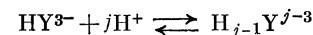
Это выражение позволяет подсчитать начальную концентрацию фотометрического реагента, отвечающую перечисленным условиям опыта. Если расчет дает нереально большую величину C_R , значит выбранный маскирующий реагент для этого определения не пригоден.

Пример 1. Выяснить возможность применения этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4Y) для маскирования примесей при определении бериллия альбероном (H_3R^-) при pH = 4,5 и начальных концентрациях $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л и $C_{R'} = 1 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л.

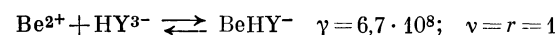
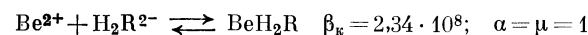
Составляем уравнения основных равновесий:



При pH = 4,5 этилендиаминтетрауксусная кислота с бериллием образует кислый комплексонат, т. е. H_4Y^{3-} входит в состав образующегося комплекса. Поэтому H_4Y^{3-} следует рассматривать как начальную частицу, участвующую в реакции протонизации:



При $j = 1-3$ имеем [341] $\kappa_1 = 1,45 \cdot 10^6$; $\kappa_2 = 6,8 \cdot 10^8$; $\kappa_3 = 6,8 \cdot 10^{10}$.



При $\alpha = \mu = r = \nu = 1$ уравнение (155) упрощается:

$$C_R = C_M + 100 \frac{\gamma S^2}{\beta_{\kappa} t} (C_{R'} - 0,01 C_M) \quad (156)$$

Находим величины S и t при $h = 3,2 \cdot 10^{-5}$ (pH = 4,5):

$$S = \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q = 1 + 1,89 \cdot 10^2 \cdot 3,2 \cdot 10^{-5} = 1,006 \approx 1$$

$$t = \sum_{j=0}^3 \kappa_j h^j = 1 + 46,5 + 0,7 + 0,002 \approx 48,2$$

$$C_R = 1 \cdot 10^{-4} + 100 \cdot \frac{6,7 \cdot 10^8 \cdot 1}{2,34 \cdot 10^8 \cdot 48,2} (1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}) \approx 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол/л}$$

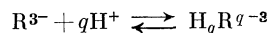
* Если анализ проводят в интервале концентраций, превышающем чувствительность определения в 100 раз и более, то это условие может быть менее жестким: можно допустить и 10% связывания определяемого элемента при условии соответствующего построения калибровочного графика.

Такая концентрация альберона является нормальной и, следовательно, этилендиаминтетрауксусная кислота может применяться в качестве маскирующего реагента при определении бериллия с альбероном.

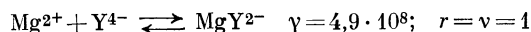
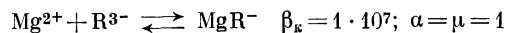
Пример 2. Установить возможность применения трилона Б (H_2Y^{2-}) в качестве комплексообразующего реагента при определении Mg^{2+} с эриохром черным Т (H_2R) при $pH = 7$ ($h = 1 \cdot 10^{-7}$), $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л, $C_R = 1 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л.

При $pH = 7$ трилон Б образует средние комплексонаты, поэтому $Y^{4-} + j H^+ \rightleftharpoons H_j Y^{j-4}$.

При $j = 1, 2$ имеем $\kappa_1 = 1,8 \cdot 10^{10}$; $\kappa_2 = 2,6 \cdot 10^{16}$.



При $q = 1, 2$ имеем $\sigma_1 = 3,5 \cdot 10^{11}$; $\sigma_2 = 7,0 \cdot 10^{17}$



Вычисляем:

$$S = \sum_{q=0}^2 \sigma_q h^q = 4,2 \cdot 10^4; \quad t = \sum_{j=0}^2 \kappa_j h^j = 2,06 \cdot 10^3$$

При $\alpha = \mu = r = \nu = 1$ величину C_R рассчитываем по уравнению (156):

$$C_R = 1 \cdot 10^{-4} + 100 \cdot \frac{4,9 \cdot 10^8 \cdot 4,2 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^7 \cdot 2,06 \cdot 10^3} \cdot 10^{-3} \approx 100 \text{ г-мол/л}$$

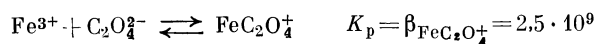
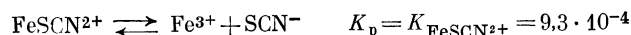
Такую концентрацию фотометрического реагента в растворе создать невозможно и, следовательно, присутствие трилона Б исключает фотометрическое определение магния с эриохром черным Т. Этот вывод хорошо согласуется с общеизвестным фактом — применением эриохрома черного Т в качестве комплексометрического маталлоиндикатора при титровании магния раствором трилона Б.

Пример 3. Установить пригодность а) оксалат-ионов и б) фторид-ионов для связывания примеси Fe (III), мешающей фотометрическому определению кобальта в виде роданидного комплекса. Концентрации (в г-мол/л) реагирующих веществ следующие: $CoCl_2 = 0,1$; $FeCl_3 = 0,1$; $KSCN = 0,3$; $K_2C_2O_4 = 0,2$.

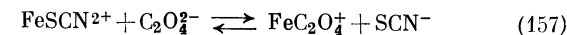
В связи с ориентировочной (не количественной) постановкой вопроса задачу решаем упрощенно: все коэффициенты активности полагаем равными единице; ступенчатостью комплексообразования пренебрегаем; вследствие высокой концентрации аддендов учитываем существование только монокомплексов.

Решение:

а. Ионы железа участвуют в следующих равновесиях:



Эти два уравнения можно просуммировать, поскольку выпадающая при этом из рассмотрения частица Fe^{3+} имеет исчезающе малую концентрацию по сравнению с концентрациями других частиц равновесия.



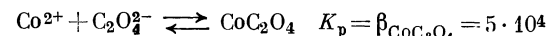
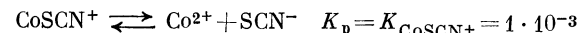
Исходные концентрации, г-мол/л	0,1	0,2		0,3
Равновесные концентрации, г-мол/л	x	$0,1 + x$	$0,1 - x$	$0,4 - x$

По закону действия масс

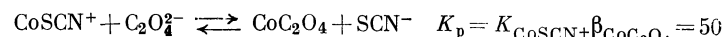
$$K_p = K_{FeSCN^{2+}} \beta_{FeC_2O_4^+} = \frac{(0,1-x)(0,4-x)}{x(0,1+x)} = 2,32 \cdot 10^6$$

Решая это уравнение относительно неизвестной x , получим: $x = [FeSCN^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-7}$ г-мол/л, т. е. окрашенный ион $FeSCN^{2+}$, создающий помехи определению Co (II), практически полностью разрушается.

Теперь необходимо выяснить, как влияет введение маскирующего реагента на основной объект анализа — ион $CoSCN^+$. Ионы Co^{2+} так же, как и Fe^{3+} будут участвовать в двух равновесиях:

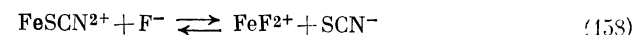


Суммируя эти два уравнения (по тем же соображениям, что и для Fe^{3+}), получим:



Расчет, подобный приведенному выше (для Fe^{3+}), дает равновесную концентрацию $[CoSCN^+] = 7,1 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л. Это означает, что только 7,1% начального количества кобальта, предназначенного для фотометрического определения, останется неизменным, а 92,9% превратится в CoC_2O_4 . Следовательно, в качестве маскирующего средства для рассматриваемой системы оксалат-ион не пригоден.

б. В случае маскирования с помощью фторид-иона следует рассмотреть равновесие:



$$K_p = K_{FeSCN^{2+}} \beta_{FeF^{2+}} = 9,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1,1 \cdot 10^6 = 1,02 \cdot 10^3$$

Хотя константа этого равновесия и меньше константы равновесия (157), тем не менее аналогичные расчеты показывают, что при введении в систему фторид-ионов в количестве, равном количеству присутствующих ионов SCN^- , первоначальная концентрация $[FeSCN^{2+}]$ уменьшается почти в 200 раз; повысив еще больше концентрацию фторид-ионов, можно практически обесцветить и более концентрированные растворы $FeSCN^{2+}$. Роданид кобальта разрушается при

этом не будет, так как фторидные комплексы кобальта очень неустойчивы.

Пример 4. Определить оптимальную избыточную концентрацию реактива, необходимую для полного связывания определяемого иона в окрашенный комплекс в присутствии постороннего иона или в условиях образования нескольких окрашенных комплексных соединений определяемого иона. Например, определить оптимальную концентрацию салициловой кислоты H_2Sal , которую необходимо создать для определения железа в присутствии меди при $pH = 5$. Константа диссоциации салициловой кислоты равна $4 \cdot 10^{-17}$. Ионы Fe^{3+} образуют окрашенный комплекс с салициловой кислотой $FeSal^+$ с константой нестойкости $K_{FeSal^+} = 4 \cdot 10^{-17}$.

Ионы Cu^{2+} тоже образуют комплекс с салициловой кислотой $CuSal$ с константой нестойкости, равной $4 \cdot 10^{-11}$.

Итак:
для $FeSal^+$

$$K_{FeSal^+} = \frac{[Fe^{3+}][Sal^{2-}]}{[FeSal^+]} = 4 \cdot 10^{-17}$$

для $CuSal$

$$K_{CuSal} = \frac{[Cu^{2+}][Sal^{2-}]}{[CuSal]} = 4 \cdot 10^{-11}$$

Удовлетворительное определение железа в присутствии меди возможно только в том случае, если ионы железа будут практически полностью связаны в окрашенный комплекс ($\delta \geq 99\%$), т. е. $[FeSal^+] : [Fe^{3+}] \geq 100 : 1$, в то время как ионы меди должны быть совершенно не связанными в салицилатный комплекс ($\delta \leq 1\%$), т. е. $[CuSal] : [Cu^{2+}] \leq 1 : 100$. Подставив указанные выше отношения концентраций ионов в выражения их констант нестойкости, получим:

$$K_{FeSal^+} = \frac{[Fe^{3+}][Sal^{2-}]}{[FeSal^+]} = \frac{1}{100} [Sal^{2-}]$$

$$K_{CuSal} = \frac{[Cu^{2+}][Sal^{2-}]}{[CuSal]} = 100 [Sal^{2-}]$$

Перемножив левую и правую части рассматриваемых равенств, получим выражение для оптимальной избыточной концентрации ионов реактива*: $K_{FeSal^+} K_{CuSal} = [Sal^{2-}]^2$.

Отсюда $[Sal^{2-}] = \sqrt{K_{FeSal^+} K_{CuSal}}$.

* В общем случае оптимальная избыточная концентрация ионов реактива (для наиболее полного связывания определяемого иона в окрашенный комплекс в присутствии постороннего иона или в условиях возможного образования другого окрашенного комплекса) всегда рассчитывается как среднее геометрическое из произведений констант нестойкости рассматриваемых соединений: $[R] = \sqrt{K_{MR} K_{M_{меш}R}}$ или $[R^-] = \sqrt{K_{MR} K_{MR_2}}$ и т. п.

Подставив значения констант, получим: $[Sal^{2-}] = \sqrt{4 \cdot 10^{-17} \cdot 4 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{-14}$ г-ион/л.

Так как салициловая кислота является слабой, то ее избыточная концентрация будет определяться константой диссоциации и кислотностью среды:

$$[H_2Sal] = \frac{[Sal^{2-}][H^+]^2}{K_{H_2Sal}} = \frac{4 \cdot 10^{-14} (1 \cdot 10^{-5})^2}{4 \cdot 10^{-17}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г-мол/л}$$

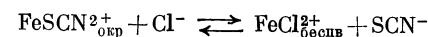
Пример 5. Определить, какова степень связанности Fe^{3+} в окрашенный роданидный комплекс $FeSCN^{2+}$ в присутствии Cl^- , если известно, что избыточная концентрация Cl^- превышает концентрацию SCN^- в 60 раз, и константы нестойкости: для хлоридного комплекса железа

$$K_{FeCl^{2+}} = 3.5 \cdot 10^{-2}$$

для роданидного комплекса железа

$$K_{FeSCN^{2+}} = 9.3 \cdot 10^{-4}$$

При небольших концентрациях Cl^- образует с Fe^{3+} бесцветные комплексы, которые слабее, чем роданидные, однако, при достаточной концентрации их в растворе наступает равновесие*



Константа этого равновесия будет равна:

$$K_p = \frac{[SCN^-][FeCl^{2+}]}{[Cl^-][FeSCN^{2+}]} = \frac{K_{FeSCN^{2+}}}{K_{FeCl^{2+}}} = \frac{9.3 \cdot 10^{-4}}{3.5 \cdot 10^{-2}} = 0.025 = \frac{1}{40}$$

По условию задачи отношение концентраций ионов $[Cl^-] : [SCN^-] = 60$. Подставив это отношение в выражение константы равновесия, найдем соотношение между концентрациями роданидного и хлоридного комплексов железа при этих условиях:

$$\frac{[FeCl^{2+}]}{[FeSCN^{2+}]} = \frac{[Cl^-] K_p}{[SCN^-]} = \frac{60}{40} = 1.5$$

Следовательно, 40% железа будет связано в окрашенный комплекс, а 60% железа будет находиться в форме бесцветного комплекса $FeCl^{2+}$.

Пример 6. Определить соотношение констант нестойкости окрашенных соединений определяемого и мешающего ионов, при котором устраняется влияние последнего. Константы нестойкости сравниваемых соединений будут равны соответственно:

$$K_{MR} = \frac{[M][R]}{[MR]} \quad \text{и} \quad K_{M_{меш}R} = \frac{[M_{меш}][R]}{[M_{меш}R]}$$

* Равновесие между роданидными комплексами железа для простоты не принимается во внимание.

Для устранения влияния окрашенного соединения мешающего иона нужно создать такие условия, при которых определяемый ион будет связан в комплекс на 99%, а мешающий ион — лишь на 1%, т. е. $[M] : [MR] = 1 : 100$ и $[M_{\text{меш}}] : [M_{\text{меш}}R] = 100 : 1$. Подставив эти отношения концентраций в выражения их констант нестойкости, получим:

$$K_{MR} = \frac{1[R]}{100}; \quad K_{M_{\text{меш}}R} = \frac{100[R]}{1}$$

Сопоставив полученные значения между собой, получаем зависимость между константами нестойкости K_{MR} и $K_{M_{\text{меш}}R}$:

$$[R] = 100K_{MR} = \frac{1}{100} K_{M_{\text{меш}}R}$$

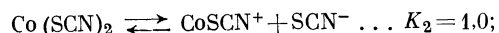
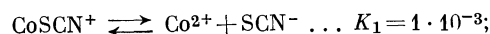
откуда $K_{M_{\text{меш}}R} = 10^4 \cdot K_{MR}$.

Таким образом, для полного устранения влияния мешающего иона необходимо, чтобы константа нестойкости окрашенного соединения определяемого иона была в 10^4 раз меньше константы нестойкости окрашенного соединения мешающего иона.

Расчет равновесных концентраций комплексных ионов [339]

Расчитаем равновесные концентрации комплексных ионов роданида кобальта при 0,02 и 0,2 M избыточной концентрации SCN^- и общем содержании Co^{2+} 0,1 г-ион.

Ионы Co^{2+} с SCN^- образуют следующие комплексы:



Обозначим $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ через x , $[\text{Co}(\text{SCN})_3]^-$ — y , $\text{Co}(\text{SCN})_2$ — z , CoSCN^+ — p , Co^{2+} — q и выразим их через концентрацию x с использованием ступенчатых констант нестойкости. Тогда получим:

$$y = \frac{xK_4}{[\text{SCN}^-]}; \quad z = \frac{yK_3}{[\text{SCN}^-]} = \frac{xK_4K_3}{[\text{SCN}^-]^2};$$

$$p = \frac{zK_2}{[\text{SCN}^-]} = \frac{xK_4K_3K_2}{[\text{SCN}^-]^3};$$

$$q = \frac{pK_1}{[\text{SCN}^-]} = \frac{xK_4K_3K_2K_1}{[\text{SCN}^-]^4}$$

Суммарное количество всех комплексных ионов кобальта равно общему количеству кобальта в растворе, следовательно:

$$x + \frac{xK_4}{[\text{SCN}^-]} + \frac{xK_4K_3}{[\text{SCN}^-]^2} + \frac{xK_4K_3K_2}{[\text{SCN}^-]^3} + \frac{xK_4K_3K_2K_1}{[\text{SCN}^-]^4} = 0,1$$

Для концентрации 0,02 г-ион/л SCN^- получают уравнение:

$$x + \frac{x \cdot 1,1}{0,02} + \frac{x \cdot 1,1 \cdot 5}{(0,02)^2} + \frac{x \cdot 1,1 \cdot 5 \cdot 1,0}{(0,02)^3} + \frac{x \cdot 5,5 \cdot 10^{-3}}{(0,02)^4} = 0,1;$$

$$x + 55x + 1,37 \cdot 10^4 x + 0,68 \cdot 10^6 x + 3,45 \cdot 10^4 x = 0,1;$$

$$72,83 \cdot 10^4 x = 0,1; \quad x = 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион}$$

Затем рассчитывают количество каждого иона и его процентное содержание:

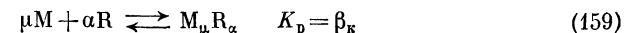
Количество иона, г-ион	Процентное содержание иона от общего количества, %
$x = 1,37 \cdot 10^{-7}$	$x = \frac{1,37 \cdot 10^{-7}}{0,1} \cdot 100 = 1,37 \cdot 10^{-4}$
$y = 55x = 55 \cdot 1,37 \cdot 10^{-7} = 7,55 \cdot 10^{-6}$	$y = \frac{7,55 \cdot 10^{-6}}{0,1} \cdot 100 = 7,55 \cdot 10^{-3}$
$z = 1,37 \cdot 10^4 x = 1,37 \cdot 10^4 \cdot 1,37 \cdot 10^{-7} = 1,87 \cdot 10^{-3}$	$z = \frac{1,87 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100 = 1,87$
$p = 0,68 \cdot 10^6 x = 0,68 \cdot 10^6 \cdot 1,37 \cdot 10^{-7} = 9,3 \cdot 10^{-2}$	$p = \frac{9,3 \cdot 10^{-2}}{0,1} \cdot 100 = 93,00$
$q = 3,45 \cdot 10^4 x = 3,45 \cdot 10^4 \cdot 1,37 \cdot 10^{-7} = 4,74 \cdot 10^{-3}$	$q = \frac{4,74 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100 = 4,74$

Аналогичный расчет производят для концентрации SCN^- 0,2 г-ион/л.

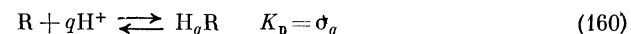
Расчет оптимального значения pH раствора [340]

При взаимодействии гидролизующихся металл-ионов с реактивами слабодиссоциированного характера выход продукта реакции зависит от pH раствора. Повышение pH приводит к увеличению концентрации аниона реактива, но из-за увеличения гидролиза уменьшается концентрация металл-иона. Снижение pH подавляет гидролиз, но увеличивает протонизацию реактива. Существует некоторое оптимальное значение pH раствора, при котором наблюдается максимальный выход продукта реакции. Для установления этого значения pH необходимо рассмотреть основные процессы, протекающие в растворе:

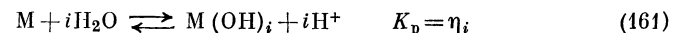
1. Образование фотометрируемого соединения



2. Протонизация реактива



3. Образование гидроксокомплексов металл-иона



Введем обозначения: $[H^+] = h$; $[M_\mu R_\alpha] = x$

Начальная концентрация металл-иона C_M

Начальная концентрация реактива C_R .

Применяя закон действия масс к равновесиям (160) и (161), получим:

$$[M(OH)_i] = \eta_i [M] h^{-i}; \quad [H_q R] = \sigma_q [R] h^q$$

На основании закона сохранения массы можно написать:

$$C_M = \mu x + [M] \sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i};$$

$$C_R = \alpha x + [R] \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q$$

Откуда

$$[M] = \frac{C_M - \mu x}{\sum \eta_i h^{-i}} \quad \text{и} \quad [R] = \frac{C_R - \alpha x}{\sum \sigma_q h^q}$$

Применяя закон действия масс к равновесию (159), получаем:

$$x = \beta_k \left(\frac{C_M - \mu x}{\sum \eta_i h^{-i}} \right)^\mu \left(\frac{C_R - \alpha x}{\sum \sigma_q h^q} \right)^\alpha \quad (162)$$

Частная производная этого выражения, взятая по h , после приравнивания ее к нулю позволяет вычислить $[H^+]$, отвечающее наибольшему выходу продукта реакции x .

$$\frac{\partial}{\partial h} \left[\left(\sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i} \right)^\mu \left(\sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q \right)^\alpha \right] = 0$$

Взяв производную и раскрыв знаки сумм, получаем уравнение:

$$\begin{aligned} & \mu \left(\frac{\eta_1}{h^2} + \frac{2\eta_2}{h^3} + \dots \right) (1 + \sigma_1 h + \sigma_2 h^2 + \dots) - \\ & - \alpha \left(1 + \frac{\eta_1}{h} + \frac{\eta_2}{h^2} + \dots \right) (\sigma_1 + 2\sigma_2 h + 3\sigma_3 h^2 + \dots) = 0 \end{aligned} \quad (163)$$

Подставив в уравнение (163) значения для α , μ , η_i и σ_q и решив его, находят искомое оптимальное значение $[H^+]$, которое, как видно из уравнения (163), не зависит ни от начальных концентраций компонентов, ни от константы образования продукта реакции. Для простейшего случая, когда образуется соединение состава 1 : 1 и ступенчатость процессов (160) и (161) отсутствует, т. е. $\alpha = \mu = I = Q = 1$, уравнение (163) принимает более простой вид:

$$\frac{\eta_1}{h^2} (1 + \sigma_1 h) - \left(1 + \frac{\eta_1}{h} \right) \sigma_1 = 0$$

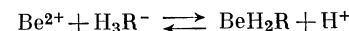
откуда

$$\begin{aligned} h &= [H^+]_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{\eta_1}{\sigma_1}} = \\ &= \sqrt{\frac{K_{\text{HR}}}{K_{\text{MOH}}}} K_w = 1 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{K_{\text{HR}}}{K_{\text{MOH}}}} \end{aligned} \quad (164)$$

Если расчет оптимального значения рН не совпадает с опытными данными, то это указывает на неправильное представление о химизме процесса.

Пример 1. Рассчитать оптимальное значение рН для реакции Be^{2+} с альбероном.

Ионы Be^{2+} с альбероном образуют окрашенное соединение по реакции:



Так как образуется простейший комплекс состава 1 : 1, а в результате гидролиза Be^{2+} — простейший гидроксоион BeOH^+ , то стехиометрические коэффициенты реагирующих частиц во всех равновесиях будут одинаковыми и равными единице ($\alpha = \mu = I = Q = 1$). Следовательно, расчет оптимального значения рН производят по формуле (164):

$$[H^+]_{\text{opt}} = 1 \cdot 10^{-7} \sqrt{K_{\text{HR}}/K_{\text{MOH}}}$$

По литературным данным [160, 161] константа диссоциации альберона, отвечающая равновесию $\text{H}_3\text{R}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{R}^{2-}$, равна $5,3 \cdot 10^{-3}$. Константа нестойкости гидроксокомплекса BeOH^+ равна $3,31 \cdot 10^{-8}$ [341].

Подставив значения $K_{\text{H}_3\text{R}^-}$ и K_{BeOH^+} в формулу (164), получим:

$$\begin{aligned} [H^+]_{\text{opt}} &= 10^{-7} \sqrt{\frac{5,3 \cdot 10^{-3}}{3,31 \cdot 10^{-8}}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л} \\ \text{pH}_{\text{opt}} &= 4,4 \end{aligned}$$

Полученная величина рН = 4,4 хорошо согласуется с установленной экспериментально (рН = 4,5) [342].

Пример 2. Найти оптимальное значение рН для реакции $\text{Fe}(\text{II})$ с 1-нитрозо-2-нафтолом (НР).

По литературным данным [13] $\text{Fe}(\text{II})$ образует с 1-нитрозо-2-нафтолом соединение состава 1 : 3. Константа диссоциации реактива равна $2 \cdot 10^{-8}$. Константа нестойкости гидроксокомплекса FeOH^+ равна $2,75 \cdot 10^{-6}$. Поскольку $\mu = I = Q = 1$, а $\alpha = 3$, для расчетов используем общее уравнение (163). Подставляя в него значения для μ , α , I и Q , получаем:

$$\frac{\eta_1}{h^2} (1 + \sigma_1 h) - 3 \left(1 + \frac{\eta_1}{h} \right) \sigma_1 = 0$$

После некоторых преобразований решаем квадратное уравнение относительно неизвестной h :

$$h = [H^+]_{\text{онт}} = \frac{-\sigma_1 \eta_1 \pm \sqrt{\sigma_1^2 \eta_1^2 + 3\sigma_1 \eta_1}}{3\sigma_1}$$

Выражая $\sigma_1 = \frac{1}{K_{\text{HR}}}$ и $\eta_1 = \frac{K_w}{K_{\text{FeOH}^+}}$ и используя только положительное значение корня, получим:

$$[H^+]_{\text{онт}} = \frac{-\frac{K_w}{K_{\text{HR}}K_{\text{FeOH}^+}} + \sqrt{\frac{K_w^2}{K_{\text{HR}}^2 K_{\text{FeOH}^+}^2} + 3 \frac{K_w}{K_{\text{HR}}K_{\text{FeOH}^+}}}}{3/K_{\text{HR}}} =$$

$$= 0,66 \cdot 10^{-8} \left[-\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,75 \cdot 10^{-6}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{2,75^2 \cdot 4 \cdot 10^{-28}} + 3 \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-8} \cdot 2,75 \cdot 10^{-6}}} \right] =$$

$$= 0,4 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/л или } \text{pH}_{\text{онт}} = 8,4$$

Расчитанная величина оптимального значения $\text{pH} = 8,4$ хорошо согласуется с экспериментально установленным значением pH раствора для этого определения. Опытное $\text{pH}_{\text{онт}} = 7,5$ [162].

Пример 3. Рассчитать оптимальное значение pH для реакции ионов никеля с диметилглиоксимом.

Никель с диметилглиоксимом (в присутствии окислителя) образует внутриккомплексное соединение состава 1 : 3. Константа кислотной диссоциации диметилглиоксима равна $2,88 \cdot 10^{-11}$. Константа нестойкости гидроксил-иона Ni равна $1,07 \cdot 10^{-5}$. Поскольку $\mu = I = Q = 1$, а $\alpha = 3$, то расчет выполняется аналогично предыдущему примеру (см. пример 2):

$$[H^+]_{\text{онт}} = \frac{-\frac{K_w}{K_{\text{HR}}K_{\text{NiOH}^+}} + \sqrt{\frac{K_w^2}{K_{\text{HR}}^2 K_{\text{NiOH}^+}^2} + 3 \frac{K_w}{K_{\text{HR}}K_{\text{NiOH}^+}}}}{3/K_{\text{HR}}} =$$

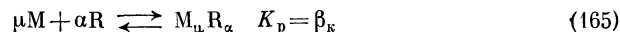
$$= 0,96 \cdot 10^{-11} \left[-\frac{10^{-14}}{2,88 \cdot 10^{-11} \cdot 1,07 \cdot 10^{-5}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{2,88^2 \cdot 10^{-22} \cdot 1,07^2 \cdot 10^{-10}} + 3 \frac{10^{-14}}{2,88 \cdot 10^{-11} \cdot 1,07 \cdot 10^{-5}}} \right] =$$

$$= 3,25 \cdot 10^{-10} \text{ г-ион/л; } \text{pH}_{\text{онт}} = 9,5$$

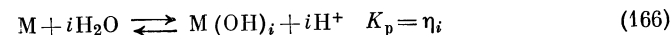
Вычисление концентрации реагента, обеспечивающей необходимую полноту связывания определяемого элемента [340]

При взаимодействии гидролизующегося металл-иона M с реагентом H_qR , являющимся слабой кислотой, в растворе существуют следующие равновесия:

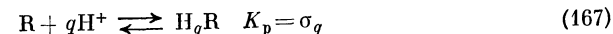
образование фотометрируемого соединения



гидролиз определяемого иона



протонизация реагента



Обозначая равновесные концентрации $[H^+] = h$, $[M_{\mu}R_{\alpha}] = x$, начальные концентрации определяемого иона и реагента соответственно C_M и C_R и применяя закон действия масс к равновесиям (166) и (167), получим:

$$[M(OH)_i] = \eta_i [M] h^{-i}; \quad [H_qR] = \sigma_q [R] h^q$$

На основании закона сохранения массы имеем:

$$C_M = \mu x + [M] \sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i}$$

$$C_R = \alpha x + [R] \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q$$

$$\text{откуда } [M] = \frac{C_M - \mu x}{\sum \eta_i h^{-i}} \text{ и } [R] = \frac{C_R - \alpha x}{\sum \sigma_q h^q}.$$

Наконец, применяя закон действия масс к равновесию (165), получаем уже встречавшееся уравнение (162):

$$x = \beta_k \left[\frac{C_M - \mu x}{\sum \eta_i h^{-i}} \right]^{\mu} \left[\frac{C_R - \alpha x}{\sum \sigma_q h^q} \right]^{\alpha}$$

В зависимости от поставленных условий решение этого уравнения позволяет рассчитать либо γ -долю несвязанной начальной концентрации определяемого элемента, либо его абсолютную несвязанную концентрацию C_{Δ} (в г-мол/л).

1. Расчет γ -доли несвязанной C_M .

$$C_M - \mu x = \gamma C_M; \quad \mu x \approx C_M \text{ и } x \approx \frac{C_M}{\mu}$$

Введя в уравнение (162) условные обозначения f , S и B

$$f = \sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i}; \quad S = \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q;$$

$$B = \frac{\beta_k}{f^{\mu} S^{\alpha}} = \frac{\beta_k}{\left(\sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i} \right)^{\mu} \left(\sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q \right)^{\alpha}}$$

получают более простое выражение этого уравнения:

$$\frac{C_M}{\mu} = B (\gamma C_M)^\mu \left(C_R - C_M \frac{\alpha}{\mu} \right)^\alpha$$

$$C_R = \frac{\alpha}{\mu} C_M + C_M^{\frac{1-\mu}{\alpha}} (B\mu\gamma)^{-\frac{1}{\alpha}} \gamma^{\mu-\frac{1}{\alpha}} \quad (168)$$

Так как определение проводят при оптимальном (известном) значении pH и константы η_i и σ_q также известны, величина B легко вычисляется.

Для простейшего случая, когда $\alpha = \mu = I = Q = 1$ выражение (168) приобретает вид:

$$C_R = C_M + \frac{1}{\gamma B} = C_M + \frac{fS}{\gamma \beta_K} \quad (169)$$

2. Расчет несвязанной концентрации C_M , равной C_Δ (в $g\text{-мол/л}$).

По условию $C_M - \mu x = C_\Delta$; $\mu x \approx C_M$; $x \approx \frac{C_M}{\mu}$. Учитывая эти условия и подставляя условные обозначения f , S и B в уравнение (162), получим:

$$\frac{C_M}{\mu} = B C_\Delta^\mu \left(C_R - C_M \frac{\alpha}{\mu} \right)^\alpha$$

откуда

$$C_R = \frac{\alpha}{\mu} C_M + C_M^{\frac{1-\mu}{\alpha}} (B\mu) ^{-\frac{1}{\alpha}} C_\Delta^{\mu-\frac{1}{\alpha}} \quad (170)$$

Для простейшего случая, когда $\alpha = \mu = I = Q = 1$, получаем

$$C_R = C_M \left[1 + \frac{1}{C_\Delta B} \right] = C_M \left[1 + \frac{fS}{\beta_K C_\Delta} \right] \quad (171)$$

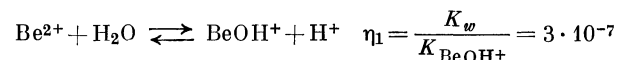
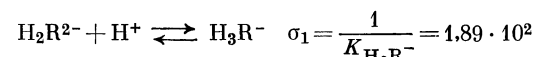
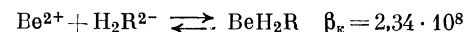
Нужную для расчетов концентрацию C_M находят при оптимальных значениях навески анализируемого образца и фотометрируемого объема (см. стр. 51)

$$C_M = \frac{10ap}{WA_M} [g\text{-мол/л}]$$

где a — оптимальная навеска, g ; p — содержание определяемого элемента в образце, %; A_M — атомный вес элемента M ; W — оптимальный объем раствора, $мл$.

Пример 1. Вычислить начальную концентрацию альберона (H_3R^-), обеспечивающую связывание Be^{2+} в окрашенный комплекс на 99,9% ($\gamma = 1 \cdot 10^{-3}$). Взаимодействие происходит между гидро-

лизующимся ионом и слабой кислотой при $C_M = 1 \cdot 10^{-4} g\text{-ион/л}$ и $h_{\text{опт}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$:



Так как $\mu = \alpha = I = Q = 1$ начальную концентрацию C_R рассчитывают по уравнению (169). Определив $f = \sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i} = 1,01$

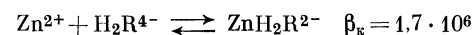
и $S = \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q = 1,005$, находят:

$$C_R = 1 \cdot 10^{-4} + \frac{1,01 \cdot 1,005}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 2,34 \cdot 10^8} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} g\text{-мол/л}$$

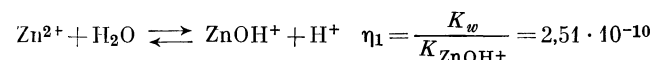
Количество альберона, добавляемое при определении бериллия в этих условиях, по опытным данным составляет 1 $мл$ 0,1% раствора в объеме 10 $мл$ [342], что соответствует концентрации $C_R = 1,8 \times 10^{-4} g\text{-мол/л}$.

Пример 2. Вычислить начальную концентрацию ксиленолового оранжевого (H_3R^-), обеспечивающую: а) связывание Zn^{2+} в $1 \cdot 10^{-4} M$ водном растворе $ZnCl_2$ до равновесной концентрации $Zn^{2+} = 1 \cdot 10^{-6} g\text{-ион/л}$ при pH = 5,8; б) связывание Zn^{2+} в окрашенный комплекс на 99,9% при pH = 5,8.

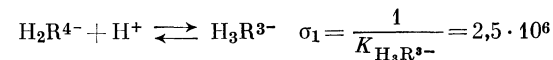
Ксиленоловый оранжевый образует комплекс с цинком по реакции:



Кроме того, происходит образование гидроксоионов Zn^{2+}



и протонизация реагента:



Так как стехиометрические коэффициенты $\mu = \alpha = I = Q = 1$, то для расчетов используем уравнения (171) и (169).

а. По условию: $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4} g\text{-ион/л}$; $C_\Delta = 1 \cdot 10^{-6} g\text{-ион/л}$; $h = 1,58 \cdot 10^{-6}$.

Вычислив $f = \sum_{i=0}^I \eta_i h^{-i} = 1$ и $S = \sum_{q=0}^Q \sigma_q h^q = 4,95$ находят:

$$C_R = C_M \left(1 + \frac{fS}{\beta_K C_\Delta} \right) = 1 \cdot 10^{-4} \left(1 + \frac{1 \cdot 4,95}{1,7 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-6}} \right) = 3,91 \cdot 10^{-4} g\text{-мол/л}$$

б. По условию: $C_{Zn^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; $h = 1,58 \cdot 10^{-6}$; $\gamma = 1 \cdot 10^{-3}$.

Определив $f = 1$ и $S = 4,95$, вычисляют:

$$C_R = C_M \cdot \frac{fS}{\gamma\beta_k} = 1 \cdot 10^{-4} + \frac{1 \cdot 4,95}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^6} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ г-мол/л}$$

Расчет полноты извлечения определяемого соединения органическими растворителями

Полнота извлечения определяемого иона зависит от коэффициента распределения его в несмешивающихся друг с другом растворителях. Коэффициент распределения представляет собой отношение суммарных равновесных концентраций распределяющегося вещества в обеих фазах растворителей (органическая фаза и вода):

$$k_p = \frac{\sum [M]_o}{\sum [M]_в}$$

Полноту извлечения вещества характеризуют также и степенью извлечения E :

$$E = \frac{1}{1 + \frac{W}{k_p V}} \cdot 100\%$$

где W и V — объемы водной и неводной фаз соответственно, измеренные в одних и тех же единицах.

Очевидно, чем больше коэффициент распределения K_p и меньше отношение W/V , тем выше степень извлечения E . Зависимость между числом экстракций p , необходимых для уменьшения содержания экстрагируемого вещества в водной фазе в $x_{\text{нач}}/x_{\text{кон}}$ раз, коэффициентом распределения K_p и объемами несмешивающихся фаз W и V выражается формулой:

$$x_{\text{кон}} = x_{\text{нач}} \left[\frac{W}{W + k_p V} \right]^p \quad (172)$$

или

$$p = \frac{\lg x_{\text{нач}} - \lg x_{\text{кон}}}{\lg (W + k_p V) - \lg W}$$

где $x_{\text{нач}}$ и $x_{\text{кон}}$ — начальная и конечная концентрации извлекаемого вещества в водной фазе.

Пример 1. Определить степень извлечения диметилглиоксимины никеля из 50 мл водного раствора (рН-8) при встряхивании с 5 мл хлороформа. Коэффициент распределения $k_p = 440$.

$$E = \frac{100}{1 + \frac{50}{440 \cdot 5}} = 97,5\%$$

Пример 2. 100 мл водного раствора, содержащего 5 г-мол/л HCl и 0,5 г-мол/л FeCl₃, встряхивают с 10 мл диэтилового эфира. Коэффициент распределения FeCl₃ в системе эфир — вода в этих условиях составляет 17,6. Вычислить:

а) степень извлечения и снижение концентрации Fe³⁺ в водной фазе за одну экстракцию;

б) число последовательных экстракций, необходимых для доведения концентрации Fe³⁺ в водной фазе до величины $1 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л.

$$\text{а) } E = \frac{100}{1 + \frac{100}{17,6 \cdot 10}} = 63,5\%$$

$$x_1 = 0,5 \cdot \frac{100}{100 + 17,6 \cdot 10} = 0,18 \text{ г-мол/л}$$

$$\text{б) } p = \frac{\lg 0,5 - \lg 10^{-4}}{\lg (100 + 17,6 \cdot 10) - \lg 100} \approx 9 \text{ экстракций}$$

Пример 3. Из водных 0,1 M растворов солей La, Sm и Th объемом по 100 мл последние извлекаются в виде оксинолятов трехкратной экстракцией хлороформом. Рассчитать минимальный объем растворителя при однократной экстракции, необходимый для уменьшения концентрации каждого из элементов в водном растворе до величины $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ г-мол/л. Коэффициенты распределения соответственно равны: $k_{La} = 370$; $k_{Sm} = 280$; $k_{Th} = 250$.

$$V_{\text{мин}} = \frac{W}{k_p} \left(\frac{1}{x_{\text{нач}}^p} \cdot \frac{1}{x_{\text{кон}}^p} - 1 \right)$$

$$V_{La} = \frac{100}{370} \left(10^{-\frac{1}{3}} \cdot 10^{4/3} - 1 \right) \approx 2,5 \text{ мл}$$

$$V_{Sm} = \frac{100}{280} (10^{-1/3} \cdot 10^{4/3} - 1) \approx 3,5 \text{ мл}$$

$$V_{Th} = \frac{100}{250} (10^{-1/3} \cdot 10^{4/3} - 1) \approx 4,0 \text{ мл}$$

Задачи для самостоятельных расчетов

Для облегчения самостоятельных расчетов рассмотрим несколько решений задач.

Задача 1. При определении железа в виде моносульфосалицилата оптическая плотность раствора, содержащего 0,23 мг железа в 50 мл, оказалась равной 0,264 при толщине слоя (кюветы) 2 см. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента погашения моносульфосалицилата железа.

Дано: $D = 0,264$; $l = 2$ см; $q_{Fe} = 0,23$ мг; $W = 50$ мл.

Определить ϵ .

Решение. Из уравнения основного закона светопоглощения известно, что

$$\varepsilon = \frac{D}{Cl}$$

Концентрацию железа определяют по формуле:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{q_{\text{Fe}}}{W A_{\text{Fe}}} = \frac{0,23}{50 \cdot 55,85} \approx 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ мг-ион/мл (или г-ион/л)}$$

Затем определяют ε :

$$\varepsilon = \frac{D}{C_{\text{Fe}} l} = \frac{0,264}{7,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2} \approx 1,7 \cdot 10^3$$

Ответ: $\varepsilon \approx 1,7 \cdot 10^3$.

Задача 2. Навеску стали 0,1 г растворили в 100 мл кислоты. Аликвотную часть раствора, равную 15 мл, обработали реактивами в мерной колбе емкостью 50 мл и по калибровочному графику определили, что в ней содержится 0,123 мг никеля. Определить процентное содержание никеля в стали.

Дано: $W_{\text{общ}} = 100 \text{ мл}$; $W_1 = 15 \text{ мл}$; $q_{\text{ст}} = 0,1 \text{ г}$; $q'_{\text{Ni}} = 0,123 \text{ мг}$; $W_2 = 50 \text{ мл}$.

Определить a_{Ni} .

Решение. Процентное содержание никеля a_{Ni} определяют по формуле:

$$a_{\text{Ni}} = \frac{q_{\text{Ni}}}{q_{\text{ст}}} \cdot 100$$

$$q_{\text{Ni}} = \frac{q'_{\text{Ni}} W_{\text{общ}}}{W_1} = \frac{0,123 \cdot 100}{15} = 0,82 \text{ мг}$$

($W_2 = 50 \text{ мл}$ в расчете не используется, так как содержание никеля, определенное графически, дано в пересчете на 50 мл; $q'_{\text{Ni}} = 0,123 \text{ мг/50 мл}$)

$$a_{\text{Ni}} = \frac{0,82}{100} \cdot 100 = 0,82\%$$

Ответ: в стали содержится 0,82% никеля.

Задача 3. Содержание алюминия в анализируемых алюмосиликатах находится в пределах 0,5—1,0%. Какую навеску алюмосиликата следует взять для анализа, если конечный объем раствора составляет 100 мл, для определения Al^{3+} берут 25 мл этого раствора, а стандартные растворы содержат 2—10 мг алюминия в 40 мл раствора.

Дано: $a_{\text{Al}} = 0,5\text{—}1,0\%$; $W_{\text{общ}} = 100 \text{ мл}$; $W_1 = 25 \text{ мл}$; $q_{\text{ст}} = 2 \div 10 \text{ мг}$; $W_{\text{ст}} = 40 \text{ мл}$.

Определить навеску алюмосиликата.

Решение. Навеска алюмосиликата должна быть такой, чтобы содержание алюминия в аликвотной (фотометрируемой) части раствора находилось в пределах указанных концентраций стандартного раствора соли алюминия.

Концентрация стандартного раствора соли алюминия будет равна:

$$C_{\text{ст}} = \frac{q_{\text{ст}}}{W_{\text{ст}}} = \frac{2 \div 10}{40} = 0,05 \div 0,25 \text{ мг/мл}$$

Количество алюминия в аликвотной части исследуемого раствора должно быть в следующих пределах:

$$q'_{\text{ст}} = C_{\text{ст}} W_1 = (0,05 \div 0,25) 25 = 1,25 \div 6,25 \text{ мг}$$

$$q_{\text{общ}} = q'_{\text{ст}} \frac{W_{\text{общ}}}{W_1} = (1,25 \div 6,25) \cdot \frac{100}{25} = 5 \div 25 \text{ мг}$$

Навеска алюмосиликата будет равна:

1) при 0,5%-ном содержании алюминия

$$q = \frac{q_{\text{общ}} \cdot 100}{0,5} = \frac{(5 \div 25) \cdot 100}{0,5 \cdot 1000} = 1,0 \div 5,0 \text{ г}$$

2) при 1%-ном содержании алюминия

$$q = \frac{q_{\text{общ}} \cdot 100}{1,0} = \frac{(5 \div 25) \cdot 100}{1,0 \cdot 1000} = 0,5 \div 2,5 \text{ г}$$

Ответ: навеска алюмосиликата должна быть взята в пределах от 1,0 до 2,5 г.

Задача 4. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,12 мг марганца в 100 мл, равнялась 0,152. Измеряли ее при $\lambda = 525 \text{ нм}$ в кювете с толщиной слоя 3 см. Вычислить кажущийся молярный коэффициент погашения ε .

Ответ: $\varepsilon = 2,33 \cdot 10^3$.

Задача 5. Оптическая плотность раствора формальдоксимата марганца концентрации 0,07 мг Мп в 50 мл, измеренная при $\lambda = 455 \text{ нм}$ в кювете с толщиной слоя 1 см, равна 0,280. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента погашения.

Ответ: $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$.

Задача 6. Оптическая плотность раствора трисульфосалицилата железа, измеренная при $\lambda = 433 \text{ нм}$ в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,149. Для реакции взято 4 мл 0,0005820 М раствора железа и колориметрическая реакция проведена в колбе емкостью 50 мл. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента погашения для данной реакции при $\lambda = 433 \text{ нм}$.

Ответ: $\varepsilon = 1,56 \cdot 10^3$.

Задача 7. При спектрофотометрическом определении никеля в виде соединения с диметилглиоксимом в присутствии окислителя

в щелочной среде для раствора с концентрацией никеля 0,025 мг в 50 мл было получено значение оптической плотности, равное 0,324 (при измерении в кювете с толщиной слоя 2 см; $\lambda = 470$ нм). Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента погашения.

Ответ: $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^4$.

Задача 8. Светопропускание исследуемого раствора равно 62,3%. Какова оптическая плотность данного раствора?

Ответ: $D = 0,205$.

Задача 9. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,205. Вычислить светопропускание этого раствора в процентах.

Ответ: $T = 62,3\%$.

Задача 10. Для определения железа методом колориметрического титрования было взято 15 мл испытуемого раствора. На титрование пошло 4,3 мл стандартного раствора железа, содержащего 0,01 мг в 1 мл. Вычислить молярную концентрацию испытуемого раствора.

Ответ: $C = 5,1 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л.

Задача 11. Для определения марганца в стали методом колориметрического титрования было взято 15 мл раствора, приготовленного растворением 0,1 г образца стали в 50 мл, и проведено окисление марганца до перманганат-иона. На титрование пошло 4,5 мл стандартного раствора перманганата, содержащего 0,01 мг марганца в 1 мл. Вычислить процентное содержание марганца в испытуемом образце стали.

Ответ: 0,07%.

Задача 12. В момент уравнивания интенсивности окраски растворов по методу разбавления содержание перманганата в стандартном растворе равно 1,55 мг. Вычислить содержание марганца (в г) в холостой пробе, если объемы стандартного раствора и холостой пробы в момент совпадения интенсивности их окрасок были соответственно равны 32,5 и 23,4 мл.

Ответ: $2,15 \cdot 10^{-3}$ г.

Задача 13. Вычислить молярную концентрацию определяемого вещества в исследуемом растворе, если известно, что для колориметрической реакции его было взято 20 мл, а объем стандартного раствора в момент совпадения интенсивности окрасок при определении по методу разбавления равнялся 41,5 мл. Концентрация определяемого компонента в стандартном растворе равна $2,7 \cdot 10^{-5}$ М.

Ответ: $C = 5,6 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л.

Задача 14. При колориметрическом определении железа по методу уравнивания вычислили, что содержание железа в стандартном растворе равно 0,173 мг. Каково процентное содержание железа в анализируемом образце, если навеску 0,2 г растворили в объеме 100 мл, для колориметрической реакции взяли 0,2 мл приготовленного раствора и после проведения реакции объем довели до 50 мл?

Ответ: 43,25%.

Задача 15. При колориметрическом определении марганца с формальдоксимом был использован метод уравнивания. При этом высоты столбов стандартного и исследуемого растворов в момент уравнивания интенсивности окрасок полей окуляра в колориметре были соответственно равны 20,5 и 17,3 см при содержании марганца 0,05 мг в стандартном растворе. Какова молярная концентрация исследуемого раствора, если для колориметрической реакции взяты 5 мл этого раствора и реакция проведена в объеме 50 мл?

Ответ: $C = 2,15 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Задача 16. Содержание молибдена в стали составляет примерно 0,3%. Какова должна быть навеска этой стали, растворенная в 100 мл, чтобы содержание молибдена в исследуемом растворе не превышало 0,5 мг. Исследуемый раствор готовят из аликвотной части исходного раствора (20 мл) в мерной колбе емкостью 50 мл.

Ответ: 0,833 г.

Задача 17. Значение молярного коэффициента погашения раствора моносульфосалицилата железа равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитать, каково должно быть содержание железа (в мг) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах емкостью 100 мл, чтобы оптические плотности при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 см укладывались в интервал значений от 0,1 до 1,0.

Ответ: 0,349—3,490 мг.

Задача 18. Величина молярного коэффициента погашения раствора комплексного соединения равна 15 000. Какова минимальная концентрация вещества (в г), которую можно определить с помощью данной колориметрической реакции, если эта реакция проводится в мерной колбе емкостью 25 мл и оптическая плотность раствора имеет величину не ниже 0,1 при толщине слоя кюветы 3 см?

Ответ: $C = 5,5 \cdot 10^{-8}$ А г/25 мл (А — атомный вес определяемого вещества).

Задача 19. Для определения марганца в стали навеску ее в 0,1 г растворили в смеси серной, фосфорной и азотной кислот, затем раствор разбавили до 100 мл. Для колориметрирования отобрали 20 мл этого раствора и реакцию провели в колбе емкостью 100 мл. По калибровочному графику содержание марганца в этом растворе равно 0,71 мг. Каково процентное содержание Mn в стали?

Ответ: 3,55%.

Задача 20. Известно, что образец стали содержит около 0,5% кремния. Какую навеску стали следует растворить в 100 мл, чтобы, отбирая 25 мл этого раствора в колбу емкостью 50 мл, получить окраску, соответствующую по интенсивности окраске раствора, содержащего 0,25 мг кремния в 50 мл раствора?

Ответ: 200 мг.

Задача 21. Навеску стали 0,1 г, содержащую никель, растворили в азотной кислоте и довели объем раствора до 100 мл. Для колориметрического определения никеля при помощи диметилглиоксима взяли 2,5 мл этого раствора и после проведения реакции объем раствора довели до 50 мл. По калибровочному графику нашли,

что количество никеля, содержащегося в этом растворе, равно 0,014 мг. Каково процентное содержание никеля в стали?

Ответ: 0,56%.

З а д а ч а 22. Найти процентное содержание молибдена в образце стали, если известно, что навеску стали 0,2 г растворили в 100 мл смеси кислот и по калибровочному графику нашли количество молибдена в 25 мл этого раствора, которое составило 0,3 мг.

Ответ: 0,6%.

З а д а ч а 23. Молярный коэффициент погашения α -фурилдиоксимата никеля в хлороформе составляет 19 000. Какое минимальное процентное содержание никеля в чистом алюминии может быть определено этим реактивом, если навеска Al не должна превышать 1 г, максимальный объем хлороформного экстракта составляет 10 мл, толщина кюветы равна 5 см, минимальная оптическая плотность раствора, при которой ошибка измерения не превышает 10%, равна 0,020.

Ответ: $1,23 \cdot 10^{-5}\%$.

З а д а ч а 24. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6}\%$. Каким минимальным молярным коэффициентом погашения должно обладать комплексное соединение меди, в виде которого ее определяют спектрофотометрически, если навеска образца не должна превышать 1 г, конечный объем измеряемого раствора не должен быть меньше 5 мл, кювета имеет $l = 5$ см, минимальное значение оптической плотности, при которой возможна точность не ниже 10%, составляет 0,020.

Ответ: $\epsilon_{\text{мин}} = 1,29 \cdot 10^5$.

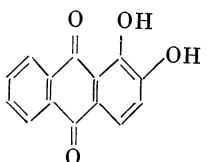
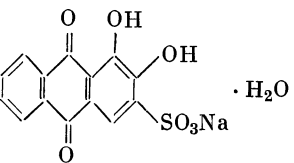
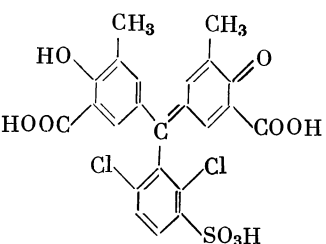
ПРИЛОЖЕНИЕ

НЕКОТОРЫЕ РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Определяемый элемент	Порядковый номер реактива
Азот	
$\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$	134, 149.
NO_2^-	7, 96, 129.
NO_3^-	28, 57.
Алюминий	2, 3, 4, 5, 11, 32, 62, 79, 90, 93, 111, 122, 139, 166, 169, 174, 182.
Барий	77, 108, 115, 133, 170.
Бериллий	4, 5, 11, 12, 15, 21, 22, 23, 81, 99, 111, 113, 146, 158, 169, 174, 182.
Бор	11, 12, 21, 27, 72, 81, 87, 121, 122, 169.
Ванадий	15, 17, 35, 66, 79, 80, 84, 90, 111, 117, 124, 125, 138, 166, 167.
Висмут	7, 37, 42, 59, 61, 66, 67, 68, 76, 79, 86, 111, 121, 122, 132, 154, 158.
Вольфрам	20, 52, 58, 93, 111, 130, 132, 152, 163.
Галлий	3, 11, 24, 25, 29, 30, 31, 33, 79, 82, 84, 90, 111, 124, 125, 130, 163, 169.
Гафний	2, 52, 79, 90, 158.
Германий	52, 91, 122, 163.
Железо	4, 6, 11, 15, 16, 37, 39, 49, 56, 62, 75, 76, 79, 80, 84, 90, 101, 105, 106, 111, 124, 132, 136, 137, 140, 146, 152, 155, 162, 164, 166, 174, 177, 183.

Определяемый элемент	Порядковый номер реактива
Золото	37, 42, 45, 59, 66, 87, 130, 153.
Индий	2, 11, 30, 32, 59, 79, 84, 90, 93, 111, 122, 123, 124, 125, 139, 163, 169, 182.
Иридий	37, 75, 84, 104, 124, 172.
Кадмий	24, 25, 42, 56, 59, 62, 66, 69, 78, 111, 124, 130, 159, 161.
Калий	55, 149.
Кальций	1, 11, 70, 74, 77, 95, 119, 173, 181.
Кобальт	11, 18, 37, 49, 51, 56, 59, 62, 66, 75, 76, 84, 88, 92, 101, 102, 103, 105, 106, 111, 117, 124, 125, 132, 135, 161, 168.
Кремний	91.
Литий	158, 170.
Магний	83, 98, 111, 116, 157, 159, 169, 173, 180, 181.
Марганец	35, 56, 62, 66, 75, 76, 84, 110, 111, 113, 124, 150, 161, 167.
Медь	11, 20, 26, 41, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 56, 59, 60, 62, 63, 64, 67, 75, 76, 79, 84, 101, 111, 112, 113, 123, 124, 125, 126, 135, 136, 137, 161, 183.
Молибден	15, 20, 37, 52, 58, 79, 82, 84, 111, 117, 132, 141, 148, 155, 163, 171, 183.
Мышьяк	29, 62, 66, 73, 81, 91.
Никель	11, 19, 42, 49, 51, 56, 59, 62, 66, 67, 75, 76, 79, 101, 102, 111, 113, 123, 124, 135, 136, 151, 162, 167, 168, 176, 177, 178, 183.
Ниобий	3, 9, 11, 14, 78, 79, 82, 109, 111, 117, 118, 121, 125, 132, 143, 155, 163, 175.
Олово	8, 32, 58, 62, 66, 78, 79, 82, 93, 111, 114, 122, 152, 163.
Осмий	37, 60, 84, 121, 125, 154.
Палладий	19, 37, 40, 45, 49, 51, 66, 67, 68, 79, 84, 101, 102, 103, 104, 106, 124, 125, 132, 136, 153, 164, 168, 177.
Платина	40, 45, 59, 68, 84, 104, 107, 156, 172.
Рений	49, 60, 84, 132, 154, 168, 177.
Р. З.	3, 13, 79, 124.
Родий	84, 85, 124, 172.
Ртуть	31, 42, 45, 59, 60, 62, 68, 78, 90, 111, 120, 124, 132, 144, 153, 178.
Рубидий	55, 149.
Рутений	15, 84, 102, 104, 106, 135, 154, 161.

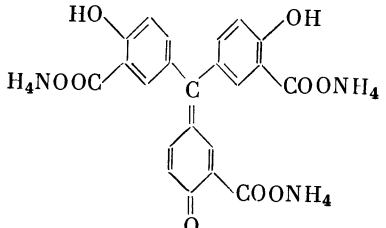
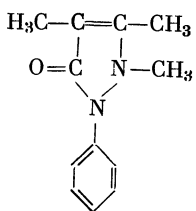
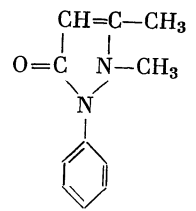
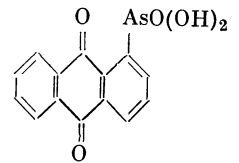
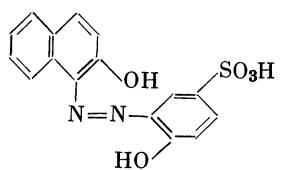
Определяемый элемент	Порядковый номер реактива
Свинец	10, 13, 31, 42, 56, 59, 60, 62, 67, 79, 111, 124, 125, 133, 144.
Селен	34, 38, 44, 59, 89, 162.
Серебро	42, 45, 59, 62, 66, 153.
Скандий	2, 3, 11, 13, 79, 82, 93, 111, 122, 125, 145, 163, 169.
Стронций	77, 95, 108, 115, 171, 173.
Сурьма	3, 7, 14, 24, 25, 27, 31, 37, 62, 66, 68, 78, 87, 91, 121, 126, 130, 163.
Таллий	24, 25, 27, 37, 41, 42, 59, 79, 87, 111, 124, 125, 130, 149.
Тантал	11, 29, 32, 74, 78, 87, 93, 121, 122, 125, 130, 131, 163, 175, 182.
Теллур	66, 68, 86, 165.
Технеций	58, 60.
Титан	3, 11, 14, 37, 54, 65, 71, 79, 80, 90, 111, 117, 121, 125, 136, 137, 138, 146, 155, 163, 175.
Торий	2, 3, 11, 12, 13, 73, 79, 80, 90, 93, 106, 111, 143, 147, 158, 169.
Уран	3, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 33, 39, 53, 66, 72, 73, 79, 93, 94, 111, 117, 124, 125, 132, 135, 137, 138, 152, 155, 158, 169, 173, 175.
Фосфор	78, 91.
Фтор	2, 3, 121, 128.
Хлор	35.
Хром	35, 60, 75, 87, 111, 113, 175.
Цезий	55, 149.
Церий	28, 37, 80, 111.
Цинк	10, 24, 25, 27, 42, 56, 59, 79, 97, 111, 123, 124, 125, 130, 139, 144, 159, 161, 179.
Цирконий	2, 3, 4, 5, 11, 13, 15, 32, 43, 52, 62, 73, 74, 79, 80, 90, 100, 109, 111, 118, 121, 122, 125, 127, 128, 139, 141, 142, 143, 147, 158, 163, 169, 171, 173, 182.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
2	Ализарин (1,2-диоксиантрахинон)		240,22
3	Ализариновый красный S (ализарин S)		360,38
4	Альберон (хромазуrol S — натриевая соль)		539,35

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

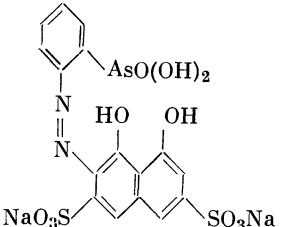
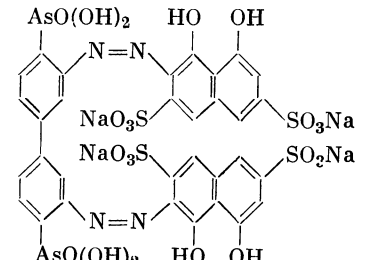
Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт. н.м.}}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Ca	520		0.2000		Четыреххлористый углерод	[344]
Al	530	$1.5 \cdot 10^4$	0.0080 *	0.0180 *	Вода + этиловый спирт	[1, 11]
In						[345]
Hf						[346]
F	520	$5.26 \cdot 10^3$	0.0030	0.0280 *	Вода	[168]
Sc						[347]
Th						[686]
Zr	520	$5.26 \cdot 10^3$	0.0180 *	0.0180 *	Вода + этиловый спирт	[11, 168]
Al	580	$9.0 \cdot 10^3$	0.2000	0.0030	Вода	[11]
Nb	490	$3.35 \cdot 10^3$				0.0280 *
Ga	520	$2.2 \cdot 10^3$ **	0.0200 *	0.0200 *	»	[11, 168]
F						[11]
Sc						[168]
La	550	$7.2 \cdot 10^3$	0.0200 *	0.0200 *	»	[168]
Ti	520	$3.4 \cdot 10^3$	0.0690 *	0.0690 *	»	[168]
Th						[168, 686]
U (IV)						[349]
Zr	520	$7 \cdot 10^3$	0.0130 *	0.0130 *	»	[350, 351]
Sb (III)	440	$3.7 \cdot 10^3$	0.0330 *	0.0330 *	»	[168]
Al	530	$2.7 \cdot 10^4$ **	0.0100	0.0013	»	[342, 352]
Be	570	$2.13 \cdot 10^4$	0.0100	0.0013	»	[342, 353, 354]
Fe	560	$4.1 \cdot 10^4$	0.0025	0.0022 *	»	[342]
Zr						[355]

рного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес	Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
							практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
5	Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты)		473.37	Al Be U Zr	525 535 (530) 540 550	$1.24 \cdot 10^4$ $2.2 \cdot 10^3$ $8.0 \cdot 10^3$	0.0020 0.0008 0.0120 *	Вода » »	[11] [356, 357] [349] [350, 351]	
6	Антипириметан		196.23	Fe	475	$3.5 \cdot 10^4$	0.0016	Хлороформ	[374—376]	
7	Антипирин		182.22	Bi NO_2^- Sb	325 500 345	0.2000 0.2000 0.2000	0.2000 0.2000	Амилацетат Хлороформ »	[358] [358] [1] [358]	
8	Антрахас (антрахинон- α -арсоновая кислота)		332.15	Sn					[70]	
9	Антрацен-хромфиолетовый (хромфиолетовый К)		344.33	Nb	570		0.5000	Вода	[359]	

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине моляр

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
11	Арсеназо I (неоторин)		592.33
12	Арсеназо II		1182.65

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{out}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Pb	470		0,0500		Бутиловый спирт	[360]
Zn	490		0,0500		»	[360]
Al	600	$1,3 \cdot 10^4$		0,0025 *	Вода	[361]
B	635	$6,14 \cdot 10^3$		0,0018 *	H_2SO_4 (1 : 1)	[362, 363]
Be	580	$1,10 \cdot 10^4$	0,0020	0,0008	Вода	[357]
Ca	565	$8,0 \cdot 10^3$ **	0,0400	0,0050 *	»	[364]
Co	600	$2,5 \cdot 10^4$		0,0025 *	»	} [363]
Cu	600	$9,7 \cdot 10^3$		0,0070 *	»	
Fe	600	$1,15 \cdot 10^4$		0,0050 *	»	[11]
Ga	600	$3,5 \cdot 10^3$		0,0200 *	»	[363]
Ni	600	$5,0 \cdot 10^3$		0,0120 *	»	[365]
Nb	580				»	[366]
Sc	570	$1,7 \cdot 10^4$		0,0030 *	»	[345]
In	520	$3,6 \cdot 10^3$		0,0320 *	»	[348, 367]
Ta	580	$2,4 \cdot 10^4$	0,3000	0,0076 *	»	[369]
Ti	580	$6,4 \cdot 10^3$	4,0000	0,0080 *	»	[368]
Th					»	[370]
U	600 (640)	$2,28 \cdot 10^4$		0,0100 *	»	[350, 351]
Zr	580	$9,7 \cdot 10^3$		0,0100 *	»	[371]
Be	575				»	[362]
B	640	$1,1 \cdot 10^2$ **		0,1000	H_2SO_4 (конц.)	[372]
Th					Вода	[373]
U (VI)	620					

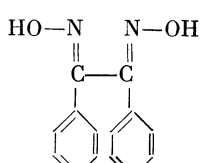
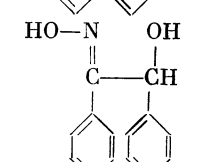
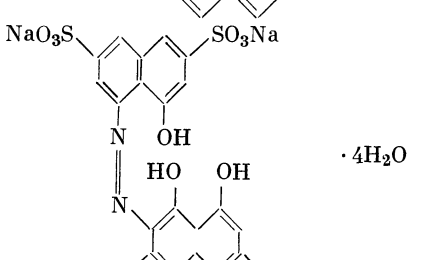
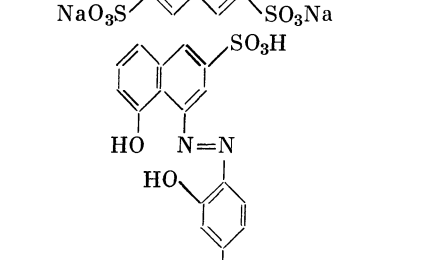
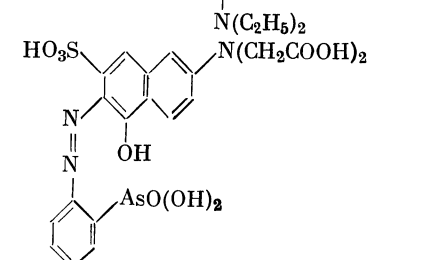
ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см}$. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
14	Аскорбиновая кислота		176,13
15	Ацетил — ацетон (ацетил — диметилкетон)		100,11
16	Батофенантролин (4,7-дифенил-1,10-фенантролин)		332,48
17	Бензогидроксаямовая кислота		137,12
18	α-Бензилмонооксим		225,24

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{н.м.}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Pb	665	$1.0 \cdot 10^4$		0,0200 *		[363]
P. З.	600	$(4-6) \cdot 10^4$		$\sim 0,0030 *$		[377, 521]
Sc	665	$1.6 \cdot 10^4$		0,0028 *		[378, 379]
Th	640	$1.25 \cdot 10^5$	0,0200	0,0019 *	HCl (6н.)	[380-383]
U (IV)	670	$1.2 \cdot 10^5$	0,0400	0,0020 *	HCl (6н.)	[384, 385]
U (VI)	656	$6.0 \cdot 10^4$		0,0040 *	HNO ₃ (6н.)	} [386, 387]
		$7.5 \cdot 10^4$		0,0032 *	Вода	
Zr	665	$1.2 \cdot 10^5$		0,0008 *	HCl (10н.)	[381, 382, 388]
	680	$1.25 \cdot 10^4$	1,0000	0,0070 *	Вода	[350, 351]
Nb	345		0,0500		»	[348]
Sb					»	[389]
Ti	360				»	[347]
U	400	$1.67 \cdot 10^3$		0,1450 *	»	[349, 373]
Be	295	$3.16 \cdot 10^4$	0,1000	0,0003	Хлороформ	[390, 391]
Fe (III)	440				Ацетил — ацетон	} [74]
Mo (VI)	352	$1.63 \cdot 10^3$		0,0590 *	»	
V (III)	390				Хлороформ	} [392]
V (V)	450				»	
Zr	275	$3.49 \cdot 10^4$		0,0027 *	Бензол	[168]
U (VI)	400	$5.8 \cdot 10^2$		0,4100 *		[373]
Ru	506				Хлороформ, бензол	[74]
Fe (II)	533	$2.24 \cdot 10^4$		0,0025	Изоамиловый спирт	[11, 324, 393, 394]
V	450				Гексиловый спирт	[395]
Co	386	$2.1 \cdot 10^4$		0,0028 *	Четыреххлористый углерод	[168]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине мляр

ного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см.}$

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
19	α -Бензилдиоксим (никелон, α -дифенилдиоксим)		240,26
20	α -Бензоиноксим (купрон)		227,27
21	Бериллон II (ИРЕА)		810,61
22	Бериллон III		415,40
23	Бериллон IV		582,53

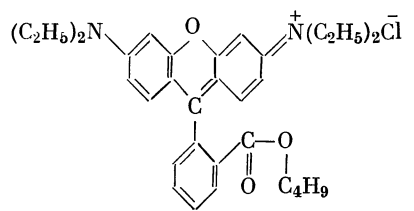
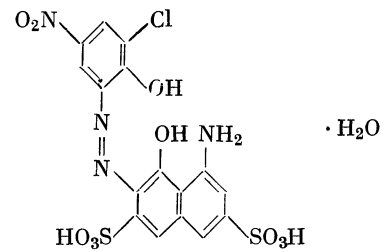
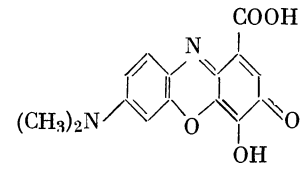
* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения.
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически.

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Ni	406 273	$1,2 \cdot 10^4$ $5,0 \cdot 10^4$	0,0010	0,0049 * 0,0012	Хлороформ Хлороформ + + этиловый спирт	[324] [324, 396]
Pd	325	$1,96 \cdot 10^4$		0,0054 *	То же	[397—399]
Cu	440	$2,8 \cdot 10^3$		0,0230 *	Хлороформ	[168]
Mo	490				Изопропиловый эфир	[400]
W	405					
Be	625	$1,28 \cdot 10^4$ **	0,0400	0,0007	Вода	[401—403]
B	650	$3,31 \cdot 10^3$		0,0034 *	H_2SO_4 (конц.)	[404]
Be	526	$1,92 \cdot 10^4$	0,0100	0,0005 *	Вода	[401, 405, 406]
Be	530	$1,9 \cdot 10^4$ **	0,0100	0,0005 *	»	[401, 406]

рного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см}$.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес	Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}^{\text{н.м}}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
							практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
24	4,4'-Бис-(диметиламино)-3'-нитродифенилантипирилкарбинол (3-МФПК)		486,79	Ga Cd Sb Tl Zn	585	$4,5 \cdot 10^4$	0,1000	0,0027 *	Бензол	[409] [410] [407] [411] [408]
25	4,4'-Бис-(метилбензиламино)-фенилантипирилкарбинол (бис-МБАФПК)		609,15	Ga Cd Sb Tl Zn	585	$4,66 \cdot 10^4$	0,0500	0,0027 *	Толуол	[409] [410] [407] [411] [408]
26	Бисциклогексаноноксалилдигидразон		298,49	Cu	600	$1,6 \cdot 10^4$		0,0040	Вода	[412]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
28	Бруцин	$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 4H_2O$	466,54
29	Бутилпродамин Б		535,10
30	Галлион ИРЕА		536,90
31	Галлоцианин		300,28

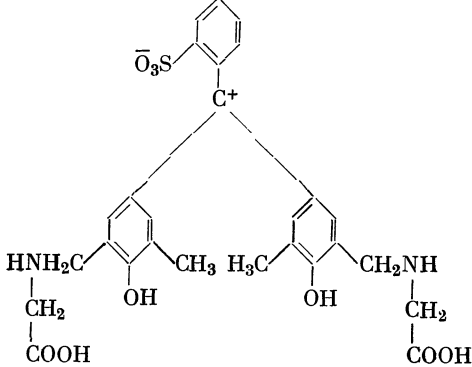
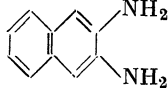
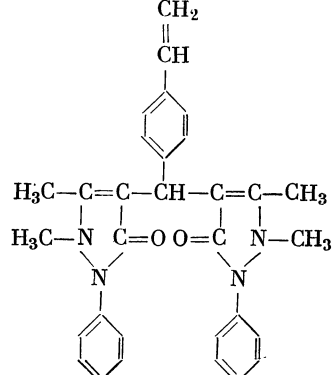
Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
B Sb Tl (III) Zn	610		0,0500 0,0300		Бензол »	[413] [414] [70, 414] [414]
NO_3^- Ce	410	$1,5 \cdot 10^3 **$		0,0420 *	Вода, хлороформ H_2SO_4 (1н.)	[347, 415] [416]
As Ga Ta			0,0012		Диэтиловый эфир, ацетон Толуол Бензол	[417] [418] [348]
Ga In	600	$3,06 \cdot 10^4$		0,0038 *		} [345]
Ga Hg Pb Sb						} [419]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l = 1 \text{ см}$.

** Приближенное значение молярного коэффициента погашения рассчитано теоретически по литературным данным.

рого коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l = 1 \text{ см}$.

ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
33	Глицинкрезоловый красный		556.59
34	2,3-Диаминонафталин		158.20
35	Диантипирилвинилбензолметан		487.66

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине моляр

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Al In Sn (IV) Ta Zr	565 525	$1,19 \cdot 10^4$ $1 \cdot 10^4$		0,0097 * 0,0119 *	Вода	[1, 346] [345] [168, 420] [421] [422]
Ga U	510	$2,5 \cdot 10^4$	0,0500	0,0028 *		[423] [424]
Se	376 520	$2,38 \cdot 10^4$ $4,1 \cdot 10^4$		0,0033 * 0,0020 *	Циклогексан	[425] [701, 702]
Ce Cr Mn V	550	$3,4 \cdot 10^4$	0,0500	0,0015 *	H_3PO_4 (5н.)	[426] } [428] [427]

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
36	Диантипирил-3,4-диметокси-фенилметан		524.90
37	Диантипирил-метан		385.52
38	3,3'-Диамино-бензидин (тетраамино-дифенил)		214.28

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт'}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Ce Cr Mn V	475	$9.2 \cdot 10^4$	0.0200	0.0006 *	H ₃ PO ₄ (7н.)	[426] [428] [427]
Au Bi Ce Co Fe	450 475	$\sim 1.5 \cdot 10^4$ ** $3.5 \cdot 10^4$	0.0800 0.0400	0.0016 *	Хлороформ Вода	[683] [429] [426] [433] [430]
Ir Mo Os Pd Sb Tl	346	$1.07 \cdot 10^4$	4.0000	0.0178 *	Хлороформ »	[432] [434] [435] [436] [437] [438]
Ti	420 395 480	$6.0 \cdot 10^4$ $6.8 \cdot 10^4$ $\sim 6 \cdot 10^4$ **	0.0800 0.0100 0.0100	0.0008 * 0.0007 * »	» » »	[439, 684] [440] [443—445]
Se (VI)	420 340	$1.7 \cdot 10^4$ $2.89 \cdot 10^4$	0.2000	0.0047 * 0.0054	Толуол Вода	[425] [703]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения.
** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически.

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
40	Дибензилдитиооксамид (ДБТА)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{S} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	300,40
41	Дибензилдитиокарбаминат цинка	$\text{Zn} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array} \right]_2$	610,18
42	Ди-β-нафтилтиокарбазон	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	356,40

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

Определяемые элементы	λ _{опт} , нм	ε _λ	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Fe (III) U	410	1,7 · 10 ⁴		0,0033 *	Бутилацетат Бензол	[74] [11, 74]
	400	2,0 · 10 ⁴		0,0130		
Pd Pt	450	1,9 · 10 ⁴		0,0057 *	Хлороформ »	[446]
	520	2,55 · 10 ⁴		0,0077 *		
Cu	438	1,67 · 10 ⁴		0,0038	Четыреххлористый углерод	[447]
Tl	430	1,36 · 10 ³ **		0,1500	Хлороформ	[448]
Ag	505	4,73 · 10 ⁴	0,0500	0,0023 *	»	[450]
Au (III)	475	8,35 · 10 ⁴		0,0024 *	»	} [74]
Bi	520	1,14 · 10 ⁵		0,0019 *	»	
Cd	545	1,07 · 10 ⁵		0,0011 *	»	[11]
Cu	570	7,8 · 10 ⁴		0,0009 *	»	[74]
Hg	520	9,0 · 10 ⁴	0,0400	0,0022	»	[449]
Ni	575 (533)	9,3 · 10 ⁴		0,0007	Четыреххлористый углерод	[74, 472]
Pb	550	8,0 · 10 ⁴		0,0026 *	Хлороформ	} [74]
Tl (I)	540	3,8 · 10 ⁴		0,0054 *	»	
Zn	533	1,70 · 10 ⁵		0,0004 *	Четыреххлористый углерод	[11]

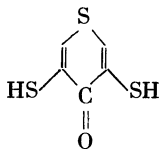
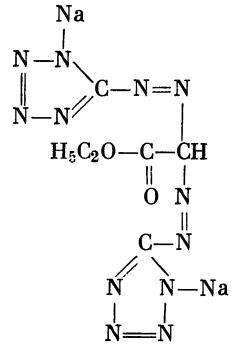
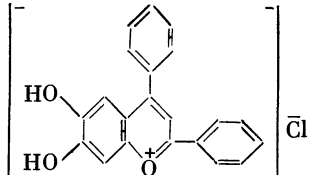
ного коэффициента поглощения при D=0,001 и l=1 см.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
43	<i>n</i> -Диметиламино-бензолазофениларсоновая кислота		349,22
44	4-Диметиламино-1,2-фенилендиамин		151,24
45	<i>n</i> -Диметиламино-бензильден-роданин		264,25
46	2,9-Диметил-1,10-фенантролин (неокупроин)		208,24
47	2,9-Диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батокупроин)		360,46

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}^*$, н.м.	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Zr						[70]
Se						[451]
Ag	460	$2,0 \cdot 10^4$		0,0054 *	Вода	[11, 146]
Au	495	$2,3 \cdot 10^4$		0,0050	»	
Cu	550	$2,0 \cdot 10^4$	0,0020	0,0099 *	Хлороформ	[11, 146]
Pd						} [452]
Pt						
Hg		$2,85 \cdot 10^4$ **		0,0070	Вода	[453]
Cu	454	$8,0 \cdot 10^3$		0,0080	Изоамиловый спирт	[324, 454]
	457	$7,9 \cdot 10^3$	0,0500	0,0080	Хлороформ	[11, 455, 456]
Cu (I)	479	$1,42 \cdot 10^4$		0,0045	Гексиловый спирт	[11, 324, 457]

лярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
49	Диметилглиоксим (диацетилдиоксим)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	116.12
50	Димеркаптопирион		176.26
51	Динатрийэтилбис-(5-тетразолил-азо)-ацетат (ТЕТРА)		384.17
52	6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопирилий хлорид		350.76

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине моляр

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	$\% \chi$	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Cu	554	$1.1 \cdot 10^4$		0.0058	Изоамиловый спирт	[458]
Co	265	$2.45 \cdot 10^4$	0.0100	0.0024*	Хлороформ	} [1]
Cu						
Fe						
Ni	375	$3.5 \cdot 10^3$	0.0600	0.0045	»	[324, 396]
	470	$1.3 \cdot 10^4$				
	375	$1.5 \cdot 10^3$				
Pd	375	$1.5 \cdot 10^3$	0.0600	0.0300	Хлороформ	[460]
Re	450	$6.9 \cdot 10^3$				
Cu	496	$3.36 \cdot 10^4$		0.0019		[461]
Co	590	$1.2 \cdot 10^4$		0.0050		} [462]
Cu	535	$1.45 \cdot 10^4$				
Ni	508	$3.1 \cdot 10^4$				
Pd	600	$9.6 \cdot 10^3$				
Ge	500	$3.9 \cdot 10^4$	0.0400	0.0200	Вода	[464]
Hf						
Mo						
W						
Zr						
						[465]
						[466]
						[463—466]
						[465]

ного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

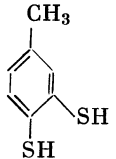
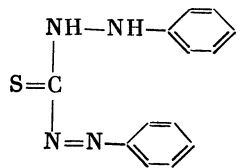
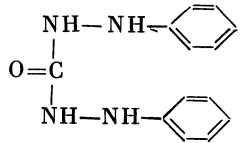
№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
53	Диоксималеиновая кислота	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	148,07
54	3,4-Диоксиаробензол-4'-амино-2'-сульфокислота		309,30
55	Дипикрилат натрия		461,23
56	2,2'-Дипиридил (α,α'-дипиридил)		156,19
57	Дисульфобензойная кислота		254,12

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молч

** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретиче

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
U						[349]
Ti						[467]
Cs K Rb	400 470 (500) 400	$8 \cdot 10^2$	4,0000	0,0490 *	Ацетон	[468] [146] [468]
Cd Fe (II) Co (II) Cu Mn (II) Ni Pb Zn	295 522 552 295 (304) 300 (310) 296 305 300 295 (306)	$1,72 \cdot 10^4$ $8,6 \cdot 10^3$ $1,11 \cdot 10^4$ ** $1,6 \cdot 10^4$ $1,58 \cdot 10^4$ $1,6 \cdot 10^4$ $1,8 \cdot 10^4$ $1,5 \cdot 10^4$ $1,7 \cdot 10^4$		0,0065 * 0,0065 0,0050 0,0037 * 0,0041 * 0,0035 * 0,0033 * 0,0138 * 0,0038 *	Вода Вода, <i>o</i> -крезол Хлороформ Вода » » » »	[11, 168] [11, 469, 470] [11] [168]
NO_3^-						[1]

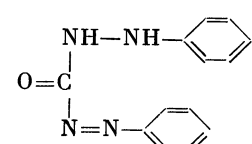
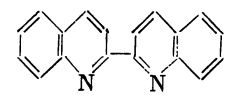
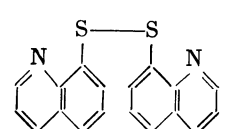
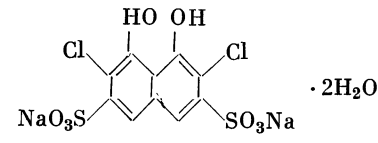
рного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
58	Дитиол (толуол-3,4-дитиол)		156.27
59	Дитизон (дифенилтиокарбазон)		256.32
60	Дифенилкарбазид (1,5-дифенилкарбогидразид)		242.28

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт'}}$, н.м	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Mo	675	$2.4 \cdot 10^4$	0.1000	0.0040 *	Бутилацетат Вода Хлороформ Амилацетат	[11, 146]
Sn (II)	530	$5.8 \cdot 10^3$ **		0.0210 *		[11, 146, 168]
Tc	450	$1.5 \cdot 10^4$		0.0066 *		[471]
W	640	$2.0 \cdot 10^4$		0.0092 *		[146]
Ag	462	$3.05 \cdot 10^4$		0.0036	Четырех-хлористый углерод	[11, 450]
Au	450	$2.4 \cdot 10^4$		0.0083 *	Хлороформ	[74]
Bi	490	$8.0 \cdot 10^4$		0.0030	Четырех-хлористый углерод	[11, 74]
Cd	518	$8.0 \cdot 10^4$		0.0014	Хлороформ	[11]
Co (II)	542	$5.92 \cdot 10^4$		0.0001 *	»	[96]
Cu	550	$4.52 \cdot 10^4$		0.0014	Четырех-хлористый углерод	[1, 11]
Hg	490	$7.0 \cdot 10^4$		0.0044	Хлороформ	} [11]
In	510	$8.7 \cdot 10^4$		0.0014 *	»	
Ni	510	$3.0 \cdot 10^4$		0.0020	Четырех-хлористый углерод	
Pb	520	$6.65 \cdot 10^4$		0.0031	Хлороформ	[11]
	450	$3.44 \cdot 10^4$		0.0032 *	Четырех-хлористый углерод	[168]
Pt	720	$2.7 \cdot 10^4$		0.0073 *	Бензол	[96]
Se (IV)	(490) 410	$7.0 \cdot 10^4$		0.0012 *	Четырех-хлористый углерод	[74]
Zn	535	$9.6 \cdot 10^4$		0.0007 *	То же	[1, 11]
Tl (I)	505	$3.36 \cdot 10^4$		0.0061 *	Хлороформ	[1, 96]
Cu	495	$1.59 \cdot 10^5$		0.0004 *	Бензол	[474]
	540	$5.5 \cdot 10^4$		0.0012		[475]
Cr	540	$4.17 \cdot 10^4$	0.0010	0.0012 *	Изоамиловый спирт	[11, 146, 347]
Hg	525	$1.5 \cdot 10^5$		0.0013 *	Хлороформ	[476]
Os	550		»		[477]	
Pb					[11]	
Re	540	$4.65 \cdot 10^2$ **		0.4000	HCl (8 н.)	[478]
Tc					Хлороформ	[479]

* Условная чувствительность (мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения $D=0,001$ и $l=1$ см.
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

ного коэффициента поглощения $D=0,001$ и $l=1$ см.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
62	Дифенилкарбазон		240,27
63	2,2'-Дихинолил (2,2' дихинолин, купроин)		256,30
64	8,8'-Дихинолилдисульфид		320,44
65	2,7-Дихлорхромотроповая кислота (натриевая соль)		469,18

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Bi	360	$2,47 \cdot 10^4$	0,0700	0,0080		[480]
Ag					Толуол	[1, 74, 419]
Al						
As						
Cd	483	$3,67 \cdot 10^4$		0,0031 *		
Co (II)	555	$4,5 \cdot 10^4$		0,0013 *		
Cu (I)	550	$3,75 \cdot 10^4$		0,0017 *		
Cu (II)	550	$6,8 \cdot 10^4$		0,0010 *		
Fe (II)	508	$3,57 \cdot 10^4$		0,0016 *		
Fe (III)	507	$5,03 \cdot 10^4$		0,0011 *		
Hg (I)	565	$8,6 \cdot 10^4$		0,0023 *		
Mn (II)	495	$2,4 \cdot 10^4$		0,0023 *		
Ni	480	$4,9 \cdot 10^4$		0,0012 *		
Pb	535	$6,13 \cdot 10^4$		0,0034 *		
Sb						
Sn (II)	555	$2,48 \cdot 10^4$		0,0048 *		
Zn	550	$3,3 \cdot 10^4$		0,0020 *		
Cu (I)	545	$5,5 \cdot 10^3$		0,0120 *	Изоамиловый спирт	[11]
Cu (I)	432	$9,5 \cdot 10^3$		0,0067	Хлороформ	[481]
Ti						[341] [343]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине моляр

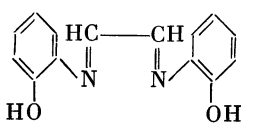
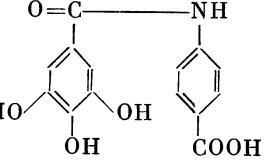
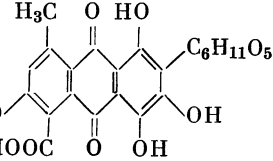
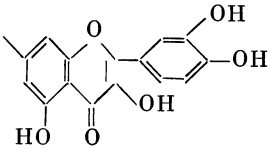
ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
66	Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДДК, купраль)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{SNa} \end{array}$	225,19
67	Диэтилдитиофосфат калия	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{SK} \end{array}$	224,23
68	Иодид калия	KI	166,01

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_λ	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая мгг/мл	условная, мгг/см ²		
Au	410	$1,97 \cdot 10^3$		0,1000 *	Четыреххлористый углерод	[74]
Ag	340	$5,4 \cdot 10^3$		0,0200 *	То же	[168]
As (III)	560	$2,46 \cdot 10^4$ **		0,0080	Пиридин	[710]
	340	$3,6 \cdot 10^3$		0,0210 *	Четыреххлористый углерод	[168]
Bi	370	$9,0 \cdot 10^3$		0,0230 *	То же	[11]
	400	$5,0 \cdot 10^3$		0,0420 *	» »	[146]
Co (III)	367	$1,4 \cdot 10^4$		0,0042 *	» »	[146, 419]
	262	$3,27 \cdot 10^4$		0,0034 *	» »	[74]
Cd	436	$1,28 \cdot 10^4$		0,0040	» »	[164]
Mn	400	$3,7 \cdot 10^3$		0,0150	» »	[482, 483]
Ni	325	$3,7 \cdot 10^4$		0,0018	Изоамиловый спирт	[11, 419]
	385	$6,0 \cdot 10^4$		0,0010 *	» »	[146]
Pd	305	$5,48 \cdot 10^4$		0,0020 *	Четыреххлористый углерод	[168]
Sn (IV)	415	$2,4 \cdot 10^3$		0,0500 *	То же	[168, 484]
Te (IV)	428	$3,16 \cdot 10^3$		0,0400 *	» »	[146]
	380	$4,0 \cdot 10^3$	0,4000	0,0600 *	Изоамиловый спирт	[168, 349]
V	400	$3,79 \cdot 10^3$		0,0135 *	Хлороформ	} [74]
Sb (III)	350	$3,37 \cdot 10^3$		0,0360 *	»	
Bi	330	$1,6 \cdot 10^4$		0,0131 *	Четыреххлористый углерод	[74]
Cu	420	$1,6 \cdot 10^4$		0,0040	Хлороформ	[485]
Ni	330	$1,78 \cdot 10^4$		0,0032 *	»	} [74]
Pb	295	$7,7 \cdot 10^3$		0,0268 *	»	
Pd	295	$3,1 \cdot 10^4$		0,0035 *	»	
Bi	337	$3,4 \cdot 10^4$		0,0062 *	Вода	[146]
Hg	465	$1,10^4$ **		0,0200	»	[11]
	280	$2,0 \cdot 10^3$		0,1000 *	Изоамиловый спирт	[486]
Pd	408	$1,0 \cdot 10^4$		0,0110	»	[487]
Pt	490	$1 \cdot 10^4$ **			Вода	[11]
Sb	330	$3,2 \cdot 10^4$	0,5000	0,0038 *	H ₂ SO ₄ (3 н.)	[146]
	425	$4,3 \cdot 10^3$		0,0400	Вода	[11, 488]
Te (IV)	285	$8,9 \cdot 10^4$		0,0015 *	»	[168]

* Условная чувствительность (в мгг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при D=0,001 и l=1 см.
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

ного коэффициента поглощения при D=0,001 и l=1 см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
70	Кальмагит		240,26
71	<i>n</i> -Карбоксигалланилид		289,24
72	Карминовая кислота		492,39
73	Кверцетин		302,25

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{н.м.}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Cd	560				Вода	[347]
Ca	525	$1.6 \cdot 10^4$		0.0025 *	Этиловый спирт + хлороформ	[489]
Ti						[341]
B	585	$1 \cdot 10^4$ **	0.0500	0.0011 *	H_2SO_4 (1 : 1) Вода	[146]
U	554	$1 \cdot 10^4$ **		0.0230		[349, 490]
As	398	$2.5 \cdot 10^4$		0.0030 *	Ацетон Этиловый спирт (40%) Этиловый спирт	[491]
Hf	425	$3.25 \cdot 10^4$		0.0055 *		[715]
Th	422	$3.3 \cdot 10^4$	0.0500	0.0071 *	Вода + этиловый спирт	[492]
Zr	440	$3.1 \cdot 10^4$		0.0030 *		[350, 493]
U (VI)	480	$1.28 \cdot 10^4$ **		0.0180 *		[373]

рного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента погашения
** Приближенное значение молярного коэффициента погашения рассчитано теоретически

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
75	Комплексон II (хелатон-2, ЭДТА, этилендиаминтетрауксусная кислота)		292.25
76	Комплексон III (трилон Б, хелатон 3, Na-ЭДТА)		372.24
77	о-Крезолфтаlein-комплексон (фтаleinкомплексон, фтаlein-пурпур, крезол-фталексон)		636.60
78	Кристаллический фиолетовый (кристаллволет)		570.11

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Ca	480				Вода	[494]
Ta					»	[367, 495]
Zr	590	$6.2 \cdot 10^3$		0.0148 *	»	[350, 351]
Co (III)	580	$2.3 \cdot 10^2$	1.0000	0.2600 *	»	[168, 419]
Cr	396	$\sim 3 \cdot 10^2$ **	1.0000		»	[419, 496]
(538)						
Cu	700		35.0000		»	[419]
Fe (II)	366		4.0000		»	
Ir	313	$3.2 \cdot 10^3$		0.0600	»	
Mn (III)	500		1.0000		»	[419]
Ni	580	$0.82 \cdot 10^2$ *	0.4000	0.7200 *	»	
Bi	263	$9.35 \cdot 10^3$		0.0224 *	»	[168, 419]
Co (III)	546	$\sim 3 \cdot 10^2$ **	1.0000		»	[419]
Cu	700		35.00		»	
Fe (III)	366		4.0000		»	
Mn (III)	500		1.0000		»	[419]
Ni	580	$\sim 1 \cdot 10^2$ **	0.4000		»	
Ba	575	$3.0 \cdot 10^4$		0.0040	»	[498]
Ca	575	$3.0 \cdot 10^4$		0.0014	»	[11, 146]
Sr	575	$2.9 \cdot 10^4$ **		0.0030	»	[11]
Cd	580	$1.3 \cdot 10^5$		0.0009 *	Ацетон	[499, 704]
Hg						[499]
Nb						[499, 500]
P		$3.1 \cdot 10^4$ **		0.0010	Бутиловый спирт	[11]
Sb	540	$5 \cdot 10^4$ **		0.0025 *	Толуол	[501]
Sn (II)	595	$8.5 \cdot 10^4$		0.0014 *	Хлороформ	[502]
Ta	592	$6.6 \cdot 10^4$	0.0200	0.0028 *	Бензол	[348, 500]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине моля
 ** Приближенное значение молярного коэффициента погашения рассчитано теоретиче

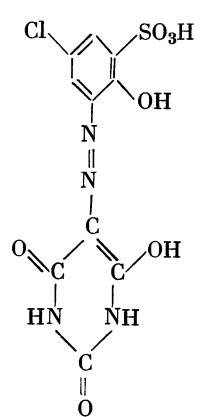
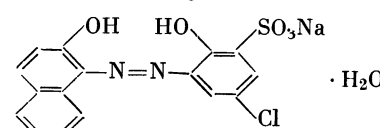
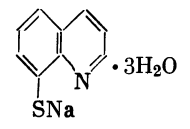
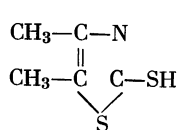
ского коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
79	Ксиленоловый оранжевый	$(\text{HOOCCH}_2\text{C})_2\text{N}$ $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 	672.60
80	Купферон		155.16
81	Куркумин		368.39

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{онт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Al	555	$1.5 \cdot 10^4$		0,0018 *	Вода	[503, 505]
Bi	540	$1.23 \cdot 10^4$ **		0,0170	»	[504, 506]
Cu	580	$2.4 \cdot 10^4$	0,0250	0,0027 *	»	[507]
Fe	550	$2.66 \cdot 10^4$		0,0021	»	[473, 508]
Ga	545	$3.29 \cdot 10^4$	0,2000	0,0021 *	»	[509]
In	560	$2.59 \cdot 10^4$		0,0045 *	»	[510]
Hf	530	$1.57 \cdot 10^4$		0,0110	»	[711, 712]
Mo						[503]
Nb	530	$3.0 \cdot 10^4$		0,0031 *	»	[348, 511, 512]
Ni	584	$3.7 \cdot 10^4$		0,0016 *	»	[513]
P. З.	576	$(3.3-4.3) \cdot 10^4$			»	[514, 515]
Pd	518	$2.6 \cdot 10^4$		0,0042 *	HClO_4 (1.5 н.)	[516]
Pb	580	$1.9 \cdot 10^4$		0,0110 *	Вода	[507]
Sc	553	$2.95 \cdot 10^4$		0,0016 *	»	[473, 500]
Sn						
Tl	520		0,2000		»	[517]
Ti	535 (502)	$1.42 \cdot 10^4$		0,0033	»	[518, 713]
Th	568	$7.7 \cdot 10^4$		0,0030 *	»	[519]
U						[520]
Zn	570	$2.74 \cdot 10^4$	0,0060	0,0024 *	»	[330]
Zr	560	$5.2 \cdot 10^4$		0,0018 *	»	[350, 522]
V	590	$2.0 \cdot 10^4$		0,0026 *	»	[714]
Cl						[523]
Fe (III)	485				Амлацетат	[1]
V	505				Хлороформ	[1, 524]
Th	287	$6.38 \cdot 10^4$		0,0037 *	»	} [168]
Ti	261	$3.29 \cdot 10^4$		0,0015 *	»	
Zr	277	$2.26 \cdot 10^4$		0,0040 *	»	
As	545	$3.4 \cdot 10^3$ **		0,0220	Бутиловый спирт	[525]
B	533	$1.3 \cdot 10^5$		0,0001 *	Вода	[526]
Be		$1.8 \cdot 10^5$		0,00006 *	Вода + спирт	[362, 527]
						[528]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

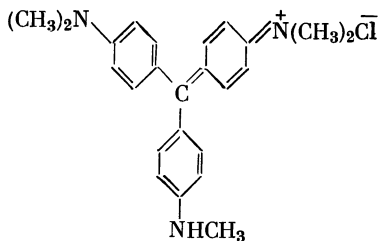
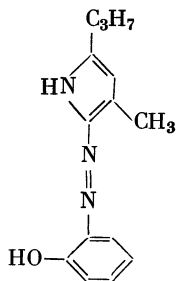
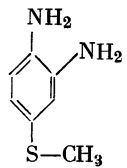
ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
82	Люмогаллион ИРЕА		344,74
83	Магнезон ИРЕА		418,79
84	8-Меркаптохинолин (тиооксин)		237,25
85	2-Меркапто-4,5-диметилтиазол		145,22

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Ga	490	$2,08 \cdot 10^4$	0,0500	0,0034 *	Вола Бутиловый спирт	[529]
Mo	510					[530]
Nb	515	$1,68 \cdot 10^4$	0,0500	0,0055 *	H_2SO_4 (2 Н.)	[348, 531]
Sc	500	$1,4 \cdot 10^4$		0,0032 *		[532]
Sn (IV)	510	$1,7 \cdot 10^4$		0,0070 *		Амиловый спирт
Mg						[534, 535]
Co				0,0085 *	Хлороформ	}
Cu	431	$7,53 \cdot 10^3$		0,0080 *		
Fe (III)	444	$7,0 \cdot 10^3$		0,0105 *	Толуол	}
In	407	$1,11 \cdot 10^4$		0,0195 *	Хлороформ	
Ir	485	$9,95 \cdot 10^3$		0,0083 *	»	}
Ga	397	$8,4 \cdot 10^3$		0,0112 *	»	
Mo	420	$8,6 \cdot 10^3$		0,0170 *	»	[536, 537]
Mn	418	$1,59 \cdot 10^4$		0,0035	»	}
Os	558	$1,12 \cdot 10^4$		0,0140 *	»	
Pd	485	$7,75 \cdot 10^3$		0,0257 *	»	[74]
Pt	567	$7,6 \cdot 10^3$		0,0220 *	»	[538]
Re (VII)	438	$8,47 \cdot 10^3$		0,0088 *	»	}
Rh (III)	465	$1,16 \cdot 10^4$		0,0139 *	»	
Ru (VII)	555	$7,3 \cdot 10^3$		0,0069 *	»	[74]
V (V)	412	$7,4 \cdot 10^3$			»	
Rh	390	$1,65 \cdot 10^4$		0,0067	Диэтиловый эфир + гексильный спирт	[11, 168]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного

коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молеку- лярный вес
87	Метилловый фиолетовый (метилвиолет)		393.95
88	3-Метил-5-про- пил-пиррол- (2-азо-2'-)-фенол		244.32
89	4-Метил- тио-1,2-фенилен- диамин		154.23

Опреде- ляемые элементы	$\lambda_{\text{онт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практи- ческая, мкг/мл	услов- ная, мкг/см ²		
Bi Te	415 335	$2.8 \cdot 10^4$		0.0050	Бензол Хлороформ	[539] [540] [705]
Au	600	$1.15 \cdot 10^5$		0.0017 *	Трихлор- этилен	[146]
B Cr		$2.9 \cdot 10^3$		0,0038 *	Бензол	[541] [542]
Sb	600	$5.0 \cdot 10^4$		0.0020 *	Амилацетат	[543]
Ta	603	$6.7 \cdot 10^4$	0.2000	0.0027 *	Бензол (вода)	[348, 544]
Tl (III)	530	$5.6 \cdot 10^4$	0,0400	0,0037 *	Бензол	[501, 545]
Co	500	$3.98 \cdot 10^4$	0,0400	0.0015 *	Диоксан + + вода	[546]
Se						[451]

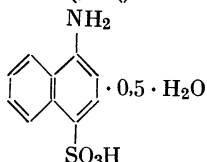
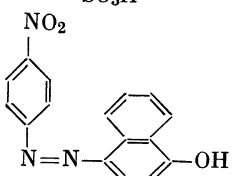
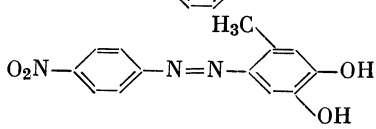
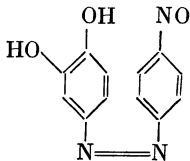
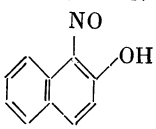
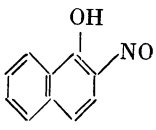
* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
91	Молибдат аммония	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1235.86 196.02
92	Моноксим-ди-2-нафтил-глиоксаля	 	325.35
93	Морин	 	320.26
94	Морфин	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	285.35
95	Мурексид (пурпурат аммония)	 	302.21

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине моля
 ** Приближенное значение молярного коэффициента погашения рассчитано теоретически

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Al	585	$1.9 \cdot 10^4$	0.0100	0.0014	Вода	[547, 548]
Fe	620	$1.8 \cdot 10^4$		0.0031 *	»	} [548]
Ga	585	$2.1 \cdot 10^4$		0.0033 *	»	
Hg	630	$1.01 \cdot 10^4$		0.0199 *	»	[548, 549]
In	595	$2.7 \cdot 10^4$		0.0043 *	»	} [548]
Ti	595	$1.8 \cdot 10^4$		0.0027 *	»	
Th	585	$4.9 \cdot 10^4$		0.0048 *	»	[548, 550]
V	585	$1.9 \cdot 10^4$		0.0027 *	»	} [548]
Zr	595	$4.1 \cdot 10^4$		0.0022 *	»	
	600	$5.0 \cdot 10^4$		0.0019 *	»	[350, 522]
Hf	570	$1.87 \cdot 10^4$		0.0100	»	[712]
As	370 840			0.0018	Бутиловый спирт	[11, 551]
Ge	830					[168]
P						[1]
Si	352	$7.1 \cdot 10^3 **$		0.0040 *		} [1, 168]
Sb						
Co (II)	438	$3.4 \cdot 10^4$		0.0018 *	Хлороформ	[74]
Al	415 (430)	$1.8 \cdot 10^4$		0.0015 *	Этиловый спирт	[168]
In	415	$1.83 \cdot 10^4$		0.0063 *		[419]
Sc					Этилацетат	[11]
Sn						[552]
Ta	420	$1.0 \cdot 10^4$		0.0181 *	Вода	[348, 367, 495]
Th	410	$4.18 \cdot 10^4$		0.0070	Этиловый спирт	[11, 347]
U	475	$1.4 \cdot 10^4$		0.0160		[553]
W	413	$1.7 \cdot 10^4$	0.0100	0.0109 *	Вода	[554]
U						[349]
Ca	506	$1.0 \cdot 10^4$		0.0040	»	[11, 146]
Sr	515	$6.7 \cdot 10^3 **$		0.0130	»	[555]

рного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см. ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
97	Нафтионовая кислота		232,32
98	<i>n</i> -Нитробензолазо- α -нафтол		293,28
99	<i>n</i> -Нитробензолазоорсин		273,25
100	<i>n</i> -Нитробензолазопирокатехин		259,22
101	α -Нитрозо- β -нафтол (1-нитрозо-2-нафтол)		173,22
102	β -Нитрозо- α -нафтол (2-нитрозо-1-нафтол)		173,22

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
NO_2^-						[1]
Zn						[556]
Mg						[557]
Be	525 (515)	$2,0 \cdot 10^3$		0,0045	Вода	[11, 146, 357]
Zr	540	$5,8 \cdot 10^4$		0,0016 *	»	[350, 522]
Co	317 460	$2,65 \cdot 10^4$ $3,0 \cdot 10^4$		0,0023 * 0,0020 *	Хлороформ »	[146] [324] [70, 452]
Cu	700	$2,16 \cdot 10^4$		0,0026	Изоамиловый спирт	[162]
Fe					Четыреххлористый углерод	[70, 452]
Ni	460	$3,0 \cdot 10^4$		0,0020 *		
Pd						[70, 452]
Co	360 307 530	$4,4 \cdot 10^4$ $5,5 \cdot 10^4$ $2,5 \cdot 10^4$		0,0014 * 0,0042 0,0024 *	Бензол Хлороформ »	[324, 454] [11, 74] [146] [324]
Ni	460	$4,4 \cdot 10^4$			Четыреххлористый углерод	
Pd	370	$1,8 \cdot 10^4$		0,0060 *	Толуол	[558]
Ru	600	$6,5 \cdot 10^3$	0,0400	0,0155 *	HCl (3 н.)	[559]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине моля

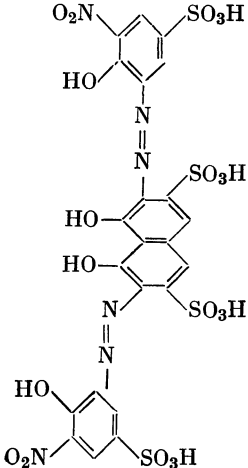
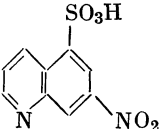
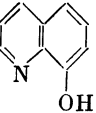
рного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
103	2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновая кислота		253,23
104	<i>n</i> -Нитрозодиметиланилин		150,17
105	Нитрозо-Н-соль		275,21
106	Нитрозо-R-соль		377,14
107	<i>n</i> -Нитрозометиланилин		136,14
108	Нитроорганиловый С (нитхромазо)		778,69

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт'}}$ нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Co Pd	525	$1,47 \cdot 10^4$ **		0,0040	Вода Изоамиловый спирт	[11] [74]
Ir Pd Pt	530 525 525	$1,93 \cdot 10^4$ $6,5 \cdot 10^4$ $6,7 \cdot 10^4$		0,0100 0,0017 * 0,0029	Вода Этиловый спирт	[168, 560] [11, 168]
Ru Fe Co	610 710 310 520	$3,63 \cdot 10^4$ $2,0 \cdot 10^4$ $4,5 \cdot 10^4$ $1,44 \cdot 10^4$		0,0030 0,0028 * 0,0014 * 0,0041	Вода » » »	[328, 561] [373]
Co Fe Pd Th Ru Pt	420 520 570 720 530 586 525	$1,2 \cdot 10^4$ $1,5 \cdot 10^4$ $1,82 \cdot 10^4$	0,1000	0,0019 0,0042 0,0023	» » »	[11] [146] [480, 506, 645] [565] [566] [567] [146]
Ba Sr	640 650	$4,95 \cdot 10^4$		0,0028 *	Этиловый спирт (40%) Ацетон (60%)	[574] [568]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине моля
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретиче

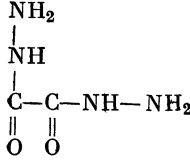
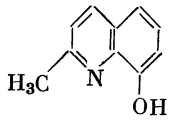
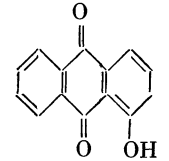
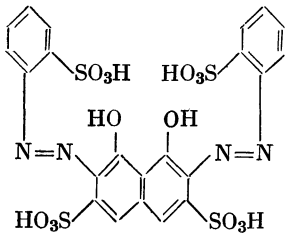
ского коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
109	Нитросульфифенол С		810.69
110	7-Нитрохинолин-5-сульфокислота		254,22
111	8-Оксихинолин (о-оксихинолин, оксин)		145.16

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Nb	640		0,0100		Бутиловый спирт То же	[569, 570]
Zr	625	$7.5 \cdot 10^4$		0,0013 *		[571, 572]
Mn	420	$9.0 \cdot 10^3$		0,0061	Вода	[573]
Al	260	$8.0 \cdot 10^4$		0,0004	Хлороформ	[11, 146]
Be	395	$6.7 \cdot 10^3$		0,0025		»
Bi	375	$3.7 \cdot 10^3$		0,0025 *	»	[146, 168]
Bi	395	$1.1 \cdot 10^4$		0,0190 *	»	[11, 347]
Cd	385				»	[1, 11, 419]
Ce	505	$2 \cdot 10^3$ **		0,0700 *	»	[11, 347]
Co (III)	420	$9.45 \cdot 10^3$		0,0063 *	Бензол	[74, 146]
Cr (III)	425	$7.7 \cdot 10^3$ **		0,0068 *		Хлороформ
Cu	410	$5.97 \cdot 10^3$		0,0106 *	»	
Fe	470	$5.5 \cdot 10^3$		0,0102 *	»	
	(570)					
Ga	400	$6.5 \cdot 10^3$		0,0108 *	»	[11, 146]
Hg (II)	390	$5.4 \cdot 10^3$		0,0371 *	»	[74]
In	400	$6.7 \cdot 10^3$		0,0172 *	»	[11, 146]
Mg	380	$5.6 \cdot 10^3$	0,4000	0,0043 *	»	[146]
Mo (VI)	385	$8.0 \cdot 10^3$		0,0120 *	»	[168]
	(370)					
Mn	395	$8.5 \cdot 10^3$		0,0065 *	»	[1, 11, 419]
Nb	345	$1.0 \cdot 10^4$		0,0090	»	[11, 146]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см}$.
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

лярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см}$.
 чеки по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
111	8-оксихинолин (о-оксихинолин, оксин) — Продолжение		
112	Оксалилдигидразид		118,09
113	8-оксихинальдин (о-оксихинальдин, метилоксин)		159,19
114	4-оксиантрахинон		224,21
115	Ортаниловый С		688,68

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Ni	395	$4,9 \cdot 10^3 **$		0,0120 *	Хлороформ	[146, 168]
Pb	400	$4,6 \cdot 10^3$		0,0450 *	»	[1, 11, 419]
Sn (IV)	385	$4,6 \cdot 10^3$		0,0259 *	»	[168]
Sc	378	$6,4 \cdot 10^3$		0,0060	Бензол	[11]
Ti	385	$6,35 \cdot 10^3$		0,0076 *	Хлороформ	[1, 11, 419]
Th	372	$1,0 \cdot 10^4$		0,0232 *	Этиловый спирт	[74]
Tl (III)	401	$6,79 \cdot 10^3$		0,0302 *	Хлороформ + этиловый спирт	
U (VI)	390	$5,8 \cdot 10^3$		0,0460	Хлороформ	[168, 575]
V (III)	640	$5,2 \cdot 10^3$		0,0098 *	»	[11, 168]
V (V)	450	$3,5 \cdot 10^3$		0,0110	Гексиловый спирт	[168]
W (VI)	363	$6,4 \cdot 10^3$		0,0290 *	Хлороформ	[1, 11, 419]
Zr	385	$1,4 \cdot 10^4$		0,0066 *	»	
Zn	370	$5,21 \cdot 10^3$		0,0125 *	»	[74]
Cu	542	$2,2 \cdot 10^4$		0,0029	Вода	[576]
Be	380		0,0300		Хлороформ	[11, 357]
Cr	410				»	[74]
Cu (II)	400	$4,7 \cdot 10^3$		0,0136 *	»	[168]
Mn	395	$1,07 \cdot 10^4$		0,0051	»	[577]
Ni	372				»	[74]
Sn (IV)						[70]
Ba	650	$1,37 \cdot 10^4 **$	0,0500	0,0100	Этиловый спирт (60%)	[578, 579]
Sr	650	$8,7 \cdot 10^3 **$	0,0500	0,0100	Апетон, этиловый спирт (60%)	

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. теоретически по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
116	Пентаметиновый краситель (продукт конденсации глутаконового альдегида и барбитуровой кислоты)		208,14
117	Перекись водорода	H_2O_2	34,01
118	Пикрамин Р		514,39
119	Пикролоновая кислота		264,14
120	Пинацианол-иодид		480,39

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Mg						[580]
Co (II)	260	$1,35 \cdot 10^4$		0,0044 *	Вода	[168]
Mo	330	$9,7 \cdot 10^2$		0,100	»	[168, 581]
Nb	365	$8,95 \cdot 10^2$		0,1100	H ₂ SO ₄ (96%)	[11, 146]
Ti	410	$7,5 \cdot 10^2$		0,0640	H ₂ SO ₄ (3 н.)	[41]
U	335 (350)	$1,7 \cdot 10^3$		0,2400	Вода	[41, 168]
V	450	$3,0 \cdot 10^2$		0,1800	»	[41]
Nb	560	$1,1 \cdot 10^4$	0,100	0,0085 *	»	[582]
Zr	560	$5,1 \cdot 10^4$		0,0018 *	HCl (1,2 н.)	[571]
Ca						[687]
Hg						[4]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине мо

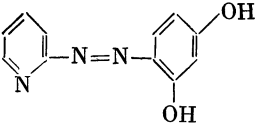

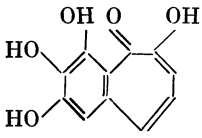
лярного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
121	Пирогаллол (1,2,3-триокси-бензол)		126.11
122	Пирокатехиновый фиолетовый (пирокатехин-сульфоптаlein)		386.32
123	1-(2-Пиридилазо)-4-нафтол (n-ПАН)		249.27
124	1-(2-Пиридил-азо)-2-нафтол (o-ПАН)		249.27

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, н.м.	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
B Bi F Nb Os	400 585	$6,6 \cdot 10^3$ **		0,0141 *	Вода	[1, 168] [168, 359] [1, 168, 583]
Sb (III) Ta Ti Zr	375	$5,7 \cdot 10^3$		0,0400	»	[1, 168]
Al B Bi In Ge	595 (494) 580 630 555 600	$2,66 \cdot 10^3$ $1,31 \cdot 10^4$ ** $3,56 \cdot 10^4$		0,0042 * 0,0160 0,0033 *	» » » »	[585] [362] [585] [345] [586] [587]
			0,0400		Четырех-хлористый углерод	
Sc Sn	590 555 640	$1,7 \cdot 10^4$ $6,5 \cdot 10^4$	0,1000	0,0026 * 0,0019 *	Вода » »	[588] [589] [348, 585, 590]
Ta Zr	584 600 620	$2,38 \cdot 10^4$ $3,1 \cdot 10^4$	0,2000 0,0800	0,0076 * 0,0030 *	» »	[421] [350, 493] [591]
Cu In	540	$2,4 \cdot 10^4$	0,4000	0,0050	Хлороформ	[592] [593, 706, 707]
Ni	550 560	$3,1 \cdot 10^4$ $6,1 \cdot 10^4$	0,1000	0,0038 * 0,0010	Вода »	[593] [592, 708, 709] [592]
Zn						
Cd	550	$5,1 \cdot 10^4$		0,0022 *	Хлороформ	[74, 463—466]
Co (III) Cu Fe Ga	590 555 575 550	$2,5 \cdot 10^4$ $4,5 \cdot 10^4$ $1,7 \cdot 10^4$ $2,49 \cdot 10^4$		0,0024 * 0,0014 0,0033 * 0,0030	» » » Изопропиловый эфир	[324, 454] [594] [324, 454] [595, 597, 700]
Hg In Ir Mn Ni	560 560 550 560 575	$3,6 \cdot 10^4$ $1 \cdot 10^4$ $5,85 \cdot 10^4$ $5,09 \cdot 10^4$		0,0032 * 0,0192 * 0,0009 0,0012	Хлороформ » » » »	[74] [596, 597] [74] [164] [594]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

ного коэффициента поглощения при $D = 0,001$ и $l = 1$ см. рассчитано по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
125	4-(2-Пиридил-азо)-резорцин (ПАР)		215.21
126	Пиридин		79.10
127	Пурпурогаллин		220.12

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт. н.м}}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Pb	530	$1.95 \cdot 10^4$		0.0106 *	Вода + метиловый спирт	[600, 700]
Pd	675	$1.6 \cdot 10^4$		0.0067 *	Хлороформ	[74]
P. 3.	550	$(6.2-8) \cdot 10^4$		0.0020 *		[594]
Rh	598	$1.95 \cdot 10^4$		0.0053 *	»	[74]
Tl (III)	560	$2.17 \cdot 10^4$		0.0094 *	Метиловый спирт	[598]
U (VI)	560 (570)	$2.3 \cdot 10^4$		0.0104 *	о-дихлорбензол	[373, 594]
V	615	$1.69 \cdot 10^4$		0.0030 *	Хлороформ	[599]
Zn	560	$2.87 \cdot 10^4$		0.0023 *	»	[324, 454]
Co	510	$5.67 \cdot 10^4$		0.0011 *	Вода	[601, 688]
Cu		$3.2 \cdot 10^4$		0.0020 *	»	[592]
Ga	490	$2.12 \cdot 10^4$	0.1000	0.0033 *	»	[602]
	500	$9.9 \cdot 10^4$	0.1000	0.0008 *	»	
In	500	$3.3 \cdot 10^4$		0.0035 *	»	[603]
Nb	550	$3.87 \cdot 10^4$		0.0024 *	Бутиловый спирт	[604]
	536	$3.2 \cdot 10^3$	0.0800	0.0029 *	Вода	[531, 605, 606]
Pd	440	$1.84 \cdot 10^4$		0.0058 *	Этилацетат	[74, 689]
Pb	520 (516)	$4.0 \cdot 10^4$		0.0052 *	Вода	[441]
Os	533				»	[348, 607]
Sc	530	$1 \cdot 10^4$ **		0.0044	»	[716]
Ta	536 (515)	$2.04 \cdot 10^4$		0.0089 *	»	[608]
Ti	520	$4.5 \cdot 10^4$		0.0011 *	»	[609]
Tl (III)	520	$1.8 \cdot 10^4$	0.1000	0.0114 *	»	[598]
V	530	$3.6 \cdot 10^4$		0.0015 *	»	[442]
U	540	$3.8 \cdot 10^4$		0.0063 *	»	[74]
Zn						[592]
Zr	520	$3.5 \cdot 10^4$	0.1000	0.0027 *		[610]
CN ⁻	450	$6.9 \cdot 10^4$		0.0004 *		[611]
Cu						[1, 11]
Sb						
Zr	330	$3.3 \cdot 10^4$	0.0900	0.0028 *	HClO ₄ (3 M)	[612]

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при $D = 0,001$ и $l = 1$ см.
 ** Приближенное значение, молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

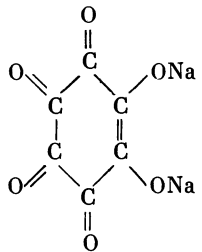
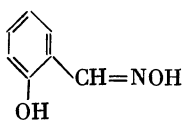
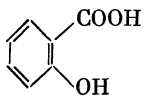
ного коэффициента поглощения при $D = 0,001$ и $l = 1$ см. теоретически по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
128	Пурпурин (1,2,4-триокси-антрахинон)		256.22
129	Реактив Грисса (сульфаниловая кислота + + α-нафтиламин)		209.22
			143.19
130	Родамин Б (родамин С)		479.01
131	Родамин 6Ж		450.97
132	Роданид калия	KSCN	97.18

Определяемые элементы	λ _{опт} , нм	ε _λ	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
F Zr	540	6,57 · 10 ³		0,0140 *	Вода	[70, 168]
NO ₂ ⁻	520	4,0 · 10 ⁴	0,0100	0,0012 *	»	[146]
Au	565	9,7 · 10 ⁴		0,0030	Бензол, диэтиловый эфир	[11, 168]
Cd				0,0012 *	Бензол	[613]
Ga	565	6,0 · 10 ⁴		0,0030	»	} [11, 146]
Sb	565	4,0 · 10 ⁴			»	
Tl	(545)	8,9 · 10 ⁴ **		0,0023	»	[11]
W	560					[613]
Zn						[614]
Ta	556	3,77 · 10 ⁴		0,0048 *		[348]
Ta	536	3,5 · 10 ⁴	0,2000	0,0052 *	Бензол + ↔ ацетон	[348, 359]
Bi	340	3,0 · 10 ⁴		0,0070 *	Изоамиловый спирт	[1, 168, 615]
Co (II)	310	6,0 · 10 ³	0,0900	0,0090		
Fe (III)	620	2,0 · 10 ⁴	0,0550	0,0030	Циклогексан	[146]
	480	7,0 · 10 ³		0,0080	Вода	[11]
Hg (II)	480	1,5 · 10 ⁴		0,0040	Ацетон	[11, 146]
	281	2,29 · 10 ⁴		0,0088 *	Бутиловый спирт	[616]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

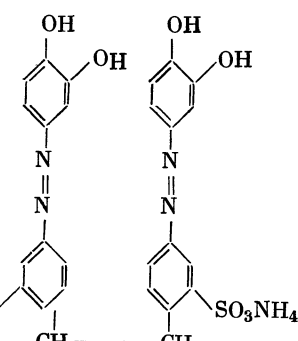
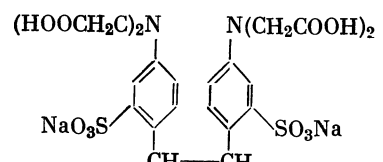
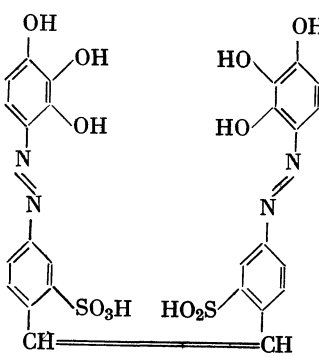
ного коэффициента поглощения при D = 0,001 и l = 1 см. рассчитано по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
132	Роданид калия— <i>Продолжение</i>		
133	Родизонат натрия		214.05
134	Реактив Несслера	$K_2[HgI_4]$	786.40
135	Рубеаново-дородная кислота (дитиооксамил)	$\begin{array}{c} S=C-NH_2 \\ \\ S=C-NH_2 \end{array}$	120.20
136	Силицил-альдоксим		137.15
137	Салициловая кислота		138.13

* Условная чувствительность (в $мкг/см^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

Определяемые элементы	$\lambda_{opt}, нм$	ϵ_λ	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $мкг/мл$	условная, $мкг/см^2$		
Mo	465	$1.9 \cdot 10^4$		0,0051 *	Диэтиловый эфир	[11, 146, 168]
Nb	383 (385)	$3.5 \cdot 10^4$		0,0024	Ацетон (60%), диэтиловый эфир	[11, 617]
Pd					Бутиловый спирт	[618]
Re	440	$4.0 \cdot 10^3$		0,0050	Диэтиловый эфир	[11, 146]
U	375	$3.0 \cdot 10^3$		0,0700	Метилизобутилкетон	[11]
W	398 (405)	$2 \cdot 10^4$		0,0100	Ацетон + диэтиловый эфир (60%)	[11, 146]
Ba Pb						} [619]
NH_4^+ (NH_3)	400	$6.2 \cdot 10^3$		0,0058 *	Вода	[146]
Co	385 (440)	$1.29 \cdot 10^4$		0,0046 *	»	[396]
Cu	385	$1.58 \cdot 10^4$	0.5000	0,0041 *	»	} [349, 396]
Ni	640	$8.93 \cdot 10^3$		0,0066 *	»	
Ru	650	$1.88 \cdot 10^4$		0,0054 *	»	
U					Этиловый спирт	
Cu	344	$8.2 \cdot 10^3$		0,0008	Амилацетат	[11, 324, 620]
Fe (III)	480	$2.5 \cdot 10^3$		0,0230 *	Вода	[168, 415]
Pd	275	$2.6 \cdot 10^4 **$		0,0042 *	Хлороформ	[622]
Ti						[168]
Ni	305	$1.0 \cdot 10^4 **$		0,0059 *	Хлороформ	[1]
Cu						[1, 168]
Fe (III)	520	$1.6 \cdot 10^3$		0,0350 *	Вода	} [168]
Ti	425	$3.54 \cdot 10^3$		0,0135 *	»	
U (VI)	380	$1.88 \cdot 10^3$		0,1270 *	Вода	

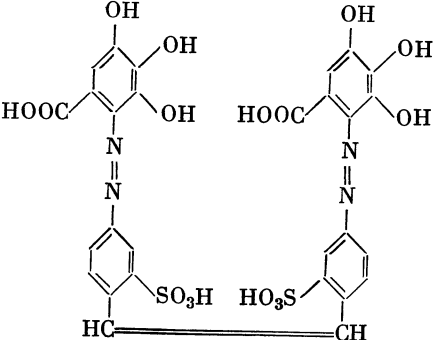
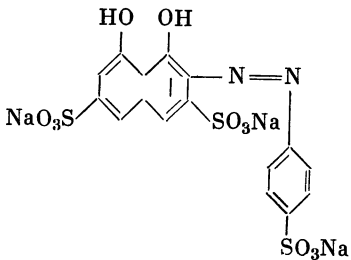
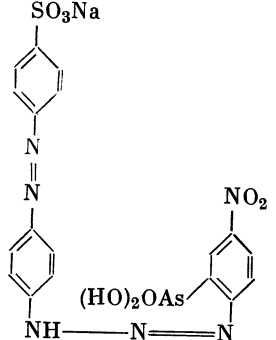
ного коэффициента поглощения при $D = 0,001$ и $l = 1$ см. теоретически по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
139	Стильбазо		646,54
140	Стильбексон		646,51
141	Стильбазогалл I (стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис [\leftarrow азо-1'' \rightarrow -4'', 5'', 6''-триоксибензол])		410,59

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине моля

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Ti	375 410	$4,86 \cdot 10^3$ $2,0 \cdot 10^3$	0,0100 0,0100	0,0099 * 0,0240 *	Ацетилацетон Вода + этиловый спирт	[623]
V U (VI)	600 400	$2,53 \cdot 10^3$		0,0940 *	Вода »	[624] [168]
Al In Zn Zr	500 495 515 570	$1,95 \cdot 10^4$ $2,75 \cdot 10^4$ $6,3 \cdot 10^4$		0,0014 * 0,0042 * 0,0015 *	» » »	[346, 625] [345] [626] [350, 522]
Fe (III)						[698]
Mo (VI) Zr	520 500	$2,7 \cdot 10^4$ $2,7 \cdot 10^4$		0,0036 * 0,0034 *	HCl (2н.)	[690] [627]

рного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
142	Стильбазогалл II (стильбен-2,2'-дисульфокислота-4,4'-бис [<азо-1''>-2''-карбоксо-4'', 5'', 6''-триоксибензол])		498,61
143	Спадинс (2-п-сульфофенилазо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)		570,36
144	Сульфарсазен (плюмбон ИРЕА)		572,32

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине моля

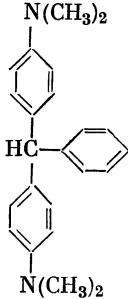
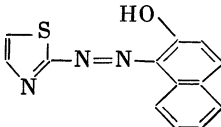
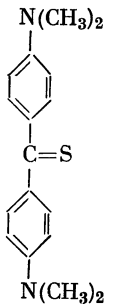
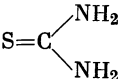
Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}^{\text{нм}}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Zr	510	$1,25 \cdot 10^4$		0,0073 *	HCl (2н.)	[627, 628]
Th Zr	580	$1,89 \cdot 10^4$	0,0160	0,0049 *	Четыреххлористый углерод	[629] [324, 419]
Pb Zn Hg	484 495 500		0,1000 0,1000 0,0400		Вода » »	[630, 695] [631] [696]

рного коэффициента погашения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
146	Сульфосалициловая кислота		236.21
147	Сульфофенилазохромотроповая кислота (натриевая соль)		570.24
148	Сульфохлорфенол С		789.52
149	Тетрафенилборат натрия (калignость)		342.24

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Sc						[632]
Be	317				Вода	[419, 633]
Fe (III)	420 (430)	$6.0 \cdot 10^3$		0.0100	»	[1.146, 538, 691]
Ti	370	$1.5 \cdot 10^4$		0.0060	»	[11, 168]
Th						} [419]
Zr						
Nb	650	$3.0 \cdot 10^4$	0.1000	0.0031 *	Ацетон + этиловый спирт	[634, 635]
Mo	650	$1.35 \cdot 10^4$	0.2000	0.0071 *	То же	[636]
Cs						[347]
K	266	$3.22 \cdot 10^3$		0.0121 *		
NH ₄ ⁺						
Rb						
Tl (I)						

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

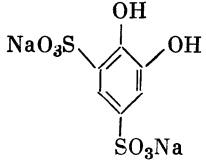
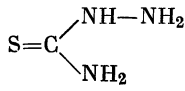
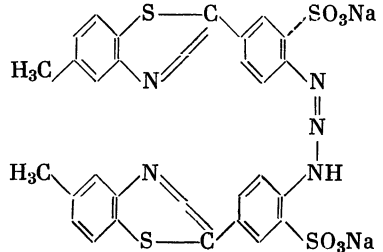
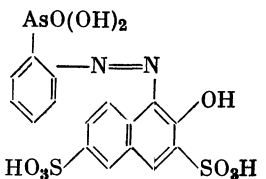
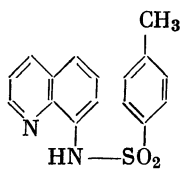
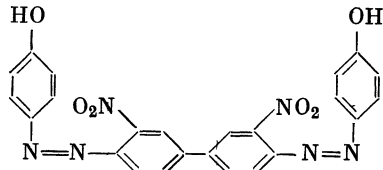
№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
150	4,4'-Тетраметил-диаминотрифенил-метан		330,46
151	1-(Тиазоллил-азо)-2-нафтол		255,29
152	Тиогликолевая кислота	HS-CH ₂ -COOH	92,06
153	Тиокетон Михлера (4,4'-бис(диметиламино)-тиобензофенон)		284,41
154	Тиомочевина (тиокарбамид)		76,06

* Условная чувствительность (в $\text{мкг}/\text{см}^2$) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения

** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, $\text{мкг}/\text{мл}$	условная, $\text{мкг}/\text{см}^2$		
Mn	475	$5,5 \cdot 10^4$ **		0,0001	Вода	[637]
Ni	530		0,0020		Хлороформ	[638]
Fe Sn W U	380	$2,0 \cdot 10^3$		0,1190 *	Вода	[11] [373]
Ag	520	$8,85 \cdot 10^4$		0,0012	Изоамиловый спирт	[700, 717]
Au	545	$1,5 \cdot 10^4$		0,0013	То же	
Hg	550	$9,6 \cdot 10^3$		0,0020	»	
Pd	520	$3,88 \cdot 10^4$		0,0006	»	
Bi	322 (470)	$3,5 \cdot 10^4$		0,0060 *	Вода	[146, 639]
Os	480 (540)	$3,8 \cdot 10^3$ **		0,0500	»	[11]
Re Ru	650	$4,0 \cdot 10^3$		0,0250	HCl (2 M)	[640] [11]

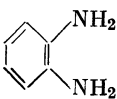
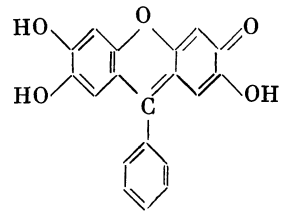
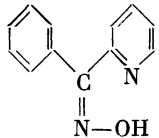
рного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см. рассчитано по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
155	Тирон		314.00
156	Тиосемикарбазид		91.13
157	Титановый желтый		695.49
158	Торон (торин)		532.23
159	8-Тосиламинохинолин		298.35
160	Феназо		484.43

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине моля

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт'}}$ нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Fe Mo Nb Ti U	330 410	$3.7 \cdot 10^3$ $1.5 \cdot 10^4$	2.5000	0.0251 * 0.0036	HCl (1 н.) Вода	{ [419, 641, 642] [348, 419] [11] [419, 641, 642]
Pt					»	[643]
Mg	545	$2.6 \cdot 10^3$		0.0170	»	[11, 168]
Be Bi Hf Li Th U (IV) Zr	480 555 486 545 535 570 (555)	$6.0 \cdot 10^3$ $1.3 \cdot 10^4$ $1.62 \cdot 10^4$	0.5000	0.0012 0.0150 0.0147 *	» » Ацетон Вода	[357] [644] [168, 645] [11, 646] [11] [647] [350, 351, 493]
Cd Zn		$3.0 \cdot 10^3$		0.0304 *	Хлороформ	} [697]
Mg						[648]

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
162	о-Фенилендиамин	 <chem>Nc1ccccc1N</chem>	108,14
163	Фенилфлуорон	 <chem>Oc1cc(O)c2c(c1)oc3c(O)c(O)c(O)c3c2C4=CC=CC=C4</chem>	320,31
164	Фенил-α-пиридилкетоксим (фенил-2-пиридилкетоксим)	 <chem>C1=CC=C(C=C1)C(=N1C=CC=CN1)NO</chem>	198,22

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{н.м.}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Cu (II)	272	$3,45 \cdot 10^4$		0,0019 *	Вода Вода + этиловый спирт	[168]
Cu (I)	435	$7 \cdot 10^3 **$		0,0091 *		
Co	226 (270)	$3,6 \cdot 10^4$		0,0017 *	Вода	[168]
Cd	226 (270)	$3,6 \cdot 10^4$		0,0032 *	»	
Fe (II)	508	$1,11 \cdot 10^4$		0,0050	»	[11, 542]
Mn	226 (268)	$3,7 \cdot 10^4$		0,0015 *	»	[168]
Ru	448	$1,83 \cdot 10^4 **$		0,0055	»	[11]
Ni	228 (270)	$3,65 \cdot 10^4$		0,0017 *	»	[168]
Zn	226 (270)	$3,6 \cdot 10^4$		0,0018 *	»	
Se	332	$1,82 \cdot 10^4$		0,0044 *		[425]
Ga	530	$3,5 \cdot 10^4$		0,0020 *	Четыреххлористый углерод	[649]
Ge	510	$1,0 \cdot 10^4$		0,0073 *		Вода
In	505	$8,7 \cdot 10^4$	0,0200	0,0009 *	»	[168]
Mo	530	$4,88 \cdot 10^4$		0,0024 *	»	[651]
Nb	530	$3,7 \cdot 10^4$		0,0026 *	H ₃ PO ₄ (0,8%)	[652]
Sb						[348, 653]
Sc						[654]
Sn	510		0,0200		Вода + этиловый спирт	[11, 146]
Ta	530	$6,39 \cdot 10^4$	0,8000	0,0029 *	Вода	[348, 421, 655]
Ti	570	$1,08 \cdot 10^5$		0,0005 *	»	[656]
W						[657]
Zr	550	$1,4 \cdot 10^5$		0,0007 *	»	[650, 658]
Fe	560	$1,56 \cdot 10^4$		0,0036	Изоамиловый спирт	[74,659]
Pd	410	$3,0 \cdot 10^4$		0,0036 *	Хлороформ	[74]

рного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.чески по литературным данным.

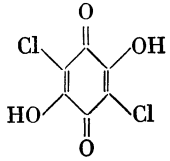
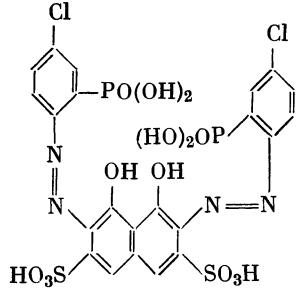
* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
166	Феррон (7-йодо-8-оксихиолин-5-сульфокислота)		351.12
167	Формальдоксим	CH ₂ =N-OH	45.04
168	α-Фурилдиоксим		238.20
169	Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)		272.22

Определяемые элементы	λ _{опт} , н.м.	ε _х	Чувствительность определения		Растворитель	Литература	
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²			
Te		6.37 · 10 ⁴ **		0.0020		[699]	
Al	370	7.1 · 10 ³		0.0038 *	Вода	[74, 692]	
Fe	610	4.0 · 10 ³		0.0140 *	»	[146]	
V						[660]	
Mn	455	1.12 · 10 ⁴		0.0049	»	} [664]	
Ni	(485)				»		
V	470	1.9 · 10 ⁴		0.0028	»		
	400	6.6 · 10 ³		0.0090	»	[662]	
Co (II)	435	1.9 · 10 ⁴		0.0031 *	Хлороформ	[74]	
Ni	293	5.0 · 10 ⁴		0.0012 *		»	[324]
	438	1.9 · 10 ⁴		0.0031	»	[663—665]	
Pd	380	2.0 · 10 ⁴		0.0050	»	[666]	
Re	532	4.3 · 10 ⁴		0.0044	Ацетон	[11, 667]	
Al					H ₂ SO ₄ (96%)	[1,11]	
B	620	1.1 · 10 ⁴ **	0.0900	0.0010		[146]	
Be	650					[70]	
Ga						[69, 668]	
Mg	600		0.0170		[70]		
In	530	9.0 · 10 ³		0.0130 *		[345]	
Sc						[669]	
Th	580	1.4 · 10 ⁴ **		0.0166 *	Вода + ацетон	} [168]	
U (VI)	610	2.8 · 10 ³		0.0850 *			Вода
Zr	580	1.0 · 10 ⁴		0.0092 *			»

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента погашения при D=0,001 и l=1 см.
 ** Приближенное значение молярного коэффициента погашения рассчитано теоретически по литературным данным.

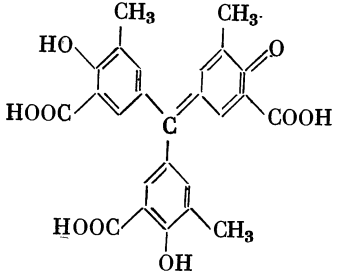
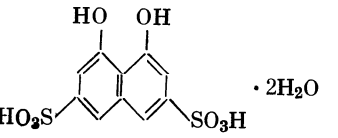
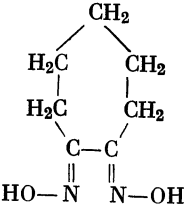
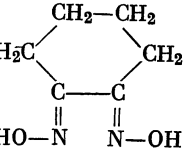
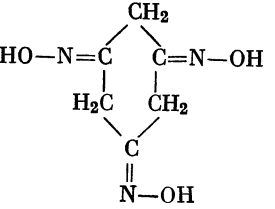
ного коэффициента погашения при D=0,001 и l=1 см. сги по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
171	Хлораниловая кислота		208,99
172	Хлорид олова (II)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,63
173	Хлорофосфо-назо III		737,34

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}, \text{нм}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см^2		
Li	530	$1,28 \cdot 10^4$		0,0006 *	Хлороформ	[670]
Ba	350		0,5000	0,0039 *	»	} [347, 671]
Mo						
Sr						
Zr	330			0,0196 *	Вода	
Ir	405	$5,0 \cdot 10^4$	0,5000	0,0036	»	} [693]
Pt		$1,0 \cdot 10^4$				
Rh		$2,85 \cdot 10^4$ **				
		$9,5 \cdot 10^3$ **				
Ca	670	$7,36 \cdot 10^4$		0,0033 *	»	} [672]
Mg						
Sr						
Zr						
U (VI)						

* Условная чувствительность (в мкг/см^2) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения
 ** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически

ного коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1 \text{ см}$.
 ски по литературным данным.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес	Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт. нм}}$	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
							практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
174	Хромоксан фиолетовый Р		464.44	Al Be Fe						[342]
175	Хромотроповая кислота		356.21	Cr (VI) Ti Nb Ta U (VI)	400 470 (420) 485 375 460	$3.43 \cdot 10^3$ $1.7 \cdot 10^4$ $3.5 \cdot 10^3$ $6.6 \cdot 10^3$	0.0152 * 0.0029 * 0.0265 * 0.0275 *	Вода » H ₂ SO ₄ (конц.) H ₂ SO ₄ (конц.) Вода	[1, 168] [146, 694] [348] [349]	
176	1,2-Циклогептандиондиоксим (гептоксим)		156.18	Ni	263 377	$2.49 \cdot 10^4$ $4.1 \cdot 10^3$	0.0010 0.0400	0.0024 * 0.0140	Хлороформ »	[324, 396] [663—665]
177	1,2-Циклогександиондиоксим (никосим)		142.14	Fe (II) Ni Pd Re	520 265 388 280 436	$7.2 \cdot 10^3$ $2.35 \cdot 10^4$ $3.4 \cdot 10^3$ $1.35 \cdot 10^4$ $6.89 \cdot 10^4$	0.0078 * 0.0024 * 0.0170 0.0080 * 0.0027 *	Вода Хлороформ Бензол Хлороформ	[415] [396] [663—665] [415] [675]	
178	Циклогексантрионтриоксим (никон)		171.13	Ni	560	$2.1 \cdot 10^3$	0.0280	Вода	[676]	

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного

коэффициента поглощения при $D=0,001$ и $l=1$ см.

№ по пор.	Название реактива	Химическая формула	Молекулярный вес
180	Эриохром синечерный В		460.32
181	Эриохром черный Т (кислотный хром черный специальный)		461.38
182	Эриохромцианин R		536.34
183	Этилксантогенат калия	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{SK}$	160.30

Определяемые элементы	$\lambda_{\text{опт}}$, нм	ϵ_{λ}	Чувствительность определения		Растворитель	Литература
			практическая, мкг/мл	условная, мкг/см ²		
Hg Zn	620				Вода	[677] [347, 678]
Mg						[679]
Ca Mg Th	520 700	2.20 · 10 ⁴ 3.5 · 10 ⁴		0.0011 0.0040	» »	[680] [11, 146] [700]
Al Be In Ta Zr	530 512 566 555	4.0 · 10 ⁴ 1.5 · 10 ⁴ ** 1.72 · 10 ⁴ 5.3 · 10 ⁴		0.0006 0.0006 0.0067 * 0.0018 *	» » »	[146, 681] [682] [345] [421] [350, 522]
Mo Ni Cu Fe					Хлороформ	[1, 11] [11]

* Условная чувствительность (в мкг/см²) рассчитана теоретически по величине молярного коэффициента поглощения при D=0,001 и l=1 см.

** Приближенное значение молярного коэффициента поглощения рассчитано теоретически по литературным данным.

ного коэффициента поглощения при D=0,001 и l=1 см. ски по литературным данным.

Соединения элементов, в виде которых они экстрагируются органическими растворителями *

Буквами отмечены соединения элементов, в форме которых они экстрагируются наиболее широко распространенными органическими растворителями: ДЭ — диэтиловый эфир; Сл — спирт, не смешивающийся с водой; Р — органический растворитель, содержащий фосфор; Ам — амин (экстрагент, содержащий азот); КТ — кетон; АА — ацетилацетон; ТТА — теноилтрифторацетон; ЭА — этилацетат; ИзЭ — изоэфир; ХФ — хлороформ; Ч — четыреххлористый углерод; Б — бензол; Т — толуол. Иногда в скобках указана смесь растворителей. Черга означает, что элемент с помощью указанного в колонках реактива не экстрагируется. Отсутствие обозначения означает отсутствие литературных данных.

Обозначение колонок соответствует названию соединения (реактива); Ф — фторид; Х — хлорид; Б — бромид; И — иодид; Р — роданид; Н — нитрат; ГП — гетерополиокислота; ДКТ — дикетонат (ацетилацетон или теноилтрифторацетон); ОКС — оксихинолинат; НН — нитрознафталат; КФ — куйферонат; БФ — бейфидрионат; ПАН — 1-(2-пиридилазо)-2-нафталат; Да — дитизонат; ДДТК — диэтилдитиокарбаминат; Эк — этилксантогенат; ТОКС — тиоксикинолинат; ТГК — тройной комплекс; ОК — окрашенный катион (метилловый фиолетовый, роданин и др.); Ос — основание (пиридин, антипирин и др.).

Элемент	Соединения														ТК						
	Ф	Х	Б	И	Р	Н	ГП	ДКТ	ОКС	НН	КФ	ВФ	ПАН	Да	ДДТК	Эк	ТОКС	ОК	Ос		
Алюминий	—	—	—	—	—	—	—	АА; ТТА	ХФ	—	ХФ	ХФ	—	—	—	—	—	—	—	—	
Бериллий	—	—	—	—	ДЭ	—	—	АА; ТТА	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Бор	ДЭ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Б; Т	
Ванадий	—	КТ; Р; Ам	—	—	ЭА; КТ	—	Сл	—	ХФ	—	ХФ	ХФ	—	—	ЭА	ХФ	ХФ	—	—	—	
Висмут	—	Р	—	ДЭ; КТ; Сл	—	—	—	ТТА	ХФ	—	КТ	—	Ч; ХФ	—	ХФ	ХФ	ХФ	—	—	Ч; ХФ	
Вольфрам	КТ	—	—	—	ДЭ	—	—	ТТА	ХФ	—	—	—	—	—	ХФ	—	—	—	—	(Сл; Б)	
Галлий	—	ДЭ; Р	ДЭ	—	ДЭ	—	—	АА	ХФ	—	—	—	—	—	ХФ	—	—	—	—	(Б, ДЭ), Б	
Германий	—	ДЭ, Ч; КТ; Б	—	—	—	—	Сл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Железо	—	ДЭ; КТ; Р; Ам	ДЭ	—	ДЭ; Сл; Р	—	—	АА; ТТА	ХФ	ХФ	ХФ; ЭА; ДЭ	ХФ	ХФ	Ч; ХФ	ХФ	ХФ	ХФ	—	—	—	Ч; ХФ
Индий	—	Р; Ам	ДЭ; Сл	ДЭ; КТ	ДЭ	—	—	АА	ХФ	—	ХФ; Б	—	ХФ	Ч; ХФ	ЭА	—	—	—	—	—	Ч; ХФ
Кадмий	—	Р; Ам	—	ДЭ; КТ	—	—	—	—	ХФ	—	ДЭ; ХФ	—	ХФ; Ч	Ч; ХФ	ЭА	—	—	—	—	—	Ч; ХФ; Сл
Кальций	—	—	—	—	—	—	—	ТТА	ХФ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ч; ХФ; Сл
Кобальт	—	Р	—	—	ДЭ	—	—	АА	ХФ	ХФ	ДЭ; ХФ	ХФ	ХФ; Ч	Ч; ХФ	ХФ	ДЭ	—	—	—	—	—
Кремний	—	—	—	—	—	—	Сл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Магний	—	—	—	—	—	—	—	—	ХФ; КТ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марганец	—	—	—	—	—	—	—	АА	ХФ	ХФ	ДЭ; ХФ	—	—	—	ХФ	ЭА; Ч	—	—	—	—	ХФ; Ч
Медь	—	Ам	—	—	—	—	—	АА; ТТА	ХФ	ХФ	ХФ	ХФ	—	Ч; ХФ	ХФ	ДЭ	ХФ; Сл	—	—	—	Ч; ХФ

* Разделение элементов с помощью экстракции описано также в работах [14, 73—74, 84—88, 93—100]; спектры поглощения дитизонатов ряда металлов даны в работе [96], а диэтилдитиокарбаматов металлов в работе [99].

Элемент	Соединения																		
	Ф	Х	В	И	Р	Н	ГШ	ДКТ	ОКС	НН	КФ	ВФ	ПАН	Да	ДДТК	Эк	ТОКС	ГК	
																		ОК	Ос
Молибден	ДЭ; КТ	ДЭ; КТ	ДЭ	ДЭ; КТ; Б	ДЭ; Сл	—	—	АА	ХФ	—	ХФ; ЭА	—	—	—	ЭА	ХФ; ДЭ	ХФ; Ч; Сл; Б	—	Ч; ХФ
Мышьяк	ДЭ	ДЭ; КТ; Б; Ам	—	—	—	Сл	—	—	—	—	—	ХФ	Ч	Ч; ХФ	Ч	ХФ	ХФ	—	Ч; ХФ
Никель	—	—	—	—	—	—	—	—	ХФ	ХФ	ХФ	ХФ	Ч	Ч; ХФ	Ч	ХФ	ХФ	—	Ч; ХФ
Ниобий	ДЭ; КТ	—	—	ДЭ; ЭА	ДЭ; ЭА	—	—	—	ХФ	ХФ	ХФ	ХФ	—	—	Ч	ХФ	ХФ	—	Б; Сл
Олово	ДЭ	ДЭ; Р; Ам	ДЭ	ДЭ	ДЭ; ЭА	—	—	—	ХФ	ХФ	ХФ; Б	—	Ч; ХФ	Ч	Ч	ХФ	ХФ	—	Б; Т
Палладий	—	—	—	КТ	—	—	—	—	—	ХФ	—	—	—	—	Ч	ХФ	ХФ	—	ХФ; КТ
Рений	ДЭ	—	—	—	ДЭ; Сл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ХФ	ХФ	—	Ч; ХФ
Ртуть	—	ЭА; Р; Ам	ДЭ	ДЭ	ЭА; Сл	—	—	—	—	ХФ	—	—	Ч; ХФ	Ч; ХФ	ЭА	—	ХФ	—	Ч; ХФ
Свинец	—	—	—	КТ	—	—	—	ТТА	—	—	—	ХФ	—	—	ДЭ; ЭА	—	ХФ	—	Ч; ХФ
Селен	ДЭ	КТ; Ам	ДЭ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ЭА; Ч	—	ХФ	—	Ч; ХФ

Серебро	—	Ам	—	—	Ам	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ЭА; Ч	—	—	—	Ч; ХФ
Сурьма	—	ДЭ	ДЭ	ДЭ	—	—	—	—	—	—	ХФ	—	Ч; ХФ	Ч	Ч	ХФ	—	—	ИэЭ; ХФ; Б
Таллий	—	ДЭ	ДЭ	ДЭ; Ам	—	—	—	ТТА	—	—	—	—	Ч; ХФ	—	—	—	—	—	ИэЭ; ХФ; Б; Т ЭА; Б
Тантал	ДЭ; КТ; Р	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Теллур	ДЭ	КТ; Р; Ам	—	ДЭ; КТ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ХФ; Б; Ч	ДЭ	—	—	—
Титан	—	Ам	—	—	ДЭ; Сл; Р	—	—	АА	ХФ	—	ХФ; ДЭ; ЭА; КТ	ХФ	—	—	—	—	—	—	ХФ
Торий	—	—	—	—	ДЭ; КТ; Р	—	—	АА; ТТА	ХФ; КТ	—	ЭА	—	—	—	—	—	—	—	Б
Уран	—	Р	—	—	ДЭ; КТ; Р	—	—	АА; ТТА	ХФ	Сл	ДЭ	—	—	—	ХФ; ДЭ	ХФ	—	—	Б
Фосфор	—	—	—	—	—	Сл; КТ	—	—	—	—	—	ХФ	—	—	—	—	—	—	—
Хром	—	—	—	—	—	—	АА	АА	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Б
Церий	—	КТ; Р; КТ	—	—	—	—	АА	АА	ХФ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Б
Цинк	—	Р	—	ДЭ; КТ	—	—	АА	АА	ХФ	ХФ	ДЭ	—	—	—	—	—	—	—	ХФ; Б
Цирконий	—	—	—	—	ДЭ; КТ; Р	—	—	АА; ТТА	ХФ	—	ЭА; ХФ	ХФ; Б	—	—	—	—	—	—	Ч; ХФ

Химические элементы

Продолжение

Название	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность
Азот	N	7	14,0067	3, 5
Активный	Ac	89	227	3
Алюминий	Al	13	26,9815	3
Америций	Am	95	243	3, 5, 6, 2, 4
Аргон	Ar	18	39,948	0
Астат	At	85	210	1, 5
Барий	Ba	56	137,34	2
Бериллий	Be	4	9,0122	2
Беркелий	Bk	97	247	3, 4
Бор	B	5	10,811	3
Бром	Br	35	79,909	1, 5
Ванадий	V	23	50,942	5, 3, 4
Висмут	Bi	83	208,980	3
Водород	H	1	1,00797	1
Вольфрам	W	74	183,85	6
Гадолиний	Gd	64	157,25	3
Галлий	Ga	31	69,72	3
Гафний	Hf	72	178,49	4
Гелий	He	2	4,0026	0
Германий	Ge	32	72,59	4
Гольмий	Ho	67	164,930	3
Диспрозий	Dy	66	162,50	3
Европий	Eu	63	151,96	3, 2
Железо	Fe	26	55,847	2, 3
Золото	Au	79	196,967	3, 1
Индий	In	49	114,82	3
Иод	I	53	126,9044	1, 5, 7
Иридий	Ir	77	192,2	3, 4
Иттербий	Yb	70	173,04	3, 2
Иттрий	Y	39	88,905	3
Кадмий	Cd	48	112,40	2
Калий	K	19	39,102	1
Калифорний	Cf	98	249	3
Кальций	Ca	20	40,08	2
Кислород	O	8	15,9994	2
Кобальт	Co	27	58,9332	2, 3
Кремний	Si	14	28,086	4
Криптон	Kr	36	83,80	0
Ксенон	Xe	54	131,30	0
Кюрий	Cm	96	247	3, 4
Лантан	La	57	138,91	3
Литий	Li	3	6,939	1
Лютеций	Lu	71	174,97	3
Магний	Mg	12	24,312	2
Марганец	Mn	25	54,9381	2, 4, 7
Медь	Cu	29	63,54	2, 1
Менделевий	Md	101	256	3
Молибден	Mo	42	95,94	6, 3, 4
Мышьяк	As	33	74,9216	3, 5
Натрий	Na	11	22,9898	1
Неодим	Nd	60	144,24	3

Название	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность
Неон	Ne	10	20,183	0
Нептуний	Np	93	237	4, 5, 3, 6
Никель	Ni	28	58,71	2, 3
Ниобий	Nb	41	92,906	5, 3
Нобелий	No	102	256	—
Олово	Sn	50	118,69	2, 4
Осмий	Os	76	190,2	8, 4
Палладий	Pd	46	106,4	2, 4
Платина	Pt	78	195,09	2, 4
Плутоний	Pu	94	242	3, 4, 5, 6
Полоний	Po	84	210	2, 4
Празеодим	Pr	59	140,907	3, 4
Прометий	Pm	61	147	3
Протактиний	Pa	91	231	5, 4
Радий	Ra	88	226	2
Радон	Rn	86	222	0
Рений	Re	75	186,2	7, 6, 4
Родий	Rh	45	102,905	3, 2
Ртуть	Hg	80	200,59	2
Рубидий	Rb	37	85,47	1
Рутений	Ru	44	101,07	4, 8
Самарий	Sm	62	150,35	3, 2
Свинец	Pb	82	207,19	2, 4
Селен	Se	34	78,96	2, 4, 6
Сера	S	16	32,064	2, 4, 6
Серебро	Ag	47	107,870	1
Скандий	Sc	21	44,956	3
Стронций	Sr	38	87,62	2
Сурьма	Sb	51	121,75	3, 5
Таллий	Tl	81	204,37	1, 3
Тантал	Ta	73	180,948	5
Теллур	Te	52	127,60	2, 4, 6
Тербий	Tb	65	158,924	3, 4
Технеций	Tc	43	99	7
Титан	Ti	22	47,90	4, 3
Торий	Th	90	232,038	4
Тулий	Tu	69	168,934	3
Углерод	C	6	12,01115	4, 2
Уран	U	92	238,03	6, 4, 3, 5
Фермий	Fm	100	253	3
Фосфор	P	15	30,9738	3, 5
Франций	Fr	87	223	1
Фтор	F	9	18,9984	1
Хлор	Cl	17	35,453	1, 5, 7, 3
Хром	Cr	24	51,996	3, 6, 2
Цезий	Cs	55	132,905	1
Церий	Ce	58	140,12	3, 4
Цинк	Zn	30	65,37	2
Цирконий	Zr	40	91,22	4
Эйнштейний	Es	99	254	3
Эрбий	Er	68	167,26	3

ский, Кинетические методы анализа, Изд. «Химия», 1967. — 20. И. П. Харамамов, Е. И. Додин, А. Д. Манцевич, ЖАХ, 22, 371 (1967).

21. А. К. Бабко, Л. В. Маркова, М. У. Приходько; ЖАХ, 21, 935 (1966). — 22. P. L. Kirk, R. S. Rosenfels, D. J. Hanahan, *Analyt. Chem.*, 19, 355 (1947). — 23. G. Goldberg, A. S. Meyer, J. C. White, *Analyt. Chem.*, 30, 1163 (1958). — 24. А. И. Бусев, Н. П. Борзенкова, Зав. лаб., 27, 3 (1961). — 25. R. Graig, A. Bartel, P. L. Kirk, *Rev. Sci. Instrum.*, 24, 29 (1953). — 26. W. Haerdi, J. Vogel, D. Monnier, E. Wenger, *Helv. chim. acta*, 42, 2334 (1959). — 27. O. G. Koch, *Microchim. acta*, № 1, 30 (1957). — 28. А. И. Кокорин, Зав. лаб., 16, 669 (1950). — 29. C. H. Ellis, C. E. Brandt, *Analyt. Chem.*, 21, 1546 (1949). — 30. H. Holter, K. Linderstram-Lang, *Research*, 3, 315 (1950).

31. D. F. Wallach, D. M. Sargenor, *Analyt. Chem.*, 30, 1879 (1958). — 32. Б. А. Николаев, Труды по химии и химической технологии (Горький), вып. 3, 1959, стр. 660. — 33. Я. М. Варшавский, А. И. Шатенштейн, ЖАХ, 13, 294 (1959). — 34. O. H. Lowry, O. A. Bessey, *J. Biol. Chem.*, 163, 633 (1946). — 35. B. L. Valee, *Analyt. Chem.*, 25, 985 (1953). — 36. K. J. Ullrich, A. Hampel, *Pfluger's Archiv*, 268, 177 (1958). — 37. H. Sharpe, *Analyt. Chem.*, 26, 1528 (1954). — 38. D. Glick, B. W. Grundbaum, *Analyt. Chem.*, 29, 1243 (1957). — 39. J. R. Loffbourov, *J. O. S. A.*, 40, 317 (1950). — 40. А. Б. Бланк, ЖАХ, 17, 1015 (1962).

41. А. Б. Бланк, ЖАХ, 19, 363 (1964). — 42. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960. — 43. А. П. Бродский, В. А. Кан, Краткий справочник по математической обработке результатов измерений, Стандартгиз, 1960. — 44. А. Б. Бланк, сб. «Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов», вып. 1, Харьков, 1962 стр. 41. — 45. И. П. Калинин, Краткая Хим. энциклопедия т. III, 635, 835, 1964. — 46. A. Linder, *Statistische Methoden*, III Aufl., Basel, 1960, S. 174. — 47. A. Hald, *Statistical Theory with Engineering Application*, New York, 1952, p. 526. — 48. G. H. Ayres, *Analyt. Chem.*, 21, 652 (1949). — 49. T. W. Schmidt, *Z. Instrumenten Kunde*, 55, 336, 357 (1935). — 50. G. Svehla, A. Páll, L. Erdey, *Talanta*, 10, 719 (1963).

51. Н. П. Комарь, В. П. Самойлов; ЖАХ, 18, 1284 (1963); 22, 1285 (1967). — 52. G. Svehla, *Talanta*, 13, 641 (1966). — 53. C. F. Hiskey, I. G. Young, *Analyt. Chem.*, 23, 1196 (1951). — 54. C. F. Hiskey, J. Rabinowitz, I. G. Young, *Analyt. Chem.*, 22, 1464 (1950). — 55. R. Bastian, *Analyt. Chem.*, 21, 972 (1949). — 56. R. Bastian, *Analyt. Chem.*, 23, 580 (1951). — 57. R. Bastian, *Analyt. Chem.*, 25, 259 (1953). — 58. R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla, *Analyt. Chem.*, 22, 160 (1950). — 59. Т. М. Малютина, Б. М. Добкина, Зав. лаб., 31, 650 (1965). — 60. В. И. Ганопольский, В. Ф. Барковский, Т. А. Ганопольская, Зав. лаб., 30, 267 (1964).

61. В. И. Ганопольский, Л. Г. Кривоножникова, В. Ф. Барковский, Изв. вузов Химия и хим. технол., 7, 555 (1964). — 62. C. N. Reilley, C. M. Crawford, *Analyt. Chem.*, 27, 716 (1955). — 63. C. M. Crawford, *Analyt. Chem.*, 31, 348 (1959). — 64. Г. С. Терешин, ЖАХ, 14, 516 (1959). — 65. R. Bastian, R. Weberling, F. Palilla, *Analyt. Chem.*, 22, 160 (1950). — 66. A. Páll, G. Svehla, L. Erdey, *Talanta*, 11, 1383 (1964). — 67. T. Shigematsu, M. Tabushi, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 36, 127, 1958; *Chem. Abs.*, 53, 8914a (1959). — 68. J. W. O'Laughlin, Ch. V. Banks, in *The Encyclopedia of Spectroscopy*, Ed. G. L. Clark, New York, 1960, pp. 19—33. — 69. F. Feigel, *Chemistry of Specific and Selective Reactions*, New York,

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Аналитическая химия элементов (серия), Изд. АН СССР (выходит с 1958 г.), Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Фотометрический анализ, т. I. Изд. «Химия», 1968.
Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов, перев. с англ. под ред. А. И. Бусева, ИЛ, 1963.
Сендэл Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», 1964.
Treatise on Analytical Chemistry, Ed. I. M. Kolthoff, Ph. I. Elving, pt. 1, vol. 5, New York — London-Sydney, 1964.
Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А., Анализ руд цветных металлов, Metallurgizdat, 1963.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951. — 2. E. I. Meehan, *Fundamentals of Spectrophotometry in «Treatise on Analytical Chemistry»*, Ed. I. M. Kolthoff, Ph. I. Elving, pt. 1, vol. 5, New York, 1964, pp. 27—54. — 3. Anon. *Anal. Chem.*, 33, 1968 (1961). — 4. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Commission on Optical Data, Liege, Belgium, Sept. 6—8, 1958. — 5. E. A. Braude, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, vol. 1, New York, 1955, p. 113. — 6. А. К. Бабко, Хим. наука и пром., 4, № 2 (1959). 7. И. С. Мустафин, ДАН СССР, 126, 579 (1959). — 8. И. М. Коренман, Аналитическая химия малых концентраций, Изд. «Химия», 1967, стр. 45—48. — 9. И. М. Алимарин, М. Н. Петрикова, Количественный ультрамикрoанализ, Изд. АН СССР, 1960. — 10. Л. Б. Гинзбург, Ю. Ю. Лурье, Зав. лаб., 14, 538 (1948).
11. Е. Б. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, перев. с англ. Г. В. Корпусова под ред. В. Н. Прусакова, Изд. «Мир», 1964. — 12. А. Б. Бланк, ЖАХ, 17, 1040 (1962). — 13. А. Б. Бланк, Автореферат канд. дисс., Харьков, ВНИИ Монокристаллов, 1966. — 14. А. Б. Бланк, Колориметрия и спектрофотометрия в сб. «Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов», Харьков, 1962. — 15. V. Djurkin, G. F. Kirkbright, T. S. West, *Analyst*, 91, 89 (1966). — 16. G. F. Kirkbright, *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, 3, 164 (1966). — 17. G. F. Kirkbright, J. H. Yoe, *Talanta*, 11, 415 (1964). — 18. T. S. West, *Chem. a. Ind.*, № 25, 1005 (1966). — 19. К. Б. Яцимир-

1949. — 70. Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат, 1950.

71. А. К. Бабко, В. Т. Василенко, Зав. лаб., 27, 640 (1961). — 72. Л. П. Адамович, ЖАХ, 20, 1273 (1965). — 73. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, Зав. лаб., 28, 1287 (1962). — 74. И. Стары, Экстракция хелатов, перев. с англ. Ю. А. Золотова, Изд. «Мир», 1966. — 75. В. А. Назаренко, Труды комиссии по аналитической химии, т. 14, Изд. АН СССР, 1963, стр. 3—10. — 76. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, там же, стр. 248. — 77. P. Senise, L. Sant'Agostino, Mikrochim. acta, № 4, 572 (1959). — 78. P. Senise, L. Sant'Agostino, Analyt. chim. acta, 22, 296 (1960). — 79. В. А. Назаренко, Г. В. Флянткова, Зав. лаб., 24, 663 (1958). — 80. L. E. Scroggie, J. Dean, Analyt. chim. acta, 21, 282 (1959).

81. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, Зав. лаб., 25, 42 (1959). — 82. В. И. Кузнецов, Усп. хим., 23, 654 (1954). — 83. В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев, Хим. наука и пром., 4, 230 (1959). — 84. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. ж., 17, 64 (1951) — 85. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. ж., 17, 209 (1951). — 86. Д. Моррисон, Г. Фрайзер, Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, 1960. — 87. З. Л. Баскова, ЖАХ, 14, 75 (1959). — 88. G. K. Schweitzer, W. Van Willis, Adv. Analyt. Chem. a. Instrument. 5, 169 (1966). — 89. Ю. А. Золотов, Труды комиссии по аналитической химии, т. XV, Изд. «Наука», 1965, стр. 3. — 90. H. Sprecker, M. Kuchtner, Z. anal. Chem., 144, 25 (1955).

91. H. Sprecker, N. Hartkamp, Z. anal. Chem., 140, 353 (1953). 92. E. Wasinger, Z. anal. Chem., 140, 252 (1953). — 93. C. L. Luke, M. E. Campbell, Analyt. Chem., 28, 1340 (1956). — 94. Z. Kosta, J. Hoste, Mikrochim. acta, № 4/5, 790 (1956). — 95. Т. В. Арефьева, Р. А. Пап, А. А. Позднякова, сб. «Обогащение. Металлургия цветных металлов и методы анализа», № 10, Металлургиздат, 1955, стр. 358. — 96. Г. Иванчев, Дитизон и его применение, ИЛ, 1961. — 97. F. J. Welcher, Organic Analytical Reagents, vol. III, New York, 1947. — 98. N. H. Furman, W. V. Mason, J. S. Pekola, Analyt. Chem., 21, 1325 (1949). — 99. H. Vode, Z. anal. Chem., 144, 165 (1955). — 100. H. Vode, Z. anal. Chem., 143, 182 (1954).

101. И. А. Блюм, Н. Н. Павлова, Зав. лаб., 29, 1407 (1963). — 102. И. В. Серякова, В. И. Кузнецов, Зав. лаб., 23, 1176 (1957). — 103. Г. В. Мясоедова, ЖАХ, 21, 598 (1966). — 104. В. И. Кузнецов, Труды комиссии по аналитической химии, т. XV, Изд. «Наука», 1965, стр. 279. — 105. В. Т. Чуйко, Труды комиссии по аналитической химии, т. XV, Изд. «Наука», 1965, стр. 236. — 106. Н. А. Руднев, Г. И. Малюфеева, Труды комиссии по аналитической химии, т. XV, Изд. «Наука», 1965, стр. 225. — 107. И. М. Коренман, Усп. хим., 23, 89 (1954). — 108. В. Т. Чуйко, Автореферат докт. дисс., Тернополь, 1962. — 109. К. В. Троицкий, ЖНХ, 1, 1104 (1956). — 110. C. Hughes, J. Electrochem. Soc., 101, 267 (1954).

111. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, ИЛ, 1956, стр. 358. — 112. В. И. Кузнецов, ЖАХ, 9, 199 (1954). — 113. И. М. Коренман, А. А. Туманов, З. И. Глазунова, З. В. Крайнова, М. Н. Барышникова, ЖНХ, 1, 863 (1956). — 114. В. П. Живовиццев, ЖПХ, 26, 335 (1953). — 115. С. М. Чернобров, Зав. лаб., 29, 1281 (1963). — 116. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Зав. лаб., 23, 1042 (1957). — 117. Е. Б. Тростянская, Г. З. Нефедова, ЖАХ, 17, 411 (1962). — 118. R. De Geiso, Z. Dopgaha, E. Tomis, Analyt. Chem., 34, 845 (1962). — 119. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960. — 120. О. Самуэльсон, Ионообменные разделения в аналитической химии, перев. с англ. А. Б. Шейнина под ред. С. М. Черноброва, Изд. «Химия», 1966, стр. 416.

121. Analytical Applications of Ion Exchangers, Ed. J. Inczedy, Oxford — London — Edinburgh — New York — Paris — Frankfurt, 1966, p. 443. — 122. В. А. Назаренко, Хим. наука и пром., 4, 235 (1959). — 123. ЦМТУ № 4868—57. Германский. Методы химического анализа. — 124. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая, ЖАХ, 13, 445 (1958). — 125. ЦМТУ № 4864—57. Кремний и его неорганические соединения. Методы химического анализа. — 126. R. C. Chiruse, H. J. Cluley, Analyst, 82, 18 (1957). — 127. В. С. Асатиани, Биохимическая фотометрия, Изд. АН СССР, 1957. — 128. И. П. Алимарин, Фотозлектрические колориметры с селеновыми фотоэлементами и применение их в химическом анализе, Госхимиздат, 1944. — 129. А. К. Бабко, Зав. лаб., 29, 518 (1963). — 130. Отчет № 1632, НИО ЛТИ им. Ленсовета, 1962.

131. В. Ф. Мальцев, Л. И. Лукьяненко, Д. М. Кукуй, Зав. лаб., 27, 807 (1961). — 132. М. Н. Швайгер, В. П. Паклина, А. С. Медведева, Зав. лаб., 24, 16 (1958). — 133. В. Г. Горюшина, Т. А. Арчакова, Зав. лаб., 28, 796 (1962). — 134. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, Зав. лаб., 24, 798 (1958). — 135. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Т. А. Арчакова, Зав. лаб., 27, 795 (1961). — 136. Е. И. Никитина, Зав. лаб., 27, 663 (1961). — 137. S. Fukushima, M. Shigemoto, J. Kato, H. Otozai, Mikrochim. acta, 1, 35 (1957). — 138. А. Шугар, Ю. Шугар, Изв. ТСХА, вып. 3 (34), 206 (1960). — 139. Л. П. Адамович, ЖАХ, 17, 912 (1962). — 140. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, Зав. лаб., 24, 145 (1958).

141. В. Ф. Барковский, И. Н. Вторгына, Зав. лаб., 28, 275 (1962). — 142. Б. М. Дюбкина, Т. М. Малютина, Зав. лаб., 24, 1336 (1958). — 143. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, З. В. Регузова, Зав. лаб., 31, 1064 (1965). — 144. В. Ф. Барковский, Л. Н. Хуртова, ЖАХ, 20, 911 (1965). — 145. М. И. Булатов, Тезисы докладов научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета, Изд. «Химия», 1964. — 146. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», 1966. — 147. Т. М. Малютина, Б. М. Дюбкина, Зав. лаб., 27, 650 (1961). — 148. В. Н. Тихонов, Н. Д. Рычкова, ЖАХ, 18, 1131 (1963). — 149. В. Ф. Барковский, И. Н. Вторгына, ЖАХ, 17, 865 (1962). — 150. T. W. Steele, Analyst 83, 414, 1958.

151. L. Ramaly, C. G. Enke, Analyt. Chem., 37, 1073 (1965). — 152. В. Л. Золотавин, Л. Б. Левашова, А. В. Долгарев, ЖАХ, 17, 336 (1962). — 153. А. К. Бабко, А. И. Волкова, Зав. лаб., 18, 518 (1962). — 154. H. Pinse, Z. angew. Chem., 50, 115 (1937). — 155. А. Б. Бланк, в сб. «Труды комиссии по аналитической химии», т. 15, 1965, стр. 30. — 156. В. И. Кузнецов, Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа, Госгеолгиздат, 1963. — 157. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов, перев. с англ. З. И. Подгайской под ред. А. И. Бусева, ИЛ, 1963. — 158. F. Umland, D. Thiering, Z. anal. Chem., 197, 151 (1963). — 159. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Т. В. Семенова, И. Я. Щерба, Зав. лаб., 27, 644 (1961). — 160. И. П. Калинин, Г. С. Семиков, Зав. лаб., 27, 17 (1961).

161. Е. В. Коваленко, Автореферат канд. дисс., Новочеркасск, 1964. — 162. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова, ЖАХ, 15, 605 (1960). — 163. А. Б. Бланк, ЖАХ, 15, 359 (1960). — 164. А. Б. Бланк, А. М. Булгакова, Н. Т. Сизоненко, ЖАХ, 16, 715 (1961). — 165. W. I. Kaye, Appl. Spectroscopy, 15, 130 (1961). — 166. Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Ed. L. Lang., vol. 1, 1959; vol. 2, 1961; vol. 3, 1962; vol. 4, 1963; vol. 5, 1965; vol. 6, 1966; vol. 7, 1966; Hungarian Academy of Sciences, Budapest. — 167. T. S. West, Analyst, 89, 439 (1964). — 168. Tables of Spectrophotometric Absorption Data of Compounds Used for the Colorimetric Determination of Elements, London, 1963. — 169. R. G. White, Handbook

of Ultraviolet Methods, New York, 1965. — 170. H. E. Ungnade, Organic Electronic Spectral Data, vol. 2, New York, 1960, p. 1953.

171. W. Crummet, *Analyt. Chem.*, **38**, 404 (1966). — 172. H. M. Hershenson, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra; Index for 1960—1963, New York, 1966. — 173. R. P. Bauman, Absorption Spectroscopy, New York, 1962. — 174. A. R. Brown, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **16**, 221 (1965). — 175. D. F. Boltz, in «Standard Methods of Chemical Analysis», Ed. F. J. Welcher, vol. 3, pt. A, Toronto — Princeton — New York — London, 1966. — 176. A. A. Schilt, B. Jaselskis, Ultraviolet and Visible Spectrophotometry in «Treatise on Analytical Chemistry», Ed. I. M. Kolthoff, P. I. Elving, pt. 1, vol. 5, New York, 1964, pp. 2943—3055. — 177. R. C. Hirt, *Analyt. Chem.*, **34**, 276R (1962). — 178. R. J. Hunek, L. J. Wrangell, *Analyt. Chem.*, **28**, 1520 (1956). — 179. H. V. Meek, C. V. Banks, *Analyt. Chem.*, **22**, 1512 (1950). — 180. N. M. Lisicki, D. F. Boltz, *Analyt. Chem.*, **27**, 1722 (1955).

181. D. F. Boltz, E. J. Havlena, *Analyt. chim. acta*, **30**, 565 (1964). — 182. G. Telep, D. F. Boltz, *Analyt. Chem.*, **24**, 945 (1952). — 183. R. Vastian, R. Weberling, F. Palilla, *Analyt. Chem.*, **28**, 459 (1956). — 184. M. A. Desesa, L. B. Rogers, *Analyt. chim. acta*, **6**, 534 (1952); *Analyt. Chem.*, **26**, 1381 (1954). — 185. W. J. Weber, J. C. Morris, W. Stum, *Analyt. Chem.*, **34**, 1844 (1962). — 186. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, *Армянск. хим. ж.*, **19**, 586 (1966). — 187. M. L. Cluett, J. H. Yoe, *Analyt. Chem.*, **29**, 1265 (1957). — 188. R. C. Hoather, R. F. Rackham, *Analyst*, **84**, 548 (1959). — 189. C. Walden, M. Mellon, *Analyt. Chem.*, **25**, 1668 (1953). — 190. A. R. Eberle, *Analyt. Chem.*, **35**, 669 (1963).

191. J. M. Kruse, W. W. Brandt, *Analyt. Chem.*, **24**, 1306 (1952). — 192. С. Н. Снякова, Н. П. Иванов, *ЖАХ*, **7**, 349 (1952). — 193. А. Ф. Васильев, *Зав. лаб.*, **31**, 677 (1965). — 194. В. Kontnik, *Chem. Analyt. (Warsaw)*, **8**, 649 (1963); **9**, 717 (1964). — 195. D. Cillierska-Stoklosa, *Chem. Analyt. (Warsaw)*, **10**, 417 (1965). — 196. Ю. А. Каминский, И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, *ДАН СССР*, **145**, 330 (1962). — 197. E. Allen, E. M. Hamaker, *Analyt. Chem.*, **22**, 370 (1950). — 198. C. F. Hiskey, D. Firestone, *Analyt. Chem.*, **24**, 342 (1952). — 199. S. D. Ross, D. W. Wilson, *Analyst*, **85**, 51, 276 (1960). — 200. J. M. Chilton, *Analyt. Chem.*, **25**, 1274 (1953).

201. A. J. Nukhedkar, N. V. Deshpande, *Analyt. Chem.*, **35**, 47 (1963). — 202. И. П. Алимарин, А. П. Головина, И. М. Гибало, *Вестник МГУ, Сер. матем., механ., астроном. физ. и хим.*, № 2, 135 (1956). — 203. М. В. Савостьянова, *Труды комиссии по аналитической химии*, т. 8 (10), Изд. АН СССР, 1958, стр. 3—204. А. К. Бабко, М. Е. Вдовенко, М. В. Копа, *Зав. лаб.*, **29**, 645 (1963). — 205. А. К. Бабко, М. Е. Вдовенко, *Укр. хим. ж.*, **32**, 209 (1966). — 206. А. Б. Бланк, *ЖАХ*, **20**, 3 (1965). — 207. А. И. Финкельштейн, *Зав. лаб.*, **27**, 923 (1961). — 208. А. Н. Шабадаш, В. П. Пшеницына, В. М. Хишева, *Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии*, т. 1, Харьков, 1957, стр. 275. — 209. R. F. Goddu, D. N. Hume, *Analyt. Chem.*, **26**, 1740 (1954). — 210. J. B. Headridge, *Photometric Titrations*, London, 1961.

211. В. М. Пешкова, И. П. Ефимов, *Зав. лаб.*, **25**, 678 (1959). — 212. A. L. Underwood, *Photometric Titrations in «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation»*, vol. 3, New York, 1964, p. 31. — 213. A. Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, New York, 1963. — 214. S. P. Erikson, K. A. Connors, *J. Pharmac. Sci.*, **53**, 465 (1964). — 215. J. M. Fortuin, P. Karsten, H. L. Kies, *Analyt. chim. acta*, **10**, 356 (1954). — 216. B. Skrifvars, A. Ringbom, *Analyt. chim. acta*, **36**, 105 (1966). — 217. J. B. Headridge, *Talanta*, **1**, 293 (1958). — 218. *Encyclopedia of Spectroscopy*, ed. by G. L. Clark, N. Y., 1961, 71—76. —

219. *Treatise on Analytical Chemistry*, ed. I. M. Kolthoff, Ph. I. Elving, E. B. Sandell, vol. VI, New York, 1959, p. 600. — 220. R. F. Goddu, D. N. Hume, *Analyt. Chem.*, **26**, 1740 (1952).

221. C. E. Bricker, Ph. B. Sweetser, *Analyt. Chem.*, **24**, 409 (1952). — 222. C. E. Bricker, L. J. Loeffler, *Analyt. Chem.*, **27**, 1419 (1955). — 223. J. W. Miles, D. T. Englis, *Analyt. Chem.*, **27**, 1996 (1955). — 224. G. L. Clark, C. E. Bricker, Ph. B. Sweetser, *Analyt. Chem.*, **25**, 764 (1953). — 225. M. Bobtelsky, R. Rafailoff, *Analyt. chim. acta*, **16**, 488 (1957). — 226. M. Bobtelsky, R. Rafailoff, *Analyt. chim. acta*, **15**, 457 (1956). — 227. M. Bobtelsky, R. Rafailoff, *Analyt. chim. acta*, **17**, 267 (1957). — 228. К. Б. Яцимирский, И. И. Алексеева, *ЖАХ*, **17**, 574 (1962). — 229. М. В. Bobtelsky, Y. Welwart, *Analyt. chim. acta*, **10**, 156 (1954). — 230. М. В. Bobtelsky, Y. Welwart, *Analyt. chim. acta*, **10**, 459 (1954).

231. М. В. Bobtelsky, Y. Welwart, *Analyt. chim. acta*, **10**, 464 (1954). — 232. R. B. Sweetser, C. E. Bricker, *Analyt. Chem.*, **26**, 195 (1954). — 233. R. N. Wilhiete, A. L. Underwood, *Analyt. Chem.*, **27**, 1334 (1955). — 234. H. Malmstadt, E. Gohrbandt, *Analyt. Chem.*, **26**, 442 (1954). — 235. R. B. Sweetser, C. E. Bricker, *Analyt. Chem.*, **25**, 253 (1953). — 236. A. L. Underwood, *Analyt. Chem.*, **26**, 1322 (1954). — 237. N. A. Ramaiah, Vishnu, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **45**, 113 (1957). — 238. A. Ringbom, B. Eklund, L. Bergman, *Proc. Intern. Symp. Microchem. Techn. Cheronis N. D.*, New York, 1962, p. 797. — 239. S. Kotrly, *Microchim. acta*, Heft 2—4, 407 (1964). — 240. S. Koly, *Scientific Papers*, 1964/II, 5209, University of Chemical Technology, Pardubice.

241. D. B. Scaife, *Analyst*, **88**, 618 (1963). — 242. H. F. Flaschka, J. Ganchoff, *Talanta*, **9**, 76 (1962). — 243. H. F. Flaschka, J. Ganchoff, *Talanta*, **8**, 885 (1961). — 244. S. K. Datta, S. N. Saha, *Chemist Analyst*, **51**, 49 (1962). — 245. В. М. Пешкова, М. И. Громова, Н. М. Александрова, *ЖАХ*, **17**, 136 (1962). — 246. S. J. Gedansky, L. Gordon, *Analyt. Chem.*, **29**, 566 (1957). — 247. H. F. Flaschka, P. Sawyer, *Talanta*, **9**, 249 (1962). — 248. L. Shapiro, W. W. Branock, *Analyt. Chem.*, **27**, 725 (1955). — 249. R. W. Rinchart, J. E. Stafford, *Microchem. J.*, **6**, 567 (1962). — 250. T. Higuchi, C. Rehm, C. Bernstein, *Analyt. Chem.*, **28**, 1506 (1956).

251. C. Rehm, T. Higuchi, *Analyt. Chem.*, **29**, 367 (1957). — 252. K. A. Connors, T. Higuchi, *Analyt. Chem.*, **32**, 93 (1960). — 253. S. Bruckenstein, D. C. Nelson, *Analyt. Chem.*, **33**, 438 (1961). — 254. K. A. Connors, *Analyt. chim. acta*, **25**, 509 (1961). — 255. S. Bruckenstein, M. Gracvas, *Analyt. Chem.*, **34**, 975 (1962). — 256. T. Higuchi, T. Benstein, C. H. Ghasseniv, W. E. Perez, *Analyt. Chem.*, **34**, 400 (1962). — 257. J. A. Hunter, C. C. Miller, *Analyst*, **81**, 79 (1956). — 258. C. Rehm, J. Bodin, K. Connors, T. Higuchi, *Analyt. Chem.*, **31**, 2173 (1959). — 259. T. L. Marple, D. N. Hume, *Analyt. Chem.*, **28**, 1116 (1956). — 260. P. W. Mullen, A. Anton, *Analyt. Chem.*, **32**, 103 (1960).

261. R. Meyrowitz, J. B. Beasley, *Chemist Analyst*, **50**, 56 (1961). — 262. A. L. Underwood, T. M. Robertson, *Analyt. Chem.*, **35**, 1761 (1963). — 263. R. A. Chalmers, C. A. Walley, *Analyst*, **82**, 329 (1957). — 264. M. Herrington, *Analyt. chim. acta*, **24**, 481 (1961). — 265. M. Wallraf, *Z. anal. Chem.*, **156**, 332 (1957). — 266. E. J. Agazzi, G. W. Bond, *Analyt. Chem.*, **33**, 972 (1961). — 267. К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев, *Чень Го-лян, ЖАХ*, **16**, 4 (1961). — 268. К. П. Столяров, *Новый метод микрофотометрического титрования веществ в ультрафиолетовых лучах*, Изд. ЛДНТП, 1963. — 269. J. Fog, E. Jellum, *Analyst*, **87**, 302 (1962). — 270. T. L. Marple, D. N. Hume, *Analyt. Chem.*, **28**, 1117 (1956).

271. E. N. Wise, P. W. Gilles, C. A. Reynolds, *Analyt. Chem.*, **25**, 1344 (1953). — 272. J. B. Headridge, *Ind. a. Chem.*, **39**, 44 (1963). — 273. А. К. Жданов, С. С. Кашеваров, сб. «Некоторые вопросы химической технологии и физико-химического анализа», Изд. АН УзбССР, Ташкент, 1963, стр. 189—226. — 274. Н. П. Комарь, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 37. — 275. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, 1959. — 276. Н. П. Комарь, ЖАХ, **5**, 139 (1950); Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 43, 51. — 277. В. Н. Толмачев, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 99; т. 8, 1951, стр. 65. — 278. В. Б. Колычев, В. И. Парамонова, сб. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964. — 279. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, 1961. — 280. К. Б. Яцимирский, ЖНХ, **1**, 2306 (1956).
281. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, перев. под ред. акад. А. А. Гринберга, Изд. «Химия», 1964. — 282. P. Roman, J. Colletet, *Bull. Soc. chim. France*, № 10, 1556 (1959). — 283. L. Newman, D. Hume, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4571, 4581 (1957). — 284. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, Изд. АН УССР, 1955. — 285. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определенные константы устойчивости и других констант равновесия в растворах, Изд. «Мир», 1965. — 286. Н. П. Комарь, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 37, 43, 51, 57; 12, 1954; стр. 5, 13, 31, 53, 61; 14, 1956, стр. 119, 19, 1963, стр. 9; ЖАХ, **5**, 139 (1950). — 287. И. И. Остроумский, ЖРФХО, **42**, 1332, 1500 (1910); *Ver.*, **43**, 197 (1910); **44**, 268 (1911). — 288. P. Job, *Analyt. chim.*, **9**, 113 (1928). — 289. W. C. Vosburgh, G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941). — 290. А. К. Бабко, Зап. Ин-та химии АН УССР, **8**, 3 (1946); ЖОХ, **15**, 747 (1945); **16**, 40, 1549, 1555 (1946), **17**, 443, 642 (1947); **18**, 816 (1948).
291. А. К. Бабко, В. С. Кодепская, ЖОХ, **17**, 1079 (1947); Зав. лаб., **16**, 643 (1950). — 292. А. К. Бабко, О. Ф. Драко, ЖОХ, **19**, 1809 (1949). — 293. А. К. Бабко, Е. В. Васильева, ЖАХ, **2**, 159 (1947). — 294. Н. И. Степанов, ДАН СССР, **А**, 31 (1924); Изв. АН СССР. Сер. хим., **2**, 219 (1936). — 295. Л. П. Адамович, ЖНХ, **4**, 1552 (1959). — 296. Н. П. Комарь, ЖНХ, **1**, 1243 (1956). — 297. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, ЖАХ, **2**, 33 (1947). — 298. А. Т. Пилипенко, ЖАХ, **5**, 14 (1950); **8**, 286 (1953). — 299. Н. П. Комарь, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 14, 1956, стр. 119; ЖНХ, **2**, 1015 (1957). — 300. Н. Sрескер, M. Gremmer, *Z. anal. Chem.*, **167**, 110 (1959); *Angew. Chem.*, **71**, 492 (1959).
301. В. Н. Толмачев, Труды ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 83. — 302. В. Д. Салихов, М. З. Ямпольский, ЖАХ, **20**, 1299 (1965). — 303. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, Г. Ю. Новик, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 81. — 304. В. Н. Толмачев, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 77. — 305. В. Н. Толмачев, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 95. — 306. E. Asmus, A. Bull, F. Wollsdorf, *Z. anal. Chem.*, **193**, 81 (1963). — 307. A. Narveu, D. Manping, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950). — 308. Л. П. Адамович, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 107. — 309. E. Asmus, *Z. anal. Chem.*, **178**, 104 (1960). — 310. K. S. Klausen, F. J. Langmuir, *Analyt. chim. acta*, **28**, 501 (1963).
311. N. Vent, C. French, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 569 (1941). — 312. В. Н. Толмачев, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 12, 1954, стр. 89. — 313. Л. П. Адамович, Труды Ин-та ХГУ, т. 12, 1954, стр. 131. — 314. Ю. А. Барбанель, ЖНХ, **9**, 437 (1964). — 315. Л. П. Адамович, ЖНХ, **5**, 782 (1960); **6**, 1267 (1961). — 316. Ф. Д. Шевченко, Укр. хим. ж., **31**, 229 (1965). — 317. I. M. Klotz, W. C. Loh Ming, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4159 (1953). — 318. N. Frank, R. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1321 (1947). — 319. G. Schwarzenbach, J. Heller, *Helv. chim. acta*, **34**, 1876 (1951). — 320. А. К. Бабко, ЖНХ, **4**, 1055 (1959).
321. К. В. Астахов, В. Б. Вериникин, В. И. Зимин, А. Д. Зверева, ЖНХ, **6**, 2069 (1961). — 322. Ю. П. Галактионов, К. В. Астахов, ЖНХ, **8**, 896 (1963). — 323. Э. Г. Чудинов, ЖАХ, **20**, 805 (1965). — 324. В. М. Пешкова, М. И. Громова, Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, Изд. МГУ, 1965. — 325. Б. И. Никольский, В. В. Пальчевский, сб. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964. — 326. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, ЖАХ, **15**, 573 (1960). — 327. Н. П. Комарь, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 57. — 328. В. Н. Толмачев, Г. Н. Подольская, Л. Н. Серпухова, ЖНХ, **2**, 2073 (1957). — 329. Н. П. Комарь, В. Н. Толмачев, Труды Ин-та химии ХГУ, т. 8, 1951, стр. 95. — 330. М. И. Булатов, НТК ЛТИ им. Ленсовета, 1967.
331. А. И. Бусев, Чжань Фань, ЖАХ, **6**, 1308 (1961). — 332. В. И. Романовский, Основные задачи теории опилок, Гостехиздат, 1947. — 333. В. И. Романовский, Применение математической статистики в опытном деле, Гостехиздат, 1947, стр. 236. — 334. Н. П. Комарь, ЖАХ, **7**, 325 (1952). — 335. Н. П. Комарь, Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, т. 8, 1958, стр. 21. — 336. А. М. Дымов, С. А. Гусинская, В. Г. Карицкий, Ю. А. Шрейдер, Зав. лаб., **4**, 504 (1954). — 337. K. Doerffel, *Statistic in analytischen Chemie*, Leipzig, 1966, S. 211. — 338. C. J. Brookes, J. G. Betteley, S. M. Lockston, *Mathematics and Statistics for Chemists*, London — New York — Sydney, 1966. — 339. Н. П. Комарь, Основы качественного химического анализа, Изд. ХГУ, 1955. — 340. Л. П. Адамович, Рациональные приемы составления аналитических прописей, Изд. ХГУ, 1966.
341. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», 1965. — 342. И. Мустафин, Л. Матвеев, Зав. лаб., **24**, 259 (1958). — 343. Н. С. Классова, Л. Л. Леонова, ЖАХ, **19**, 131 (1964). — 344. Ф. П. Горбенко, В. В. Сачко, ЖАХ, **18**, 1198 (1963). — 345. А. К. Бабко, П. П. Киш, ЖАХ, **17**, 693 (1962). — 346. А. А. Молот, И. С. Мустафин, Н. С. Фрумина, Труды комиссии по аналитической химии, **11**, 231 (1960). — 347. L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, New York — Toronto — London, 1963. — 348. И. М. Гибало, Аналитическая химия ниобия и тантала, Изд. «Наука», 1967. — 349. Аналитическая химия урана и тория, перев. с англ. под ред. П. Н. Палея, ИЛ, 1956. — 350. А. К. Бабко, В. Т. Василенко, Зав. лаб., **27**, 640 (1961).
351. В. Г. Горюшина, Е. В. Романова, Зав. лаб., **26**, 415 (1960). — 352. Е. А. Кашковская, И. С. Мустафин, Зав. лаб., **24**, 1189 (1958). — 353. L. Silverman, M. Shideler, *Analyt. Chem.*, **31**, 152 (1959). — 354. И. С. Мустафин, И. Ф. Лисенко, ЖАХ, **17**, 1052 (1962). — 355. И. С. Мустафин, В. С. Щукина, ЖАХ, **21**, 309 (1966). — 356. G. Kosel, W. Neuman, *Analyt. Chem.*, **22**, 936 (1950). — 357. А. В. Новоселова, Л. Р. Бацанова, Аналитическая химия бериллия, Изд. «Наука», 1966. — 358. E. Sudo, *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 1291 (1954). — 359. А. И. Пономарев, Методы химического анализа железных, титано-магнетитовых и хромовых руд, Изд. «Наука», 1966. — 360. А. М. Лукин, Л. С. Черная, Г. С. Петрова, А. И. Соснина, Зав. лаб., **28**, 398 (1962).
361. В. И. Кузнецов, Р. Б. Голубцова, Зав. лаб., **21**, 12 (1955). — 362. Е. А. Немодрук, З. К. Каралова, Аналитическая химия бора, Изд. «Наука», 1964. — 363. Э. Г. Чудинов, ЖАХ, **20**, 805 (1965). — 364. Л. Я. Поляк, Зав. лаб., **27**, 803 (1961). — 365. Е. А. Никитина, Зав. лаб., **27**, 663 (1961). — 366. N. Omishi, C. Banks, *Analyt. chim. acta*, **29**, 240 (1963). — 367. Е. И. Никитина, ЖАХ, **13**,

- 72 (1958). — 368. А. А. Немодрук, Н. Е. Кочеткова, ЖАХ, 17, 330 (1962). — 369. Е. И. Никитина, ЖАХ, 14, 431 (1959). — 370. В. И. Кузнецов, ЖАХ, 14, 7 (1959).
371. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, ЖАХ, 15, 175 (1960). — 372. А. Т. Пилипенко, В. А. Боголюбский, Укр. хим. ж., 22, 97 (1956). — 373. И. В. Пятницкий, Аналитическая химия кобальта, Изд. «Наука», 1965. — 374. В. П. Живописцев, Зав. лаб., 20, 420 (1954). — 375. П. В. Марченко, М. Е. Вдовенко, Б. И. Набианец, Н. В. Оболончик, Н. Е. Спиваковская, Зав. лаб., 27, 638 (1961). — 376. М. М. Тананайко, Укр. хим. ж., 28, 446 (1962). — 377. В. Г. Горюшина, С. Б. Саввин, Е. В. Романова, ЖАХ, 18, 1340 (1963). — 378. С. Б. Саввин, сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов»; вып. 9, изд. ИРЕА, 1964, стр. 25. — 379. Д. И. Рябчиков, С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, ЖАХ, 19, 1210 (1964). — 380. В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин, И. В. Никольская, Зав. лаб., 25, 1155 (1959).
381. С. Б. Саввин, Зав. лаб., 29, 131 (1964). — 382. С. В. Елинсон, К. Н. Петров, Аналитическая химия циркония и гафния, Изд. «Наука», 1965. — 383. Е. В. Фуртова, Г. Ф. Садова, В. Н. Иванова, Ф. В. Зайковский, ЖАХ, 19, 94 (1964). — 384. В. Ф. Лукьянов, С. Б. Саввин, И. В. Никольская, ЖАХ, 15, 311 (1960). — 385. А. А. Немодрук, П. Н. Палей, ЖАХ, 18, 67 (1963). — 386. Сб. «Аналитическая химия урана», Изд. АН СССР, 1962. — 387. А. А. Немодрук, Л. П. Глухова, ЖАХ, 18, 93 (1963). — 388. С. Б. Саввин, ЖАХ, 17, 785 (1962). — 389. Е. И. Никитина, Зав. лаб., 14, 933 (1948). — 390. J. Adam, E. Booth, J. Strickland, *Analyt. chim. acta*, 6, 462 (1952).
391. O. Kazuo, *J. Japan Inst. Metals*, 28, 330 (1964). — 392. J. P. McKeane, H. Freiser, *Analyt. Chem.*, 30, 526 (1958). — 393. G. F. Smith, W. H. McCurdy, H. Diehl, *Analyst*, 77, 418 (1952). — 394. A. R. Gahler, R. M. Hammer, R. C. Schubert, *Analyt. Chem.*, 33, 1937 (1961). — 395. W. Wise, W. Brandt, *Analyt. Chem.*, 27, 1392 (1955). — 396. В. М. Пешкова, В. М. Савостина, Аналитическая химия никеля, Изд. «Наука», 1966. — 397. А. И. Бусев, В. М. Иванов, ЖАХ, 19, 1238 (1964). — 398. Р. П. Панталер, сб. «Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ», № 4, 1964, стр. 99. — 399. Н. К. Пшеницын, О. М. Ивонина, Зав. лаб., 24, 1185 (1962). — 400. G. Penz Ring, E. B. Sandell, *Analyt. chim. acta*, 29, 325 (1963).
401. В. И. Кузнецов, Л. И. Большакова, Фан Мин Э, ЖАХ, 18, 160 (1963). — 402. В. И. Кузнецов, ЖАХ, 10, 276 (1955). — 403. А. М. Лукин, Г. Б. Заварихина, ЖАХ, 11, 393 (1956). — 404. H. Kazuo, *Bull. Inst. Industr. Res. Inst. Osaka*, 14, 301 (1963). — 405. P. Rakovans, W. W. Flynn, *Analyst (London)*, 90, 300 (1965). — 406. В. И. Кузнецов, Л. И. Большакова, Фан Мин Э, ЖАХ, 18, 2 (1963). — 407. А. И. Бусев, Е. С. Богданова, В. Г. Типцова, ЖАХ, 20, 585 (1965). — 408. В. П. Живописцев, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1, 6 (1958). — 409. А. И. Бусев, Л. М. Скребкова, В. М. Живописцев, ЖАХ, 17, 685 (1962). — 410. М. И. Челнокова, Автореферат канд. дисс., ПГУ, Пермь, 1963.
411. В. Г. Типцова, Автореферат канд. дисс., МГУ, 1959. — 412. R. E. Peterson, M. E. Vullier, *Analyt. Chem.*, 27, 1095 (1955). — 413. П. В. Марченко, Зав. лаб., 27, 801 (1961). — 414. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб., 18, 30 (1952); 19, 771 (1953). — 415. Химические реактивы и препараты (справочник), Госхимиздат, 1953. — 416. Ф. М. Шемякин, В. А. Волкова, ЖОХ УССР, 9, 698 (1939). — 417. А. К. Бабко, З. И. Чалая, В. Ф. Микитченко, Зав. лаб., 32, 270 (1966). — 418. Л. М. Скребкова, ЖАХ, 16, 422 (1961). — 419. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960. — 420. В. И. Тартаковский, Зав. лаб., 9, 971 (1940).
421. В. А. Назаренко, М. Б. Шустова, Зав. лаб., 23, 1283 (1957). — 422. T. Taketatsu, *J. Chem. Soc. Japan*, 74, 1011 (1953). — 423. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, ЖАХ, 21, 944 (1966). — 424. V. Budlesinsky, J. Gurovis, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1154 (1963). — 425. G. Milazzo, E. Mezi, *Rend. Inst. Super. Sanita*, 26, 52 (1963). — 426. Н. А. Канаев, ЖАХ, 18, 575 (1963). — 427. В. Н. Подчайнова, А. В. Долгарев, В. Я. Дергачев, Зав. лаб., 31, 790 (1965). — 428. Н. А. Канаев, Материалы семинара Дома научно-технич. пропаганды, изд. МДНТП, 1, 1963, стр. 130. — 429. В. П. Живописцев, Н. И. Зенкова, Изв. естеств. научного ин-та Пермск. ун-та, 14, 4, 77 (1960). — 430. Л. Я. Поляк, Зав. лаб., 27, 388 (1961).
431. В. П. Живописцев, Зав. лаб., 20, 418 (1954). — 432. А. И. Бусев, В. К. Акимов, ЖНХ, 8, 314 (1963). — 433. В. П. Живописцев, Е. А. Селезнева, Зав. лаб., 29, 1421 (1963). — 434. М. М. Тананайко, Л. А. Блукке, Укр. хим. ж., 29, 974 (1963). — 435. А. К. Бабко, Зав. лаб., 29, 901 (1963). — 436. С. Е. Креймер, Л. П. Бутылкин, А. В. Стогова, ЖАХ, 15, 467 (1960). 437. В. Антова, Автореферат канд. дисс., Пермь, 1964. — 438. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, ЖАХ, 14, 550 (1959). — 439. М. М. Тананайко, С. Л. Небылицкая, Зав. лаб., 28, 263 (1962). — 440. В. Н. Подчайнова, А. В. Долгарев, ЖАХ, 20, 1050 (1965).
441. R. Dagnall, T. West, P. Young, *Talanta*, 12, 583 (1965). — 442. O. Budevskiy, L. Jonova, *Talanta*, 12, 291 (1965). — 443. В. А. Зинченко, С. И. Рудина, Зав. лаб., 27, 956 (1961). — 444. Л. Я. Поляк, ЖАХ, 17, 206 (1962). — 445. Т. М. Малютина, Р. С. Трам, К. С. Певзнер, Зав. лаб., 31, 1054 (1965). — 446. J. Pule, W. Jacobs, *Talanta*, 9, 761 (1962). — 447. A. L. Wilson, *Analyst*, 87, 884 (1962). — 448. W. Foley, R. Potie, *Analyt. Chem.*, 28, 1101 (1956). — 449. В. Г. Типцова, А. М. Андрейчук, Л. А. Бажанова, ЖАХ, 20, 1200 (1965). — 450. В. Г. Типцова, А. М. Андрейчук, Л. А. Бажанова, ЖАХ, 21, 1179 (1966).
451. E. Sawicki, *Analyt. Chem.*, 29, 1376 (1957). — 452. С. А. Вознесенский, Внутримолекулярные соединения и их применение в аналитической химии, Госхимиздат, 1938. — 453. O. Ohlweiler, J. Meditsch, *Analyt. chim. acta*, 11, 113 (1954). — 454. Ф. Г. Жаровский, Укр. хим. ж., 17, 209 (1951). — 455. М. Книжек, В. Печенкова, ЖАХ, 21, 260 (1966). — 456. A. R. Gahler, *Analyt. Chem.*, 26, 577 (1954). — 457. G. F. Smith, D. H. Wilkins, *Analyt. Chem.*, 25, 510 (1953). — 458. S. Nakano, *J. Pharm. Soc. Japan*, 81, 1239 (1961); *Chem. Abs.*, 57, 407a (1962). — 459. А. К. Бабко, П. Б. Михельсон, Зав. лаб., 19, 895 (1953). — 460. А. И. Лазарев, ЖАХ, 25, 2198 (1955).
461. Ю. И. Усагтенко, А. М. Аришкевич, А. И. Данилевская, Труды комиссии по аналитической химии, т. 15, Изд. «Наука», 1965, стр. 88. — 462. Н. Н. Горюнова, Труды молодых ученых, Изд. Саратовск. ун-та, 1965, стр. 181. — 463. Е. Н. Полуэктова, ЖАХ, 21, 187 (1966). — 464. Н. С. Полуэктова, Л. И. Кононенко, ЖАХ, 15, 61 (1960). — 465. Л. И. Кононенко, Н. С. Полуэктова, Укр. хим. ж., 26, 246 (1960). — 466. А. И. Бусев, Чжань Фань, ЖАХ, 16, 578 (1961). — 467. В. И. Кузнецов, ДАН СССР, 50, 233 (1945). — 468. Д. С. Горбенко-Германов, Р. А. Зенкова, ЖАХ, 20, 1020 (1965). — 469. M. Z. Moss, M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 862, 931 (1942). — 470. Б. М. Липшиц, Г. К. Смирнова, Ф. С. Куликов, Зав. лаб., 27, 1199 (1961).
471. F. Miller, P. Thomasson, *Analyt. Chem.*, 33, 404 (1961). — 472. А. С. Гржегоржевский, Труды Комиссии по аналитической

химии, т. 11, Изд. АН СССР, 1960, стр. 165. — 473. О. В. Конькова, ЖАХ, 19, 73 (1964). — 474. R. W. Turkington, F. M. Trasy, *Analyt. Chem.*, 30, 1699 (1958). — 475. R. E. Stoner, W. Dasler, *Analyt. Chem.*, 32, 1207 (1960). — 476. F. Laird, S. A. Smith, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 576 (1938). — 477. G. Goldstein, D. Manning, O. Menis, *Talanta*, 7, 307 (1961). — 478. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, ЖАХ, 18, 851 (1963). — 479. F. Miller, H. Litter, *Analyt. Chem.*, 35, 299 (1963). — 480. Ю. И. Усатенко, А. М. Аришкевич, А. Г. Ахметшин, *Зав. лаб.*, 31, 788 (1965).

481. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. А. Лукша, П. Я. Бочканс, ЖАХ, 16, 150 (1961). — 482. H. Vode, *Z. anal. Chem.*, 143, 182 (1954); 144, 165 (1955). — 483. H. Specker, H. Hartkamp, M. Kuchtner, *Z. anal. Chem.*, 143, 425 (1954). — 484. J. Davies, A. J. Easton, *Metall. Ind.*, 82, 418 (1953). — 485. А. И. Бусев, М. И. Иванютин, *Вестн. МГУ*, № 5, 157 (1957); Труды комиссии по аналитической химии, т. 11, Изд. АН СССР, 1960, стр. 172. — 486. H. Goto, S. Suzuki, *Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ.*, 6, 130 (1954). — 487. J. Fraser, F. Beamish, W. McBryde, *Analyt. Chem.*, 26, 495 (1954). — 488. R. A. Washington, *Analyst (London)*, 90, 502 (1965). — 489. F. Umland, K. Meckenstick, *Z. anal. Chem.*, 176, 96 (1960). — 490. H. Kazio, *Japan Analyst*, 12, 703 (1963).

491. T. Takasi, H. Kazio, *Bull. Govt. Ind., Res. Inst. Osaka*, 14, 204 (1963). — 492. O. Menis, D. L. Manning, G. Goldstein, *Analyt. Chem.*, 29, 1426 (1957). — 493. H. Flaschka, M. Farach, *Z. anal. Chem.*, 152, 401 (1956). — 494. В. Г. Горюшина, Т. А. Арчакова, *Зав. лаб.*, 28, 796 (1962). — 495. А. К. Бабко, М. И. Штокало, *Укр. хим. ж.*, 29, 963 (1963). — 496. В. Г. Горюшина, Е. У. Гайлис, *Зав. лаб.*, 21, 642 (1955). — 497. W. MacNevin, O. Krieger, *Analyt. Chem.*, 28, 16 (1956). — 498. F. Pollard, J. Martin, *Analyst*, 81, 348 (1956). — 499. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, *Зав. лаб.*, 18, 30 (1952). — 500. А. Т. Пилипенко, О. М. Еременко, *Укр. хим. ж.*, 29, 532 (1963).

501. И. А. Блум, И. Т. Соловьян, Г. Н. Шебалкова, *Зав. лаб.*, 27, 950 (1961). — 502. L. Ducret, H. Maugel, *Analyt. chim. acta*, 21, 79 (1959). — 503. Б. Вудешински, ЖАХ, 18, 1071 (1963). — 504. Н. Onishi, N. Ishiwatari, *Talanta*, 8, 753 (1961). — 505. В. Н. Тихонов, ЖАХ, 20, 941 (1965). — 506. А. А. Алимова, В. Д. Безуглый, ЖАХ, 19, 97 (1964). — 507. Т. В. Гуркина, А. М. Игшин, ЖАХ, 20, 778 (1965). — 508. K. L. Cheng, *Talanta*, 3, 147 (1959). — 509. П. П. Киш, М. И. Головей, ЖАХ, 20, 794 (1965). — 510. С. Г. Орловский, П. П. Киш, *Укр. хим. ж.*, 29, 209 (1963).

511. А. К. Бабко, М. П. Штокало, ЖАХ, 17, 1668 (1962). — 512. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, ЖАХ, 18, 734 (1963). — 513. М. И. Булатов, НТК ЛТИ им. Ленсовета, 1968. — 514. Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин, *Сб. «Методы определения и анализа редких элементов»*, Изд. АН СССР, 1961, стр. 159. — 515. Р. С. Володарская, Г. Н. Дервянко, *Зав. лаб.*, 29, 148 (1963). — 516. O. Makoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 889 (1963). — 517. В. Н. Данилова, *Зав. лаб.*, 29, 407 (1963). — 518. M. O moto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1341 (1963). — 519. M. O moto, *Japan Analyst*, 14, 229 (1965). — 520. В. Вудешинский, *Z. anal. Chem.*, 188, 266 (1962).

521. С. Б. Саввин, Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов, Атомиздат, 1966. — 522. K. Cheng, *Talanta*, 2, 61 (1959). — 523. S. Misumi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 73, 171, 173, 249 (1952). — 524. Ф. Г. Жаровский, *Укр. хим. ж.*, 17, 212 (1951). — 525. H. Kazuo, T. Takasi, *Bull. Govt. Industr. Res. Inst. Osaka*, 15, 126 (1964). — 526. А. Д. Гольтман, Автореферат канд.

дисс. Харьков, 1959. — 527. F. Umland, D. Thierig, *Z. anal. Chem.*, 197, 151 (1963). — 528. Ф. Майер, *Естественные органические красящие вещества*, ОНТИ, 1940. — 529. Е. А. Божевольнов, А. М. Лукин, М. Н. Градинарская, *Авт. свид.* 116838; *Бюлл. изобрет.*, № 12, 122 (1958). — 530. А. И. Бусев, Чжан Фань, *ЖНХ*, 6, 1308 (1961).

531. И. П. Алимарин, Хань Си И, *Вестн. МГУ, Сер. хим.*, № 2, 41 (1964). — 532. М. Ахмедли, Д. Гамбаров, ЖАХ, 22, 276 (1967). — 533. П. В. Марченко, Н. В. Оболончик, *Тезисы докладов совещания по аналитической химии полупроводниковых веществ*, Кишинев, 1965. — 534. Т. Х. Колесникова, Н. Г. Фесенко, *Зав. лаб.*, 20, 893 (1954). — 535. Л. М. Кульберг, З. В. Иванова, ЖАХ, 17, 601 (1947). — 536. В. И. Кузнецов, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, ЖАХ, 13, 267 (1958). — 537. Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, М. Р. Бука, Э. А. Лукша, *ЖНХ*, 8, 110 (1963). — 538. Ю. А. Банковский, Г. П. Межараукс, А. Ф. Иевиньш, ЖАХ, 17, 721 (1962). — 539. А. И. Бусев, *Усп. хим.*, 21, 1502 (1952). — 540. J. Jankovsky, O. Ksir, *Talanta*, 5, 238 (1960).

541. Н. С. Полуэтов, Л. И. Кононенко, Р. С. Лауэр, ЖАХ, 13, 396 (1958). — 542. Е. И. Савичев, Е. И. Исхакова, *Зав. лаб.*, 28, 412 (1962). — 543. M. Jean, *Analyt. chim. acta*, 4, 360 (1950); 7, 462 (1952); 11, 82 (1954). — 544. Н. С. Полуэтов, Л. И. Кононенко, *Сборник трудов Гиредмета, т. 2, Металлургиздат*, 1959, стр. 31. — 545. И. М. Коренман, *Аналитическая химия таллия*, Изд. АН СССР, 1960. — 546. А. И. Черепашин, ЖАХ, 21, 502 (1966). — 547. В. Н. Тихонов, ЖАХ, 21, 275 (1966); *Зав. лаб.*, 32, 278 (1966). — 548. В. Н. Тихонов, ЖАХ, 21, 1172 (1966). — 549. I. Nobuchiko, M. Taketsune, *Japan Analyst*, 12, 1183 (1963). — 550. В. Д. Василенко, М. В. Шаня, ЖАХ, 20, 636 (1965).

551. C. Wadelin, M. Mellon, *Analyst*, 77, 708 (1952). — 552. V. Pastrovsky, *Chem. Listy*, 48, 1694 (1954). — 553. E. Tomic, F. Necht, *Microchim. acta*, 896 (1955). — 554. I. Nobuchiko, K. Hitosi, *Japan Analyst*, 13, 239 (1964). — 555. F. Pollard, J. Martin, *Analyst*, 81, 348 (1956). — 556. А. С. Аруина, Ю. А. Чермизов, *Зав. лаб.*, 13, 33 (1947). — 557. Л. М. Кульберг, *ЖОХ*, 8, 1132 (1938). — 558. K. Cheng, *Analyt. Chem.*, 26, 1894 (1954). — 559. D. Manning, O. Menis, *Analyt. Chem.*, 34, 94 (1962). — 560. A. Westland, F. Beamish, *Analyt. Chem.*, 27, 1776 (1955).

561. L. A. Sarver, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 378 (1938). — 562. В. Н. Толмачев, Е. В. Башкинский, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 3, 815 (1960). — 563. С. Р. Сидерис, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 756 (1942). — 564. J. A. Dean, J. H. Lady, *Analyt. Chem.*, 25, 947 (1953). — 565. J. Shavir, A. Schwartz, *Talanta*, 8, 330 (1961). — 566. B. Subarama Rao, B. Raghava Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, 14, 13, 278 (1955). — 567. D. Miller, S. Srivastava, M. Good, *Analyt. Chem.*, 37 (6), 739 (1965). — 568. Ю. М. Дедков, В. П. Макарова, В. А. Винокурова, М. В. Чашкина, С. Б. Саввин, ЖАХ, 20, 440 (1965). — 569. И. П. Алимарин, С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, ЖАХ, 19, 328 (1964). — 570. Е. И. Юрченко, С. Б. Саввин, Л. В. Зубашевская, В. Ф. Гарань, И. С. Мишинская, *Зав. лаб.*, 32, 12 (1966).

571. Ю. А. Черников, Б. М. Добкина, Е. И. Петрова, *Зав. лаб.*, 26, 529 (1960). — 572. С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, ЖАХ, 19, 21 (1964). — 573. R. Násánen, E. Unsitolo, *Acta chem. scand.*, 9, 1222 (1955). — 574. Н. Н. Басаргин, К. Ф. Новикова, ЖАХ, 21, 473 (1966). — 575. L. Silverman, L. Moudy, D. Nowly, *Analyt. Chem.*, 25, 1369 (1953). — 576. G. R. Stark, C. R. Dawson, *Analyt. Chem.*, 30, 191 (1958). — 577. M. Kenji, H. Hiroshi, J. Tsuyoshi,

- Analyt. Chem.*, **34**, 571 (1962). — 578. С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, В. П. Макарова, *ЖАХ*, **17**, 43 (1962). — 579. Ю. М. Дедков, В. П. Макарова, Ф. А. Винокурова, М. В. Чашихина, С. Б. Саввин, *ЖАХ*, **20**, 440 (1965). — 580. E. Asmus, H. Schnabel, *Z. anal. Chem.*, **200**, 197 (1964).
581. A. Weissler, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 695 (1945). — 582. С. В. Елинсон, С. Б. Саввин, Ю. М. Дедков, В. Т. Цветкова, *Зав. лаб.*, **32**, 654 (1966). — 583. G. Faue, *Analyt. Chem.*, **37** (2), 259 (1965). — 584. Б. М. Добкина, Е. И. Петрова, *Зав. лаб.*, **23**, 421 (1957). — 585. M. Malat, *Z. anal. Chem.*, **187**, 404 (1962). — 586. В. А. Назаренко, Л. И. Винарова, *ЖАХ*, **18**, 1217 (1963). — 587. Р. М. Спинашвили, В. И. Петрашень, *Зав. лаб.*, **32**, 661 (1966). — 588. С. П. Оносова, Г. К. Кунцевич, *ЖАХ*, **20**, 802 (1965). — 589. W. Ross, I. White, *Analyt. Chem.*, **33**, 421 (1961). — 590. П. Я. Яковлев, Г. П. Разумова, *Зав. лаб.*, **31**, 1307 (1965).
591. Ю. А. Черников, В. Ф. Лукьянов, Е. М. Князева, *ЖАХ*, **14**, 207 (1959). — 592. D. Betteridge, K. Todd, Q. Fernando, H. Freiser, *Analyt. Chem.*, **35**, 279 (1963). — 593. С. И. Гусев, Э. М. Николаева, *ЖАХ*, **21**, 166 (1966). — 594. S. Shibata, *Analyt. Chem.*, **23**, 367 (1960); **25**, 348, (1961). — 595. T. Susuki, *Japan Analyst*, **12**, 655 (1963). — 596. W. Berger, H. Elvers, *Z. anal. Chem.*, **171**, 256 (1959). — 597. Ю. А. Золотов, О. М. Петрухин, *Журн. ВХО*, **9**, 145 (1964). — 598. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, *ЖАХ*, **15**, 573 (1960). — 599. F. Staten, E. Huffman, *Analyt. Chem.*, **31**, 2003 (1959). — 600. D. Negoiu, A. Kruza, L. Baloiu, *Anal. Univ. Buc. Ser. Stiint nat. chim.*, **13**, 165 (1964).
601. S. Yosio, T. Zugio, *Japan, Analyst*, **13**, 536 (1964). — 602. М. Н. Илскова, L. Sommer, *Z. anal. Chem.*, **193**, 171 (1963). — 603. П. П. Киш, С. Г. Орловский, *ЖАХ*, **17**, 1067 (1962). — 604. R. Belcher, T. Romagrichna, *T. West, Talanta*, **10**, 1013 (1963). — 605. И. П. Алимарин, Хань Си И, *ЖАХ*, **18**, 22 (1963). — 606. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, *ЖАХ*, **18**, 189 (1963). — 607. D. Negoiu, A. Kruza, J. Teodorescu, *Anal. Univ. Buc. Ser. Stiint nat. chim.*, **12**, 107 (1963). — 608. С. В. Елинсон, А. Т. Резова, *Авт. свид.* 159065; *Бюлл. изобрет.*, № 21 (1963). — 609. М. И. Штокало, *Укр. хим. ж.*, **33**, 319 (1967). — 610. С. В. Елинсон, Л. И. Победина, А. Т. Резова, *ЖАХ*, **20**, 676 (1965).
611. Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, *Химический анализ производственных сточных вод*, Госхимиздат, 1963. — 612. И. П. Алимарин, И. В. Пуздренкова, С. Л. Дольникова, *ЖАХ*, **17**, 700 (1962). — 613. Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Р. С. Лауэр, *ЖАХ*, **13**, 396 (1958). — 614. G. Martin, *Bull. Soc. chim. Biol.*, **34**, 1174 (1952). — 615. Ю. Ю. Лурье, Л. Б. Гинзбург, *Зав. лаб.*, **15**, 21 (1949). — 616. G. Markle, D. Veltz, *Analyt. Chem.*, **26**, 447 (1954). — 617. И. П. Алимарин, Р. Л. Подвальная, *ЖАХ*, **1**, 30 (1946). — 618. Е. С. Пржевальский, *Chem. Abs.*, **48**, 96 (1955). — 619. A. Friedrich, S. Raropert, *Mikrochem.*, **14**, 41 (1933). — 620. Н. В. Подчайнова, *Методы определения меди*, Металлургия, 1947.
621. В. М. Пешкова и др., *Analyt. Abs.*, **4**, 2623 (1957). — 622. D. Vanerjea, *Z. anal. Chem.*, **159**, 123 (1957). — 623. И. П. Алимарин, Н. П. Борзенкова, Н. А. Закаринна, *Зав. лаб.*, **27**, 958 (1961). — 624. W. Pilz, *Mikrochim. acta*, 789 (1958). — 625. Ю. Н. Усатенко, Е. И. Гренберг, В. М. Копелиович, *Зав. лаб.*, **18**, 1063 (1952). — 626. M. Ishibashi, Y. Yamamoto, R. Todoroki, *Japan Analyst*, **10**, 1272 (1961). — 627. А. И. Черкесов, Ю. В. Пушинов, *ЖАХ*, **20**, 665 (1965). — 628. Ю. В. Пушинов, А. И. Черкесов, *Зав. лаб.*, **32**, 22 (1966). — 629. G. Vanerjea, *Analyt. chim. acta*, **16**, 56 (1957). — 630. К. А. Смирнова, И. Г. Шафран, С. П. Заличенко, *Бюлл. НТИ ИРЕА*, № 1, 17, 19 (1959).
631. А. И. Маркова, *ЖАХ*, **17**, 952 (1962). — 632. В. Г. Бруздь, В. И. Титов, Е. С. Осико, Д. А. Драпкина, К. А. Смирнова, *ЖАХ*, **17**, 568 (1962). — 633. H. Meeke, C. Banks, *J. Anal. Chem.*, **22**, 1512 (1950). — 634. С. Б. Саввин, В. А. Борцова, Е. Н. Малкина, *ЖАХ*, **20**, 947 (1965). — 635. С. Б. Саввин, И. Д. Писаренко, Е. И. Юрченко, Ю. М. Дедков, *ЖАХ*, **21**, 669 (1966). — 636. С. В. Елинсон, С. Б. Саввин, Т. И. Нежнова, *ЖАХ*, **22**, 531 (1967). — 637. E. Gates, G. Ellis, *J. Biol. Chem.*, **168**, 537 (1947). — 638. K. Akira, *Japan Analyst*, **13**, 609 (1964). — 639. E. Asmus, *Z. anal. Chem.*, **142**, 255 (1954). — 640. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, *ЖАХ*, **10**, 228 (1955).
641. H. Flashka, E. Lassner, *Mikrochim. acta*, 778 (1956). — 642. F. Will, Y. U. Yoo, *Analyt. chem. acta*, **8**, 546 (1953). — 643. V. Barkovsky, L. Kulberg, *Analyt. Abs.*, **3**, 2744 (1956). — 644. Л. П. Адамович, Б. В. Юцис, *Укр. хим. ж.*, **22**, 523 (1956). — 645. H. A. Motola, *Analyt. chim. acta*, **27**, 136 (1962). — 646. P. Thomson, *Analyt. Chem.*, **28**, 1527 (1956). — 647. J. Foreman, C. Riley, T. Smith, *Analyst*, **82**, 89 (1957). — 648. В. И. Кузнецов, Л. М. Буданова, А. А. Ненашева, *Зав. лаб.*, **24**, 1053 (1958). — 649. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк, сб. «Современные методы анализа», Изд. АН СССР, 1965, стр. 157. — 650. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, Е. А. Бирюк, М. П. Шустова, *ЖНХ*, **7**, 237 (1962).
651. В. А. Назаренко, Р. В. Равицкая, *Зав. лаб.*, **31**, 1301 (1965); *Укр. хим. ж.*, **30**, 625 (1964). — 652. М. Б. Шустова, В. А. Назаренко, *ЖАХ*, **18**, 964 (1963). — 653. В. А. Назаренко, Г. Я. Ягнятинская, *Доповіди АН УРСР*, № 9, 1218 (1963). — 654. В. А. Назаренко, Н. В. Лебедева, *ЖАХ*, **10**, 289 (1955); **11**, 5 (1956). — 655. C. J. Luke, *Analyt. Chem.*, **31**, 904 (1959). — 656. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк, *ЖАХ*, **15**, 306 (1960). — 657. Е. Н. Полуэктова, В. А. Назаренко, *ЖАХ*, **19**, 856 (1964). — 658. H. Sano, *Talanta*, **2**, 187 (1959). — 659. F. Frussell, H. Diehl, *Analyt. Chem.*, **31**, 1978 (1959). — 660. N. Kurmaian, D. Satyanaragava, R. Randu, *Randa Rao, Anal. Chem. acta*, **35**, 484 (1966).
661. А. Окач, M. Bartusek, *Z. anal. Chem.*, **178**, 198 (1960). — 662. М. Тапак, *Mikrochim. acta*, 701 (1954). — 663. В. М. Пешкова, В. М. Савостина, Е. К. Астахова, Н. А. Минаева, *Труды Комиссии по аналитической химии*, Изд. «Наука», т. 15, 1965, стр. 104. — 664. Е. К. Астахова, *Автореферат канд. дисс.*, МГУ, 1964. — 665. C. Banks, D. Varum, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4767 (1958). — 666. O. Menis, T. Rains, *Analyt. Chem.*, **27**, 1932 (1955). — 667. В. М. Пешкова, М. И. Громова, *Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. естеств. наук*, **7**, № 7, 85, № 10 (1952). — 668. И. М. Коренман, *ЖАХ*, **2**, 153 (1947). — 669. G. Vesck, *Mikrochem. Ver. Mikrochim. acta*, **34**, 282 (1949). — 670. В. М. Дзюмко, С. Л. Зеленченко, И. С. Маркович, *ЖАХ*, **18**, 937 (1963).
671. R. V. Nhan, J. L. Johnson, *Analyt. Chem.*, **29**, 902 (1957). — 672. J. Ferguson, J. Richard, J. O'Langhlin, C. Banks, *Analyt. Chem.*, **36**, 796 (1964). — 673. А. М. Лукин, С. Л. Зеленченко, Т. В. Чернышева, *ЖАХ*, **19**, 1513 (1964). — 674. I. P. Alimarin, V. V. Fadeeva, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **32**, 171 (1962). — 675. J. L. Kassar, S. F. Ting, E. L. Grove, *Talanta*, **7**, 269 (1961). — 676. W. J. Fresson, N. Marable, *Analyt. Chem.*, **34**, 210 (1962). — 677. A. Morris, *Analyst*, **82**, 34 (1957). — 678. R. Maier, J. Bullock, *Analyt. chim. acta*, **19**, 354 (1958). — 679. В. А. Назаренко, Е. А. Бирюк,

Зав. лаб., 21, 20 (1955). — 680. A. Young, T. R. Sweet, B. B. Baker, *Analyt. Chem.*, 27, 356 (1955).

681. В. Ф. Мальцев, Л. П. Лукьянченко Д. М. Кукуй, Зав. лаб., 27, 807 (1961). — 682. U. T. Hill, *Analyt. Chem.*, 30, 521 (1958). — 683. А. И. Бусев, Н. Л. Бабенко, ЖАХ, 19, 926, 1057 (1964). — 684. В. И. Лазарева, А. И. Лазарев, ЖАХ, 21, 172 (1966). — 685. D. Sarma, D. Raghava Rao, *Analyt. chim. acta*, 13, 142 (1955). — 686. Д. И. Рябчиков, Е. К. Гольбрайх, Аналитическая химия тория, Изд. АН СССР, 1960. — 687. В. И. Кузнецов, ДАН СССР, 59, 501 (1948). — 688. А. И. Бусев, В. М. Иванов, ЖАХ, 18, 208 (1963). — 689. А. И. Бусев, В. М. Иванов, ЖАХ, 19, 232 (1964). — 690. Ю. В. Пушинов, А. И. Черкесов, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 8, 559 (1965).

691. В. И. Кузнецов, Зав. лаб., 12, 278 (1946). — 692. W. H. Davenport, *Analyt. Chem.*, 21, 710 (1949). — 693. S. Bergman, W. A. E. M. S. B. Gyde, *Analyst*, 81, 566 (1956). — 694. W. Brandt, A. Preiser, *Analyt. Chem.*, 25, 567 (1953). — 695. В. А. Малеванский, А. В. Жолнин, Хим. волокна, № 1, 72 (1967). — 696. А. М. Лукин, К. А. Смирнова, Г. С. Петрова, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химических реактивов и особо чистых веществ, вып. 29, 1966, стр. 290. — 697. Е. А. Божевольнов, В. М. Дзюмко, Г. В. Серебрякова, Авт. свид. 120029; Бюлл. изобрет., № 10 (1959). — 698. С. У. Крейнгольд, Е. А. Божевольнов, Р. П. Ластовский, В. В. Сидоренко, ЖАХ, 18, 1356 (1963). — 699. А. И. Бусев, В. М. Бырько, Тезисы докладов Совещания по аналитической химии полупроводниковых веществ, Кипшиев, 1965. — 700. Физические методы анализа следов элементов, перев. с англ. под ред. И. П. Алимариной, Изд. «Мир», 1967.

701. P. Sukor, K. Walzcyk, P. F. Lott, *Analyt. Chim. acta*, 30, 473 (1964). — 702. С. А. Parker, L. G. Harvey, *Analyst*, 87, 558 (1962). — 703. K. L. Cheng, *Analyt. Chem.*, 28, 1738 (1956). — 704. J. Courtois, P. Guerdier, *Bull. Soc. chim. France*, 1961, 1942. — 705. K. L. Cheng, *Talanta*, 8, 301 (1961). — 706. А. И. Бусев, В. М. Иванов, Изв. вузов. Химия и хим. технол., 5, 202 (1962). — 707. S. Shibata, *Analyt. chim. acta*, 23, 434 (1960). — 708. K. L. Cheng, V. L. Goydisha, *Microchem. J.*, 7, 166 (1963). — 709. S. Shibata, *Analyt. chim. acta*, 23, 367 (1960). — 710. V. Vasak, V. Sedivac, *Chem. Listy*, 46, 341 (1952).

711. K. L. Cheng, *Talanta*, 3, 81 (1959). — 712. K. L. Cheng, *Analyt. chim. acta*, 28, 41 (1963). — 713. M. Omoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1577 (1963). — 714. O. Budevsky, R. Pribil, *Talanta*, 11, 1313 (1964). — 715. E. Cerrai, C. Testa, *Energia Nucl. (Milan)*, 7, 477 (1960). — 716. L. Sommer, M. Hnilickova, *Analyt. chim. acta*, 27, 241 (1962). — 717. K. L. Cheng, F. F. Lott, N. D. Cheronis (ed.), *Microchemical Techniques: Proceedings of the International Symposium on Microchemical Techniques*, New York, 1961.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<i>Предисловие</i>	3
<i>Введение</i>	5

Часть I

Общие условия фотометрического определения веществ

Глава 1. Растворы окрашенных соединений и их основные характеристики	9
Прочность окрашенных соединений	9
Постоянство состава окрашенных соединений	10
Влияние pH раствора на фотометрическое определение	12
Влияние количества добавляемого реактива на фотометрическое определение	14
Применение органических растворителей в фотометрическом анализе	14
Глава 2. Оптические свойства окрашенных соединений в растворах	16
Поглощение света растворами окрашенных соединений	16
Основной закон светопоглощения (объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера)	17
Молярный коэффициент погашения	19
Отклонения от основного закона светопоглощения	20
Спектры поглощения	21
Спектральная область, в которой достигается максимальная точность и чувствительность количественных определений	23
Светофильтры	27
Чувствительность фотометрических методов	32
Точность фотометрических определений и выбор оптимальных концентраций	39
Выбор реактива	48
Определение оптимальных условий фотометрического анализа	49
Глава 3. Устранение влияния ионов, препятствующих анализу	53
Отделение мешающих анализу ионов	53
Устранение влияния посторонних ионов химическими методами без их отделения	62
Устранение влияния мешающих ионов при помощи светофильтров	64

Глава 1. Визуальные методы определения концентрации окрашенных растворов	69
Метод стандартных серий (метод шкалы)	69
Колориметрическое титрование	70
Метод уравнивания	71
Метод диафрагм	75
Глава 2. Фотоколориметрические методы анализа	77
Аппаратура и техника измерения оптической плотности растворов	77
Фотоэлементы	77
Фотоколориметры	80
Визуально-фотоэлектрические фотометры	86
Общие замечания при работе с фотоколориметрами и фотометрами	91
Методы определения концентрации окрашенных растворов	92
Определение концентрации вещества методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов	92
<i>Работа 1.</i> Определение микроколичеств железа при помощи <i>o</i> -фенантролина	94
Определение концентрации вещества по среднему значению молярного коэффициента погашения	95
Определение концентрации вещества при помощи калибровочной кривой	95
<i>Работа 1.</i> Определение алюминия в медно-цинковых сплавах	97
<i>Работа 2.</i> Определение висмута в олове	98
<i>Работа 3.</i> Определение кальция с кислотным хром синим К	98
<i>Работа 4.</i> Определение молибдена в сталях и сплавах	99
<i>Работа 5.</i> Определение циркония в сплавах	100
<i>Работа 6.</i> Определение ниобия в сплаве на основе титана и в алюминиевой лигатуре	101
Определение концентрации вещества методом добавок	103
<i>Работа 1.</i> Определение титана в легированных сталях методом добавок	106
Определение концентрации вещества дифференциальным методом	107
<i>Работа 1.</i> Определение титана в ильменитовых концентратах дифференциальным методом	114
<i>Работа 2.</i> Определение железа в продуктах титанового и магниевого производства	115
<i>Работа 3.</i> Определение никеля в стали	117
<i>Работа 4.</i> Определение больших количеств марганца в сталях	118
<i>Работа 5.</i> Определение суммы редкоземельных элементов методом двустороннего дифференцирования	120
Одновременное определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии	122
<i>Работа 1.</i> Определение трех- и четырехвалентного ванадия при совместном присутствии	124
<i>Работа 2.</i> Определение титана и ванадия при их совместном присутствии	125
<i>Работа 3.</i> Определение хрома и марганца при их совместном присутствии	127
Экстракционно-фотометрический метод	128
<i>Работа 1.</i> Экстракционно-фотометрическое определение кобальта в присутствии Fe (III)	130
<i>Работа 2.</i> Определение микроколичеств меди (II) в присутствии макроколичеств никеля и кобальта	131
<i>Работа 3.</i> Экстракционно-фотометрическое определение малых количеств хрома с дифенилкарбазидом	132
<i>Работа 4.</i> Экстракционно-фотометрическое определение следов железа с 1-нитрозо-2-нафтолом в веществах высокой степени чистоты	133

<i>Работа 5.</i> Последовательное экстракционно-фотометрическое определение следов меди, никеля, железа и марганца в препаратах KCl и KBr	135
---	-----

Глава 3. Спектрофотометрические методы анализа	138
Особенности и преимущества спектрофотометрии	138
Некоторые замечания при спектрофотометрических определениях в ультрафиолетовой области спектра	139
Спектрофотометрический анализ одного компонента	140
Анализ смеси окрашенных веществ	141
Дифференциальная спектрофотометрия многокомпонентных систем	144
Спектрофотометры СФ-4, СФ-4А, СФ-5, СФД-2, СФ-2М, СФ-10, СФ-14, СФ-8, СФ-9	145
<i>Работа 1.</i> Спектрофотометрическое определение кадмия с помощью диэтилдитиокарбамината натрия	154
<i>Работа 2.</i> Совместное спектрофотометрическое определение меди, кобальта и никеля с диэтилдитиокарбаминатом натрия	156
<i>Работа 3.</i> Совместное определение кобальта и никеля с помощью 8-оксихинолина	157
<i>Работа 4.</i> Определение висмута в присутствии свинца	159
Прямой спектрофотометрический анализ по спектрам отражения	160
<i>Работа 1.</i> Определение лантана на хроматограмме при помощи метилового тимолового синего	161
Некоторые специальные приемы фотометрического анализа	162
Спектрофотометрическое титрование	165

Глава 4. Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений	177
Определение состава комплексного соединения	178
Метод Остромысленского — Жюба (метод изомолярных серий)	178
Метод молярных отношений (метод насыщения)	181
Титриметрический метод	183
Метод изобестической точки	184
Метод отношения наклонов (метод Гарвея — Меннинга)	186
Метод прямой линии (метод Асмуса)	187
Ограниченно-логарифмический метод (метод Бенга — Френча)	188
Метод относительного выхода (метод Старика и Барбанеля)	190
Метод сдвига равновесия	192
Определение состава, прочности и молярных коэффициентов погашения окрашенных соединений	193
Использование изомолярной диаграммы и кривой насыщения	194
Метод Комаря	196
Метод Адамовича	198
Метод пересечения кривых	200
Метод разбавления (метод Бабко)	201
Способ Клотца	202
Графические приемы	203
Металл-индикаторный метод Бабко	205
Определение заряда комплексного иона	206
Определение констант диссоциации органических реактивов	209
Практические работы	213
<i>Работа 1.</i> Определение состава соединения железа (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом методом изомолярных серий	213
<i>Работа 2.</i> Определение константы кислотной диссоциации нитрозо-R-соли	214
<i>Работа 3.</i> Исследование реакции ионов цинка с ксиленоловым оранжевым	215

Часть III

Расчеты и вычисления в фотокolorиметрическом и спектрофотометрическом анализе

Глава 1. Математическая обработка результатов анализа	225
Оценка точности прямых равноточных измерений	225
Ошибки косвенных измерений	229
Расчет калибровочного графика	230
Расчет определяемого минимума цветной реакции	236
Глава 2. Некоторые примеры расчетов в фотометрическом анализе	240
Расчет коэффициента погашения, степени ослабления светового потока и толщины слоя окрашенного раствора	241
Расчет кажущегося молярного коэффициента погашения и кон- центраций окрашенного раствора при соблюдении основного закона светопоглощения	242
Расчет отклонений от закона Бера при разбавлении окрашенных растворов	245
Расчет количества реактива и степени связанности определяемого иона в окрашенное соединение	246
Установление возможности применения маскирующих реагентов и анализа в присутствии мешающих ионов	249
Расчет равновесных концентраций комплексных ионов	256
Расчет оптимального значения pH раствора	257
Вычисление концентрации реагента, обеспечивающего необходи- мую полноту связывания определяемого элемента	260
Расчет полноты извлечения определяемого соединения органиче- скими растворителями	264
Задачи для самостоятельных расчетов	265

Приложение

Некоторые реактивы, применяемые в фотометрическом анализе	271
Соединения элементов, в виде которых они экстрагируются органическими растворителями	356
Соотношение между величинами светопропускания и оптической плот- ности	360
Химические элементы	362
Литература	364

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
43	Таблица 6, 6 графа	$\frac{SC}{C} \cdot 100$	$\frac{S_C}{C} \cdot 100$
96	9 снизу	большое	большее
105	Формула (41)	$\frac{D_x - D_n}{D_{x+a} - D_n}$	$\frac{D_x - D_n}{D_{n+a} - D_n}$
119	8 снизу	Относительно раствора	раствора
162	Сноска	стр. 281	стр. 231
167	4 снизу	кривая 1	кривая 2
167	1 снизу	кривая 2	кривая 1
169	Формула (56)	$\Delta D = - \frac{\Delta T}{2.3T}$	$\Delta D = \frac{\Delta T}{2.3T}$
173	5 сверху	рис. 81	рис. 75
187	2 снизу	V	a
317	Данные в строках 4 снизу (W) по 11 снизу (Al) относятся к морину (№ 93)		
369	24 сверху, № 240	K o l ý	K o t r l y