

УДК 543.436

НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

© А.И. Рягузов

Ryaguzov A.I. Nephelometry and Turbidimetry in Qualitative Analysis. Methods of nephelometry and turbidimetry are considered. Possibilities and special features of those methods are discussed. A preparation method for colloidal solutions and suspensions matching the requirements of qualitative analysis is proposed. The investigation of the solutions and suspensions is described.

Среди физико-химических методов анализа нефелометрии и турбидиметрии отводится скромное место [1, 2]. Можно найти небольшое число методик, где определение основано на измерении оптической плотности мутных растворов. Это определение хлорид-, сульфат- и некоторых других ионов методом калибровочного графика. Несколько шире представлено фототурбидиметрическое и нефелометрическое титрование.

Однако рядом исследований было показано [3-10], что эти методы при правильной их организации, применении современных приборов могут успешно конкурировать с колориметрией и спектрофотометрией. Их достоинством является высокая чувствительность, экспрессность и приемлемая точность анализа.

Границы этих методов могут быть существенно расширены. Как показали наши исследования [7-9], для всякого практически нерастворимого соединения можно приготовить золь или суспензию, подчиняющуюся закону Бугера-Ламберта-Бера, построить калибровочный график и по нему определять концентрацию интересующего элемента. Метод калибровочного графика является не единственным способом нахождения концентрации определяемого вещества. Можно применить титрование по осаждению, а также метод добавок. В последнем случае устраняется влияние посторонних веществ, которые могут присутствовать в растворе анализируемой пробы.

Применение неводных растворителей увеличивает возможности методов, так как растворимость многих неорганических соединений значительно уменьшается в них, следовательно, круг определяемых веществ расширяется [3, 5, 7].

Нефелометрия и турбидиметрия могут быть применимы и для слабо окрашенных мутных растворов. В этом случае окраска раствора должна сохраняться, а концентрация твердых частиц закономерно увеличиваться по мере роста концентрации определяемого иона.

В настоящее время в аналитических лабораториях для данных оптических методов чаще всего используют колориметр-нефелометр ФЭК-56-М и прибор КФК-2-УХЛ-42. Это удобные и совершенные приборы, которые позволяют быстро и точно определять оптическую плотность окрашенного или мутного раствора.

Теоретические аспекты нефелометрии и турбидиметрии разработаны недостаточно. При нефелометрических определениях измеряют интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка света. При турбидиметрическом методе анализа интенсивность светового потока уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока. Если через кювету, содержащую золь (суспензию), пропускать свет, то часть его будет отражена, часть поглощена, а часть рассеяна во всех направлениях. Интенсивность рассеянного света измеряют в нефелометрах, однако в приборах, предназначенных для колориметрии, измеряют светопоглощение, т.е. ослабление пучка света за счет всех его взаимодействий с раствором, содержащим твердые частицы. В химическом анализе вовсе нет необходимости работать отдельно с рассеянным, отраженным или измерять ослабление света за счет его поглощения. Главное, чтобы в приборе выполнялось условие: ослабление пучка монохроматического света было прямо пропорционально концентрации определяемого иона или вещества, находящегося в дисперсной фазе. Поэтому в анализе с использованием мутных растворов применимы нефелометры, колориметры и комбинированные приборы.

Для теоретической интерпретации нефелометрического метода пользуются уравнением Рэлея:

$$I = I_0 \left[F \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (1)$$

где I и I_0 - интенсивность рассеянного и падающего света, F - функция, зависящая от ве-

личины показателя преломления частиц в растворе, N - общее число частиц в данном объеме, V - объем частицы, λ - длина волны падающего света, r - расстояние до наблюдателя, β - угол между направлением падающего и рассеянного света.

Уравнение (1) существенно упрощается, так как многие величины постоянны. Даже объем частицы в пределах оптической плотности шкалы прибора для конкретной дисперсной фазы и дисперсионной среды остается постоянным. Как показали наши исследования [3-7], объем частиц меняется мало, существенно меняется их агрегация с увеличением концентрации. Поэтому уравнение (1) можно записать в таком виде:

$$I = I_0KN = I_0KC, \quad (2)$$

где C - концентрация.

К аналогичному уравнению приходят и в турбидиметрии

$$A = KC, \quad (3)$$

где A - оптическая плотность, K - молярный коэффициент мутности раствора.

Уравнения 2 и 3 подобны по своему виду уравнению Бугера-Ламберта-Бера, в последнем учитывается концентрация иона или вещества, вызывающего окраску.

Таким образом, в основе нефелометрии и турбидиметрии лежит получение дисперсий - коллоидных растворов или суспензий. По нашим данным, средние размеры частиц "белых" золь, определенные по методу Геллера и Теорелла [11, 12], приближаются к коллоидным и попадают в область значений d (диаметра) от 100 до 200 нм. Такие размеры имеют частицы фталата свинца, полученные в пропанол-2, и терефталата серебра, приготовленные в метаноле и пропанол-1 [13]. Поведение частиц таких золь сложно, твердая фаза в неводной дисперсионной среде формируется медленно, что отражается на характере изменения оптической плотности. Эти коллоиды пригодны для аналитических целей, однако измерение их оптической плотности надо проводить строго во времени.

Результаты измерений размеров частиц многих неорганических дисперсий, полученных в водной среде, показали, что в большинстве случаев получаются более грубодисперсные системы с размерами частиц ≥ 200 нм. С ними работать гораздо проще, они образуются сразу, хорошо воспроизводятся, подчиняются закону Ламберта-Бера в широком интервале концентраций.

Образование твердой фазы является сложным процессом, который зависит от многих факторов, прежде всего, растворимости образующего осадка, концентрации реагентов, порядка и скорости их смешивания, температуры, посторонних веществ, pH растворов и других. Влияние этих факторов изучалось при разра-

ботке аналитических методик определения ряда неорганических веществ. Было установлено, что среди этих факторов можно выделить существенные, которые имеют особое значение в рассматриваемых методах, и те, которые не влияют, или не являются определяющими для получения дисперсий, подчиняющихся законам нефелометрии и турбидиметрии.

Так, например, комнатная температура и ее изменения практически неощутимы при образовании твердых частиц в растворе. Точки калибровочных графиков, снятых в разное время, практически совпадают, их разброс укладывается в пределах точности методов. Поэтому термостатирование исключается.

Порядок смешивания реагентов безусловно влияет, поэтому он всегда оговорен в прописи методики определения. Многочисленными наблюдениями показано [3-11], что при приготовлении золя или суспензии в емкость, где находится аликвотная часть раствора, содержащего определяемый ион (вещество), приливают реагент-осадитель. Причем соблюдается соотношение - берется небольшой объем раствора определяемого вещества и во много раз превосходящий объем раствора-осадителя. Выходит, что золь (суспензия) получается на фоне раствора-осадителя. Таким приемом значительно ослабляется влияние посторонних веществ, внесенных вместе с пробой анализируемого вещества. При анализе последовательность операций должна быть такой же, как и при построении калибровочного графика.

В нефелометрии и турбидиметрии приходится работать с концентрациями определяемого иона в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Иногда становится возможным определять и более низкие концентрации (до минус шестой степени). Меньшие концентрации лежат за пределами чувствительности метода, а при больших ($> 1 \cdot 10^{-3}$), определение становится невозможным, так как дисперсные частицы быстро агрегируют и дают осадки. Только в области указанных концентраций определяемых веществ наблюдается пропорциональная зависимость оптической плотности от концентрации частиц в растворе, иными словами, концентрации иона или вещества. По аналогии с колориметрией говорят в этом случае - золи (суспензии) подчиняются закону Ламберта-Бера. Так что концентрация определяемых ионов или веществ оказывается более или менее фиксированной, и исследователь всегда приходит в эту область. Если анализируемый раствор оказался концентрированным, его разбавляют, подводят к нужному интервалу, или, наоборот, концентрируют.

Концентрация реагента-осадителя более произвольна, она должна многократно превосходить концентрацию определяемого иона. Если процесс не осложнен комплексообразованием, то это сказывается мало на чувствительности методов.

В качестве примера приведены два калибровочных графика (рис. 1) для определения ионов свинца турбидиметрическим методом. В первом случае (прямая 1) использован 1%-ный раствор сульфата калия, во втором 5%-ный (прямая 2). Как видно из рисунка, по второму калибровочному графику можно определять меньшие концентрации свинца.

Существенное влияние на чувствительность методов оказывает растворимость получаемой твердой фазы. Если при смешивании реагентов получаются стехиометричные малорастворимые соединения, например, AgCl , AgI , PbSO_4 , BaSO_4 , $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ и другие, то чувствительность коррелирует с произведением растворимости или растворимостью. Под чувствительностью в данном случае понимается минимальная концентрация частиц в растворе, которая может быть зафиксирована с помощью прибора. Например, произведение растворимости сульфата свинца $1,6 \cdot 10^{-8}$. Следовательно, в водном растворе осадок образуется при концентрации ионов свинца $0,26 \cdot 10^{-4}$ г/мл. К этой минимальной концентрации можно приблизиться при определениях в обсуждаемых методах, но превзойти ее не удается. Чем меньше произведение растворимости (растворимость), тем больше возможность опуститься в область более низких концентраций.

Следует остановиться на скорости формирования твердой фазы и изменения ее оптической плотности во времени. Для нефелометрии и турбидиметрии важно, чтобы твердые частицы образовывались сразу после смешивания реагентов. Это позволяет быстро проводить замеры после предварительного перемешивания раствора. Высокая скорость образования твердой фазы достигается во многих случаях подбором соотношения реагентов. В большинстве случаев оптическая плотность изученных золей (суспензий) изменяется медленно.

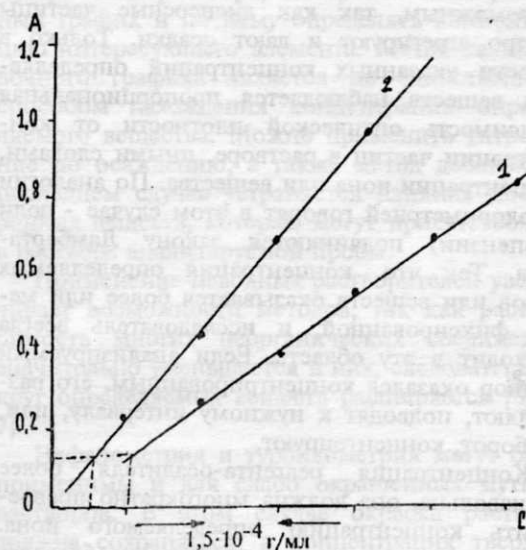


Рис. 1. Влияние концентрации K_2SO_4 на чувствительность определения ионов свинца в растворе (Прямая 1 - 1%-ный раствор, 2 - 5%-ный).

Можно считать, что за время замера ее величины на приборе, она остается постоянной, так как на измерение исследователь тратит всего лишь 5-10 секунд.

Наблюдения за дисперсными системами показали, что твердые частицы образуются сразу, и при хранении такого раствора происходит агрегация частиц и седиментация, что сказывается на уменьшении оптической плотности. Однако, если через 10-20 минут разрушить эти агрегаты перемешиванием, гомогенизировать систему и измерить оптическую плотность, то ее значение равно или незначительно отличается от первоначальной. Следовательно, соблюдение фактора времени при измерениях не имеет особого значения.

В случае мутного окрашенного раствора, зависимость светопогашения от концентрации определяемого иона становится более сложной. Однако и такие растворы можно использовать в количественном анализе. Основные требования к ним, чтобы они были слабо окрашены, т.е. их оптическая плотность по окраске занимала только часть шкалы прибора, а остальная остается для работы с дисперсией. Например, нами разработан достаточно простой метод определения циркония в присутствии титана. Как известно, свойства этих элементов сходны, даже реагенты-осадители одни и те же. Титан в сильнокислой среде можно удерживать в растворе, связав его в желтый пероксидный комплекс, и на фоне этого окрашенного раствора получить суспензию гидрофосфата циркония, которая пригодна для аналитических целей. Характер этого калибровочного графика представлен на рис. 2.

Чаще всего приходится работать с "белыми" золями (суспензиями). Однако существует возможность использования в количественном анализе окрашенных дисперсных систем.

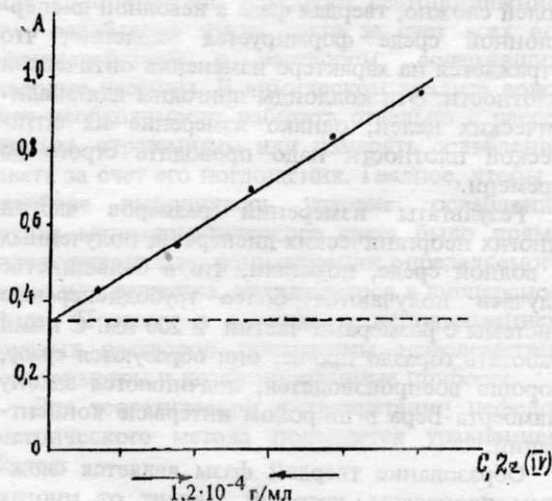


Рис. 2. Калибровочный график для определения циркония турбидиметрическим методом на фоне окрашенного пероксидного комплекса титана.

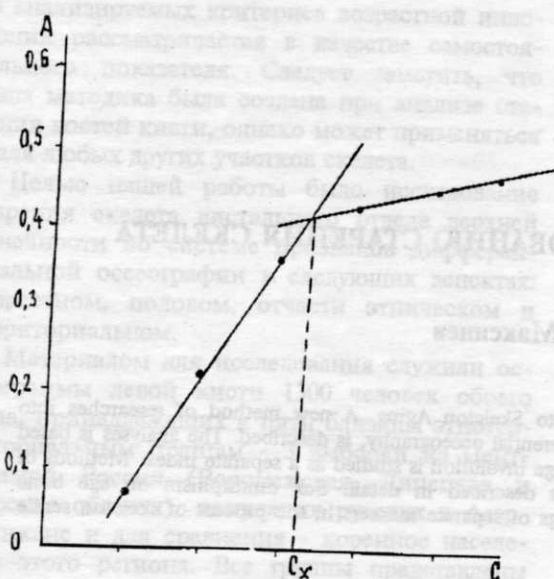


Рис. 3. Общий вид графика нефелометрического титрования.

Основным аналитическим приемом нахождения концентрации определяемого вещества является построение калибровочного графика. Разрабатывая аналитическую методику, исследователь должен установить характер зависимости оптической плотности раствора (светорассеяния или светопоглощения) от концентрации твердых частиц, содержащих определяемый ион, а также диапазон прямолинейной зависимости. Если он значителен, охватывает большую часть шкалы прибора, то в этом случае можно строить калибровочный график и работать по нему. Обычно такие графики в использованных приборах для многих изученных золей (суспензий) укладываются по всей шкале. Например, для прибора КФК-2-УХЛ-42 от 0,05 до 1,5 значений и для ФЭК-56-М от 0,05 до 2,0.

Подчинение дисперсий закону Ламберта-Бера приходится проверять и при использовании нефелометрического или фототурбидиметрического титрования. Обязательно должна соблюдаться по мере титрования прямолинейная зависимость при увеличении концентрации частиц в растворе и лишь после прохождения момента эквивалентности, когда образование

твердых частиц прекращается, оптическая плотность не изменяется. По полученным данным строят кривую титрования, графическим методом находят точку эквивалентности (рис. 3) и проводят расчет.

Все эти рекомендации по методике проведения нефелометрических и турбидиметрических определений были отработаны на многочисленных примерах, результаты которых оформлены в виде аналитических методик и опубликованы в печати. Среди них следует отметить те, которые отличаются оригинальностью и нашли практическое применение. Это определение небольших концентраций хлорид-ионов в сложных моющих веществах и консервантах [14], фтора во фторопласте [15], ионов кальция и хлора в некоторых пигментах [16], иодидов в хлоридах и бромидов [4, 8], определение титана [10], циркония, марганца, свинца, небольших концентраций дикарбоновых кислот: фталевой, терефталевой, щавелевой, maleиновой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крешков А.П. // Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970. С. 270-274.
2. Алесковский В.Б. и др. // Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1964. С. 119-124.
3. Рязузов А.И. и др. // Коллоидный журнал. 1974. № 3. С. 587-594; 1976. № 2. С. 389-392.
4. Рязузов А.И., Лебедева М.И. // Заводская лаборатория. 1975. № 2. С. 166-167.
5. Рязузов А.И., Палкин А.А., Пятибратов С.А. // Заводская лаборатория. 1974. № 11. С. 1329-1331.
6. Рязузов А.И. // Лакокрасочные материалы. 1973. № 4. С. 59-62.
7. Рязузов А.И. и др. // Ж. физ. химии. 1975. № 8. С. 2000-2003.
8. Рязузов А.И. // Химия и хим. технология. 1978. № 11. С. 813-815.
9. Рязузов А.И. // Ст. деп. в ОНИИТЭХИМ; ВИНТИ. 1982. № 4. 5 с.
10. Рязузов А.И., Пчельникова Р.И., Горичев И.Г. // Ст. деп. в ОНИИТЭХИМ; ВИНТИ. 1982. № 9. 4 с.
11. Heller W. // Phys. Rev. 1945. V. 61. P. 61-64.
12. Teorell // Kolloid Z. 1931. V. 54. P. 150-154.
13. Рязузов А.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М., 1970. 160 с.
14. Рязузов А.И. // Сб. Методы анализа и контроля производств в хим. пром-ти. 1976. № 12. С. 55-57.
15. Рязузов А.И. // Ст. деп. в ОНИИТЭХИМ; ВИНТИ. 1982. № 2. 5 с.
16. Рязузов А.И., Кушкин В.В., Попов В.Д. // Лакокрасочные материалы. 1978. № 3. С. 47-48.

Поступила в редакцию 14 мая 1996 г.