

И. М. КОРЕНМАН

ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ

ГОСХИМИЗДАТ
МОСКВА - 1963

И. М. КОРЕНМАН

ВВЕДЕНИЕ
В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ
УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА • 1963

В книге изложены основные принципы ультрамикрoанализа, даны сведения о методике и технике количественного анализа очень малых объектов, а также о конструкции необходимых приборов, их калибровке и применении. Наибольшее внимание уделено описанию техники взвешивания, титрования и колориметрирования.

Книга предназначена для химиков-аналитиков, работающих с очень малыми количествами анализируемого вещества, а также для студентов старших курсов химических факультетов университетов.

Израиль Миронович Коренман

Введение в количественный ультрамикрoанализ

М., Госхимиздат, 1963 г.

192 с.

УДК 545.84

Редактор *Р. С. Фридман*

Техн. редактор *Л. А. Пантелеева*

Т 13641

Подписано к печати 18/X 1963 г.

Бумага 60×90/16—6 бум. л. — 12 печ. л.

Уч.-изд. л. 11,8

Тираж 6 500 экз.

Цена 74 коп.

Зак. 741

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угreshская

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Общая часть	7
Классификация методов анализа по количеству анализируемого вещества	7
Области применения ультрамикрoанализа	10
Особенности ультрамикрoанализа	13
Техника выполнения главнейших операций	21
Отбор пробы для анализа	21
Введение и дозировка растворов	23
Реакции на волокнах, бумаге и желатине	28
Микрoкристаллоскопические реакции	32
Реакции в капиллярных пробирках и конусах	34
Реакции в запаянных капиллярах	42
Реакции с газообразными реагентами	45
Перемешивание и взбалтывание растворов	48
Нагревание, выпаривание, прокаливание	49
Отделение осадка от раствора	52
Промывание сосудов	58
Электролиз	58
Экстрагирование	60
Хроматографирование	62
Определение размеров под микроскопом	64
Весовой анализ	66
Весы и взвешивание	66
Весы основанные на измерении смещения упругих нитей	66
Весы, основанные на измерении кручения упругих нитей	73
Спиральные (пружинные) весы	77
Чашки и петли для взвешивания	78
Калибровка весов	81
Ошибки взвешивания	85
Весовые определения	86
Определение сухого остатка	86

Определение золы	87
Определение свинца, серебра, ртути	88
Определение относительной плотности жидкостей	88
Определение плотности твердых тел	89
Объемный анализ	94
Аппаратура и техника объемного анализа	95
Бюретки с ртутными затворами	95
Бюретки с пневматическими затворами	101
Гидростатические бюретки	103
Некалиброванные бюретки	106
Пипетки	108
Мерные колбы	114
Сосуды для титрования	116
Калибровка измерительных приборов	119
Бюретки	119
Пипетки	122
Ошибки титрования	127
Ошибки отсчета	127
Ошибки смачивания и натекания	128
Индикаторные ошибки	128
Объемные определения	136
Определение нормальности рабочих растворов	136
Определение содержания сильных кислот и оснований	137
Определение содержания слабых кислот	138
Определение граммы-эквивалента кислот	140
Определение солей аммония	140
Определение кальция	141
Определение меди	142
Определение хроматов и свинца	143
Определение хлоридов и серебра	144
Физико-химические методы анализа	146
Потенциометрические определения	146
Колориметрические определения	150
Капельная колориметрия	151
Метод стандартных серий	152
Спектрофотометрия	155
Фотоколориметрия	158

Фотографический метод	164
Другие методы анализа	165
Определения на бумаге и желатиновых пленках	165
Кинетические методы определения	167
Определения по объему осадка	169
Анализ газов	170
Литература	178
Предметный указатель	189

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ультрамикрохимические методы анализа в последние десятилетия все больше привлекают внимание аналитиков. Однако не следует полагать, что только этим периодом ограничивается существование данных методов. Отдельные ультрамикрохимические определения известны довольно давно.

Описания методов газового ультрамикрохимического анализа опубликованы К. А. Тимирязевым еще в 1868 г. Качественный и количественный ультрамикроанализ за последнее время развивается советскими (И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова, Б. Ф. Ормонт, Ю. Г. Титова и др.) и иностранными (А. А. Бенедетти-Пихлер, Д. Глик, П. Кирк и др.) аналитиками. Эти методы относились до последнего времени к числу микрохимических, и только недавно группа методов анализа чрезвычайно малых количеств, позволяющих решать ряд новых аналитических задач, приобрела и свое название и достаточную дифференциацию от других методов химического анализа.

В предлагаемом руководстве, составленном на основе опубликованных работ советских и иностранных авторов, приводятся некоторые данные об ультрамикрохимическом анализе, о методике и технике экспериментирования, о конструкции необходимых приборов и т. п. Описан ряд методов, позволяющих определять очень малые количества анализируемых веществ.

Наибольшее внимание уделено взвешиванию очень малых объектов, способам титрования и колориметрирования растворов.

Аппаратура ультрамикроанализа характеризуется не только малыми размерами, но и специфическими конструктивными особенностями, которые рассмотрены в соответствующих местах предлагаемой книги. Дано также описание простейших микроманипуляторов.

Руководство не претендует на исчерпывающую полноту.

Автор выражает благодарность чл.-корр. АН СССР И. П. Алимарину и канд. хим. наук М. Н. Петриковой за ценные замечания, сделанные ими при чтении рукописи.

И. М. Коренман

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО КОЛИЧЕСТВУ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

В зависимости от массы анализируемого вещества или объема его раствора методы аналитической химии делятся на несколько групп. Наиболее широко и очень давно применяется *макрохимический анализ* (макроанализ), т. е. анализ сравнительно больших количеств вещества или операции с довольно большими объемами раствора. В макроанализе оперируют с 1—2 г вещества и значительно большими количествами и только в отдельных случаях для анализа требуются доли грамма (но не менее 0,1 г). Объемы растворов в макроанализе обычно составляют около 10—25 мл, реже 250—500 мл. Для выполнения отдельных качественных реакций необходим объем раствора 1—5 мл, а иногда и больше.

Метод анализа малых количеств вещества получил название *микрохимического анализа* (микроанализ). В микроанализе оперируют с миллиграммами вещества и с 0,5—5 мл раствора. Для выполнения отдельных качественных реакций требуется 0,001—0,03 мл раствора [12, 17, 64, 68, 118].

Промежуточным методом между макро- и микроанализом является так называемый *полумикрохимический анализ* (полумикроанализ), при применении которого для исследования берут сотые доли грамма вещества [1,4].

Сравнительно недавно стал систематически разрабатываться метод анализа исключительно малых количеств вещества, значительно меньших, чем в микроанализе. Этот метод получил название *ультрамикрохимического анализа* (ультрамикроанализ).

Методом ультрамикроанализа исследуют тысячные и значительно меньшие доли миллиграмма вещества и оперируют с объемами растворов, не превышающими 0,05 мл. Однако концентрации определяемых растворенных веществ в ультрамикроанализе приблизительно те же, что и в макроанализе. Во многих случаях объемы исследуемых растворов могут быть меньше 0,001 мл. Для выполнения отдельных реакций требуется 10^{-3} — 10^{-6} мл раствора. Поэтому обычные единицы массы и объема (грамм, миллилитр) неудобны при работе данным

методом. Здесь, как и в микроанализе, пользуются другими величинами — *микрограммом* и *микролитром*.

Микрограмм (мкг) — миллионная часть грамма; раньше эту величину обозначали греческой буквой μ или буквами $\mu\text{г}$. В некоторых случаях даже эта единица оказывается относительно большой, и тогда удобнее выражать массу тысячными [115, 173, 250] или миллионными [115, 261, 378] долями микрограмма — *нанограмм (нг)* и *пикограмм (пг)*:

$$1 \text{ мкг} = 10^{-3} \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$$

$$1 \text{ нг} = 10^{-3} \text{ мкг} = 10^{-9} \text{ г}$$

$$1 \text{ пг} = 10^{-6} \text{ мкг} = 10^{-12} \text{ г}$$

Микролитр (мкл) — миллионная часть литра. Раньше микролитр обозначали греческой буквой λ . Для обозначения еще меньших объемов [115, 376] пользуются величинами, в тысячу и миллион раз меньшими — *нанолитр (нл)* и *пиколитр (пл)*:

$$1 \text{ мкл} = 10^{-3} \text{ мл} = 10^{-6} \text{ л}$$

$$1 \text{ нл} = 10^{-3} \text{ мкл} = 10^{-9} \text{ л}$$

$$1 \text{ пл} = 10^{-6} \text{ мкл} = 10^{-12} \text{ л}$$

Полезно отметить, что 1 мкл воды при 3,98°C весит 1 мг, 1 нл воды при той же температуре весит 1 мкг. Практически 1 мк³ (кубический микрон) равен 10^{-12} мл, или 10^{-9} мкл.

Концентрациям, выраженным в г/л, соответствуют равные концентрации, выраженные в мг/мл (мкг/мкл). Малые количества выражают в микромолях или микроэквивалентах:

$$1 \text{ мкмоль} = 10^{-6} \text{ моль} \quad \text{и} \quad 1 \text{ мкэкв} = 10^{-6} \text{ г-экв}$$

Следовательно

$$1 \text{ мкмоль/мкл} = 1 \text{ моль/л}$$

и

$$1 \text{ мкэкв/мкл} = 1 \text{ г-экв/л} \quad (\text{что соответствует } 1 \text{ н. раствору})$$

Классификация методов анализа по количеству анализируемого вещества и применяемые единицы измерения приведены в табл. 1.

Известны и другие варианты классификации методов анализа по количеству анализируемого вещества [6, 17, 26, 55, 56, 158, 201, 232, 285, 323, 373, 388, 389]. Однако авторы почти всех классификаций согласны с тем, что ультрамикроанализ — это анализ очень малых количеств веществ (несколько микрограммов и меньше) или очень малых объемов растворов.

Таблица 1

Классификация методов химического анализа по количеству анализируемого вещества [67, 68]

Измеряемые величины	Макро-метод	Микро-метод	Ультрамик-рометод
	Единицы измерения		
Масса	г	мг	мкг
Объем	л	мл	мкл

Качественный анализ

Объем раствора для реакции (минимальный)	10^{-3} л	10^{-3} мл	10^{-3} мкл
Открываемый минимум	10^{-5} г	10^{-5} мг	10^{-5} мкг

Количественный анализ

Навеска (порядок величин)	1 г	1 мг	1 мкг
Количество определяемого вещества (минимальное)	10^{-2} г	10^{-2} мг	10^{-2} мкг
Объем раствора для титрования (минимальный)	10^{-3} л	10^{-3} мл	10^{-3} мкл

На первых порах развития аналитической химии, конечно, не было различия между методами анализа в зависимости от количества анализируемого вещества, хотя появлялись отдельные методы определения малых количеств. Позже, когда методы анализа малых количеств приобрели достаточное распространение, дифференцировался микроанализ. По мере развития аналитической химии стали появляться методы анализа исключительно малых количеств, которые тогда относили также к области микроанализа. Только в последнее время такие методы приобрели существенное значение, вследствие чего дифференцировался ультрамикроанализ.

В литературе описаны способы анализа количеств, еще меньших, чем в ультрамикроанализе, — супермикроанализ, или субмикроанализ [9, 56, 285, 323]. К области супермикроанализа следует отнести анализ навесок и объемов, в 1000 раз меньших, чем в ультрамикроанализе. Однако супермикроанализ еще не обособлен, технические средства ведения анализа здесь такие же, как и при анализе микрограммовых количеств, и поэтому пока все методы анализа очень малых количеств надо относить к ультрамикрхимическим.

Не следует полагать, что ультрамикроанализ — это уменьшенная копия макро- или микроанализа. Каждый метод химического анализа в зависимости от количества анализируемого

вещества отличается своими особенностями, техническими приемами, средствами и аппаратурой для выполнения анализа, источниками погрешностей и имеет свои преимущества.

Химические основы ультрамикроанализа те же, что и макроанализа. Разумеется, характер реакций в разных методах анализа один и тот же; в любых методах применяются реакции осаждения, цветные реакции, реакции окисления-восстановления и т. п. В ультрамикроанализе, как и в макроанализе, используются весовые, объемные, колориметрические и другие методы.

По мере развития науки и техники усиливается тенденция к уменьшению количества анализируемого вещества. Для решения новых задач требуются все более чувствительные способы анализа, поиски которых продолжаются. Необходимо отметить некоторые методы, отличающиеся исключительной чувствительностью, но применяемые пока только для качественного анализа. Прежде всего следует упомянуть электронную микроскопию, позволяющую по морфологическим признакам идентифицировать до 10^{-6} мкг [3, 52, 91, 92, 227, 269, 374, 386] и даже до 10^{-14} мкг вещества [174, 286, 377].

Для обнаружения [335] отдельных частиц аэрозолей с массой порядка 10^{-9} — 10^{-12} мкг используют пересыщенные растворы, для кристаллизации вещества из которых достаточен зародыш, состоящий из нескольких сотен или даже десятков атомов [127, 136].

Рентгеноспектральный локальный метод дает возможность определять состав частиц диаметром до 0,1 мк с массой до 10^{-8} мкг [32, 33, 199].

Газовая хроматография с применением капиллярных колонок (диаметром до 0,2 мм) позволяет анализировать смесь нескольких органических соединений при навесках до 1 мкг [49, 130, 202, 391, 393, 394].

Высокой чувствительностью отличаются кинетические [150—152], радиоактивационные [18, 100, 319], люминесцентные [61, 113, 114] и биологические [102] методы количественного анализа, однако они еще не нашли применения в ультрамикроанализе.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗА

Чем меньше количество вещества, необходимое для выполнения анализа, тем шире возможности аналитической химии. Малые количества вещества (несколько миллиграммов) нельзя анализировать методом макроанализа, но это можно сделать, пользуясь микроанализом. Для анализа очень малых ко-

личеств (несколько микрограммов и меньше), содержащихся в очень малых объемах раствора (несколько микролитров и меньше), пригоден только ультрамикрoанализ.

Ультрамикрoанализ широко применяется при биохимических и клинических исследованиях и особенно при анализе крови [22, 24, 69, 181, 194, 218, 259, 273, 282, 283, 302, 316, 317, 363, 364, 370, 381]. Известно, что даже для микрoанализа приходится иногда отбирать сравнительно большие объемы крови. Например, для определения глутатиона методом микрoанализа требуется 3 мл крови, которую для этого отбирают из вены. Такой способ отбора пробы не всегда удобен и возможен. Для ультрамикрoанализа достаточен очень малый объем крови (0,05 мл и меньше) и его можно взять из пальца больного. Ультрамикрoанализ особенно полезен и незаменим при систематических анализах крови одного и того же лица. Несколько миллилитров крови нельзя отбирать у мелких животных, на которых проводят некоторые биохимические или фармакологические исследования. Анализ крови во всех приведенных выше случаях становится возможным, если выполнять его ультрамикрoметодом, т. е. когда объем отбираемой пробы уменьшается до 0,05 мл.

Анализ содержимого отдельных клеток растительного или животного организма возможен только методами ультрамикрoанализа [44, 56, 96, 105]. Объем и масса клетки очень малы. Даже крупные клетки имеют объем порядка 10^{-4} мл, а их масса не превышает 0,1 мкг [94, 197]. Чтобы установить присутствие в клетке какого-нибудь вещества, содержание которого составляет, например, 0,1%, необходимо применить реакции и методы, позволяющие обнаруживать и определять количества порядка 10^{-4} мкг и меньше. Еще меньшие объемы (около 10^{-9} мл) и массу (около 10^{-6} мкг) имеют отдельные элементы, из которых построена клетка (ядро, включения и т. п.). Чем глубже должны быть изучены процессы, протекающие в клетке, тем меньшими по размерам будут объекты исследования.

В литературе описываются способы определения до 10^{-8} мкг нуклеиновых кислот в клетках, причем объем находится в пределах 15—50 мк³ [196, 198].

Совершенно очевидно, что в биохимических исследованиях ультрамикрoанализ занял видное место.

Ультрамикрoанализ незаменим при изучении химических свойств искусственных радиоактивных элементов [217]. В первых опытах получения искусственных элементов выделяются исключительно малые количества этих элементов или их соединений. Понятно, что исследование химических свойств в таких

случаях возможно только методами ультрамикрoанализа. Так, например, первые опыты изучения плутония были проведены с несколькими микрограммами этого элемента [34, 88, 139]. Располагая таким количеством вещества, можно приготовить очень малый объем раствора обычной концентрации (0,1—0,5 н). Только благодаря применению ультрамикрoанализа оказалось достаточно 5 мг плутония для изучения его аналитических реакций и свойств в разных степенях окисления, а также свойств ряда его комплексных соединений и т. д. [138]. Этим же методом оказалось возможным исследовать свойства америция при наличии очень малых количеств его [139].

Изучение свойств радиоактивных элементов, отличающихся высокой энергией излучения, по соображениям безопасности необходимо проводить с ультрамалыми количествами.

Исследование шлаковых включений в металлах, включений в минералах, изучение свойств налетов, пленок, покрытий, а также ряд других исследований очень малых количеств анализируемого вещества могут быть осуществлены только методами ультрамикрoанализа.

Методы ультрамикрoанализа нашли применение в метеорологии для определения состава и размера мельчайших твердых частиц, взвешенных в воздухе, масса которых не превышает 10^{-9} мг [226, 303, 304, 337, 358] и даже 10^{-12} мг [335].

Разработаны также методы элементарного органического ультрамикрoанализа [163, 168, 215, 293, 379]. Описано, например, ультрамикрoопределение углерода [162, 280], азота [169, 170, 245, 248, 280], серы [280], этоксильных групп [170], молекулярного веса [247], а также ультрамикрoопределение эфиров омылением [180], иодного числа жиров [243] и др.

В последнее время большое значение приобретают вопросы определения ультрамалых количеств примесей в веществах особой чистоты. Правда, эта задача не относится непосредственно к ультрамикрoанализу, так как здесь необходимы навески порядка 0,1 г; растворение их и прочие операции выполняются методом макрoанализа. Но после экстрагирования или упаривания концентрата до очень малого объема примеси могут быть определены ультрамикрoметодами [14].

Здесь отмечены только главнейшие области возможного приложения методов ультрамикрoанализа. Конечно, практика выдвигает и ряд других задач перед этим методом химического анализа.

Вопросы ультрамикрoанализа рассматриваются в ряде монографий [14, 26, 56, 64, 111, 156, 256] и обзоров, например [9, 12, 13, 15, 236, 257, 258, 278, 326, 332, 364, 389]. История этого метода анализа излагается в некоторых работах [25, 66].

ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАМИКРОАНАЛИЗА

Ультрамикрoанализ основан на тех же теоретических положениях и тех же реакциях, что и макроанализ. Однако необходимость анализировать чрезвычайно малые количества вещества приводит к технике эксперимента, существенно отличающейся от приемов исследования сравнительно больших количеств. Одна и та же задача решается в макро- и ультрамикрoметодах различными путями, различными приемами и с применением различных приборов.

Работа с очень малыми количествами неизбежно требует применения лупы или микроскопа для контроля значительной части процессов, наблюдения продуктов реакции и т. д. Применение микроскопа совершенно необходимо при работах с растворами объемом 0,1 мкл и менее.

Малые размеры приборов и сосудов, в которых проводятся операции ультрамикрoанализа, нередко требуют применения микроманипуляторов (см. стр. 26, 38, 56), т. е. приборов для передвижения пипеток, капилляров, для проведения ряда операций в конусах и других мельчайших сосудах под микроскопом. С помощью микроманипуляторов можно перемещать укрепленный в них инструмент в трех взаимно-перпендикулярных направлениях.

Применение микроскопа и микроманипуляторов является одной из особенностей техники ультрамикрoметода. Конструкциям микроманипуляторов посвящен ряд монографий [137, 333] и статей [6, 77, 86, 94, 109, 157, 167, 189, 190, 192, 208, 239, 289, 312, 315, 318, 357].

Однако макро- и ультрамикрoметоды анализа отличаются не только масштабами и техникой выполнения отдельных операций. Отдельные факторы, которые в макроанализе не имеют практического значения, становятся весьма важными при работе с очень малыми количествами. Рассмотрим некоторые из них.

Поверхность соприкосновения раствора со стенками сосуда при ультрамикрoанализе значительно больше (в расчете на единицу объема раствора), чем при макроанализе. Для простоты вычислений будем считать, что растворы находятся в цилиндрических сосудах с плоским дном. Рассчитаем поверхность соприкосновения раствора со стенками и дном сосуда. Боковая поверхность цилиндра равна πdh , а поверхность дна $0,25\pi d^2$. Следовательно, вся поверхность соприкосновения Q (см²) выражается формулой:

$$Q = 0,25\pi d^2 + \pi dh = \pi d(0,25d + h) \quad (1)$$

где d — диаметр цилиндра, см;

h — высота столба жидкости в цилиндре, см.

Объем V жидкости в цилиндре вычисляют по формуле:

$$V = 0,25\pi d^2 h$$

Отсюда находим удельную поверхность соприкосновения ($\text{см}^2/\text{мл}$), т. е. поверхность, приходящуюся на 1 мл жидкости:

$$\frac{Q}{V} = \frac{0,25d + h}{0,25dh} \quad (2)$$

При макрохимических работах операции ведут в стаканах диаметром не менее 5 см, высота столба жидкости в них также около 5 см. Отсюда удельная поверхность соприкосновения равна:

$$\frac{Q}{V} = \frac{0,25 \cdot 5 + 5}{0,25 \cdot 5 \cdot 5} = 1 \text{ см}^2/\text{мл}$$

При ультрамикроразделениях в капиллярах (см. стр. 34) диаметром около 0,1 см и при высоте столба жидкости в них 0,1 см удельная поверхность соприкосновения равна:

$$\frac{Q}{V} = \frac{0,25 \cdot 0,1 + 0,1}{0,25 \cdot 0,1 \cdot 0,1} = 50 \text{ см}^2/\text{мл}$$

Таким образом, поверхность соприкосновения раствора со стенками и дном сосуда в ультрамикроразделении по крайней мере в 50 раз больше, чем в макроанализе. Это приводит к довольно заметному взаимодействию растворенных веществ со стеклом [6, 171]: растворенные вещества адсорбируются стеклом сосуда [78] и концентрация раствора понижается.

В щелочных растворах адсорбция катионов стеклом может быть особенно значительна. Не исключены также реакции обмена между стеклом и раствором, а также растворение стекла, вследствие чего раствор загрязняется, и тем сильнее, чем больше удельная поверхность его соприкосновения со стеклом. Отсюда возникают повышенные требования к качеству стекла, из которого делают сосуды для выполнения ультрамикроразделения, и стремление к возможно кратковременному нахождению исследуемых растворов в маленьких сосудах.

Для уменьшения соприкосновения рекомендуется применять гидрофобизацию внутренней поверхности сосудов, т. е. покрывать эту поверхность пленкой вещества, нерастворимого в воде и несмачивающегося водой и водными растворами и, следовательно, предохраняющего раствор от потерь и загрязнений.

Для гидрофобизации внутренней поверхности сосуда кипят несколько минут в воде, к которой добавлен парафин (0,1 г на 75 мл). По охлаждении воды сосуда вынимают, опорожняют и сушат при 100—110°C в течение 3 ч [44].

Более совершенный способ гидрофобизации сосудов для ультрамикроанализа предложили И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова [10]: поверхность сосудов обрабатывают 3%-ным раствором метилхлорсилана (CH_3SiCl_3) в четыреххлористом углеороде и затем нагревают при 120—130°C в течение 1 ч.

Стеклоанная поверхность, покрытая пленкой метилхлорсилана, не смачивается водными растворами, поэтому при опорожнении сосудов удаляется практически вся жидкость и промывание их необязательно.

К кончику гидрофобизированной пипетки частицы осадка не прилипают. Осадки в гидрофобизированных сосудах не всплывают по стенкам и хорошо отделяются центрифугированием. В капиллярах с гидрофобизированной внутренней поверхностью водная жидкость образует почти плоский мениск, что уменьшает скорость испарения и позволяет более точно отсчитывать объем раствора.

При работе в ультрамикромасштабах увеличивается свободная удельная поверхность жидкости. Вычислим, например, свободную поверхность q (см^2) жидкости в цилиндрическом сосу-де, допустив для простоты вычислений, что эта поверхность плоская:

$$q = 0,25\pi d^2 \quad (3)$$

Следовательно, свободная удельная поверхность равна:

$$\frac{q}{V} = \frac{0,25\pi d^2}{0,25\pi d^2 h} = \frac{1}{h} \text{ см}^2/\text{мл} \quad (4)$$

Таким образом, свободная удельная поверхность зависит только от высоты столба жидкости в сосу-де. Она резко возрастает с уменьшением высоты столба раствора. При выполнении макроанализа высота столба жидкости в стакане или пробирке равна 5—10 см; отсюда свободная удельная поверхность равна 0,2—0,1 $\text{см}^2/\text{мл}$. При определениях по методу ультрамикроанализа высота столба обычно не превышает 0,1 см и, следовательно, свободная удельная поверхность не менее 10 $\text{см}^2/\text{мл}$, т. е. в 50—100 раз больше, чем в макроанализе. В действительности эта величина еще больше, так как свободная поверхность в капиллярах не плоская, а вогнутая.

С увеличением свободной поверхности увеличивается скорость испарения жидкости [6].

Скорость испарения E при атмосферном давлении выражается приближенным уравнением:

$$E = Kq(P - p) \quad (5)$$

где K — константа,

q — свободная поверхность жидкости, $\text{см}^2/\text{мл}$;

P — давление насыщенного пара при данной температуре, мм рт. ст. ;

p — давление пара над жидкостью при этой же температуре, мм рт. ст.

Из уравнения следует, что скорость испарения прямо пропорциональна свободной поверхности. Естественно, что скорость испарения увеличивается и с увеличением кривизны мениска жидкости, так как при этом увеличивается свободная поверхность.

Ряд операций в ультрамикрoанализе выполняют на предметном стекле с маленькими каплями раствора. Смачивая стекло, капля приобретает форму шарового сегмента с относительно большим диаметром. Свободная поверхность q (см^2) такой капли равна:

$$q = \pi(r^2 + h^2) \quad (6)$$

где r — радиус основания шарового сегмента, см ;

h — высота сегмента, см .

Если принять, что $r \approx 0,15 \text{ см}$ и $h \approx 0,03 \text{ см}$, то удельная поверхность капли объемом 1 мкл (т. е. 10^{-3} мл) будет равна:

$$\frac{q}{V} = \frac{3,14[(0,15)^2 + (0,03)^2]}{10^{-3}} = 73,5 \text{ см}^2/\text{мл}$$

Таким образом, удельная свободная поверхность жидкости в ультрамикрoанализе очень велика, и поэтому капли водных растворов быстро испаряются [65]. Следует учитывать также большую скорость испарения некоторых растворенных веществ, например йода, аммиака и др. Для предотвращения или хотя бы уменьшения скорости испарения воды из маленьких капель растворов используют влажную камеру (см. стр. 33, 37).

Однако следует заметить, что объем насыщенных растворов и особенно растворов гигроскопических веществ во влажной камере заметно увеличивается [6, 14], что может привести к ошибкам, например, при отборе проб для титрования этих растворов. Чтобы капля анализируемого водного раствора не высыхала, к ней можно добавить равную по величине каплю нейтрального глицерина. Понятно, что это допустимо только в том случае, если анализируемый объект или реактивы не взаимодействуют с глицерином.

Испарение маленьких капель на предметном стекле значительно уменьшается, если выполнять исследование под покровным стеклом.

Большая удельная свободная поверхность приводит к более быстрому загрязнению раствора двуокисью углерода воздуха, к быстрому окислению растворенного вещества кислородом воздуха и т. п.

Следует отметить особенности работы с органическими жидкостями, обладающими высоким давлением пара (спирты, эфиры и др.). Эти жидкости вследствие быстрого испарения давлением своих паров вытесняются из капиллярных сосудов, запаиваемых с одного конца, и на открытом конце капилляра образуется быстро испаряющаяся капля. Чтобы уменьшить испарение, капилляры с такими жидкостями помещают в камеру с парами соответствующих веществ (спиртовая, эфирная и т. п. камеры, см. стр. 37). Такое же явление наблюдается и при работе с водой и водными растворами, но при более высоких температурах, когда давление пара становится сравнительно большим. Поэтому нагревание капель раствора в капиллярах требует специальной техники выполнения (см. стр. 42).

Увеличение удельной свободной поверхности жидкости в капиллярных сосудах приводит к резкому возрастанию роли поверхностного натяжения. Последнее становится настолько значительным, что препятствует вытеканию жидкости. В некотором отношении это полезно: капиллярные сосуды с растворами не обязательно должны находиться в вертикальном положении отверстием вверх, это необходимо только для больших сосудов с растворами. Капиллярные сосуды можно поместить горизонтально и даже вверх дном, не боясь, что жидкость вытечет. Более того, жидкость не вытекает и при сравнительно сильном толчке или ударе, например, при падении сосуда. Капиллярные стеклянные сосуды при падении с относительно большой высоты на твердую поверхность почти никогда не разбиваются.

Однако эти преимущества очень незначительны по сравнению с нежелательными явлениями, возникающими под действием поверхностного натяжения. Например, очень трудно перенести раствор из капилляра в другой сосуд. Нередко для этого необходимо создавать значительное давление внутри капилляра (см. стр. 27, 101, 110) или прибегать к другим средствам, например, центрифугированию (см. стр. 53), устранению мениска (см. стр. 117) и пр.

Поверхностное натяжение заметно проявляется при образовании осадков в капиллярных сосудах, о чем свидетельствует нередко наблюдаемое вползание осадков по стенкам сосудов

Особенно это относится к осадкам, полученным действием органических реактивов. В макроанализе всплывания осадков либо не бывает, либо оно очень незначительно.

Взвешивание очень малых количеств анализируемого объекта (нескольких микрограммов) невозможно на весах, применяемых в микроанализе. Для этого существуют ультрамикровесы, принцип действия которых основан на упругих свойствах кварцевых, реже стеклянных или металлических нитей (см. стр. 66).

Очень малые количества жидкости невозможно титровать из микробюреток, поэтому в ультрамикроанализе пользуются капиллярными бюретками, общая емкость которых иногда меньше 1 мкл; конструкция их резко отличается от конструкции бюреток для макро- и микроанализа (см. стр. 95).

При работе с очень малыми количествами случайно попавшую пылинку можно принять за выпавший осадок; такая пылинка иногда способна дать заметную реакцию с применяемыми реактивами. Сосуды могут загрязняться также парами летучих реактивов (например, HCl , HNO_3 и др.), вследствие чего на их поверхности могут быть обнаружены относительно большие количества посторонних веществ (например, NH_4Cl). Поэтому следует обращать особое внимание на чистоту сосудов и приборов и хранить их в условиях, в которых возможность загрязнения уменьшается.

Выше перечислены некоторые особенности, отличающие ультрамикрометод от других методов анализа и усложняющие или затрудняющие возможность экспериментирования. Этого и следовало ожидать, так как с усложнением задач, стоящих перед аналитической химией, техника эксперимента неизбежно становится сложнее.

Ультрамикроанализ позволяет анализировать столь малые количества, которые невозможно определять не только макро-, но и микрометодом. Минимальное количество вещества, которое можно обнаружить и определить химическими и физическими методами, удастся заранее вычислить. При этом следует принять во внимание, что разрешающая способность световых микроскопов равна приблизительно 0,2 мк. Однако очень малые объекты под микроскопом кажутся круглыми, их форму и окраску невозможно установить. Поэтому под микроскопом удовлетворительно можно наблюдать объекты площадью около 1 мк² и объемом порядка 1 мк³ (т. е. 10^{-12} мл). Масса такой частицы, считая плотность ее равной единице, составляет всего около 10^{-6} мкг. Очевидно, эта величина и представляет наименьшее количество осадка, которое можно заметить в капиллярном конусе (см. стр. 34).

Если считать, что минимальное количество вещества (10^{-6} мкг) содержится в 10^{-3} мкл раствора, что соответствует концентрации 10^{-6} г в 10^{-3} л, то при молекулярном весе осаждаемого соединения, равном 100, минимальная концентрация для реакции осаждения будет равна:

$$\frac{10^{-6}}{10^{-3} \cdot 10^2} = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Однако при изменении условий освещения и наблюдения, а также при других способах выполнения реакции удастся массу осадка еще уменьшить. При применении электронного микроскопа с разрешающей способностью 10^{-3} мк открываемый минимум может быть доведен до 10^{-12} мкг.

При обнаружении веществ в маленьких каплях раствора с помощью цветных реакций можно вычислить минимальную концентрацию и открываемый минимум, пользуясь формулой:

$$C = \frac{D}{\varepsilon h} \quad (7)$$

где C — концентрация, моль/л;

D — оптическая плотность;

ε — молярный коэффициент поглощения;

h — толщина слоя раствора, см.

Если считать, что ε в лучшем случае достигает 10^5 , $h=0,1$ см, а $D=0,02$, то C_{min} равна $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Следовательно, в 1 мкл раствора можно обнаружить до 10^{-12} моль, или 10^{-4} мкг, вещества. Эти количества могут быть уменьшены в 10—20 раз путем применения капиллярных кювет (см. стр. 156, 160), в которых толщину слоя малых объемов растворов удастся увеличить до 1—2 см и больше.

Минимальное количество вещества, дающее положительный результат при выполнении качественной реакции, может быть вычислено на основании закона ошибок [6, 14]. Ошибку определения (x) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{\sqrt{n}}{n} \cdot 100 \quad (8)$$

где n — число реагирующих молекул.

Если допустить ошибку порядка 10%, то

$$10 = \frac{\sqrt{n}}{n} \cdot 100$$

откуда $n=100$ молекул.

Известно, что $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул составляют 1 моль (число Авогадро), а 100 молекул

$$\frac{100}{6,02 \cdot 10^{23}} = 16,6 \cdot 10^{-23} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль}$$

Принимая молекулярный вес в среднем равным 100, определяем вес 100 молекул:

$$100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-22} = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ г} \quad \text{или} \quad 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ мкг}$$

Для количественных определений допускается ошибка в пределах 0,1%, следовательно

$$0,1 = \frac{\sqrt{n}}{n} 100$$

откуда $n = 10^6$ молекул ($1,6 \cdot 10^{-18}$ моль, или $1,6 \cdot 10^{-10}$ мкг).

В заключение следует указать, что при соблюдении необходимых условий экспериментирования ультрамикрoанализ даст результаты, не уступающие по точности результатам макроанализа [56].

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ГЛАВНЕЙШИХ ОПЕРАЦИЙ

Техника эксперимента в ультрамикрометодике развивается главным образом в двух направлениях:

1) операции со сравнительно простой аппаратурой при наблюдении невооруженным глазом или через лупу,

2) операции с более сложной аппаратурой при наблюдении под микроскопом.

В этой главе описывается техника выполнения главных операций, из которых складывается количественный анализ*, включая операции подготовки вещества к анализу и предварительного разделения. Одновременно приводятся описания требуемых для этого приборов, их устройства и способов их изготовления.

Отбор пробы для анализа

Поступившую на анализ жидкость необходимо исследовать возможно скорее. Быстрое испарение растворителя, а иногда и растворенного вещества (см. стр. 15 и 16) приводит к быстрому изменению концентрации.

Для того чтобы сохранить концентрацию исследуемого раствора, его помещают во влажную камеру (см. стр. 33, 37) или вводят в капилляр, который тотчас же запаивают. Очень малые по объему пробы помещают в конусы (см. стр. 34), которые в свою очередь вводят в относительно широкую капиллярную пробирку с каплей воды на дне и запаивают верхнее отверстие (рис. 1).

Капиллярная пробирка должна быть довольно длинной, чтобы при запаивании не нагревался конус с жидкостью. Вследствие высокой влажности внутри пробирки вода из пробы, находящейся в конусе, практически не испаряется. Непосредственно перед анализом капиллярную пробирку вскрывают, жидкость из конуса отбирают капиллярной пипеткой (см. стр. 24) и переносят в подготовленный сосуд для выполнения дальнейших операций.

Для переноса проб, представляющих собой отдельные кусочки минерала, металла и т. п. (а также для переноса мелких

* Предполагается, что качественный ультрамикрoанализ исследуемых образцов уже выполнен известными методами [14, 26, 39, 71, 172, 223]

ссудов, с которыми всегда приходится рабстать в ультрамикрoанализе), пользуются пинцетами с гонкими и осгрыми концами (не более 1—1,5 мм ширины). При сжимании пинцета концы его должны плотно, без зазора прилегать один к другому.

Для переноса крупинок исследуемых веществ (или реактивов) применяют шпатель, т. е. отрезок стальной проволоки длиной 50—80 мм, толщиной около 2—3 мм, конец которой выто-

чен в иглу и немного сплюснут. Шпателем может служить также стальная или платиновая проволока диаметром 0,3—0,5 мм, конец которой для удобства обращения вплавлен в стеклянную палочку.

Если проба представляет собой очень мелкую крупинку или порошок, то к ней прикасаются кончиком влажной стеклянной нити или платиновой проволоки. Последнюю с прилипшей к ней пробой вводят в сосуд, в который предварительно помещена капля воды.

При анализе минералов, сплавов и других объектов иногда необходимо установить состав отдельных фаз,

Рис. 1. Хранение жидкой пробы:

1—конус с пробой, 2—капиллярная пробирка, 3—капля воды

включений и т. п. [16]. Для выделения включений, диаметр которых очень мал (0,2 мм и меньше), пользуются бормашинами разных конструкций. Наиболее прост и удобен грибор, сконструированный А. К. Русановым [110]. Прибор представляет собой бинокулярный микроскоп (рис. 2), из левой части которого удалены окуляр и объектив; на их месте установлен вращающийся держатель со сверлом. Для этого можно использовать детали зубоvрачебной бормашины. Сверло приводится во вращение небольшим электрическим мотором. Сверлом служит стальная швейная игла или игла от патефона, конец которой затачивают на наждачном диске в виде пирамиды. Острие сверла устанавливают в фокусе лупы. Наблюдая в окуляр, подводят к сверлу исследуемый объект, укрепленный пластилином на подвижном

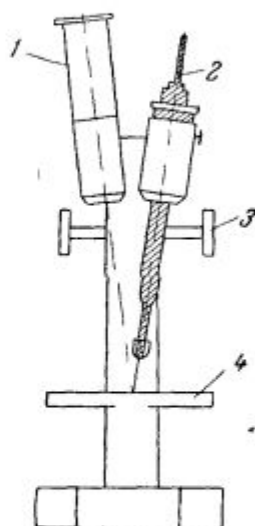


Рис. 2. Схема бинокулярного микроскопа со сверлом:

1—тубус микроскопа с объективом и окуляром; 2—вращающийся держатель со сверлом, 3—крепежный элемент, 4—предметный столик с исследуемым объектом

столике бинокулярного микроскопа. Сверло приводят во вращение, одновременно осторожно опуская его при помощи кремальеры или, лучше, микрометрического винта. Достаточно опустить сверло на 0,05—0,1 мм и меньше.

Стружку (порошок), полученную при сверлении, снимают с образца прикосновением влажной стеклянной нити или платиновой проволоки.

Более совершенными, но и более сложными являются приборы ПМТ-2 и ПМТ-3, сконструированные М. М. Хрушовым, Е. С. Берковичем и А. Д. Курицыной [27, 28, 140]. Эти приборы представляют собой сочетание микроскопа с вертикально укрепленным сверлом. Последнее заточено в виде трехгранной пирамиды с углом при вершине, равным 142° .

Такое сверло образует в исследуемом объекте коническое углубление с углом при вершине конуса 154° . Зная эту величину и диаметр высверленного отверстия, вычисляют объем взятой пробы (объем конуса):

$$V = \frac{\pi d^3}{24 \operatorname{tg} 0,5\alpha} = \frac{0,131d^3}{\operatorname{tg} 0,5\alpha} \quad (9)$$

где V — объем пробы, мм^3 ;

d — диаметр высверленной части объекта (у поверхности), мм ;

α — угол при вершине высверленного конического углубления, градусы.

Если при этом известна плотность анализируемого вещества, то нетрудно приблизительно определить массу взятой пробы.

Например, если $d=100 \text{ мк}$ ($0,10 \text{ мм}$) и $\alpha=154^\circ$, то объем высверленной пробы составляет $3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$. При определении железа (плотность $7,87 \text{ г/см}^3$) масса такой пробы равна $0,24 \text{ мкг}$.

Конструкции других приборов для отбора проб с очень маленьких поверхностей путем сверления описаны в ряде работ [54, 148, 203, 360].

Введение и дозировка растворов

Для растворения проб, подкисления или подщелачивания, осаждения и многих других операций к исследуемому объекту добавляют очень малые объемы растворов реактивов, так как при уменьшении объемов анализируемых растворов соответственно уменьшаются и объемы вводимых растворов реактивов. Следовательно, относительное влияние загрязнений в реактивах одинаково как в макро-, так и в ультрамикроанализе. По-

этому к чистоте реактивов в ультрамикрометоды обычно не предъявляют повышенных требований.

Избыток реактива нередко изменяет характер реакции или мешает наблюдению продуктов реакции и, кроме того, приводит к излишнему разбавлению анализируемого раствора. Поэтому дозировке, хотя бы приблизительной, как пробы, так и реактива следует уделять должное внимание.

Для отбора растворов и их приблизительной дозировки проще всего применять капиллярные пипетки, т. е. толстостенные стеклянные трубки, один конец которых оттянут в тонкий капилляр (рис. 3).

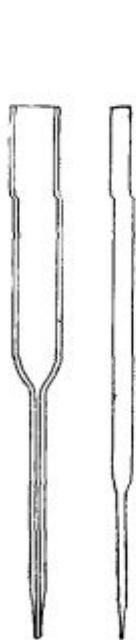


Рис. 3. Капиллярные пипетки.

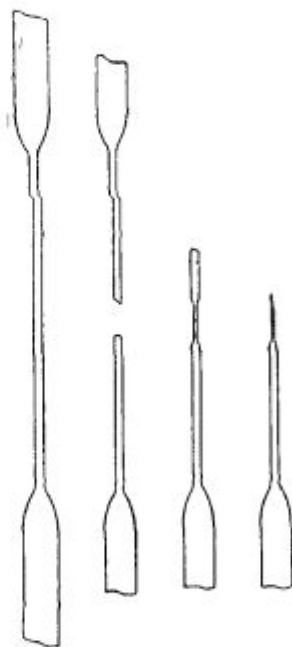


Рис. 4. Стадии изготовления капиллярных пипеток.

Рабочей частью такой пипетки является капилляр длиной 20—50 мм, внутренним диаметром 0,02—0,5 мм. Широкая часть пипетки длиной 40—70 мм и диаметром 3—10 мм служит для удобства обращения. Кончик капилляра должен иметь ровные края, плоскость среза должна быть перпендикулярна к оси капилляра; косой срез или зазубренные края отверстия капилляра недопустимы.

Последовательные стадии изготовления капиллярных пипеток [223] из стеклянных трубок показаны на рис. 4. Трубку наружным диаметром 3—10 мм, внутренним диаметром 2—6 мм и длиной около 100 мм нагревают в ее средней части до температуры плавления и вытягивают в капилляр внутренним диаметром около 1 мм. После разрезания на две равные части концы полученных капилляров в свою очередь оттягивают в еще более тонкие капилляры внутренним диаметром 0,02—0,5 мм.

При введении кончика капилляра в жидкость последняя в силу капиллярности входит в канал пипетки и поднимается до известного уровня, после чего капилляр переносят в пробирку или стакан и каплю находящейся в нем жидкости выдувают в этот сосуд. Однако выдувание очень малых капель раствора из капилляра не всегда допустимо (так как приводит к загрязнению и разбрызгиванию) и не всегда осуществимо вследствие необходимости преодолеть поперечное натяжение. В таких случаях жидкость из капиллярных сосудов вытесняют специальными ртутными или пневматическими приборами (см. стр. 95, 101).

Если для анализа требуется объем жидкости, меньший, чем входит в капилляр за счет капиллярных сил, то прежде чем перенести жидкость в пробирку или стакан, прикасаются кончиком капилляра к кусочку фильтровальной бумаги; на нее вытекает часть жидкости. Когда уровень жидкости окажется на необходимой высоте, фильтровальную бумагу удаляют, а жидкость из капилляра переносят в соответствующий сосуд.

Капилляры нередко загрязняются, и жидкость (вода) в них не входит. Для очистки опускают кончик капилляра в чистый этанол. Если загрязнение вызвано тонким слоем жира (что чаще всего бывает), то последний растворяется и этанол легко входит в капилляр. Первую порцию этанола удаляют прикосновением очищаемого капилляра к кусочку фильтровальной бумаги, затем в капилляр вводят новую порцию этого растворителя. После двух-трех промываний этанолом и последующего промывания водой капилляр пригоден для работы с водными растворами.

Для дозировки отбираемой капилляром жидкости необходимо знать емкость капилляра или его части, т. е. капилляры должны быть калиброваны (см. стр. 119).

При работах с очень тонкими капиллярными пипетками обычны частые поломки их. Кроме того, их трудно вводить в очень малые сосуды, в которых выполняются реакции. Для устранения этих затруднений при работах на предметном сто-

лике микроскопа пользуются держателями пипеток и микроманипуляторами.

Держатель капиллярных пипеток (рис. 5) представляет собой металлическую трубку 1, конец которой снабжен винтовой нарезкой и разрезан [26] по оси трубки (принцип цанги). В канал трубки 1 помещают резиновую трубку 2, через которую проходит капиллярная пипетка 3. При навинчивании гайки 4 пипетка герметически укрепляется в трубке.

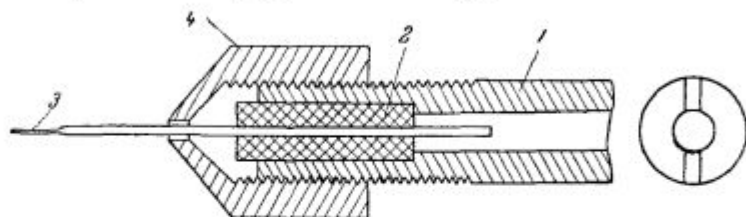


Рис. 5. Держатель капиллярных пипеток (увеличено):
1—металлическая трубка (держатель), 2—резиновая трубка; 3—капиллярная пипетка, 4—гайка.

Держатель 1 вместе с капиллярной пипеткой укрепляют в микроманипуляторе [268], изображенном на рис. 6. Пользуясь винтами 2, 3, 4, можно передвигать пипетку в трех взаимно-

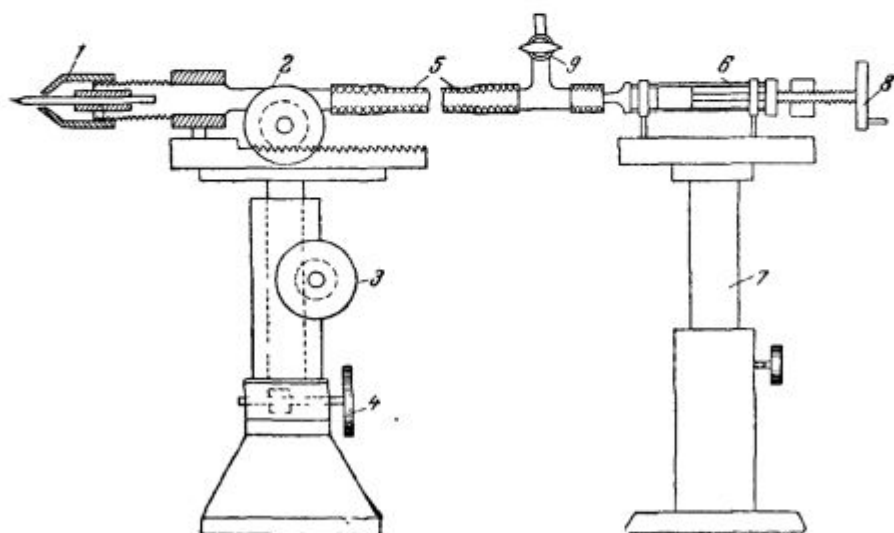


Рис. 6. Микроманипулятор:

1—держатель с пипеткой; 2—винт для передвижения вправо и влево; 3—винт для передвижения вверх и вниз, 4—винт для передвижения вперед и назад; 5—трубка; 6—шпирц, 7—штатив, 8—диск, 9—кран.

перпендикулярных направлениях и устанавливать ее точно против сосуда, в который необходимо ввести раствор и который в свою очередь укреплен в таком же микроманипуляторе. Для введения раствора в пипетку достаточно прикоснуться ее концом к капле раствора. Чтобы раствор из пипетки перевести в сосуд для реакции, повышают давление в канале держателя. Для этого держатель жесткой резиновой трубкой 5 соединяют с шприцем 6, горизонтально закрепленным в штативе 7. При вращении диска 8 и связанного с ним микрометрического винта поршень шприца вдвигается. При вдвигании поршня давление в приборе повышается и жидкость из пипетки вытекает.

Когда после ряда таких операций поршень дойдет до конца шприца, открывают кран 9 и вращают диск 8 в обратном направлении, пока поршень не выдвинется до предела. После этого кран 9 закрывают, и прибором снова можно пользоваться.

На рис. 7 показана схема простого держателя для пипеток, применяемого при работах под микроскопом [330].

Для отбора очень малых и при том почти постоянных объемов раствора служат также колечки (петли) из платиновой проволоки [149]. Толщина проволоки 0,2—0,3 мм, диаметр колечка 0,7—3 мм. Для удобства обращения концы проволоки вплавляют в стеклянную палочку диаметром 3—5 мм и длиной 30—50 мм. Если такое колечко опустить в раствор, а затем медленно вынуть, то небольшая капля жидкости останется на колечке. В зависимости от диаметра колечко захватывает разные объемы жидкости:

Диаметр колечка, мм . . .	0,7	1,5	3
Приблизительный объем захватываемого раствора, мкл . . .	0,2	1	4

Для отбора еще меньших капель раствора пользуются крючками из тонкой платиновой проволоки диаметром не более 0,2 мм. Проволоку сгибают под острым углом тонким пинце-

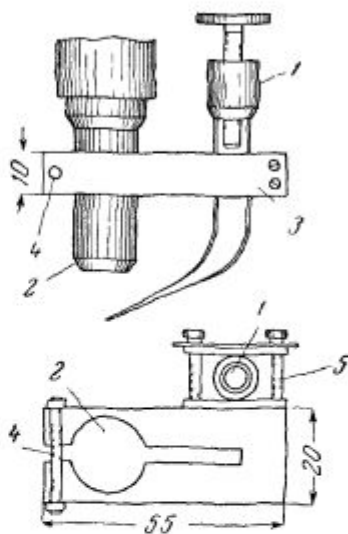


Рис. 7. Пипетка и держатель для работы под микроскопом:

1—пипетка с пневматическим затвором, 2—объектив, 3—держатель пипетки, 4—винт для прикрепления держателя к объективу, 5—зажим для крепления пипетки.

том на расстоянии приблизительно 1 мм от конца проволоки. Платиновый крючок захватывает приблизительно 0,1 мкл раствора.

Капля жидкости остается на колечке или крючке только в том случае, если они достаточно чисты. На инструментах, загрязненных хотя бы прикосновением пальцев, жидкость либо не остается, либо захватывается в относительно небольшом количестве. Для очистки платиновые колечко или крючок прокалывают или погружают несколько раз в каплю чистого этанола или воды.

Очищенное колечко или петлю помещают в пробирку для предохранения от поломки и загрязнения.

Для многих работ, не связанных с применением концентрированных растворов щелочей и кислот, пользуются колечками и крючками из тонкой нихромовой проволоки или стеклянных нитей. Стеклянные нити осторожно сгибают в пламени микрогорелок (см. стр. 50). Для очистки стеклянные колечки и крючки погружают в воду, кислоту или этанол.

Маленькие капли раствора обтирают стеклянными нитями с шариком на конце. Диаметр шарика 0,2—1 мм. Для образования шарика конец нити вводят в пламя микрогорелки. При погружении шарика в раствор и извлечении его на нем остается немного жидкости (0,2 мкл и меньше).

Колечко, крючок или шарик с каплей жидкости опускают до дна сосуда, в котором выполняют реакцию, и оставляют там жидкость, прикасаясь колечком или крючком к стенкам сосуда или погружая его в каплю ранее введенного раствора. Этот способ введения раствора пригоден для быстрого подкисления или подщелачивания пробы. Этим же колечком, крючком или шариком перемешивают жидкость.

Качественные испытания применяют и в количественном анализе, например для определения реакции раствора, для определения полноты осаждения или промывания. Некоторые качественные реакции используют и для количественных определений (например, капельные реакции, см. «Капельная колориметрия», стр. 151). Именно поэтому некоторые из этих реакций кратко описываются ниже.

Реакции на волокнах, бумаге и желатине

На волокнах и бумаге выполняют реакции, протекающие на холоду, без применения концентрированных кислот и щелочей и приводящие к образованию окрашенных продуктов.

Определение реакции раствора. Для определения реакции раствора пользуются шелковыми волокнами [149], пропитанными лакмусом.

Лакмус кипятят с двойным по весу количеством воды и фильтруют. Фильтрат нагревают до кипения и добавляют 1—2%-ный раствор серной кислоты до появления красной окраски. В полученный раствор вносят белые шелковые нити (очищенные кипячением с мыльным раствором и промытые водой), нагревают 30 мин на кипящей водяной бане, промывают дистиллированной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат.

Для приготовления синих лакмусовых волокон обливают красные волокна небольшим количеством воды, подщелачивают 0,1 н раствором едкого натра, так как промывают дистиллированной водой (только один раз), отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают.

Для выполнения определения от нити отщепляют отдельные волокна.

На предметное стекло помещают 0,05—0,1 мкл исследуемого раствора и опускают в него синюю или красную лакмусовую нить, удерживаемую почти вертикально над каплей с помощью кусочка воска, прикрепленного к предметному стеклу (рис 8).

Через некоторое время кончик нити рассматривают под микроскопом.

Для устранения влияния содержащейся в стекле щелочи предметное стекло покрывают тонким слоем нейтрального белого парафина или заменяют кварцевой пластинкой. Красные лакмусовые волокна* позволяют обнаруживать до $3 \cdot 10^{-4}$ мкг сильных оснований, синие волокна — до $5 \cdot 10^{-4}$ мкг сильных кислот.

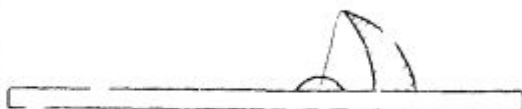


Рис 8 Пропитанное лакмусом волокно, укрепленное воском над каплей

Если объем жидкости составляет 0,1—0,25 мкл, то реакцию раствора определяют быстрее и проще на чувствительных лакмусовых бумажках, приготовленных из тонкой фильтровальной бумаги [63]. На полоску лакмусовой бумаги наносят тонким капилляром, колечком или петлей каплю исследуемого раствора. На бумажке образуется влажное пятно диаметром 1—3 мм, окраску которого легко наблюдать невооруженным глазом. При работе с очень разбавленными растворами кислот или оснований для сравнения рядом наносят такую же каплю дистиллированной воды. Красную окраску на синей лакмусовой бумажке наблюдают при нанесении 0,25 мкл растворов, содержащих приблизительно до $5 \cdot 10^{-4}$ мкг сильных кислот или до $1 \cdot 10^{-3}$ мкг уксусной кислоты, на красной бумажке обнаруживают до $4 \cdot 10^{-3}$ мкг сильных оснований и $1 \cdot 10^{-2}$ мкг аммиака.

Реакции на соли тяжелых металлов. Присутствие в растворе солей тяжелых металлов устанавливают по окраске шерстяных волокон, пропитанных сульфидом цинка [149].

Белые шерстяные нитки погружают на 12 ч в 1%-ный раствор едкой щелочи для обезжиривания, многократно промывают водой, погружают на 15—30 мин в 10%-ный раствор сульфата цинка, затем на 5—10 мин в

10%-ный раствор сульфида натрия, промывают водой и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

Нить укрепляют на предметном стекле таким же способом, как и при определении реакции раствора (см рис 8, стр. 29)

На предметное стекло помещают 1—2 *мкл* анализируемого раствора, подкисляют 0,5 *мкл* 1 н. раствора соляной кислоты, вводят волокно шерстяной нити длиной 1—2 *мм*, пропитанной сульфидом цинка, слегка нагревают и рассматривают под микроскопом при малом увеличении. В зависимости от природы тяжелого металла и концентрации катионов его в растворе наблюдают разные окраски волокон (черная, коричневая, желтая и др.). Если цвет нити в кислом растворе не изменяется, то каплю выпаривают досуха, прибавляют 0,5 *мкл* 1 н. раствора аммиака, вводят новый кусочек волокна и через 1—2 *мин* рассматривают его под микроскопом.

Эти реакции позволяют обнаруживать до 10^{-3} *мкг* катионов тяжелых металлов. Конечно, испытание с помощью таких волокон не специфично, оно только указывает на присутствие или отсутствие в растворе солей некоторых тяжелых металлов.

Для того чтобы получить более точные сведения о присутствующих в растворе катионах, окрашенные волокна подвергают проверочным реакциям. На окрашенное волокно наносят для промывания 5—10 *мкл* дистиллированной воды, которую затем осторожно удаляют узкой полоской фильтровальной бумаги (шириной 2—3 *мм*). Промытое волокно смачивают 1—2 *мкл* 0,3 н. раствора соляной кислоты; если окраска исчезает, то, следовательно, она была вызвана сульфидами железа и марганца. Желтая окраска, вызванная сульфидом кадмия, не исчезает при смачивании волокна раствором сульфида аммония, но исчезает от действия 2 н. раствора серной кислоты; эти испытания позволяют отличать сульфид кадмия от сульфидов сурьмы и мышьяка, так как вызванная ими окраска, напротив, исчезает при действии сульфида аммония и остается при действии 2 н. раствора серной кислоты.

Вместо волокон удобнее и быстрее пользоваться фотобумагой, пропитанной сульфидом цинка [63].

Глянцевую фотобумагу обрабатывают 20—30 *мин* 10%-ным раствором тиосульфата натрия для удаления солей серебра и многократно промывают водой, каждый раз оставляя бумагу в воде на 5—10 *мин*. Влажную бумагу опускают на 10—15 *мин* в 10%-ный раствор сульфата цинка, затем на такой же промежуток времени в 10%-ный раствор сульфида натрия и снова в раствор сульфата цинка. Затем промывают дистиллированной водой, сушат и нарезают на полоски шириной 2—4 *мм*. Готовая бумага должна быть чисто белого цвета. Если соли серебра плохо отмыты, то после обработки раствором сульфида натрия получают желтую или коричневую бумагу, непригодную для испытания на соли тяжелых металлов. Вместо фотобумаги можно пользоваться тонкой беззольной фильтровальной бумагой.

На кусочек такой реактивной бумаги наносят капилляром не более 0,25 мкл слабокислого исследуемого раствора и наблюдают окраску влажного пятна под микроскопом в отраженном свете при малом увеличении. Если окраска не появляется, то бумажку с каплей держат несколько секунд над склянкой с концентрированным раствором аммиака. По появлению черной, коричневой, желтой окраски можно обнаружить до $3 \cdot 10^{-3}$ мкг катиона тяжелого металла в 0,25 мкл раствора. Объем капли, необходимый для выполнения одной реакции, может быть уменьшен до 0,02 мкл. При этом получают влажные пятна диаметром не более 0,1—0,2 мм. Открываемый минимум составляет около 10^{-3} мкг катиона тяжелого металла.

Более специфичны реакции, выполняемые при помощи волокон или бумаги, пропитанных соответствующими реактивами [62]. Например, для реакции на Fe^{3+} и Cu^{2+} фотобумагу, предварительно отмытую от солей серебра, пропитывают 10%-ным раствором ферроцианида калия и высушивают.

На бумагу помещают каплю слабокислого исследуемого раствора. В присутствии солей железа (III) появляется синее, сине-зеленое или голубое окрашивание влажного пятна, а в присутствии солей меди — красно-бурое или коричневое. Реакция позволяет обнаруживать до $8 \cdot 10^{-4}$ мкг катионов железа (III) и до $2,5 \cdot 10^{-3}$ мкг катионов меди (II) в 0,25 мкл раствора.

Для реакции на катион никеля фотобумагу, отмытую от солей серебра, пропитывают насыщенным аммиачным или спиртовым раствором диметилглиоксима и высушивают. На полоску бумаги помещают 0,02—0,25 мкл исследуемого раствора и обрабатывают парами аммиака. В присутствии солей никеля наблюдается красное или розовое окрашивание смоченного участка бумаги. Реакция позволяет обнаруживать до $3 \cdot 10^{-4}$ мкг катионов никеля.

Не всегда удается пропитать реактивом желатиновый слой на фотобумаге, а поэтому рекомендуется следующий способ приготовления реактивной бумаги [41]. Готовят 1—2%-ный раствор соответствующего реактива в теплом 10%-ном растворе желатина, добавляют немного тимола в качестве антисептика и наносят на лист плотной бумаги. После застывания желатина бумага становится похожей на фотографическую.

В растворе желатина растворяют ферроцианид калия (реактив на Fe^{3+} и Cu^{2+}), хромат калия (на Ag^{+}), роданид аммония (на Fe^{3+} и Co^{2+}), диметилглиоксим (на Ni^{2+}), дифенилкарбазид (на Hg^{2+} и Cd^{2+}) и другие реактивы.

На кусочек реактивной бумаги наносят капилляром около 10^{-2} мкл исследуемого раствора. После впитывания и испарения раствора на бумаге остается хорошо заметное окрашенное

пятно, сохраняющееся в течение продолжительного времени. Открываемый минимум достигает 10^{-2} — 10^{-3} мкг.

Раствор желатина с растворенным в нем реактивом можно наносить на стеклянные пластинки; на полученных желатиновых пластинках выполняют реакции осаждения окрашенных соединений (см. стр. 165).

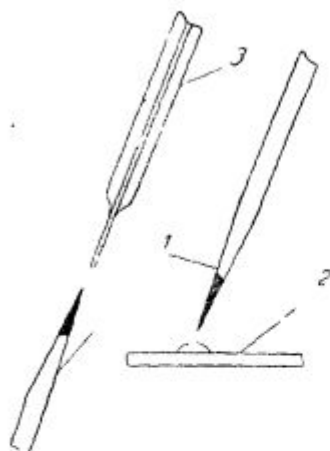


Рис. 9. Выполнение реакции на остром конце полоски фильтровальной бумаги:

1—фильтровальная бумага; 2—предметное стекло, 3—капилляр.

Техника выполнения капельных реакций на фильтровальной бумаге описана в известных руководствах [87, 118, 131]. Для многих из этих реакций требуется 1—2 мкл исследуемого раствора, что дает основание отнести их к числу ультрамикрохимических.

Аэрореакциями называют капельные реакции с растворами объемом 0,1—0,5 мкл, выполняемые на остро срезанном конце полоски фильтровальной бумаги [87, 349].

Длина полоски должна быть 20—25 мм, ширина—около 2 мм, ширина острого конца—0,5 мм и меньше. Бумагу нарезают чистыми ножницами, а для реакций на железо и никель—острым осколком стекла. Острый конец полоски погружают в каплю раствора реактива и высушивают. Затем этим концом прикасаются к капле исследуемого раствора, находящейся на предметном стекле или в капилляре (рис. 9). Окраска продуктов реакции хорошо видна на конце бумаги. Этот способ позволяет обнаруживать около $2 \cdot 10^{-3}$ мкг Fe^{3+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} в 0,5 мкл раствора.

Микрокристаллоскопические реакции

Для выполнения микрокристаллоскопической реакции обычно требуется не более 1—2 мкл исследуемого раствора [21, 68, 95]. Объем капли раствора может быть уменьшен без особых затруднений до 0,05 мкл. Выполнение реакций с такими каплями по обычным правилам микрокристаллоскопического анализа дает вполне удовлетворительные результаты.

Неудобством, особенно ощутимым в летнее время, является быстрое высыхание очень малых капель. Чтобы уменьшить скорость испарения, исследуемую каплю, смешанную с реактивом, помещают в маленькую влажную камеру (рис. 10). Последняя

представляет собою предметное стекло 1 с небольшим углублением посредине. В углублении находится капля воды 2. Предметное стекло 3 с каплей 4 анализируемого раствора и реактива помещают каплей вниз на углубление. В таких условиях растворитель испаряется значительно медленнее

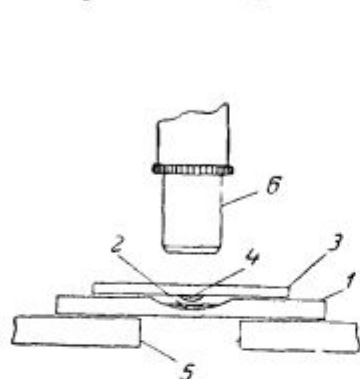


Рис 10 Влажная камера для микрористаллоскопических реакций: 1 — предметное стекло с углублением, 2 — капля воды, 3 — предметное стекло, 4 — капля анализируемого раствора и реактива, 5 — столик микроскопа, 6 — микроскоп

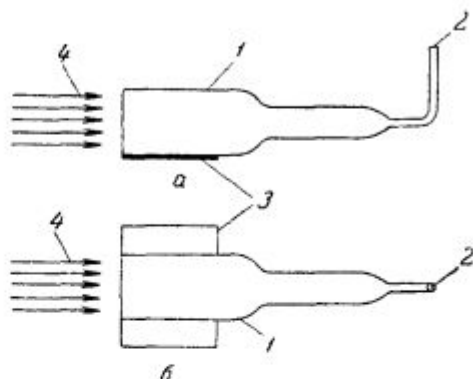


Рис 11. Конденсорная палочка
а — вид сбоку, б — вид сверху
1 — конденсорная палочка, 2 — площадка, 3 — покровное стекло, 4 — пучок лучей света.

Вместо стекла с углублением пользуются предметным стеклом, на которое помещают стеклянное кольцо, вырезанное из трубки (диаметр кольца 6—8 мм, высота 2—3 мм).

Для работы с каплями объемом около 0,01 мкл и меньше [26, 175] рекомендуется так называемая конденсорная палочка (рис 11). Ее делают из бесцветной стеклянной палочки диаметром около 5 мм, которую дважды суживают, и тонкий суженный конец диаметром 0,2—0,5 мм сгибают под прямым углом. Эту часть палочки погружают в расплавленный парафин и медленно вынимают. Когда парафин застывает, делают напильником царапину на расстоянии 5 мм от сгиба и отламывают пинцетом. Излом должен быть чистым, гладким и находиться под прямым углом к этой части палочки. Широкий край палочки также должен быть ровно срезанным.

Палочку прикрепляют цементирующей массой* к покровному стеклу. Площадка, полученная при отламывании кончика палочки, имеет, как уже сказано, диаметр 0,2—0,5 мм, т. е. площадь ее 0,03—0,2 мм². На этой площадке выполняют микрористаллоскопические реакции. Пленка парафина на цилиндри-

* Масса состоит из 3 частей канифоли и 1 части гарафина

ческой поверхности палочки мешает растворам, помещенным на площадку, стекать по краям палочки. Поэтому получаются капли определенного объема (около 10^{-3} мкл).

Конденсорную палочку устанавливают во влажной камере на столике микроскопа и фокусируют его на площадку. Свет от осветителя направляют на основание палочки и устанавливают в таком положении, чтобы площадка была достаточно освещена. Пипетками, укрепленными в микроманипуляторах, наносят на площадку приблизительно по 10^{-3} мкл исследуемого раствора и соответствующего реактива и наблюдают образующийся продукт реакции при 150-кратном увеличении.

Открываемый минимум обычно порядка 10^{-3} мкг [26, 175]. Если объем капель составляет 0,05 мкл, то открываемый минимум порядка 10^{-2} мкг [39, 71]. Таким образом удавалось обнаруживать до 10^{-7} мкг железа в виде берлинской лазури и 10^{-11} мкг бария в виде сульфата [172, 178].

При очень малых объемах капель кристаллы выпадающих осадков оказываются очень мелкими, и для их наблюдения необходимо большее увеличение, чем при обычных микрокристаллоскопических реакциях. Оптимальное увеличение — 120—280 раз, а в некоторых случаях — 400—600 раз.

Реакции в капиллярных пробирках и конусах

При выполнении реакций на волокнах или бумаге (см. стр. 28) исследуемый раствор не может быть использован для других реакций. Если желательно сохранить раствор для дальнейших исследований или необходимо рассмотреть образующийся осадок, реакции выполняют в пробирках и конусах. Кроме того, в пробирках и конусах можно проводить реакции, при которых образуются бесцветные или бледноокрашенные осадки, наблюдать за процессами осаждения или растворения, а также работать с применением концентрированных растворов кислот или щелочей.

Капиллярные пробирки могут быть разной ширины и длины. Ширина канала пробирок от 0,3 до 2 мм, длина 5—15 мм (рис. 12). Удобно пользоваться пробирками из толстостенных трубок. Благодаря толстым стенкам канал пробирки кажется более широким, чем в действительности: это облегчает наблюдение за результатами реакций. Такие пробирки нетрудно изготовить из толстостенных капиллярных трубок. Дно пробирки должно иметь форму почти правильного конуса (рис. 13).

Вследствие очень малой величины пробирок с ними трудно оперировать. Кроме того, в узкий канал пробирки сложно опускать капилляры с исследуемым раствором или реактивом.

Поэтому при работе с капиллярными пробирками пользуются микроманипулятором (см. стр. 13, 26, 38, 56).

При отсутствии микроманипулятора работают с коническими капиллярными пробирками (рис. 14). Длина пробирок 20—30 мм, ширина 3—5 мм, ширина нижней части 0,3—2 мм. Растворы находятся в нижней узкой части пробирки, верхняя часть сделана широкой для удобства обращения, для простого и быстрого введения капилляров. Кроме того, она предохраняет от потери жидкости при разбрызгивании.

В ряде случаев для выполнения реакции пользуются маленькими стаканами—конусами [176] емкостью 1—20 мл (рис. 15). Конусы готовят из тонкостенных капилляров диаметром 0,5—1 мм. Для удобства обращения конусы снабжены палочками-держателями длиной 15—30 мм, диаметром 0,3—0,8 мм. Такие же конусы, но несколько больших размеров, служат для хранения растворов реактивов.

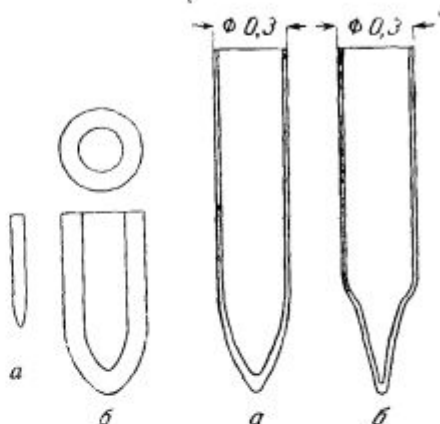


Рис. 12. Капиллярные пробирки:
а—тонкостенная пробирка;
б—толстостенная пробирка.

Рис. 13. Форма дна капиллярной пробирки:
а—правильная;
б—неправильная.

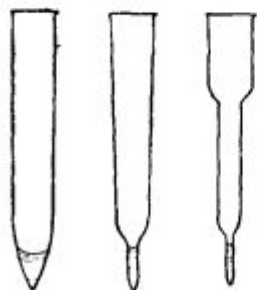


Рис. 14. Конические капиллярные пробирки.

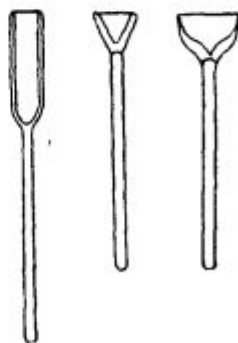


Рис. 15. Конусы.

Во избежание загрязнения и поломки конусы хранят в блоках из органического стекла и закрывают чашкой Петри. В

углубление, находящееся в центре блока, помещают влажную вату (рис. 16).

Исследуемый раствор или реактив вводят в пробирку или конус при помощи тонкой капиллярной пипетки (см. рис. 3, стр. 24) или петли. Для отмеривания взятого для реакции раствора и дозировки добавляемого реактива капилляр должен быть калиброванным (см. стр. 119).

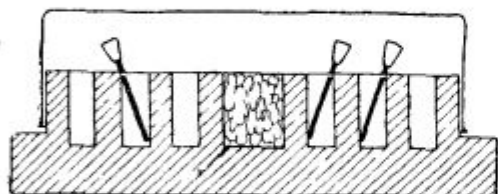


Рис. 16. Хранение конусов в блоке.

оследний наполняют не более чем на $\frac{3}{4}$. Для перевода жидкости из капилляра в пробирку опускают кончик капилляра почти до дна пробирки и осторожно выдувают капельку или лучше вытесняют ее пневматическим устройством (см. стр. 101). При этом безразлично, держать ли капилляр с пробиркой в вертикальном или горизонтальном положении. Таким же способом вводят и необходимый реактив. Чтобы капилляр с реактивом не соприкасался с уже находящимся в пробирке раствором и не загрязнялся, конец его держат немного выше уровня жидкости в пробирке.

Случается, что в пробирках узкого диаметра (1 мм и меньше) капли не сливаются и поэтому реакция не происходит. Тогда раствор перемешивают стеклянной палочкой (нитью) диаметром 0,2—0,3 мм или платиновой проволокой, иногда центрифугируют в течение нескольких секунд (см. стр. 53). В некоторых случаях для перемешивания (взбалтывания) применяют специальные вибраторы (см. стр. 48).

Если для выполнения реакции требуется два или больше реактивов, то лучше, если возможно, вводить не каждый реактив в отдельности, а их смесь. Например, для окисления марганца пользуются смесью растворов персульфата аммония, нитрата серебра и азотной кислоты. Если реакция выполняется при подкислении или подщелачивании, то кислоту или щелочь вводят в смеси с применяемым реактивом; например, реакцию на Fe^{3+} или Cu^{2+} выполняют со свежеприготовленной смесью растворов ферроцианида калия и соляной кислоты и т. д. Таким путем не только ускоряют выполнение реакции, но и облегчают введение малых объемов реактива; легче и проще добавить 0,5—1 мкл смеси растворов, чем 2—3 раза вводить по 0,2—0,3 мкл каждого раствора.

При работе с 1—2 мкл исследуемых растворов обычных концентраций (1—0,01 моль/л) наблюдение за реакцией не представляет затруднений. Образование осадка, помутнение или изменение окраски жидкости видны очень хорошо. Если применяют пробирки диаметром 0,7 мм и более, наблюдают за реакцией либо невооруженным глазом, либо через лупу; с пробирками меньшего диаметра работают под бинокулярным микроскопом (рис 18) при увеличении в 20—60 раз.

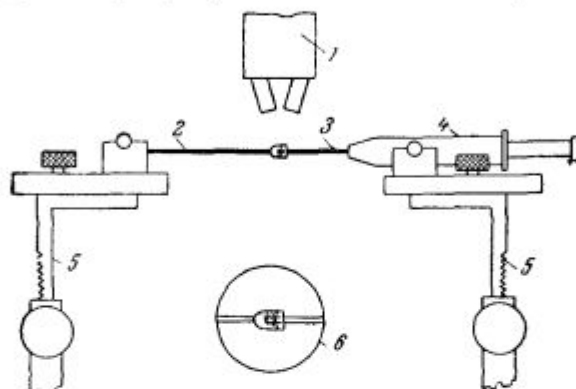


Рис 18. Схема прибора для наблюдения реакции под бинокулярным микроскопом:

1—бинокулярный микроскоп, 2—конус, 3—пипетка, 4—шприц, 5—микроманипуляторы, 6—поле зрения микроскопа

Если в результате реакции получается белый или бледно-окрашенный осадок, то после введения реактивов пробирку центрифугируют. Осадок собирается на дне пробирки, и его окраску наблюдают в отраженном свете (т. е. при закрытом зеркале микроскопа). Так же поступают при осаждении из разбавленных растворов, когда количество выпадающего осадка очень мало, после центрифугирования весь осадок собирается в конусе на дне пробирки, и его можно рассмотреть под микроскопом.

Наблюдение осадков или окрасок в капиллярных пробирках под микроскопом значительно облегчается [26], если погрузить конец пробирки в камеру для наблюдения (рис 19). Камера представляет собой предметное стекло 1, на котором укрепляют канадским бальзамом две стеклянные палочки 2 диаметром около 2 мм и длиной 20—25 мм. На палочки кладут покровное стекло 3 и пространство между покровным и предметным стеклами заполняют водой из капилляра. Пробирку 4 с исследуемым раствором вводят под предметное стекло

и рассматривают при малом увеличении в проходящем или отраженном свете. Камеру для наблюдения можно сделать из

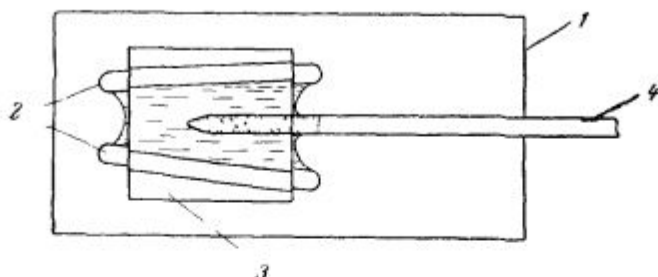


Рис. 19. Камера для наблюдения осадков (окрасок) в капиллярных пробирках
1—предметное стекло, 2—стеклянные палочки, 3—покровное стекло, 4—капиллярная пробирка с раствором

пробки или проволоки, приклеенных канадским бальзамом к предметному стеклу (рис. 20).

Схема более простой камеры для наблюдения осадков, состоящей только из предметного и покровного стекол, показана на рис. 21.

Для хранения очень тонких капилляры или конусы прикрепляют вазелином или канадским бальзамом к предметному стеклу (рис. 22).

Для наблюдения окрасок [149], появляющихся при некоторых реакциях, пользуются колорископическими капиллярами (рис. 23), где отрезками бесцветной толстостенной трубки внутренним диаметром 0,1—0,5 мм и длиной 10—30 мм. Емкость капилляров 0,08—6 мкл. В капилляр вводят исследуемую жидкость, ставят его на предметное стекло, закрывают покровным стеклом и рассматривают при увеличении в 20—50 раз; микроскоп фокусируют на верхнюю поверхность капилляра, сильно освещая капилляр снизу (конденсор).

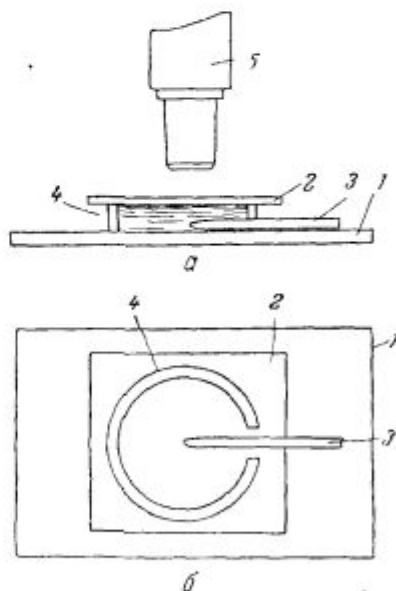


Рис. 20. Камера для наблюдения продуктов реакции в капиллярных пробирках
а—вид сбоку, б—вид сверху
1—предметное стекло, 2—покровное стекло, 3—капилляр, 4—проволока или пробка; 5—микроскоп

Очень удобны колорископические капилляры И. П. Алимарина и В. Н. Архангельской [4], изготовленные из эбонитового цилиндра (диаметром около 10 мм, высотой 20—30 мм) с



Рис. 21. Камера для наблюдения осадков (окрасок) в капиллярных пробирках:

1—предметное стекло; 2—капиллярная пробирка с раствором; 4—воск; 5—мениск воды.

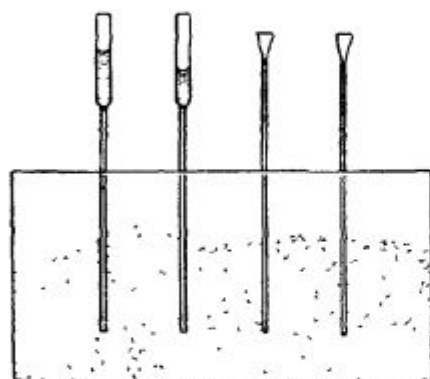


Рис. 22. Капилляры и конусы, прикрепленные к предметному стеклу.

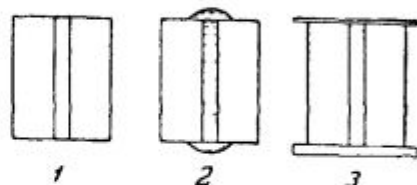


Рис. 23. Колорископические капилляры:

1—пустой капилляр; 2—капилляр с раствором; 3—капилляр с раствором, подготовленный для наблюдения.

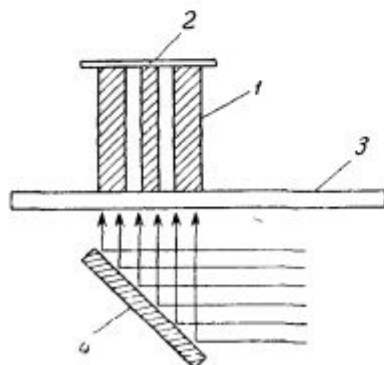


Рис. 24. Колорископический капилляр И. П. Алимарина и В. Н. Архангельской:

1—колорископический капилляр; 2—покрывное стекло; 3—предметное стекло; 4—зеркало.

двумя просверленными в нем параллельными каналами шириной 0,5—2 мм (рис. 24). Расстояние между каналами такое, что под микроскопом при малом увеличении одновременно видны

отверстия обоих каналов. Один канал заполняют исследуемым раствором, другой для сравнения — дистиллированной водой.

Капилляр должен быть закрыт покровным стеклом, так как в противном случае вогнутый мениск рассеивает лучи света (рис. 25, а) и видна только часть окрашенной площади, а иногда даже только цветная точка [133]. В капилляре, наполненном доверху и закрытом покровным стеклом (рис. 25, б), явление

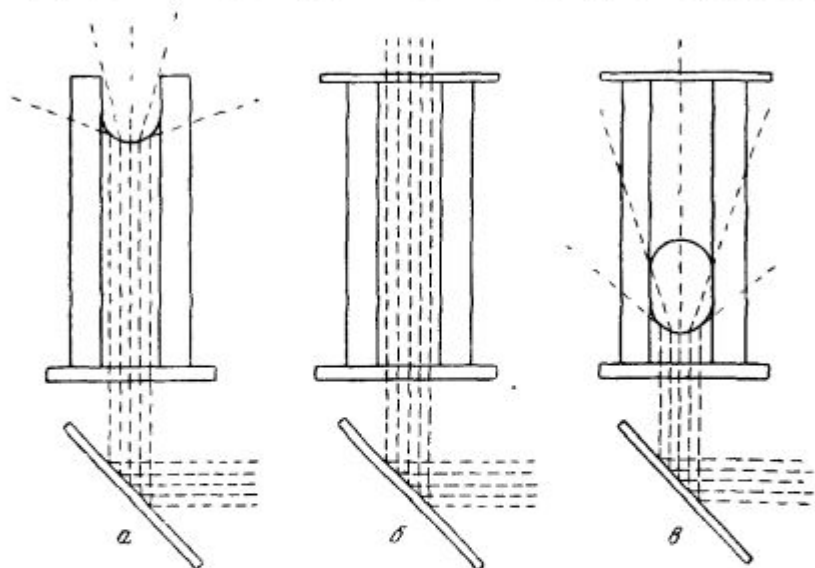


Рис. 25. Ход лучей в колориметрических капиллярах:
а—без покровного стекла; б—с покровным стеклом; в—с пузырьком воздуха.

рассеивания света не наблюдается. В капилляр с жидкостью не должен попадать пузырек воздуха, так как вогнутый мениск пузырька рассеивает лучи света и наблюдение невозможно (рис. 25, в).

Появившуюся окраску можно наблюдать и в тонкостенных капиллярных пробирках, в которых ведется реакция. Капилляр срезают на уровне мениска и укрепляют на предметном стекле кусочком воска (рис. 26) в вертикальном положении. Для улучшения наблюдения нижнюю часть капилляра помещают в каплю воды. Капилляр можно установить в вертикальном положении также при помощи небольших металлических или деревянных колодок с зажимом из стальной пластинки (рис. 27). Если во время установки капилляра из него испарится часть жидкости, то тонким капилляром вводят каплю воды, так как чем менее вогнут мениск, тем виднее окраска раствора.

Реакции в капиллярах, содержащих 0,05 мкл раствора, позволяют обнаруживать 0,003—0,05 мкг Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} и других катионов [39, 71].

При увеличении в 400 раз удается оперировать с 10^{-7} — 10^{-6} мкл раствора. Открываемый минимум при таких реакциях составляет величины порядка 10^{-8} — 10^{-7} мкг [26].

Реакции в капиллярах применяются также для обнаружения органических соединений [274].

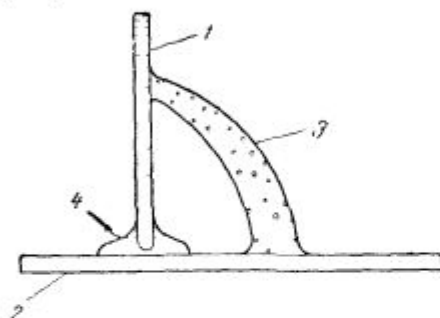


Рис 26. Наблюдение окраски раствора в капиллярной пробирке:

1—пробирка с раствором, 2—предметное стекло, 3—воск, 4—вода.

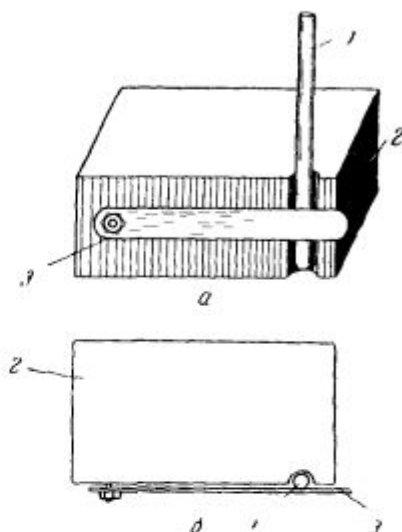


Рис. 27. Колодка для установки капилляра в вертикальном положении:

а—общий вид, б—вид сверху
1—капилляр, 2—колодка; 3—зажим.

Реакции в запаянных капиллярах

Нагревание или кипячение жидкости в капиллярной пробирке протекает не так, как в большой пробирке: пузырек газа (пара), образующийся в жидкости при высокой температуре, в большинстве случаев не достигает поверхности жидкости; к нему присоединяются следующие пузырьки газа, вследствие чего ниже уровня жидкости получается большой пузырек,рывающий раствор на две изолированные друг от друга части. Расширение пузырька при дальнейшем повышении температуры приводит к выталкиванию жидкости из капилляра [6].

Выбрасывание жидкости, иногда наблюдаемое даже в обычных пробирках, является не переменным, но, конечно, нежелательным явлением при работе с капиллярными пробирками. Кроме того, следует считаться и с очень быстрым испарением маленьких капель жидкости, вследствие чего вместо нагревания или кипячения раствора происходит испарение раствори-

теля и нагревание сухого остатка. Поэтому реакции в растворе при высокой температуре выполняют [62, 340] в запаянных капиллярах (рис. 28).

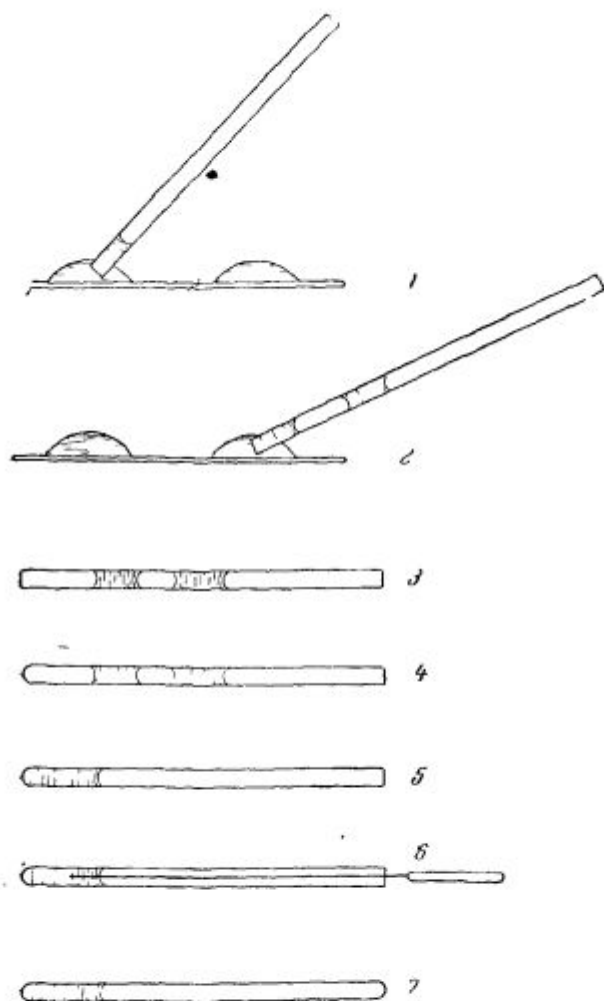


Рис 28. Стадии приготовления запаянного капилляра:

1, 2—введение жидкостей в капилляр. 3—капли исследуемого раствора и реактива в капилляре. 4—запаянный с одного конца капилляр. 5—растворы в капилляре после центрифугирования. 6—перемешивание растворов. 7—запаянный капилляр

На предметное стекло помещают каплю анализируемого раствора и отдельно каплю реактива. В одну из капель погру-

жают кончик открытого с обеих сторон капилляра (диаметр около 1 мм, длина 40 мм и более); небольшое количество раствора входит в капилляр. Придавая капилляру меньший угол наклона, удается передвинуть столбик вглубь капилляра, после чего кончик его погружают во вторую каплю. В капилляре теперь находятся два столбика растворов, разделенные пузырьком воздуха.

Один конец капилляра запаивают, охлаждают и затем центрифугированием перемещают жидкости к запаянному концу капилляра. Жидкость в капилляре перемешивают стеклянной нитью и запаивают второе отверстие. Смесь обоих растворов должна занимать менее половины объема капилляра. Запаянный капилляр помещают в пробирку с водой и кипятят несколько минут. Для нагревания при более высоких температурах воду в пробирке заменяют жидкостями с соответствующими температурами кипения*.

Если в результате реакции образуется осадок, то после охлаждения его центрифугируют и кончик капилляра с осадком рассматривают под микроскопом в отраженном свете.

Если содержимое капилляра нужно для продолжения анализа, капилляр вскрывают (рис. 29). Для этого около свободного конца делают надрез напильником или ножом и надламывают капилляр. Затем капилляр нагревают около открытого конца на микрогорелке, оттягивают и запаивают. Нагревая оттянутый кончик, получают стеклянный шарик. Центрифугированием переводят жидкость в этот конец капилляра и отламывают противоположный конец. Нажимом на шарик надламывают капилляр и к получившемуся отверстию подносят капиллярную пипетку, в которую всасывается некоторое количество раствора для выполнения дальнейших исследований.

Реакция в запаянном капилляре рекомендуется, например, для обнаружения и выделения до 0,02 мг мышьяка в 1—2 мкл раствора при взаимодействии с раствором хлорида олова (II) или гипофосфита натрия в концентрированной соляной кислоте [62].

Описанный способ пригоден для нагревания сравнительно больших объемов растворов (2—3 мкл и больше). Для нагревания объемов меньше 1 мкл в капилляр диаметром около 1—1,5 мм и длиной 40—50 мм помещают сначала около 1 мкл воды и запаивают один конец капилляра на микрогорелке (рис. 30). Центрифугированием воду переводят в запаянный конец и в капилляр вводят конус с 0,1—1 мкл жидкости, ко-

* В качестве жидкостей с высокими температурами кипения применяют изоамиловый спирт (т. кип. 138 °C), анилин (т. кип. 184 °C), нитробензол (т. кип. 211 °C) и др.

торую требуется нагреть, затем запаивают второе отверстие и нагревают капилляр в пробирке с водой. Большая концен-

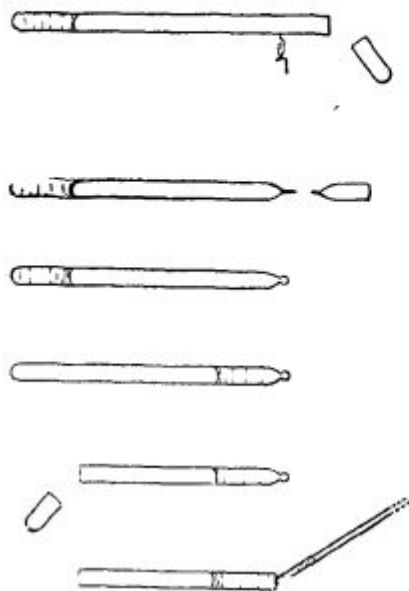


Рис. 29. Вскрытие капилляра.

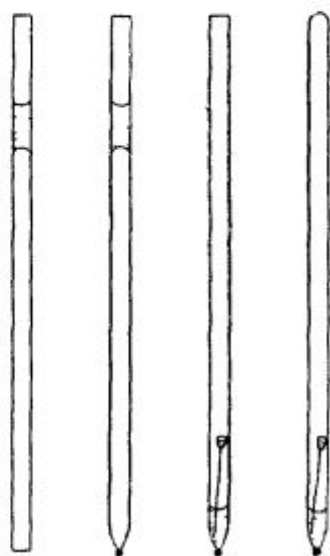


Рис. 30. Нагревание конуса с раствором в капилляре.

трация паров воды в капилляре препятствует испарению капли, находящейся в конусе. После охлаждения капилляр вскрывают, как указано выше, и извлекают из него конус.

Реакции с газообразными реактивами

Здесь главным образом следует остановиться на осаждении сероводородом. Если объем исследуемого раствора составляет 1 мл и больше, пользуются маленьким генератором сероводорода. Прибор (рис. 31) состоит из пробирки 1 (диаметром 4—6 мм, длиной 20—30 мм), в которую помещают кусочек пирита или сульфида железа (около 20—30 мг) и 0,1—0,2 мл 2 н. раствора соляной кислоты. Резиновая трубка 2 соединяет пробирку 1 с изогнутой трубкой 3, оттянутой в капилляр. В широкую часть трубки 3 помещают вату 4 для удержания мельчайших капель жидкости, попадающих из пробирки 1. Весь прибор укрепляют в штативе, как указано на рисунке.

Когда в пробирке 1 начинается обильное выделение пузырьков сероводорода, к капилляру подносят пробирку или конус с анализируемым раствором, подкисленным соляной кислотой. Кончик капилляра погружают почти до дна сосуда с раство-

ром. Пузырьки сероводорода проходят через раствор и осаждают сульфиды тяжелых металлов. Для лучшего перемешивания жидкости во время осаждения осторожно вращают сосуд с анализируемым раствором.

Осаждение продолжается 1—2 мин и должно быть окончено, когда в пробирке 1 еще продолжается выделение сероводорода.

Если выделение сероводорода прекратится, то давление внутри прибора может понизиться и некоторое количество жидкости с осадком может попасть в капилляр, а это приводит к потере части анализируемой жидкости и осадка и к загрязнению капилляра.

Если считать, что пирит содержит только 50% сульфида железа, то достаточно 20 мг его, чтобы выделить около 3 мл газообразного сероводорода. Этого количества вполне доста-

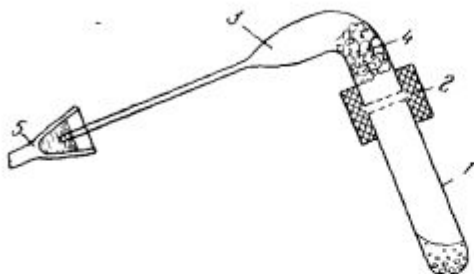


Рис. 31. Осаждение сероводородом:

1—пробирка с сульфидом железа и соляной кислотой; 2—резиновая трубка; 3—трубка с капилляром; 4—вата; 5—конус с анализируемым раствором.

точно, чтобы заполнить весь прибор сероводородом и осадить даже 1—2 мг катионов тяжелых металлов в виде сульфидов. По окончании осаждения пробирку 1 промывают водой, вводят новый кусочек сульфида железа и свежую порцию соляной кислоты. После каждого осаждения наружную поверхность капиллярного конца трубки 3 вытирают влажной фильтровальной бумагой для удаления частиц сульфидов.

Неудобство этого способа заключается в частичной потере осадка вследствие попадания его на наружную поверхность капилляра 3.

При еще меньших объемах раствора удобно осаждать сероводородом в трубке.

Прибор (рис. 32) состоит из трубки 1 диаметром 4—8 мм и длиной 30—70 мм, соединенной резиновой трубкой 2 с генератором сероводорода. В трубку помещают вату 3 и конус 4 с 0,1—20 мкл анализируемого раствора. Второе отверстие трубки закрывают пробкой 5, в которую вставлена короткая трубка 6. Через трубку 1 пропускают сероводород в течение нескольких секунд. Для более полного контакта с сероводородом анализируемую жидкость перемешивают тонкой стеклянной палочкой 7. Через 1 мин после начала пропуска сероводорода осаждение можно считать окончанным. Палочкой 7 поль-

ются и для перемешивания во время промывания и растворения осадков.

Для осаждения сероводородом при нагревании и под повышенным давлением [26] пользуются согнутой под острым уг-

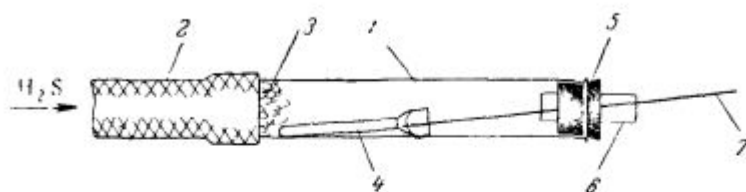


Рис. 32. Осаждение сероводородом в трубке:

1—стеклянная трубка, 2—резиновая трубка, 3—вата; 4—конус с раствором, 5—пробка; 6—короткая трубка, 7—палочка для перемешивания.

лом стеклянной тонкостенной трубкой (рис. 33). В широкую часть трубки 1 помещают вату 2, в узкую опускают конус 3 с анализируемым раствором; после этого кончик трубки оттягивают в капилляр 4. Через широкое отверстие пропускают в течение нескольких секунд струю сероводорода. Трубку, наполненную сероводородом, запаивают в местах 5 и 4 и опускают на 2—3 мин в водяную баню, нагретую до 70 °С. При этих условиях происходит насыщение исследуемого раствора сероводородом и полное осаждение сульфидов. После охлаждения трубку разрезают и извлекают конус.

Одной из существенных особенностей осаждения сульфидов из столь малых объемов растворов оказывается их способность всплывать по стенкам сосуда. Это приводит к тому, что образовавшийся осадок опускается на дно только частично или совсем не опускается, а остается на поверхности жидкости и поднимается по стенкам сосуда, что препятствует отделению его от жидкости. Даже центрифугирование не приводит к полному удалению осадка с поверхности жидкости. Во избежание этого нежелательного явления жидкость до пропускания сероводорода нагревают или, лучше, до-

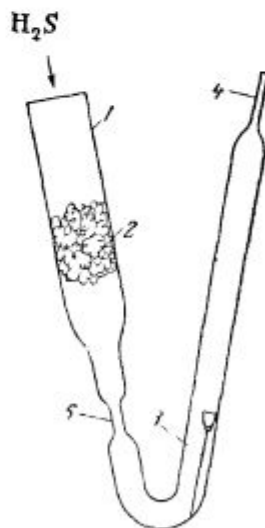


Рис. 33. Осаждение сероводородом в трубке:

1—широкая часть трубки, 2—вата, 3—конус с анализируемым раствором, 4—капилляр, 5—место запаивания трубки.

бавляют к ней каплю ацетона. Благодаря изменению поверхностного натяжения осадок сульфидов легко опускается на дно сосуда; но при малых концентрациях катионов раствор необходимо еще и центрифугировать.

Описанные способы пригодны и для обработки другими газообразными реактивами, например, для осаждения гидроокисей газообразным аммиаком, для осаждения труднорастворимых хлоридов хлористым водородом, а также для растворения хлористым водородом или окислами азота некоторых смоченных водой веществ.

Перемешивание и взбалтывание растворов

Обычно растворы перемешивают стеклянной нитью (см. стр. 36). Если же требуется длительное перемешивание, например, во время титрования, то его можно механизировать.

Для этого пользуются вибратором, изготовленным из электрического звонка, с которого удален колокольчик [5, 14, 26, 177, 328]. К якорю прерывателя или молоточку звонка (рис. 34) прикрепляют пластином или клеем стеклянную нить 6 с шариком (или петлей) на конце. Последний опущен в конус 7 с жидкостью. При включении тока нить, совершающая колебательные движения, перемешивает жидкость. Понятно, что амплитуда колебаний якоря должна быть небольшой — в пределах 0,5—0,7 высоты столба жидкости в конусе; амплитуду колебаний устанавливают соответствующим положением винта прерывателя.

Для взбалтывания растворов, находящихся в конусах, капиллярных пробирках и других подобных сосудах, последние устанавливают на расстоянии около 0,5 мм от молоточка звонка и включают ток. Вибрирующий молоточек, многократно ударяя о сосуд, перемешивает жидкость.

Другие способы перемешивания жидкостей описаны на стр. 96, 117, 118, а также в работе П. Кирка [56].

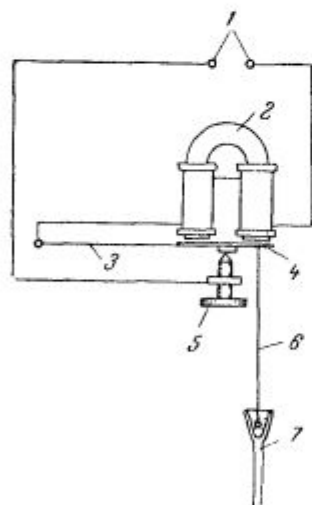


Рис. 34. Схема электрического вибратора:

1—клеммы для подвода электрического тока, 2—электромагнит, 3—пружина прерывателя; 4—якорь прерывателя (молоточек звонка); 5—контактный и регулирующий винт прерывателя, 6—стеклянная нить; 7—конус с раствором.

Нагревание, выпаривание, прокаливание

Пробирки с растворами нагревают на водяной бане или в металлических блоках. Для нагревания на водяной бане на верхнюю часть пробирки надевают кольцо, вырезанное из толстостенной резиновой трубки с соответствующим внутренним диаметром. Кольцо удерживает пробирку в вертикальном положении в отверстии крышки водяной бани (рис. 35). Водяной баней служит фарфоровый тигель, закрытый пластинкой из алюминия или жести с несколькими круглыми отверстиями, диаметр которых на 0,5—1 мм больше наружного диаметра пробирок. В тигель наливают 2—3 мл воды и нагревают на электрической плитке.

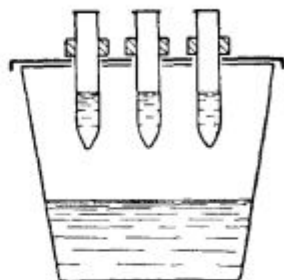


Рис. 35. Водяная баня.

Для нагревания до температур как ниже, так и выше 100°C применяют металлические блоки. Блоки делают из латуни или алюминия; они имеют форму параллелепипеда или цилиндра, в которых про-

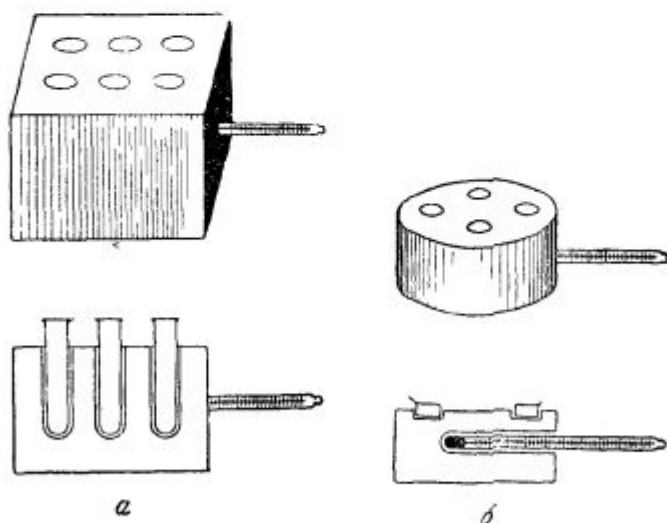


Рис. 36. Блоки для нагревания:

а—пробирок; б—чашек.

сверлены отверстия для пробирок или сделаны углубления для чашек (рис. 36). Блок помещают на электрическую плитку и нагревают до необходимой температуры, которую контролируют

термометром, вставленным в отверстие, просверленное сбоку и доходящее до середины блока.

В некоторых случаях пробирки с растворами нагревают на микроспиртовке (рис 37). Резервуаром спиртовки служит тигель, пробирка или небольшой стакан 1, закрытый пробкой 4, через которую проходит тонкая стеклянная трубка 3. В трубку вставляют фитиль из хлопчатобумажной нити 2. Емкость тигля или стакана 5—20 мл, внутренний диаметр стеклянной трубки 1—2 мм, длина трубки 15—20 мм; толщина нити 1—2 мм.

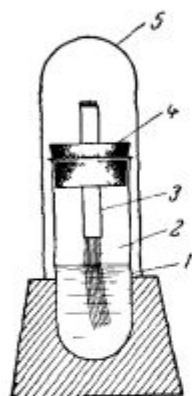


Рис. 37. Микро-спиртовка:

1—тигель; 2—хлопчатобумажная нить, 3—стеклянная трубка, 4—пробка, 5—стеклянный колпачок

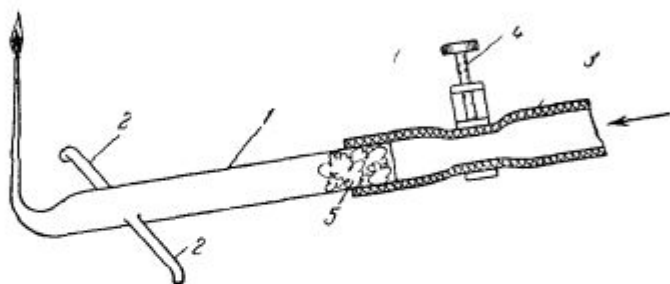


Рис. 38. Газовая горелка:

1—стеклянная или кварцевая трубка, 2—стеклянные палочки, 3—резиновая трубка, 4—винтовой зажим, 5—вата

Необходимым условием нагревания очень маленьких сосудов является небольшое пламя спиртовки; поэтому нить должна выступать над трубкой только на 0,5—1 мм. Изменением толщины нити, а также длины части ее, находящейся над трубкой, можно варьировать размер пламени. По окончании работы конец трубки закрывают стеклянным колпачком 5.

Газовую горелку (рис. 38) делают из стеклянной или лучше кварцевой трубки 1 диаметром около 10 мм, суживающейся до тонкого капилляра к одному из концов и согнутой почти под прямым углом. К трубке припаяны две палочки 2, при помощи которых суженная часть трубки поддерживается в вертикальном положении. Широкая часть трубки 1 резиновой трубкой 3 соединена с источником газа. Винтовым зажимом 4 регулируют приток газа и размер пламени. Удастся получить пла-

мя высотой 1—5 мм. Около отверстия для входа газа в трубке *1* полезно поместить неплотный слой ваты для очистки газа от механических загрязнений. Микрогорелки других конструкций описаны в работе И. П. Алимарина и Б. И. Фрид [16].

Для выпаривания растворов служат маленькие стеклянные чашки (рис. 39). Диаметр чашек 2—6 мм, высота 1,5—3 мм, емкость 3—25 мкл.

Чашки для ультрамикрохимических работ готовят следующим способом [142]. На боковой поверхности пробирки или запаянной с одного конца стеклянной трубки выдувают несколько пузырьков (рис. 40). Пузырек обматывают тонкой платиновой или хромоникелевой проволокой, через которую пропускают электрический ток. Затем пузырек опускают в холодную воду и он растрескивается в местах, на-



Рис. 39. Стеклянные чашки.

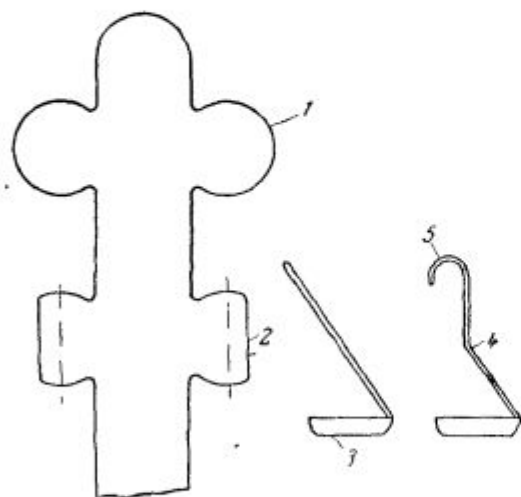


Рис. 40. Приготовление микрочашек: 1—тонкостенные пузырьки на пробирке, 2—пузырьки с плоским дном (пунктиром показана линия отреза), 3—припаивание стеклянной нити, 4—слаб нити, 5—крючок для подвешивания.

грегых проволокой; таким образом получается чашка. Этот способ пригоден для получения толсто-стенных чашек. Для удобства обращения к чашке припаивают в качестве ручки стеклянную палочку диаметром не более 1 мм и длиной 2—6 мм. Если чашка предназначена для взвешивания, то ручку делают длиннее и изогнутой формы, как показано на рис. 40.

Растворы можно также выпаривать и высушивать в конусах (рис. 41). Для этого конус *1* с раствором помещают в длинный капилляр *2*, который в свою очередь

вводят в трубку *3*, закрывают пришлифованной трубкой *4* и просасывают сухой воздух. Чтобы ускорить выпаривание и высушивание, входящий воздух нагревают микроспиртовкой *5*.

Быстрое выпаривание и высушивание растворов в чашках и конусах достигается также нагреванием в сушильном шкафу.

Для прокаливания осадков используют маленькие платиновые тигли или чашки диаметром 2—6 мм, изготовленные из платиновой фольги толщиной 20 мк и больше. Для количественного анализа масса их не должна превышать 2—3 мг. Чашки с осадком нельзя прокаливать на открытом огне или непосредственно на раскаленных электрических плитках, так как такое нагревание приводит к деформации чашки и к уносу

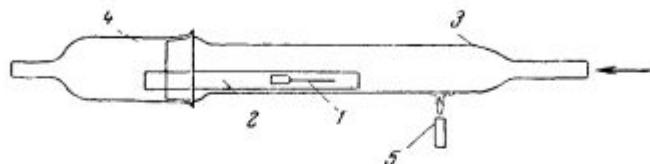


Рис. 41. Высушивание и выпаривание в конусах:

1—конус; 2—капилляр; 3, 4—трубки; 5—микроспиртовка

мельчайших частиц прокаливаемых образцов или золы конвекционными потоками.

Осадки прокаливают следующим способом. В фарфоровый тигель 1 (рис. 42) помещают вверх дном тигель 2 меньшего размера и на него ставят платиновую чашку 3 с прокаливаемым веществом. Для уменьшения конвекционных потоков рекомендуется закрыть тигель 2 песком или другим веществом. Все вместе осторожно опускают в нагретую до красного каления тигельную печь. Для навесок не более 1 мг достаточно оставить тигли в печи максимум на 5 мин; за это время навеска сгорает и зола успевает приобрести постоянную массу, поэтому повторного прокаливания не требуется. Тигель извлекают из печи; после полного охлаждения снимают тигель 4 и переносят чашку 3 с золой на весы или подвергают золу анализу.

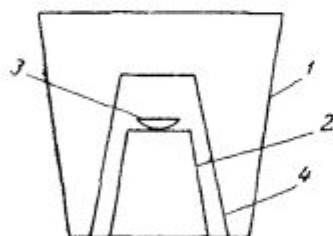


Рис. 42. Платиновая чашка и фарфоровые тигли для прокаливания:

1, 2, 4—фарфоровые тигли;
3—чашка

Отделение осадка от раствора

Для отделения очень малых объемов жидкости от осадков неприменимы методы, которыми пользуются в макроанализе. Почти никогда не применяются фильтрующие материалы и соответствующие фильтрующие приборы, так как количества отделяемой жидкости настолько малы, что ее недостаточно даже для смачивания небольших фильтрующих приспособлений.

В ультрамикрoанализе для отделения осадка от раствора наиболее удобен метод центрифугирования.

В зависимости от числа оборотов центрифуги и свойств осадка требуется различная продолжительность центрифугирования. Кристаллические осадки оседают довольно быстро, — достаточно 2—3-минутного центрифугирования даже при 800—1000 об/мин. Аморфные осадки оседают значительно медленнее, поэтому необходимо повысить скорость центрифугирования до 2000—3000 об/мин. Центрифугировать более 3—5 мин не следует. Если за это время осадок не отделится от жидкости, то это означает, что система представляет собой коллоид, и дальнейшее центрифугирование не даст результатов. В коллоидной системе твердую фазу отделяют путем нагревания или введения электролита с последующим центрифугированием.

Предпочтение следует отдать электрическим центрифугам, способным развивать 2000 и более оборотов в 1 мин.

После центрифугирования даже очень мутной жидкости весь осадок собирается на дне пробирки в виде плотного слоя, а над ним находится прозрачная жидкость. Последнюю удаляют и подвергают анализу, осадок промывают и исследуют.

Для центрифугирования пробирку с жидкостью помещают в другую пробирку большего размера, на дне которой находится вата или кусочек пробки для предохранения от поломки при центрифугировании. Эту пробирку в свою очередь опускают в обычную центрифужную пробирку, на дне которой также лежит вата или пробка (рис. 43). Чтобы придать маленьким пробиркам вертикальное положение, на них надевают резиновые кольца соответствующего наружного и внутреннего диаметра. Только при центрифугировании вертикально стоящей пробирки осадок собирается на ее дне и жидкость можно удалить, не затрагивая осадка; в наклонно стоящей пробирке часть осадка собирается на стенке пробирки (рис. 44).

Если центрифугируют в очень узких и маленьких пробирках или конусах, их вводят сначала в длинный капилляр и вместе с последним помещают в центрифужную пробирку (рис. 45). Благодаря капилляру пробирка или конус во время центрифугирования располагается почти параллельно оси центрифужной пробирки; капилляр облегчает введение и извлечение конуса из пробирки.

Здесь уместно сказать, что центрифугированием пользуются и для переливания раствора из одной капиллярной пробирки в другую. Для этого капиллярную пробирку с жидкостью помещают в капиллярную пробирку большего диаметра, несколько расширяющуюся кверху (рис. 46), опускают в центрифужную пробирку и центрифугируют несколько секунд.

Для удаления жидкости, находящейся над осадком, пользуются стеклянной трубкой, оттянутой в длинный тонкий капилляр, в который в силу капиллярности может войти немного жидкости из пробирки. Если пробирке с жидкостью и капилляру придать затем почти горизонтальное положение, то в капилляр выйдет еще некоторый объем жидкости. На рис. 47 показано правильное и неправильное положение капилляра при удалении жидкости над осадком.

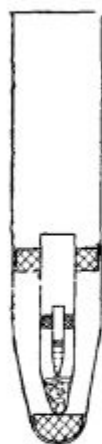


Рис. 43. Капиллярная пробирка с раствором в центрифужной пробирке.

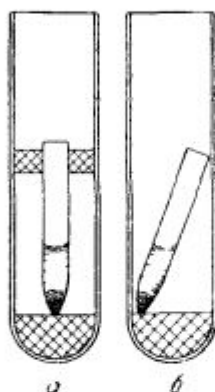


Рис. 44. Положение капиллярной пробирки в центрифужной пробирке: а—правильное, б—неправильное

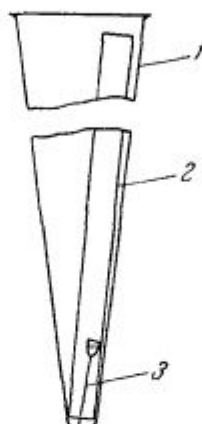


Рис. 45. Центрифугирование жидкости в конусе: 1—центрифужная пробирка, 2—капилляр, 3—конус с жидкостью.

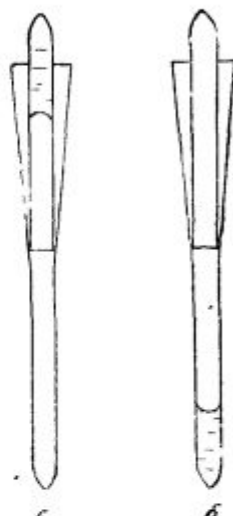


Рис. 46. Переливание раствора из одной капиллярной пробирки в другую: а—до центрифугирования, б—после центрифугирования.

Этот способ отделения жидкости от осадка очень прост, но требует известного навыка, внимания и соблюдения некоторых условий, так как столбик жидкости, который требуется отсосать, очень невелик, только в редких случаях он больше 3—5 мм. С другой стороны, капилляр можно опускать в жидкость только на такую глубину, чтобы его кончик находился на расстоянии не менее 1—0,5 мм от поверхности осадка. Небольшой толчок или дрожание руки приводит к попаданию кончика капилляра в осадок и к загрязнению отсасываемой жидкости.

Во избежание этого жидкость лучше отсасывать водоструйным насосом в приборе, показанном на рис. 48. Прибор состоит из толстостенной капиллярной трубки 1, дважды согнутой

под прямым углом, концы которой оттянуты в тонкие капилляры. Общая длина трубки около 120—150 мм, диаметр канала около 1 мм. Пробирка 2, служащая приемником отсасываемой жидкости, через боковую трубку 3 и трубку 5 соединяется с колбой 4 для отсасывания. Последняя закрыта пробкой, через ко-



Рис. 47. Удаление жидкости над осадком с помощью капилляра: а—правильное положение капилляра; б—неправильное положение капилляра.

торую проходит трубка 5 и трубка с краном 6. В пробирку 7 с отцентрифугированным осадком опускают кончик капилляра 1. Открывают полностью кран 6 и включают насос. При этом воздух через трубку 1 не проходит и жидкость не всасывается в ка-

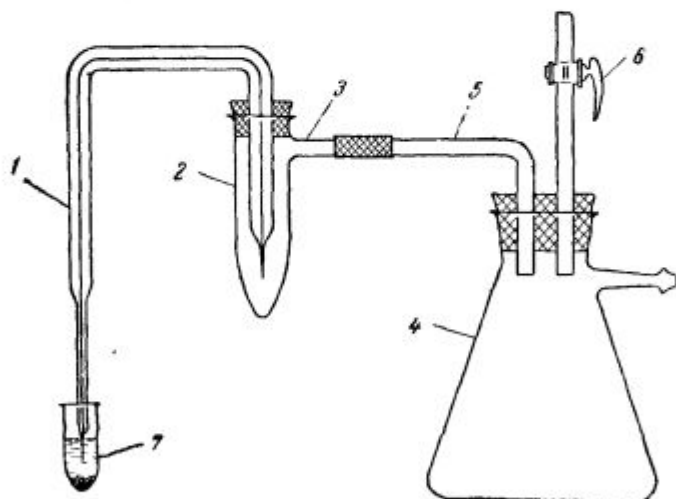


Рис. 48. Отсасывание жидкости водоструйным насосом: 1—капиллярная трубка; 2—приемник жидкости; 3—боковая трубка; 4—колба для отсасывания; 5—соединительная трубка; 6—кран; 7—пробирка с жидкостью и осадком.

пилляр. Затем медленно поворачивают кран 6. При некотором положении крана отверстие в нем становится малым, сопротивление прохождению воздуха увеличивается и делается больше сопротивления, оказываемого трубкой 1. В этот момент давле-

ние в колбе 4 и пробирке 2 становится достаточно малым для того, чтобы жидкость из пробирки 7 медленно, без толчков всасывалась в трубку 1 и вытекала в пробирку 2. Для прекращения всасывания жидкости полностью открывают кран 6.

Для промывания осадка в пробирку 7 вводят тонким капилляром 2—50 мкл промывной жидкости, осадок взмучивают, сно-

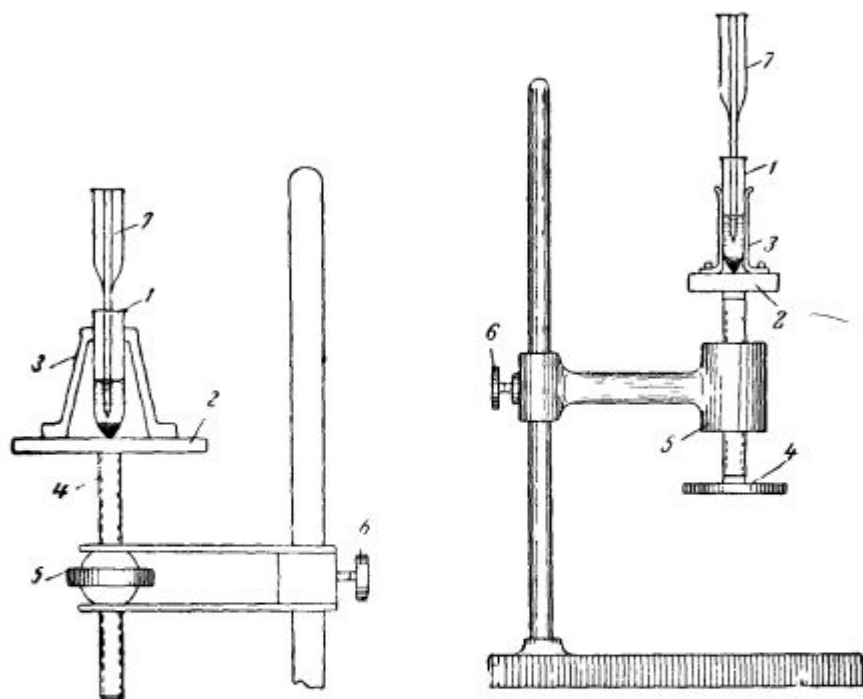


Рис. 49. Микроманипуляторы для отсасывания жидкости:
1—пробирка с жидкостью и осадком; 2—столик; 3—штатив; 4—винт; 5—гайка; 6—винт;
7—капилляр отсасывающего прибора.

ва центрифугируют и отсасывают жидкость. Если промывная жидкость не нужна, то пробирку 2 с первым центрифугатом заменяют другой такой же пробиркой.

Осадок взмучивают сильным встряхиванием или перемешиванием тонкой платиновой проволокой, а иногда стеклянными нитями диаметром 0,2—0,5 мм.

При отсасывании пробирку с осадком рекомендуется помещать в микроманипулятор (рис. 49). Пробирку 1 с осадком и раствором помещают в штатив 3, установленный на столике 2. Столик 2 укреплен на микрометрическом винте 4, вращающемся в гайке 5. До начала отсасывания винт 6 ослабляют, гайку 5

вместе со столиком 2 опускают, ставят в штатив 3 пробирку 1 и медленно поднимают до тех пор, пока капилляр 7 отсасывающего прибора (см. рис. 48) не окажется почти на уровне поверхности жидкости в пробирке 1. Включают водоструйный насос и медленно вращают винт 4 против часовой стрелки. Этим достигается медленное, без толчков, погружение капилляра в жидкость и непрерывное отсасывание жидкости. Поднимание пробирки и отсасывание прекращают, когда кончик капилляра 7 окажется на расстоянии около 0,5 мм от поверхности осадка (наблюдение через лупу).

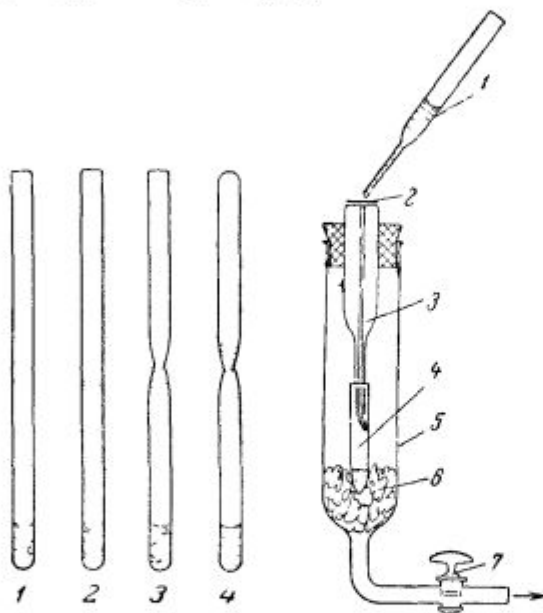


Рис. 50. Фильтрация в капилляре:

1—капилляр с мутной жидкостью, 2—капилляр с жидкостью и асбестом, 3—сужение капилляра, 4—капилляр после центрифугирования

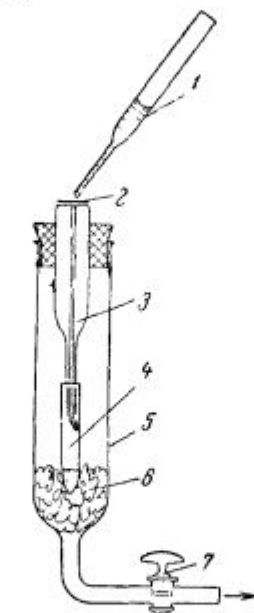


Рис. 51. Прибор для фильтрации:

1—пипетка с фильтруемым раствором, 2—фильтр, 3—толстостенный капилляр, 4—пробирка, 5—трубка, 6—вата, 7—кран

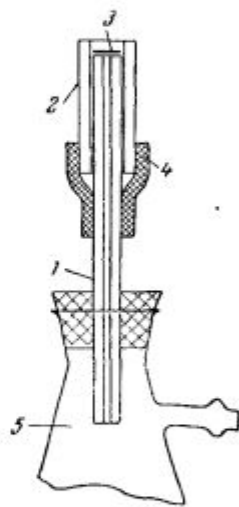


Рис. 52. Трубка для фильтрации:

1—толстостенный капилляр, 2—стеклянная трубка, 3—фильтр, 4—резиновая трубка, 5—колба для отсасывания

Необходимо кратко остановиться на других способах отделения осадка от раствора. Мутную жидкость, получившуюся в результате реакции, можно фильтровать прямо в капилляре [192]. Для этого в капилляр с продуктами реакции при помощи очень тонкой стеклянной палочки вводят несколько волокон асбеста (рис. 50) и немного суживают капилляр над асбестовым тампоном. Затем запаивают второе отверстие капилляра и помещают его в центрифужную пробирку таким образом, чтобы

вновь запаянный конец оказался на дне пробирки. При центрифугировании жидкость проходит через асбест. При достаточно плотном слое асбеста получают прозрачный фильтрат.

Иногда для фильтрования сравнительно больших объемов жидкости, порядка 30—50 мл, пользуются прибором [370], схема которого показана на рис. 51. Толстостенный капилляр 3 внутренним диаметром 0,5—1 мм при помощи пробки укреплен в трубке 5 с краном 7. На капилляр помещают фильтр 2 диаметром 3—5 мм и капиллярной пипеткой 1 наносят на него жидкость, которую требуется фильтровать. При этом через открытый кран 7 отсасывают воздух. Профильтрованная жидкость попадает в пробирку 4 с коническим дном. Осадок на фильтре, если необходимо, промывают; для этого в капиллярную пипетку 1 вводят воду или другую промывную жидкость, которую небольшими порциями переносят на фильтр.

Если фильтрат не нужен для дальнейших исследований, то можно использовать прибор более простой конструкции [17, 192, 275], показанный на рис. 52.

Промывание сосудов

Узкие пробирки или конусы промывают при помощи шприца. Шприц наполняют дистиллированной водой, разбавленной соляной кислотой, раствором аммиака, спиртом или другой промывной жидкостью, не действующей на металлические части шприца. Затем иглу шприца опускают до дна пробирки и, нажимая на поршень, выливают в пробирку промывную жидкость. Жидкость проходит в пробирке снизу вверх и вытекает наружу, унося при этом как раствор, так и осадок. Если осадок прочно пристал к стенкам конуса, то их протирают тонкой палочкой, свернутой из фильтровальной бумаги. Понятно, что такой способ удаления осадка непригоден для очистки капиллярных пробирок, и их выбрасывают.

Электролиз

Малые количества свинца, меди и других металлов выделяют из раствора электролизом. Для работы с 20—50 мл раствора рекомендуется [213] прибор (рис. 53), состоящий из твердой эбонитовой или резиновой палочки 1, согнутой подковообразно и снабженной на концах двойными клеммами 2, расстояние между которыми около 40 мм. Ток вводят через нижние зажимы клемм, а к верхним присоединяют электроды. Катод 3 представляет собой платиновую проволоку (диаметром 0,5 мм, длиной 30 мм), к концу которой припаяна чашка 4 из платиновой жести

толщиной около 0,1 мм (диаметр чашки 5—10 мм). Анодом 5 служит платиновая проволока (длиной 30 мм, диаметром 0,3—0,4 мм) с петлей 6 на свободном конце. Весь прибор укреплен в штативе и может вращаться в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, вокруг оси 7.

В чашку вводят определенное количество анализируемого раствора. Петлю устанавливают в горизонтальной плоскости таким образом, чтобы она касалась раствора, не касаясь чашки. Затем включают ток (2—3 ма). Через несколько минут, когда электролиз закончен, прибор наклоняют на 45° и, не выключая тока, промывают водой, после чего выключают аккумулятор.

Первые опыты электролитического растворения и осаждения металлов под микроскопом относятся, вероятно, к 1877 г.

Ф. Шидловский [145] укреплял желатин на предметном стекле два отрезка металлической фольги (свинец, серебро, медь и др.) на расстоянии 0,25 мм и помещал между ними каплю воды. При включении постоянного тока металл на аноде растворялся и осаждался на катоде в виде дендритов разной формы.

Электролиз под микроскопом изучал А. Глазунов [234].

В работе Л. Роджерса описан электролиз в 5—10 мкл раствора [344]. Для электролиза в 1 мкл раствора на предметном

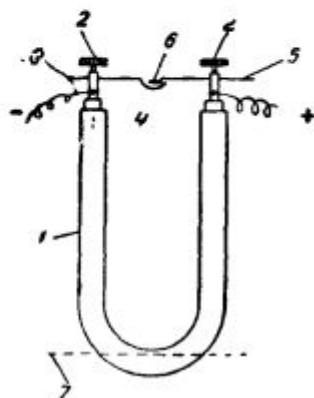


Рис. 53. Прибор для электролиза:

1—абонитовая палочка; 2—клеммы; 3—катод; 4—чашка; 5—анод; 6—петля; 7—ось вращения прибора

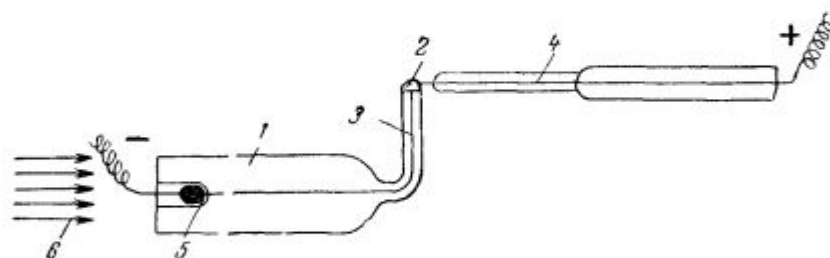


Рис. 54. Прибор для электролиза:

1—конденсорная палочка; 2—капля анализируемого раствора; 3—катод; 4—анод; 5—капля ртути; 6—освещение.

столике микроскопа [7,9] применяется прибор (рис. 54), представляющий собою конденсорную палочку 1 (см. стр. 33) с пла-

тиновым катодом 3 внутри. Электролиз ведут во влажной камере и наблюдают через микроскоп.

И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова рекомендуют применять для электролиза [7] платиновые электроды, схема которых показана на рис. 55. Платиновые электроды 1 диаметром около 0,1 мм и длиной 20—25 мм соединены с медными проволоками 2.

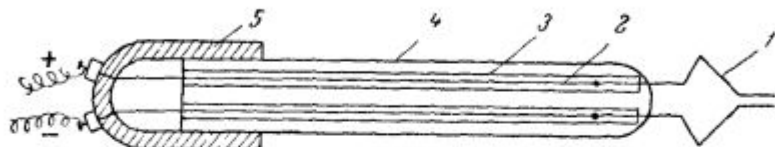


Рис. 55. Платиновые электроды И. П. Алимарина и М. Н. Петриковой:

1—платиновые электроды; 2—медная проволока; 3—изолирующие капилляры; 4—стеклянная трубка; 5—пластмассовый колпачок с клеммами.

Для изоляции электроды помещены в капилляры 3. Весь прибор смонтирован в стеклянной трубке 4, к которой прикреплен пластмассовый колпачок 5 с клеммами. Расстояние между электродами 0,5—1 мм. Платиновые электроды 1 опускают при помощи микроманипулятора в конус с каплей исследуемого раствора. Включают ток (2,2—2,7 в, 10^{-4} а) и ведут электролиз около 10 мин.

Выделение металла замечают по изменению цвета электрода или путем последующих цветных или микрокристаллоскопических реакций. Такой способ позволяет отделять и обнаруживать до 0,05 мкг меди, до 0,5 мкг свинца [7, 9, 106]. Иногда удается обнаружить до 10^{-4} мкг этих же металлов [344]. Авторы [7] высчитали, что путем электролиза удастся выделять металл из растворов его солей чрезвычайно малой концентрации.

Экстрагирование

Выделение отдельных соединений из водного раствора экстрагированием органическими растворителями, не смешивающимися с водой, находит применение и в ультрамикроскопическом анализе. Вследствие сравнительно высокого давления пара многие органические растворители быстро испаряются, что особенно заметно при работе с очень маленькими объемами жидкостей. Поэтому техника экстрагирования отличается здесь некоторыми особенностями. Каплю исследуемого раствора и каплю растворителя вводят в капилляр (диаметром 0,5—1 мм, длиной

20—40 мм), как указано на стр. 43, и запаивают с обеих сторон.

Запаянный капилляр помещают в прибор [44, 237], специально предназначенный для взбалтывания (рис. 56). При движении прибора жидкость перебрасывается из одного конца капилляра в другой, чем и достигается взбалтывание. Прибор соединен с валом мотора и вращается вместе с ним, при этом диск с капиллярами медленно поворачивается. Диск соединен (как по-

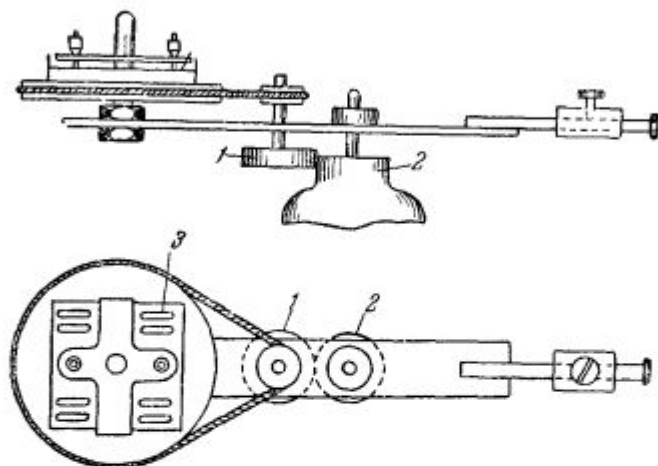


Рис. 56. Прибор для взбалтывания:

1—резиновое колесо, 2—мотор, 3—кассета с капиллярами.

казано на рис. 56) резиновой лентой с резиновым колесом, которое приводится в движение вследствие трения его о корпус мотора. Капилляры поворачиваются на 180° приблизительно один раз на каждые 5 оборотов прибора.

При отсутствии такого прибора приходится пользоваться менее удобным способом. Запаянный капилляр помещают в стеклянную трубку, длина которой равна длине центрифужной пробирки, закрывают трубку с обеих сторон пробками и центрифугируют несколько секунд. Затем центрифугу останавливают, трубку с капилляром вынимают, переворачивают и снова центрифугируют. Такую операцию повторяют несколько раз. В этом случае лучше пользоваться ручной центрифугой.

По окончании экстрагирования слой органического растворителя рассматривают под микроскопом для определения окраски экстракта. Для дальнейшего анализа капилляр вскрывают и при помощи капиллярной пипетки переносят водный и органический слои в отдельные конусы или капиллярные пробирки.

Можно также экстрагировать в конусе, в который помещают каплю исследуемого раствора с соответствующими реактивами и каплю органического растворителя; взбалтывают раствор при помощи электрического вибратора [14]. По окончании экстрагирования центрифугируют и оба слоя переносят порознь в чистые конусы для дальнейшего исследования.

В литературе описываются и другие способы экстрагирования в ультрамикромасштабах [56, 370].

Хроматографирование

Для хроматографического разделения ионов, содержащихся в очень малых объемах растворов, используют колонки соответствующих размеров. Автор метода М. С. Цвет [141] при работах с очень малыми объемами жидкостей пользовался колонкой диаметром 1—2 мм и длиной 20—30 мм. На рис. 57 показаны трубки для хроматографических колонок [51, 144].

И. П. Алимарин и М. Н. Петрикова [14, 106] рекомендуют колонку (рис. 58), представляющую собою капилляр внутренним диаметром около 2 мм и длиной 30—40 мм. Для удобства наполнения верхняя часть капилляра расширена до 3—4 мм. В нижней части колонки имеется сужение, куда впрессовывают стеклянную пористую пластинку или кладут немного стеклянной ваты. Нижний конец воронки оттянут в капилляр диаметром 0,1—0,2 мм.

Колонку из капиллярной пипетки заполняют водой, затем увлажняют сорбент и переносят его микрошпателью небольшими порциями в колонку. Чтобы заполнить колонку, достаточно 50—100 мг мелко измельченного сорбента. Вода из колонки вытекает очень медленно, небольшой пузырек воздуха в нижней части колонки может совсем

Рис. 57. Трубки для хроматографических колонок.



Рис. 58. Капиллярная хроматографическая колонка:
1—сорбент,
2—стеклянная вата, 3—конус.

остановить вытекание. Для ускорения удаления воды к верхней части колонки через резиновую трубку присоединяют аспиратор, повышающий давление над жидкостью, что способствует ее вытеканию. Вытекание прекращают в тот момент, когда

мениск воды окажется на 1—2 мм выше уровня слоя сорбента. После этого снова вводят воду и снова ее вытесняют. Повторив эту операцию 2—3 раза, получают равномерно уплотненный слой сорбента.

В подготовленную таким образом колонку вводят 1—2 мкл исследуемого раствора. Снова присоединяют аспиратор, повышают давление в колонке, чтобы жидкость медленно проходила через слой сорбента и вытекала в конусы (на рисунке изображен только один конус). По мере заполнения одного конуса его заменяют другим, собирая, если необходимо, ряд фракций. После этого в колонку вводят десорбирующий раствор, который таким же образом проходит через колонку и поступает в очередной конус. Полученные фракции подвергают дальнейшему анализу.

Например, для разделения Fe^{3+} и Ni^{2+} [14] добавляют кристаллик нигрита натрия к 1—2 мкл анализируемого раствора, который затем пропускают через колонку с катионитом КУ-2. При этом Fe^{3+} задерживается колонкой, а $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ проходит в фильтрат, который собирают в конус. Для растворения сорбированного железа колонку промывают 1—2 мкл 2 н. раствора соляной кислоты и вытекающий фильтрат собирают в другой конус.

В качестве хроматографической колонки рекомендуют также использовать белую хлопчатобумажную нить [310]. К концу нити прикрепляют груз—стеклянный шарик (бусинку) или отрезок тонкой стеклянной палочки (длина 3—4 мм, толщина 1—1,5 мм), и всю нить погружают на 1 см в ацетон для очистки, затем высушивают. Рассмотрим методику работы с нитью на примере разделения Fe^{3+} , Co^{2+} и Zn^{2+} .

Смешивают 10 мкл раствора, содержащего по 10 мкг указанных катионов, с 30 мкл 7 М раствора роданида аммония. Жидкость помещают в маленькую пробирку (диаметром 6—8 мм, длиной 50—75 мм) и взбалтывают с несколькими каплями диэтилового эфира, извлекающего роданиды железа, кобальта и цинка. В слой эфира погружают конец заранее подготовленной нити и укрепляют ее, как показано на рис. 59. Нить 2 про-

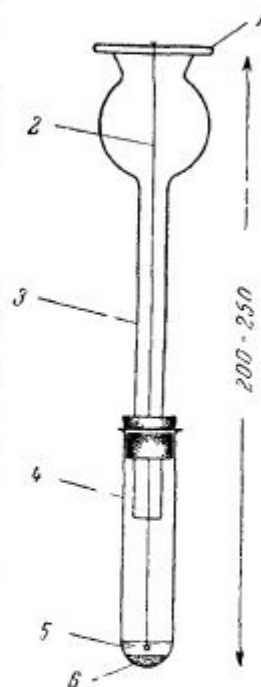


Рис. 59. Прибор для хроматографирования на хлопчатобумажной нити:

1—стеклянная палочка, 2—нить, 3—трубка 4—пробирка; 5—эфирный слой, 6—водный слой.

ходит через стеклянную трубку 3, вставленную в пробку пробирки 4. Через 2 ч нить извлекают из прибора и рассматривают под микроскопом ту часть ее, которая находилась в нижнем конце трубки. На нити видны отдельные участки, окрашенные в красный (железо) и синий (кобальт) цвета. Чтобы заметить находящийся на нити роданид цинка, жидкость из пробирки удаляют и вводят несколько капель 0,02%-ного ацетонового раствора морина, в который снова опускают конец нити. Через 2 ч нить рассматривают в фильтрованном ультрафиолетовом свете: при наличии цинка на нити ниже красного и синего участков наблюдают светящуюся зеленую зону.

Хроматография на бумаге по существу всегда представляет собой ультрамикрометод. На полоску хроматографической бумаги наносят каплю раствора объемом 2—5 мкл, содержащую не менее чем по несколько микрограммов каждого определяемого вещества. В некоторых случаях объем капли может быть уменьшен до 0,02 мкл. В литературе имеются описания способов хроматографического анализа содержимого одной клетки [90, 219].

Постановка эксперимента в этом методе хорошо известна [29, 90, 251].

Определение размеров под микроскопом

Для определения размеров некоторых объектов под микроскопом (длина и ширина разновесок, диаметр капилляра и т. д.) необходимо, кроме микроскопа, иметь окулярный и объективный микрометры.

Окулярный микрометр представляет собою стеклянный диск (иногда в металлической оправе), на котором на равных расстояниях нанесены деления.

На окулярных микрометрах имеется 10 или только 6—8 делений, в свою очередь разделенных на 10 частей. Окулярный микрометр помещается на специальную вставку, имеющуюся в каждом окуляре. Вставка в виде кольца сделана из жести или латуни и может быть опущена на пужную глубину в цилиндр окуляра. Глубина должна быть такой, чтобы при наблюдении через верхнюю линзу окуляра были четко видны линии и цифры на микрометре.

Цена деления окулярного микрометра зависит от увеличения данной оптической системы. При замене одного окуляра или объектива другим и при изменении длины тубуса микроскопа (т. е. расстояния между окуляром и объективом) цена деления микрометра меняется.

Для определения цены деления необходим объективный микрометр. Последний представляет собою стеклянную пластинку,

на одном участке которой выделен 1 мм, разделенный на 100 частей; таким образом, цена деления объективного микрометра — 0,01 мм или 10 мк. Понятно, что деления видны только под микроскопом. При отсутствии объективного микрометра пользуются счетной камерой Горяева, применяемой при анализе крови и представляющей собой стеклянную пластинку с нанесенными на нее делениями во взаимно-перпендикулярных направлениях; расстояние между делениями 25 и 50 мк.

Объективный микрометр помещают на предметный столик микроскопа таким образом, чтобы начальный штрих его шкалы совпадал с начальным штрихом шкалы окулярного микрометра, и определяют, какому числу делений объективного микрометра соответствует определенное число делений окулярного микрометра. В предлагаемом на рис. 60 примере всей длине окулярного микрометра при данном увеличении соответствуют 47 делений объективного микрометра, или 470 мк. Значит, одно деление окулярного микрометра при данном увеличении соответствует 4,7 мк.

При измерении длины (ширины, диаметра) какого-нибудь объекта под микроскопом его помещают на предметное стекло, совмещают одну из крайних точек объекта с нулевым делением окулярного микрометра и отсчитывают, сколько делений шкалы занимает измеряемый объект.

Ошибка измерения не превышает половины цены деления шкалы. Чем больше увеличение, тем меньше цена деления окулярного микрометра и тем меньше ошибка измерения.

Для измерения величины, большей чем 1 мм, удобно пользоваться микроскопом к прессу Бринеля (увеличение 20, цена деления 0,1 мм).



Рис. 60. Определение цены деления окулярного микрометра.

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Для отбора навесок значительно меньших, чем 1 мг, и для выполнения некоторых весовых определений со столь малыми количествами, нельзя, конечно, пользоваться ни обычными аналитическими весами, ни даже чувствительными микровесами. Последние дают возможность работать с количествами не менее 3—5 мг и даже на микровесах лучших конструкций минимальная навеска составляет 1 мг.

Взвешивание количеств, меньших, чем 1 мг, возможно только на ультрамикровесах.

Принцип действия крутильных весов был известен еще в 1830 г. [343]. Однако первые попытки взвешивания микрограммовых количеств относятся только к 1841 г. [25] и к 1882 г. [56]. Известен ряд конструкций весов [19, 64, 139, 154, 186, 220, 242, 277, 294, 308, 346, 357, 388], но большая часть их очень сложна по устройству и обращению и поэтому не имеет широкого практического значения и здесь не рассматривается.

Ниже описываются различные по принципу весы, отличающиеся простотой конструкции и достаточным удобством для повседневной работы. Нити для весов изготавливают из разных материалов, однако предпочитают кварц, который выгодно отличается сравнительно небольшим модулем упругости и малым линейным коэффициентом расширения. Кроме того, он не подвержен коррозии, не гигроскопичен, не окклюдирует газы [256, 368]. Недостаток кварца — хрупкость, поэтому работа с тонкими кварцевыми нитями требует осторожности.

Весы, основанные на измерении смещения упругих нитей

Принцип устройства весов [64, 81, 134, 135, 308, 346] основан на следующем: если один конец горизонтально расположенной кварцевой*, стеклянной или стальной нити закрепить, а к другому концу прилагать некоторую нагрузку, то в зависимости от величины последней свободный конец нити будет более или ме-

* Способ изготовления кварцевых нитей для весов описан в литературе [30, 256].

нее заметно опускаться (рис. 61). Смещение (f) определяется формулой [125]:

$$f = \frac{Kl^3}{3EI} \quad (10)$$

где f — смещение конца нити, см;

K — приложенная нагрузка, кг;

l — длина нити, см;

E — модуль упругости материала нити, кгс/см²;

I — момент инерции.

Модуль упругости для стали — 2 100 000 кгс/см², для кварца — 680 000 кгс/см², для стекла — 700 000 кгс/см².

Момент инерции I для нити с круглым сечением

$$I = \frac{\pi d^4}{64}$$



где d — диаметр нити, см.

Поэтому для нити с круглым сечением формула (10) приобретает такой вид:

Рис. 61. Схема смещения упругой нити ультрамикровесов:

1 — нить без нагрузки, 2 — нить с нагрузкой, приложенной к свободному концу.

$$f = \frac{64Kl^3}{3\pi Ed^4} = \frac{6,79Kl^3}{Ed^4} \quad (11)$$

Учитывая, что 1 см = 10⁴ мк и 1 кг = 10⁹ мкг, вычисляем смещение конца нити (f) в мк для нагрузок в мкг:

$$f = \frac{6,79 \cdot 10^4 Kl^3}{10^9 Ed^4} = \frac{Kl^3}{14700 Ed^4} \quad (12)$$

откуда

$$l = \sqrt[3]{\frac{14700 f E d^4}{K}} \quad (13)$$

Пользуясь формулой (13), можно рассчитать, например, длину стальной нити диаметром 0,20 мм (т. е. 0,02 см), для которой нагрузке в 1 мкг соответствовало бы смещение 5 мк:

$$l = \sqrt[3]{\frac{14700 \cdot 5 \cdot 2100000 \cdot 0,02^4}{1}} = 29,1 \text{ см}$$

При тех же условиях длина кварцевой нити должна быть всего 20 см. Если ошибка отсчета положения конца нити при помощи микроскопа равна 1 мк, то нетрудно вычислить, что навески не меньше 20 мкг определяются на таких весах с ошибкой не более 1%.

При небольших нагрузках смещение конца нити пропорционально нагрузке [135].

На рис. 62 дана схема весов Сальвиони с кварцевой нитью диаметром 0,1 мм и длиной 120 мм.

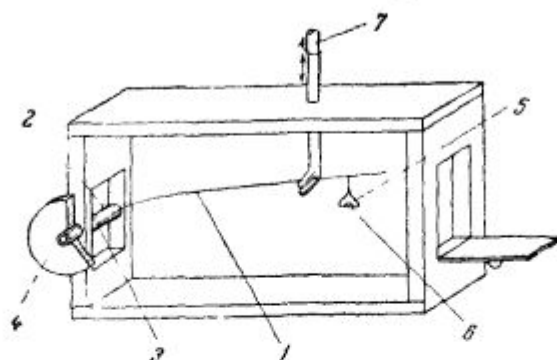


Рис. 62. Схема весов Сальвиони:

1—кварцевая нить; 2—закрепительный винт; 3—бронзовый стержень; 4—деревянный диск; 5—алюминиевое гнездо; 6—платиновая тарелочка; 7—аретир.

На рис. 63 представлена схема весов Лоури [308] для максимальных нагрузок 200—300 мкг с чувствительностью около 0,03 мкг (рис. 63,а). Один конец кварцевой нити 1 (длина около

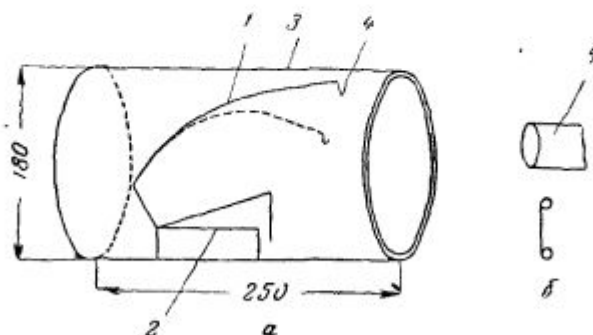


Рис. 63. Схема весов Лоури:

а—схема: 1—кварцевая нить; 2—треножник; 3—цилиндр; 4—V-образный конец нити; 5—микрокоп; 6—крючок из кварцевой нити для подвешивания чашки.

200 мм) припаян к низкому треножнику 2 из тонких кварцевых или стеклянных палочек. Свободный конец нити изогнут в виде буквы V в плоскости, перпендикулярной к оси нити и находя-

щейся на расстоянии 120—150 мм от места прикрепления нити к треножнику. Треножник укреплен на внутренней стенке металлического цилиндра 3, установленного на массивной деревянной доске. Обе торцовые стенки цилиндра сделаны из стеклянных пластинок. Взвешиваемый объект подвешивают при помощи микроманипулятора в V-образном изгибе на крючке из кварцевой нити (рис. 63,б). Одновременно этот изгиб служит указателем при измерении смещения кварцевой нити микрокатетометром.

Примерное положение нити с нагрузкой показано на рис. 63 пунктиром.

На рис. 64 показаны схемы горизонтального микроскопа, получаемого путем прослойки переделки любого микроскопа, имеющего микрометрический винт. Трубку микроскопа 1 вынимают и прикрепляют проволокой 2 к тубусу. Проволока охватывает трубку микроскопа, проходит через тубус и прочно закрепляется на стальном стержне 3. К микрометрическому винту прикрепляют диск 5 с делениями.

В. С. Галингер [43] рекомендует следующий простой способ горизонтальной установки микроскопа при помощи лапки лабораторного штатива (рис. 65). В верхней части лапки делают прорез 1, затем в верхней и нижней частях просверливают отверстия с винтовой нарезкой, через которые ввинчивают штифт 2, укрепляющий микроскоп 3 в горизонтальном положении. Передвигая лапку по штативу, делают грубую наводку микроскопа. Тонкая наводка достигается поворотом барашка 4. В окуляр микроскопа вставляют окулярный микрометр 5 для измерения отклонения нити ультрамикровесов. Чтобы регистрировать небольшие смещения нити, увеличение микроскопа должно быть 50—80-кратным.

Следует пользоваться микроскопом с возможно большим фокусным расстоянием: расстояние от объектива до наблюдаемого предмета должно быть не менее 9—10 мм. Это требование

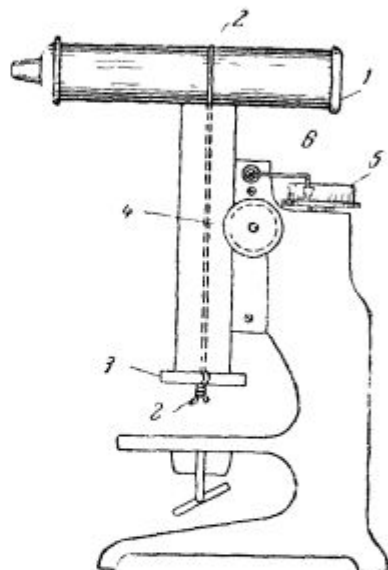


Рис. 64. Горизонтальный микроскоп (микрокатетометр):

1—трубка микроскопа; 2—проволока, 3—стальной стержень, 4—винт кремальеры; 5—микрометрический винт с градуированным диском; 6—указатель.

вызывается следующим обстоятельством. Нить ультрамикровесов легко подвергается действию конвекционных потоков воздуха, колебаний воздуха, вызываемых дыханием эксперимен-

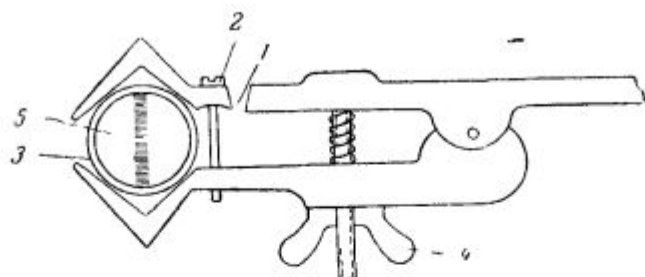


Рис. 65. Установка горизонтального микроскопа:
1—прорез; 2—штифт, 3—микроскоп; 4—барашек, 5—окулярный микрометр

татора и т. д., поэтому нить устанавливают в футляре (коробке). В передней и задней стенках футляра имеются окошки

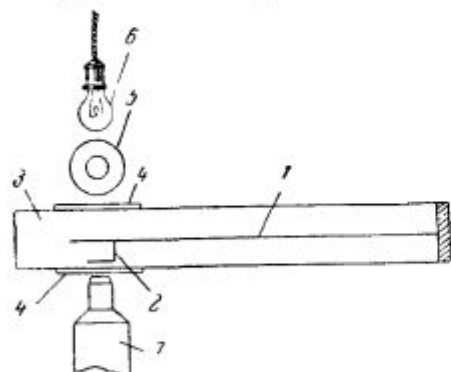


Рис. 66. Схема расположения ультрамикровесов и микрокатетометра (вид сверху):

1—кварцевая нить; 2—указатель; 3—футляр; 4—смотровые окошки, 5—колба с водой, 6—электрическая лампа, 7—горизонтальный микроскоп

тепловых лучей между лампой и окошком помещают небольшую колбу с водой.

Схема взаимного расположения весов и микрокатетометра дана на рис. 66.

Весы и микрокатетометр смонтированы на массивной подставке, на столе, прикрепленном к капитальной стене.

из стекла или другого прозрачного материала. Микроскоп находится вне этого футляра, и поэтому расстояние между объективом и нитью составляет 9—10 мм. Правда, это расстояние может быть уменьшено до 4—5 мм, если к нити прилагать тонкую, согнутую под прямым углом проволоку-указатель, который движется вместе с нитью, но находится у самого окошка футляра ультрамикровесов.

Заднее окошко футляра весов освещается электрической лампой (напряжение 2 в), для поглощения

Весы очень чувствительны к небольшим сотрясениям и легким толчкам, а также к движению воздуха. Чем тоньше и длиннее нить весов, тем больше она подвержена вибрации. Поэтому вблизи весов нельзя устанавливать моторы, вентиляторы, нагревательные приборы и т. п.

Для уменьшения влияния теплоты, излучаемой экспериментатором, желательно наблюдать за кончиком нити по его проекции на отдаленном экране.

Колебания температуры влияют на расширение материала штатива микроскопа и упругой нити. Поэтому положение кончика нити сравнительно быстро изменяется, и его приходится приводить к нулевой точке перед каждым взвешиванием.

Если меры предосторожности приняты, то в поле зрения микроскопа нить имеет вид невибрирующего, горизонтально лежащего стерженька. Для определения смещения нити необходим постоянный ориентир, которым может служить точка пересечения двух взаимно-перпендикулярных линий, находящихся в окуляре. Для этого в окуляр помещают вкладку с двумя приклеенными накрест шелковинками. Микроскоп устанавливают таким образом, чтобы верхний или нижний край нити оказался в точке пересечения шелковинок (рис. 67,а).

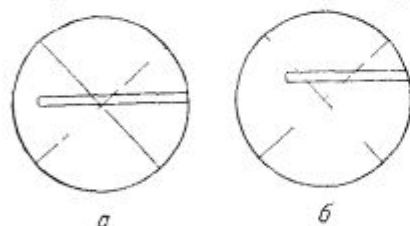


Рис. 67. Нить ультрамикровесов в поле зрения микроскопа:
а—без нагрузки, б—с нагрузкой

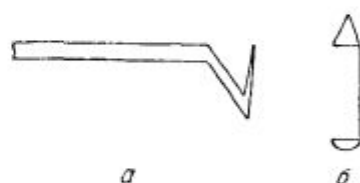


Рис. 68. Нить ультрамикровесов с острием (а) и чашка с конусом для подвешивания (б)

Вблизи свободного конца нити делают острый изгиб, на котором помещают крючок с чашкой для взвешивания (см. стр. 51, 78). Чрезвычайно важно следить за тем, чтобы место соприкосновения крючка и нити было по возможности меньшим и всегда одинаковым. Крючок чашки должен находиться в самом углу изгиба нити. Последнее обстоятельство влияет на положение центра тяжести чашки относительно нити, а, следовательно, и на показания весов. Иногда нить, изогнутая V-образно, оканчивается острием, на которое надевают конус, соединенный с чашкой (рис. 68).

Точку пересечения линий в окуляре микроскопа не следует устанавливать на самый конец нити, так как при нагрузке ко-

нец смещается не только вниз*, но и в сторону (рис. 67,б), и поэтому при передвижении микроскопа вниз для новой установки точки пересечения линий с нитью конец ее может не попасть в точку пересечения линий. Последняя устанавливается на такую точку ненагруженной нити, чтобы даже при максимальной нагрузке она была видна в поле зрения микроскопа.

В чашку помещают взвешиваемый объект, при этом нить опускается (в микроскопе она видна теперь выше точки пересечения линий).

Вращая диск микрометрического винта, опускают микроскоп до тех пор, пока точка пересечения шелковинок снова не окажется соприкасающейся с верхним (или нижним) краем нити, и отмечают, на сколько делений пришлось для этого повернуть диск микрометрического винта. Если заранее известна зависимость смещения данной нити от нагрузки (см. стр. 81), то по вели-

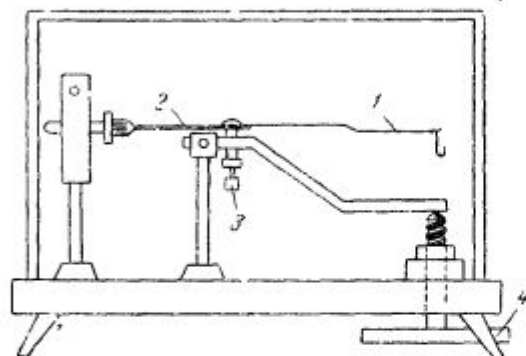


Рис. 69. Схема ультрамикровесов с постоянной нулевой точкой:

1—упругая нить; 2—пружина; 3, 4—регулирующие винты.

чине смещения определяют навеску. Само собой понятно, что положение штатива, на котором укреплен микроскоп, относительно весов должно оставаться постоянным.

При самой осторожной работе нить начинает вибрировать, когда на нее при помощи пинцета подвешивают (или снимают) чашку. Установку нити на точке пересечения линий в окуляре производят только после прекращения вибраций, на что обычно требуется около 1 мин. При некотором навыке взвешивание занимает около 5 мин.

На весах этой конструкции, в зависимости от длины и толщины нити и ее материала, можно брать навески от 1 мг до 20 мг с относительной ошибкой 2—5%.

Нити из разных материалов (из стекла, кварца или металла—сталь, нихром) имеют свои недостатки и достоинства. Стекланные и кварцевые нити хрупки и часто ломаются; металлические нити, напротив, отличаются достаточной прочностью.

* Микроскоп дает обратное изображение, поэтому при действительном смещении вниз наблюдатель видит смещение вверх.

К недостаткам стеклянных и металлических нитей относится их некоторая остаточная деформация, вследствие которой при удалении нагрузки нулевая точка точно не восстанавливается и с течением времени постепенно опускается. Колебания температуры на $1-2^{\circ}\text{C}$ не отражаются на точности взвешивания.

В течение почти двух лет при ежедневной проверке одни и те же весы с нихромовой нитью давали практически постоянные смещения под действием одинаковых нагрузок. Как в зимнее, так и в летнее время, несмотря на заметные колебания температуры, одна и та же нагрузка вызывала отклонения нити, отличающиеся друг от друга максимум на 1,5%.

Нулевая точка несколько изменяется после каждого взвешивания, поэтому ее перед каждым взвешиванием вновь устанавливают. Вес объекта определяют по разности между положениями нити с нагруженной и ненагруженной чашкой.

Постоянное положение ненагруженных весов достигается в конструкции [304], схема которой дана на рис. 69. Весы представляют собой упругую нить 1, прикрепленную воском к стальной пружине 2. Винты 3 и 4 дают возможность опустить или поднять пружину 2 и вместе с ней нить 1. Таким образом, конец нити можно всегда установить в постоянном положении, контролируемом через микроскоп. В остальном работа на этих весах не отличается от описанного выше способа взвешивания.

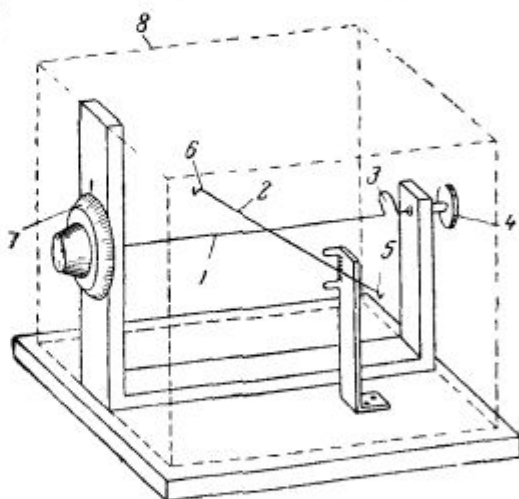


Рис. 70. Схема крутильных ультрамикровесов с кварцевой нитью:

1—кварцевая закручиваемая нить; 2—кварцевое коромысло; 3—кварцевая дужка; 4—регулирующий винт; 5—крючок для подвешивания чашки; 6—крючок для подвешивания противовеса; 7—шкала (лимб); 8—деревянный ящик с кварцевыми окошками для защиты весов.

Весы, основанные на измерении кручения упругих нитей

Схема простейших весов [116], основанных на измерении кручения упругих нитей, показана на рис. 70. Главная часть прибора — кварцевая закручиваемая нить 1 диаметром 20—30 мк, укрепленная в штативе. На нити укреплено кварцевое коро-

мысло 2 с крючком 5 для подвешивания чашки. При нагрузке коромысло опускается и для возвращения его в начальное положение вращают против часовой стрелки диск со шкалой 7 для отсчета. Кварцевая дужка 3 поддерживает постоянным натяжение нити во время закручивания. Чем больше навеска, тем большее число оборотов диска необходимо сделать, чтобы привести коромысло в начальное положение. Таким образом, угол закручивания, т. е. число оборотов диска (лимба), служит

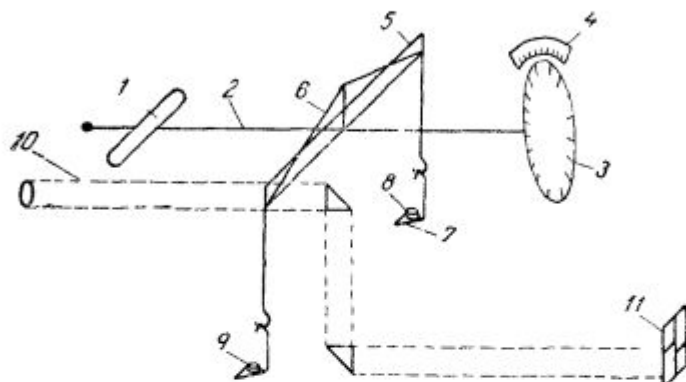


Рис. 71. Схема крутильных ультрамикровесов с кварцевой нитью:

1—кварцевая дужка для натягивания нити, 2—кварцевая закручиваемая нить диаметром 25 мк; 3—калиброванный лимб для закручивания нити, 4—понус, 5—указательная нить, 6—коромысло, 7—гнездо для чашки, 8—платиновая чашка, 9—противовес, 10—луч света, фокусирующийся на указательной нити, 11—экран из шлифованного стекла, на который фокусируется конец указательной нити.

мерой определения веса. При малых навесках угол закручивания нити или число оборотов диска пропорциональны навеске. В ультрамикровесах с коромыслом можно уравнивать пустую чашку противовесом (другой близкой по весу чашкой). Возвращение коромысла в начальное положение наблюдают при помощи микроскопа.

Схема других весов [139], основанных на том же принципе, но несколько более сложных, дана на рис. 71. В этих весах наблюдают возвращение коромысла не в микроскоп, а на экране, на который фокусируется указательная нить. Чувствительность этих весов 0,02 мкг при навеске до 300 мкг. Предельная нагрузка 25 мг.

Угол φ закручивания нити с поперечным сечением в форме круга вычисляют [53, 82, 129] по формуле:

$$\varphi = \frac{IM_k}{I_p G} = \frac{32IM_k}{\pi d^4 G} \quad (14)$$

где φ — угол закручивания, рад;
 l — длина нити, см;
 M_k — крутящий момент, кгс·см;
 I_p — полярный момент инерции, для тела круглого сечения
 равный $\frac{\pi d^4}{32}$;
 G — модуль сдвига, кгс/см²;
 d — диаметр нити, см.

Учитывая, что крутящий момент равен произведению длины L плеча коромысла в см на нагрузку (навеску) K в кг, можно формулу (14) переписать так:

$$\varphi = \frac{32lLK}{\pi d^4 G} \quad (15)$$

Для перехода от килограммов к микрограммам надо правую часть этого уравнения разделить на 10^9 ($1 \text{ кг} = 10^9 \text{ мкг}$); чтобы выразить угол закручивания в угловых градусах, надо умножить правую часть уравнения на $\frac{180}{\pi}$ ($1 \text{ рад} = \frac{180}{\pi}$ угловых градусов):

$$\varphi = \frac{32 \cdot 180 l L K}{10^9 \pi^2 d^4 G} = 5,83 \cdot 10^{-7} \frac{l L}{d^4 G} K \quad (16)$$

Необходимо отметить, что l представляет не всю длину кварцевой нити, а только ее закручиваемую часть, т. е. расстояние от точки прикрепления нити до точки крепления коромысла [82, 129].

Пользуясь этой формулой, вычислим, например, угол закручивания, соответствующий нагрузке (навеске) в 1 мкг, если диаметр кварцевой нити равен 20 мк (т. е. $2 \cdot 10^{-3}$ см), длина закручиваемой части нити 5 см, плечо коромысла 10 см и если известно, что модуль сдвига кварца равен $4 \cdot 10^5$ кгс/см²:

$$\varphi = 5,83 \cdot 10^{-7} \frac{5 \cdot 10}{4 \cdot 10^5 (2 \cdot 10^{-3})^4} = 4,56^\circ$$

Если ошибка измерения углов составляет $\pm 0,5^\circ$, то минимальная навеска, которую можно взять на этих весах с точностью до 1%, должна быть около 11 мкг (угол закручивания около 50°).

Упругие свойства тонких кварцевых нитей сохраняются при закручивании до 2000° (т. е. около 6 оборотов закручиваемого конца нити) без остаточной деформации. Значит, максимальная навеска для этих весов составляет:

$$\frac{2000}{4,56} \approx 440 \text{ мкг}$$

Понятно, что минимальная и максимальная навески, а также точность взвешивания меняются с изменением длины и особенно диаметра кварцевой нити и длины плеча коромысла. Приведенные расчеты не могут служить основанием для калибровки весов, которую необходимо выполнять экспериментально (см. стр. 81).

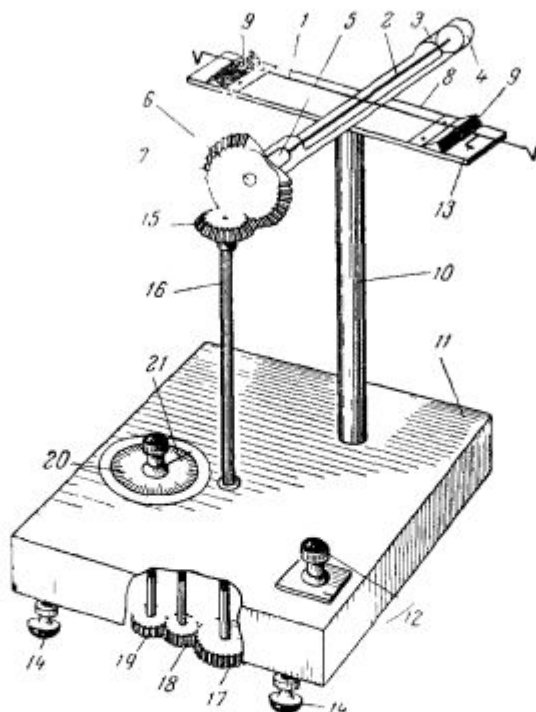


Рис. 72. Схема крутильных ультрамикровесов:
1—коромысло; 2—кварцевая нить; 3—трубка; 4— неподвижная втулка; 5—подвижная втулка; 6—цилиндр; 7, 15, 17, 18, 19—шестерни; 8—медная пластинка; 9—призмы; 10—стойка; 11—плита; 12—винт для крепления микроскопа; 13—указатель; 14—винты; 16—ось; 20—шкала; 21—стрелка.

На рис. 72 представлена схема крутильных весов несколько иной конструкции [82]. Легкое алюминиевое коромысло 1 (массой около 20 мг), сделанное из свернутой в несколько раз полоски алюминиевой фольги (ширина коромысла 0,4—0,5 мм, толщина 0,1 мм, длина 180—200 мм), прикреплено шеллаком или цапон-лаком к середине кварцевой нити 2 (диаметр 20—30 мк, длина около 100 мм). Во избежание сгибания коромысла под влиянием нагрузки его следует укреплять ребром к нити. Нить 2 находится в латунной трубке 3 с вырезом наверху. Один конец нити прикреплен к неподвижной втулке 4, находящейся в

заднем конце трубки 3, другой конец — к подвижной втулке 5, находящейся в переднем конце трубки 3. На оси втулки 5 при помощи цилиндра 6 и пружины укреплен коническая шестерня 7, служащая для закручивания нити. Трубка 3 с нитью и коромыслом помещается на медной пластинке 8 шириной 40 мм и длиной 250 мм с двумя алюминиевыми призмами 9 на противоположных концах для ограничения хода коромысла во время работы весов.

Медная пластинка лежит на стальной стойке 10, укрепленной на свинцовой плите 11 весом около 6 кг, придающей устойчивость весам. Плита заключена в деревянную коробку.

Для наблюдения за положением коромысла на плите 11 при помощи винта 12 устанавливают горизонтальный микроскоп (микрокатетометр), описанный на стр. 69. К коромыслу прикрепляют очень легкий указатель 13, сделанный из полоски фосфористой бронзы толщиной около 10 мк, положение которого определяется горизонтальным микроскопом. Весы устанавливаются на грех винтах 14 (два из них видны на рисунке) на столе, прикрепленном к капитальной стене. При закручивании нити шестерней 7 неизбежны толчки и механические повреждения. Они исключаются, если вращательное движение на нить передавать через систему шестерен: коническая шестерня 7 связана с конической шестерней 15; их передаточное число $i=2:1$. Шестерня 15 соединена осью 16 с цилиндрической шестерней 17, которая связана последовательно с шестернями 18 и 19 с передаточным числом $i=1:1$. На оси шестерни 19 находится отсчетная шкала 20 со стрелкой 21. При таком сочетании шестерен оборот стрелки на 360° соответствует закручиванию нити на 180° . Для удобства отсчета шкала 20 разделена на 100 делений; одно деление шкалы соответствует $1/200$ оборота нити, или $1,8^\circ$.

Трубка 3 с нитью и коромысло заключены в деревянный крестообразный футляр. Стенки футляра выдвигаются для подвешивания чашки. В том конце футляра, где находится указатель 13, сделаны в передней и задней стенках стеклянные окошки для наблюдения за движением указателя.

Эти весы позволяют брать навески порядка 5—500 мкг. Ошибка взвешивания навески в 5 мкг не превышает 1%.

Спиральные (пружинные) весы

В ультрамикрoанализе применяются простые по конструкции (рис. 73) кварцевые спиральные (пружинные) весы [225, 279, 314, 339, 359, 367]. В этих весах с увеличением нагрузки спираль растягивается, чашка и указатель опускаются. За

положением указателя следят через горизонтальный микроскоп (микрокатетометр). Число витков спирали мало влияет на чувствительность таких весов. Существенное значение имеет диаметр кварцевой нити, с уменьшением которого чувствительность весов увеличивается. Рекомендуются нити диаметром 35—175 мк и длиной 50—75 см. Опускание указателя на 1 мм соответствует в весах лучших моделей нагрузке около 10 мкг. Весы позволяют с удовлетворительной точностью взвешивать навески 0,5—3 мг. Способ изготовления кварцевой спирали описан в книге К. В. Чмута [142]. Иногда пользуются весами со стальной спиралью [366].

Имеется ряд работ, посвященных конструкциям ультрамикровесов [112, 162, 165, 166, 188, 195, 202, 204, 208, 210, 211, 221, 252, 253, 256, 260, 263, 270, 303, 327, 336, 368, 370, 384].

Чашки и петли для взвешивания

Чашки для взвешивания отличаются большими размерами и очень малой массой. Диаметр чашки должен быть 3—6 мм, масса около 1 мг. Лучшим материалом для изготовления чашки служит алюминиевая фольга толщиной 20 мк и меньше.

Для изготовления чашки кружок фольги кладут на резиновую пробку и прижимают оплавленным концом стеклянной палочки соответствующего диаметра (рис. 74, а). Для подвешивания к весам к чашке прикрепляют алюминиевую проволоку диаметром 0,3—0,5 мм и длиной 6—10 мм (рис. 74, б).

Чашка с конусом для подвешивания на весы, коромысло которых оканчивается острием (см. стр. 71), показана на рис. 68, б.

Чашки из алюминиевой фольги пригодны только для отбора навесок сухих

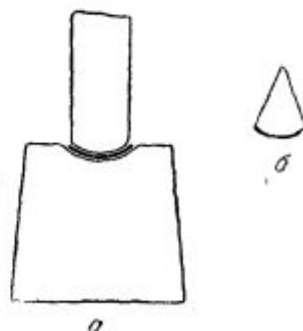


Рис. 74. Изготовление чашки для взвешивания на ультрамикровесах:
а—приготовление; б—чашка с проволокой для подвешивания.

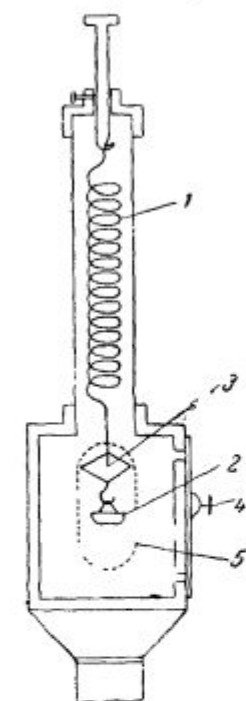


Рис. 73. Схема спиральных (пружинных) весов:

1—спираль; 2—чашка; 3—указатель; 4—дверцы; 5—окошко.

веществ и для определения сухого остатка после выпаривания растворов, не действующих на алюминий.

Если навеску надо прокалить, то ее взвешивают в платиновой чашке. Последнюю готовят таким же способом из кружка платиновой фольги толщиной около 10 мк; диаметр чашки 2—3 мм, масса не более 6 мг (рис. 75). Для взвешивания помещают на коромысло весов алюминиевую чашку, на которую кладут платиновую чашку, сначала пустую, затем с навеской. Можно взвешивать платиновую чашку и непосредственно, но в таком случае к ней прикрепляют для подвешивания платиновую проволоку.

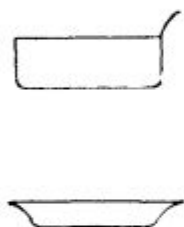


Рис. 75 Чашки из платиновой фольги для ультрамикровесов.

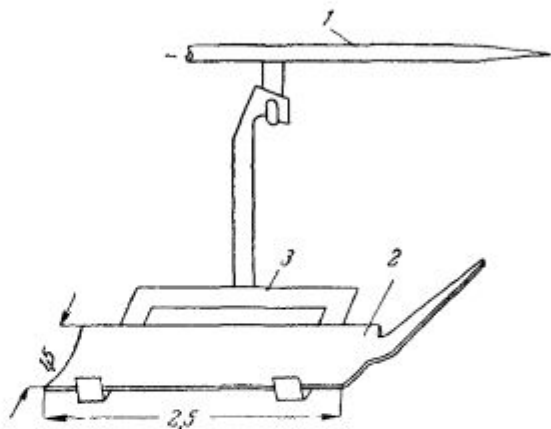


Рис. 76. Лоток для взвешивания:
1—конец кварцевой нити весов; 2—платиновый лоток; 3—алюминиевое гнездо для лотка.

На рис. 76 показан лоток из платиновой фольги и способ подвешивания его к кварцевой нити [88].

Стеклянную чашку для кварцевых весов можно изготовить следующим способом [31]. На стеклянной трубке диаметром 5—8 мм выдувают расширение (рис. 77), затем один из его концов оплавливают, оплавленное место нагревают при вращении и выдувают в разъемную угольную или графитовую форму. Образовавшуюся чашку отрезают, как показано пунктиром, раскаленной нихромовой проволокой и припаивают дужку для подвешивания.

Разъемную форму делают из графитовых или угольных пластинок, в которых высверливают отверстия требуемых размеров и формы. На одной пластинке можно сделать несколько отверстий разного диаметра. Пластинку затем разрезают на две рав-

ные части. При выдувании чашек обе части придерживают рукой.

Для определения сухого остатка очень удобно пользоваться петлями из стекла, кварца или платины. Стекланные или кварцевые петли готовят из нитей диаметром 0,05—0,1 мм и длиной 10—15 мм, которые сгибают при нагревании на очень маленьком пламени (высота пламени не более 2 мм) в петлю. На противоположном конце нить сгибают в крючок для подвешивания на весы. Ширина петли 1—3 мм. Платиновые петли делают из проволоки диаметром не более 20—30 мк.

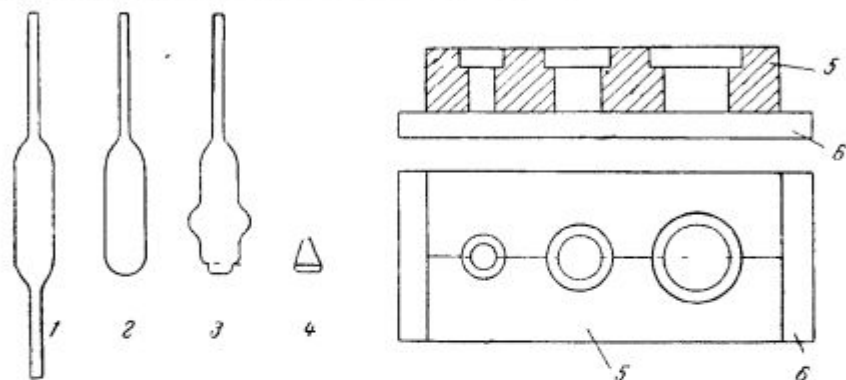


Рис. 77. Изготовление стеклянной чашки для ультрамикровесов: 1—4—стадии изготовления чашки, 5—форма для выдувания чашек, 6—подставка для формы

На петлю помещают каплю жидкости из ультрамикробюретки (см. стр. 95). На одну и ту же петлю можно помещать капли разного размера. Интересно отметить, что диаметр капли может быть значительно больше диаметра петли. Чтобы капля хорошо смачивала петлю и прочно держалась на ней, петля должна быть чистой. Петлю промывают последовательным погружением в воду и спирт, а платиновые петли, кроме того, прокалывают. При испарении жидкости с петли почти не наблюдается потерь от разбрызгивания, сухой остаток прочно пристает к ней и не осыпается при взвешивании.

На платиновой петле сухой остаток можно также подвергать прокаливанию.

Для выпаривания жидкости чашки или петли помещают пинцетом на штатив из проволоки, находящийся в чистом фарфоровом тигле (или в бюксе). Вместе с тиглем чашки и петли ставят в сушильный шкаф. Очищенные после работы и высушенные чашки и петли хранят на этом же штативе в закрытом тигле.

Калибровка весов

Для взвешивания необходимо заранее установить зависимость между величиной навески и вызываемым ею смещением или закручиванием нити данного прибора. Для этого надо располагать точными навесками. Их готовят разными способами, а поэтому и способы калибровки весов могут быть разные [81, 134].

1. Из чистого и гладкого листа алюминиевой фольги вырезают правильный треугольник, прямоугольник, квадрат или круг и взвешивают его на микровесах. Зная площадь взвешенной фольги и ее массу, вычисляют массу 1 мм² этого материала (предполагается, что толщина листа везде одинакова). Если, например, прямоугольный лист фольги длиной 150 мм, шириной 100 мм имеет массу 309 мг, то масса 1 мм² этого материала равна:

$$\frac{309}{150 \cdot 100} = 0,0206 \text{ мг, или } 20,6 \text{ мкг}$$

Из этой фольги бритвой вырезают 2—3 небольших прямоугольника и их длину и ширину измеряют под микроскопом с окулярным микрометром. Допустим, что длина прямоугольника равна 5,55 мм, а его ширина 0,45 мм. Следовательно, площадь прямоугольника равна $5,55 \cdot 0,45 = 2,50 \text{ мм}^2$, а его масса составляет $2,50 \cdot 20,6 = 51,50 \text{ мкг}$.

Полученную таким образом разновеску* помещают на чашку весов и определяют вызванное ею смещение коромысла. Для этого сначала помещают пустую чашку на коромысло весов и устанавливают микроскоп таким образом, чтобы нить была видна в точке пересечения линий окуляра. Это положение принимают за нулевое. Затем на чашку кладут разновеску. Допустим, что для совмещения точки пересечения линий с новым положением упругой нити пришлось повернуть микровинт на 2,74 оборота.

Этих данных принципиально достаточно для построения калибровочного графика, так как соответствующая этому смещению точка на графике и начало координат вполне определяют направление калибровочной прямой. Однако для устранения ошибок, вызываемых неточностью приготовления разновески, следует произвести такие же измерения еще с двумя-тремя разновесками. Этим не только проверяется правильность графика, но и устанавливаются пределы, при которых наблюдается пря-

* Аналогичным способом готовят разновески из тонкой алюминиевой или латунной проволоки.

мая пропорциональность между величиной навески и вызываемым ею смещением или кручением нити.

Предположим, что 5 разновесок дали следующие смещения нити:

Вычисленная масса разновески, <i>мкг</i>	30,22	51,47	76,10	96,35	126,23
Вызываемое разновеской смещение нити, обороты микровинта	1,60	2,74	4,07	5,20	6,42

По этим данным строят калибровочный график (рис. 78), показывающий, что приблизительно до 100 *мкг* сохраняется прямая пропорциональность между навеской и смещением нити; значит, навески больше чем 100 *мкг* не следует взвешивать на этих весах.

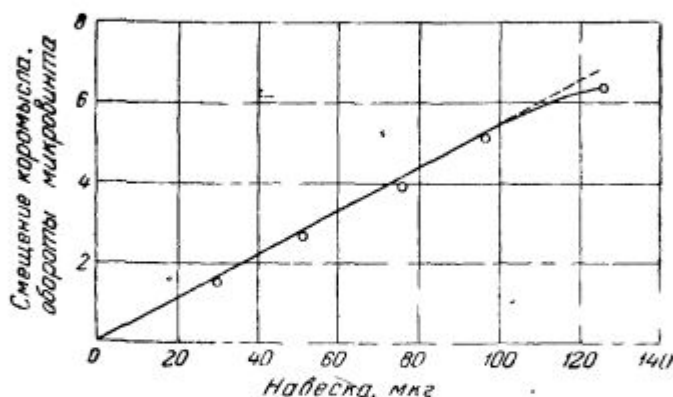


Рис. 78. Калибровочный график.

Если навеска, помещенная на чашку весов, вызвала смещение, соответствующее 3,37 оборота микровинта, то, пользуясь графиком, находят, что навеска равна 60 *мкг*; навеска, вызывающая смещение на 1,45 оборота микровинта, весит 26 *мкг* и т. д. Для более точного отсчета желательно построить график в крупном масштабе, чтобы отсчитывать доли микрограмма.

Определить величину навески можно, пользуясь уравнением прямой. Из рис. 78 следует, что

$$K = f \operatorname{tg} \alpha \quad (17)$$

где K — навеска, *мкг*;

f — смещение коромысла, *мк* или обороты микровинта;

α — угол, образованный калибровочной прямой и осью абсцисс, градусы.

Еще проще и лучше, не прибегая к построению калибровочного графика, вычислить согласно экспериментальным данным,

какой навеске соответствует один оборот микровинта. Для этого массу разновески делят на вызываемое ею смещение коромысла, выраженное в оборотах микровинта. В идеальном случае при этом должны получиться одинаковые результаты для разных навесок, но вследствие экспериментальных ошибок получают ряд близких, а не равных величин. В нашем примере (см. стр. 82) 1 оборот микровинта соответствует следующим навескам:

$$\frac{30,22}{1,60} = 18,88 \text{ мкг}; \quad \frac{51,47}{2,74} = 18,75 \text{ мкг}$$

$$\frac{76,10}{4,07} = 18,69 \text{ мкг}; \quad \frac{96,35}{5,20} = 18,53 \text{ мкг} \quad \text{и} \quad \frac{126,23}{6,42} = 19,66 \text{ мкг}$$

Эти данные показывают, что при нагрузках более 100 мкг нет уже пропорциональности между нагрузкой и отклонением нити и что полный оборот микровинта соответствует в среднем 18,7 мкг. Если навеска вызвала, например, смещение, соответствующее 2,36 оборота микровинта, то ее масса составляет $2,36 \cdot 18,7 = 44,1$ мкг.

Этот способ калибровки весов очень удобен и выполняется очень быстро. Пользуясь одной и той же разновеской, ежедневно перед работой проверяют постоянство вызываемого ею смещения нити.

2. В мерной колбе готовят раствор из навески чистого, сухого, нелетучего и негигроскопического вещества, не подверженного гидролизу, например хлорида или сульфата калия, и точно разбавляют его дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы в 1 мкл полученного раствора содержалось 0,1—10 мкг растворенного вещества.

Капиллярной бюреткой (см. стр. 95) отмеряют в алюминиевую чашку 1—5 мкл этого раствора, высушивают при комнатной температуре в эксикаторе и взвешивают остаток на весах. Таким образом определяют смещение или кручение, вызываемое данной навеской. На основании нескольких опытов с разными заранее известными навесками строят калибровочный график.

Можно наносить капли стандартного раствора из капиллярной бюретки на стеклянные петли, выпаривать в сушильном шкафу при 80—100°C и взвешивать.

Точность этого способа калибровки весов зависит не только от точности приготовления стандартного раствора, но главным образом от правильного измерения объема капли раствора, наносимой на чашку или петлю. Чем точнее измерен этот объем, тем правильнее вычисляют массу сухого остатка.

3. Небольшую крупинку чистого, перекристаллизованного вещества, применяемого в качестве исходного вещества для при-

готовления титрованных растворов в объемном анализе, помещают на чашку весов и определяют вызываемое ею смещение или кручение. Затем крупинку переносят в стакан (см. стр. 116), растворяют в 10—30 *мл* воды и титруют из капиллярной бюретки (см. стр. 95). По расходу титрованного раствора и его нормальности можно вычислить величину взятой навески. Такие определения повторяют еще несколько раз с различными количествами этого же вещества. По нескольким данным строят калибровочный график.

Таким образом, в отличие от предыдущих способов здесь раньше определяют смещение или кручение, а затем уже узнают величину навески. Точность этого способа зависит от точности применяемого метода ультрамикротитрования.

Удобнее всего пользоваться крупинками бихромата калия, которые растворяют в капле воды и подкисляют. К полученному раствору добавляют иодид калия и титруют раствором тиосульфата натрия, как описано на стр. 143.

Первые два способа калибровки дают более точные результаты.

По калибровочному графику можно судить о том, до каких предельных значений сохраняется прямая пропорциональность между нагрузкой и смещением или кручением нити (см. стр. 82). С большей точностью этот предел устанавливают следующим образом. Взвешивают несколько алюминиевых разновесок (см. стр. 81), сначала каждую отдельно, а затем по две, по три и т. д., и, наконец, все вместе. Если разность между смещением, вызванным одновременным взвешиванием группы разновесок, и суммой смещений, вызываемых каждой разновеской, входящей в эту группу, не превышает 0,03—0,04 оборота микровинта, то можно считать, что в пределах допустимых ошибок измерений смещения прямо пропорциональны нагрузкам.

Пример. Пять разновесок взвешены сначала отдельно, затем по две, по три и т. д. Получены следующие данные:

Разновеска	Смещение, обороты микровинта	Сумма смещений, вызванных каждой разновеской отдельно, обороты микровинта	Расхождение
1	0,96	—	
2	2,20	—	
3	1,85	—	
4	1,32	—	
5	1,67	—	
1+2	3,18	3,16	0,02
1+2+3	5,04	5,01	0,03
1+2+3+4	6,30	6,33	0,03
1+2+3+4+5	7,92	8,00	0,08

Измерения показывают, что данные весы сохраняют прямую пропорциональность между нагрузкой и смещением только в пределах не более 6,3 оборота микровинта.

Чтобы определить минимальную навеску, которую можно взвесить с достаточной точностью, поступают следующим образом. Сначала взвешивают небольшую полоску алюминиевой фольги (или отрезок тонкой проволоки). Затем полоску разрезают на две части и взвешивают каждую часть отдельно. Если во взятом интервале нагрузок прибор дает правильные показания, то сумма масс отдельных частей должна быть равной массе первоначально взятой полоски (допустимы небольшие отклонения за счет ошибок опыта). Одну из частей полоски в свою очередь разрезают на две части, каждую часть взвешивают и т. д. Такие опыты повторяют до тех пор, пока сумма масс двух частей не окажется отличающейся от массы предыдущей целой части полоски на величину, большую, чем требуемая точность взвешивания.

В заключение следует отметить, что иногда можно работать на некалиброванных ультрамикровесах и не знать массу взвешиваемых объектов. Для этого надо заменить массу пропорциональной величиной, например, числом оборотов микровинта при данной нагрузке. Но это допустимо только в том случае, если есть уверенность, что в пределах применяемых нагрузок между массой и числом оборотов микровинта существует строгая пропорциональность. Такой метод работы применяется, например, при определении золы (см. стр. 87).

Ошибки взвешивания

Имеется ряд факторов, влияющих на точность взвешивания и способных вызвать ошибки в определении массы. Вычисления показывают, что колебания температуры в пределах нескольких градусов не отражаются заметно на показаниях весов любых конструкций.

На работу весов влияет вибрация основания, на котором они установлены. Для уменьшения вибрации весы устанавливают на столике, прикрепленном к капитальной стене.

Сильное влияние на работу весов оказывают конвекционные потоки воздуха, поэтому весы должны всегда находиться в стеклянной коробке. Кроме того, коробка защищает весы от пыли, что очень важно, так как пылинки, попадающие на коромысло весов, вызывают значительные ошибки.

Во всяком случае, во избежание ошибок время от времени повторяют калибровку весов. Так как калибровочный график в большинстве случаев представляет собой прямую линию, то достаточно проверить его только по одной разновеске.

Если масса взвешиваемого объекта превышает предельную нагрузку весов, то это может привести к поломке весов и деформации упругой нити. Относительно крупные объекты предварительно взвешивают хотя бы приблизительно на микровесах.

Недопустимо неаккуратное или неосторожное обращение с чашкой при нагрузке и разгрузке. Чашку следует помещать и снимать лучше всего при помощи микроманипулятора, контролируя его работу через лупу.

Некоторые другие факторы, влияющие на точность взвешивания, упоминаются на стр. 71.

ВЕСОВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение сухого остатка

Для определения сухого остатка жидкости (водные растворы) выпаривают в алюминиевых чашках или на петлях [81, 134]. Предварительно очищенную и высушенную чашку или петлю помещают на весы и показание микровинта принимают за нулевое положение. Из бюретки или пипетки переводят в чашку или на петлю отмеренный объем исследуемой жидкости.

Жидкость выпаривают в чашке лучше всего при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 40—70°C. При этом жидкость испаряется медленно и потери от уноса твердых частиц почти не наблюдаются. При 90—100°C испарение заканчивается в течение 1—3 мин, но оно сопровождается потерей значительного количества сухого остатка. Полученный при возможно низкой температуре сухой остаток затем доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при 100—105°C в течение 3—5 мин.

Значительно удобнее высушивать исследуемые жидкости в петлях; даже при 100°C испарение протекает без заметных потерь. Испарение жидкости и постоянная масса остатка достигаются за 5—10 мин.

Чашки и петли помещают для высушивания в шкаф вместе со штативом и тиглем. После охлаждения чашку или петлю снова подвешивают на весы и определяют новое положение микровинта. По разности между этим и первым взвешиванием находят массу сухого остатка. Зная объем взятой жидкости, рассчитывают содержание сухого остатка в 1 мл или другом объеме жидкости.

Допустим, что на петлю было помещено 17,3 мкл анализируемой жидкости. Масса пустой петли соответствует 4,36 оборота микровинта, петли с сухим остатком — 5,73 оборота микровинта. Предположим, что один оборот микровинта для данного прибора соответствует 31,2 мкг.

Отсюда находим массу сухого остатка:

$$(5,73 - 4,36) \cdot 31,2 = 42,7 \text{ мкг}$$

Содержание сухого остатка (x) в 100 мкл раствора вычисляют следующим образом:

$$x = \frac{42,7 \cdot 100}{17,3} = 246,8 \text{ мкг}$$

Следовательно, 100 мкл исследуемой жидкости дают при испарении 246,8 мкг сухого остатка (т. е. 100 мл дают 246,8 мг, или 0,247 г сухого остатка).

Результаты ультрамикροопределения сухого остатка в 5—50 мкл жидкости отклоняются от данных макроанализа в среднем на 2—3%.

Определение золы

Взвешивают пустую платиновую чашку, затем ту же чашку с крупинкой (50—500 мкг) исследуемого вещества [81, 134]. Чашку с навеской прокаливают, как описано на стр. 49, охлаждают и снова взвешивают.

Примером может служить определение золы в оксалате железа. При прокаливании этого вещества образуется зола, т. е. окись железа Fe_2O_3 :



Как уже сказано выше (см. стр. 85), расчет можно вести по числу оборотов микровинта, не определяя абсолютной массы. Например:

Взвешиваемый объект	Обороты микровин- та
Пустая чашка	6,58
Чашка с навеской оксалата железа	12,06
Чашка с золой	9,03

Отсюда

$$\begin{aligned} \text{Навеска оксалата железа} & \dots 12,06 - 6,58 = 5,48 \\ \text{Зола} & \dots 9,03 - 6,58 = 2,45 \end{aligned}$$

На основании полученных данных вычисляют содержание золы (в %):

$$\frac{2,45 \cdot 100}{5,48} = 44,7$$

Зная, что Fe_2O_3 содержит 69,9% железа, можно по этим же данным вычислить процентное содержание железа в исследованном препарате. Для этого надо умножить найденное содержание золы на 0,699. В данном примере содержание железа составит 31,3%.

Определение свинца, серебра, ртути

Во взвешенный конус помещают 0,2 мл исследуемого раствора, содержащего около 10 мкг Pb^{2+} , и добавляют такой же объем 4 н. раствора серной кислоты [222]. Через 15 мин смесь центрифугируют, жидкость удаляют отсасыванием тонким капилляром, осадок 2 раза промывают водой. Конус с осадком сушат 10 мин при 100 °С и затем 30 мин при 330—340 °С. После охлаждения конус с осадком сульфата свинца взвешивают. Зная массу конуса, вычисляют массу сульфата свинца, умножают на 0,683 и получают содержание свинца во взятом для анализа объеме раствора. Ошибка определения составляет около 1%.

Аналогичным способом определяют в пробе около 10 мкг Ag^+ или Hg_2^{2+} в виде хлоридов. Осадок Hg_2Cl_2 сушат при 100—120 °С.

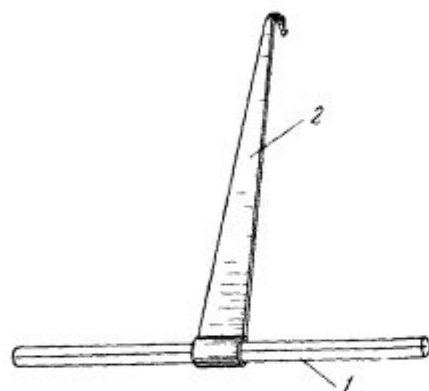


Рис. 79. Капилляр для определения плотности жидкостей:

1—капилляр; 2—алюминиевая пластинка для подвешивания капилляра к ультрамикровесам.

Определение относительной плотности жидкостей

Метод определения плотности жидкостей [83, 134] в объемах меньше 1 мл основан на определении массы одинаковых объемов исследуемой жидкости и дистиллированной воды в одних и тех же условиях (пикнометрический метод).

В качестве пикнометра применяют тонкостенный капилляр длиной 10—15 мм,

внутренним диаметром 0,1—0,2 мм, емкостью 0,1—0,3 мл. Капилляр подвешивается к весам с помощью пластинки из алюминиевой фольги толщиной около 10 мк (рис. 79).

Пластика имеет форму равнобедренного треугольника с основанием 1 мм и высотой 10—12 мм. Вершину треугольника сгибают в виде крючка для подвешивания на коромысло, а основание свертывают в трубочку и к ней прикрепляют капилляр.

Кончик чистого капилляра погружают в каплю исследуемой жидкости, которая быстро входит в капилляр, заполняя его доверху. Наружную поверхность капилляра, смоченную жидкостью, осторожно вытирают влажной фильтровальной бумагой или замшей. При всех операциях капилляр держат пинцетом.

Сначала взвешивают пустой капилляр, затем тот же капилляр с водой и потом с исследуемой жидкостью.

Отношение массы анализируемой жидкости к массе воды является величиной относительной плотности жидкости при данной температуре. Как и при определении золы, расчет ведут по числу оборотов микровинта. Приведем в качестве примера определение относительной плотности трансформаторного масла:

Взвешиваемый объект	Обороты микровинта
Пустой капилляр	3,28
Капилляр с водой	8,03
Капилляр с маслом	7,52
Вода	$8,03 - 3,28 = 4,75$
Масло	$7,52 - 3,28 = 4,24$

Отсюда относительная плотность масла $4,24 : 4,75 = 0,89$.

Этим методом можно определять относительную плотность жидкостей с точностью до $\pm 0,01$, но он пригоден только для определения плотности жидкостей, давление паров которых не выше давления пара воды; жидкости с большим давлением пара заметно испаряются из капилляра во время взвешивания.

Для очистки капилляра прикасаются концом его к фильтровальной бумаге, на которую вытекает жидкость. Капилляр несколько раз погружают в соответствующий растворитель, затем несколько раз в спирт или эфир и сушат 2—3 мин в сушильном шкафу при 100°C . Хорошо промытый спиртом и эфиром капилляр пригоден для следующего определения.

Определение плотности твердых тел

Для определения плотности твердых тел определяют массу m в граммах и объем V в кубических сантиметрах исследуемого объекта. Плотность находят по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (18)$$

Техника взвешивания очень малых объектов уже описана выше (см. стр. 66).

Определение объема очень маленьких навесок твердых тел [83, 134, 230] заключается в установлении положения мениска практически нелетучей жидкости (трансформаторное или парафиновое масло, дибутилфталат и т. д.) в тонком капилляре до и после погружения в него исследуемого вещества. Очевидно, что объем анализируемого объекта равен объему вытесненной жидкости. Последний вычисляют по формуле:

$$V = \frac{\pi d^2 h}{4} \quad (19)$$

где V — объем вытесненной жидкости, см^3 ;

d — внутренний диаметр капилляра, см ;

h — высота столбика вытесненной жидкости, см .

Это значение объема подставляют в формулу (18):

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad (20)$$

Так как 1 см равен 10^4 $\mu\text{м}$ и 1 г равен 10^6 мкг , то для навесок, выраженных в микрограммах, и для величин d и h , выраженных в микронах, формула (20) приобретает следующий вид:

$$\rho = \frac{4m (10^4)^2 10^4}{10^6 \cdot \pi d^2 h} = 1,274 \cdot 10^6 \frac{m}{d^2 h} \quad (21)$$

Для работы необходимо иметь тонкостенный капилляр внутренним диаметром 0,1—0,3 мм . Параллельно с определением внутреннего диаметра капилляра следует убедиться, что сечение капилляра представляет собою круг. Для этого отрезок капилляра длиной 15—25 мм прикрепляют цапон-лаком или канадским бальзамом в вертикальном положении к краю предметного стекла (как показано на рис. 80) и фокусируют микроскоп на верхний срез капилляра. Окулярным микрометром измеряют диаметр капилляра в трех или четырех разных направлениях при увеличении 80—400 раз. Если все измерения дают

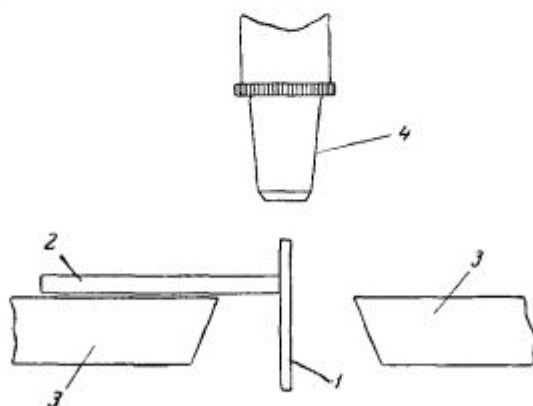


Рис. 80. Измерение диаметра капилляра под микроскопом

1—капилляр, 2—предметное стекло, 3—предметный столик, 4—микроскоп

одинаковый результат, значит сечение капилляра представляет собою круг; в противном случае капилляр непригоден.

Далее необходимо узнать, имеет ли капилляр одинаковый внутренний диаметр по всей длине. Для этого измеряют внут-

ренный диаметр также и у противоположного конца капилляра. Чаще всего наблюдается небольшая разница диаметров обоих отверстий. Однако, не делая заметной ошибки, можно считать, что на очень небольших участках (длиной до 0,5 мм) диаметр канала остается постоянным. Если, например, внутренний диаметр верхнего среза равен 259 мк, а нижнего среза — 248 мк при длине капилляра 18 мм, то изменение диаметра на каждый миллиметр длины капилляра составляет в среднем:

$$\frac{259 - 248}{18} = 0,6 \text{ мк}$$

Таким образом, даже в пределах 0,5 мм по длине диаметр канала капилляра можно считать постоянным, отклонение (0,3 мк) находится в пределах ошибок измерения диаметра. Чтобы внести поправку, надо знать, на каком расстоянии от одного из концов капилляра будут проводиться определения. Если в указанном выше капилляре мениск находится на расстоянии 8 мм от его более широкого конца, то в этом месте диаметр канала равен:

$$259 - 8 \cdot 0,6 = 254 \text{ мк}$$

Для дальнейшей работы один край капилляра запаивают и погружают запаянным концом вниз в центрифужную пробирку, наполненную чистым трансформаторным маслом (или другой нелетучей жидкостью) и центрифугируют 1—2 мин, при этом жидкость заполняет капилляр. Его вытирают кусочком сухой фильтровальной бумаги и тонкой капиллярной пипеткой отсасывают масло из капилляра до тех пор, пока мениск масла не окажется на заданном уровне (в приведенном примере на расстоянии 8 мм от отверстия капилляра).

Уровень жидкости в капилляре определяют относительно какой-либо точки (метки), нанесенной тушью или краской на наружной стенке капилляра (рис. 81) на расстоянии 0,1—0,3 мм от мениска. Для постоянства условий наблюдения за мениском и меткой необходимо, чтобы при всех измерениях капилляр находился в одинаковом положении относительно микроскопа. Для этого капилляр прикрепляют цапон-лаком к стеклянной пластинке (10 мм шириной и 400 мм длиной) таким образом, чтобы открытый конец капилляра выступал над краем

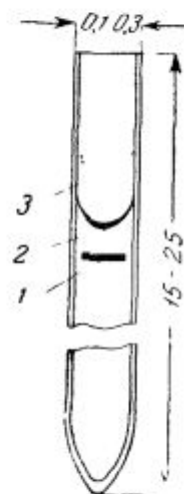


Рис. 81. Капилляр для определения плотности твердых тел:

1—метка, 2—мениск масла до введения навески, 3—мениск масла после введения навески.

пластинки на 2—3 мм. Такое крепление капилляра удобно для обращения с ним и исключает нагревание капилляра теплом руки.

Пластинку вместе с капилляром помещают в центрифужную пробирку и центрифугируют 10—15 мин. За это время масло, оставшееся после отсасывания избытка его на стенках капилляра, практически полностью соединяется с общей массой масла в капилляре. После этого измеряют расстояние между краем метки и мениском, т. е. определяют уровень жидкости относительно метки. Чтобы убедиться в постоянстве этого уровня, капилляр снова центрифугируют 5—10 мин и вновь определяют уровень жидкости. При постоянной температуре уровень жидкости должен оставаться постоянным. Допускаются расхождения в параллельных определениях на 1—2 мк, т. е. на величину ошибки измерения. Изменение температуры даже на 1°C вызывает изменение уровня мениска, достигающее в зависимости от количества масла и диаметра канала до 5—10 мк. Поэтому нельзя брать капилляр руками, пользоваться осветителем и т. п. Во время измерения уровня мениска необходимо контролировать температуру окружающей среды.

Навеску исследуемого вещества в виде крупинки диаметром около 50—200 мк или в виде палочки толщиной 50—200 мк и длиной до 2 мм вводят иглой в отверстие капилляра, после чего капилляр центрифугируют 3—5 мин. При центрифугировании исследуемое вещество входит в слой масла и опускается на дно капилляра. Уровень жидкости в капилляре повышается; измеряют новое положение мениска. Постоянство положения мениска проверяют после повторного центрифугирования в течение 2—3 мин.

Пример. Кусочек металла массой 51,3 мкг введен в капилляр диаметром (около мениска) 254 мк.

Расстояние мениска от метки	
до введения навески	196 мк
после введения навески	82 мк
Изменение уровня (h)	$196 - 82 = 114$ мк

Отсюда по формуле (21) находим плотность металла:

$$\rho = 1,274 \cdot 10^6 \frac{51,3}{(254)^2 \cdot 114} = 8,8 \text{ г/см}^3$$

Как уже отмечалось, ошибка измерения уровня мениска достигает ± 1 —2 мк. Следовательно, ошибка определения плотности будет меньше 1% только в том случае, если величина h не менее 100 мк. Поэтому при очень малых навесках порядка 10—50 мкг желательно пользоваться капиллярами диаметром 100—150 мк.

В одном и том же капилляре можно сделать много определений. Понятно, что после нескольких определений уровень мениска значительно поднимается, вследствие чего изменяется внутренний диаметр канала около мениска. Это следует учитывать при многократных определениях. Можно поступить и иначе — когда уровень мениска поднимется на 0,5–1 мм, отсосать капилляром часть масла до первоначального уровня. Таким образом, большое число определений можно выполнить при постоянном диаметре канала капилляра. Это облегчает вычисления, так как формулу (21) можно упростить, считая диаметр капилляра постоянной величиной:

$$\rho = \frac{1,274 \cdot 10^6}{d^2} \frac{m}{h}$$

или

$$\rho = K \frac{m}{h} \quad (22)$$

где K — константа капилляра.

В рассмотренном выше примере эта константа равна:

$$K = \frac{1,274 \cdot 10^6}{(254)^2} = 19,7$$

Описанный способ позволяет определять [83, 134] плотность металлов от 1,7 г/см³ (магний) до 21,4 г/см³ (платина) при навесках 10–100 мкг с относительной ошибкой в среднем $\pm 4\%$.

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Объемные определения следует отнести к наиболее точным и простым в количественном ультрамикроданализе. При объемных определениях очень малых количеств их выражают в миллионных долях грамм-эквивалента:

$$1 \text{ мкг-экв} = 10^{-6} \text{ г-экв}$$

Например, 1 мкг-экв HCl равен 36,45 мкг HCl , 1 мкг-экв NaOH равен 40 мкг NaOH и т. д.

Нормальность раствора показывает количество вещества в мкг-экв, содержащееся в 1 мл раствора. Вычисления в объемном ультрамикроданализе не отличаются от вычислений в макроанализе.

Пример. На титрование 2 мл раствора едкого натра израсходовано 1,58 мл 0,0106 н. раствора соляной кислоты. Следовательно, нормальность раствора едкого натра равна:

$$\frac{1,58 \cdot 0,0106}{2} = 0,00837 \text{ н.}$$

Содержание едкого натра в 1 мл этого раствора равно $0,00837 \cdot 40 = 0,33 \text{ мкг}$.

Во избежание ошибок, вызываемых применением маленьких навесок и возможностью изменения концентрации вследствие испарения растворителя при хранении титрованных растворов, последние лучше всего готовить обычными способами и в сравнительно больших объемах — 250 или 500 мл. Только для единичных определений допускается приготовление 10—20 мл титрованного раствора.

Нормальность растворов исходных веществ для приготовления титрованных растворов определяется расчетом; для этого необходимо знать грамм-эквивалент и навеску исходного вещества и полученный объем раствора. Нормальность рабочих растворов, установленная в условиях макроанализа или даже микроанализа, не совпадает с нормальностью, установленной в условиях ультрамикроданализа. Способ установки нормальности рабочих растворов описан ниже (см. стр. 136).

Чувствительность объемных определений в значительной мере зависит от чувствительности применяемых индикаторов. Под чувствительностью индикатора понимают наименьшую концент-

рацию иона, выраженную в грамм-эквивалентах на 1 л, при которой индикатор способен изменять свою окраску. Например, метиловый оранжевый изменяет свою окраску при рН 3,1—4,4, его показатель титрования равен приблизительно 4, т. е. концентрация водородных ионов около 10^{-4} г-ион/л. Титруемая концентрация водородных ионов должна быть хотя бы в 100 раз больше, чтобы ошибка титрования не превысила 1%. Следовательно, минимальная определяемая концентрация сильной кислоты равна приблизительно 10^{-2} г-экв/л. Если считать, что грамм-эквивалент кислоты равен, например, 50 г и что минимальный титруемый объем раствора порядка 0,01 мл, то в таком объеме может содержаться минимум 0,005 мкг кислоты. Эти вычисления следует рассматривать как приблизительные, так как при этом не учитывается, что показатель титрования индикатора при работе с очень малыми объемами раствора несколько отличается от показателя, найденного в опытах с большими объемами.

Чувствительность многих индикаторов выше, чем метилового оранжевого, следовательно, объемным методом можно определять до 0,001 мкг вещества в 0,01 мл раствора с ошибкой не более 1%.

АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

В ультрамикроанализе оперируют с очень малыми количествами растворов; максимальный объем не превышает 50 мл. Понятно, что для точной дозировки жидкостей необходимы специальные приборы — ультрамикробюретки и ультрамикропипетки, которые в дальнейшем в целях сокращения называются просто бюретками и пипетками. Ниже описываются конструкции нескольких типов таких бюреток.

Бюретки с ртутными затворами

Известно несколько конструкций капиллярных бюреток с ртутными затворами. Простейшая бюретка такого типа [40, 64, 341] представляет собой (рис. 82) толстостенную капиллярную трубку 1 наружным диаметром 6—8 мм и внутренним диаметром около 1 мм. Трубка изогнута в виде буквы «Г». На длинной части трубки (длина 250—360 мм) на равных расстояниях порядка 0,7—1 мм нанесены 300—400 делений; можно вместо этого прикрепить рядом с трубкой полоску миллиметровой бумаги. Нулевое деление шкалы находится у основания трубки. Цена деления шкалы, т. е. объем раствора, находящегося в бюретке между двумя соседними делениями, указывается в паспорте бюретки (см. стр. 119). Обычно 1 мм по длине капилляра

соответствует 0,5—0,7 мкл. При наблюдении через лупу можно отсчитывать части деления.

Капилляр 1 внизу переходит в цилиндрическое расширение 2 внутренним диаметром 6—8 мм, заполненное ртутью и закрытое

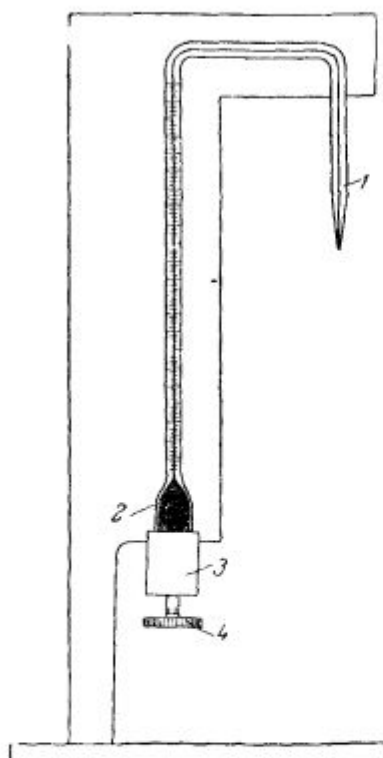


Рис 82. Ультрамикробюретка с ртутным затвором

1—капиллярная трубка, 2—цилиндрическое расширение трубки, 3—ртутный затвор, 4—микрометрический винт

стальным затвором 3 с микрометрическим винтом 4. Чем меньше ход винта, тем точнее работа бюретки. При вращении против часовой стрелки винт входит в расширение 2 и вытесняет ртуть, которая поднимается и входит в капилляр 1. Винт вращают до тех пор, пока у открытого конца капилляра не появится капля ртути. Затем открытый конец капилляра погружают в стакан с титрованным раствором и вращением винта по часовой стрелке возвращают ртуть в резервуар. При освобождении капилляра титрованный раствор входит в канал бюретки. Вращение винта прекращают, когда мениск ртути оказывается на нулевом делении, стакан с титрованным раствором удаляют. Кончик бюретки осторожно вытирают чистой влажной тряпочкой или кусочком влажной фильтровальной бумаги.

При титровании кончик бюретки погружают в титруемую жидкость, находящуюся в стакане (см. стр 116), и, вращая

винт 4 против часовой стрелки, вытесняют ртутью раствор из бюретки; к концу титрования вращение винта замедляют; титруют до изменения окраски индикатора. Количество израсходованного титрованного раствора определяют по положению мениска ртути в капилляре.

При титровании осторожно вращают стакан, при этом жидкость перемешивается кончиком бюретки.

Для промывания бюретки ее кончик опускают в стакан с дистиллированной водой, засасывают воду ниже нулевого де-

ления и затем вытесняют в другой сосуд. Эту операцию повторяют несколько раз. Перед наполнением бюретки новым титрованным раствором необходимо предварительно промыть ее 2—3 раза этим раствором.

Диаметр канала таких бюреток обычно около 1 мм. Однако диаметр канала, а следовательно, и емкость бюретки можно варьировать в довольно широких пределах:

Диаметр канала бюретки, мм	0,03	0,05	0,1	0,2	0,5	0,8	1,0
Емкость бюретки (при длине 300 мм), мл	0,2	0,6	2,4	9,6	60,0	153	240
Цена деления (расстояние между соседними делениями 0,7 мм), мл	0,0007	0,0014	0,0056	0,02	0,14	0,36	0,56

Если считать, что на одно титрование расходуется минимум 10% объема содержащегося в бюретке раствора и что титрование ведут 0,01 н. растворами, то нетрудно вычислить минимальное количество вещества, которое можно оттитровать из бюретки с каналом диаметром, например, 0,03 мм. Оно равно $0,02 \cdot 0,01 = 0,0002$ *мкг-экв*, или около 0,01 *мкг* вещества (при грамм-эквиваленте, равном 50 г).

Чем меньше диаметр канала бюретки, тем тоньше, острее должен быть открытый конец бюретки, так как при этом будет меньше потеря жидкости на его смачивание и меньше останется титрованного раствора на плоскости его среза. Следовательно, объем титруемого раствора может быть уменьшен.

Устройство ртутного затвора (два варианта) показано на рис. 83. Такие ртутные затворы имеют тот недостаток, что ртуть довольно быстро загрязняется жирной смазкой сальника; это вызывает загрязнение канала бюретки и связанные с этим неточности дозирования жидкости.

В затворах несколько иной конструкции [79, 99] эти недостатки отсутствуют. Затворы (рис. 84) состоят из двух стальных частей 1 и 2 с резиновой прокладкой 3 толщиной 0,5—1 мм. Верхняя часть затвора 1 имеет цилиндрическую полость 4, заполненную ртутью, и вторую полость, в которую вставляется и укрепляется менделеевской замазкой нижний конец бюретки 5. Нижняя часть затвора 2 представляет собой гайку с микрометрическим винтом 6. Обе части затвора соединены винтами 7 (рис. 84,а) или навинчиваются одна на другую (рис. 84,б).

При вращении микрометрического винта 6 головка 8, подвижно укрепленная на конце винта, поднимается, не вращаясь, приподнимает резиновую прокладку и ртуть вытесняется в ка-

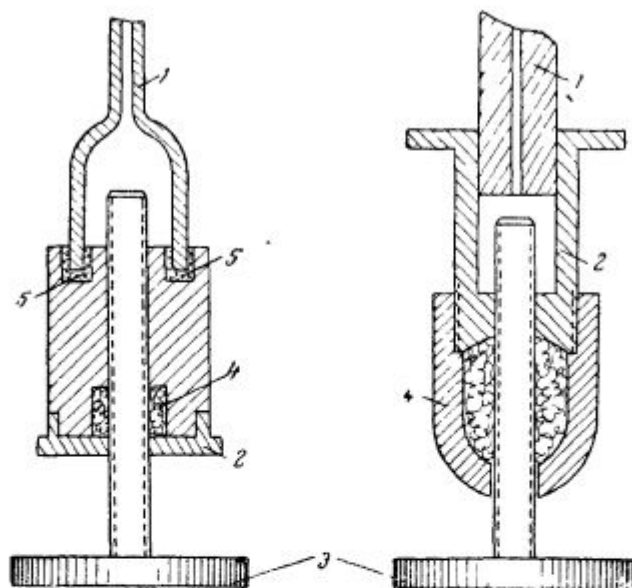


Рис. 83. Ртутные затворы:

1—капиллярная бюретка, 2—гайка, 3—микрометрический винт;
4—сальник с ватой, пропитанной маслом; 5—менделеевская замазка.

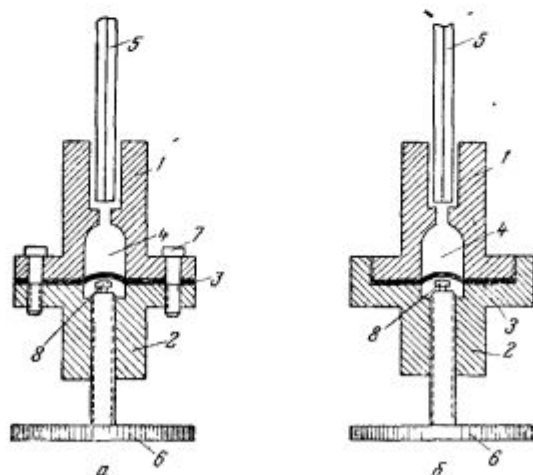


Рис. 84. Ртутные затворы с резиновой прокладкой:

1, 2—части затвора; 3—резиновая прокладка, 4—полость для ртути; 5—бюретка, 6—микрометрический винт; 7—винты для крепления; 8—головка микрометрического винта

нал бюретки. При вращении винта в обратном направлении резиновая прокладка, а следовательно, и ртуть в канале бюретки опускаются.

В описанных бюретках объем израсходованного раствора определяют по изменению положения мениска в градуированной капиллярной трубке. В других конструкциях бюреток раствор дозируют по числу оборотов микро-винта ртутного затвора.

П. Н. Коваленко [57] предложил прибор, в котором бюретка сочетается с микрометром (рис. 85). К втулке микрометра 1 припаивают две стойки 2 шириной 4 мм и длиной 60 мм. Верхние концы стоек имеют винтовые нарезки. На срез втулки микрометра помещают плоскую резиновую прокладку 3 в форме кольца соответствующего диаметра и толщиной 1—1,5 мм. Через кольцо должен свободно проходить цилиндр микрометра. На прокладку помещают расширенный и отшлифованный нижний конец бюретки 4. В расширенную часть бюретки наливают ртуть. Планка 5 и гайки 6 прижимают бюретку к резиновой прокладке. Обе гайки заворачивают одновременно. Во избежание поломки бюретки под планку 5 подкладывают резиновую пластинку (на рисунке не показана). Таким образом, стеклянная часть бюретки прочно прижата к микрометру и ртуть из нее не вытекает.

При вращении винта микрометра его цилиндр входит в расширенную часть бюретки и вытесняет ртуть, при обратном движении винта бюретка заполняется титрованным раствором. При полном обороте винта цилиндр микрометра продвигается вперед на 0,5 мм. Так как микрометр позволяет отсчитывать $\frac{1}{50}$ доли оборота, то, следовательно, можно передвинуть цилиндр микрометра на 0,01 мм. Диаметр цилиндра по всей длине одинаков, поэтому при любом исходном положении при полном обороте микровинта вытесняется определенный и постоянный объем титрованного раствора, который заранее установлен (см. стр. 121). Объем раствора, вытекшего из такой бюретки, вычисляется по числу оборотов микровинта.

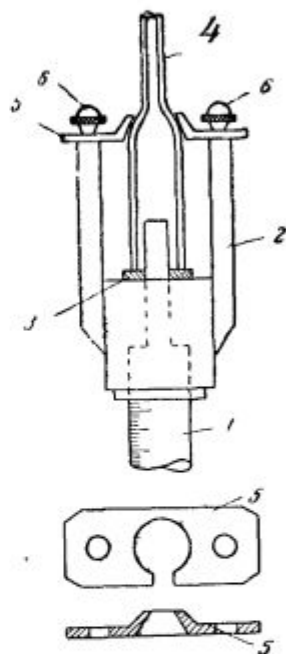


Рис. 85. Ультрамикро-бюретка Коваленко с микрометром:

- 1—микрометр; 2—стойки
3—резиновая прокладка;
4—бюретка; 5—планка, 6—гайки.

Другая конструкция бюретки [351, 352], основанная на аналогичном принципе, показана на рис. 86.

Для правильной работы таких приборов в них не должно быть пузырьков воздуха; для их удаления бюретку после заполнения ртутью соединяют с насосом и откачивают воздух.

В литературе описаны и другие конструкции бюреток с микрометрами [212, 233].

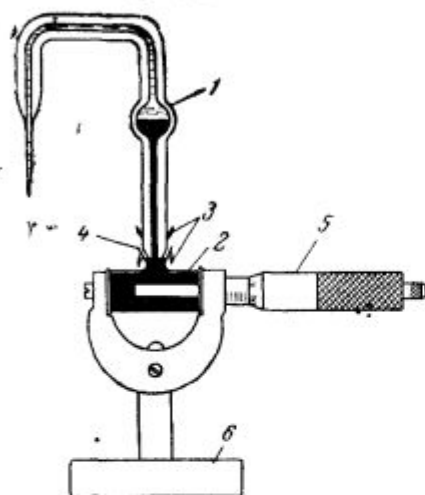


Рис. 86. Ультрамикробюретка с микрометром;

1—бюретка, 2—резервуар с ртутью, 3—крючки для скрепляющих резиновых колец; 4—шлиф для соединения бюретки с резервуаром, 5—микрометр, 6—штатив

Бюретки с ртутными затворами чувствительны к изменениям температуры. При повышении температуры во время титрования жидкость из бюретки вытекает не только вследствие вытеснения микровинтом, но и в силу расширения жидкостей, особенно ртути. Поэтому во время работы вблизи бюретки не должны находиться нагревательные приборы, лампы, а также не следует прикасаться руками к ртутному затвору. Шляпку микровинта держат и вращают большим и указательным пальцем, не наклоняясь к прибору. Для уменьшения нагревания затвора теплом руки рекомендуется между бюреткой и рукой поместить защитный эк-

ран из листа алюминия или латуни. Размер экрана 150×150 мм; в середине его имеется круглое отверстие для прохода микровинта.

Металлические части прибора, с которыми соприкасается ртуть, должны быть изготовлены из стали. Применение меди или медных сплавов, олова, цинка и некоторых других металлов недопустимо, так как ртуть легко образует с ними амальгамы и теряет свою подвижность.

Ртутными затворами нельзя пользоваться при работе с растворами, реагирующими со ртутью (растворы J_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, KJO_3 и других окислителей, а также $AgNO_3$ и $Na_2S_2O_3$). Для работы с такими растворами в описанных выше бюретках ртуть можно заменить водой. Для наполнения бюреток титрованным раствором вращают микровинт, вытесняют воду в канал бюретки и останавливают мениск воды на расстоянии 30—40 мм от кончика бюретки. Последний опускают в титрован-

ный раствор и вращают микровинт в обратном направлении, вследствие чего раствор всасывается в канал бюретки. Между титрованным раствором и водой остается длинный пузырек воздуха. Винт вращают до тех пор, пока мениск титрованного раствора не окажется на уровне нулевого деления (рис 87). Далее титруют указанным выше способом и отмечают новое положение мениска титрованного раствора. При замене ртутного затвора водяным можно работать с любыми водными титрованными растворами.

Однако при этом надо иметь в виду следующее: титрованный раствор, входя в бюретку, проходит по каналу, смоченному водой. Поэтому столбик титрованного раствора вблизи пузырька воздуха имеет меньшую концентрацию, чем остальной титрованный раствор. Но раствор, находящийся в верхней части бюретки, проходит по каналу, уже промытому предыдущими порциями раствора, и поэтому в верхней части бюретки и около кончика концентрация раствора постоянная.

Во время титрования столбик воды проходит по каналу, смоченному титрованным раствором, и постепенно слой воды загрязняется. Поэтому одной и той же бюреткой можно пользоваться только для работы с растворами какого-либо одного вещества. Если нужно ту же бюретку использовать для работы с другим раствором, ее следует разобрать, воду вылить и заменить чистой.

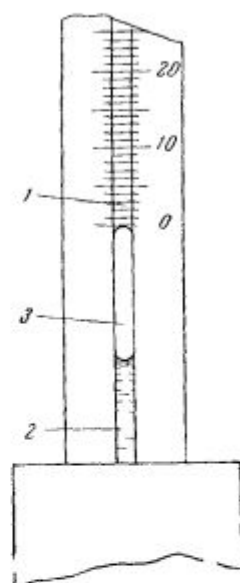


Рис. 87 Титрованный раствор в капиллярной бюретке с водяным затвором

1—титрованный раствор,
2—вода, 3—пузырек воздуха

Бюретки с пневматическими затворами

Вместо бюреток с ртутными или водяными затворами можно применять бюретки с пневматическими затворами [79], действие которых основано на принципе, предложенном Е. А. Шиловым [146, 147] для пневматических микробюреток.

В отличие от ранее описанных бюреток затвор присоединяется здесь к короткой части капиллярной трубки (рис 88). Устройство затвора точно такое же, как описано выше (см стр 98, рис 84), но в полости 4 нет ртути. При вращении ми-

крометрический винт 6 поднимает резиновую прокладку 3; вращение винта продолжают до тех пор, пока прокладка не окажется довольно сильно растянутой.

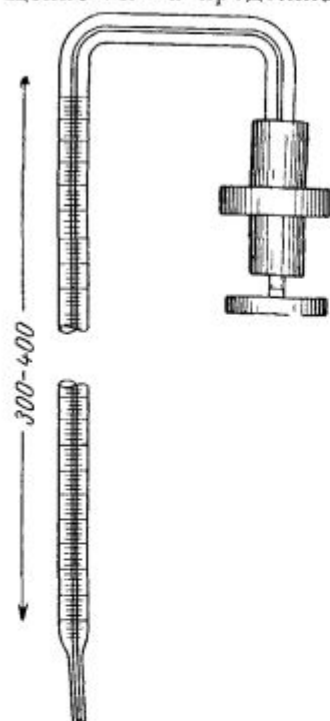


Рис. 88. Ультрамикробюретка с пневматическим микрорегулятором.

Тогда открытый конец бюретки погружают в подставленный стакан с титрованным раствором и вращают винт в обратном направлении. Резиновая прокладка сжимается и опускается, давление в бюретке уменьшается и раствор входит в канал бюретки. Его мениск устанавливают на нулевом делении, находящемся в верхней части капилляра. Стакан с титрованным раствором удаляют, кончик бюретки вытирают и опускают в стакан с титруемой жидкостью. Вращая винт, поднимают резиновую прокладку, давление в бюретке повышается и жидкость вытекает из канала бюретки в стакан с титруемым раствором. При навыке, который легко приобретает, можно титровать с любой скоростью и останавливать титрование в нужный момент.

Бюретка, схема которой дана на рис 89, представляет собой толстостенный градуированный ка-

пилляр 1 с тонким оттянутым концом, согнутым под прямым углом. Другой конец капилляра, тоже согнутый под прямым углом, соединен с резиновой трубкой 2, служащей резервуаром



Рис. 89. Ультрамикробюретка с пневматическим микрорегулятором:

1—капиллярная трубка (бюретка); 2—резиновая трубка, 3—винтовой зажим, 4—стеклянная палочка

ртути. Ртуть выталкивается или всасывается движением винтового зажима 3. От титрованного раствора ртуть отделяется воздушной прослойкой [44, 271].

В приборе, представленном на рис. 90, ртуть также отделяется от раствора столбиком воздуха [44]. При вращении винта ртутного регулятора правый столбик ртути, находящийся в открытой трубке, поднимается или опускается, вследствие чего над левым столбиком ртути создается небольшое положительное или отрицательное давление, что дает возможность выпускать раствор из бюретки или втягивать его в нее.

Гидростатические бюретки

В некоторых бюретках вытеснение титрованного раствора осуществляется под влиянием собственной тяжести раствора; наполнение бюреток происходит вследствие капиллярности. Действие гидростатических бюреток основано на том, что в капилляре, не погруженном в жидкость, уровень последней может быть выше, чем в таком же капилляре, погруженном в жидкость. Это объясняется тем, что в первом случае жидкость удерживается в капилляре не только в силу капиллярности, но и благодаря поверхностному натяжению у нижнего свободного конца капилляра. Поверхностное натяжение устраняется при погружении капилляра в жидкость и некоторая часть жидкости вытекает из капилляра.

Бюретки, устройство которых основано на этом явлении, называют «сочащимися» [287, 288].

Схема одной из таких бюреток [267] дана на рис. 91. Бюретка представляет собою толстостенную стеклянную трубку внутренним диаметром 0,6—2 мм, дважды согнутую в разные стороны под прямым углом; идущий вниз конец трубки оттянут в узкий капилляр. Длина бюретки около 300—400 мм; средняя часть, снабженная миллиметровой шкалой, около 200—300 мм длиной. Трубка прикреплена к рейке (линейке), вращающейся в плоскости рисунка вокруг оси в деревянном штативе; это дает возможность поднимать и опускать кончик бюретки.

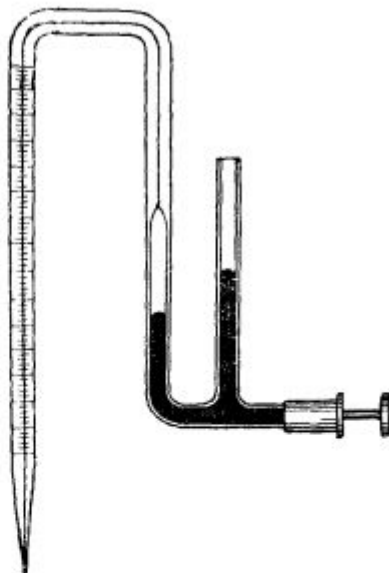


Рис. 90. Капиллярная бюретка с ртутным регулятором.

Для наполнения кончик бюретки поднимают по возможности выше, подносят к нему стакан с титрованным раствором и погружают кончик в раствор. Благодаря капиллярным силам раствор входит в канал бюретки. (Можно также осторожно всосать раствор в бюретку через идущую вверх часть трубки, на которую для этого надевают резиновую трубку с мундштуком.) Когда жидкость входит в среднюю часть трубки, всасывание ускоряется. Для замедления всасывания наклон бюретки постепенно уменьшают. При некотором наклоне (близком к горизонтальному положению) всасывание жидкости прекращается. При навыке удастся остановить мениск раствора на любом

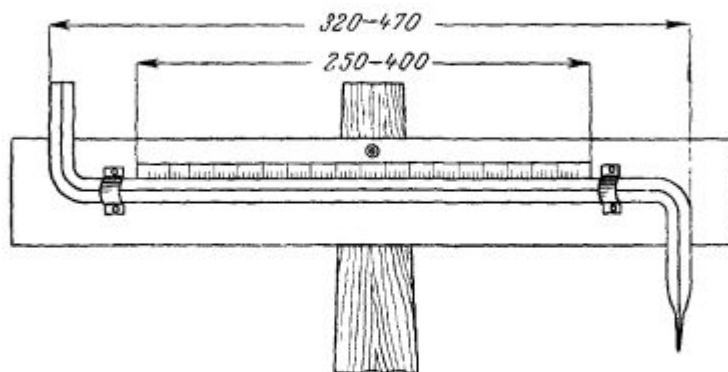


Рис. 91. Гидростатическая ультрамикробюретка.

уровне. После заполнения бюретку ставят в горизонтальное положение или немного наклоняют в правую сторону. Если кончик бюретки погрузить в титруемый раствор, то из капилляра начнет вытекать жидкость. При удалении сосуда с раствором истечение жидкости из бюретки прекращается.

К недостаткам таких бюреток относится довольно большая скорость вытекания из них раствора, что приводит к частому перетигровыванию и неустойчивости мениска. Чтобы избежать этого, к идущему вверх концу наполненной бюретки присоединяют встык капилляр для торможения вытекания жидкости (рис. 92). Чем тоньше и длиннее капилляр, тем медленнее вытекает жидкость из бюретки. Длина капилляра 50—100 мм, диаметр канала 0,05—0,2 мм. Перед наполнением бюретки капилляр осторожно удаляют. Раствор вводят дальше нулевой точки и снова присоединяют капилляр.

Бюретку ставят в почти горизонтальное положение, опускают кончик в стакан с тем же раствором и дают жидкости вытекать

до тех пор, пока ее мениск не остановится на нулевом делении. Затем стакан удаляют и кончик бюретки вытирают кусочком фильтровальной бумаги.

Для титрования кончик бюретки опускают в титруемый раствор и дают вытекать жидкости до изменения окраски индикатора, после чего титруемый раствор немедленно удаляют. Для перемешивания жидкости во время титрования стакан с раствором осторожно вращают, кончик бюретки при этом перемешивает жидкость.

Во время титрования и особенно в самый последний момент нельзя изменять наклон бюретки. При сильном наклоне вправо жидкость вытекает слишком быстро, при большом наклоне влево возникает опасность проскока титруемой жидкости в бюретку. Следует придать бюретке такое положение, чтобы при погружении кончика в титруемый раствор жидкость из нее медленно вытекала.

М. П. Поляков [107] предложил следующую конструкцию бюретки (рис. 93). Горизонтально укрепленная градуированная стеклянная трубка переходит в сифон с оттянутым кончиком. Кончик капилляра находится на уровне горизонтальной части прибора, поэтому гидростатическое давление в конце капилляра равно нулю и раствор из бюретки не вытекает. При небольшом наклоне вправо кончик капилляра оказывается ниже уровня жидкости в бюретке и в нем появляется гидростатическое давление, недостаточное, однако, для преодоления поверхностного натяжения мениска в кончике капилляра, и поэтому жидкость не вытекает. Но если кончик капилляра погрузить в жидкость, то мениск исчезает и тотчас начинается вытекание раствора.

Для наполнения бюретку ставят в почти вертикальное положение и кончик капилляра погружают в титрованный раствор. Благодаря капиллярности жидкость входит в капилляр и заполняет сифон и бюретку.

Бюретка Полякова рассчитана на 1—2 мл, но если емкость ее уменьшить, то такие бюретки можно применять и в ультрамикроанализе; при этом диаметр трубки должен быть 0,8—1 мм и длина 250—400 мм.

К положительным качествам гидростатических бюреток относится простота устройства и соприкосновения жидкости толь-



Рис. 92. Капилляр для торможения вытекания раствора, присоединенный к гидростатической ультрамикробюретке.

ко со стеклом. При помощи гидростатических бюреток можно дозировать объемы не менее 20 мкл.

Если при титровании расходуется очень мало жидкости, то пользуются «сочащейся» бюреткой, укрепленной неподвижно и представляющей собою трубку, один конец которой оттянут. Внутренний диаметр трубки 0,5—0,1 мм [287].

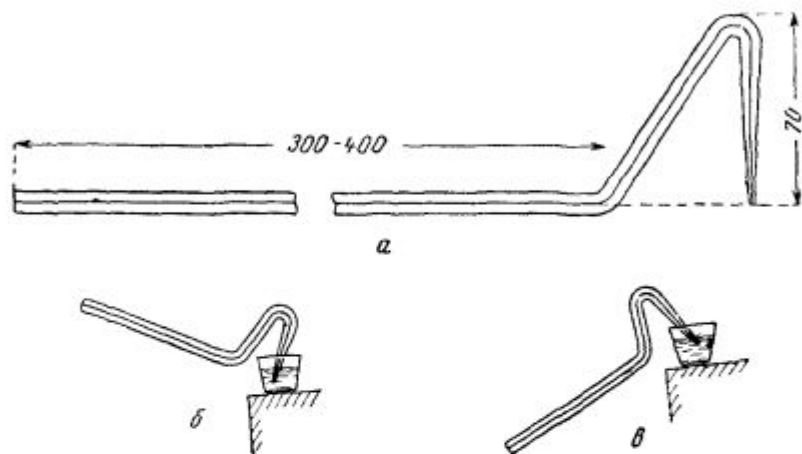


Рис. 93. Гидростатическая ультрамикробюретка Полякова:
а—общий вид, б—положение при титровании; в—положение при наполнении.

Если на одно титрование должно пойти 0,05—0,5 мкл раствора, то пользуются бюретками для титрования под микроскопом [195]. Принцип дозировки израсходованного титрованного раствора основан на измерении при помощи окулярного микрометра положения мениска жидкости в капиллярной бюретке (диаметром около 0,2 мм) до и после титрования. Выливание раствора из бюретки достигается повышением давления в ней. Метод рекомендуется для работы с растворами сравнительно высоких концентраций (0,5 н.).

Другие варианты гидростатических бюреток описаны в ряде работ [206, 243, 295, 307, 342, 380].

Некалиброванные бюретки

К некалиброванным бюреткам относятся так называемые весовые бюретки.

Гравиметрическое ультрамикротитрование было впервые предложено Б. Ф. Ормонтом [103, 104]. Оно производится следующим образом. Титруют из бюретки, представляющей собой стеклянную трубку диаметром около 3 мм, один конец которой

оттянут в капилляр. К другому концу присоединен кран и капилляр для торможения. Израсходованное количество титрованного раствора определяется не по объему, а по массе. Вследствие этого под титром понимают количество растворенного вещества, содержащегося в 1 г раствора, под нормальностью — число грамм-эквивалентов вещества, содержащееся в 1 кг раствора (или число *мкг-экв* в 1 мг раствора).

Бюретку с раствором взвешивают на аналитических весах до и после титрования. Разница в массе показывает количество израсходованного раствора.

В литературе описан ряд других весовых бюреток, которые можно применять для ультрамикроопределений [64, 255, 322].

Большинство аналитических весов разных моделей позволяет взвешивать с ошибкой $\pm 0,2$ мг. Одно гравиметрическое титрование связано с двумя взвешиваниями, следовательно, общая ошибка взвешивания может достигать $\pm 0,4$ мг. Если допустить относительную ошибку определения 1%, то титровать таким методом можно только в том случае, если на титрование расходуется не меньше 40 мг раствора.

Другой способ титрования с помощью некалиброванных бюреток был предложен К. Комареком. Для титрования по методу Комарека готовят титрованный раствор, в котором, кроме активного (титрующего) вещества, содержится большое количество специально прибавленного инертного в данном процессе вещества, не оказывающего влияния на определение конца титрования [287, 288].

По окончании титрования исследуемого раствора его смывают в центрифужную или обычную пробирку и определяют количество инертного вещества приемами объемного микроанализа. Например, к титрованным растворам кислот (или щелочей) добавляют большое количество иодата калия, который определяют в оттитрованном растворе иодометрически; к раствору роданида аммония добавляют большое количество нитрата кальция. В оттитрованном растворе кальций осаждают в виде оксалата, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют раствором перманганата калия. Зная соотношение активного и инертного веществ в титрованном растворе, по количеству найденного в оттитрованном растворе инертного вещества можно вычислить количество израсходованного на титрование активного вещества.

Практически же поступают следующим образом: сначала титруют несколько миллилитров стандартного раствора (т. е. раствора, содержащего известное количество определяемого вещества) сложным титрованным раствором. Например, титруют стандартный раствор соляной кислоты титрованным рас-

твором едкого кали, содержащим большое количество иодата калия. Затем в оттитрованном растворе после добавления избытка соляной кислоты и иодида калия титруют выделившийся иод из микробюретки раствором тиосульфата натрия.

Пример. Титруют 5 $\mu\text{л}$ 0,0100 н. раствора соляной кислоты раствором едкого кали, содержащим большое количество иодата калия. В оттитрованном растворе иодометрически определяют иодат. На это израсходовано 0,86 $\mu\text{л}$ раствора тиосульфата натрия. Следовательно, 1 $\mu\text{л}$ раствора тиосульфата натрия соответствует $\frac{5 \cdot 0,01}{0,86} = 0,058 \text{ мг-экв HCl}$.

Допустим, что при определении содержания соляной кислоты в 3,5 $\mu\text{л}$ раствора неизвестной концентрации израсходовано 0,51 $\mu\text{л}$ раствора тиосульфата натрия.

Отсюда вычисляем содержание и концентрацию HCl в исследуемом растворе:

Содержание HCl равно $0,51 \cdot 0,058 \cdot 36,5 = 1,08 \text{ мг}$ (36,5 — микрограмм-эквивалент HCl).

Концентрация HCl составит $\frac{1,08}{3,5} = 0,3 \text{ мг/мл}$.

Таким образом, нет необходимости знать объем раствора едкого кали, израсходованного на титрование соляной кислоты, и, следовательно, это определение можно выполнять с некалиброванной капиллярной бюреткой.

Описания ультрамикробюреток, других конструкций имеются во многих работах [89, 155, 216, 228, 233, 235, 249, 254, 266, 272, 276, 298, 329, 338, 347, 384, 385, 390, 392].

Пипетки

Пипетки представляют собою толстостенные капилляры, один конец которых оттянут. Длина пипетки 150—200 мм , ширина 4—6 мм , диаметр канала 0,4—1 мм . Емкость таких пипеток 0,1—0,2 мл . Длина градуированной части 100—150 мм ; на ней нанесено 100 делений, каждому делению соответствует объем в 1 $\mu\text{л}$. Конец пипетки должен быть сильно оттянут, в противном случае на широком конце остается значительный объем жидкости и такая пипетка непригодна для точной дозировки.

Очень удобны пипетки, применяемые для анализа крови (меланжеры), емкостью 10 или 20 $\mu\text{л}$ (рис. 94). Кроме меток на 10 и 20 $\mu\text{л}$, меланжер имеет метку на 1 мл . Если всосать в меланжер 20 $\mu\text{л}$ какого-либо раствора, а затем воду до метки 1 мл , то получится разбавленный в 50 раз раствор. Находящийся в расширенной части меланжера стеклянный шарик способствует перемешиванию раствора.

Пипетки емкостью 0,05—0,1 мл (50—100 мкл) с одной меткой [122] изображены на рис 95

В литературе описаны капиллярные пипетки (рис 96) с сужением [44, 181, 283, 299] Сужение заменяет калибровочную метку, поэтому в пипетках емкостью меньше 50 мкл оно должно быть резким, нерастяннутым Сначала жидкость всасывают в

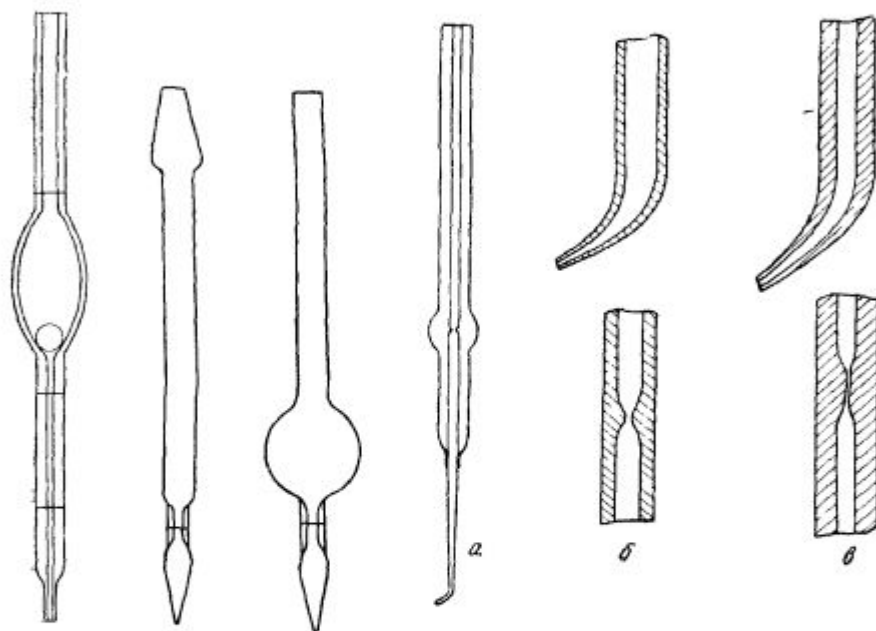


Рис 94 Метланжер
Рис 95 Пипетки емкостью 0,05—0,1 мл с одной меткой

Рис 96 Капиллярные пипетки с сужением
а—общий вид б—правильная форма сужения и кончика пипетки в—неправильная форма сужения и кончика пипетки

пипетку так, чтобы она поднялась выше сужения, а затем под действием небольшого давления мениск опускают до сужения. Для выливания жидкости на долю секунды повышают давление, мениск проталкивается через сужение, а затем для опорожнения пипетки достаточно только небольшого давления.

Для отмеривания нескольких микролитров жидкости рекомендуют неподвижно укрепленную пипетку [302]. Пипетка (рис 97) представляет собой капилляр 1 с оттянутым и несколько изогнутым кончиком, что позволяет касаться им стенки сосуда. Для наполнения кончик пипетки опускают в сосуд 5 с рас-

твором, закрывают кран 2 и через открытый кран 3 осторожно всасывают жидкость несколько выше метки, затем закрывают

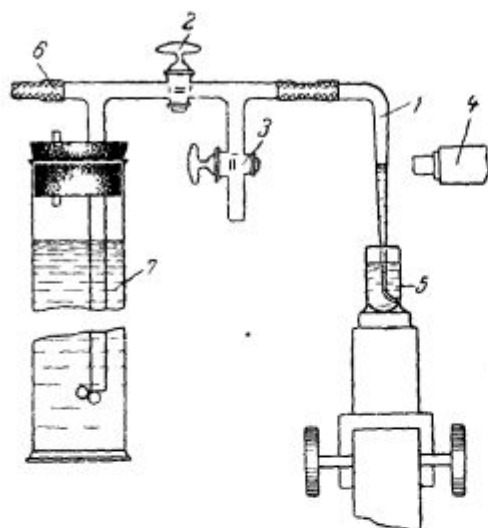


Рис 97. Неподвижно укрепленная пипетка:

1—пипетка, 2, 3—краны, 4—микроскоп; 5—сосуд; 6—трубка для сжатого воздуха; 7—регулятор давления.

кран 3 и через микроскоп 4 (или лупу) наблюдают за медленным опусканием мениска. Если мениск не достигает метки, то на долю секунды открывают кран 2. Когда мениск доходит до метки, сосуд 5 с раствором быстро опускают ниже кончика пипетки; поверхностное натяжение препятствует вытеканию жидкости из пипетки. Сосуд 5 заменяют другим сосудом, в который требуется перенести жидкость из пипетки, и устанавливают его таким образом, чтобы кончик пипетки касался внутренней стенки сосуда около его дна. Открывают кран 2 и через трубку 6 вводят сжатый воздух. Регулятор давления 7 поддерживает давление для выталкивания жидкости из пипетки постоянным.

Нужное давление достигают опусканием трубки приблизительно на 200 мм в воду. При уменьшении столба воды давление уменьшается; напротив, при более глубоком погружении трубки давление в приборе повышается. При удачном регулировании давления несколько микролитров раствора вытекает из пипетки за 5—8 сек.

Пипетка для дозирования очень малых объемов при работе на предметном столике микроскопа [6] имеет поршневое устройство (рис. 98) для преодоления поверхностного натяжения. Пипетка представляет собою капилляр с оттянутым кончиком диаметром 0,01—0,02 мм. Капилляр соединен с поршневым устройством (шприц), позволяющим всасывать раствор или медленно выталкивать его из капилляра. Выпущенный объем определяют под микроскопом по разности уровней жидкости в пипетке до и после работы. Такая пипетка может быть применена в качестве бюретки.

Нетрудно приготовить пипетки с автоматически устанавливающейся нулевой точкой [387], емкостью 1—20 мкл, из капилляров, которые для удобства обращения, предохранения от по-

ломки, а также для устранения нагревания руками укрепляют (пробкой, парафином, воском) в широкой стеклянной трубке (рис. 99).

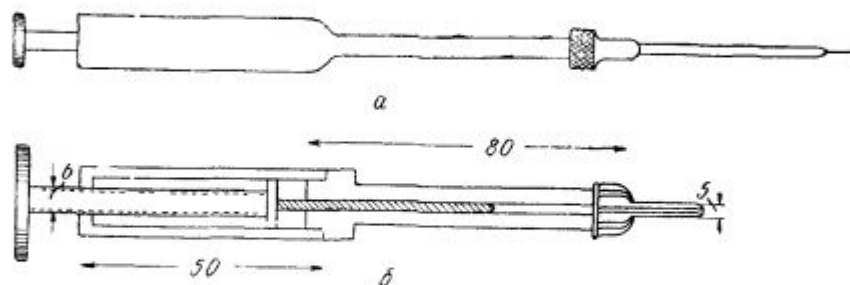


Рис. 98. Пипетка с поршневым устройством:
а—общий вид; б—разрез.

При погружении в вертикальном положении кончика капилляра в раствор (рис. 100) жидкость в капилляре поднимается до некоторого уровня h , высота которого определяется формулой:

$$h = \frac{4p}{g\rho d} = \frac{p}{245,4\rho d} \quad (23)$$

где h — высота подъема жидкости в вертикально стоящем капилляре, см;

p — поверхностное натяжение жидкости, дин/см ;

g — ускорение силы тяжести, равное $981,5 \text{ см/сек}^2$;

ρ — плотность жидкости, г/см^3 ;

d — диаметр капилляра, см.

Высота подъема жидкости в вертикально стоящем капилляре является одновременно длиной заполненной части капилляра l_{90° .

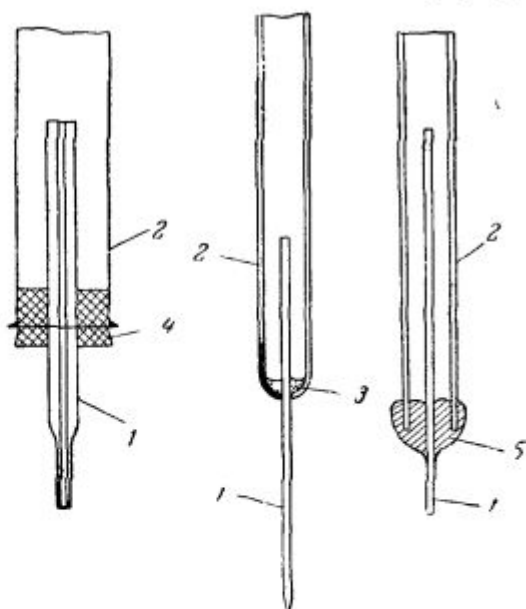


Рис. 99. Капиллярные пипетки с автоматически устанавливающейся нулевой точкой, укрепленные в широкой стеклянной трубке:
1—капилляр; 2—трубка (держатель); 3—менделеевская замазка; 4—пробка, 5—воск или парафин.

Если капилляр наклонить под некоторым углом α к поверхности жидкости, то последняя поднимается значительно дальше внутрь капилляра, однако ее уровень (h) не превышает уровня жидкости в предыдущем случае:

$$l_{\alpha} = \frac{h}{\sin \alpha} = \frac{\rho}{245,4 \rho d \sin \alpha} \quad (24)$$

где l_{α} — длина заполненной части в наклонно стоящем капилляре, см.

Вычислим, например, длину заполненной водой при 20°C ($\rho = 72,75$ дин/см, $\rho = 0,998$ г/см³) части капилляра диаметром

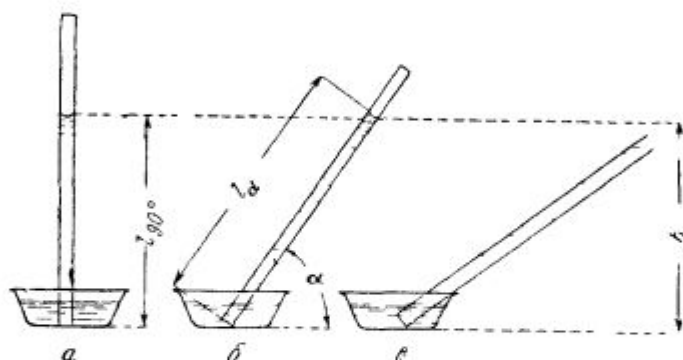


Рис. 100. Высота подъема жидкости в капилляре.

1 мм (0,1 см) при условии, что капилляр стоит вертикально ($\sin 90^{\circ} = 1$), и в том же капилляре, наклоненном под углом 30° ($\sin 30^{\circ} = 0,5$) к поверхности воды:

$$l_{90^{\circ}} = \frac{72,75}{245,4 \cdot 0,1 \cdot 0,998} = 2,94 \text{ см} = 29,4 \text{ мм}$$

$$l_{30^{\circ}} = \frac{72,75}{245,4 \cdot 0,1 \cdot 0,5 \cdot 0,998} = 5,88 \text{ см} = 58,8 \text{ мм}$$

Объем (V) вошедшей в капилляр жидкости в мл может быть вычислен по формуле:

$$V = 0,25\pi d^2 h = \frac{0,25\pi d \rho}{245,4 \rho \sin \alpha} = \frac{d \rho}{312,6 \rho \sin \alpha} \quad (25)$$

Вычислим, например, объем воды при 20 °С, которая может войти в капилляр диаметром 1 мм (0,10 см) при условии, что капилляр стоит вертикально ($\sin 90^\circ = 1$):

$$V = \frac{0,1 \cdot 72,75}{312,6 \cdot 0,998 \cdot 1} = 0,0232 \text{ мл, или } 23,2 \text{ мкл}$$

Если этот же капилляр наклонить под углом 45° ($\sin 45^\circ = 0,7$), то в него войдет больший объем воды:

$$V = \frac{0,1 \cdot 72,75}{312,6 \cdot 0,998 \cdot 0,7} = 0,0331 \text{ мл, или } 33,1 \text{ мкл}$$

Если жидкость введена в наклонно стоящий капилляр, то при перемещении его в вертикальное положение из него вытекает некоторый объем жидкости.

Если кончик капилляра диаметром 1 мм и длиной 25 мм вертикально погрузить в воду, то вода в нем поднимается, как мы только что вычислили, на 29,4 мм. Если же капилляр наклонить под углом 30°, то жидкость могла бы подняться на 58,8 мм. Но если длина капилляра меньше этой величины, то жидкость войдет до самого конца капилляра (рис. 100, в). Таким образом, если капилляр поставить под некоторым углом к поверхности жидкости, в которую погружен один из его концов, он наполнится до конца и в него войдет определенный и постоянный для данного капилляра объем жидкости.

Емкость таких пипеток в зависимости от их внутреннего диаметра и длины приведена ниже:

Внутренний диаметр, мм	0,8	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2
Длина, мм	40	50	72	43	64	32
Емкость (приблизительно), мкл	20	10	5	3	2	1

На рис. 101 дана схема пипетки, в которой нулевая точка устанавливается другим способом. Пипетка представляет собою толстостенный капилляр 1 длиной около 64 мм, внутренним диаметром 2 мм (емкость около 200 мкл) или такой же длины, но внутренним диаметром 1 мм (емкость около 50 мкл). Верхний конец пипетки впаян в резервуар 2, закрываемый маленьким ре-

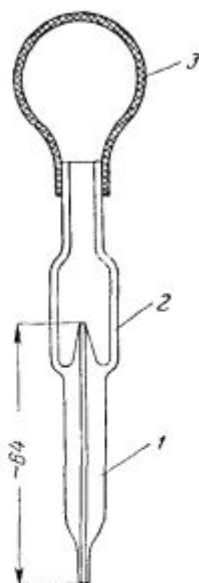


Рис. 101. Капиллярная пипетка с автоматически устанавливающейся нулевой точкой:
1—капилляр; 2—резервуар 3—резиновый колпачок.

зиновым колпачком 3. Колпачок слегка сжимают, кончик пипетки опускают в жидкость, которую следует набрать в пипетку, и разжимают колпачок. Жидкость при этом входит в капилляр 1, а избыток ее выливается в резервуар 2. Когда всасывание жидкости прекращается, кончик пипетки вынимают из жидкости, вытирают его снаружи и опускают в сосуд, в который надо ввести отмеренный объем жидкости. Колпачок сжимают, и жидкость из капилляра пипетки вытекает. Аналогичная, но более простая пипетка емкостью 0,1—10 мкл [229] показана на рис. 102.

В литературе имеются описания других конструкций пипеток для ультрамикрoанализа [157, 159, 229, 313, 353, 361, 372, 387].

Само собой разумеется, что все измерительные капиллярные пипетки должны быть перед работой промыты и высушены.



Рис. 102. Капиллярная пипетка с автоматически устанавливающейся нулевой точкой:

1—капилляр; 2—толстостенная трубка; 3—резиновая трубка, 4—стеклянная палочка, 5—парафин.

Мерные колбы

Для приготовления растворов из маленьких навесок анализируемых веществ пользуются мерными колбами (рис. 103) небольшой емкости [265].

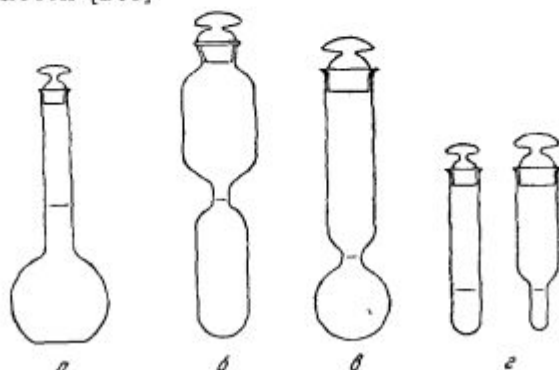


Рис. 103. Мерные колбы:

а—обычной формы; б—цилиндрические; в—шарообразные; г—колбы, изготовленные из пробирок.

Ниже приведены размеры колб различной формы:

Колбы обычной формы (рис. 103, а):

Емкость колбы, мл . . .	5	3	2
Диаметр широкой части, мм	22—24	18—20	14—16
Диаметр шейки, мм	6—8	5—6	4—5

Цилиндрические колбы (рис. 103, б):

Емкость колбы, мл	5	3	2
Диаметр нижней части, мм	12	10	10
Высота нижней части, мм	28	22	14
Диаметр шейки, мм	4	4	3

Шарообразные колбы (рис. 103, в):

Емкость колбы, мл . . .	2	1	0,5	0,25
Диаметр шара, мм . . .	16	12—13	10	8
Диаметр шейки, мм . . .	4—5	3—4	2—3	2—3

Мерные колбы емкостью 1 мл и меньше готовят из небольших пробирок с притертыми пробками (рис. 103, г):

Емкость колбы, мл . . .	1	0,5	0,25	0,10
Диаметр нижней части, мм	8	6	5	4
Расстояние от метки до дна, мм	20	17	12	7—8

Колбы с малым диаметром шейки обладают недостаточной прочностью. Поэтому для некоторых работ рекомендуются [56, 324] колбы емкостью 0,2—0,5 мл, которые выдувают из толстостенного капилляра внутренним диаметром около 2 мм. Колбу закрывают относительно большим пришлифованным колпачком (рис. 104).

Раствор вводят в верхнюю расширенную часть колбы и центрифугированием переводят в нижнюю часть, доливая раствор до метки с помощью капиллярной пипетки. Для опорожнения колбу центрифугируют колпачком вниз. Жидкость при этом выливается в колпачок, и из него берут аликвотную часть для анализа.

Для удобства перемешивания малых объемов жидкости в такие колбы вводят стеклянный шарик диаметром 2—3 мм. При легком встряхивании колбы шарик перемещается и перемешивает жидкость. Колбы калибруют вместе с шариками.

Ошибку (в %) в измерении объема жидкости в мерных колбах вычисляют по формуле:

$$\pm \Delta V = \frac{\pi d^2 S}{4V} \cdot 100 = \frac{78,5d^2 S}{V} \quad (26)$$

где V — емкость колбы, мл;

d — диаметр шейки колбы около метки, см;

S — ошибка в определении положения мениска, см.

Нетрудно вычислить, что в шарообразной колбе емкостью 1 мл, внутренний диаметр шейки которой равен 3 мм, ошибка определения емкости составляет 0,14%, если считать, что при установлении положения мениска допускают ошибку в 0,2 мм.

Анализ этого уравнения показывает, что наименьшую точность измерения дают колбы, изображенные на рис. 103, г, так как у них при малой емкости большой диаметр шейки. Следовательно, для повышения точности измерения объема необходимо по возможности уменьшать внутренний диаметр шейки колбы.

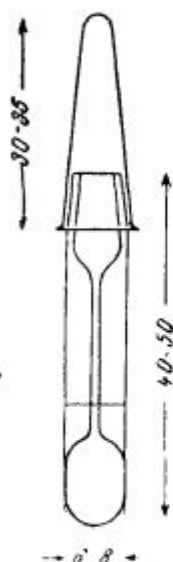


Рис. 104. Мерная колба с колпачком.

Сосуды для титрования

Около 1—50 мкл растворов титруют в маленьких конусах (стаканах). Такие конусы делают из стеклянных трубок. Вместо того чтобы припаять палочку, в качестве ручки оставляют отрезок трубки длиной 50—80 мм. Диаметр конусов 1,5—8 мм, глубина 2—10 мм. Конусы очень удобны в обращении, их можно держать в горизонтальном положении и даже отверстием вниз, при этом раствор из них не выливается. Окраска очень маленьких объемов жидкости в таких сосудах обычно хорошо видна.

Если раствор во время титрования надо нагревать, то ручка конуса должна быть изогнутой. Для нагревания конус погружают в тигель с горячей водой (рис. 105).

Раствор в объеме нескольких микролитров титруют [287] в изогнутой толстостенной трубке для титрования (рис. 106) внутренним диаметром 1—2 мм и длиной 60—80 мм. Трубку 1 помещают в муфту 2 из резиновой трубки, укрепляют в штативе в

положении, указанном на рисунке, и присоединяют небольшой отрезок толстостенной резиновой трубки 3, закрытый стеклянной палочкой 4. В канал трубки 1 при помощи капиллярных пипеток вводят известный объем титруемого раствора и индикатор. При введении раствора трубку 3 слегка сжимают, а затем отпускают. Титруемая жидкость входит на небольшую глубину в канал трубки и образует столбик 5.

«Сочащуюся» капиллярную бюретку 6 с титрованным раствором укрепляют неподвижно в штативе таким образом, чтобы кончик бюретки находился на уровне отверстия трубки. Вследствие относительно большого поверхностного натяжения мениска жидкости у выхода из бюретки раствор из нее не вытекает. Если затем слегка сжать трубку 3, то столбик титруемого раствора поднимется, уровень раствора окажется выше кончика бюретки и жидкость начнет вытекать из бюретки (рис. 107). Тотчас же прекращают сжатие, столбик жидкости опускается и перемешивается с вошедшей порцией титрованного раствора, истече-

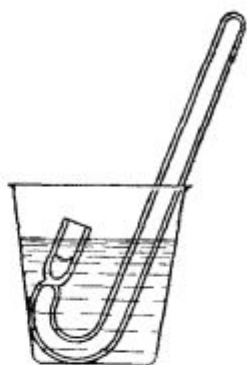


Рис. 105. Нагревание раствора в конусе (стакане) в водяной бане.

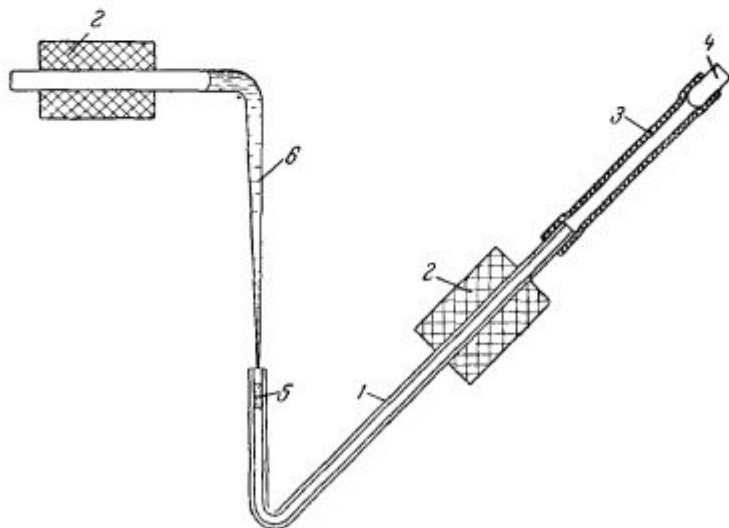


Рис. 106. Трубка для титрования:

1—трубка; 2—муфты; 3—резиновая трубка; 4—стеклянная палочка; 5—титруемая жидкость; 6—капиллярная «сочающаяся» бюретка.

ние раствора из бюретки при этом прекращается. Титруют таким образом до изменения окраски индикатора.

На рис. 108 дана схема аналогичного прибора для титрования под микроскопом 0,5 мкл раствора и больше [214]. Подъем и опускание столбика жидкости в капилляре, находящемся во влажной камере, производится при помощи ртутного затвора (см. рис. 83

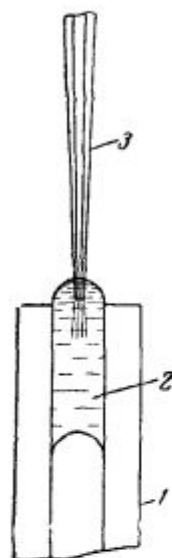


Рис. 107. Титрование в трубке:

1—трубка для титрования, 2—титруемый раствор, 3—кончик капиллярной «сосущей» бюретки.

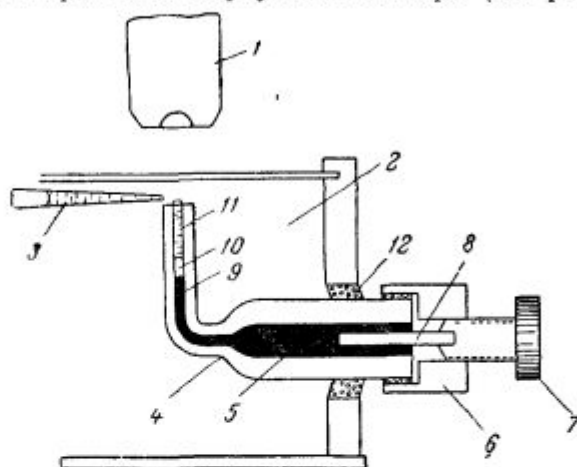


Рис. 108. Схема прибора для титрования под микроскопом 0,5 мкл раствора:

1—объектив, 2—влажная камера, 3—калиброванная капиллярная пипетка, 4—трубка, 5—ртуть, 6—затвор, 7—винт; 8—никромовый поршень, 9—мениск ртути, 10—пузырек воздуха, 11—титруемая жидкость, 12—цементирующая масса

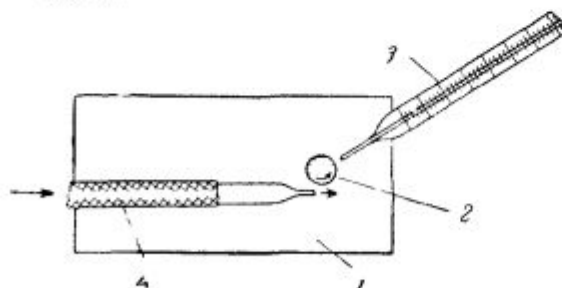


Рис. 109. Титрование на предметном стекле:

1—предметное стекло, 2—титруемая капля, 3—калиброванная капиллярная пипетка, 4—трубка для подачи воздуха

предметном стекле [387]. Чтобы капля не растекалась, стекло покрывают тонким слоем чистого парафина (рис. 109). Титрованный раствор находится в калиброванной капиллярной пи-

и 84, стр. 98). Жидкость в этом капилляре освещается сверху (опак-иллюминатор), и свет отражается от блестящего мениска ртути, поэтому окраска индикатора хорошо заметна при наблюдении в микроскоп.

Маленькие капли раствора титруют на

петке 3. Титруемый раствор перемешивают струей воздуха или лучше очень тонкой стеклянной палочкой.

Рекомендуется также титрование капель раствора на белых фарфоровых пластинках с углублениями [283].

КАЛИБРОВКА ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Бюретки

Перед калибровкой бюретки (так же как и пипетки) должны быть промыты хромовой смесью и водой.

Капиллярные бюретки калибруют следующим способом [146, 182, 334]. Кончик бюретки опускают в стакан с чистой ртутью и водой и, вращая микровинт, вводят в нее сначала воду, затем ртуть и снова воду. Столбик ртути должен занимать приблизительно 10—30 делений шкалы бюретки.

Вращением микровинта заставляют столбик ртути перемещаться в канале бюретки и записывают число делений шкалы, которое в каждом новом положении занимает столбик ртути. Измерив таким путем длину столбика ртути во всех участках градуированной части бюретки, его переводят во взвешенный бюкс. Попавшие вместе со ртутью в бюкс капли воды удаляют полосками фильтровальной бумаги. После удаления остатков влаги бюкс со ртутью взвешивают и по разности определяют массу ртути. Найденную массу ртути в граммах делят на массу 1 мл ртути при данной температуре (табл. 2) и таким образом находят объем ртути в миллилиграх. Если масса ртути выражена в миллиграммах, то объем будет выражен в микролитрах

Таблица 2

Масса 1 мл ртути, взвешенной в воздухе латунными разновесками [93]

Температура воздуха °C	Масса г	Температура воздуха °C	Масса г
0	13,596	18	13,552
5	13,584	20	13,547
10	13,571	25	13,535
15	13,559	30	13,522

При калибровке капиллярных бюреток могут встретиться два случая:

1. Столбик ртути в разных участках бюретки занимает по длине одинаковое число делений. Случай наиболее благоприятный, но довольно редкий. Это означает, что диаметр капилля-

ра везде одинаков, и, следовательно, все деления бюретки равноценны. Допустим, что столбик ртути в любом месте канала бюретки занимает по длине 28 делений и при 20 °С имеет массу 156,40 мг. Нетрудно найти, что объем столбика (V) равен:

$$V = \frac{156,40}{13,547} = 11,54 \text{ мкл}$$

Значит, одному делению соответствует объем (V_1):

$$V_1 = \frac{11,54}{28} = 0,41 \text{ мкл}$$

Если на титрование расходуется столбик раствора, занимающий n делений шкалы этой бюретки, то израсходованный на титрование объем равен $0,41n$ мкл.

Для проверки правильности калибровка в канал бюретки вводят указанным выше способом столбик ртути, занимающий по длине около 100—200 делений. Точно отмечают длину столбика в делениях шкалы и ртуть взвешивают. Определяют объем столбика умножением его длины на цену деления, а также делением его массы на 13,547 (см. табл. 2). Обе величины должны совпадать; допустимы отклонения не более чем на 0,5%.

2. Столбик ртути в разных участках бюретки занимает по длине разное число делений, т. е. канал бюретки в разных местах имеет разные диаметры, и, следовательно, равным по длине делениям соответствуют разные объемы.

Допустим, что столбик ртути в разных местах канала бюретки занимает при 20 °С следующую длину:

От 0 до 16 деления	16 делений
От 16 до 32,5 деления	16,5 деления
От 32,5 до 49,5 деления	17 делений
и т. д.	

Масса этого столбика ртути оказалась равной 82,80 мг и его объем, следовательно, равен $\frac{82,80}{13,547} = 6,11$ мкл.

Отсюда находим объем, соответствующий каждому делению шкалы в интервалах:

$$\text{От 0 до 16 деления } \frac{6,11}{16} = 0,382 \text{ мкл}$$

$$\text{От 16 до 32,5 деления . . . } \frac{6,11}{16,5} = 0,37 \text{ мкл}$$

$$\text{От 32,5 до 49,5 деления . . } \frac{6,11}{17} = 0,36 \text{ мкл}$$

и т. д.

Следовательно, объем, соответствующий 8 делениям шкалы, равен $8 \cdot 0,382 = 3,06$ мкл, 23 делениям соответствует $6,11 + 7 \cdot 0,37 = 8,70$ мкл и т. д.

На основании этих данных составляют паспорт бюретки от нулевого деления последовательно до каждого деления.

Ртутные бюретки, в которых дозировка израсходованного раствора основана на учете числа поворотов микровинга (см. стр. 99), калибруют следующим образом. Сначала поворачивают микровинт до тех пор, пока мениск ртути не окажется на уровне открытого конца бюретки. Затем делают определенное число полных оборотов винта, вытекающую ртуть собирают в бюкс и взвешивают. По массе ртути определяют ее объем, затем делят на число сделанных оборотов микровинта и узнают, какой объем жидкости вытесняется из бюретки при одном полном обороте микровинта.

При калибровке капиллярных гидростатических бюреток или бюреток с пневматическими затворами следует учитывать, что на их внутренней поверхности после титрования остается немного раствора. Поэтому способ калибровки ртутью к ним неприменим. Их калибруют следующим образом. В канал бюретки вводят столбик ртути и измеряют его длину в разных участках бюретки. Пригодной считается только такая бюретка, в которой столбик ртути в разных участках имеет практически одинаковую длину; это свидетельствует о равномерности диаметра ее канала. Затем в бюретку вводят дистиллированную воду до нулевого деления. Медленным вращением винта (бюретка с пневматическим затвором) или постепенным изменением наклона бюретки (гидростатическая бюретка) выталкивают воду от нулевого до последнего деления во взвешенный бюкс. Это повторяют еще несколько раз. Бюкс взвешивают. Зная массу воды и пользуясь данными табл. 3, определяют емкость бюретки и цену деления.

Например, из бюретки с 300 делениями была вылита 4 раза вода при 15°C , каждый раз от нулевого до последнего деления. Масса четырех порций воды оказалась равной 138,7 мг. Этой массе соответствует

$$\frac{138,7}{0,9979} = 139,0 \text{ мкл воды}$$

Таблица 3
Масса 1 мл воды, взвешенной
в воздухе латунными
разновесками [93]

Температура, $^\circ\text{C}$	Масса 1 мл, г
10	0,9984
15	0,9979
18	0,9975
20	0,9972
25	0,9961
30	0,9949

Значит, емкость бюретки

$$\frac{139,0}{4} = 34,75 \text{ мкл}$$

а цена деления

$$\frac{34,75}{300} = 0,116 \text{ мкл}$$

Существует еще один способ калибровки капиллярных бюреток или пипеток [283]. В калибруемый сосуд вводят 0,1000 н. раствор хлорида натрия. Некоторый объем, находящийся между двумя метками, выпускают в пробирку, добавляют индикатор (нитропруссид натрия, дифенилкарбазон и др.) и титруют из микробюретки 0,005 н. раствором нитрата ртути (II), нормальность которого заранее определена. Зная объем израсходованного раствора нитрата ртути (II), можно вычислить вылитый из калибруемого сосуда объем жидкости по уравнению:

$$V = \frac{V_1 N_1}{N} \quad (27)$$

где V — определяемый объем, мл;

V_1 — объем израсходованного раствора нитрата ртути (II), мл;

N — нормальность раствора хлорида натрия;

N_1 — нормальность раствора нитрата ртути (II).

Вместо раствора хлорида натрия можно пользоваться 0,1000 н. растворами иодата калия или бихромата калия и титровать их иодометрически.

В литературе описан также способ калибровки бюреток (и пипеток) при помощи растворов солей, меченных соответствующим радиоактивным индикатором [160].

Пипетки

Для калибровки к пипетке присоединяют отрезок резиновой трубки со стеклянным мундштуком, всасывают в почти горизонтально поставленную пипетку воду, ртуть и снова воду и измеряют длину столбика ртути в разных участках пипетки. На основании длины столбика ртути и его массы вычисляют цену деления пипетки таким же способом, как это описано выше для бюреток (см. стр. 119).

Можно также всасывать и выталкивать ртуть с помощью шприца [371]. Для этого иглу шприца удаляют и резиновой

пробкой с просверленным каналом соединяют шприц с пипеткой (рис. 110).

Калибровку пипеток с автоматически устанавливающейся нулевой точкой (см. рис. 99, стр. 111) выполняют в зависимости от способа применения пипетки двумя методами:

1. Если жидкость из пипетки перелести в какой-либо сосуд, то на ее внутренней поверхности остается относительно много жидкости; следовательно, объем вытесненной жидкости меньше емкости пипетки. Для определения объема вытекающей жидкости в пипетку при определенной температуре набирают чистую воду и вытесняют ее в маленький бюкс. Это повторяют 10—20 раз, после чего определяют массу всей воды в бюксе. По массе воды определяют ее объем, пользуясь данными табл. 3 (см. стр. 121).

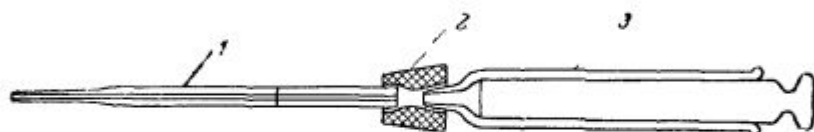


Рис. 110. Пипетка, соединенная со шприцем:
1—пипетка, 2—резиновая пробка с каналом; 3—шприц.

Бюкс во время работы не следует брать непосредственно руками во избежание нагревания и испарения воды: необходимо пользоваться пинцетом или щипцами. После введения каждой порции воды бюкс закрывают крышкой. Найденный объем делят на число введенных порций воды и определяют количество воды или водного раствора, вытекающего из пипетки. Например, из пипетки в бюкс было вытеснено 12 порций чистой воды при 25 °C. Масса 12 порций воды оказалась равной 172 мг. Следовательно, при вытеснении из пипетки вытекает следующий объем воды (V):

$$V = \frac{172}{0,9961 \cdot 12} = 14,4 \text{ мкл}$$

2. Если раствор вытеснять из пипетки с последующим промыванием водой, то объем взятого раствора равен емкости пипетки. Последнюю определяют по массе входящей в пипетку ртути.

Емкость пипетки достаточно точно и быстро определяют при помощи калиброванной капиллярной бюретки с ртутным затвором. В бюретку вводят чистую воду и устанавливают при этом мениск ртути на нулевом делении. К кончику бюретки прика-

саются отверстием пипетки и медленно вращают микровинт бюретки. Вытекающая при этом вода входит в канал пипетки. Вращение микровинта продолжают до тех пор, пока не наполнится вся пипетка. Объем вошедшей в пипетку воды определяют по показанию мениска ртути в бюретке. Если, например, для наполнения пипетки длиной 28 мм было израсходовано 4,3 мкл воды из бюретки, значит емкость всей пипетки 4,3 мкл, а 1 мм длины пипетки соответствует $4,3 : 28 = 0,153$ мкл. Измеряя длину столбика жидкости в такой пипетке, можно определить объем жидкости.

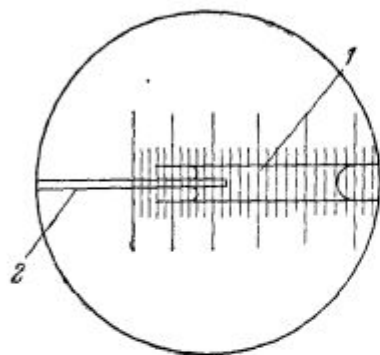


Рис. 111. Измерение объема раствора в некалиброванном капилляре:

1—калиброванный капилляр, 2—некалиброванный капилляр

Калиброванными таким способом пипетками пользуются для быстрого определения объема раствора, взятого платиновым колечком или петлей. К капле раствора, находящейся в колечке или петле, прикасаются кончиком калиброванного капилляра; практически вся жидкость входит в капилляр. Длину образовавшегося столбика измеряют при помощи отсчетной лупы и вычисляют количество вошедшего раствора. Если, например, получается столбик длиной 5,5 мм, то очевидно, что объем этой жидкости равен $5,5 \cdot 0,153 = 0,84$ мкл.

Калиброванным капилляром пользуются для определения объема раствора, вводимого в некалиброванный капилляр (рис. 111). Калиброванный капилляр 1 со столбиком раствора устанавливают в поле зрения микроскопа с микрометром и отмечают положение мениска. Затем в капилляр 1 вводят тонкий капилляр 2, в который входит некоторый объем раствора, поэтому мениск раствора в капилляре 1 перемещается. По разнице положений мениска в капилляре 1 определяют высоту, а следовательно, и объем столбика раствора, вошедшего в тонкий некалиброванный капилляр 2.

Равномерность диаметра капилляра определяют под микроскопом с окулярным микрометром. Для удобства наблюдения в капилляр всасывают какую-нибудь темноокрашенную жидкость, например раствор перманганата калия. Помещают капилляр в поле зрения микроскопа таким образом, чтобы сначала измерить диаметр у отверстия капилляра, затем капилляр постепенно передвигают и измеряют диаметр на разных расстояниях от отверстия; отмечают, на каком расстоянии от отвер-

ствия диаметр капилляра начинает изменяться. По окончании измерения жидкость удаляют и капилляр промывают.

Этим способом можно только убедиться в равномерности диаметра капилляра. Для измерения диаметра отрезают конец капилляра длиной 2—4 мм, ставят отрезанный кусочек срезом вверх на предметное стекло или укрепляют его в таком положении воском. Диаметр укрепленного таким способом капилляра измеряют под микроскопом в сильном падающем свете. Зная диаметр капилляра, нетрудно определить объем жидкости, если измерить длину образуемого ею столбика:

$$V = 0,25\pi d^2 h \quad (28)$$

где V —объем раствора, мкл ;

d —диаметр капилляра, мм ;

h —высота столбика раствора, мм .

Для данного капилляра с одинаковым по всей длине диаметром величина $0,25\pi d^2$ постоянна (K), и поэтому предыдущая формула приобретает вид:

$$V = Kh$$

Более точный метод определения внутреннего диаметра капилляра и его однородности предложил Л. Д. Воляк [42]. Метод основан на том, что высота подъема жидкости в капилляре зависит от диаметра капилляра именно в том месте, в котором остановился мениск жидкости. Если при погружении капилляра в жидкость на разную глубину высота подъема жидкости не изменяется, то это значит, что диаметр капилляра одинаков по всей его длине.

Для определения этим же методом внутреннего диаметра капилляра калибруемую бюретку или пипетку укрепляют в штативе в вертикальном положении (рис. 112). Кончик капилляра 1 опускают в широкий сосуд 3 с дистиллированной водой таким образом, чтобы мениск вошедшей в него воды оказался около верхнего конца капилляра. Несколько раз поднимают и опускают капилляр, чтобы убедиться в плавном перемещении мениска. Если мениск задерживается в каких-либо местах, то это означает, что капилляр недостаточно чист и необходима

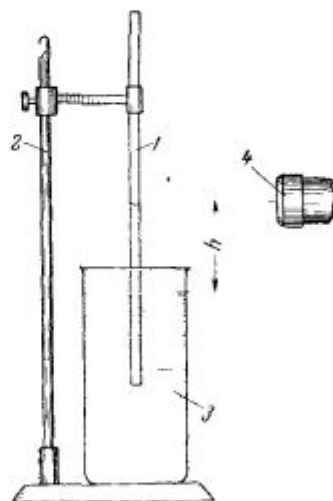


Рис. 112. Установка для калибровки капилляров:

1—капилляр 2—штатив, 3—сосуд с водой, 4—микрокатетометр

повторная очистка. Постепенно извлекая капилляр из воды на 5—10 мм, наблюдают в трубку микрокатетометра 4 за положением мениска. При менее точной калибровке высоту подъема воды измеряют миллиметровой линейкой.

Необходимо отметить, что при поднимании капилляра вначале поднимается и мениск воды, но при прекращении движения капилляра мениск опускается, и если диаметр капилляра везде одинаков, то высота h мениска над уровнем воды в сосуде остается постоянной. Допускаются колебания порядка 0,5—1% от измеряемой высоты подъема воды.

Зная высоту подъема воды в капилляре, определяют его диаметр по формуле, которую нетрудно получить из уравнения (23), (стр. 111):

$$d = \frac{4P}{g\rho h} = \frac{P}{245,4\rho h} \quad (29)$$

где d —диаметр капилляра, см;
 P —поверхностное натяжение, дин/см;
 g —ускорение силы тяжести, м/сек²;
 ρ —плотность жидкости, г/см³;
 h —высота подъема жидкости в вертикально стоящем капилляре, см.

В табл. 4 приведены значения поверхностного натяжения и плотности бензола и воды—жидкостей, рекомендуемых для этого способа определения диаметра капилляра.

Таблица 4

Поверхностное натяжение и плотность бензола и воды

Температура °C	Бензол		Вода	
	поверхностное натяжение дин/см	плотность г/см ³	поверхностное натяжение дин/см	плотность г/см ³
10	30,22	0,887	74,22	0,9984
15	—	0,884	73,49	0,9979
18	—	0,881	73,05	0,9975
20	28,88	0,879	72,85	0,9972
25	—	0,874	71,97	0,9961
30	27,56	0,867	71,18	0,9949

Мерные колбы калибруют по массе воды, заполняющей колбу до метки.

ОШИБКИ ТИТРОВАНИЯ

Ошибки отсчета

При отсчете положения мениска в капиллярной бюретке можно ошибиться на 0,3—0,5 деления. Для уменьшения этой ошибки установку и отсчет уровня мениска производят с помощью лупы, дающей увеличение в 3—10 раз. Этим удается снизить ошибку до 0,1 деления. Но измерение объема израсходованного раствора связано с двумя отсчетами положения мениска (до и после титрования). Таким образом, ошибка измерения объема достигает $\pm 0,2$ деления шкалы. Относительная ошибка определения объема не превышает 0,1%, если на титрование уходит раствор, объем которого занимает не меньше 200 делений шкалы бюретки. При отсчете уровня мениска без лупы относительная ошибка достигает $\pm 1\%$. При объемах, занимающих менее 200 делений шкалы бюретки, ошибки определения объема увеличиваются:

Израсходованный объем раствора, деления шкалы	300	200	100	50	20
Максимальная ошибка определения объема, %:					
определение с лупой	0,06	0,1	0,2	0,4	1
определение без лупы	0,6	1	2	4	10

Допустимо, если объем израсходованного титрованного раствора занимает 20 делений шкалы бюретки; тогда при отсчете через лупу ошибка составит максимум $\pm 1\%$. Такая ошибка допустима при титровании очень малых количеств исследуемых растворов. Чтобы и в этом случае повысить точность определения объема, необходимо пользоваться бюреткой с более узким каналом.

Предположим, что при титровании из бюретки с каналом диаметром 0,5 мм и ценой деления 0,14 мкл (см. стр. 97) расходуется раствор в объеме, соответствующем 25 делениям шкалы, т. е. около 3,5 мкл раствора. При отсчете через лупу этот объем определяется, следовательно, с ошибкой $\pm 0,8\%$. Для уменьшения ошибки отсчета проводят последующие поверочные титрования из другой бюретки с каналом диаметром, например, 0,2 мм. Здесь такому же объему (3,5 мкл) соответствует приблизительно 175 делений шкалы и, понятно, что израсходованный объем в этой бюретке определяется более точно: ошибка отсчета составляет уже только 0,12%.

Таким образом вычисляют наименьшее количество раствора, которое можно отмерить бюретками различного диаметра

(см. стр. 128), с ошибкой максимум в 1% при отсчете через лупу (расстояние между делениями равно 0,7 мм):

Диаметр канала бюретки, мм	0,03	0,05	0,1	0,2	0,5	0,8	1,0
Минимальный объем, отмеряемый с ошибкой не более 1%, мкл	0,015	0,03	0,10	0,4	3	7	11

Известны и другие способы вычисления ошибок отсчета [26, 64].

Ошибки смачивания и натекания

Ошибки смачивания и натекания вызываются тем, что после вытеснения титрованного раствора на внутренней поверхности бюретки остается еще немного жидкости. Относительное количество остающейся и неучтенной жидкости увеличивается с уменьшением внутреннего диаметра бюретки. Поэтому эти ошибки особенно заметны при титровании из капиллярных бюреток. В ртутных бюретках очень небольшое количество раствора оказывается между ртутью и стенками бюретки. Учитывать эти объемы при каждом титровании очень трудно. Поэтому для уменьшения или устранения таких ошибок следует калибровать бюретки в условиях их применения. Например, при калибровке ртутных бюреток ртуть вводят в канал бюретки одновременно с водой (см. стр. 119), это позволяет находить истинный объем раствора, вытекающего из бюретки.

Гидростатические бюретки и бюретки с пневматическими затворами калибруют по массе вытекающей из них воды (см. стр. 121); это также приводит к устранению ошибок, возникающих вследствие того, что не учитывается объем раствора, остающегося в бюретке. При калибровке и титровании выпускают жидкость приблизительно с одинаковой скоростью.

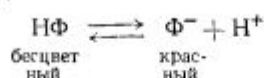
Индикаторные ошибки

Некоторые ошибки объемных определений в маленьких каплях раствора обусловлены свойствами применяемых индикаторов. Чтобы окраска индикатора была заметна в маленьком объеме раствора, его концентрация должна быть значительно выше, чем при соответствующих определениях методами макроанализа. Это является одной из причин неравенства нормальностей одного и того же раствора в условиях макро- и ультрамикротитрования [45].

При титровании больших объемов высота слоя раствора, в котором наблюдают окраску индикатора, равна в среднем 5 см. В ультрамикрoанализе эта величина составляет прибли-

зительно 0,1 см, т. е. в 50 раз меньше. Следовательно, чтобы сохранить ту же оптическую плотность, надо увеличить концентрацию индикатора в 50 раз [см. формулу (7) на стр. 19]. Понятно, что столь значительное повышение концентрации индикатора оказывает некоторое влияние на значение рН, при котором наблюдается изменение его окраски.

Рассмотрим поведение одноцветного индикатора, например фенолфталеина (НФ):



откуда

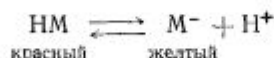
$$\frac{[\text{Н}^+][\text{Ф}^-]}{[\text{НФ}]} = K$$

или

$$\frac{[\text{Ф}^-]}{K} = \frac{[\text{НФ}]}{[\text{Н}^+]} \quad (30)$$

Независимо от общей концентрации индикатора бледная красная окраска замечается при определенной минимальной концентрации Ф^- . Следовательно, левая часть уравнения (30) является постоянной величиной. Отсюда можно сделать вывод, что чем выше концентрация фенолфталеина в растворе, тем больше должна быть концентрация ионов водорода (или тем меньше значение рН), чтобы раствор окрасился в бледно-розовый цвет. Если увеличить концентрацию индикатора в 10 раз, то рН, при котором появится окраска, уменьшится на единицу.

Несколько иначе влияет повышение концентрации на поведение двухцветного индикатора, например метилового оранжевого (НМ):



откуда

$$\frac{[\text{Н}^+][\text{М}^-]}{[\text{НМ}]} = K \quad (31)$$

В этом случае наблюдаемая окраска зависит от отношения концентраций обеих окрашенных форм:

$$\frac{[\text{М}^-]}{[\text{НМ}]} = \frac{K}{[\text{Н}^+]} \quad (32)$$

Отношение концентраций окрашенных форм, как видно из уравнения (32), связано только с концентрацией водородных ионов и не зависит от общей концентрации. Поэтому можно было бы предположить, что для двухцветного индикатора изменение окраски в зависимости от изменения значения рН бу-

дет одинаково как для обычного анализа, так и для ультра-микроанализа.

Однако есть факторы, не учитываемые в этом уравнении, влияние которых ощущается при изменении концентрации индикатора. К таким факторам относится неодинаковая интенсивность окрасок кислой и щелочной форм, разное восприятие этих окрасок зрением и др. [35].

Таким образом, независимо от характера индикатора, его концентрация влияет на величину рН, при которой наблюдается изменение окраски. Действительно, известны прямые исследования, иллюстрирующие эту зависимость [59, 64, 117].

Из сказанного ясно, что нормальностью рабочих растворов, установленной титрованием больших объемов, нельзя пользоваться при работе в ультрамикромасштабах. Нормальность рабочих растворов должна устанавливаться в тех же условиях, что и количественные определения, в которых они применяются (соблюдение равенства концентрации индикатора, хотя бы приблизительное равенство конечных объемов титруемых растворов, одинаковые условия освещения и наблюдения).

Известно, что индикаторы меняют свою окраску при титровании не точно в момент эквивалентности, а несколько раньше или позже. При титровании, например, перманганатом калия в точке эквивалентности раствор продолжает оставаться бесцветным, и необходим небольшой избыток титрованного раствора перманганата калия, чтобы вызвать появление окраски, с некоторым опозданием свидетельствующее об окончании реакции.

Если титруют раствор едкого натра раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного, то желтый цвет раствора переходит в красный не при рН 7, а при рН 5, т. е. и здесь перемена окраски наблюдается позже окончания реакции. Напротив, если в присутствии этого же индикатора титровать раствор соляной кислоты раствором едкого натра, то красная окраска перейдет в желтую тоже при рН 5, когда в растворе еще остается небольшое количество неоттитрованной кислоты.

Индикаторные ошибки происходят оттого, что показатель титрования (рТ) индикатора для метода нейтрализации не совпадает с рН раствора в точке эквивалентности. Таким образом, в зависимости от характера индикатора и порядка титрования немного недотитровывают или немного перетитровывают. Эти ошибки, как видно будет ниже, увеличиваются с уменьшением концентрации титрованных растворов.

Некоторые закономерности, связанные со свойствами индикаторов, можно показать на так называемой *водородной ошибке* (OH^+). Она выражается количеством титрованного раствора,

расходуемого только на создание водородного показателя (рН), необходимого для изменения окраски индикатора. Водородная ошибка пропорциональна концентрации водородных ионов в конце титрования. Но чтобы создать нужную концентрацию водородных ионов, необходимо добавить тем больше раствора кислоты, чем больше конечный объем титруемого раствора и чем ниже концентрация добавляемого раствора кислоты.

Поэтому

$$O_{H^+} = 10^{-pH} \frac{V}{N} = 10^{-pT} \frac{V}{N} \text{ мкл} \quad (33)$$

где $10^{-pH} = 10^{-pT}$ — концентрация ионов водорода в момент изменения окраски индикатора, *г-ион/л*;

V — конечный объем раствора, *мкл*;

N — нормальность титрованного раствора.

Водородная ошибка очень мала при работе с 0,1 н. растворами, и в этом случае ею пренебрегают, но уже при титровании 0,01 н. и более разбавленными растворами эта ошибка становится относительно большой.

Вычислим, например, водородную ошибку при титровании 0,1 н. и 0,01 н. растворами соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого (рТ 4), при условии, что в обоих случаях конечные объемы растворов достигают 100 *мкл*:

$$O_{H^+} = 10^{-4} \frac{100}{0,1} = 0,1 \text{ мкл} \quad (\text{при титровании 0,1 н. раствором соляной кислоты})$$

$$O_{H^+} = 10^{-4} \frac{100}{0,01} = 1 \text{ мкл} \quad (\text{при титровании 0,01 н. раствором соляной кислоты})$$

Таким образом, абсолютная величина водородной ошибки зависит не от израсходованного объема раствора соляной кислоты, а только от конечного объема; относительная величина ошибки зависит, конечно, от израсходованного объема.

Относительное влияние водородной ошибки на точность определения при постоянном конечном объеме увеличивается с уменьшением объема израсходованного титрованного раствора.

Как видно из уравнения (33), водородная ошибка зависит и от показателя титрования индикатора — чем меньше показатель титрования индикатора, тем при прочих равных условиях водородная ошибка больше. Например, водородная ошибка больше при употреблении метилового оранжевого (рТ 4), чем метилового красного (рТ 5), поэтому в ультрамикрoанализе предпочитают второй индикатор.

Водородную ошибку следует учитывать при употреблении индикаторов, рТ которых меньше 7. При индикаторах с рТ больше 7 водородная ошибка становится очень малой, но возрастает гидроксильная ошибка (O_{OH^-}), обусловленная избыточной концентрацией гидроксильных ионов. Эта ошибка пропорциональна концентрации ионов OH^- в конце титрования раствора. Почти все сказанное о водородной ошибке относится и к гидроксильной ошибке. Эту ошибку вычисляют по формуле:

$$O_{OH^-} = 10^{-(14 - pT)} \frac{V}{N} = 10^{pT - 14} \frac{V}{N} \text{ мкл} \quad (34)$$

Гидроксильная ошибка тем меньше, чем меньше показатель титрования индикатора. При прочих равных условиях применение фенолфталеина (рТ 9) приводит к меньшей гидроксильной ошибке, чем применение тимолфталеина (рТ 10).

Сказанное выше об индикаторах для метода нейтрализации в значительной мере относится и к индикаторам для других методов объемного анализа. В формулу для вычисления индикаторной ошибки вместо концентрации водородных ионов в этих случаях входит чувствительность индикатора, т. е. наименьшая концентрация тех или иных ионов, при которой индикатор меняет окраску или дает осадок.

Для устранения индикаторной ошибки при вычислении результатов титрования вводят поправку (индикаторная поправка). Определение последней сводится к определению объема титрованного раствора, расходуемого только на изменение или появление окраски индикатора при данном титровании. Ниже рассматриваются определения индикаторной поправки для нескольких характерных случаев. Например, на титрование 20 мкл раствора щавелевой кислоты, подкисленных 5 мкл серной кислоты, было израсходовано 14,6 мкл раствора перманганата калия; оттитрованный раствор имел бледно-розовую окраску. Конечный объем — около 40 мкл (т. е. $20 + 5 + 14,6$).

Для определения индикаторной поправки, т. е. количества данного раствора перманганата калия, расходуемого только на окрашивание раствора, берут такой же сосуд, помещают в него 5 мкл серной кислоты и 35 мкл воды и из бюретки медленно вводят раствор $KMnO_4$ до появления такой же окраски, как и в оттитрованном растворе. Предположим, что на это пошло 0,35 мкл раствора $KMnO_4$. Значит, и на окрашивание оттитрованного раствора тоже было израсходовано 0,35 мкл раствора $KMnO_4$, а на окисление щавелевой кислоты пошло $14,60 - 0,35 = 14,25$ мкл раствора $KMnO_4$. Этот объем титрованного раствора и следует учитывать при вычислении содержания щавелевой кислоты в оттитрованной пробе.

Другим примером может быть титрование раствора едкого натра раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного (рТ 5). В конус был введен 1 мкл раствора метилового красного, 25 мкл раствора NaOH и на титрование пошло 28,0 мкл раствора соляной кислоты (всего 54 мкл). В последнем объеме находится некоторый избыток соляной кислоты, так как взятый индикатор изменяет свою окраску не в точке эквивалентности (рН 7), а несколько позже, когда от избытка соляной кислоты водородный показатель раствора станет равным 5.

Для определения избыточного объема раствора соляной кислоты помещают в такой же сосуд 1 мкл раствора метилового красного и 53 мкл дистиллированной воды, т. е. создают такой же объем жидкости и такую же концентрацию индикатора, как и в оттитрованной пробе. Из бюретки вводят раствор соляной кислоты до появления такой же красной окраски, как и в оттитрованной пробе. Если на это израсходовано, например, 0,2 мкл раствора соляной кислоты, то и на получение соответствующей окраски в оттитрованной пробе, очевидно, было израсходовано столько же. Следовательно, на нейтрализацию в пробе уходит $28,0 - 0,2 = 27,8$ мкл данного раствора соляной кислоты.

Несколько сложнее обстоит дело с определением индикаторной поправки при титровании раствора соляной кислоты раствором едкого натра в присутствии метилового красного. И в этом случае метиловый красный изменяет свою окраску при рН 5, т. е. когда в растворе остается некоторое количество еще неоттитрованной соляной кислоты. Если, например, на титрование 25 мкл раствора соляной кислоты израсходовано до изменения окраски индикатора 28,0 мкл раствора едкого натра, то, очевидно, на полную нейтрализацию должен пойти несколько больший объем. При прямом порядке титрования (см. предыдущий пример) *перетитровывают* на 0,2 мкл; значит, при обратном титровании *недотитровывают* на такой же объем (если нормальности рабочих растворов в обоих случаях одинаковы). Таким образом, на полную нейтрализацию в данном примере должно потребоваться $28,0 + 0,2 = 28,2$ мкл раствора едкого натра.

Из сказанного видно, что индикаторную поправку легко определить в том случае, когда ее следует вычитать из израсходованного количества, т. е. когда раствор перетитровывают. Эти же величины, но с обратным знаком применяют в тех случаях, когда поправку необходимо прибавлять к израсходованному объему титрованного раствора, т. е. когда раствор недотитровывают.

Знак поправки зависит от характера применяемого индикатора и порядка титрования

Титруемый раствор	Индикатор	Знак поправки
HCl	$pT < 7$	Минус
HCl	$pT > 7$	Плюс
NaOH	$pT < 7$	»
NaOH	$pT > 7$	Минус
$KMnO_4$	—	»
J_2	Крахмал	»
$Na_2S_2O_3$	»	Плюс
$AgNO_3$	K_2CrO_4	Минус
KSCN	$NH_4Fe(SO_4)_2$	»

Чтобы в каждом случае не определять величину поправки, заранее составляют таблицу зависимости поправок от конечного объема. Эту зависимость определяют следующим образом.

Например, необходимо определить индикаторную ошибку при титровании раствора едкого натра раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного.

В сосуд для титрования помещают каплю индикатора (0,1—1 мкл) и известный объем дистиллированной воды, например, 10 мкл. Затем из капиллярной бюретки добавляют 0,01 н или более разбавленный раствор соляной кислоты до появления явственной розовой окраски. Потом такой же опыт повторяют с 20 мкл и с большими объемами воды. Чем больше взято воды, тем больше конечный объем раствора, тем больше расходуется раствора кислоты на изменение окраски.

При конечных объемах порядка 10—200 мкл всегда наблю-

дается прямая пропорциональность между индикаторной ошибкой (поправкой) и конечным объемом. По полученным при этих определениях данным строят график ошибок (поправок). В табл. 5 и на рис. 113 дана зависимость индикаторных ошибок от конечного объема для наиболее часто применяемых индикаторов в методе нейтрализации [73].

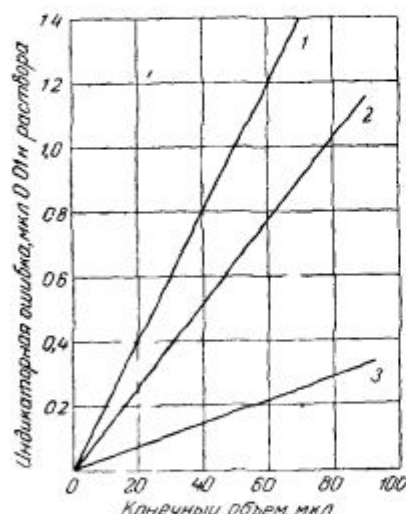


Рис. 113 Зависимость индикаторных ошибок от конечного объема для разных индикаторов:

1—фенолфталеин 2—метиловый оранжевый 3—метиловый красный

Таблица 5

Зависимость индикаторной ошибки (в *мкл* 0,01 н. раствора) от конечного объема раствора для некоторых индикаторов в методе нейтрализации

Индикатор	Конечный объем раствора, <i>мкл</i>					
	10	20	30	50	70	90
Метиловый красный	0,03	0,07	0,14	0,20	0,27	0,32
Метиловый оранжевый	0,1	0,25	0,5	0,7	0,9	1,1
Фенолфталеин	0,2	0,5	0,7	0,85	1,4	2,2

В зависимости от порядка титрования поправки, приведенные в табл. 5, либо вычитают, либо прибавляют. Такими таблицами можно пользоваться при условии, что во всех случаях вводят одинаковое количество раствора индикатора постоянной концентрации и ведут титрование в сосудах одинаковой формы и размера, так как при изменении одного из этих факторов изменяются и величины поправок.

Индикаторные ошибки (поправки) определяют при условиях, идентичных или весьма близких к условиям титрования.

В табл. 5 поправки даны в микролитрах 0,01 н. растворов. Для других концентраций титрованных растворов (0,005—0,02 н.) делают соответствующий пересчет, а для концентраций, сильно отличающихся от 0,01 н. (например, 0,001 н.), снова определяют поправки. Индикаторные поправки для унификации удобнее выражать в микрограмм-эквивалентах; для этого поправку, выраженную в микролитрах, умножают на соответствующую нормальность. Например, для конечного объема 90 *мкл* (см. табл. 5) поправки в микрограмм-эквивалентах равны: $0,32 \cdot 0,01 = 0,0032$ *мкг-экв*; $1,1 \cdot 0,01 = 0,011$ *мкг-экв* и $2,2 \cdot 0,01 = 0,022$ *мкг-экв*.

Приведенные в табл. 5 данные указывают также и на разную чувствительность индикаторов; из приведенных трех индикаторов наиболее чувствительным является метиловый красный. На величины поправок для фенолфталеина оказывает влияние и двуокись углерода воздуха.

При перманганатометрических определениях поправки вводят даже при работе с 0,1 н. растворами, в методе нейтрализации поправки необходимы при работах с 0,02 н. и более разбавленными растворами. В иодометрии вследствие высокой чувствительности иодкрахмальной реакции поправки следует вводить при титровании 10^{-3} н. растворами; при работе с 10^{-2} н. растворами поправки очень малы и ими пренебрегают.

В ультрамикрoанализе приобретает большое значение титрование растворами красителей вследствие небольшой индикаторной ошибки при их применении. Растворы некоторых красителей (например, дихлорфенолиндофенола) настолько интенсивно окрашены, что их можно применять даже в концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ н. [364].

ОБЪЕМНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение нормальности рабочих растворов

Определение нормальности одного и того же рабочего раствора при титровании больших и малых объемов дает различные результаты [64, 121]. С уменьшением титруемого объема определяемая нормальность заметно отклоняется от величины, найденной титрованием большого объема этого же раствора [73, 74] (табл. 6).

Таблица 6

Зависимость определяемой нормальности раствора от титруемого объема

Титруемый раствор	Индикатор	Найденная нормальность раствора		Разница %
		макротитрование (25 мл)	ультрамикротитрование (100 мкл)	
HCl	Метиловый оранжсый	0,0949	0,0960	1,15
NaOH	То же	0,0983	0,0989	0,61
HCl	Метиловый красный	0,0956	0,0963	0,73
NaOH	То же	0,0987	0,1006	1,82

Эти отклонения нельзя объяснить только индикаторными ошибками, так как при титровании 0,1 н. растворами индикаторные ошибки ничтожно малы и не влияют на результаты определения. Такие же и даже большие расхождения между результатами титрования больших и малых объемов наблюдаются и при работе с 0,01 н. растворами, хотя в данном случае и вводится индикаторная поправка.

Отклонения объясняются и тем, что с изменением объемов растворов изменяются условия наблюдения окраски, относительная ошибка измерения объема, ошибка, вызываемая не-

точностью калибровки, и т. п. Поэтому не следует ожидать совпадения определяемых величин нормальности одного и того же рабочего раствора при титровании больших и очень малых объемов.

Для получения правильных результатов титрования надо вести расчет по той нормальности рабочего раствора, которая определена титрованием равного или близкого по объему раствора исходного вещества. Нормальность последнего рассчитывают по взятой навеске. Другими словами, нормальность рабочего раствора должна устанавливаться в условиях ультрамикротитрования по раствору, приготовленному из точной навески исходного вещества.

Определение содержания сильных кислот и оснований

Титрование 50—0,1 мкл растворов сильных кислот и оснований [45, 73, 74] при помощи аппаратуры, описанной на стр. 95, не представляет затруднений. В конус для титрования вводят тонким капилляром каплю раствора индикатора. В зависимости от объема титруемой жидкости вводят 1—0,05 мкл растворов индикаторов. Наиболее пригодны для ультрамикротитрований метиловый красный и фенолфталеин*, которые дают вполне удовлетворительные результаты. Затем в конус вводят из капиллярной пипетки или бюретки отмеренное количество исследуемого раствора и титруют раствором соляной кислоты или едкого натра из капиллярной бюретки с ртутным затвором. В присутствии фенолфталеина титруют при нагревании. В зависимости от предполагаемой концентрации исследуемого раствора в бюретку вводят 0,1—0,002 н. раствор соляной кислоты или едкого натра. Нормальность этих растворов устанавливают титрованием столь же малых объемов титрованных растворов буры, углекислого натрия или щавелевой кислоты.

За титрованием наблюдают невооруженным глазом, если объем титруемого раствора не менее 1—2 мкл; при меньших объемах наблюдают через лупу с 4—10-кратным увеличением. Окраска жидкости и ее изменение хорошо видны, особенно на белом фоне (к конусу прикладывают полоску белой бумаги). При титровании 0,01 н. и более разбавленными растворами необходимо вводить индикаторную поправку (см. стр. 132).

* Растворяют 10—20 мг метилового красного в 50 мл 50%-ного нейтрального этанола; 250 мг фенолфталеина растворяют в 50 мл 50%-ного этанола. При титровании 0,1 н. растворами применяют раствор 50 мг метилового оранжевого в 100 мл воды.

Содержание соляной кислоты или едкого натра (g) в $мкг$ вычисляют по формулам:

$$(V_{NaOH}N_{NaOH} + \Delta i) \cdot 36,5 = g_{HCl} \quad (\text{в присутствии метилового красного или метилового оранжевого})$$

$$(V_{NaOH}N_{NaOH} - \Delta i) \cdot 36,5 = g_{HCl} \quad (\text{в присутствии фенолфталеина})$$

$$(V_{HCl}N_{HCl} - \Delta i) \cdot 40 = g_{NaOH} \quad (\text{в присутствии метилового красного или метилового оранжевого})$$

$$(V_{HCl}N_{HCl} + \Delta i) \cdot 40 = g_{NaOH} \quad (\text{в присутствии фенолфталеина})$$

где V — объем израсходованного на титрование раствора, $мл$;
 N — нормальность титрованного раствора, установленная в условиях ультрамикротитрования;
 Δi — индикаторная поправка, $мкг \cdot экв$,
 36,5 и 40 — эквивалентный вес HCl и $NaOH$.

Если индикаторная поправка выражена в микролитрах титрованного раствора, то величину ее прибавляют (или вычитают) к объему раствора, а затем уже умножают полученный объем на нормальность.

Результаты параллельных титрований хорошо совпадают. Особенно хорошие результаты получают при титровании в присутствии метилового красного. При содержании до 7—10 $мкг$ HCl или $NaOH$ в 2—50 $мл$ раствора титруют 0,1 н. растворами едкого натра или соляной кислоты с относительной ошибкой в среднем 2% без введения индикаторной поправки.

В присутствии этого же индикатора можно титровать 10—50 $мл$ растворов соляной кислоты и едкого натра, если они разбавлены не более чем до 0,0002 н. и содержат до 0,07—0,1 $мкг$ HCl или $NaOH$. Средняя ошибка составляет около 5%. Даже определение до 0,04 $мкг$ HCl или $NaOH$ в 1—0,08 $мл$ в присутствии метилового красного дает вполне удовлетворительные для столь малых количеств результаты (максимальная ошибка 10%). С фенолфталеином, а также с метиловым оранжевым можно титровать 50 $мл$ растворов соляной кислоты или едкого натра, разбавленных не более чем до 0,0004 н., и 10 $мл$ растворов, разбавленных не более чем до 0,002 н.

Определение содержания слабых кислот

В конус помещают 0,5—1,5 $мл$ этанолового раствора фенолфталеина, 3—50 $мл$ анализируемого раствора органической кислоты и титруют 0,01 н. раствором едкого натра до слабого

порозовения. Перед концом титрования конус с раствором нагревают, погружая его в горячую воду. Параллельно определяют индикаторную поправку; для этого в такой же конус помещают такое же количество раствора фенолфталеина и воду в объеме, равном объему оттитрованной пробы, нагревают и добавляют раствор едкого натра до порозовения. Объем пошедшего на это раствора едкого натра вычитают из объема раствора, израсходованного на титрование пробы.

Нормальность раствора едкого натра устанавливают титрованием 5—50 мкл 0,01 н. раствора соляной или серной кислоты в присутствии фенолфталеина при нагревании. Таким способом можно определять 1,5—2 мкг и больше муравьиной, уксусной, трихлоруксусной [111], щавелевой, янтарной, винной и лимонной кислоты [45, 73] со средней ошибкой не более 5%.

Жирные кислоты (около 10 мкг) в этаноловом растворе титруют этаноловым раствором гидроокиси тетраметиламмония, индикатор — тимоловый синий [362]

Аминокислоты — очень слабые электролиты, и поэтому непосредственно не титруются щелочью. Если же к раствору аминокислоты добавить формальдегид, то легко образуются метиленаминокислоты:



Последние представляют собой значительно более сильные кислоты, чем исходные аминокислоты. Например, константа ионизации аминоуксусной кислоты $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ равна $1,67 \cdot 10^{-10}$, а метиленаминоуксусной кислоты $\text{CH}_2=\text{NCH}_2\text{COOH}$ равна $4 \cdot 10^{-6}$. Кислоты такой силы титруются раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Анализируемый раствор в количестве 2—50 мкл помещают в сосуд для титрования, в котором уже находится 0,1—1 мкл раствора фенолфталеина, и титруют 0,01 н. раствором едкого натра до порозовения [111]. При этом нейтрализуются возможно присутствующие в растворе кислоты, более сильные, чем аминокислоты. В подготовленный таким образом раствор вводят 5—10 мкл предварительно нейтрализованного 35—40%-ного раствора формальдегида и титруют 0,01 н. раствором едкого натра до порозовения. На основании результатов последнего титрования вычисляют содержание аминокислоты.

Аминоуксусную кислоту или аспарагин в количестве 2—3 мкг и больше определяют со средней относительной ошибкой около 4%.

Примером титрования слабой неорганической кислоты может служить определение борной кислоты. Эта кислота непосредственно не титруется растворами едких щелочей. Если же

ввести в раствор глицерин, то образуется значительно более сильная глицериноборная кислота, которая титруется раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

После добавления 0,3—1 мкл раствора фенолфталеина к 8—50 мкл анализируемого раствора титруют 0,1—0,01 н. раствором едкого натра до порозовения [111], при этом нейтрализуются посторонние кислоты. Затем вводят 10—25 мкл нейтрального водного 50%-ного раствора глицерина и образовавшуюся глицериноборную кислоту титруют 0,1—0,01 н. раствором едкого натра до порозовения.

1 мкл 0,01 н. раствора едкого натра соответствует 0,62 мкг борной кислоты.

Метод дает возможность определять 5 мкг (и больше) борной кислоты в 8—50 мкл раствора с относительной ошибкой в среднем 2—3%.

Определение грамм-эквивалента кислот

Навеску чистой кислоты (30 мкг и больше) растворяют в 20—50 мкл воды или нейтрального этанола (в конусе), добавляют 1 мкл 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,05—0,1 н. раствором едкого натра до порозовения [81].

На основании полученных данных грамм-эквивалент (x) кислоты вычисляют по формуле:

$$x = \frac{K}{VN} \quad (35)$$

где K —навеска кислоты, мкг;

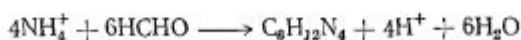
V —объем израсходованного на титрование раствора едкого натра (за вычетом индикаторной поправки), мкл;

N —нормальность раствора едкого натра.

Таким способом определяют грамм-эквивалент органических кислот с ошибкой $\pm 3\%$.

Определение солей аммония

Определение основано на реакции солей аммония с формальдегидом:



В результате реакции выделяется соответствующая кислота в количестве, эквивалентном количеству соли аммония; кислоту титруют раствором едкого натра.

В стакан, в котором уже находится 0,5—2 мкл этанолового раствора фенолфталеина, помещают 2—50 мкл исследуемого раствора и добавляют 0,01 н. раствор едкого натра до порозо-

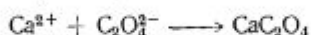
вения; при этом нейтрализуются возможно присутствующие в растворе примеси кислот и кислых солей. Затем к раствору добавляют 5—20 $\mu\text{л}$ 35—40%-ного раствора формальдегида, предварительно нейтрализованного щелочью в присутствии фенолфталеина. Освободившуюся при реакции кислоту титруют 0,01 н. раствором едкого натра до порозовения [111].

1 $\mu\text{л}$ 0,01 н. раствора едкого натра соответствует 0,18 $\mu\text{г}$ NH_4^+ .

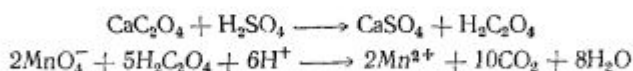
Метод дает возможность определять ион аммония в количестве 0,4 $\mu\text{г}$ и больше со средней относительной ошибкой около 3—4 %.

Определение кальция

В центрифужную пробирку с коническим дном помещают 10—100 $\mu\text{л}$ исследуемого раствора, вводят 10—30 $\mu\text{л}$ 0,1 н. раствора оксалата натрия или аммония и добавляют раствор аммиака до щелочной реакции:



Выпавший оксалат кальция через 20 мин центрифугируют. Жидкость удаляют, а к осадку добавляют 20—40 $\mu\text{л}$ воды или 2%-ного раствора аммиака, взбалтывают, центрифугируют и снова удаляют жидкость. Промывание осадка повторяют еще 2—3 раза. К промытому осадку прибавляют 20—30 $\mu\text{л}$ разбавленной (1:4) серной кислоты, нагревают на водяной бане до растворения и горячий раствор титруют 0,1—0,01 н. раствором перманганата калия из бюретки с пневматическим затвором:



Титрование прекращают при появлении устойчивой розовой окраски раствора.

При вычислениях обязательно вводят поправку на объем раствора перманганата калия, израсходованного только для окрашивания жидкости в розовый цвет [75].

1 $\mu\text{л}$ 0,01 н. раствора перманганата калия соответствует 0,20 $\mu\text{г}$ Ca^{2+} .

Хорошие результаты получают при содержании 15—20 $\mu\text{г}$ Ca^{2+} в пробе. Метод дает возможность определять содержание кальция в 50—200 $\mu\text{г}$ известняка и доломита.

Кальций непосредственно титруют в 50 $\mu\text{л}$ сыворотки крови раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III, трилон Б) в присутствии буферного раствора с pH 9 и индикатора эриохром черного Т [364].

В литературе имеется указание на возможность титрования 5 *мкл* 0,001 *М* растворов солей ряда металлов раствором комплексона III с удовлетворительной точностью [345]. При этом рекомендуются следующие индикаторы:

Определяемые катионы	Индикаторы
Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . .	Эриохром черный Т (хромоген черный специальный ЕТ00)
Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	1-(2-пиридил-азо)-2'-нафтол (ПАН)
Bi^{3+} , Th^{IV}	Пирокатехиновый фиолетовый

Определение меди

В конус помещают 30—200 *мкг* сплава, растворяют его в 10—20 *мкл* разбавленной (1:1) азотной кислоты и выпаривают раствор на водяной бане досуха [111]. Остаток растворяют в 10—20 *мкл* воды и снова упаривают почти досуха. К полученному остатку прибавляют 10—20 *мкл* 4 н. раствора уксусной кислоты и 20—30 *мкл* смеси равных объемов 10%-ного раствора иодида калия и 1%-ного раствора крахмала:



Через 1—2 *мин* выделившийся иод титруют 0,01—0,001 н. раствором тиосульфата натрия. 1 *мкл* 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,635 *мкг* Cu^{2+} .

Нормальность раствора тиосульфата натрия определяют титрованием 10—20 *мкл* приблизительно 0,01 н. раствора электролитической меди, приготовленного следующим образом.

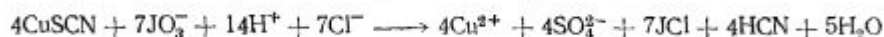
Навеску (около 0,6 г) электролитической меди растворяют в пробирке в нескольких каплях концентрированной азотной кислоты, добавляют 0,5—1 *мл* воды и кипятят до удаления окислов азота. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 1000 *мл* и разбавляют водой до метки. Разделив навеску меди в граммах на 63,54 (атомный вес меди), находят нормальность приготовленного раствора.

Если в исследуемом сплаве содержится железа больше, чем меди, то результаты определения оказываются несколько повышенными. Для устранения этой ошибки к анализируемому раствору до введения раствора иодида калия прибавляют 5—8 *мкл* 3%-ного раствора фторида натрия; в этом случае добавляют раствор фторида натрия и к раствору электролитической меди при определении нормальности раствора тиосульфата натрия.

Для нодатометрического определения меди растворяют навеску (не более 200 *мкг*) в 75 *мкл* воды, добавляют 20 *мкл* на-

сыщенного раствора двуокиси серы для восстановления меди до одновалентной. Медь осаждают в виде CuSCN добавлением 15 мкл 1%-ного раствора роданида аммония и оставляют на 25 мин при 80°C , затем охлаждают и центрифугируют, жидкость удаляют пипеткой, а осадок промывают 2 раза водой по 50 мкл. Промытый осадок растворяют в возможно меньшем объеме 8 н. раствора соляной кислоты, вводят 25 мкл хлороформа и титруют при взбалтывании 0,025 М раствором иодата калия [375]. В начале титрования слой хлороформа окрашивается в фиолетовый цвет. Титрование продолжают до обесцвечивания слоя хлороформа.

Суммарный процесс выражается уравнением:



Теоретически 1 мкл 0,025 М раствора иодата калия соответствует 0,909 мкг меди.

Определение хроматов и свинца

В сосуд для титрования помещают 1—50 мкл раствора хромата или бихромата, добавляют 1—10 мкл смеси равных частей 4 н. раствора соляной кислоты, 10%-ного раствора иодида калия и 1%-ного раствора крахмала:

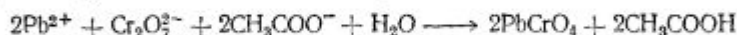


Через 1 мин выделившийся иод титруют 0,01—0,001 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Нормальность раствора тиосульфата натрия устанавливают в таких же условиях по приготовленному 0,01—0,001 н. раствору бихромата калия.

В указанных выше объемах раствора определяют 0,08—1,6 мкг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с ошибкой около 3—4%. Вследствие высокой чувствительности индикатора вводить поправку не надо [72].

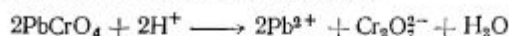
К титрованию хромата сводится и определение свинца. В пробирку с коническим дном помещают 3—100 мкл анализируемого раствора и добавляют 5—30 мкл 0,01 н. раствора бихромата калия, содержащего ацетат натрия*:



Пробирку нагревают 20 мин на кипящей водяной бане, охлаждают и центрифугируют. Хромат свинца в виде небольшого

* В мерную колбу емкостью 50 мл вводят пипеткой 5,0 мл 0,1 н. раствора бихромата калия, 5 мл приблизительно 1 н. раствора ацетата натрия, 1,5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и доливают воду до метки

осадка собирается на дне пробирки. Жидкость отсасывают, а осадок промывают 3—4 раза по 20—50 мкл воды, каждый раз взмучивая осадок в промывной воде, центрифугируют и жидкость удаляют. Промытый осадок растворяют на холоду в 10—30 мкл 4 н. раствора соляной кислоты:



Добавляют 5—10 мкл смеси равных частей 10%-ного раствора иодида калия и 1%-ного раствора крахмала и через 1 мин выделившийся иод титруют 0,01—0,001 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

1 мкл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,69 мкг Pb^{2+} .

Содержание 1,5—30 мкг Pb^{2+} определяют с ошибкой около 5%.

Таким же способом определяют содержание Pb^{2+} в сплавах, например в латуни. В пробирку с коническим дном помещают около 250—750 мкг латуни, растворяют приблизительно в 50 мкл разбавленной (1:1) азотной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 30—50 мкл 1%-ной уксусной кислоты, нагревают на водяной бане до полного растворения, прибавляют 15—30 мкл 2%-ного раствора ацетата натрия и 50—80 мкл 0,01 н. раствора бихромата калия и поступают, как указано выше [72].

Определение хлоридов и серебра

Хлориды титруют растворами нитрата серебра только из бюреток с пневматическим затвором или из гидростатических бюреток [111]. Применение бюреток с ртутными затворами недопустимо (см. стр. 100). В отличие от всех предыдущих случаев здесь нельзя погружать кончик бюретки в титруемый раствор, так как это вызывает закупорку отверстия бюретки осадком хлорида серебра; удалить осадок из капиллярного канала очень трудно. Поэтому при титровании по методу осаждения во избежание порчи прибора каждую вытекающую из бюретки каплю раствора переносят сначала на кончик тонкой стеклянной палочки, а затем уже погружают палочку в титруемый раствор, перемешивают и снова кончик палочки подносят к отверстию бюретки.

Титрованный раствор из бюретки должен попадать на самый кончик палочки или близко от него, чтобы при погружении в титруемый раствор эта капля была удалена с палочки. При отборе следующей капли титрованного раствора на палочку не следует вращать микровинт затвора, если на кончике бюретки

есть хоть небольшой остаток жидкости от предыдущего отбора. Сначала прикасаются кончиком палочки к кончику бюретки, переносят остаток капли в титруемый раствор и только потом вращением микровинта выталкивают новую каплю титрованного раствора.

Титрование 5—10 $\mu\text{л}$ (и больше) нейтральных растворов, содержащих 2 $\mu\text{кг}$ и больше Cl^- , 0,01—0,02 н. растворами нитрата серебра в присутствии хромата калия дает вполне удовлетворительные результаты; ошибка определения составляет в среднем 3—4%. 1 $\mu\text{л}$ 0,01 н. раствора нитрата серебра соответствует 0,355 $\mu\text{кг}$ Cl^- . Момент окончания титрования вполне отчетлив. При расчете вычитают индикаторную поправку.

Для определения Ag^+ анализируемые растворы, подкисленные азотной кислотой, титруют 0,01—0,002 н. растворами роданида аммония в присутствии железо-аммонийных квасцов, при этом не вводят индикаторную поправку вследствие высокой чувствительности этого индикатора.

Ошибка определения 1 $\mu\text{кг}$ и больше Ag^+ в 5 $\mu\text{л}$ раствора составляет около 2—3%.

1 $\mu\text{л}$ 0,002 н. раствора роданида аммония соответствует 0,216 $\mu\text{кг}$ Ag^+ .

Титрование раствором роданида аммония успешно применено Ю. Г. Титовой [126] для определения серебра в тончайших пленках (порядка нескольких ангстрем), нанесенных катодным распылением на кварцевую или стеклянную пластинку.

Удовлетворительные результаты дает ультрамикротитрование ионов хлора (брома, иода) и серебра в присутствии адсорбционных индикаторов [76, 111].

раствора; при этом анализируемый раствор перемешивается с титрованным раствором.

В каплю погружают индикаторный электрод 6 (серебряная проволока) и оттянутую в капилляр трубку 7 электрода сравнения 8 (нормальный каломельный полуэлемент). В капилляре 7 содержится 2%-ный раствор агар-агара в 5%-ном растворе сульфата натрия. Индикаторный и сравнительный электроды соединены с обычной установкой для потенциометрических определений. В каплю опускают согнутый кончик бюретки 9 с раствором иодида калия и начинают титрование. После введения каждой капли титрованного раствора кончик бюретки извлекают из раствора, включают прибор и измеряют потенциал раствора.

Одно определение занимает около 20 мин.

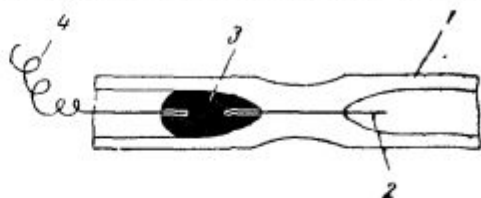


Рис. 115. Сосуд для потенциометрического титрования:

1—капилляр, 2—платиновая проволока; 3—ртутный контакт, 4—проводка для соединения с потенциометром.

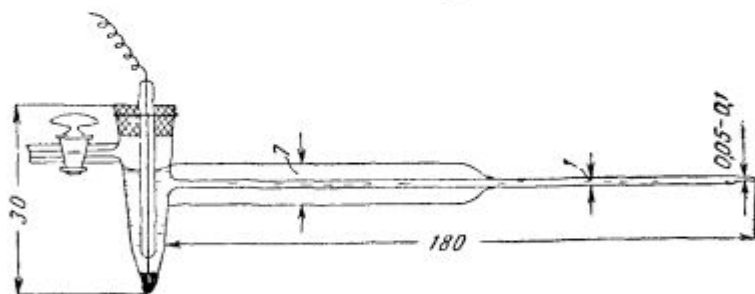


Рис. 116. Каломельный электрод.

Потенциометрические определения [8, 106] выполняют также в сосудах (рис. 115), изготовляемых из капилляров диаметром 1—2 мм. В сосуд впаяна платиновая проволока 2, служащая электродом и соединенная медной проволокой 4 через ртутный контакт 3 с потенциометром.

Для удобства обращения сосуд для титрования укрепляют в отрезке толстостенного капилляра (держателя), разрезанного вдоль оси.

Держатель с сосудом прикреплен цементирующей массой (см. стр. 33) к покровному стеклу. Электродом сравнения служит каломельный электрод (рис. 116). В вертикальную часть

прибора помещают каплю ртути и пасту из каломели, затем вводят насыщенный раствор хлорида калия, заполняя им почти половину сосуда и боковую трубку, оттянутую в кончик диаметром 0,05—0,1 мм. Кончик заполняют раствором агар-агара и хлорида калия.

Сосуд для титрования (см. рис. 115), бюретку, электрод сравнения и капилляр для подачи инертного газа укрепляют в четырех манипуляторах. Установку собирают под микроскопом (рис. 117). Газ, подаваемый через капилляр, перемешивает титруемый раствор, струя газа, ударяясь о поверхность раствора, создает в нем турбулентное движение. Титрование ведут во влажной камере.

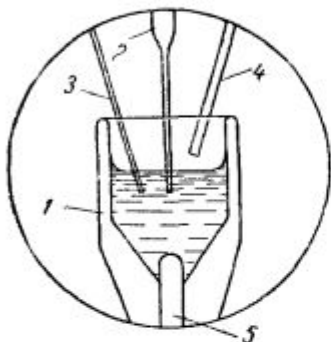


Рис. 117. Схема установки для потенциометрического определения (вид под микроскопом).

1—сосуд для титрования, 2—бюретка, 3—каломельный электрод, 4—капилляр для подачи газа, 5—конец плагинной проволоки.

Точность потенциометрического определения $1-0,1 \text{ мкг Fe}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_3^- в $1-3 \text{ мкл}$ раствора вполне удовлетворительна.

На рис. 118 показан другой прибор для потенциометрического титрования [183] растворов, содержащих до 10^{-3} мкг-экв вещества в 1 мкл . Действие прибора основано на том, что если между двумя электродами, погруженными в титруемый раствор, проходит слабый ток, то по окончании титрования наблюдается заметный скачок потенциала. Во избежание испарения ма-

ленькой капли во время титрования процесс ведут во влажной камере.

Электрическая схема прибора для потенциометрического титрования приведена на рис. 118,б.

При титровании Fe^{2+} или других катионов, окисляющихся кислородом воздуха, через прибор пропускают азот.

При титровании Fe^{2+} растворами перманганата калия или солей окиси церия и Ti^{+} раствором бромата калия, J_2 растворами тиосульфата натрия и др. на этом приборе относительная ошибка составляла не более 1%.

Потенциометрическим методом титруют 25 мкл 0,0002—0,001 н этаноловых растворов пальмитиновой или стеариновой кислот, 0,001 н раствором едкого кали, не содержащего примеси карбоната [244]. Такой раствор щелочи получают пропусканием 0,001 н раствора хлорида калия через колонку с анионитом в OH-форме, нормальность этого раствора устанавливают по

стандартному этаноловому раствору чистой бензойной кислоты [244, 246]

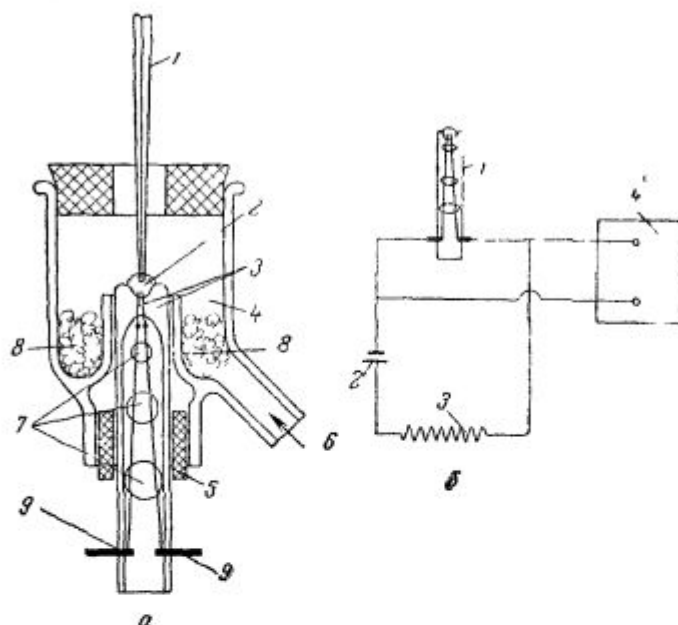


Рис. 118. Прибор для потенциметрического титрования
а—общий вид

1—капиллярная бюретка 2—титруемый раствор (капля), 3—платиновая проволока, 4—влажная камера 5—резиновая трубка, 6—трубка для подачи инертного газа 7—стеклянные шарики, 8—влажная вата 9—медные контакты,

б—электрическая схема

1—прибор для потенциметрического титрования (см. рис. 118, а), 2—аккумулятор (2, а), 3—реостат, 4—потенциометр

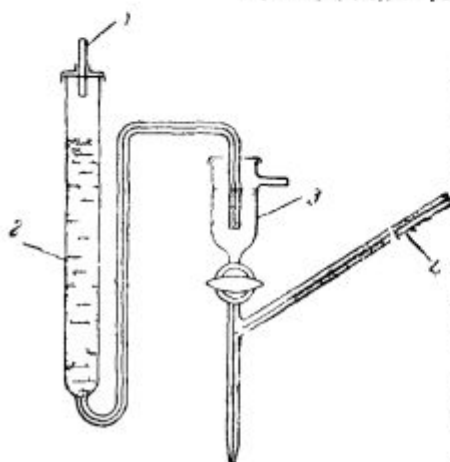


Схема прибора для получения раствора щелочи приведена на рис. 119.

В литературе имеются указания и на другие работы по потенциметрическому ультрамикротитрованию [323].

Рис. 119. Прибор для получения 0,001 н. раствора едкого кали, не содержащего примеси карбоната

1—трубка для ввода 0,001 н. раствора хлорида калия, 2—колонка с анионом в ОН форме, 3—резервуар для 0,001 н. раствора едкого кали; 4—ультрамикробюретка

Хорошие результаты дает амперометрическое титрование сотых долей микрограмма ванадия в 1—0,1 мкл раствора раствором соли Мора [11].

В литературе описано кулонометрическое определение до $2 \cdot 10^{-4}$ мкг серебра в 20 мкл раствора [306] и 0,2—7 мкг H^+ , OH^- , AsO_3^{3-} в 10 мкл раствора [354]. Эти же вопросы рассматриваются в ряде других работ [184, 320, 323].

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колориметрические определения обычно выполняют в растворах объемом 10 мл и больше. В микроанализе для одного колориметрического определения требуется 1 мл и больше анализируемого раствора. К области ультрамикроанализа следует отнести такие колориметрические методы, которые дают возможность работать с 50 мкл и со значительно меньшими количествами растворов. При колориметрическом анализе клеток или их частей объемы анализируемых объектов значительно меньше 1 мкл. В них удается определять до 10^{-8} мкг вещества [44]. Ультрамикрометоды, основанные на измерении поглощения света и применяемые для исследования отдельных клеток или их частей, достаточно широко распространены и носят название цитофотометрии [96].

Хотя колориметрические определения и отличаются несколько меньшей точностью, однако в ультрамикроанализе к ним прибегают довольно часто вследствие их высокой чувствительности. Длина кюветы в ультрамикроанализе обычно равна 1 см; оптическую плотность D_{\min} принимаем равной 0,02. Считая молярный коэффициент поглощения света ϵ равным максимум 50 000, находим по уравнению (7) минимальную определяемую концентрацию [70, 97, 98]:

$$C_{\min} = \frac{0,02}{50\,000} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Если молекулярный вес растворенного вещества равен 100 и емкость кюветы составляет 1 мкл, то нетрудно вычислить, что минимальное количество вещества, определяемое колориметрически, оказывается величиной порядка $4 \cdot 10^{-5}$ мкг.

Уравнение (7) позволяет вычислить концентрацию растворенного вещества, при которой возможно колориметрическое определение в очень тонких слоях (например, в клетках), считая $l = 10 \text{ мк} = 10^{-3} \text{ см}$. Если принять, что ϵ равен 1000 и $D_{\min} = 0,02$, то C составит величину порядка 0,02 моль/л. При объеме пробы, равном $(10 \text{ мк})^3 = 10^{-6} \text{ мкл}$, содержание растворенного колориметрируемого вещества составляет всего $2 \cdot 10^{-8} \text{ мкмоль}$, или около $2 \cdot 10^{-6} \text{ мкг}$.

Если в дальнейшем окажется возможным достаточно точно измерять оптические плотности ниже 0,02, то определяемые концентрации станут еще меньшими.

Стандартные растворы для колориметрических определений готовят в сравнительно больших объемах, чтобы уменьшить ошибку при взвешивании и ошибку, вызываемую испарением растворителя при хранении растворов. Поэтому способы приготовления растворов здесь те же, что и в макроанализе.

Ниже описывается техника выполнения колориметрических определений.

Капельная колориметрия

Капельная колориметрия предложена Н. А. Тананаевым [119] и основана на сравнении интенсивности окрасок, образующихся при капельных реакциях, со стандартными и исследуемыми растворами на фильтровальной бумаге.

На беззольную фильтровальную бумагу помещают из калиброванных капиллярных пипеток каплю анализируемого раствора объемом 1—10 мкл и отдельно равную по величине каплю стандартного раствора. Оба влажных пятна одновременно и в одинаковой последовательности обрабатывают равными порциями растворов соответствующих реактивов по правилам капельного анализа. Если при этом оба пятна окрашиваются одинаково интенсивно, то концентрации исследуемого и стандартного растворов равны. Если один из растворов более концентрирован, то капля его образует более интенсивно окрашенное пятно. В таком случае каплю более концентрированного, например исследуемого, раствора помещают при помощи капилляра на часовое стекло. Этим же капилляром, предварительно промыв его, вносят равную по объему каплю воды и обе капли перемешивают тонкой стеклянной палочкой. При этом концентрация исследуемого раствора уменьшается в 2 раза.

На фильтровальную бумагу наносят каплю разбавленного исследуемого раствора и отдельно каплю стандартного раствора, вносят реактивы и сравнивают окраски обоих пятен. Если и после разбавления исследуемый раствор дает более интенсивную окраску, то новую каплю первоначального раствора разбавляют двумя, тремя и т. д. каплями воды и каждый раз после разбавления и перемешивания повторяют капельную реакцию. Анализируемый раствор разбавляют до тех пор, пока интенсивности окрасок капли разбавленного раствора и равной по величине капли стандартного раствора не сравняются.

Предположим, что это случится после смешивания 1 капли исследуемого раствора с 3 каплями воды; следовательно, иссле-

дуемый раствор в 4 раза концентрированнее стандартного. Так как концентрация стандартного раствора известна, то нетрудно найти концентрацию искомого вещества в исследуемом растворе.

Если стандартный раствор более концентрирован, чем исследуемый, то разбавляют стандартный раствор. Можно заранее приготовить ряд стандартных растворов с разной концентрацией того или иного иона. На фильтровальную бумагу помещают одинаковые по объему капли этих растворов и каплю исследуемого раствора, выполняют капельные реакции и сравнивают полученные окраски.

В зависимости от числа разбавлений и проведенных реакций определение занимает от 5 до 20 мин.

Относительная ошибка определения составляет 5—10%.

Этот метод разработан для определения золота [119], алюминия [143], меди [120], платины [118], цезия и других металлов, а также двуокиси кремния. Известны также варианты метода капельной колориметрии [300, 369, 383].

Интенсивность окраски пятен, полученных при капельных реакциях или на бумажных хроматограммах, можно исследовать измерением интенсивности отраженного света. Такие определения, выполненные с помощью фотометра, дают удовлетворительные результаты при работе с 1—20 мкл раствора, содержащего 0,1—5 мкг определяемого вещества [261, 290, 291].

Метод стандартных серий

Анализируемые и стандартные растворы (по 10—50 мкл) помещают в пробирки диаметром 2—4 мм и длиной 25—30 мм [87]. В таких пробирках 30—100 мкл раствора образуют столбик высотой 7—10 мм. Окраски растворов наблюдают на белом фоне в направлении, перпендикулярном оси пробирки. При объеме исследуемого раствора 10—20 мкл колориметрируют в конусах.

При еще меньших объемах колориметрируют в капиллярах внутренним диаметром 0,3 мм (наружный диаметр 0,5 мм) [22]. Жидкости вводят и выталкивают с помощью пневматического регулятора (см. стр. 102). Капилляры со стандартными и исследуемыми растворами помещают на пластинку из молочного стекла и сравнивают окраски.

Анализируемые растворы и реактивы дозируют капиллярными бюретками или пипетками.

Окраски растворов разных концентраций легко различаются. В зависимости от характера применяемой реакции и интенсивности окраски образующихся соединений определяют

0,01—1 мкг искомого вещества в 10—50 мкл раствора со средней относительной ошибкой 6—8%.

Пробирки освобождают от растворов и промывают с помощью шприца. Иглу наполненного водой шприца опускают до дна пробирки и нажимают на поршень, жидкость из пробирки вытесняется водой в подставленный сосуд. Для промывания достаточно 0,5—1 мл воды. Для освобождения пробирки воду извлекают из нее тем же шприцем. Остаток воды удаляют кусочками фильтровальной бумаги, свернутыми в палочку; при этом следят, чтобы в пробирке не остались волокна бумаги.

Пробирки сушат в сушильном шкафу при 100—105°C.

Определение нитритов. В десять пробирок помещают по 30 мкл стандартных растворов нитрита натрия с таким расчетом, чтобы получилась шкала, содержащая от 0,10 до 0,01 мкг NO_2^- . В одиннадцатую пробирку помещают 30 мкл воды. Во все пробирки вводят по 10 мкл раствора сульфаниловой кислоты* и по 10 мкл раствора α -нафтиламина**. В других пробирках такого же размера выполняют те же реакции с исследуемыми растворами (30 мкл). Через 20 мин сравнивают окраски растворов во всех пробирках.

Относительная ошибка определения 0,01—0,10 мкг NO_2^- в 30 мкл раствора или 0,01—0,05 мкл NO_2^- в 10 мкл раствора составляет не более 10% [84].

Определение сульфитов. В 10 пробирок диаметром 2—4 мм помещают по 30 мкл стандартных растворов с таким расчетом, чтобы получилась шкала, содержащая от 0,1 до 1 мкг. В одиннадцатую пробирку помещают 30 мкл воды. Исследуемые растворы в объеме 30 мкл помещают в такие же пробирки. Во все пробирки добавляют по 20 мкл фуксинформальдегидного реактива*** [2, 58]. Через 20 мин сравнивают интенсивность фиолетовых окрасок.

Относительная ошибка определения 0,05—1 мкг SO_2 в 30 мкл раствора составляет около 6—8% [84].

Определение рН. Для определения рН в 10—0,1 мкл раствора О. И. Вальтер и А. Р. Ульрих [37] предложили специальную методику. На капиллярную пипетку с ртутным затвором наносят две метки: нижняя метка соответствует 0,1 части емкости пи-

* Раствор 50 мг сульфаниловой кислоты в 15 мл 20%-ной уксусной кислоты

** Кипятят 10 мг α -нафтиламина с 2 мл воды, сливают с нерастворившейся остатка раствор и разбавляют его 20%-ной уксусной кислотой до объема 15 мл

*** Смешивают 0,1 мл 0,3%-ного раствора основного фуксина, 1,2 мл 5 н серной кислоты и 5 мл воды, выбалтывают и после обесцвечивания прибавляют 0,03 мл 40%-ного раствора формальдегида

петки, верхняя — всей емкости пипетки. Вращением микровинта заполняют ртутью всю пипетку (до второй метки), опускают ее кончик в стакан с раствором индикатора и при обратном вращении винта всасывают этот раствор до метки 0,1, затем таким же способом всасывают анализируемый или буферные растворы до второй метки. Между обоими растворами не должно быть пузырька воздуха. Смешивают введенные жидкости, передвигая их по каналу пипетки вперед и назад последовательным вращением винта затвора в обе стороны. Быстрее смешивание происходит, если выдавить каплю из пипетки и тотчас всосать ее обратно.

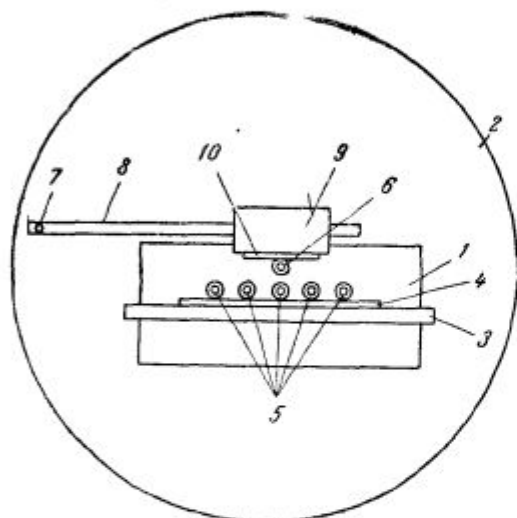


Рис. 120. Схема прибора для колориметрического ультрамикрорегулирования pH:

1—ванна, 2—предметный столик, 3—стеклянная палочка, 4—пластинка, 5—капилляры с буферными растворами, 6—капилляр с анализируемым раствором, 7—винт, 8—сержень, 9—пластинка, согнутая под прямым углом, 10—предметное стекло

Таким способом можно точно дозировать и смешивать малые объемы исследуемых или буферных растворов с индикатором. Соотношение количеств растворов индикатора и исследуемого вещества может быть и иным, но для этого на капилляре должны быть нанесены другие метки.

Для определения pH в полученных смесях применяют капилляры одинаковой длины (5—7 мм) и одинакового внутреннего диаметра (0,15—0,3 мм). Их наполняют непосредственно из капиллярной пипетки, в которой смешивались растворы. Таким путем при-

готавливают ряд капилляров с исследуемым и буферными растворами, смешанными с индикаторами. Чтобы растворы в капиллярах не испарялись, их поверхность покрывают нейтральным вазелиновым маслом.

Для сравнения полученных окрашенных растворов пользуются прибором, схема которого приведена на рис. 120. Прямоугольную стеклянную ванну 1, склеенную из предметных стекол жидким стеклом, наполняют на две трети нейтральным и бесцветным вазелиновым маслом и помещают на предметный столик 2 микроскопа. К тонкой стеклянной палочке 3, лежащей на стенках ванны, приклеена стеклянная пластинка 4 таким

образом, что она находится в вертикальном положении. К пластинке 4 строго вертикально прикреплены капилляры 5 с буферными растворами.

Для быстрой установки капилляров в вертикальном положении на пластинке 4 нанесен ряд параллельных вертикальных линий. Передвигая ванну, можно перемещать капилляры с буферными растворами вправо и влево в поле зрения микроскопа. Капилляр 6 с анализируемым раствором укрепляют неподвижно. Для этого к столику 2 микроскопа винтом 7 прикрепляют дважды изогнутый под прямым углом стержень 8. На последнем против объектива микроскопа имеется свисающая в ванну пластинка 9, согнутая под прямым углом. К ней приклеено вазелиновым маслом предметное стекло 10, а к нему прикреплен капилляр 6 с анализируемым раствором так, чтобы он находился на одном уровне с буферными растворами. При 16—30-кратном увеличении можно одновременно наблюдать окраску исследуемого и одного из буферных растворов. При этом растворы имеют вид кружков разной окраски. Передвигая капилляры с буферными растворами, находят такой, окраска которого одинакова с окраской исследуемого раствора, и, следовательно, раствор имеет такое же значение pH.

Метод позволяет определять pH с достаточной точностью даже в 0,1 мкл растворов. Этот же метод пригоден и для других колориметрических определений. Более просто, но менее точно можно определять pH при помощи индикаторной бумаги, на полоску которой наносят исследуемые растворы в объеме 0,1 мкл и больше.

Спектрофотометрия

Спектрофотометрические определения в очень малых объемах растворов возможны в капиллярных кюветах при достаточном освещении [202, 277]. Кювета (рис. 121) представляет собою эбонитовую или латунную трубку 1 шириной 16 мм с каналом диаметром около 2 мм. Длина трубки 50 мм, емкость около 150—160 мкл. Трубка с обеих сторон закрывается круглыми бесцветными стеклами 2, прижимаемыми винтами 3 с отверстиями, находящимися против канала кюветы. Исследуемую жидкость вводят через одно из боковых отверстий 4. В таких кюветах определяют, например, до 0,1 мкг Fe^{2+} в пробе по реакции с фенантролином.

На рис. 122 показана более сложная кювета из толстостенного капилляра внутренним диаметром 1—3 мм, длиной 40—60 мм, емкостью 30—400 мкл. С обеих сторон капилляр закрыт параллельными друг другу стеклянными пластинками [24].

Несколько проще кювета, показанная на рис. 123. Она состоит из толстостенного стеклянного капилляра 1 (наружный диа-

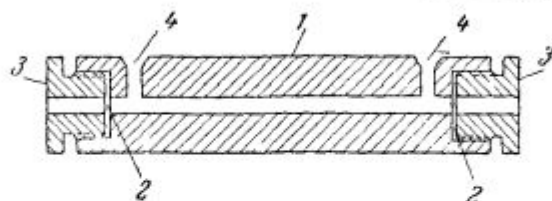


Рис. 121. Кювета для спектрофотометрических ультрамикрорешений

1—эбонитовая трубка, 2—стекла, 3—винты, 4—отверстия для введения раствора

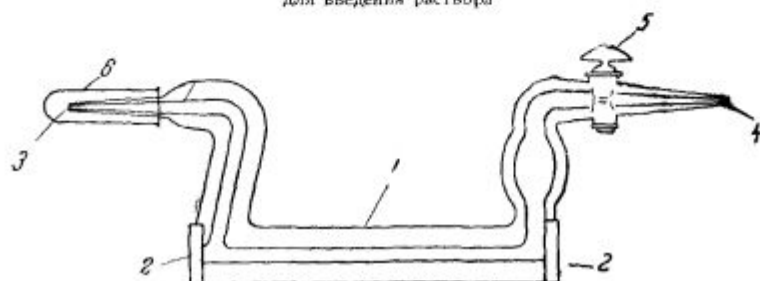


Рис. 122. Кювета для спектрофотометрических и поляризметрических ультрамикрорешений.

1—капилляр, 2—стеклянные пластины, 3—отверстие для введения раствора, 4—отверстие для закрывания, 5—кран, 6—колпачок.

метр 6—10 мм, диаметр канала 1—2 мм, длина 50—100 мм), укрепленного пробками 2 в широкой стеклянной трубке 3, предохраняющей капилляр от нагревания руками и дающей возможность устанавливать его точно против

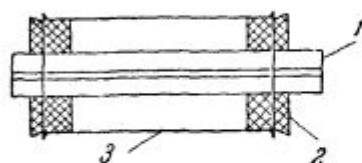


Рис 123. Кювета для спектрофотометрических или поляризметрических ультрамикрорешений:

1—толстостенный капилляр, 2—пробка, 3—широкая стеклянная трубка

источника света и входного отверстия спектрофотометра. Чтобы устранить боковое освещение, капилляр вставляют в резиновую трубку соответствующей длины и диаметра; можно также покрыть капилляр снаружи черным лаком. Капилляр, наполненный анализируемым раствором, закрывают с обеих сторон чистыми покровными стеклами, которые удерживаются силой поверхностного натяжения растекшихся капель. При наполнении капилляра в него не должны попадать пузырьки воздуха.

Такие же кюветы пригодны и для поляриметрических определений с очень малыми объемами растворов [149].

Капиллярные кюветы применяют и для фотоколориметрических определений (см. ниже). Приводим емкость кюветы в зависимости от ее внутреннего диаметра при длине кюветы 10 мм:

Диаметр кюветы, мм . .	2,5	2	1,5	1	0,5
Емкость кюветы, мкл . .	49,0	31,4	17,5	7,9	1,8

Нетрудно также вычислить количество растворенного вещества в растворе, содержащемся в кювете данной емкости:

$$m = \frac{D}{\epsilon l} V \quad (36)$$

где m — содержание растворенного вещества, мкмоль;

D — оптическая плотность;

ϵ — молярный коэффициент поглощения света;

l — длина кюветы, см;

V — емкость кюветы, мкл.

Например, для кюветы емкостью (V) 7,9 мкл, длиной (l) 10 мм (1 см) при D , равной 0,1, и ϵ , равном 1000, по приведенной выше формуле вычисляем количество растворенного вещества (m):

$$m = \frac{0,1}{1000 \cdot 1} \cdot 7,9 = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ мкмоль}$$

Чаще всего применяют стеклянные кюветы. В кюветах, изготовленных из других материалов, торцовые части сделаны из стекла или кварца. Однако и те и другие непригодны для работы в инфракрасной области, в этом случае пользуются капиллярными кюветами (диаметром меньше 0,1 мм) из хлорида серебра или бромида калия. Способ их изготовления описан в литературе [185, 187].

Конструкции других кювет очень малой емкости приводят в ряде работ [44, 207, 208, 224, 238, 240, 284, 309, 350, 365, 382].

Спектрофотометрические определения выполняют также в перлах буры. Отбирают крупинку буры диаметром приблизительно 1 мм (объем крупинки около 0,5 мкл), растирают ее кончиком гонкой стеклянной палочки на предметном стекле с 0,2 мкл анализируемого раствора и смесь помещают на кончик платиновой иглы [26] диаметром 0,05—0,1 мм, длиной около 20—25 мм. Для удобства обращения игла впаяна в стеклянную палочку. Смесь нагревают в несветящемся пламени газовой микрогорелки до расплавления буры и получения прозрач-

ной массы. Окраску перла после охлаждения рассматривают под микроскопом при увеличении в 20—40 раз. Наблюдать окраску перла легче, если погрузить его в каплю жидкости с приблизительно таким же показателем преломления (ксилол). Окраска хорошо видна даже при диаметре перла 0,03 мм. Открываемый минимум при реакции на кобальт — 0,03 мг Co^{2+} .

Чувствительность реакции значительно повышается при увеличении толщины просматриваемого перла. Расплавленный перл вводят в капилляр из тугоплавкого стекла диаметром около 0,2 мм. При этом перл приобретает форму цилиндра. Окраску столбика буры наблюдают под микроскопом при 50-кратном увеличении [321]. Пользуясь описанным ниже фотоколориметром или спектрофотометром с микроскопом (см. стр. 161), количественно оценивают интенсивность окраски перла в капилляре и таким образом определяют содержание того или иного катиона [153].

Фотоколориметрия

Определения в очень малых объемах растворов выполняют также фотоколориметрическим методом. Для этого существует ряд конструкций фотоколориметров. Схема наиболее простой конструкции [80] показана на рис. 124. Свет от лампы 1 (13 в) проходит через ирисовую диафрагму 2, затем через узкую щель 3; пучок лучей света проходит через кювету 4 и падает на фотоэлемент 5. Возникающий фототок регистрируется зеркальным гальванометром 6 (чувствительность порядка 10^{-9} а). Все детали прибора укреплены в цилиндрическом футляре 7 из плотного картона. Внутренний диаметр футляра равен диаметру фотоэлемента. Кювета 4 проходит через два отверстия в этом футляре и, благодаря расширению, сделанному на кювете, удерживается в фиксированном положении, указанном на рисунке. Если кювета не имеет расширения, ее удерживают в футляре с помощью резинового кольца.

Кювета представляет собой капиллярную пипетку (внутренний диаметр около 1 мм и меньше, наружный — 4—5 мм; емкость — 30 мкл и больше). Цилиндрическая поверхность кюветы рассеивает проходящий через нее узкий пучок света, что позволяет освещать довольно большую площадь фотоэлемента. Щель не должна быть шире внутреннего диаметра кюветы (длина щели 15—20 мм). Для наполнения кюветы пользуются резиновой трубкой 8. Питание лампы осуществляется от городской сети через понижающий трансформатор и стабилизатор.

Кювету заполняют водой, закрывают диафрагму и включают лампу. Медленно открывая диафрагму, постепенно увеличивают интенсивность проходящего через кювету и падающего на фото-

элемент света до тех пор, пока стрелка гальванометра не остановится на делении «100». Положение диафрагмы больше не меняют (при замене одной кюветы другой диафрагму опять устанавливают таким образом, чтобы стрелка гальванометра снова показывала на деление «100» шкалы) В кювету последовательно помещают стандартные растворы с соответствующим

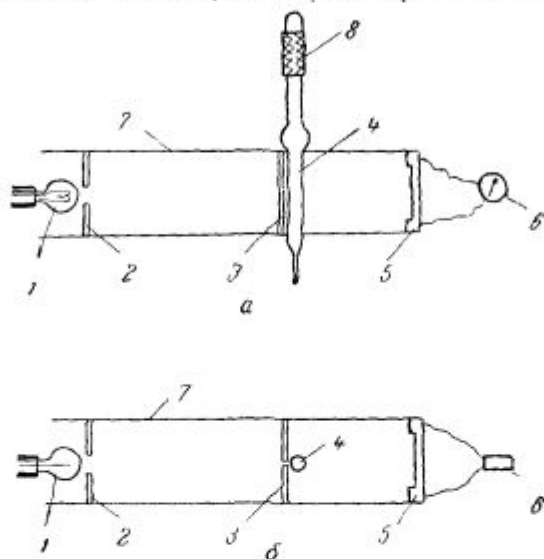


Рис 124 Схема фотоколориметра

а — вид сбоку, б — вид сверху;

1 — лампа, 2 — диафрагма, 3 — щель, 4 — кювета, 5 — фотоэлемент, 6 — гальванометр, 7 — футляр, 8 — резиновая трубка.

реактивом и по показаниям гальванометра строят калибровочный график. Таким же способом определяют показание гальванометра при кювете, заполненной исследуемым раствором и реактивом, и по графику находят концентрацию раствора.

Медь в количестве 7—30 мкг по реакции с аммиаком и хромат в количестве 0,05—0,5 мкг по реакции с дифенилкарбазидом в 30 мкл раствора определяют на описанном фотоколориметре со средней относительной ошибкой около 5%.

Такой фотоколориметр легко изготовить, он прост в обращении, но очень малые концентрации определять на нем не удается, так как свет проходит через очень тонкий слой раствора.

Описываемые ниже конструкции фотоколориметров с капиллярными кюветами дают возможность работать с растворами очень малых концентраций, но их устройство более сложно. Существенной частью ультрамикрфотоколориметра Г. В. Троицкого [128] является капиллярная кювета (рис 125). В при-

ципе можно пользоваться кюветами очень маленького диаметра и довольно большой длины. Однако кюветы с очень тонким просветом неудобны в обращении, их трудно наполнять и очищать, юстировка кюветы в приборе усложняется по мере уменьшения ее внутреннего диаметра. При очень узком канале кю-

веты трудно обеспечить достаточную интенсивность выходящего из нее света. Поэтому рекомендуются кюветы внутренним диаметром не менее 0,2 мм, длиной 200 мм и емкостью около 6 мкл. Отдельные части фотоколориметра укрепляются в держателях на оптической скамье (рис. 126).

На оптическую скамью 8

помещают осветитель 1 с лампой 2 (30 вт) и перед ним ставят конденсор 3. Электрическая лампа питается от аккумулятора или от городской сети через понижающий трансформатор и стабилизатор напряжения. В любых случаях в цепь включают

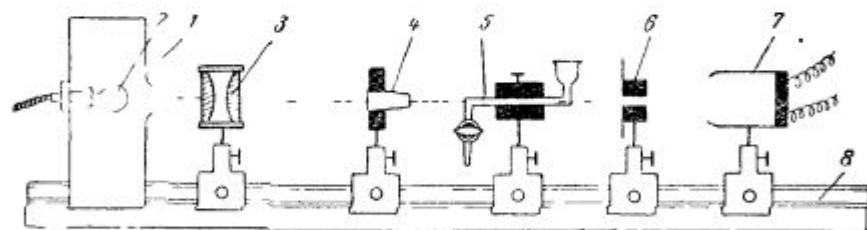


Рис. 126 Схема фотоколориметра Троицкого

1—осветитель, 2—электрическая лампа 3—конденсор, 4—объектив, 5—кювета, 6—диафрагма, 7—фотоэлемент в защитном кожухе, 8—оптическая скамья

вольтметр и реостат для поддержания постоянного режима питания лампы

В противоположной части скамьи 8 укрепляют экран (белая бумага), на котором отмечают точку, соответствующую центру конденсора, и передвижением последнего фокусируют нить лампы на экран. Затем перемещают конденсор таким образом, чтобы лучи света собирались в одной точке на расстоянии около 200 мм от переднего края конденсора. Устанавливают объектив 4 так, чтобы на него был направлен тонкий яркий пучок света, центр которого должен находиться в точке, отме-

ченной на экране. После этого экран удаляют и устанавливают фотоэлемент 7, свет должен падать в его центр. Фотоэлемент соединен с зеркальным гальванометром (чувствительность около 10^{-9} а). Перед фотоэлементом помещают диафрагму 6 для того, чтобы использовать большую площадь фотоэлемента.

Кювету 5 с водой устанавливают так, чтобы свет, проходя через капилляр, попадал на фотоэлемент. Кювету закрепляют

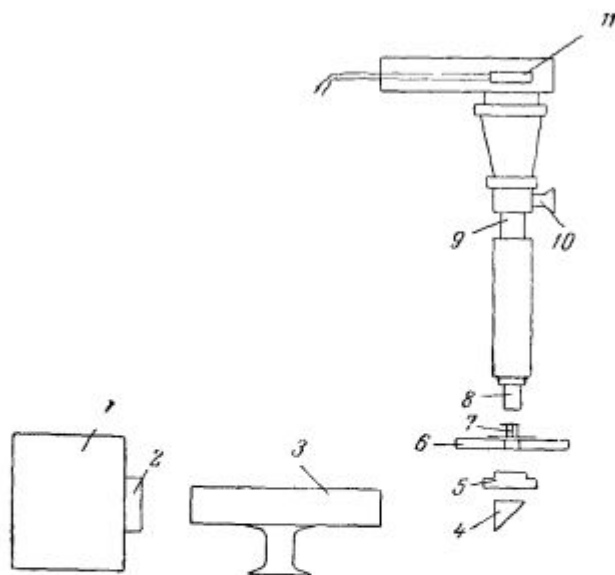


Рис. 127. Схема фотоколориметра с микроскопом:

1—осветитель, 2—диафрагма, 3—система линз, 4—трехгранная призма, 5—конденсор, 6—предметный столик, 7—кювета, 8—объектив, 9—фотонасадка, 10—окуляр фотонасадки, 11—фотоэлемент.

и ее положение при наполнении и очистке больше не изменяют. Сначала определяют показания гальванометра для кюветы, наполненной чистой водой, а затем наполненной анализируемым окрашенным раствором, и по заранее построенной калибровочной кривой находят концентрацию искомого вещества.

Систему регулируют таким образом, чтобы при чистом растворителе стрелка гальванометра отклонялась до деления «100».

Фотоколориметр позволяет определять до 10^{-4} мг искомого иона в пробе (например, Fe^{3+} по реакции образования берлинской лазури, Mn^{2+} по реакции с бензидином и др.).

Еще одна конструкция фотоколориметра, предложенного для определения 10^{-2} — 10^{-3} мг Zn^{2+} в пробе по реакции с дитизоном [311], показана на рис. 127. Кювета 7 представляет со-

бой толстостенный капилляр (внутренний диаметр 0,9 мм, длина 7 мм, емкость около 4,5 мкл), приклеенный к предметному стеклу. Кювету заполняют исследуемым раствором при помощи тонкого капилляра, закрывают покровным стеклом и помещают вертикально на столик микроскопа. В жидкости не должно быть пузырьков воздуха. Осветителем служит лампа; питание

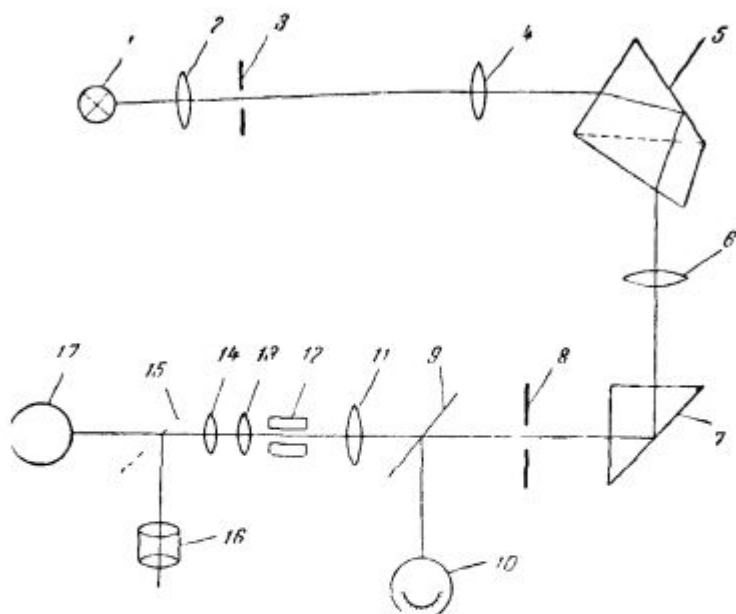


Рис. 128. Схема спектрофотометра для работы с капиллярными кюветами:

1—источник света, 2, 4—линзы монохроматора, 3, 8—диафрагмы, 5—призма монохроматора, 6—телескопическая призма, 7—трехгранная призма, 9—кварцевая пластинка, отражающая около 5% света на фотоумножитель, 10—фотоумножитель (сравнительный), 11—линза конденсора, 12—капиллярная кювета, 13, 14—линзы микроскопа, 15—подвижное зеркало, 16—окуляр для наблюдения за установкой кюветы, 17—фотоумножитель (измерительный)

осуществляется от городской сети через понижающий трансформатор и стабилизатор (~ 6 в). Правильность установки кюветы проверяют при малом увеличении через окуляр фотонасадки.

Оптическая схема спектрофотометра для работы с капиллярными кюветами [382] представлена на рис. 128.

Другие конструкции фотоколориметров и спектрофотометров для определений в ультрамалых объемах растворов описаны в ряде работ [44, 101, 197, 198, 200, 205, 207, 237, 241, 264, 267]

Приборы, в которых микроскоп сочетается с фотоэлементом или фотоумножителем, дают возможность анализировать очень

малые объемы жидкостей, вплоть до отдельных клеток и их частей.

Описана конструкция прибора для флуориметрических определений в микроскопических объектах [331].

В ультрамикрометоде возможны определения путем фотоколориметрического титрования. Для таких определений предложен «способ увеличения» [323—325], основанный на применении одноплечего фотоколориметра с двумя разными кюветами, установленными на подвижном кюветодержателе, позволяющем поочередно вводить кюветы на оптическую ось прибора (рис. 129). Одна кювета (5) капиллярная, длиной 30 мм, с каналом диаметром 3 мм. В эту кювету вводят исследуемый раствор со всеми реактивами. Вторая кювета (6)—большая, емкостью 30 мл, длиной 30 мм. Эта кювета служит для титрования.

Около 0,2 мл анализируемого раствора, в котором определяют содержание, например, титана, помещают в верхнюю часть мерной колбы емкостью 0,5 мл (см. рис. 104, стр. 116). Центрифугированием переводят раствор в нижнюю часть колбы. Верхнюю часть колбы промывают 2—3 раза раствором реактива*, затрачивая всего 0,25 мл. После каждого прибавления реактива его переводят центрифугированием в нижнюю часть колбы. Затем тонким капилляром доливают воду до метки. Колбу закрывают пришлифованным колпачком и центрифугируют колпачком вниз. При этом жидкость переливается в колпачок, откуда ее вводят в капиллярную кювету. Последнюю устанавливают в фотоколориметре и отмечают отклонение стрелки гальванометра.

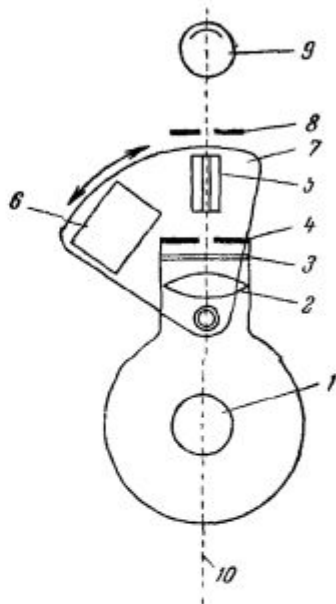


Рис. 129. Оптическая схема прибора для фотоколориметрического титрования:

1—лампа, 2—линза, 3—световой фильтр, 4, 8—диафрагмы (диаметр 2 мм), 5—капиллярная кювета, 6—кювета для титрования, 7—вращающийся кюветодержатель, 9—фотоэлемент или фотоумножитель, 10—оптическая ось прибора

* Смесь 200 мл разбавленной (1:1) серной кислоты, 200 мл фосфорной кислоты (плотностью 1,7 г/см³) и 500 мл воды. Перед применением к 90 мл смеси добавляют 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода.

В кювету для титрования наливают 25,0 мл реактива, предварительно разбавленного вдвое водой, передвигают кювето-держатель таким образом, чтобы эта кювета оказалась на оптической оси прибора, и титруют из микробюретки стандартным раствором [250 мкг TiO_2 в 1 мл разбавленной (1:4) серной кислоты] до такого же отклонения стрелки гальванометра. В этот момент концентрации двуокиси титана и реактивов в обеих кюветах одинаковы.

Содержание двуокиси титана (x) в мкг вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_{\text{т}} C}{25 + V_{\text{т}}} V$$

где $V_{\text{ст}}$ — израсходованный объем стандартного раствора, мл;
 C — концентрация двуокиси титана в стандартном растворе, мкг/мл;

V — объем раствора в мерной колбе, мл.

Таким способом удастся определять 2—30 мкг TiO_2 в 0,2 мл раствора с относительной ошибкой не более 1%.

Фотографический метод

Свет от одного источника, проходящий через две одинаковые капиллярные кюветы емкостью 50—100 мкл, попадает на фотопластинку. В одной кювете находится исследуемый раствор и реактивы, во второй — стандартный раствор и те же реактивы. После проявления сравнивают интенсивности почернения на фотопластинке: чем интенсивнее окраска раствора в кювете, тем менее интенсивно почернение пластинки [38].

Фотографический метод применяется также для ультрамикроопределений, основанных на поглощении ультрафиолетовых лучей [96]. Удастся определять поглощение в клетках на участках площадью около 1 мк².

ДРУГИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА БУМАГЕ И ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНКАХ

Бумагу или желатиновые пленки, пропитанные соответствующими реактивами, применяют для обнаружения и определения размеров частиц металлов, солей и окисей в воздухе и дымах [193, 289, 304, 337, 358], а также для анализа капель раствора.

Способ обнаружения частиц хлорида натрия заключается в следующем. Хлорид натрия, попадая на желатино-глицериновую пленку, нанесенную на стекло и содержащую фторосиликат ртути (I)*, и постепенно растворяясь за счет влаги, находящейся в пленке, реагирует с солью ртути (I), образуя круглое пятно нерастворимого хлорида ртути (I).

По мере диффузии растворимого хлорида в слой желатина диаметр пятна увеличивается. Если диаметр частиц не превышает 100 мк, рост пятна заканчивается в течение 5—10 мин. Диаметр пятна, наблюдаемого под микроскопом (400-кратное увеличение, применение конденсора темного поля), позволяет судить о размерах и массе частицы, попавшей на реактивный слой желатина. При диаметре частиц 0,2—1,5 мк получались пятна диаметром 2—13 мк. Необходимо отметить, что масса частиц диаметром 0,2 мк составляет только около 10^{-8} мкг.

При наблюдении и измерении в электричном микроскопе удается обнаружить пятно, образуемое частицей галоидных солей диаметром до 50 Å и массой до 10^{-12} мкг [377].

Метод исследования мельчайших частиц растворимых галоидных солей массой $1-10^{-6}$ мкг по реакции с бихроматом серебра аналогичен предыдущему [226]. Желатиновые пленки толщиной около 20 мк погружают на 15 сек в водный раствор, содержащий 0,25% бихромата натрия и 2% поливинилового спирта (последний препятствует образованию крупных кристаллов бихромата серебра). Затем пленки погружают на 15 сек в 5%-ный раствор нитрата серебра, промывают водой, сушат 10 мин при 70 °С. Готовую пленку хранят в темном месте.

* Раствор нитрата ртути (I) осаждают раствором бикарбоната калия. Промытый осадок растворяют в концентрированной кремнефтористоводородной кислоте и выпаривают до кристаллизации; 1 г полученного таким способом кремнефторида ртути (I) растворяют в 3 мл концентрированной кремнефтористой кислоты и добавляют 55 мл теплой смеси разных объемов 40%-ного раствора желатина и чистого глицерина. Раствор выливают на стеклянную пластинку слоем около 0,25 мм и дают остыть. Благодаря глицерину пленка всегда сохраняет некоторую влажность.

Пленку экспонируют в исследуемом воздухе, после чего обрабатывают 30 мин воздухом, насыщенным парами воды при 70 °С. Под влиянием влаги частицы галоидных солей медленно растворяются, раствор диффундирует в пленку, где происходит реакция с бихроматом серебра. После высушивания при комнатной температуре пленку рассматривают под микроскопом. В тех местах, куда попали крупинки галоидных солей, видны круглые светлые пятна на красном фоне. По диаметру пятен можно судить о размерах и массе частиц.

Зависимость между массой частицы и диаметром пятна находят двумя способами. Первый способ заключается в вычислении количества иона галоида, необходимого для полного взаимодействия с бихроматом серебра, находящимся на единице поверхности пленки; здесь требуется знать содержание $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в пленке. Второй способ — эмпирический; он заключается в измерении объема (массы) кристаллов до реакции и последующем измерении диаметра светлой зоны на пленке. На основании ряда таких измерений строят калибровочный график.

Способ позволяет также определять содержание примеси хлорида в мельчайших кристаллах нитрата натрия, а также обнаруживать и определять растворимые галоидные соли в смеси. При обработке влажным воздухом и растворении кристалла с бихроматом серебра в первую очередь реагирует иодид, образуя лимонно-желтый круг (центр пятна), затем осаждаются бромид и хлорид серебра, образуя два concentрических бесцветных слоя. Пятно проявляют на солнечном свете [60] или лучами ртутно-кварцевой лампы. В результате частичного восстановления галогениды серебра приобретают разную окраску: иодид серебра — оранжево-желтую, бромид серебра — сине-фиолетовую и хлорид серебра — розовую. Под микроскопом измеряют площадь каждой зоны и по калибровочному графику определяют содержание каждого галоида.

Для определения несколько больших количеств галоидных солей, содержащихся в 1—50 мкл раствора, имеется аналогичный способ, в котором желатин заменен фильтровальной бумагой, а хромат серебра — оксалатом [164]. Известное количество нитрата серебра осаждают добавлением избытка оксалата натрия. Осадок оксалата серебра промывают водой, растворяют на фильтре в 2 н. растворе аммиака и разбавляют этим же раствором аммиака с таким расчетом, чтобы получить 0,01 н. раствор по серебру. В центр беззольного фильтра вводят пипеткой 100 мкл этого раствора (т. е. 1 мкг-экв Ag^+) и высушивают при 80 °С. При этом аммиак испаряется и оксалат серебра равномерно распределяется на бумаге. Из нескольких фильтров отбирают 2—3 и определяют площадь бумаги, занятую оксала-

том серебра, обрабатывая фильтры сероводородом. Для вычислений берут средний результат нескольких определений.

Реактивную бумагу с оксалатом серебра помещают на несколько минут в пары воды, затем оставляют на воздухе для достижения нормальной влажности и пипеткой медленно наносят 10—30 мкл анализируемого раствора в центр фильтра. Фильтр с пробой сушат при 80 °С, этой же пипеткой добавляют 10—20 мкл воды и снова высушивают. Затем обрабатывают бумагу 2 н. раствором азотной кислоты для удаления избытка оксалата серебра, снова высушивают, проявляют на солнечном свете [60] и измеряют площадь каждой зоны. Содержание иона галоида (x) в мкг-экв в пробе вычисляют по формуле:

$$x = \frac{af_1}{f_0}$$

где a — начальное содержание оксалата серебра в пятне, мкг-экв (в приведенном примере a равно 1 мкг-экв);

f_1 — площадь, занятая галогенидом серебра, мм²;

f_0 — начальная площадь, занятая оксалатом серебра, мм².

При определении этим методом в пробе 6—11 мкг ионов галоидов получают удовлетворительные результаты.

Изложенный метод пригоден не только для определения галоидных солей. Если в желатино-глицериновую пленку ввести рубеоновую кислоту, то удастся обнаружить частицы солей меди (зеленое пятно), кобальта (желтое пятно), никеля (синее пятно). Так как соль кобальта диффундирует быстрее, чем соль меди, то при их одновременном присутствии образуется зеленое пятно с желтой зоной на периферии. Если исследуемые частицы нерастворимы в воде, то их обрабатывают парами соляной или азотной кислоты. Таким способом удастся обнаруживать до 10^{-8} мкг кобальта или никеля и до 10^{-9} мкг меди.

Реактивом для обнаружения частиц сульфатов служат желатино-глицериновые пленки, содержащие хлорид бария, для обнаружения нитратов — пленки, содержащие нитрон. Метод используется для исследования аэрозоля серной кислоты, в качестве реактива применяется желатиновая пленка, пропитанная тимоловым синим или бромкрезоловым зеленым [231].

Другие работы, посвященные ультрамикроразделению разных ионов на основе измерения площади пятна, занятой продуктом реакции на бумаге, описаны в литературе [161, 262, 296, 297].

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Известно, что скорость химических реакций при прочих равных условиях зависит от концентрации реагирующих веществ. Если концентрация реактива постоянна, то скорость

процесса обуславливается концентрацией взаимодействующего с ним вещества. На этом основаны кинетические методы количественного анализа [46, 47, 64, 150—152]. При анализе этим методом очень малых объемов (меньше 20 мкл) растворов удобно воспользоваться микроскопом для наблюдения за выпадением осадка [48].

На предметное стекло помещают 20 мкл анализируемого раствора. Чтобы капля не растекалась и не принимала неправильные очертания, на стекло предварительно наносят ряд парафиновых колечек диаметром около 7 мм; колечки легко сделать при помощи нагретой металлической трубки, коншом которой касаются сначала парафина, затем стекла. Капля раствора, помещенная в середину колечка, не растекается, и границы ее представляют собой правильный круг. Реактив прибавляют в таком объеме, чтобы он удерживался в виде висящей капли на кончике капилляра. При соприкосновении висящей капли с каплей раствора на предметном стекле оба раствора смешиваются, и в этот момент включают секундомер. Капли хорошо смешиваются друг с другом, перемешивания палочкой не требуется. Рядом для сравнения помещают такие же капли воды и реактива. Предметное стекло кладут на горизонтальную поверхность и передвигением стекла вправо и влево освещают обе капли попеременно. Момент образования осадка хорошо наблюдается невооруженным глазом по появлению опалесценции.

Капли освещают сбоку тонким пучком света. Последний получают при помощи горизонтально расположенного микроскопа, освещаемого со стороны окуляра электрической лампой (15—30 вт). Микроскоп устанавливают на уровне сравниваемых капель на расстоянии нескольких сантиметров от них.

Для определения иона SO_4^{2-} применяется раствор хлорида бария, для определения иона свинца—растворы бихромата калия и ацетата натрия, для определения иона кальция—раствор оксалата аммония. Пользуясь стандартными растворами, определяют зависимость скорости появления муты от концентрации определяемого иона и строят калибровочный график.

Метод позволяет определять не менее 0,2 мкг SO_4^{2-} ; 0,05 мкг Pb^{2+} и 0,25 мкг Ca^{2+} в 20 мкл раствора с относительной ошибкой в среднем 10%.

Метод следует считать приближенным, так как скорость появления осадка зависит также от температуры, pH, присутствия посторонних солей и других факторов.

Зависимость скорости появления осадка от концентрации наблюдается также при микрокристаллоскопических реакциях [68, 85, 132], однако это явление еще не использовано для количественных определений.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ОБЪЕМУ ОСАДКОВ

Определение по объему осадка нередко рекомендуют в количественном микроанализе [36, 64]. Этот же принцип с некоторыми изменениями применяют и в ультрамикроанализе [223] для определения содержания Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ и других ионов в малых объемах раствора.

В конус помещают 0,05 мкл анализируемого раствора и такое же количество реактива-осадителя; Pb^{2+} осаждают концентрированным раствором хромата калия; Ag^+ и Hg_2^{2+} — 5 н. раствором соляной кислоты. Раствор с осадком центрифугируют и измеряют объем осадка

Предварительными опытами с известными количествами катионов было установлено, что в среднем 1 мкг Pb^{2+} образует 0,032 мкл осадка хромата свинца; 1 мкг Ag^+ — 0,0134 мкл осадка $AgCl$ и 1 мкг Hg_2^{2+} — 0,011 мкл осадка Hg_2Cl_2 .

Относительная ошибка определения количеств ионов порядка 0,5 мкг составляет в среднем 10%.

Объем осадка в конусе определяют под микроскопом, сфокусированном на узкий конец конуса. Если осадок полностью заполняет вершину конуса (рис. 130,а), то измеряют высоту H конуса осадка и диаметр d у его основания (в микронах).

Кажущийся объем V осадка в кубических микронах в этом случае равен:

$$V = \frac{1}{3} 0,25\pi d^2 H = 0,26d^2 H \quad (37)$$

Нередко вершина конуса оказывается не заполненной осадком; в таком случае определяют размеры, показанные на рис. 130,б, и вычисляют объем осадка по формуле:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{3} 0,25\pi d^2 H - \frac{1}{3} 0,25\pi d_1^2 h = \frac{1}{3} \cdot 0,25\pi (d^2 H - d_1^2 h) = \\ &= 0,26 (d^2 H - d_1^2 h) \end{aligned} \quad (38)$$

Чтобы выразить объем осадка в микролитрах, надо объем V (мк³) разделить на 10^9 .

Для получения воспроизводимых результатов условия осаждения, скорость и продолжительность центрифугирования должны быть постоянными.

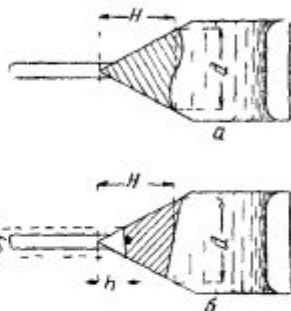


Рис. 130. Измерение объема осадка в конусе

АНАЛИЗ ГАЗОВ

Первые приборы для анализа газов в объеме одного или нескольких микролитров и меньше были предложены К. А. Тимирязевым [123, 124]. Приборы Тимирязева отличаются простой конструкции, удобством в обращении и позволяют получать хорошие результаты анализа. Один из приборов Тимирязева для анализа газов—микроэвдиометр—представлен на рис. 131.

Он состоит из термометрической трубки 1, расширенной внизу в виде воронки 2. Трубка 1 погружена в сосуд 3 с водой. Верхний конец трубки дважды изогнут и оканчивается воронкой 4. На воронку 4 надета резиновая трубка 5 со стеклянной палочкой 6, действуя которой, как поршнем, всасывают или выталкивают воду, заполняющую весь микроэвдиометр. Пузырек анализируемого газа (не более 1—2 мкл) вводят газовой пипеткой (рис. 132) в воронку 2 (см. рис. 131) и, осторожно поднимая палочку 6, всасывают его в капиллярную трубку 1, где по шкале 7 измеряют объем образовавшегося длинного столбика газа.

В зависимости от диаметра капилляра в трубке объем введенного газа измеряется с большей или меньшей точностью (ошибка отсчета 0,003—0,01 мкл). Нажимая на палочку 6, выталкивают газ снова в воронку 2. Затем его всасывают в пипетку (см. рис. 132), наполненную раствором реактива для поглощения той или иной составной части газа.

Для этого конец капиллярной трубки 1 вводят в воронку 2 микроэвдиометра (см. рис. 131) и, поднимая палочку 6 (см. рис. 132), всасывают пузырек газа в пипетку.

Газ, проходя по капиллярной части микропипетки, успевает прореагировать с раствором, вследствие чего пузырек газа

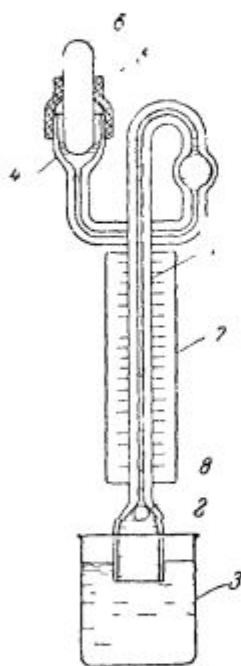


Рис. 131. Микроэвдиометр Тимирязева:

1—термометрическая трубка, 2, 4—воронки; 3—сосуде водой, 5—резиновая трубка, 6—стеклянная палочка, 7—шкала; 8—пузырек исследуемого газа.

уменьшается. Остаток газа снова вводят в микроэвдиометр, где измеряют его объем. По разнице между первым и вторым измерением определяют объем поглощенной в пипетке составной части газа и вычисляют ее процентное содержание. При этом можно не учитывать температуру и давление, полагая, что за время выполнения анализа (2—3 мин) они не меняются.

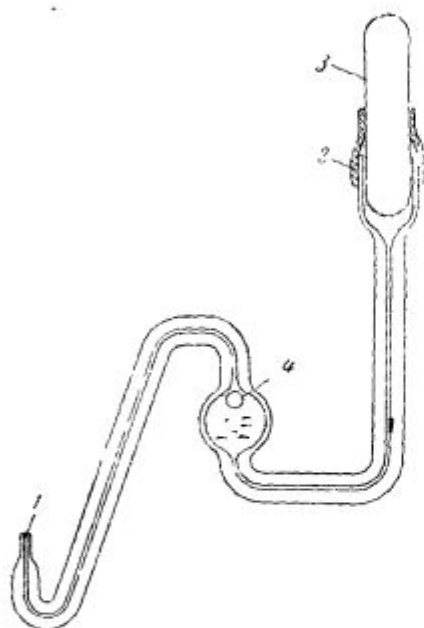


Рис. 132. Газовая пипетка Тимирязева:

1—капиллярная трубка, 2—резиновая трубка, 3—стеклянная палочка; 4—пузырек исследуемого газа

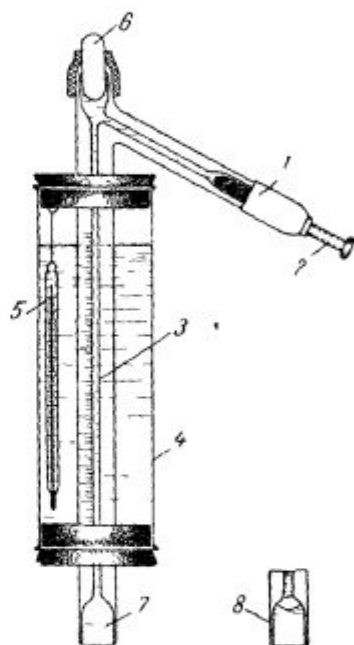


Рис. 133. Прибор Тимирязева—Крога:

1—ртутный затвор, 2—микрометрический винт, 3—градуированная трубка, 4—стеклянная муфта, 5—термометр, 6—стеклянная палочка, 7—воронка, 8—пузырек газа в воронке.

К. А. Тимирязев определял этим способом кислород в воздухе с очень большой точностью. Для определения кислорода газовую пипетку заполняют щелочным раствором пирогаллола.

Микроэвдиометр Тимирязева был впоследствии модифицирован А. Крогом [149, 292, 355]. Изменение заключается в том (рис. 133), что пузырек газа передвигают с помощью ртутного затвора 1 с микрометрическим винтом 2. Для устранения коле-

баний температуры измерительная часть прибора 3 помещена в стеклянную муфту 4 с водой, в которую погружен термометр 5. Верхнее отверстие, закрытое стеклянной палочкой 6, служит для наполнения трубки 3 жидкостью и для очистки трубки. Прибор укреплен в штативе и его можно вращать вокруг горизонтальной оси, перпендикулярной плоскости рисунка.

Внутренний диаметр капиллярной трубки 0,25 мм, длина 150 мм, емкость капилляра около 7 мкл. Длина каждого деления равна 1 мм и соответствует около 0,05 мкл.

Для анализа помещают пузырек газа объемом 3—6 мкл в воронку 7, вращением винта 2 засасывают его в трубку 3 и измеряют объем газа. Затем поднимают пузырек к верхней части шкалы, т. е. удаляют его по возможности дальше от воронки 7, поворачивают прибор таким образом, чтобы отверстие воронки 7 было обращено вверх, и пипеткой удаляют жидкость из воронки 7. Другой пипеткой вводят в воронку 7 раствор соответствующего реактива (например, концентрированный раствор едкого натра при определении двуокиси углерода, щелочной раствор пирогаллола при определении кислорода и т. д.). После этого прибор снова ставят в положение, показанное на рисунке, переводят пузырек в верхнюю часть воронки 7 и вращением винта 2 передвигают его несколько раз из воронки 7 в капилляр 3 и обратно. Жидкость над пузырьком не должна соприкасаться с введенным реактивом; поэтому пузырек газа не следует опускать ниже, чем показано на рис. 133.

Когда поглощение определяемой составной части газа окончено, переводят остаток газа в капилляр 3, переворачивают прибор отверстием воронки 7 почти вверх, удаляют пипеткой реактив и вводят на его место воду. Снова переворачивают прибор воронкой 7 вниз и измеряют объем оставшегося пузырька газа. Таким образом, поглощение и измерение объема газа выполняется в одном и том же приборе.

Содержание двуокиси углерода и кислорода в газах определяют с относительной ошибкой не более 0,2%. Поверхность капилляра должна быть совершенно чистой, чтобы при вращении винта 2 пузырек газа легко передвигался.

Схема аналогичного, также очень простого прибора [179] для анализа 0,4—1 мкл газа показана на рис. 134. Главной частью прибора является градуированная капиллярная трубка 1 (внутренний диаметр 0,1—0,15 мм, длина около 150 мм). На одном ее конце имеется шарообразное расширение 2 (камера), на другом — резиновая трубка 3 с винтовым зажимом 4 для создания давления в капилляре. Капилляр помещен в муфту 6 с водой для уменьшения влияния колебаний температуры.

Для измерения начального объема пузырька газа камеру и капилляр заполняют насыщенным раствором хлорида лития, для определения двуокси углерода применяют смесь растворов едкого кали и хлорида лития, для определения кислорода — щелочной раствор пирогаллола. Определение двух компонентов требует не более 10—15 мин. Принцип, предложенный К. А. Тимирязевым, положен в основу конструкции современного прибора для анализа очень малых объемов газов [20].

Описанные выше приборы применяют и для газометрических ультрамикроопределений, т. е. для определения концентрации тех или иных веществ по измерению объема газа, выделяющегося в результате реакции. Например, концентрацию мочевины в растворе определяют измерением объема азота, выделяющегося при реакции с щелочным раствором гипобромита:



При нормальных условиях 1 мкл азота соответствует теоретически 2,68 мкг мочевины (этот коэффициент следует определять в условиях выполнения анализа).

Капилляр и воронку приборов, изображенных на рис. 131 и 133, наполняют 0,1—0,2 н. раствором брома в 1 н. водном растворе едкого натра и при помощи капиллярной пипетки вводят в воронку отмеренное количество анализируемого раствора. Выделяющийся в результате реакции азот собирается в верхней части воронки. По окончании реакции пузырек азота переводят в капилляр, где измеряют его объем. Зная температуру и давление, вычисляют объем газа при нормальных условиях (0°C и 760 мм рт. ст.), а затем определяют количество мочевины. Определение мочевины в 10—100 мкл раствора дает удовлетворительные результаты.

Описанный газометрический метод можно применять и для определения других веществ.

При анализе 0,1—0,004 мкл газа размеры пузырьков измеряют под микроскопом. Этот метод применяют при анализе газов, включенных в стекло [23, 108].

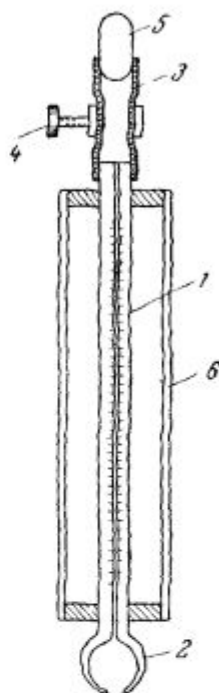


Рис. 134. Прибор для анализа 0,4—1 мкл газа:

1—градуированный капилляр, 2—камера, 3—резиновая трубка, 4—винтовой зажим, 5—стеклянная палочка, 6—стеклянная муфта с водой.

Поверхность небольшого отрезка стекла с включенным в него пузырьком газа шлифуют порошком карборунда или наждака до тех пор, пока между пузырьком и поверхностью не останется тонкий слой стекла. Промытое стекло помещают в ванну из латуни. Дно ванны имеет круглое отверстие (окошко) диаметром около 6—8 мм, закрытое стеклом; на боковых стенках ванны прикреплены выступы для предметного стекла, служащего крышкой. Внутренние стенки ванны окрашены в черный цвет, облегчающий наблюдение над пузырьком газа. Такую же ванну можно склеить из стеклянных пластинок (рис. 135). Ванну заполняют глицерином так, чтобы нижняя поверхность предметного стекла оказалась погруженной в глицерин и чтобы в глицерине не было пузырьков воздуха.

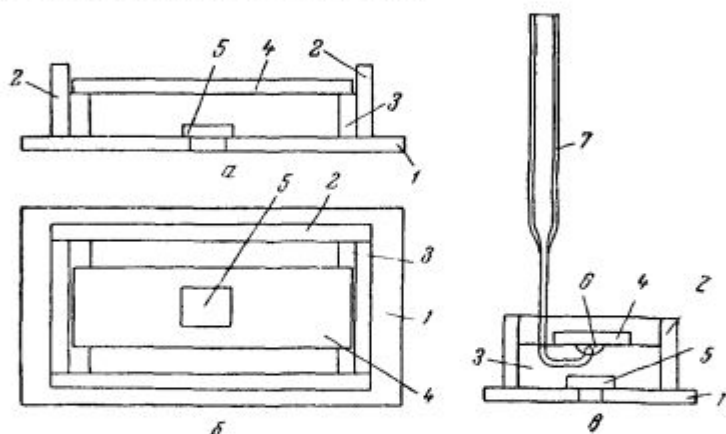


Рис. 135. Схема прибора для измерения и перенесения пузырька газа в капиллярную пипетку.

а — вид спереди, б — вид сверху, в — вид сбоку.

1 — основание ванны, 2 — стенки ванны, 3 — выступы на стенках ванны, 4 — предметное стекло, 5 — отрезок стекла с пузырьком газа, 6 — освобожденный пузырек газа, 7 — пипетка.

Исследуемый отрезок стекла 5 вводят под предметное стекло с таким расчетом, чтобы пузырек газа оказался под объективом. Затем стекло над пузырьком протыкают острым концом согнутой препаровальной иглы (или зубного зонда). Движением иглы ускоряют заполнение раковины глицерином и поднятие пузырька газа 6 к поверхности предметного стекла. Под микроскопом измеряют диаметр пузырька газа. Так как большая подвижность пузырька газа мешает измерению, нижнюю поверхность предметного стекла обрабатывают наждаком. Показатели преломления стекла и глицерина близки друг к другу, поэтому при соприкосновении с глицерином неровности матового стекла не-

заметны, стекло кажется прозрачным и в то же время препятствует движению пузырька

Измеренный пузырек газа всасывают в согнутую капиллярную пипетку 7 с каналом диаметром около 0,5 мм, наполненную глицерином, и переносят в другую ванну, содержащую раствор соответствующего реактива в глицерине Пузырек газа снова всасывают в пипетку, переносят в ванну с глицерином для отмывания от реактива, а затем в первую ванну, где снова

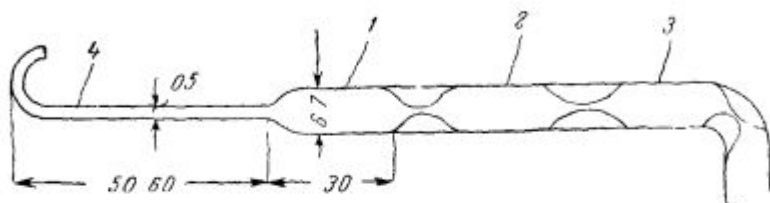


Рис. 136 Пипетка Поляковой

1 2 и 3—резервуары 4—капилляр

измеряют его диаметр Последний теперь оказывается несколько меньшим, так как один из компонентов газовой смеси поглощен

Для перенесения и обработки пузырька газа удобнее пользоваться пипеткой Л. Б. Поляковой (рис. 136) с тремя одинаковыми резервуарами 1—3 и капилляром 4 [108]

Резервуар 1 служит для обработки пузырька газа соответствующим поглотителем, а остальные резервуары — для предохранения от попадания воздуха в резервуар 1. Три резервуара пользуются, если пипетку заполняют поглотительной жидкостью с малой вязкостью, для поглотителей с большой вязкостью достаточно двух резервуаров 1 и 2. На широкий конец пипетки надевают резиновую трубку с мундштуком и тампоном из полосок фильтровальной бумаги или ваты. Пипетку заполняют поглотительной жидкостью от кончика капилляра 4 до половины резервуара 3, а в случае вязких растворов — до половины резервуара 2.

Пузырек газа после измерения диаметра в ванне всасывают в пипетку Л. Б. Поляковой, содержащую раствор реактива в глицерине. Пузырек всасывают в резервуар 1 и, держа пипетку в горизонтальном положении, вращают ее для лучшего контакта пузырька газа со свежими порциями реактива. Затем пипетку ставят вертикально капилляром вверх, пузырек всплывает к верхней части капилляра и его снова выдувают в ванну для измерения. Необходимо следить за тем, чтобы во время всех опе-

раций капилляр был заполнен глицерином или раствором реактива.

Поглощение составных частей газовой смеси водными растворами реактивов возможно также в капиллярной трубке с краном (рис. 137). Трубка заканчивается небольшим полым шариком с отверстием. Открывают кран и через отверстие в шарике всасывают в трубку реактив. В канале и шарике при этом

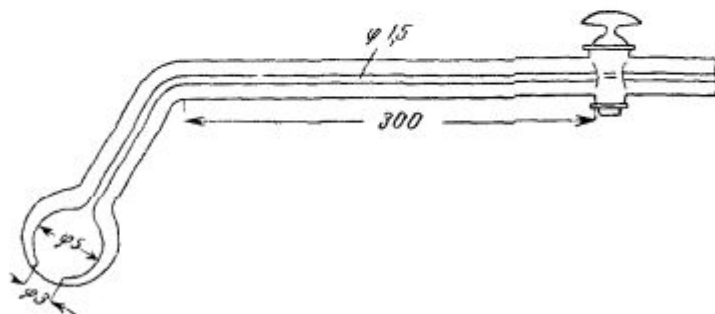


Рис. 137. Капиллярная трубка для поглощения газов.

не должно оставаться пузырьков воздуха. Кран закрывают, трубку ставят в горизонтальное положение и пипеткой вводят пузырек в шарик. Затем трубку ставят в вертикальное положение шариком вниз. При этом пузырек газа поднимается по каналу почти до крана, взаимодействуя с реактивом. Трубку переворачивают и переводят пузырек газа снова в шарик, откуда его всасывают в пипетку (см. рис. 135), промывают в ванне с глицерином и переносят в первую ванну, где измеряют его диаметр.

Принимая, что пузырек газа в ванне имеет форму шара, вычисляют начальный объем V_0 и объем V_1 после поглощения первого компонента в микролитрах по следующим формулам:

$$V_0 = \frac{\pi d_0^3}{6} \quad (39)$$

и

$$V_1 = \frac{\pi d_1^3}{6} \quad (40)$$

где d_0 — первоначальный диаметр пузырька, мм;

d_1 — диаметр пузырька после поглощения первого компонента, мм.

Отсюда находят процентное содержание определяемого компонента газа (P_1):

$$P_1 = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \cdot 100 = \frac{d_0^3 - d_1^3}{d_0^3} \cdot 100 \quad (41)$$

В оставшемся после первого определения пузырьке газа определяют второй компонент и вычисляют его процентное содержание (P_2):

$$P_2 = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \cdot 100 = \frac{d_1^3 - d_2^3}{d_0^3} \cdot 100 \quad (42)$$

где V_2 — объем пузырька после поглощения второго компонента газа, *мкл*;

d_2 — диаметр пузырька после поглощения второго компонента газа, *мм*.

Таким образом вычисляют содержание всех компонентов.

На самом деле пузырек газа несколько сплюснут; это приводит к небольшим погрешностям, не выходящим, однако, за пределы допустимых ошибок измерения.

Метод пригоден для анализа пузырьков газа, диаметр которых не менее 0,2 *мм* (т. е. объем не менее 0,004 *мкл*). Определение пяти компонентов в смеси (H_2S , CO_2 , O_2 , CO и H_2) занимает около 1 ч. Поглощение каждого компонента из смеси требует максимум 5 *мин*.

Относительная ошибка определения 3—5%; с уменьшением размеров анализируемого пузырька газа относительная ошибка увеличивается.

Для анализа газов нужны следующие реактивы:

1. Чистый безводный глицерин — для измерения и промывания пузырьков газа и для поглощения двуокиси серы.

2. Раствор 10 г ацетата кадмия в 100 *мл* глицерина — для поглощения сероводорода.

3. Раствор 25 г едкого кали в 20 *мл* воды, смешанный с 40 *мл* глицерина — для поглощения двуокиси углерода.

4. Концентрированный раствор сульфата железа (II), подкисленный серной кислотой, — для поглощения окиси азота.

5. Раствор 25 г пирогаллола в свежeproкипяченной горячей смеси из 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и 50 *мл* дистиллированной воды; раствор смешивают с 100 *мл* глицерина. Непосредственно перед применением смешивают с таким же объемом раствора едкого кали (см. реактив 3) — для поглощения кислорода.

6. Раствор 16,7 г хлорида аммония в 50 *мл* воды смешивают с 13,3 г хлорида меди (I) и 17 *мл* 25%-ного раствора аммиака и помещают в хорошо закрытую склянку, на дно которой кладут медную спираль — для поглощения окиси углерода.

7. Раствор 60 *мг* коллоидного палладия в 4,35 *мл* насыщенного водного раствора ликрата натрия — для поглощения водорода.

Для каждого реактива необходима отдельная пипетка и отдельная ванна с глицерином для промывания газа после поглощения.

Другие способы ультрамикроанализа газов и газометрические определения рассматриваются в ряде работ [50, 56, 179, 191, 281, 301, 348, 363].

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В. Н., Курс качественного химического полумикроанализа, Госхимиздат, 1962.
2. Алексеева М. В., Гольдина Ц. А., Зав. лаб., 15, 110 (1949).
3. Алимарин И. П., Природа, 48, № 4, 41 (1959).
4. Алимарин И. П., Архангельская В. Н., Качественный полумикроанализ, Госхимиздат, 1952.
5. Алимарин И. П., Галлай З. А., Зав. лаб., 21, 244 (1955).
6. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 7, 341 (1952).
7. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 8, 11 (1953).
8. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 9, 127 (1954).
9. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Природа, 44, № 1, 89 (1955).
10. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 10, 251 (1955).
11. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 12, 462 (1957).
12. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Зав. лаб., 24, 29 (1958).
13. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Хим. наука и пром., 4, 223 (1959).
14. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., Неорганический ультрамикроанализ, Изд. АН СССР, 1960.
15. Алимарин И. П., Петрикова М. Н., РЖхим, № 6, Е 86 (1962).
16. Алимарин И. П., Фрид Б. И., Количественный микрохимический анализ минералов и руд, Госхимиздат, 1961.
17. Алимарин И. П., Шескольская А. Я., Зав. лаб., 11, 141 (1945).
18. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., Жабин А. И., В сб., «Применение меченых атомов в аналитической химии», под ред. А. П. Виноградова, Изд. АН СССР, 1955, стр. 58.
19. Альянки П. Я., Жаворонков М. С., Леонов Б. М., Лабораторные весы и взвешивание, Трансжелдориздат, 1938, стр. 62.
20. Андреев Е. А., Нейман М. Б., Ж. прикл. хим., 8, 1100 (1935).
21. Аншелес О. М., Буракова Т. Н., Микрохимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. ЛГУ, 1948.
22. Асатиани В. С., Биохимическая фотометрия, Изд. АН СССР, 1957.
23. Афанасьев Л. А., Голба Т. Е., Красновский О. В., Охотин М. В., Полляк В. В., Фиалковская Р. П., Фрезе Н. А., Практикум по контролю производства стекла, Гизлегпром, 1939, стр. 117.
24. Балаховский С. Д., Балаховский И. С., Методы химического анализа крови, Медгиз, 1953.

- 25 Баталин А. Х., Аналитическая химия и пути ее развития, Труды Оренбургского сельскохозяйственного института, т. 12, 1961, стр. 1—368
- 26 Бенедетти Пихлер А. А., Техника неорганического микроанализа, перев. под ред. И. П. Алимарина, Издательство, 1951
- 27 Беркович Е. С., Зав. лаб., 18, 889 (1952)
- 28 Беркович Е. С., Курицина А. Д., Зав. лаб., 15, 868 (1949)
- 29 Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г. Г., Хроматография на бумаге, перев. под ред. Г. Ф. Гаузе, Издательство, 1954
- 30 Болдырев В. В., Зав. лаб., 18, 1004 (1952)
- 31 Болдырев В. В., Сакович Г. В., Яковлев Л. К., Трушкин Н. М., Зав. лаб., 20, 115 (1954)
- 32 Боровский И. Б., в сб. «Проблемы металлургии», Изд. АН СССР, стр. 135, 1953, Усп. физ. наук, 68, 88 (1959)
- 33 Боровский И. Б., Ильин Н. П., ДАН СССР, 106, № 4, 655 (1956), Зав. лаб. 23, 1234 (1957)
- 34 Бреслер С. Е., Радиоактивные элементы, Гос. изд. техн. теорет. литературы, 1949, стр. 267
- 35 Бриттон Х. Т., Водородные ионы, ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 273
- 36 Бутырин П. Н., Полевой количественный химический гидроанализ пробирочно-капельным методом, ОНТИ, Л., 1931, стр. 31
- 37 Вальтер О. И., Ульрих А. Р., Усп. биол. хим., 3, 122 (1925)
- 38 Варшавский Я. М., Шатенштейн А. И., Ж. анал. хим., 13, 204 (1958)
- 39 Васильева Н. В., Исследования в области качественного ультрамикрхимического анализа, автореферат диссертации, Горький, 1951
- 40 Винокуров П. Д., Техника санитарно-гигиенических исследований, Медгиз, 1941, стр. 284
- 41 Влодавец И. Н., Зав. лаб., 16, 1403 (1950)
- 42 Воляк Л. Д., Зав. лаб., 15, 1394 (1949), 16, 633 (1950)
- 43 Галингер В. С., Зав. лаб., 18, 503 (1952)
- 44 Глик Д., Методика гисто- и цитохимии, перев. под ред. В. А. Дорфмана, Издательство, 1950
- 45 Гронсберг Е. В., Метод нейтрализации в объемном ультрамикрхимическом анализе, автореферат диссертации, Горький, 1949
- 46 Гуревич В. Г., Укр. хим. ж., 4, 585 (1926)
- 47 Гуревич В. Г., Вендт В. П., Ж. общ. хим., 6, 962 (1936)
- 48 Гуревич В. Г., Скибина Е. М., Хоменко Н. Е., Емельяненко К. В., в сб. «Некоторые вопросы фармазии», Госмедиздат УССР, 1956, стр. 89
- 49 Дейкстра Г., де Гоэй Я., в сб. докладов «Газовая хроматография», перев. под ред. А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба, Издательство, 1961, стр. 61
- 50 Добринская А. А., Нейман М. Б., Андреев Е. А., Зав. лаб., 16, 934 (1950)
- 51 Ермоленко Н. Ф., Хроматографический адсорбционный анализ и его развитие, Изд. АН БССР, 1955, стр. 12
- 52 Землянова Л. М., Кушнир Ю. М., Зав. лаб., 18, 972 (1952)
- 53 Иванов Н. И., Краткий учебник сопротивления материалов, ГОНТИ, 1939, стр. 108
- 54 Калужный В. А., Минералогический сборник Львовского геологического общества, 12, 1958, стр. 116
- 55 Кертман Л., Качественный химический полумикроанализ, перев. под ред. И. П. Алимарина, Госхимиздат, 1949, стр. 14
- 56 Кирк П., Количественный ультрамикрхимический анализ, перев. под ред. И. П. Алимарина, Издательство, 1952

- 57 Коваленко П Н, Ж анал хим, 1, 140 (1946)
- 58 Козляева Т Н, Ж анал хим, 4, 75 (1949)
- 59 Кольтгоф И М, Стенгер В А, Объемный анализ, перев под ред Ю Ю Лурье, т 2, Госхимиздат, 1952, стр 77
- 60 Комаев А И, Цимбалиста Л И, Ж анал хим, 8, 217 (1953)
- 61 Константинова Шлезингер М А, Люминесцентный анализ, Изд АН СССР, 1948, Люминесцентный анализ, под ред М А Константиновой Шлезингер, Физматгиз, 1961
- 62 Коренман И М, Краткое пособие по качественному микрохимическому анализу, Химтеорет, 1931
- 63 Коренман И М, Лаб практика, № 8, 26 (1934)
- 64 Коренман И М, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949
- 65 Коренман И М, Ученые записки Горьковского государственного университета, 15, 61 (1949)
- 66 Коренман И М, Сообщения о научных работах членов общества им Д И Менделеева, № 2 21 (1949)
- 67 Коренман И М, Ученые записки Горьковского государственного университета, 24 117 (1953)
- 68 Коренман И М, Микрористаллоскопия, Госхимиздат, 1955
- 69 Коренман И М и сотр, Научные работы химических лабораторий, Горьковский институт гигиены труда и профзаболеваний, Госхимиздат, № 6, 1957, стр 114, 124, 140, 145, 164
- 70 Коренман И М, Усп хим, 28, 775 (1959)
- 71 Коренман И М, Васильева Н В, Ученые записки Горьковского государственного университета, 23, 89 (1952)
- 72 Коренман И М, Глазунова З И, Зав лаб, 14, 1416 (1948)
- 73 Коренман И М, Гронсберг Е В, Ж анал хим, 4, 26 (1949)
- 74 Коренман И М, Гронсберг Е В, Труды комиссии по аналитической химии, т 3, Изд АН СССР, 1951, стр 150
- 75 Коренман И М, Гутник Г Б, Зав лаб, 15, 136 (1949)
- 76 Коренман И М, Крайнова З В, Ученые записки Горьковского государственного университета, 23, 111 (1952)
- 77 Коренман И М, Николаев Б. А., Труды по химии и химической технологии, № 3, Горький, 1960, стр 613
- 78 Коренман И М, Петров А М, Научные работы химических лабораторий Горьковского института гигиены труда и профзаболеваний, № 4, Горький, 1960, стр 55
- 79 Коренман И М, Росточкин А П, Зав лаб, 14, 1391 (1948)
- 80 Коренман И М, Туманов А А, Зав лаб, 18, 233 (1952)
- 81 Коренман И М, Фертельмейстер Я Н, Зав лаб, 15, 785 (1949)
- 82 Коренман И. М., Фертельмейстер Я Н, Росточкин А П, Зав лаб, 16, 800 (1950)
- 83 Коренман И М, Фертельмейстер Я Н, Зав лаб, 17, 152 (1951)
- 84 Коренман И М, Фрум Ф С, Русских А А, Зав лаб, 16, 3 (1950)
- 85 Коренман И М, Ягнятинская Г Я, Ж прикл хим, 10, 1496 (1937)
- 86 Крюков В Г, Лаб практика, № 1, 7 (1937)
- 87 Кульберг Л М, Альтерзон Г С, Вельтман Р П, Капельный анализ, Госхимиздат, 1951, стр 88
- 88 Куннингам Б В, Вернер Л Б, Усп хим, 19, 730 (1950)

89. Ласкин И. Е., Ж. хим. пром., № 16, 869 (1928).
90. Ледерер М., Введение в электрофорез на бумаге, перев. под ред. С. Я. Капланского, Издательство, 1951.
91. Лукьянович В. М., Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд. АН СССР, 1960, стр. 223.
92. Лукьянович В. М., Зав. лаб., 27, 1475 (1961).
93. Лурье Ю. Ю., Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
94. Макаров П. В., Физико-химические свойства клетки и методы их изучения, Изд. ЛГУ, 1948, стр. 15.
95. Маляров К. Л., Качественный микрохимический анализ, Изд. МГУ, 1951.
96. Методы цитологического анализа, перев. под ред. А. Л. Шабадаша, Издательство, 1957.
97. Мустафин И. С., Труды совещания работников вузов и заводских лабораторий юго-востока СССР по физико-химическим методам контроля производства, Изд. Ростовского университета, 1959, стр. 223.
98. Мустафин И. С., Зав. лаб., 28, 664 (1962).
99. Нейман М. Б., Долженкова А. А., Зав. лаб., 16, 1007 (1950).
100. Нейман М. Б., Миллер В. Б., Усп. физ. наук, 50, 163 (1953).
101. Николаев Б. А., Труды по химии и химической технологии, № 3, Горький, 1959, стр. 660.
102. Омельянский В. Л., Микроорганизмы как химические реактивы, Научное хим.-техн. изд., Л., 1924.
103. Ормонт Б. Ф., ЖРФХО, 62, 355 (1929).
104. Ормонт Б. Ф., Зав. лаб., 19, 371 (1953).
105. Петрикова М. Н., Ж. анал. хим., 14, 239 (1959).
106. Петрикова М. Н., Новые методы неорганического ультрамикрoанализа на предметном столике микроскопа, автореферат диссертации, Москва, 1959.
107. Поляков М. П., Зав. лаб., 9, 476 (1940); Ж. прикл. хим., 13, 638 (1940).
108. Полякова Л. Б., Стекольная промышленность, № 7, 26 (1938).
109. Роскин Г. И., Левинсон Л. Б., Микроскопическая техника, «Советская наука», 1957, стр. 79.
110. Русанов А. К., Зав. лаб., 5, 1137 (1936).
111. Сборник работ по количественному ультрамикрoанализу, под ред. И. М. Коренмана, Горький, 1949.
112. Сомов В. С., Жуковский И. Я., Зав. лаб., 16, 1130 (1950).
113. Столяров К. П., Методы микрохимического анализа, Изд. ЛГУ, 1960, стр. 103, 146.
114. Столяров К. П., Методы люминесцентного открытия и определения неорганических ионов, Издательство об-ва по распространению научных и политических знаний, Ленинград, 1961.
115. Стоцкий Л. Р., Ж. хим. пром., № 7, 1 (1962).
116. Стронг Д., Техника физического эксперимента, Газетно-журн. и книжное изд., Л., 1948, стр. 216.
117. Тананаев Н. А., Объемный анализ, ГОНТИ, 1939, стр. 134.
118. Тананаев Н. А., Капельный метод, Госхимиздат, 1954.
119. Тананаев Н. А., Васильева Е. В., Укр. хим. ж., 7, 50 (1932).
120. Тананаев Н. А., Иванова А. И., Ж. прикл. хим., 9, 364 (1936).
121. Тананаев Н. А., Лангер И. Н., Зав. лаб., 5, 1039 (1936); 7, 378 (1938).
122. Тананаев Н. А., Шаповаленко А. М., Ж. прикл. хим., 11, 352 (1938).

123. Тимирязев К. А., Сборник I съезда русских естествоиспытателей и врачей, отдел ботаники, 1868, стр. 74.
124. Тимирязев К. А., Сочинения, Сельхозгиз, т. 1, 374; т. 2, 409, 1937.
125. Тимошенко С. П., Сопротивление материалов, т. 1, Гос. техн.-теорет. изд. 1933, стр. 150, 354.
126. Титова Ю. Г., Ж. анал. хим., 6, 51 (1951).
127. Товбин М. В., Краснова С. И., Укр. хим. ж., 21, 32 (1955).
128. Троицкий Г. В., Ж. прикл. хим., 11, 1005 (1938).
129. Тютикова М. И., Исследование чувствительности и постоянства крутильных весов малой грузоподъемности, автореферат диссертации, Ленинград, 1954.
130. Успехи и достижения газовой хроматографии, сборник докладов и статей, Госоптехиздат, 1961, стр. 207, 210, 211.
131. Файгль Ф., Капельный анализ, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1937.
132. Федорова О. С., Ж. общ. хим., 3, 377 (1933).
133. Федосов М. В., Зав. лаб., 10, 142 (1941).
134. Фертельмейстер Я. Н., Некоторые вопросы весового ультрамикрхимического анализа, автореферат диссертации, Горький, 1950.
135. Фигуровский Н. А., Ж. прикл. хим., 10, 1142 (1937).
136. Фигуровский Н. А., Комарова Т. А., Ж. неорг. хим., 4, 522 (1959).
137. Фойбрюн П., Методы микроманипуляции, перев. под ред. С. Я. Залкинда, Издательство, 1951.
138. Харвей Б. Г., Усп. хим., 17, 235 (1948).
139. Химия изотопов, перев. под ред. Я. К. Сыркина, Издательство, № 1, 1948.
140. Хрущов М. М., Беркович Е. С., Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытаний на микротвердость, Изд. АН СССР, 1950, стр. 50.
141. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, 1946.
142. Чмутов К. В., Техника физико-химического эксперимента, Госхимиздат, 1954, стр. 265, 310.
143. Шаповаленко А. М., Зав. лаб., 2, 17 (1933).
144. Шемякин Ф. М., Мицеловский Э. С., Романов Д. В., Хроматографический анализ, Госхимиздат, 1955, стр. 66.
145. Шидловский Ф., ЖРФХО, 9, отдел второй, 49 (1877).
146. Шилов Е. А., Ж. хим. пром., 2, № 7, 13 (1926); 4, № 6—7, 541 (1927).
147. Шилов Е. А., Ж. прикл. хим., № 12, 995 (1927); Зав. лаб., 11, 102 (1945).
148. Шишкин Н. Н., Ваньков Е. В., Соколов А. Т., Разведка и охрана недр, 22, 49 (1956).
149. Эмих Ф., Микрохимический анализ, перев. под ред. А. Н. Реформатского, Госхимтехиздат, 1932.
150. Яцимирский К. Б., Зав. лаб., 21, 1410 (1955); Ж. анал. хим., 10, 339 (1955).
151. Яцимирский К. Б., Кинетические методы анализа, Госхимиздат, 1963.
152. Яцимирский К. Б., Ж. неорг. хим., 7, 225 (1962).
153. Askermann G., Alfieri C., Mikrochim. Acta, 1961, 390.
154. Alber H., Mikrochem., 29, 294 (1941).
155. Altmann E., Dechema Monographien, 31, 95 (1959).
156. Alvarez-Querol M. C., Fundamentos de química analítica en micro y ultramicro escalas, Madrid, 1950.
157. Alvarez-Querol M. C., Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, 39, 117 (1952).

- 158 Am Chem Soc, Anal Chem, **24**, 1348 (1952)
- 159 Anderson H H, Anal Chem, **20**, 1241 (1948), **24** 579 (1952)
- 160 Antoszewski R, Zeszyty naukowe Univ Lodzkiego, 127 (1960),
C, **133**, 580 (1962)
- 161 Antoszewski R, Knypl J S, Mikrochim Acta, **1960**, 325
- 162 Asbury H, Belcher R, West T S, Mikrochim Acta, 598
(1956)
- 163 Ayers C W, Belcher R, West T S, J Chem Soc, 1959,
2582
- 164 Balczon H, Hainberger L, Mikrochim Acta, **1959**, 466.
- 165 Barrett H M, Best C H, Ridout J H, J Physiol, **93**,
357 (1938)
- 166 Behrnt K, Z angew Phys, **8**, 453 (1956)
- 167 Bekesy G, Rev Sci Instrum, **27**, 690 (1956)
- 168 Belcher R, Sci Progr, **47**, 250 (1959)
- 169 Belcher R, Bhasin R L, West T S, J Chem Soc, 1959,
2585
- 170 Belcher R, Bhatti M K, West T S, J Chem Soc, 1957,
4323, 4480
- 171 Benedetti Pichler A A, Ind Eng Chem, Anal Ed, **9**, 483
(1937)
- 172 Benedetti Pichler A A, Mikrochim Acta, **1938**, 16
- 173 Benedetti Pichler A A, Mikrochim Acta, **1960**, 660
- 174 Benedetti Pichler A A, Mikrochim Acta, **1960**, 993
- 175 Benedetti Pichler A A, Cefola M, Ind Eng Chem,
Anal Ed, **14**, 813 (1942)
- 176 Benedetti Pichler A A, Cefola M, Ind Eng Chem,
Anal Ed, **15**, 227 (1943)
- 177 Benedetti Pichler A A, Rachele J R, Ind Eng Chem,
Anal Ed, **9**, 589 (1937)
- 178 Benedetti Pichler A A, Rachele J R, Analyt Chem,
12, 233 (1940)
- 179 Berg W E, Science, **104**, 575 (1946)
- 180 Berret R, Bull Soc chim France, **1960**, 271
- 181 Bessey O A, Lowry O H, Brock M J, J Biol Chem,
164, 321 (1946)
- 182 Bigg P H, J Sci Instrum, **36**, 45 (1959), C **131**, 4293 (1960)
- 183 Bishop E, Mikrochim Acta, **1956**, 619
- 184 Bishop E, Mikrochim Acta, **1960**, 803
- 185 Black E D, Analyt Chem, **32**, 735 (1960)
- 186 Blahá F, Mikrochim ver Mikrochim Acta, **39**, 339 (1952)
- 187 Blout E R, Parrish M, Bird G R, Abbate M J,
J Opt Soc Am, **42**, 966 (1952)
- 188 Bonting S L, Mayron B R, Microchem J, **5**, 31 (1961);
РЖХим, № 1, E 3 (1962)
- 189 Brindle T, Wilson C L, Mikrochim ver Mikrochim Acta,
39, 310 (1952).
- 190 Browning I, Lockingen L S, Science, **115**, 646 (1952)
- 191 Burke S S, Anal Chem, **21** 633 (1949)
- 192 Burton F, Metallurgia, **32**, 385 (1945)
- 193 Cadle R D, Anal Chem, **23**, 196 (1951)
- 194 Caraway W T, Finger H, Am J Clin Pathol, **25**, 317 (1955)
- 195 Carmichael H, Can J Phys, **30**, 524 (1952)
- 196 Caspersson T, J Roy Microscop Soc, **60**, 8, (1940)
- 197 Caspersson T, Mikrochim Acta, **1956**, 1
- 198 Caspersson T, Schultz I, Nature, **142**, 294 (1938).

- 199 Casting R, *Rech aeronaut*, **9**, № 23, 41 (1951)
- 200 Chance B, Perry R, *Rev Sci Instrum*, **30**, 735 (1959)
- 201 Cheronis N D, *Mikrochim Acta*, **1956**, 202
- 202 Cheronis N D (editor), *Submicrogram Experimentation*, New York, 1960
- 203 Clifton D F, Smith C S, *Rev Sci Instrum*, **20**, 583 (1949)
- 204 Cochran C N, *Rev Sci Instrum*, **29**, 1135 (1958)
- 205 Commoner B, *Ann Missouri Bot Garden*, **35**, 239 (1948)
- 206 Conway E I, *Biochem J*, **28**, 283 (1934)
- 207 Craig R, Bartel A, Kirk P L, *Rev Sci Instrum*, **24**, 49 (1953)
- 208 Cunningham B B, *Nucleonics*, № 5, 62 (1949)
- 209 Cunningham B B, Brooks S C, Kirk P L, *J Biol Chem*, **139**, 11 (1941)
- 210 Czanderna A W, Honig I M, *Anal Chem*, **29**, 1207 (1957)
- 211 Day A G, *Sci Instrum*, **30**, 260 (1953)
- 212 Dean R B, *Science*, **96**, 237 (1942)
- 213 Donau J, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **27**, 14 (1939)
- 214 Dorf H, *Anal Chem*, **25**, 1000 (1953)
- 215 Doyle W L, Omoto J H, *Anal Chem*, **22**, 603 (1950)
- 216 Dubnoff I M, Kirk P L, *Mikrochem*, **19**, 194 (1936)
- 217 Duyckaerts G, *Chim analyt*, **43**, 178 (1961), *РЖХИМ* № 1, Д 29 (1962)
- 218 Eckel R E, *J Biol Chem*, **195**, 191 (1952)
- 219 Edstrom J E, *Nature*, **172**, 809 (1953)
- 220 Edwards F C, Baldwin R R, *Anal Chem*, **23**, 357 (1951)
- 221 ElBadry H M, Wilson C L, *Roy Inst Chem, Monographs and Reports*, **4**, 23 (1950)
- 222 ElBadry H M, Wilson C L, *Analyst*, **77**, 596 (1952)
- 223 ElBadry H M, Wilson C L, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **40**, 141, 218, 230 (1952)
- 224 Ellis G H, Brandt S, *Anal Chem*, **21**, 1546 (1949)
- 225 Faberge A C, *J Sci Instrum*, **15**, 17 (1938)
- 226 Farlow N H, *Anal Chem*, **29**, 881, 883 (1957)
- 227 Fischer R, *Anal Chem*, **20**, 1107 (1948), **23**, 1667 (1951)
- 228 Folley S J, Roswell E A, *Mikrochem*, **18**, 303 (1935)
- 229 Frediani H A, Gamble L, *J Chem Educ*, **18**, 270 (1941)
- 230 Fried S, Davidson N, *J Am Chem Soc*, **70**, 3539 (1948)
- 231 Gerhard E R, Johnstone H F, *Anal Chem*, **27**, 702 (1955)
- 232 Gillis J, *Experientia*, **8**, 365 (1952)
- 233 Gilmont R, *Anal Chem*, **20**, 1109 (1948), **25**, 1135 (1953)
- 234 Glasunov A, *Chim et ind*, 401 (1932), *Chem listy*, **26**, 308 (1932); **C A**, **26**, 3443, 3996, 5851 (1932)
- 235 Glick D, *J Chem Educ*, **12**, 253 (1935)
- 236 Glick D, *Ann Rev Biochem*, **13**, 705 (1944)
- 237 Glick D, *Chem Eng News*, **31**, 139 (1953)
- 238 Glick D, Grunbaum B W, *Anal Chem*, **29**, 1243 (1957), **32**, 736 (1960)
- 239 Goldacre R I, *Nature*, **173**, 45 (1954)
- 240 Gorbach G., *Mikrochim Acta*, **1955**, 879
- 241 Gorbach G, Weber C, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **63**, 23 (1961), *Anal Abs*, **8**, № 8, 53 (1961)
- 242 Graham I, *Mikrochim Acta*, **1954**, 746
- 243 Grunbaum B W, Kirk P L, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **39**, 268 (1952), **40**, 416 (1953)

- 244 Grunbaum B W, Schaffer F L, Kirk P L, Anal Chem, 25, 480 (1953)
- 245 Grunbaum B W, Schaffer F L, Kirk P L, Anal Chem, 24, 1487 (1952)
- 246 Grunbaum B W, Schoniger W, Kirk P L Anal Chem, 24, 1857 (1952)
- 247 Guerrant G O Anal Chem, 30, 143 (1958)
- 248 Gutbier G, Boetius M, Mikrochim Acta, 1960, 636
- 249 Habermann V, Chem listy, 53 30 (1959), C 131, 233 (1960)
- 250 Hahn F H, Mikrochim Acta, 1960, 650
- 251 Hais I M, Macek K, Papirova Chromatografie, Praha, 1954
- 252 Hales I L, Kynaston W, Analyst, 79, 702 (1954)
- 253 Hales I L, Turner A R, Lab Practice, 5, 245 (1956)
- 254 Heatley N G, Biochem J, 29, 626 (1935)
- 255 Hecht F, Mikrochim Acta, 3, 7 (1938)
- 256 Hecht F, Zacherl M, Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd 1, T 2, Wien, 1959, S 2
- 257 Helbig W, Chem Techn, 13, 514 (1961)
- 258 Helbig W, Z anal Chem 182, 15 (1962), РЖХИМ, № 2, E 80 (1962)
- 259 Hess H H, Pope A, J Biol Chem, 204, 295 (1953)
- 260 Hess F, Thomas W, Z angew Phys, 7 559 (1955)
- 261 Heyndryck P, Chim analyt, 43, 127 (1961), Anal Abs, 8 № 10, 4 (1961)
- 262 Hlynczak A J, Knypl J S, Antoczewski R, Chem Anal (Warszawa), 5, 407 (1960), C, 133, 236 (1962)
- 263 Hodsmann G F, Brooke E R, J Sci Instrum, 28, 348 (1951)
- 264 Holder H, Linderstrom K, Research, 3, 315 (1950)
- 265 Holmes F E, Ind Eng Chem, Analyst Ed, 13, 586 (1941)
- 266 Holt P E, Stringer D G, Metallurgia, 38, 65 (1948)
- 267 Hybbinette A, Benedetti Pichler A A, Mikrochem, 30, 15 (1942)
- 268 Ingram G, Metallurgia, 39, 224 (1949), 40, 231 (1949)
- 269 Jansch H, Mayer F X, Monatsh Chem, 81, 1141 (1950)
- 270 Jasim F, Magee R I, Wilson C L, Mikrochim Acta, 1960, 721
- 271 Johns I, Laboratory Manual of Microchemistry, Minneapolis Minn, 1942, p 40
- 272 Johnston D L, Mikrochem, 26, 143 (1939)
- 273 Kaplan S A, Carmen F T, Pediatrics, 17, 857 (1956)
- 274 Kariyona N, J Pharm Soc Japan, 70, 716, 721 (1950), Chem Abs, 45, 4405 (1951)
- 275 King E, Analyst, 58, 325 (1933)
- 276 Kirk P L, Mikrochem, 14, 1 (1933)
- 277 Kirk P L, Anal Chem, 19, 355, 427 (1947)
- 278 Kirk P L, Ann Rev Biochem, 6, 73 (1937)
- 279 Kirk P L, Schaffer F L, Rev Sci Instrum, 19, 785 (1948)
- 280 Kirsten W J, Mikrochim Acta, 1956, 836
- 281 Kirsten W J, Olausson B, Anal Chem, 23, 927 (1951)
- 282 Knights E M, Am J Clin Pathol, 96, 211 (1956)
- 283 Knights E M, McDonald R P, Ultramicromethods for clinical laboratories, New York, 1957
- 284 Koch O G, Mikrochim Acta, 1957, 30
- 285 Koch W, Malissa H, Arch Eisenhuttenwesen, 27, 13 (1956)
- 286 Koenig L R, Anal Chem, 31, 1732 (1959)
- 287 Komarek K, Sbor Narodn musea Praze, 9, № 4 (1955)

- 288 Komarek K, *Casop Narodn musea*, **129**, № 2, 124 (1960), РЖхим, № 4, Д 23 (1962)
- 289 Корас М J, *Science*, **113**, 232 (1951)
- 290 Korte F, Weitkamp H, *Angew Chem*, **70**, 434 (1958), 71, 455 (1959)
- 291 Kortum G, Vogel J, *Angew Chem*, **71**, 451 (1959)
- 292 Krogh A, *Scand Arch Physiol*, **20**, 279 (1907), 25, 188 (1911), 29, 29 (1913)
- 293 Kuck I A, *Anal Chem*, **22**, 604 (1950)
- 294 Kuck I A, *Mikrochim Acta*, **1953**, 254
- 295 Lacourt A, *Metallurgia*, **38**, 355 (1948)
- 296 Lacourt A, Heyndrycka P, *Mikrochim Acta*, **1956**, 1621, 1685
- 297 Lacourt A, *Metallurgia*, **40**, 181 (1949)
- 298 Lee D H, *J physiol*, **84**, 27 (1935)
- 299 Levy M, *Z physiol Chem*, **240** 33 (1936)
- 300 Lewandowski N, *Roczn Chem*, **30**, 275 (1956), РЖхим, № 3, 259 (1957)
- 301 Lewis V M, *Anal Chem*, **21**, 635 (1949)
- 302 Linderstrom K, *Z physiol Chem*, **200**, 5 (1933), 231, 226 (1935)
- 303 Lodge J P, *Anal Chem*, **26**, 1829 (1954)
- 304 Lodge J P, Fanzo H M, *Anal Chem*, **26**, 1829 (1954)
- 305 Loebe W W, Kuhn R, *Z f Instrumentenkunde*, **53**, 21 (1933)
- 306 Lord S S, O'Neill R C, Rogers L B, *Anal Chem*, **24**, 209 (1952)
- 307 Loscalzo A, Benedetti-Pichler A A, *Ind Eng Chem, Anal Ed*, **17**, 187 (1945)
- 308 Lowry O H, *J Biol Chem*, **140**, 183 (1941), 152, 293 (1944)
- 309 Lowry O H, Bessey O A, *J Biol Chem*, **163**, 633 (1946)
- 310 Mahon I, Benedetti-Pichler A A, *Mikrochim Acta*, **1960**, 831
- 311 Malmstrom B G, Glick D, *Anal Chem*, **23**, 1699 (1951)
- 312 Manhoff L I, Johnson M W, *Science*, **112**, 76 (1950)
- 313 Mattenheimer H, Borner K, *Mikrochim Acta*, **1959**, 916
- 314 McBain I W, Bark A M, *J Am Chem Soc*, **48**, 690 (1926)
- 315 McClendon I F, *Science*, **74**, 661 (1931)
- 316 McDonald R P, Gerber C, Nielsen A, *Am J Clin Pathol*, **25**, 1367 (1955)
- 317 McDonald R P, Ploompun J, *Mikrochim Acta*, **1958**, 147
- 318 McNeil E, Guilberg I E, *Science*, **74**, 460 (1931)
- 319 Meinke W W, *Anal Chem*, **31**, 792 (1959)
- 320 Meites L, *Anal chim Acta*, **20**, 456 (1959)
- 321 Mika J, *Koll Beih*, **23**, 309 (1926)
- 322 Mika J, *Z anal Chem*, **78**, 268 (1929)
- 323 Mika J, *Die Methoden der Mikromassanalyse*, Stuttgart, 1958
- 324 Mika J, Szopory B, *Mikrochim Acta*, **1960**, 729
- 325 Mika J, Szopory B, *Mag Kem Foly*, **67**, 129 (1961); РЖхим, № 3, Д 31 (1962)
- 326 Monnier D, *Chimia*, **13**, 314 (1959), C, 132, 4820 (1961).
- 327 Morgan F R, *J Sci Instrum*, **37**, 53 (1960)
- 328 Morris R, *Nature*, **183**, 201 (1959)
- 329 Natelson S, Zuckerman I L, *J Biol Chem*, **170**, 305 (1947)
- 330 Nygaard G, *Science*, **110**, 165 (1949)
- 331 Olson R A, *Rev Sci Instrum*, **31**, 844 (1960)
- 332 Ordogh M, *Mag Kem Lap*, **7**, 325 (1960)
- 333 Otto L, *Der Mikromanipulator und seine Hilfsgerate*, Berlin, 1954

- 334 Pecar M, *Microchem J*, **4**, 73 (1960)
- 335 Peters K, *Mikrochim Acta*, **1961**, 550
- 336 Pfeil E, *Chem Labor u Betr*, **12**, 272 (1961), РЖхим, № 3, Е 1 (1962)
- 337 Pidgeon F D, *Anal Chem*, **26**, 1832 (1954)
- 338 Pidgeon L M, *Can J Res*, **10**, 252 (1934)
- 339 Ploum H, *Z analyt Chem*, **167**, 408 (1959)
- 340 Porter W L, Hoban N, *Anal Chem*, **26**, 1846 (1954)
- 341 Rehberg P, *Biochem J*, **19**, 270 (1925)
- 342 Rieman W, *Ind Eng Chem, Anal Ed*, **16**, 475 (1944)
- 343 Ritchie W, *Phil Trans Roy Soc*, 402 (1830)
- 344 Rogers L B, *Anal Chem*, **22**, 1386 (1950)
- 345 Sadek F, Flaschka H, *Angew Chem*, **69**, 142 (1957)
- 346 Salvioni E, Atti R, *Acc Peloritana*, Messina, 1901
- 347 Sanz M C, Brechbuhler T, *Rec trav chim*, **74**, 530 (1955)
- 348 Sasaki N, Tominaga K, Aoyagi M, *Nature*, **186**, 309 (1960)
- 349 Scalos G, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **31**, 263 (1943)
- 350 Schaffer F L, Fong J, Kirk P L, *Anal Chem*, **25**, 343 (1953)
- 351 Scholander P F, *J Biol Chem*, **148**, 495, 541, 551, 565 573 (1943), **169**, 551 (1947)
- 352 Scholander P F, *Science*, **95**, 177 (1942)
- 353 Schoniger W, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **40**, 27 (1952)
- 354 Schreiber R, Cooke W, *Anal Chem*, **27**, 1475 (1955)
- 355 Schwarz H, *Die Mikrogasanalyse und seine Anwendung*, Wien—Leipzig, 1935
- 356 Schwarz K, *Mikrochem*, **13**, 6 (1933)
- 357 Seaborg G, *Science*, **104**, 379 (1946), *Chem Eng News*, **24**, 1192 (1946)
- 358 Seely B K, *Anal Chem*, **24**, 576 (1952), **27**, 93 (1955)
- 359 Sheft I, Fried S, *Rev Sci Instrum*, **19**, 723 (1948)
- 360 Simon A C, Gildner D A, *Rev Sci Instrum*, **29**, 1125 (1958)
- 361 Sissing H A, *Chem Weekbl*, **49**, 722 (1953), *Z analyt Chem*, **142**, 297 (1954)
- 362 SmidtNielsen K, *Compt rend trav Lab Carlsberg*, **24**, 233 (1942)
- 363 Sobel A E, *Chem Abs*, **50**, 6570 (1956)
- 364 Sobel A E, Hanok A, *Mikrochem ver Mikrochim Acta*, **39**, 51 (1952)
- 365 Somogyi J Ch, *Nature*, **138**, 763 (1936)
- 366 Spandau H, Ullrich T, *Z anorg allg Chem*, **274**, 271 (1953)
- 367 Stamm A J, Woodruff S A, *Ind Eng Chem, Anal Ed*, **13**, 836 (1941)
- 368 Steele B D, Grant K, *Proc Roy Soc London*, **82 A**, 580 (1909)
- 369 Stephen W I, *Mikrochim Acta*, **1956**, 1540
- 370 Stern H, Kirk P L, *J Biol Chem*, **177**, 37, 43 (1949)
- 371 Stevenson G F, *Am J Clin Pathol*, **21**, 489 (1951)
- 372 Steyermark A, *Anal Chem*, **30**, 1702 (1958)
- 373 Stock J T, Heath P, *Small scale inorganic qualitative analysis*, London, 1957
- 374 Strebing R, Orth E, *Monatsh Chem*, **81**, 254 (1950)
- 375 Tantranon K, Cunningham B B, *Anal Chem*, **25**, 194 (1953)
- 376 Thompson J K, Wilson C L, *Mikrochim Acta*, **1957**, 334.
- 377 Tufts B I, Lodge I P, *Anal Chem*, **30**, 300 (1958)

- 378 Turner B M, *Mikrochim Acta*, 1958, 305
379 Unterzaucher J, *Mikrochim Acta*, 1957, 448
380 Upson U L, *Anal Chem*, 25, 977 (1953)
381 Viswanathan R, *Biochem J*, 48, 239 (1951)
382 Wallach D F, Surgenor D M, *Anal Chem*, 30, 1879 (1958)
383 Weisz H, *Mikrochim Acta*, 1956, 667
384 West T S, *Research*, 7, 60 (1954)
385 Widmark E M, Orskov S L, *Biochem Z*, 201, 15 (1928)
386 Wiessenberger E, *Mikrochim Acta*, 527 (1957), 946 (1960)
387 Wigglesworth V B, *Biochem J*, 31, 1719 (1937)
388 Wilson C L, *Chem Age*, 56, 543, 569 (1952)
389 Wilson C L, *Mikrochim Acta*, 1956, 91
390 Wingo W J, Johnson W H, *Anal Chem*, 28, 1215 (1956)
391 Zarembo J E, Lysyi I, *Anal Chem*, 31, 1833 (1959)
392 Ziegelhoffer A, Hubka M, Foglsinger G, *Chem zvesti*, 15, 158 (1961), *Anal Abs*, 8, № 10, 55 (1961)
393 Zlatkis A, Kaufman H R, *Nature*, 184, 2010 (1958)
394 Zlatkis A, Lovelock J E, *Anal Chem*, 31, 620 (1959)
395 Zurcher M, Hoepe G, *Helv chim Acta*, 21, 1272 (1938)
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот, ультрамикροопределение 12
 Акрореакции 32
 Алюминий, определение 152
 Аминокислоты, определение 139
 Аммония соли, определение 140
 Анализ
 весовой 66, 86 сл.
 газов 170 сл.
 классификация 9
 макрохимический 7
 методы 10 (см. также Методы анализа)
 микрохимический 7
 объемный 94 сл.
 полумикрохимический 7
 ультрамикрохимический 7 сл., 10
 физико-химические методы 146 сл.
 Аспарагин 139
 Аэрозоли, обнаружение 10
 Банч водяная 49
 Блоки для нагревания 49
 Бром, определение 145
 Бумага
 лакмусовая 28, 29
 реактивная 30, 167
 Бура, перлы 157
 Бюретки 95 сл.
 гидростатические 103 сл., 121, 128
 калибровка 119 сл., 122, 128
 капиллярные 18
 Коваленко 99
 некалиброванные 106
 Полякова 105
 ртутные 121
 с микрометром 100
 «сочащиеся» 103
 с пневматическими затворами 101, 128
 с пневматическим микрорегулятором 102
 с ртутными затворами 95 сл.
 с ртутным регулятором 103
 Ванадий, титрование 150
 Весы 66 сл.
 калибровка 81 сл.
 калибровочный график 81, 82
 крутильные 66, 73 сл.
 Лоури 68
 пружинные 78
 Сальвиони 68
 спиральные 78
 с постоянной нулевой точкой 72
 с упругими нитями 66
 Взбалтывание 48
 прибор 61
 Взвешивание 66 сл.
 ошибки 85
 сухого остатка 80
 Вибраторы 48, 62
 Волокно
 лакмусовое 29
 окрашенное 29
 Выпаривание 49 сл., 80
 в конусах 51
 в чашках 51
 Газометрические определения 178
 Газы
 анализ 170 сл.
 измерение размеров пузырьков 174 сл.
 реактивы 177
 Галонные соли, определение 165
 Генератор сероводорода 45, 46
 Гидрофобизация сосудов 14 сл.
 Горелка газовая 50
 Держатели пипеток 26, 27
 Дозировка жидкостей 109 сл.
 Железо 31, 32, 36
 титрование 148
 хроматографическое разделение 63

- Жидкости**
дозировка 109 сл
испарение в петлях 86
органические, испарение 17
отсасывание 55
удаление 55
- Затворы**
водяные 101
пневматические 101
ртутные 95 сл, 100
- Зола, определение** 87
Золото, определение 152
- Индикаторы, чувствительность** 94
Иод, определение 145, 148
Иодное число жиров 12
Испарение жидкостей, скорость 16 сл
- Кадмий, открытие** 31
Кали едкое, раствор 149
Калибровка
бюреток 119 сл
капилляров 125
колб мерных 126
пипеток 122 сл
- Кальций**
индикаторы 142
определение 141, 168
- Камера**
бензоловая 37
влажная 33, 37
для наблюдения 38 сл
спиртовая 37
счетная Горяева 65
- Капилляр(ы)**
вскрытие 45
высота подъема жидкости 112
диаметр 90, 124 сл, 126
для определения плотности жидкостей 88
— — — твердых тел 91
запаянными 43 сл
колорископические *Алимарина*
и *Архангельской* 40
определение объема раствора 124
- Кислород, определение** 172
Кислоты 137, 138, 148
грамм-эквивалент 140
Кобальт, открытие 31, 167
Коваленко ультрамикробюретка 99
Колбы мерные 114
калибровка 115 126
- Колечки** 27, 28
Колонки хроматографические 62
Колориметрия
капельная 151 сл
метод стандартных серий 152
- Конарека** метод титрования 107
Конусы 35
нагревание 45, 117
Концентрация минимальная 19
Кремния двуокись, определение 132
Крючки 27, 28
Кюветы для определений
поляриметрических 156
спектрофотометрических 155, 157
— фотоколориметрических 158 сл, 160
- Лоток для взвешивания** 79
- Магнии, индикаторы** 142
Масса цементирующая 33
Медь 31, 36, 60, 167
индикаторы 142
определение 142, 152, 159
Меланжеры 108 сл
Металлы
индикаторы 142
определение плотности 93
электролиз 58
Метиловый красный 137
Метод(ы) анализа 10
кинетический 167
колориметрический 150
колориметрия капельная 151
на бумаге 165
— желатиновых пленках 165
поляриметрические 157
по объему осадков 169
потенциометрически 146
радиоактивационный 10
рентгеноспектральный 10
спектрофотометрический 155
физико-химические 146 сл
фотографический 164
фотоколориметрия 158
- Микрограмм** 8
Микрокатетометр 69
Микролитр 8
Микроманипуляторы 13 26 56
Микрометры 8, 64
Микромоль 8
Микроскоп(ы) 18, 64
горизонтальный 69
Микроскопия электронная 10
Микроспиртовка 50
Микроэвдиометр *Тимирязева* 170
Микроэквивалент 8
Минимум открываемый 19
Молекулярный вес, ультрамикроре-
деление 12
Мышьяк, открытие 44
- Нагревание** 49
конусов 117

- Никель 31, 167
 индикаторы 142
 хроматографическое разделение 63
- Нитриты, определение 153
- Нормальность рабочих растворов 136
- Осадки
 определение объема 169
 отделение 52 сл., 55
 прокаливание 52
 промывание 56
- Осаждение
 аммиаком 48
 сероводородом 45 сл.
 хлористым водородом 48
- Основания сильные 137
- Остаток сухой 86
 взвешивание 80
- Ошибки
 взвешивания 85
 водородная 131
 гидроксильная 132
 индикаторные 128
 натекания 128
 определения 19
 отсчета 127
 смачивания 128
 титрования 127 сл.,
- Палочка конденсорная 33
- Перемешивание растворов 36 48
- Перлы буры 157
- Петли 27, 28
 для взвешивания 78
 испарение жидкостей 86
- Пиктограмм 8
- Пикометр 8
- Пинцеты 22
- Пипетки 24 сл. 108
 газовая *Тимирязева* 171
 калибровка 122 сл.
Поляковой 175
 с автоматически устанавливаемой нулевой точкой 110 сл. 113 123
 с поршневым устройством 111
 с сужениями 109
- Платина определение 152
- Пленки желатиновые 165
- Плотность
 бензола 126
 воды 126
 жидкостей 88
 твердых тел 89
- Поверхностное натяжение 17
 бензола 126
 воды 126
- Поверхность растворов
 свободная 15
 соприкосновения 13
 удельная 14
- Показатель титрования 130
- Прибор(ы)
 для анализа газа 173
 — взбалтывания 61
 — измерения и перенесения пузырьков газа 174
 — наблюдения реакций 38
 — потенциометрических ультрамикроопределений 146, 149
 — титрования 118
 — фильтрования 57
 — флуориметрических определений 163
 — электролиза 58 сл.
 калибровка 119
 ПМТ 2 23
 ПМТ 3 23
Русанова 22
Тимирязева 170 сл.
Тимирязева—Крога 171
- Пробирки капиллярные 35
 конические 35
 промывание 153
 центрифужные 53
- Пробы жидкие хранение 21
- Прокаливание 49
- pH определение 153 сл.
- Растворы
 введение в капилляр 23
 взбалтывание 48
 дозировка 23 сл.
 нормальность 94
 определение реакции 28
 переливание 53
 перемешивание 48
 поверхность 13 сл.
- Реакции
 в капиллярах 42
 — конусах 34
 — пробирках 34
 выполнение 36
 капельные 32
 микрокристаллоскопические 32
 на бумаге 29
 — волокне 28
 — желатине 31
 с газообразными реактивами 45 сл.
- Ртуть 31 32 88
Русанова прибор 22
- Свинец 60
 индикаторы 142
 определение 88 143 168 сл.
 электролиз 59

- Сера, ультрамикрореакция 12
- Серебро 31, 88, 144, 146, 150
- Сероводород, генератор 45
- Соли тяжелых металлов, реакции 29
- Сосуды капиллярные 17
 - гидрофобизация 14 сл.
 - для титрования 116, 147
 - промывание 58
- Спектрофотометр 162
- Спектрофотометрия 155
- Субмикрореакция 9
- Сульфаты, открытие 167 сл
- Сульфиты, определение 153
- Супермикрореакция 9

- Таллий, определение 148
- Тигли 52
- Тимирязева прибор 170 сл
- Тимирязева—Крога прибор 171
- Титан, определение 164
- Титрование
 - гравиметрическое 106
 - индикаторная поправка 132 сл, 135
 - катионов 142
 - на предметном стекле 118
 - ошибки 127
 - водородная 131
 - гидроксильная 132
 - индикаторная 128 сл
 - показатель 130
 - по методу Комарека 107
 - потенциометрическое 146 сл
 - сосуды 116
 - трубки 117
 - фотоколориметрическое 163
- Трубки
 - для поглощения газов 176
 - титрования 117
 - фильтрования 57
 - хроматографических колонок 62

- Углерод, определение 12
 - двуокись, определения 173
- Ультрамикрореакция (см также Анализ)
 - газов 173
 - особенности 13
 - применение 10
- Ультрамикрореакция — см Бюретки
- Ультрамикровесы — см Весы

- Ультрамикрореакция см. Пипетки
- Ультрамикротитрование — см Титрование
- Установка
 - для калибровки капилляров 125
 - потенциометрического титрования 148

- Фенолфталеин 137
- Фильтрование
 - в капилляре 57
 - прибор 57, 58
 - трубка 57
- Форма разъемная для чашек 79
- Фотоколориметр(ы) 158
 - с микроскопом 161
- Фотоколориметрия 158
 - способ увеличения 163

- Хлор определение 145
- Хлорид(ы) 144, 165
- Хроматографирование 62
 - в колонке 62
 - на бумаге 64
 - хлопчатобумажной нити 67
- Хроматография газовая 10
- Хроматы, определение 143

- Цезий, определение 152
- Центрифуги 53
- Центрифугирование 53
- Цинк, определение 161
 - индикаторы 142

- Чашки 51
 - для взвешивания 78 сл.
 - из фольги 51, 79
 - стеклянные 51, 80
- Чувствительность индикаторов 94

- Шпатель 22

- Экстрагирование 60
- Электроды
 - Алимарина и Петриковой 60
 - каломельный 147
- Электролиз 58
 - платиновые электроды 60
 - прибор 58
- Этоксильные группы, определение 12
- Эфиры, ультрамикрореакция 12

ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
12	12 снизу	0, 1	0, 1—10
105	1 снизу	соприкосновения	соприкосновение
128	1 сверху	(см. стр. 128)	(см. стр. 97)
165	4—5 снизу	кремнефтористой	кремнефтористоводородной

Заказ 741

