

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В двух книгах

Под редакцией
академика Ю.А.Золотова

2

Методы химического
анализа

*Издание второе, переработанное
и дополненное*



Москва
«Высшая школа» 2000

Рекомендовано Министерством образования
Российской Федерации в качестве учебника для студентов
химического направления и химических специальностей
высших учебных заведений

Авторы: Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш, Е.Н. Дорохова,
И.Ф. Долманова, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, Е.К. Иванова, Н.Е. Кузь-
менко, Е.И. Моросанова, И.В. Плетнев, Г.В. Прохорова, В.К. Рунов, В.И.
Фадеева, Т.Н. Шеховцова

Рецензенты: кафедра аналитической химии Казанского государствен-
ного университета (зав. кафедрой проф. Г.К. Будников) и проф.
Р.К. Чернова (Саратовский государственный университет)

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы
О 75 химического анализа: Учеб. для вузов/Ю.А. Золотов,
Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова.
— 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк.; 2000. — 494
с.: ил.

ISBN 5-06-003559-X

Во второй книге изложены теоретические вопросы и освещены вопросы
практического применения методов анализа, основанных на взаимодейст-
вии вещества с электромагнитным излучением и электрохимических свой-
ствах растворов, а также ряда других методов — масс-спектрометрии,
ядерно-физических, термических, биологических и биохимических, гравиметрии, титриметрии. Приводится описание принципиальных схем аналитических приборов. Освещаются примеры получения и обработки аналитического сигнала. Даются сведения о математизации и автоматизации химического анализа. В отдельной главе рассмотрены подходы к анализу наиболее важных объектов. Разбираются типовые задачи и их решения. В конце глав приведены вопросы.

Первое издание — 1996 г.

Для студентов университетов, химико-технологических, педагогических и медицинских вузов.

УДК 543
ББК 24.4

ISBN 5-06-003559-X (кн. 2)

ISBN 5-06-003560-3

© ГУП «Издательство «Высшая школа», 2000

Предисловие

Основу аналитической химии составляют методы анализа, разнообразные по назначению, природе, метрологическим характеристикам, в различной степени связанные с необходимостью использования приборов и реактивов, не говоря уже о стоимости, доступности, простоте обращения с требуемым инструментарием. Совокупность аналитических методов в идеале следует рассматривать как систему, составные части которой соотносятся между собой, например, по признаку родства заложенных в их основу явлений и процессов, по дополняемости и взаимозаменяемости или иначе. В связи с этим существенное значение имеет классификация методов аналитической химии.

В этой книге рассмотрено большое число методов, точнее — их групп. Выбраны, с одной стороны, методы наиболее распространенные и важные, с другой — такие, изучение которых позволит углубить подготовку читателя как химика и одновременно привить ему практические навыки анализа. Набор освещаемых здесь методов демонстрирует роль и место химических и физических, классических и новейших методов. Так, немало места уделено титриметрии, электрохимическим и спектроскопическим методам; наряду с ними кратко описаны масс-спектрометрия или радиочастотные методы.

Однако помимо методов в книге освещены и другие аспекты современной аналитической химии. Отдельные главы посвящены анализу важнейших объектов, автоматизации и математизации химического анализа.

При подготовке второго издания книга была переработана. Объединены и дополнены главы, посвященные автоматизации и компьютеризации анализа. Введена глава о биологических методах анализа и параграф — о биохимических. Очень значительно обновлена глава 11. В ряде разделов текст сокращен, исправлены неточности, изменено расположение материала.

Книга подготовлена сотрудниками кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Глава 9 написана Е. Н. Дороховой, В. И. Фадеевой и Т. Н. Шеховцовой, раздел 9.2.5 — В. И. Фадеевой и В. М. Ивановым, раздел 9.3 — И. Ф. Долмановой, раздел 9.4 — И. Ф. Долмановой и Т. Н. Шеховцовой. Автор главы 10 — Г. В. Прохорова. Обширная глава 11 подготовлена А. В. Гармашом, Н. Е. Кузьменко, В. К. Руновым, Ю. А. Барбалатом и Н. В. Аловым, раздел 11.7 — Е. К. Ивановой; главы 12 и 13 — Е. К. Ивановой, раздел 13.4 —

1. Какие элементарные частицы используют для облучения в радиоактивационном анализе?
2. Каковы преимущества использования тепловых (медленных) нейтронов для облучения?
3. В каких случаях используют активацию быстрыми нейтронами?
4. Какие источники нейтронов используют в нейтронно-активационном анализе?
5. В каких случаях используют активацию заряженными частицами? Для каких элементов это целесообразно?
6. Каковы достоинства активационного анализа как аналитического метода?
7. В чем сущность метода изотопного разбавления?
8. Что такое субстехиометрическое выделение и каковы его преимущества?
9. Для каких целей используют чисто радиометрические методы?
10. При каких условиях наблюдается эффект Мёссбауэра?
11. Как связана скорость движения источника γ -излучения (или образца, поглощающего γ -кванты) с энергией испускаемых (поглощаемых) квантов?
12. Какими главными факторами определяется химический сдвиг в мёссбауэровской спектроскопии? Сравните проявление химического сдвига в мёссбауэровской и в ЯМР спектроскопии.
13. Химический сдвиг ^{57}Fe в комплексном анионе $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{FeS}_2\text{MoS}_2]^{2-}$ относительно металлического железа равен $0,33 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Можно ли установить степень окисления Fe и Mo в анионе?
14. Перечислите основные области применения мёссбауэровской спектроскопии в химии.

Глава 14. Термические методы

Термические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Наибольшее применение в аналитической химии находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. В меньшей степени применяют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. Это процессы, связанные с переходом вещества из одной модификации в другую, с изменением агрегатного состояния и другими изменениями межмолекулярного взаимодействия, например, происходящими при растворении или разбавлении. В табл. 14.1 приведены наиболее распространенные методы термического анализа.

Т а б л и ц а 14.1. Методы термического анализа

Название метода	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический и дифференциальный термический анализ	Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифференциальный сканирующий калориметр
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр
Энтальпиметрия	Выделяемая или поглощаемая теплота	То же
Дилатометрия	Изменение температуры	Дилатометры
Катарометрия	То же	Катарометры

Термические методы успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, а также полимеров, для фазового анализа почв, определения содержания влаги в пробах.

14.1. Термогравиметрия

Термогравиметрия (ТГ) заключается в измерении потери массы пробы при изменении температуры. Кривые зависимости Δm от температу-

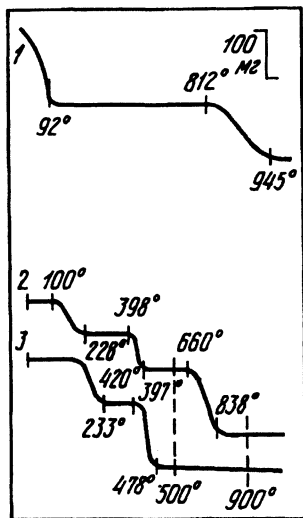
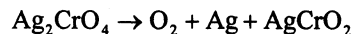


Рис. 14.1. Термогравиметрические кривые:

1 — хромата серебра; 2 — оксалата кальция; 3 — оксалата магния

Например, потеря массы до 92 °С (рис. 14.1, кривая 1) означает удаление промывной и адсорбированной воды. В интервале 812—945 °С протекает реакция



Таким образом, при определении хрома в виде хромата серебра осадок следует высушивать в интервале 100—800 °С.

3. Термогравиметрические кривые дают информацию о составе соединений на разных стадиях разложения.

4. Метод термогравиметрии позволяет провести одновременное определение компонентов, не осуществимое другими методами (например, кальция и магния в виде совместно осажденных оксалатов). Метод часто применяют для определения влаги в пробах, причем по площадкам на термогравиметрических кривых удается различать адсорбированную и кристаллизационную воду.

В качестве примера рассмотрим кривые

ры называются термогравиметрическими кривыми (рис. 14.1). Часто изменение массы не очень ярко выражено. Тогда целесообразно построить дифференциальную кривую (ДТГ) в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$ (рис. 14.2). Термогравиметрические кривые позволяют проследить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. При этом происходят разные химические реакции: разложение, окисление и восстановление, дегидратация, замещение и т. п. Кривые можно использовать для решения ряда задач.

1. По потере массы можно судить о содержании определяемого компонента.

2. Можно установить интервал температур устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы, что очень важно при определении веществ гравиметрически.

Например, потеря массы до 92 °С (рис. 14.1, кривая 1) означает удаление

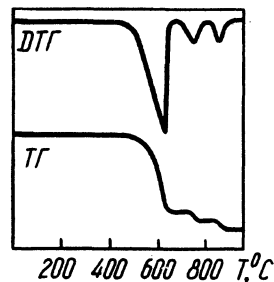
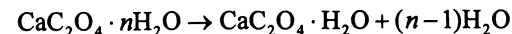


Рис. 14.2. Термогравиметрическая (ТГ) и соответствующая ей дифференциальная кривые (ДТГ). Минимумы на кривой ДТГ соответствуют скачкам на кривой ТГ

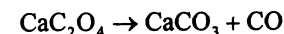
разложения оксалатов кальция и магния (см. рис. 14.1). Кривая 2 состоит из четырех площадок и трех резких скачков. Скачки соответствуют следующим процессам:

1) потеря воды (100—115 °С) по уравнению

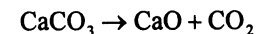


2) потеря молекулы воды моногидратом оксалата кальция (115—200 °С),

3) разложение оксалата до карбоната (400—420 °С)



4) разложение карбоната кальция (660—840 °С)



Разложение оксалата магния протекает в две стадии (кривая 3):



Если прокалить CaC_2O_4 и MgC_2O_4 при 500 °С, а затем при 900 °С, можно рассчитать содержание Са и Mg в исходной смеси. При 500 °С осадок содержит $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$, при 900 °С — $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Для непрерывной регистрации потери массы служат одностачечные аналитические весы с автоматическим регулированием температуры — термовесы. Тигель с пробой помещают в электропечь (с термопарой), желательнее сбоку или сверху весов, во избежание конвекционных потоков воздуха. Включают печь и регистрируют одновременно изменение температуры и массы (вручную или с помощью самописца).

Интервал потери массы зависит от ряда внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при нагревании, наличия посторонних веществ.

Например, на рис. 14.3 система имеет два устойчивых равновесных состояния: при температурах ниже T_1 и выше T_1 . Тогда если по мере нагревания до T_1 выжидали время, необходимое для достижения равновесия, то изменение массы при изменении T_1 должно выглядеть так, как это изображено сплошной линией (резкая ступенька). При повышении скорости

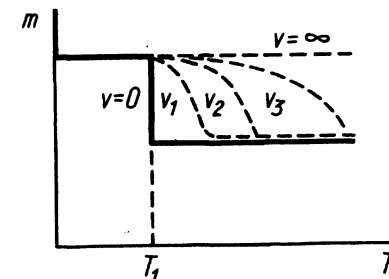


Рис. 14.3. Термогравиметрические кривые при разной скорости нагревания $v_1 < v_2 < v_3$

изменения T протяженность участка до T_1 будет возрастать с ростом скорости, а при $v \rightarrow \infty$ ступенька вовсе исчезает. Все это следует учитывать при проведении анализа термогравиметрическим методом.

14.2. Термический анализ

Термический анализ и дифференциальный термический анализ (ДТА) заключаются в измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

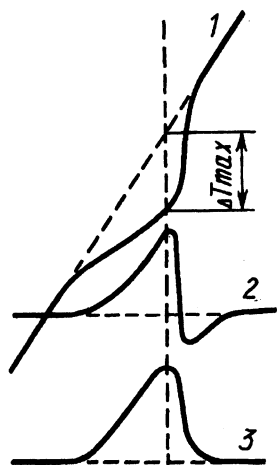


Рис. 14.4. Кривые термического анализа:

1 — кривая термического анализа в координатах $T-t$ ($\Delta H > 0$); 2 — кривая деривационного анализа в координатах $dT/dt-t$; 3 — кривая дифференциального термического анализа в координатах $\Delta T-T$ ($\Delta H < 0$)

приборами и при этом небольшие термические эффекты могут не найти отражения на кривой 1. Более чувствительной будет регистрация T через определенные небольшие интервалы времени, в пределах которых температура меняется не более чем на 1—2 °C (кривая 2). Этот метод называют деривационным анализом. Экспериментально легче осуществим дифференциальный термический анализ, когда регистрируют

При постоянном нагревании любое превращение или реакция, вызываемая повышением температуры, приводит к появлению пиков или впадин на кривых зависимости температуры от времени нагревания. Если превращения вещества при нагревании не происходит, то наблюдается линейная зависимость T от времени нагревания t . Линейные участки на кривой 1 (рис. 14.4) указывают на отсутствие каких-либо превращений, и поступающая теплота тратится только на нагревание. Если же в пробе происходит реакция, то поглощение (эндотермическая реакция) или выделение (экзотермическая реакция) теплоты вызывают значительное отклонение прямой от линейности. Другими словами, температура пробы изменяется в первом случае медленнее, а во втором — быстрее, чем наблюдалось бы при такой же скорости нагрева в отсутствие реакции. В случае эндотермической реакции кривая изгибается вниз, для экзотермической реакции картина обратная. Если перепад температур при химическом превращении велик, приходится пользоваться малочувствительными

изменение температуры ΔT как функцию температуры (кривая 3) или времени.

В методе ДТА температуру образца сравнивают с температурой некоторого инертного материала (эталоны) в процессе линейного повышения окружающей температуры. Эталон должен быть термически устойчивое вещество, для которого в интервале изучаемых температур не наблюдается фазовых переходов или разложения. Для этих целей часто используют оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

При эндотермических процессах температура исследуемого образца падает ниже температуры эталона; для экзотермического процесса температура повышается (рис. 14.5).

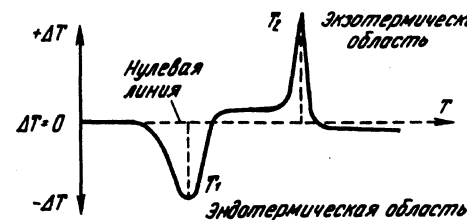


Рис. 14.5. Кривая ДТА с эндотермическим пиком при T_1 и экзотермическим пиком при T_2

Большинство превращений сопровождается эндотермическими эффектами; исключение составляют процессы окисления и некоторые структурные изменения; довольно часто они возникают в результате вторичных процессов. В качестве примера рассмотрим разложение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 14.6). Кривая 1 описывает разложение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере CO_2 . Три точки потери массы соответствуют трем эндотермическим процессам — последовательному отщеплению H_2O , CO и CO_2 . На кривой 2 наблюдается явно экзотермический пик, обусловленный сгоранием CO на воздухе при температуре печи.

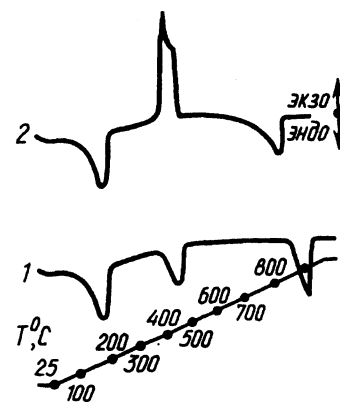


Рис. 14.6. Диаграммы ДТА при разложении $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере CO_2 (1) и на воздухе (2)

Температуры пиков качественно характеризуют соответствующие процессы. В количественном методе ДТА принято одно основное допущение: площадь, ограниченная пиком на кривой, пропорциональна теплоте реакции, а также количеству вступающего в реакцию вещества. Это допущение обычно не является достаточно строгим, поскольку вид и положение пиков плохо воспроизводятся. Поэтому основная область применения ДТА — качествен-

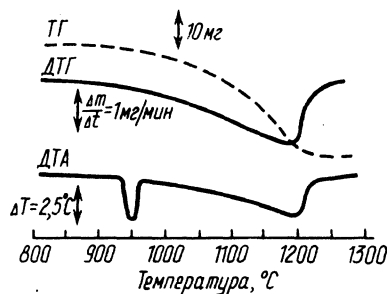


Рис. 14.7. Разложение SrCO_3 на воздухе, сопровождающееся переходом кристаллической решетки из ромбической в гексагональную

калориметр изотермического типа. При таком способе измерения различия в теплопроводности, теплоемкости исследуемого образца и эталона и другие отклонения не имеют значения. На кривой ДСК пики имеют правильную форму, тогда как на кривой ДТА линейный участок кривой несколько искажается тепловыми явлениями, происходящими в образце. Сканирующий калориметр удобен для определения следов примесей в высокочистых органических соединениях по результатам наблюдения за понижением точки плавления. На положение узловых точек чистых веществ на $T-H$ -диаграммах влияют ничтожные примеси. Изменение таких параметров твердых и жидких веществ, как температуры замерзания и кипения, давления пара растворов, положено в основу методов определения молекулярных масс и концентраций.

Существует некоторое сходство между методами ДТА и ДТГ, но они дают различную информацию. Термограмма ДТГ показывает только изменение массы, а термограмма ДТА — изменение энергии независимо от того, меняется масса или нет. В качестве примера рассмотрим три типа термограмм SrCO_3 (рис. 14.7). Явно выраженный эндотермический эффект при 950 °C на термограмме ДТА не обнаруживается на тер-

ная оценка образцов. Сначала этот метод применялся для идентификации металлов, сплавов, минералов, глин, керамических материалов. В настоящее время его используют для идентификации аминокислот, белков, углеводов, полимеров, пищевых продуктов.

Количественную информацию в ДТА можно получить с помощью дифференциально-калориметрических измерений, используя для этого дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). Обычно в ДСК входит калориметр изотермического типа.

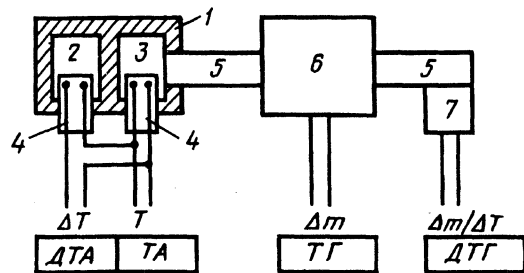


Рис. 14.8. Схема дериватографа: 1 — печь; 2 — инертное вещество; 3 — проба; 4 — термоэлементы; 5 — плечи коромысла; 6 — весы; 7 — магнитная катушка

мограмме ДТГ. Появление минимума, очевидно, связано с переходом кристаллической решетки SrCO_3 из ромбической в гексагональную модификацию, что не сопровождается какими-либо изменениями массы образца.

Результаты, полученные методами ТГ, ДТГ и ДТА, сравнивают при помощи дериватографа (рис. 14.8).

14.3. Термотитриметрия

Методом термометрического титрования изучают зависимость температуры анализируемой системы (обычно это раствор исследуемого вещества) от объема добавляемого титранта.

Для титрования используют автоматические бюретки, для измерения температуры — чувствительные термодпары и термисторы, показания регистрируют с помощью самописца. В настоящее время используют автоматические термотитраторы. Температуру измеряют с точностью до $\pm 0,0002$ °C; погрешность обычно составляет $\pm 1\%$. Термометрическое титрование следует по возможности проводить в адиабатических условиях, т. е. когда выделение теплоты происходит значительно быстрее, чем обмен с внешней средой за счет теплопередачи и излучения. Термометрические кривые в координатах температура — объем похожи на кривые титрования в других титриметрических методах анализа.

На рис. 14.9 приведена кривая термометрического титрования для экзотермического процесса. Искривление на участке $B''-C$ связано с неполнотой протекания реакции. Участок AB может быть либо горизонтальным, либо наклонным. Несмотря на применение сосуда Дьюара, практически нельзя полностью устранить изменение хода кривой на этом участке: кривая поднимается, если температура окружающей среды выше температуры анализируемого раствора, или немного опускается вследствие охлаждения за счет испарения. Испарение имеет значение прежде всего при работе с органическими растворителями. Наклон участка CD обусловлен отчасти той же причиной, что и на участке AB , а также разностью температур титруемого раствора и титранта. Кривые термометрического титрования обрабатывают методом экстраполяции; ΔV — определяемый объем титранта.

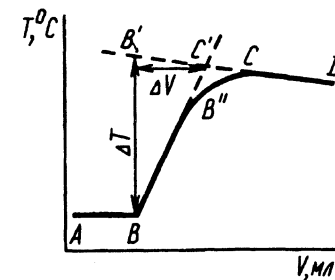


Рис. 14.9. Кривая термометрического титрования

Для уменьшения погрешности титрования следует соблюдать ряд условий. Реакции должны протекать быстро. Концентрация анализируемого раствора должна быть не менее 10^{-3} М, поскольку при работе с разбавленными растворами выделяющейся теплоты недостаточно, чтобы вызвать большие изменения температуры. Изменения объема при титровании должны быть небольшими, для этого применяют концентрированные растворы титранта. Важно, чтобы оба реагирующих раствора заметно не отличались по составу, так как посторонние вещества могут вызвать заметный тепловой эффект либо при взаимодействии друг с другом, либо при взаимодействии с растворителем (теплота разбавления). Например, при титровании железа (II) раствором $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$ концентрация серной кислоты должна быть одинаковой и в пробе и в титранте.

Поскольку все химические реакции происходят с эндо- и экзотермическим изменением энтальпии, метод термометрического титрования может быть использован при проведении самых разных реакций титрования. Можно титровать как в водных, так и в неводных растворах, в расплавах, эмульсиях и суспензиях, например в уксусной кислоте, тетрахлориде углерода, бензоле, в расплаве смеси нитратов лития и натрия.

Термотитриметрия — единственный метод титрования, в котором измеряемой величиной является ΔH , а не ΔG . Поэтому термометрическое титрование можно проводить даже в том случае, когда величина ΔG равна нулю или положительна.

Энтальпию реакции взаимодействия кислоты с сильным основанием ΔH_i^0 можно разложить на две составляющие, а именно на энтальпию диссоциации ΔH_j^0 и энтальпию нейтрализации полностью диссоциированных кислот (56,5 кДж/моль):

$$-\Delta H_i^0 = -\Delta H_j^0 + 56,5.$$

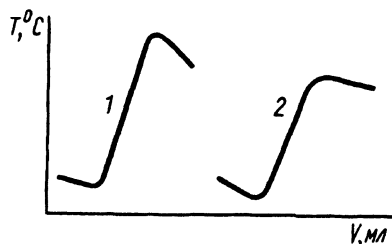


Рис. 14.10. Кривые термометрического титрования HCl (1) и H_3BO_3 (2) раствором NaOH ($c_{\text{кисл}} = 0,004$ М)

С другой стороны, связь между энтальпией диссоциации ΔH_j^0 , свободной энергией ΔG_j^0 и энтропийным фактором $T\Delta S_j^0$ выражается следующим уравнением:

$$\Delta H_j^0 = \Delta G_j^0 + T\Delta S_j^0$$

и

$$\Delta G_j^0 = -RT \ln K_j.$$

Например, ΔG_j^0 борной и соляной кислот значительно различаются (–27,2

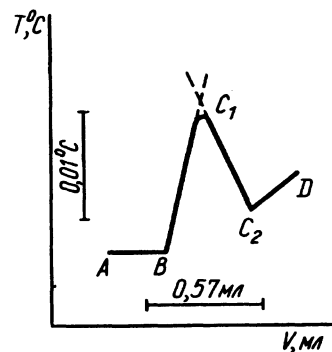


Рис. 14.11. Термометрическое титрование смеси 0,25 ммоль Ca^{2+} и 0,25 ммоль Mg^{2+} раствором ЭДТА. Титрование начинают в точке B. Экстраполяцией до точки C_1 находят КТТ кальция; точка C_2 — КТТ магния

дикаторов можно определить только суммарное содержание кальция и магния, поскольку константы устойчивости их комплексов с ЭДТА близки. Однако различие в величинах ΔH реакций ЭДТА с ионом кальция (–23,8 кДж·моль^{–1}) и ионом магния (23,0 кДж·моль^{–1}) столь велико, что позволяет провести раздельное термометрическое титрование кальция и магния в смеси (рис. 14.11).

14.4. Другие термические методы

Энтальпиметрия основана на определении количества вещества по разностям температур, соответствующим изменениям энтальпии ΔH . Избыток концентрированного раствора реагента сразу вводят в раствор пробы, находящейся в адиабатическом калориметре. Такую методику называют прямой инъекционной энтальпиметрией (ПИЭ). На рис. 14.12 представлен общий вид кривой, которую можно получить с помощью ПИЭ. Изменение энтальпии в ходе реакции одного моля вещества составляет ΔH , поэтому при реакции n молей будет выделяться $n \cdot \Delta H$

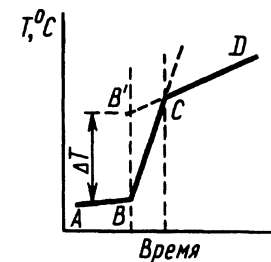


Рис. 14.12. Идеальная энтальпиметрическая кривая. Реагент вводят в момент времени B

и –80,4 кДж·моль^{–1} соответственно), следовательно, сильно различаются и константы кислотности (диссоциации): в водном растворе $K_{\alpha}(H_3BO_3) = 5,6 \cdot 10^{-10}$, а HCl — сильная кислота. Однако энтропийный фактор этих кислот $T\Delta S_j^0$ различается также значительно (–15,5 для H_3BO_3 и +23,8 кДж·моль^{–1} для HCl). Отсюда видно, что ΔH_j^0 обеих кислот близки, а именно –42,7 для H_3BO_3 и –56,5 кДж·моль^{–1} для HCl. Поэтому кривые термометрического титрования обеих кислот сходны (рис. 14.10), тогда как на кривой рН-метрического титрования борной кислоты скачок титрования отсутствует (см. разд. 9.2.3).

Различие ΔH реакций титрования можно использовать для раздельного определения веществ в смеси, например комплексометрически с использованием металлоиндикаторов

теплоты. Величина ΔT пропорциональна количеству выделившейся теплоты:

$$\Delta T = -\frac{n\Delta H}{K},$$

где K — теплоемкость сосуда и его содержимого, кДж/К.

Величину K можно определить графически. Если известна теплоемкость системы, то по изменению температуры и стандартной энтальпии ΔH^0 можно найти n или, наоборот, если известно n , можно найти ΔH при условии, что ΔH и ΔH^0 существенно не отличаются. Этот метод обладает высокой чувствительностью. Например, можно определить $3 \cdot 10^{-9}$ М нитрит-иона с погрешностью 5% по реакции с сульфаминовой кислотой.

Метод, в основе которого лежит изменение линейных или объемных размеров в зависимости от температуры, называют *дилатометрией*. Это термический метод анализа, с помощью которого можно определять преимущественно структурные изменения. При фазовых переходах меняется коэффициент линейного расширения α и вследствие этого относительное увеличение объема или длины:

$$\Delta l = \alpha \Delta T.$$

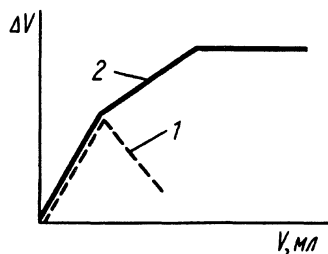


Рис. 14.13. Кривая дилатометрического титрования одноосновной (1) и двухосновной (2) кислот основанием

Дилатометрия применяется главным образом для исследования полимеров и дает информацию о тепловом расширении, степени полимеризации и степени их кристалличности. Дилатометрически определяют также изменение объема растворов и конечную точку при титровании (дилатометрическое титрование). В ходе титрования прослеживают изменения объема анализируемого раствора ΔV или пропорционального ему изменения длины Δl в зависимости от объема титранта V_T (рис. 14.13).

В заключение стоит упомянуть *катарометрию*, которая основана на измерении теплопроводности газовых смесей как функции их состава. В присутствии различных газообразных веществ в потоке газа теплопроводность смеси отличается от теплопроводности чистого газа-носителя. Если на пути потока газа поместить нагретую нить, то степень ее охлаждения будет зависеть от состава газовой смеси. Измерения проводят в специальных ячейках, в которых теплота проволоочного сопротивления в зависимости от теплопроводности омывающей газовой смеси отводится

по-разному, что вызывает соответствующие изменения сопротивления. Вместо металлических сопротивлений чаще используют чувствительные термисторы. Катарометрия широко применяется для анализа технических газовых смесей, например газов, выбрасываемых трубами предприятий. Кроме того, катарометры являются наиболее употребительными детекторами в газовой хроматографии.

Вопросы

1. Как определить содержание кальция и магния в доломите, используя термогравиметрическую кривую?
2. Какие преимущества дает использование производных при записи кривых ТТ и ТА?
3. Какую информацию можно получить с помощью термогравиметрии?
4. Какие термические эффекты наблюдаются при взаимодействии вещества с тепловой энергией?
5. Как влияет скорость изменения T на форму термограмм?
6. О чем свидетельствует линейная зависимость T от времени нагревания при термическом анализе?
7. Как изменяется температура образца относительно эталона при экзотермических и эндотермических процессах?
8. Приведите примеры использования ДТА. На чем основано количественное определение содержания веществ?
9. Отметьте сходство и различие в методах ДТА и ДТГ.
10. Охарактеризуйте принцип работы дериватографа.
11. В каких координатах изображают термотитриметрические кривые?
12. Какие приборы используют для измерения температуры?
13. На чем основано раздельное термометрическое титрование двух и более веществ?
14. Что такое прямая инъекционная энтальпиметрия?
15. Изменение какого параметра в зависимости от изменения температуры составляет сущность дилатометрии?
16. Что такое катарометрия?