

УДК 543.2

О.О. Кудерская, Е.С. Михайлова

## РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КАПЕЛЬНОГО АНАЛИЗА

Капельный анализ [1] является одним из способов микрохимического качественного анализа. В капельном качественном анализе наблюдение результатов анализа производят, как правило, не вооруженным глазом.

Капельные реакции выполняют на фильтровальной бумаге, на часовом стекле, на капельной пластинке, в микротигле. Результаты анализа устанавливают на основании цвета пятна, расположения отдельных колец, выпавшего осадка или же характерного окрашивания реакционного раствора.

В капельном анализе применяют для исследования 1-5 капель испытуемого раствора (0,1-1 мг твердого вещества) вместо 0,5-10 мл в классическом качественном анализе. Такое резкое уменьшение объемов обуславливает качественно новые требования: особо высокую чувствительность применяемых реагентов и специфичность условий аналитической реакции.

Трудно установить, кто первый [2] использовал капельные реакции для аналитических целей. Наиболее ранний пример был опубликован Ф. Рунге в 1834 г. Для обнаружения свободного хлора он применил бумагу, пропитанную иодидом калия и крахмалом.

В 1859 г. Шифф применил фильтровальную бумагу, пропитанную карбонатом серебра, для обнаружения мочевой кислоты в моче. Капля про-

бы давала коричневое пятно свободного серебра. Вероятно, это было первое точное описание капельной реакции.

В 20-е годы XX столетия в Советском Союзе этот метод был усовершенствован выдающимся исследователем Н.А. Тананаевым и его школой. В результате был собран такой обширный материал, что выделение новой области аналитической химии названной капельный анализ (spot test analysis), было вполне оправдано. Капельный анализ является дробным анализом. Как правило, в капельном анализе открывают искомые вещества (ионы, группы атомов), не производя систематического разделения сложной смеси.

Несколько позже Тананаев капельный анализ начал разрабатывать Ф. Файгль, указавший, на особую ценность органических реагентов. В дальнейшем Тананаев, а затем ряд других авторов применили капельную технику для полуколичественных и количественных определений (капельная колориметрия). Затем Тананаев предложил бесстружковый метод, позволяющий выполнять полуколичественный анализ сплавов без взятия навески. (*Полуколичественными называются методы, позволяющие давать примерную оценку содержания искомого вещества в анализируемом объекте*).

И. М. Коренман первый применил капельный метод для анализа органических соединений. Та-

### Этапы становления капельного анализа

Автор	Дата	Методика анализа, наименование монографии
Ф. Рунге	1834 г.	Применение иодкрахмальной бумаги для обнаружения свободного хлора
Г. Шифф	1859 г.	Применение фильтровальной бумаги, пропитанной карбонатом серебра для обнаружения мочевой кислоты в моче
Фр. Гоппельсрёдер	1910 г.	Публикация монографии «Капиллярный анализ»
Ф. Файгль	1917-1921 гг.	Установление минимума количеств веществ, необходимого для анализа капельным методом на бумаге
Н. А. Тананаев	1920-е гг.	Разработка капельного анализа, капельной колориметрии, бесстружкового метода
М. Ниснер	1930 г.	Разработка метода отпечатков
Н.С. Полуэктов, И.М. Коренман, И.П. Алимарин, Р. Белчер и др.	1930-е гг.	Применение высокоэффективных органических реагентов для капельного анализа
Н.С. Полуэктов	1936 г.	Разработка метода аналитической флотации
П.Е. Венгер	1946-1949 гг.	Разработка количественного метода разбавления
Г. Скалос	1943-1956 гг.	Разработка методики для повышения чувствительности капельной реакции
Г. Аккермар	1959 г.	Открытие зависимости чувствительности реакции от ионообменной способности бумаги и поверхности растекания капли
Г. Скалос	1964 г.	Разработка метода ихнографии

кого рода ценные работы по отысканию новых органических реагентов и изучению их свойств вышли из лабораторий И.П. Алимарина, Л. Кульберга, М. Бозе, В.И. Кузнецова, Р. Белчера, А Фрайзера, А. Окача и Ф. Веста.

Основная область применения неорганического капельного анализа – это качественный анализ. Однако капельные реакции с образованием цветных продуктов можно также с успехом использовать для количественных определений. Первые капельные колориметрические измерения были проведены Н.А. Тананаевым в 1929 г. сравнением интенсивностей цветных реакций, проведенных в каплях испытуемых растворов, со стандартными растворами на фильтровальной бумаге или на капельной пластинке. Другим приемом для получения количественных результатов является метод разбавления, предложенный П.Е. Венгером [1]. Его методика заключается в использовании для обнаружения нескольких различных реакций с неодинаковой, но известной чувствительностью. Установление, какой метод дает положительный результат, а какой – отрицательный, тем самым указывает на концентрацию и количество анализируемого материала.

Метод отпечатков был усовершенствован и распространен М. Ниссером [2] в 1930 г. При выполнении анализа используют бумагу, содержащую желатин, или же фильтровальную бумагу, пропитанную соответствующим реагентом. Смоченную бумагу плотно прижимают к отполированной поверхности исследуемого сплава или минерала и оставляют на некоторое время (до 5 мин). После этого на бумаге появляются окрашенные зоны, располагающиеся в соответствии с распределением определяемого вещества в образце.

Чувствительность капельных реакций сильно зависит от ряда факторов, полный учет которых не всегда возможен. Прежде всего, на чувствительности реакции отражается как количество, так и концентрация применяемого реагента.

На чувствительность реакции влияет техника выполнения аналитической реакции т. е., порядок прибавления реагента, величина и способ нанесения капли, скорость истечения реагента из капилляра и т. д. Наибольшее значение имеет порядок нанесения реагентов. Тананаев [3], первый указавший на это обстоятельство, приводит следующий пример: медь, легко открываемая при прибавлении к испытуемому веществу вначале ацетата бензидина, а затем цианида калия, при другой последовательности прибавления реагентов не может быть обнаружена.

Наблюдаемая чувствительность реакции связана со временем, проходящим между выполнением реакции и моментом оценки ее результатов. Обычно чувствительность возрастает при увеличении этого промежутка времени, так как при реакциях осаждения кристаллизация из разбавлен-

ных растворов происходит медленно, а при реакциях с участием неионизированных молекул скаживается недостаточная скорость самого химического процесса. В тех же случаях, когда получаются малоустойчивые соединения, чувствительность уменьшается при увеличении этого промежутка времени.

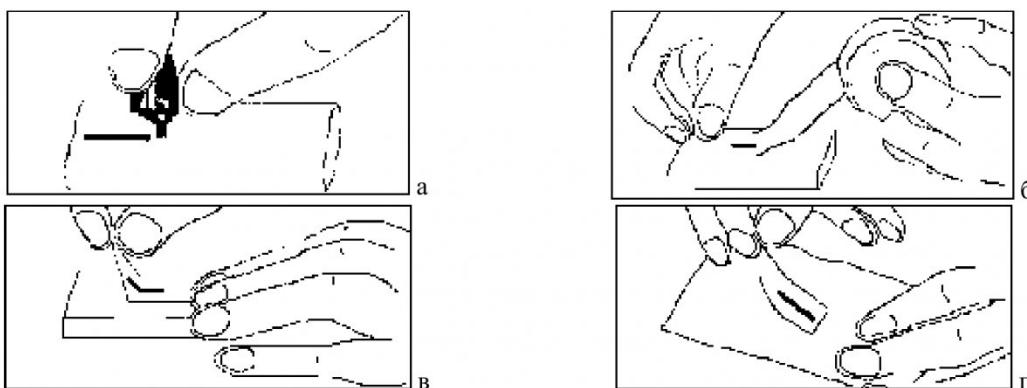
Присутствие посторонних, даже не реагирующих с реагентом веществ, как правило, заметно снижает чувствительность реакции. Так, например, Тананаев и Романюк установили, что чувствительность капельных реакций в отдельных случаях в присутствии посторонних ионов уменьшается больше чем в 1000 раз.

Чувствительность реакций может быть увеличена разными путями. Например, выпаривают каплю испытуемого раствора и прибавляют к сухому остатку раствор реагента, применяют сухие реагенты (Полуэктов) [4], извлекают неводным растворителем продукт реакции из реакционной смеси, пользуются методом аналитической флотации. В последнем случае удается увеличить чувствительность реакции в 100 и большее число раз. Техника выполнения аналитической флотации сводится к получению пленки продукта аналитической реакции на поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Метод Г. Скалоса [2] позволяет значительно повысить чувствительность обнаружения веществ (иногда в 100 раз). Он заключается в выполнении анализа на небольшом треугольном конце (~5  $\text{мм}^2$ ) полоски фильтровальной бумаги. Анализируемый раствор адсорбируют только заостренной частью бумажного треугольника. Если в анализируемом растворе концентрация определяемого вещества низка, то ее следует повысить до такого уровня, чтобы необходимый для реакции минимум вещества находился на остром кончике фильтровальной бумаги.

Г. Аккерман в 1959 г. провел очень интересные химические и технические исследования по применению для капельного анализа 69 типов фильтровальной бумаги. Эти испытания показали, что чувствительность капельных реакций изменяется в зависимости от ионообменной способности бумаги, а также от размера поверхности растекания капли. Если эффективность обнаружения катионов в первую очередь определяется ионообменной способностью. Чувствительность реакций, выполняемых на поверхности фильтровальной бумаги, также может быть увеличена путем местного обогащения поверхности бумаги продуктом реакции, особенно при выполнении испытания на сухой, заранее пропитанной реагентом бумаге.

Наряду с чувствительностью важнейшей характеристикой аналитической реакции является ее специфичность, определяемая совокупностью условий, необходимых, чтобы примененный реагент вызывал аналитический эффект только при взаимодействии с открываемым веществом.



*Ихнография по Скалосу: а – приготовление образца, б – наклеивание клейкой пленки, в – удаление пленки с образца, г – перенесение образца на фильтровальную бумагу*

Особая техника выполнения испытаний на фильтровальной бумаге (и других пористых материалах) значительно повышает специфичность реакции за счет явлений диффузии и адсорбции. Благодаря различной скорости диффузии и местному накоплению продуктов происходит капиллярное разделение нескольких, одновременно присутствующих в растворе и реагирующих с данными реагентами веществ. При этом образуется не сплошное пятно, а концентрически расположенные кольца, что позволяет получать хорошие результаты даже в тех случаях, когда применяют малоспецифические реагенты. Особенно ясное разделение, по внешнему виду напоминающее периодические отложения, наблюдается при выполнении реакций на бумаге, заранее пропитанной реагентами и высушеннной.

В 1964 г. Скалосом был разработан метод ихнографии (см. рисунок), т. е. определение следа одного твердого материала, оставшегося на другом более твердом материале при их трении друг о друга. (*Ихнографией называют микрометод локального химического анализа*). Ихнография применяется в качестве основного или вспомогательного метода изучения минералов, при качественном анализе сплавов, в судебной экспертизе, при археологическом качественном анализе.

Быстрота выполнения испытания, минимум затраты анализируемого вещества, высокая чувствительность и достоверность применяемых реакций делают капельный анализ особенно пригодным во всех тех случаях, когда необходимо быстро открыть тех или иных веществ. Капельная колориметрия позволяет давать и количественную оценку содержания искомой составляющей сложной смеси. Это делает капельный анализ особенно пригодным в полевых и экспедиционных условиях и для экспрессного качественного анализа технических объектов.

Капельный анализ наряду с кристаллоскопическим совершенно незаменим в тех случаях, когда необходимо устанавливать качественный состав или открывать определенное вещество без сколько-нибудь заметного нарушения целостно-

сти анализируемого объекта, а также тогда, когда количество анализируемого объекта настолько мало, что применение обычных методов анализа становится совершенно невозможным.

В полевых условиях применяются качественные микрохимические методы капельного анализа и контактных отпечатков [5]. Методы капельного анализа и отпечатков сходны в том отношении, что испытание пробы разбивается на две операции: растворение минерала; воздействием на этот раствор другого реагента («проявителя») вызывается цветной эффект, указывающий на присутствие того или иного элемента. Разница только в том, что при капельном анализе тонкорастертый порошок минерала сначала растворяется на часовом стекле, раствор переносится на фильтр. Последующее смачивание фильтра проявителем с обратной стороны бумаги (чтобы осадок остался на другой стороне) приводит к открытию искомого элемента в случае присутствия его в пробе.

В случае применения метода отпечатков требуется предварительная шлифовка образца, хотя бы до получения горизонтальной поверхности. Изготовление таких пришлифовок вполне возможно и при полевых условиях при наличии чугунного диска и некоторых истирающих материалов (карборунда). Бумагу предварительно следует обработать в фиксаже (гипосульфитом).

Шлиф (или пришлифованный образец) накладывается на фотобумагу, предварительно смоченную каплей растворителя. Для лучшего контакта желатинированного слоя бумаги с образцом, который следует придавить при помощи небольшого груза. После некоторой выдержки (обычно от 30 сек до 2-3 мин) шлиф снимают, а фотобумагу смачивают соответствующим проявителем. В случае положительной реакции, как в предыдущем случае, наличие данного элемента фиксируется появлением соответствующей окраски.

Метод отпечатков имеет ряд преимуществ: во-первых, он позволяет установить не только присутствие того или иного элемента в изучаемом минерале, но и судить по полученному отпечатку о примерном количестве данного минерала, так

как при этом на фотобумаге фиксируется форма кристаллов или агрегатов минерала. Во-вторых, каждый отпечаток сам по себе является объективным документом, допускающим проверку точности сделанных тем или иным лицом качественных испытаний. Поэтому отпечатки должны быть пронумерованы и сохранены до камеральных работ.

Методом отпечатков может быть произведен также, в некоторых случаях, рациональный анализ руд. Он основан на избирательной растворимости минералов в различных растворителях. Таким образом, путем подбора соответствующих растворителей, может быть последовательно определен один и тот же элемент, входящий в состав различного типа химических соединений (сульфидов, карбонатов, сульфатов).

Например, С.А. Юшко [1] рекомендует следующий способ рационального анализа для некоторых минералов. В качестве растворителя применяются азотная или хлороводородная кислоты

(концентрированные или разбавленные водой) и другие. Затем раствор переносится на полоску фильтра и обрабатывается реагентом в зависимости от того, какой элемент нужно открыть. Например, для открытия свинца применяется 5%-ный раствор иодида калия (раствор должен быть бесцветным), для цинка – ртутно-родановая соль в присутствии 0,1%-ного раствора нитрата меди. При наличии в пробе свинца на фильтре появляется желтое пятно иодида свинца. В случае присутствия в пробе цинка на фильтре образуется сине-фиолетовое пятно ртутно-родановой соли, меди и цинка. Указанным путем можно открыть цинк почти во всех минералах, содержащих данный элемент.

В настоящее время приемы капельного анализа значительно расширились: введены электрокапельный анализ на поверхности металлов, флуоресцентный капельный анализ, микроэлектрометоды, хроматографические методы и т. д.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульберг, Л. М. Капельный анализ. – М. : Химиздат, 1951. – 686 с.
2. Файгль, Ф. Капельный анализ неорганических веществ : в 2 т. / Ф. Файгль, В. Ангер. – М. : Мир, 1976 – 2 т.
3. Тананаев, Н. А. Капельный метод. – М. : Химиздат, 1954. – 274 с.
4. Золотов, Ю. А. Некоторые аспекты истории аналитической химии // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2. – 2002. – Т. 43, № 2 – С. 116-118.
5. Панкратьев, П. В. Лабораторные методы исследования полезных ископаемых: Методические указания к лабораторному практикуму по минерографии. Часть 1 Полевая минерография. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2003. – 30 с.

□Авторы статьи:

Кудерская  
Ольга Олеговна  
- ст.преп. каф. химической технологии  
твердого топлива и экологии КузГТУ  
Телефон 8923 48 72 933

Михайлова  
Екатерина Сергеевна  
-студентка гр.ХТ-061 КузГТУ  
Телефон 9342-36-32-85

**УДК 666.971.16**

**О.О. Кудерская**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ХСТН НА РАЗВИТИЕ КОРРОЗИИ И ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ БЕТОНА

Помимо основного эффекта воздействия (по которому добавку относят к той или иной группе) для большинства групп добавок вообще и конкретных типов добавок, в частности, характерны побочные эффекты. Они могут быть не менее сильны и не менее значимы, чем основной эффект, могут быть как положительными, так и отрицательными. При расходах добавки в рамках установленных интервалов побочные эффекты не привносят, как правило, резко выраженных отрицательных свойств. При передозировке [1] возможны любые неожиданности – высолы, коррозия, мокрые пятна, растрескивание арматуры, порча электропроводки, отравления и т. д.

В настоящий момент строителями чаще применяются способы химического модифицирования и интенсификации кинетики набора прочности бетонов при помощи противоморозных химических добавок. Основными соединениями, вводимыми в качестве противоморозных добавок в строительстве, являются:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [2]. Органические антифризы по разным причинам практически не используются. Применение бетонов с противоморозными добавками ограничивается. Во-первых, потому, что твердение бетона при этом происходит медленнее (вследствие чего проектная прочность достигается