

НОВЫЙ ВАРИАНТ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Д. П. САЛО и И. В. КРАСОВСКИЙ

По сравнению с различными методами физико-химического анализа рефрактометрия имеет то преимущество, что для проведения анализа требуется мало времени и исследуемого материала.

В последнее время опубликован ряд работ по анализу трехкомпонентных систем, основанных на измерении одного только показателя преломления. Так, в 1951 году был предложен [1] метод анализа трехкомпонентных систем, построенный на использовании зависимости показателя преломления от температуры. В 1955 году Б. В. Иоффе и А. Г. Морачевский [2] предложили вариант рефрактометрического анализа трехкомпонентных систем, где третий компонент извлекается подходящим растворителем, в котором два других компонента практически нерастворимы.

Однако точность анализа в обоих этих методах незначительна. Кроме того, анализ по методу Б. В. Иоффе требует большой затраты времени.

Исходя из этого, мы решили использовать для анализа трехкомпонентных систем комбинированную зависимость показателя преломления от длины волны и температуры.

Показатель преломления разбавленного раствора есть величина практически аддитивная, а зависимость показателя преломления компонентов раствора от длины волны света и от температуры имеет индивидуальный для разных веществ характер. Основываясь на этом, можно легко осуществить анализ любой трехкомпонентной смеси, представляющей собою разбавленный раствор двух веществ третьим, путем определения показателей преломления этого раствора при двух длинах волн и двух температурах и решения системы из двух уравнений:

$$n = k_1 c_1 + k_2 c_2, \quad (1)$$

$$n' = k'_1 c_1 + k'_2 c_2, \quad (2)$$

где n и n^1 — показатель преломления раствора смеси двух веществ за вычетом показателя преломления растворителя для соответствующих длин волн и температур;

$k_1 k_2$ и $k'_1 k'_2$ — средний прирост показателя преломления на 1% концентрации вещества в растворе для тех же длин волн и температур, соответственно для первого и второго компонентов;

c_1 и c_2 — концентрация соответствующих компонентов в растворе.

Сделанные нами подсчеты показали, что точность анализа прямо пропорциональна отношению $x = \frac{k_1 - k'_1}{k_2 - k'_2}$. Совершенно очевидно, что если проводить анализ по описанной выше методике, то при использовании только различных длин волн или только разных температур — величина x применительно ко многим системам будет мало отличаться от единицы и точность анализа будет очень мала. В связи с этим мы решили выяснить, какой эффект дает использование в таких случаях комбинированной зависимости показателя преломления от длины волны света и температуры. С этой целью были определены значения k для целого ряда веществ для желтой и фиолетовой линий спектра и при температурах 20 и 60° С. Некоторые из этих данных приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость показателя преломления от концентрации компонента, длины волны падающего света и температуры

Показатель преломления для воды: $n_D^{60} = 1,32715$; $n_G^{20} = 1,34014$

Вещество	Концентрация в весо-объемных %	n_D^{60}	k_D^{60}	n_G^{20}	k_G^{20}
1	2	3	4	5	6
Антипирин	5,0	1,33806	0,002182	1,35241	0,002455
	10,0	1,36895	0,002180	1,36447	0,002463
	15,0	1,35989	0,002183	1,37220	0,002472
	20,0	1,37077	0,002181	1,38280	0,002483
Молочный сахар . .	2,50	1,33062	0,001389	1,34367	0,001411
	5,00	1,33407	0,001385	1,34725	0,001423
	7,50	1,33748	0,001388	1,35086	0,001430
Салицилат натрия . .	5,0	1,33678	0,001927	1,35116	0,002204
	10,0	1,34640	0,001926	1,36193	0,002179
	15,0	1,35607	0,001925	1,37251	0,002158
	20,0	1,36563	0,001924	1,38286	0,002136
Глюкоза . .	5,0	1,33408	0,001387	1,34738	0,001448
	10,0	1,34100	0,001385	1,35258	0,001444
	15,0	1,34794	0,001386	1,36174	0,001440
	20,0	1,35485	0,001385	1,36886	0,001436
Иодид калия	5,0	1,33335	0,001240	1,37717	0,001406
	10,0	1,33951	0,001236	1,35413	0,001399
	15,0	1,34564	0,001233	1,36102	0,001392

Данные анализа трехкомпонентных систем при использовании комбинированной зависимости показателя преломления от длины волны падающего света и температуры

Взятая концентрация в весовых процентах для компонента		n_D^{60}	n_G^{20}	Значения при использовании комбинированной зависимости						Значения при использовании одной только зависимости показателя преломления от длины волны					
				Значение x^*		Найдена концентрация для компонента		Абсолютная ошибка в % для компонента		Значение x^*		Абсолютная ошибка в процентах для компонента			
а	б			а	б	а	б	а	б	а	б	а	б		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				

Водные растворы. Показатели преломления для воды $n_G^{20} = 1,32715$, $n_D^{60} = 1,34014$
 а — антипирин б — молочный сахар

15,00	5,00	1,36681	1,38431	12,6	14,98	5,02	-0,02	+0,02	6,5	+0,21	-0,36		
17,50	2,50	1,36879	1,38714		17,59	2,38	+0,09	-0,12		-0,45	+0,78		
5,00	7,50	1,34718	1,36187		5,00	7,48	0,00	-0,02		+0,01	-0,02		
10,00	7,50	1,35683	1,37267	12,6	9,93	7,56	-0,03	+0,06	5,1	+0,35	-0,54		
15,00	5,00	1,36297	1,37961		14,80	5,73	-0,20	+0,23		-0,28	+0,40		
17,50	2,50	1,36430	1,38103		17,30	2,73	-0,20	+0,23		-0,36	+0,53		

а — салицилат натрия б — молочный сахар

На основании полученных данных нами были искусственно составлены и исследованы ряд систем. Результаты анализа для двух из них помещены в таблице 2.

В колонках 11—12 таблицы 2 приведены абсолютные ошибки анализа этих же систем при использовании одной только зависимости показателя преломления от длины волны падающего света. Из сопоставления данных колонок 11—12 с данными колонок 8—9 видно, что при использовании комбинированной зависимости точность анализа может быть увеличена в 2—2,5 раза.

При использовании одной только зависимости показателя преломления от температуры результаты анализа будут, несомненно, еще хуже, чем при использовании различных длин волн света, ввиду малой разницы между температурными коэффициентами показателей преломления компонентов смеси.

Выводы

1. Предложен новый вариант метода рефрактометрического анализа трехкомпонентных систем, в основе которого лежит использование комбинированной зависимости показателя преломления от длины волны падающего света и температуры.

2. Показано, что этот метод является во многих случаях полезным. Пользуясь им, рефрактометрический анализ трехкомпонентных систем, представляющих собой разбавленный раствор двух веществ в третьем, можно осуществить с весьма незначительными ошибками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spicer W. M., Mayer L. M. *Anal. Chem.* 23, 663 (1951).
 2. Иоффе Б. В. и Морачевский. А. Г. *Журнал аналитической химии*, X, 1, 3 (1955).
-