

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Силин Яков Петрович
Должность: Ректор
Дата подписания: 01.06.2026 09:51:54
Уникальный программный ключ:
24f866be2aca16484036a8cbb3c509a9531e605f

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»

27.11.2025 г.
протокол № 4
Зав. кафедрой Стожко Н.Ю.

Одобрена
на заседании кафедры

Утверждена
Советом по учебно-методическим
вопросам и качеству образования

16 декабря 2025 г.

протокол № 4

Председатель Карх Д.А.



РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины	Физическая и аналитическая химия
Направление подготовки	19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания
Профиль	Организация и управление предприятиями в сфере индустрии питания
Форма обучения	заочная
Год набора	2026
Разработана: Доцент, к.х.н. Бельшева Г.М.	
Профессор, д.х.н. Стожко Н.Ю.	

Екатеринбург
2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЦЕЛЬ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	3
2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП	3
3. ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ	3
4. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ОПОП	3
5. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН	4
6. ФОРМЫ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ШКАЛЫ ОЦЕНИВАНИЯ	5
7. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	7
8. ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ ДЛЯ ЛИЦ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ	15
9. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ	15
10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ВКЛЮЧАЯ ПЕРЕЧЕНЬ ЛИЦЕНЗИОННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СПРАВОЧНЫХ СИСТЕМ, ОНЛАЙН КУРСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	16
11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ	17

ВВЕДЕНИЕ

Рабочая программа дисциплины является частью основной профессиональной образовательной программы высшего образования - программы бакалавриата, разработанной в соответствии с ФГОС ВО

ФГОС ВО	Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования- бакалавриат по направлению подготовки 19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания (приказ Минобрнауки России от 17.08.2020г. № 1047)
---------	--

1. ЦЕЛЬ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

формирование научного мировоззрения и подготовка специалистов в области пищевых технологий, в полной мере владеющих теоретическими основами химии, имеющих навыки использования классических и инструментальных методов анализа и способных принимать участие в аналитическом контроле пищевых производств.

2. МЕСТО ДИСЦИПЛИНЫ В СТРУКТУРЕ ОПОП

Дисциплина относится к обязательной части учебного плана.

3. ОБЪЕМ ДИСЦИПЛИНЫ

Промежуточная аттестация	Часов					3.е.
	Всего за семестр	Контактная работа (поуч.зан.)			Самостоятельная работа в том числе подготовка контрольных и курсовых	
		Всего	Лекции	Лабораторные		
Семестр 4						
Зачет с оценкой	144	20	8	12	120	4
Семестр 5						
Экзамен, Контрольная работа	144	16	8	8	119	4
	288	36	16	20	239	8

4. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ОПОП

В результате освоения ОПОП у выпускника должны быть сформированы компетенции, установленные в соответствии ФГОС ВО.

Шифр и наименование компетенции	Индикаторы достижения компетенций
ОПК-2 Способен применять основные законы и методы исследований естественных наук для решения задач профессиональной деятельности	ИД-1.ОПК-2 Знает базовые знания, полученные в области естественных наук

ОПК-2 Способен применять основные законы и методы исследований естественных наук для решения задач профессиональной деятельности	ИД-2.ОПК-2 Умеет использовать их в профессиональной деятельности
	ИД-3.ОПК-2 Владеет навыками: теоретического и экспериментального исследования объектов профессиональной деятельности

5. ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

Тема	Часов						
	Наименование темы	Всего часов	Контактная работа (по уч.зан.)			Самост. работа	Контроль самостоятельной работы
			Лекции	Лабораторные	Практические занятия		
Семестр 4		140					
Тема 1.	Элементы химической	15	1	2		12	
Тема 2.	Кинетика химических	17	1	4		12	
Тема 3.	Свойства разбавленных	16	1			15	
Тема 4.	Электропроводность растворов электролитов.	17	1	1		15	
Тема 5.	Электродвижущие силы и электродные потенциалы.	17	1	1		15	
Тема 6.	Поверхностные явления	18	1	2		15	
Тема 7.	Свойства дисперсных систем	16,	0,5	1		15	
Тема 8.	Поверхностно активные	9,5	0,5			9	
Тема 9.	Суспензии. Эмульсии.	6,5	0,5			6	
Тема10.	Высокомолекулярные вещества	7,5	0,5	1		6	
Семестр 5		135					
Тема11.	Введение в аналитическую химию. Теоретические основы аналитической химии	16	1			15	
Тема12.	Методы разделения и концентрирования веществ. Качественный	18	1	2		15	
Тема13.	Количественный химический анализ. Способы расчета	16	1			15	
Тема14.	Гравиметрический анализ	16	1			15	
Тема15.	Титриметрический анализ	18	1	2		15	
Тема16.	Оптические методы анализа	25	1	2		22	

Тема 17	Электрохимические методы анализа	26	2	2		22	
---------	----------------------------------	----	---	---	--	----	--

6. ФОРМЫ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ И ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ ШКАЛЫ ОЦЕНИВАНИЯ

Раздел/Тема	Вид оценочного средства	Описание оценочного средства	Критерии оценивания
Текущий контроль (Приложение 4)			
Тема 1-17	Коллоквиум по вопросам лабораторной работе (приложение 4)	К каждой лабораторной работе предлагается от 5 до 10 вопросов	Зачтено/не зачтено
Тема 11-17	Контрольная работа (Приложение 4,6)	<p>Количество заданий - 8.</p> <p>Часть I. Качественный анализ. Количественный химический анализ.</p> <p>Задание № 1. Решение задачи по теме «Чувствительность аналитических реакций»</p> <p>Задание №2. Расчет, построение и анализ кривых метода нейтрализации.</p> <p>Задание №3. Расчет, построение и анализ кривых метода ОВ-титрования.</p> <p>Часть II. Инструментальные методы анализа.</p>	Зачтено/не зачтено
Промежуточная аттестация (Приложение 5)			
4 семестр (ЗаО)	Билеты для зачета с оценкой (приложение 5)	15 билетов по 25 вопросов. В каждом билете 15 теоретических вопроса и 10	50-100%
5 семестр (Эк)	Билеты для экзамена (приложение 5)	25 билетов по 10 вопросов. В каждом билете 2 теоретических вопроса и 8 практических заданий.	50-100%

ОПИСАНИЕ ШКАЛ ОЦЕНИВАНИЯ

Показатель оценки освоения ОПОП формируется на основе объединения текущего контроля и промежуточной аттестации обучающегося.

Показатель рейтинга по каждой дисциплине выражается в процентах, который показывает уровень подготовки студента.

Текущий контроль. Используется 100-балльная система оценивания. Оценка работы студента в течение семестра осуществляется преподавателем в соответствии с разработанной им системой оценки учебных достижений в процессе обучения по данной дисциплине.

В рабочих программах дисциплин и практик закреплены виды текущего контроля, планируемые результаты контрольных мероприятий и критерии оценки учебных достижений.

В течение семестра преподавателем проводится не менее 3-х контрольных мероприятий, по оценке деятельности студента. Если посещения занятий по дисциплине включены в рейтинг, то данный показатель составляет не более 20% от максимального количества баллов по дисциплине.

Промежуточная аттестация. Используется 5-балльная система оценивания. Оценка работы студента по окончании дисциплины (части дисциплины) осуществляется преподавателем в соответствии с разработанной им системой оценки достижений студента в процессе обучения по данной дисциплине. Промежуточная аттестация также проводится по окончании формирования компетенций.

Порядок перевода рейтинга, предусмотренных системой оценивания, по дисциплине, в пятибалльную систему.

Высокий уровень – 100% - 70% - отлично, хорошо.

Средний уровень – 69% - 50% - удовлетворительно.

Показатель оценки	По 5-балльной системе	Характеристика показателя
100% - 85%	отлично	обладают теоретическими знаниями в полном объеме, понимают, самостоятельно умеют применять, исследовать, идентифицировать, анализировать, систематизировать, распределять по категориям, рассчитать показатели, классифицировать, разрабатывать модели, алгоритмизировать, управлять, организовать, планировать процессы исследования, осуществлять оценку результатов на высоком уровне
84% - 70%	хорошо	обладают теоретическими знаниями в полном объеме, понимают, самостоятельно умеют применять, исследовать, идентифицировать, анализировать, систематизировать, распределять по категориям, рассчитать показатели, классифицировать, разрабатывать модели, алгоритмизировать, управлять, организовать, планировать процессы исследования, осуществлять оценку результатов. Могут быть допущены недочеты, исправленные студентом самостоятельно в процессе работы (ответаи т.д.)
69% - 50%	удовлетворительно	обладают общими теоретическими знаниями, умеют применять, исследовать, идентифицировать, анализировать, систематизировать, распределять по категориям, рассчитать показатели, классифицировать, разрабатывать модели, алгоритмизировать, управлять, организовать, планировать процессы исследования, осуществлять оценку результатов на среднем уровне. Допускаются ошибки, которые студент затрудняется исправить самостоятельно.
49 % и менее	неудовлетворительно	обладают не полным объемом общих теоретическими знаниями, не умеют самостоятельно применять, исследовать, идентифицировать, анализировать, систематизировать, распределять по категориям, рассчитать показатели, классифицировать, разрабатывать модели, алгоритмизировать, управлять, организовать, планировать процессы исследования, осуществлять оценку результатов. Не сформированы умения и навыки для
100% - 50%	зачтено	характеристика показателя соответствует «отлично», «хорошо», «удовлетворительно»
49 % и менее	не зачтено	характеристика показателя соответствует «неудовлетворительно»

7. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

7.1. Содержание лекций

Тема 1. Элементы химической термодинамики

Предмет и методы термодинамики. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Первое начало термодинамики. Закон Гесса и его следствия. Уравнение Кирхгофа. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца. Применение основных законов и методов термодинамики для решения задач профессиональной деятельности.

Тема 2. Кинетика химических реакций и катализ

Предмет химической кинетики. Реакции изолированные и сложные, гомогенные и гетерогенные. Скорость реакции и методы её измерения. Зависимость скорости реакции от различных факторов. Закон действующих масс. Молекулярность и порядок реакции. Уравнения кинетики реакций первого порядка и второго порядка. Период полупревращения. Определение порядка реакции. Температурный коэффициент скорости реакции. Теория активных бинарных соударений. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Связь между скоростью реакции и энергией активации. Определение энергии активации. Стерический фактор. Понятие о теории переходного состояния. Сложные реакции: параллельные, последовательные, обратимые, сопряженные. Цепные реакции. Фотохимические реакции. Особенности гетерогенных реакций. Гомогенный катализ. Механизм действия катализаторов. Энергия активации каталитических реакций. Кислотно-основной катализ. Гетерогенный катализ. Мультиплетная теория гетерогенного катализа, теория ансамблей. Торможение химических реакций. Ингибиторы.

Тема 3. Свойства разбавленных растворов.

Свойства разбавленных растворов.

Относительное понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышения температуры кипения, осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов. Криометрия и эбулиометрия. Взаимосвязь между осмотическими свойствами растворов. Осмотические свойства разбавленных растворов электролитов. Изотонический и осмотический коэффициенты.

Тема 4. Электропроводность растворов электролитов.

Теория растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Понятие об ионной атмосфере. Активность ионов и ее связь с концентрацией. Коэффициент активности и зависимость его величины от общей концентрации электролитов в растворе. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Методы определения pH растворов. Измерение сопротивления проводников второго ряда. Удельная и эквивалентная электропроводность. Закон Кольрауша независимого движения ионов. Кондуктометрическое определение степени и константы ионизации слабого электролита, ионного произведения воды, электропроводности сильного электролита, растворимости мало растворимых электролитов, Кондуктометрическое титрование и его применение.

Тема 5. Электродвижущие силы и электродные потенциалы.

Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор. Обратимые электроды первого и второго рода. Уравнение Нернста. Электроды: водородный, хлорсеребряный, стеклянный. Окислительно-восстановительные потенциалы. Хингидронный электрод. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Потенциометрический метод определения pH.

Условия протекания химической реакции электрохимическим путём. Электрохимическая ячейка. Электролиз. Полярография.

Тема 6. Поверхностные явления

Поверхностные явления. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение. Поверхностно - активные, поверхностно - инактивные вещества. Поверхностная активность. Правило Дюкло - Траубе. Уравнение Гиббса. Адсорбция на твердых адсорбентах. Факторы, влияющие на величину адсорбции. Уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра. Эквивалентная и избирательная адсорбция сильных электролитов. Правило Пескова - Фаянса. Ионообменная адсорбция. Иониты. Классификация ионитов. Явление смачивания. Краевой угол. Теплота смачивания.

Тема 7. Свойства дисперсных систем

Броуновское движение, диффузия и осмотическое давление. Седиментационная устойчивость и седиментационное равновесие. Ультрацентрифуга и ее применение для исследования коллоидных систем. Рассеяние и поглощение света. Ультрамикроскопия и электронная микроскопия коллоидных систем. Определение формы, размеров и мицеллярной массы коллоидных частиц. Механизм возникновения электрического заряда коллоидных частиц.

Строение двойного электрического слоя: мицелла, ядро, гранула. Влияние электролитов на величину электрокинетического потенциала. Электрокинетические явления. Электрофорез. Электрофоретические методы исследования. Электроосмос. Практическое применение электроосмоса. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Факторы устойчивости. Коагуляция медленная и быстрая. Порог коагуляции, его определение. Правила Гардии Шульце. Чередование зон коагуляции. Коагуляция золью смесями электролитов.

Тема 8. Поверхностно активные вещества

Строение и классификация ПАВ. Применение. Мицеллообразование в растворах ПАВ. МПАВ; мыла, детергенты и таниды. Мицеллообразование в растворах МПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования и ее определение. Солюбилизация.

Тема 9. Суспензии. Эмульсии. Порошки

Получение и свойства суспензий. Седиментация и флотация суспензий. Пасты. Эмульсии. Методы получения и свойства. Типы эмульсий. Эмульгаторы и механизм их действия. Обращение фаз эмульсии. Агрегативная устойчивость и ее нарушения. Флокуляция и коалесценция. Свойства высококонцентрированных эмульсий. Применение эмульсий и суспензий. Классификация аэрозолей. Получение аэрозолей. Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей. Электрические свойства. Разрушение аэрозолей. Применение аэрозолей. Порошки и их свойства. Смешиваемость и гранулирование. Распыляемость. Понятие о "кипящем слое".

Тема 10. Высокомолекулярные вещества

Классификация ВМС. Структура и форма макромолекул и типы связи между ними. Кристаллическое и аморфное состояние ВМС. Стеклообразное, высокоэластическое и вязко-текучее состояние полимеров. Набухание и растворение ВМС. Механизм, набухания. Термодинамика набухания и растворения ВМС. Влияние различных факторов на величину набухания. Вязкость растворов ВМС. Методы определения молекулярной массы полимеров. Структурообразование. Влияние различных факторов на скорость структурообразования. Механизм структурообразования.

Тема 11. Введение в аналитическую химию. Теоретические основы аналитической химии

Предмет аналитической химии. Задачи, решаемые аналитической химией. Основные понятия аналитической химии: метод анализа вещества, методика анализа, качественный анализ, количественный анализ, инструментальный анализ, элементный анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ

Способы выражения концентрации растворов в аналитической химии: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента.

Равновесие в гомогенной системе.

Вычисление водородного показателя (рН) для различных типов электролитов (сильные кислоты и основания, слабые кислоты и основания, растворы гидролизующихся солей).

Окислительно-восстановительные (ОВ) равновесия. ОВ-системы. ОВ-потенциалы

Равновесие в гетерогенной системе раствор-осадок.

Растворимость, произведение растворимости. Вычисление растворимости по величине произведения растворимости. Факторы, влияющие на растворимость осадка. Действие одноименного иона.

Тема 12. Методы разделения и концентрирования веществ. Качественный химический анализ
Классификация методов разделения и концентрирования. Методы испарения, озоления, осаждения, соосаждения, кристаллизации, экстракции, избирательной адсорбции. Осаждение и соосаждение как методы концентрирования и разделения.
Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Классификация аналитических реакций. Требования к аналитическим реакциям. Характеристика чувствительности аналитических реакций.
Аналитические классификации катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная. Сероводородный метод анализа, групповые реактивы. Характеристика каждой из аналитических групп катионов. Качественные реакции катионов. Дробный и систематический анализ катионов.
Аналитическая классификация анионов по способности к образованию малорастворимых соединений. Групповые реактивы на анионы. Характеристика аналитических групп анионов. Качественные реакции обнаружения анионов. Систематический анализ анионов.

Тема 13. Количественный химический анализ. Способы расчета концентрации
Классификация и характеристики основных методов количественного анализа.
Понятие аналитического сигнала.
Основные методы расчета концентрации: метод градуировочного графика, метод стандартных добавок, метод молярного свойства.
Использование методов математической статистики в аналитической химии. Методы оценки точности результатов анализа (среднее, дисперсия, стандартное отклонение).

Тема 14. Гравиметрический анализ
Основные понятия гравиметрического анализа. Классификация методов гравиметрического анализа (метод осаждения, метод отгонки, метод выделения). Метод осаждения. Основные этапы гравиметрического определения. Осаждаемая и гравиметрическая (весовая) формы; требования, предъявляемые к этим формам. Требования, предъявляемые к осадителю, промывной жидкости. Обработка результатов гравиметрического анализа.

Тема 15. Титриметрический анализ
Основные понятия и классификация методов титриметрического анализа. Требования к реакциям в титриметрическом анализе. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентрации растворов в титриметрическом анализе. Стандартизация растворов. Индикаторы титрования.
1 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).
2 Окислительно-восстановительное титрование. Перманганатометрия.
3 Комплексометрическое титрование. Комплексонометрия.

Тема 16. Оптические методы анализа
1. Молекулярно-абсорбционный анализ
Цвет и спектр. Объединенный закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Коэффициент поглощения света (k) и коэффициент погашения – молярный и удельный. Фотоколориметрия.
2. Поляриметрический метод анализа.
Оптически активные вещества. Получение плоскополяризованного света. Вращение плоскости поляризации плоскополяризованного света и его зависимость от различных факторов.
3. Рефрактометрический метод анализа света. Преломление электромагнитного излучения на границе двух сред. Показатель преломления и его зависимость от различных факторов.
4. Атомно-абсорбционный анализ
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). Спектры поглощения атомов. Зависимость интенсивности поглощения от содержания определяемого компонента. Основной закон светопоглощения.

Тема 17. Электрохимические методы анализа

1. Вольтамперометрический метод анализа.

Понятие о полярографии. Твердофазные электроды. Вольтамперограммы. Определение концентрации по методу стандартных добавок. Прямая и инверсионная вольтамперометрия.

2. Потенциометрический метод анализа. Принцип метода прямой потенциометрии. Уравнение Нернста. Потенциометрическое титрование.

3. Кондуктометрический метод анализа. Удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность и молярная электропроводность. Прямая кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование.

7.2 Содержание практических занятий и лабораторных работ

Тема 2. Кинетика химических реакций и катализ

Кинетика химических реакций. Определение энергии активации каталитического разложения пероксида водорода.

Рассматриваются следующие вопросы:

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Теория активного состояния. Энергия активации. Катализ.

Тема 4. Электропроводность растворов электролитов.

Определение электропроводности растворов электролитов.

Рассматриваются следующие вопросы:

Диссоциация слабых электролитов. Степень диссоциации. Закон разведения. Удельная и эквивалентная электропроводность. Зависимость электропроводности от концентрации раствора. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении.

Тема 5. Электродвижущие силы и электродные потенциалы.

№1 Определение электродвижущей силы и максимально-полезной работы медно-цинкового элемента.

№2 Определение потенциалов электродов.

№3 Потенциометрическое определение pH растворов.

Рассматриваются следующие вопросы:

Гальванические элементы и их электродвижущая сила. Классификация гальванических элементов. Химические и концентрационные элементы.

Компенсационный метод измерения ЭДС гальванических элементов. Измерение потенциалов электродов.

Ионное произведение воды. Водородный показатель растворов pH. Потенциометрический метод определения pH.

<p>Тема 6. Поверхностные явления</p> <p>Определение поверхностного натяжения растворов. Рассматриваются следующие вопросы: Поверхностное натяжение растворов. Методы определения. Зависимость поверхностного натяжения для растворов от концентрации. Уравнение Гиббса. Правило Траубе. Поверхностно-активные вещества. Изотерма адсорбции Гиббса. Понятие об адсорбции на твердой поверхности. Природа сил, обуславливающих адсорбцию. Адсорбент и адсорбтив. Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Теория адсорбции Ленгмюра. Мономолекулярный слой. Изотерма адсорбции Ленгмюра.</p>
<p>Тема 7. Свойства дисперсных систем</p> <p>Получение и коагуляция золей Рассматриваются следующие вопросы: Электрические свойства коллоидов. Условия устойчивости золей. Строение мицеллы золей. Электрокинетический потенциал. Коагуляция золя электролитом. Порог коагуляции и его определение. Стабилизация золей. Защитное число.</p>
<p>Тема 10. Высокомолекулярные вещества</p> <p>№1 Набухание зерна (гороха) в воде. №2 Набухание лапши в воде. Рассматриваются следующие вопросы: Набухание и факторы, влияющие на набухание. Степень набухания. Ограниченное и неограниченное набухание. Экспериментальное определение степени набухания. Скорость набухания.</p>
<p>Тема 12. Методы разделения и концентрирования веществ. Качественный химический анализ</p> <p>Лабораторная работа №1. Качественные реакции катионов и анионов</p>
<p>Тема 15. Титриметрический анализ</p> <p>1. Лабораторные работы №2. Кислотно-основное титрование «Определение содержания кислот методом нейтрализации» 2. Лабораторные работы №3. Окислительно-восстановительное титрование: «Определение содержания железа (II) в растворе перманганатометрическим методом» 3. Лабораторные работы №4. Комплексометрия: «Определение содержания ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) металлов в растворе комплексометрическим методом». 4. Коллоквиум (тестирование) по химическим методам анализа.</p>
<p>Тема 16. Оптические методы анализа</p> <p>1. Лабораторная работа №5. Оптические методы анализа. 2. Коллоквиум по оптическим методам анализа</p>
<p>Тема 17. Электрохимические методы анализа</p> <p>1. Лабораторная работа №6. Электрохимические методы анализа. 2. Коллоквиум (тестирование) по ЭХМА.</p>

Тема 1. Элементы химической термодинамики Химическое равновесие
Тема 2. Кинетика химических реакций и катализ Кинетика химических реакций
Тема 3. Свойства разбавленных растворов. Свойства разбавленных растворов
Тема 4. Электропроводность растворов электролитов. Растворы электролитов
Тема 5. Электродвижущие силы и электродные потенциалы. Элементы электрохимии
Тема 6. Поверхностные явления Применение адсорбентов в пищевой промышленности.
Тема 7. Свойства дисперсных систем Свойства коллоидов
Тема 8. Поверхностно активные вещества Применение ПАВ в пищевой промышленности.
Тема 9. Суспензии. Эмульсии. Порошки Эмульгаторы в пищевой промышленности.
Тема 10. Высокомолекулярные вещества Применение полимеров для создания необходимой структуры пищевых продуктов.
Тема 11. Введение в аналитическую химию. Теоретические основы аналитической химии 1. Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы. 2. Подготовка творческого задания №1 "Глоссарий" 3. Подготовка творческого задания №2 "Персоналии" 4. Выполнение контрольной работы
Тема 12. Методы разделения и концентрирования веществ. Качественный химический анализ 1. Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы. 2. Подготовка к лабораторной работе №1. 3. Решение задачи "Чувствительность аналитических реакций".
Тема 13. Количественный химический анализ. Способы расчета концентрации Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы. 2. Решение задачи "Расчет концентрации в КХА".
Тема 14. Гравиметрический анализ Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы.

Тема 15. Титриметрический анализ

Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы.

2. Подготовка к лабораторным работам №№ 2, 3, 4.

3. Выполнение расчетно-графической работы №1. Построение кривой кислотно-основного титрования.

4. Выполнение расчетно-графической работы №2. Построение кривой окислительно-восстановительного титрования.

Тема 16. Оптические методы анализа

1. Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы.

2. Подготовка к лабораторной работе №5.

3. Подготовка к коллоквиуму по оптическим методам анализа

Тема 17. Электрохимические методы анализа

1. Изучение лекционного материала и рекомендованной литературы.

2. Подготовка к лабораторной работе №6.

3. Подготовка к коллоквиуму по ЭХМА

7.3.1. Примерные вопросы для самостоятельной подготовки к зачету/экзамену
Приложение 1.

7.3.2. Практические задания по дисциплине для самостоятельной подготовки к зачету/экзамену
Приложение 2.

7.3.3. Перечень курсовых работ
Не предусмотрено.

7.4. Электронное портфолио обучающегося
Размещаются выполненные контрольные работы.

7.5. Методические рекомендации по выполнению контрольной работы
Приложение 6.

7.6 Методические рекомендации по выполнению курсовой работы
Не предусмотрено.

8. ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ ДЛЯ ЛИЦ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ЗДОРОВЬЯ

По заявлению студента

В целях доступности освоения программы для лиц с ограниченными возможностями здоровья при необходимости кафедра обеспечивает следующие условия:

- особый порядок освоения дисциплины, с учетом состояния их здоровья;
- электронные образовательные ресурсы по дисциплине в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья;
- изучение дисциплины по индивидуальному учебному плану (вне зависимости от формы обучения);
- электронное обучение и дистанционные образовательные технологии, которые предусматривают возможности приема-передачи информации в доступных для них формах.
- доступ (удаленный доступ), к современным профессиональным базам данных и информационным справочным системам, состав которых определен РПД.

9. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Сайт библиотеки УрГЭУ

<http://lib.usue.ru/>

Основная литература:

2. Кудряшева Н. С., Бондарева Л. Г. Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс]: учебник и практикум для вузов. - Москва: Юрайт, 2023. - 452 – Режим доступа: <https://urait.ru/bcode/533191>

3. Александрова Э. А., Гайдукова Н. Г. Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: учебник и практикум для вузов. - Москва: Юрайт, 2024. - 344 – Режим доступа: <https://urait.ru/bcode/536376>

4. Стожко Н. Ю., Мирошникова Е. Г. Физическая и аналитическая химия. Лабораторный практикум. В 2 частях. Ч. 2. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: - Екатеринбург: УрГЭУ, 2023. - 113 – Режим доступа: <http://lib.wbstatic.usue.ru/resource/limit/umr/24/n496797.pdf>

5. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Курс лекций. Тема 1. Кинетика химических реакций и катализ [Электронный ресурс]: - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241216/4.mp4>

6. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Курс лекций. Тема 2. Электропроводность растворов электролитов [Электронный ресурс]: - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241216/5.mp4>

7. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Курс лекций. Тема 3. Электродвижущие силы и электродные потенциалы [Электронный ресурс]: - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241216/6.mp4>

8. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Курс лекций. Тема 1. Введение в дисциплину. Теоретические основы аналитической химии. Качественный анализ [Электронный ресурс]: - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/2x24-17/40.mp4>

9. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Курс лекций. Тема 2. Количественный химический анализ. Гравиметрия [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/2x24-12/41.mp4>

10. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Курс лекций. Тема 3. Титриметрический анализ [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 1 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/2x24-12/42.mp4>

Дополнительная литература:

2. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Тесты. Тест 1. Кинетика химических реакций и катализ [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 6 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241217/15.docx>

3. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Тесты. Тест 3. Электродвижущие силы и электродные потенциалы [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 8 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241217/16.docx>

4. Бельшева Физическая и аналитическая химия. Тесты. Тест 2. Электропроводность растворов [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 7 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241217/17.docx>

5. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Тесты. Тест 1. Введение в дисциплину. Теоретические основы аналитической химии. Качественный анализ [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 5 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241224/17.docx>

6. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Тесты. Тест 2. Количественный химический анализ. Гравиметрия [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 6 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241224/18.docx>

7. Мирошникова Физическая и аналитическая химия. Часть 2. Тесты. Тест 3. Титриметрический анализ [Электронный ресурс]:. - Екатеринбург: [б. и.], 2024. - 6 – Режим доступа: <https://libw.usue.ru/20241224/19.docx>

10. ПЕРЕЧЕНЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, ВКЛЮЧАЯ ПЕРЕЧЕНЬ ЛИЦЕНЗИОННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ И ИНФОРМАЦИОННЫХ СПРАВОЧНЫХ СИСТЕМ, ОНЛАЙН КУРСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Перечень лицензионного программного обеспечения:

Microsoft Windows 10 .Договор № 52/223-ПО/2020 от 13.04.2020, Акт № Тг000523459 от 14.10.2020. Срок действия лицензии -Без ограничения срока.

Astra Linux Common Edition. Договор №0417-ПО/2019 от 08.05.2019, Акт №Sk000343 от 24.05.2019 и Контракт № 35-У/2018 от 13.06.2018, Акт № УТ213 от 17.12.2018. Срок действия лицензии - без ограничения срока.

Microsoft Office 2016. Договор № 52/223-ПО/2020 от 13.04.2020, Акт № Тг000523459 от 14.10.2020 Срок действия лицензии -Без ограничения срока.

МойОфис стандартный. Соглашение № СК-281 от 7 июня 2017. Дата заключения - 07.06.2017. Срок действия лицензии - без ограничения срока.

Libre Office. Лицензия GNU LGPL. Срок действия лицензии - без ограничения срока.

Перечень информационных справочных систем, ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»:

методические разработки по лабораторным и контрольным работам на сайте кафедры физики химии

<http://chemistry.usue.ru>

База электронных химических библиотек

<http://chemistry-chemists.com/Libraries.html>

11. ОПИСАНИЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ БАЗЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Реализация учебной дисциплины осуществляется с использованием материально-технической базы УрГЭУ, обеспечивающей проведение всех видов учебных занятий и научно-исследовательской и самостоятельной работы обучающихся:

Специальные помещения представляют собой учебные аудитории для проведения всех видов занятий, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы обучающихся оснащены компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду УрГЭУ.

Все помещения укомплектованы специализированной мебелью и оснащены мультимедийным оборудованием спецоборудованием (информационно-телекоммуникационным, иным компьютерным), доступом к информационно-поисковым, справочно-правовым системам, электронным библиотечным системам, базам данных действующего законодательства, иным информационным ресурсам служащими для представления учебной информации большой аудитории.

Для проведения занятий лекционного типа презентации и другие учебно-наглядные пособия, обеспечивающие тематические иллюстрации.

7.3.1. Примерные вопросы для самостоятельной подготовки к зачету/экзамену

К зачету

1. Работа и теплота как свойства процесса. Внутренняя энергия и энтальпия. Первый закон термодинамики.
2. Понятие о теплоёмкости. Средняя и истинная теплоёмкость. Теплоёмкость при постоянном объёме и постоянном давлении.
3. Закон Гесса. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции.
4. Теплота сгорания. Теплота образования. Теплота нейтрализации. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.
5. Обратимые и необратимые процессы. Направленность макроскопических процессов. Энтропия.
6. Второй закон термодинамики. Энтропия как мера определения направленности процессов и условий равновесия.
7. Статистический характер второго закона термодинамики. Макро- и микросостояния. Термодинамическая вероятность. Уравнение Больцмана.
8. Характеристические функции. Энергия Гиббса. Энергия Гельмгольца. Определение условий равновесия и направленности процессов по изменению характеристических функций.
9. Понятие о фугитивности и активности. Константа равновесия. Зависимость константы равновесия от температуры.
10. Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Формулировка Планка. Абсолютное значение энтропии.
11. Понятие идеального раствора. Смесь идеальных газов. Уравнение состояния. Идеальные жидкие растворы.
12. Совершенные растворы. Правило Рауля. Связь между активностью и концентрацией. Законы Коновалова.
13. Бесконечно разбавленные растворы. Активность растворителя и растворённого вещества. Закон Генри. Объединённый закон Рауля-Генри.
14. Температура замерзания и кипения растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия как методы определения молекулярной массы вещества.
15. Осмос. Осмотическое давление. Уравнение Вант-Гоффа. Определение молекулярной массы растворённого вещества.
16. Скорость химической реакции. Истинная и средняя скорость реакции. Молекулярность и порядок реакции. Закон действия масс.
17. Уравнения для скорости реакции первого и второго порядка. Период полураспада.
18. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Понятие активности молекул.
19. Теория активных столкновений Аррениуса. Энергия активации. Стерический фактор.
20. Основы теории переходного состояния. Активный комплекс. Путь реакции.
21. Кинетика гетерогенных реакций. Основные этапы гетерогенной реакции. Понятие лимитирующей стадии гетерогенного процесса.
22. Каталитические реакции. Катализ. Теория гомогенного катализа. Изменение энергии активации.
23. Гетерогенный катализ. Причины гетерогенного катализа. Изменение энергии активации.
24. Понятие свободного радикала. Цепные реакции.
25. Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Связь константы диссоциации и степени диссоциации.
26. Теория сильных электролитов. Ионная сила раствора.

27. Электропроводность электролитов. Удельная и эквивалентная электропроводность. Перенос ионов и числа переноса.
28. Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор. Строение двойного электрического слоя. Уравнение Нернста для электродного потенциала.
29. Равновесные электродные потенциалы. Электроды сравнения. Потенциометрическое титрование.
30. Основные условия осуществления реакции электрохимическим путём. Электрохимическая ячейка, её типы. Уравнение Нернста для э.д.с. гальванического элемента.
31. Поверхностное натяжение и методы его измерения. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ.
32. Поверхностно-активные вещества, их строение. Уравнение Гиббса для адсорбции.
33. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора. формула Поняние о дисперсных системах. Основные особенности коллоидного состояния вещества.
34. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию и размерам частиц дисперсной фазы.
35. Рост удельной поверхности с уменьшением размеров частиц дисперсной фазы. Свободная поверхностная энергия.
36. Уравнение Шишковского. Правило Траубе.
37. Адсорбция на твёрдых поверхностях. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра.
38. Адсорбция ионов. Эквивалентная, специфическая и обменная. Понятие о теплоте адсорбции.
39. Смачивание. Гидрофобность и гидрофильность поверхности. Краевой угол смачивания.
40. Броуновское движение. Уравнение, устанавливающее связь между смещением и коэффициентом диффузии.
41. Понятие об агрегативной и седиментационной устойчивости.
42. Строение мицеллы золя. Электрофорез. Электроосмос.
43. Электрокинетический потенциал. Коагуляция электролитами.
44. Коагуляция и стабилизация коллоидных систем.
45. Порог коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
46. Изоэлектрическое состояние и перезарядка поверхности коллоидных частиц.
47. Скорость коагуляции. Правило Шульце-Гарди.
48. Изоэлектрическое состояние и перезарядка поверхности коллоидных частиц.
49. Порошки. Получение. Коагуляция (гранулирование) порошков.
50. Суспензии. Отличие суспензий от зелей. Определение степени дисперсности суспензий. Связь между смачиваемостью поверхности частиц суспензии дисперсной средой и устойчивостью суспензий.
51. Эмульсии и пены. Типы эмульсий. Получение и стабилизация эмульсий.
52. Мыла. Моющее действие растворов мыл и различных моющих средств. Строение мыл. Коллоидная растворимость (солюбилизация) углеводов в мицеллах мыла.
53. Понятие о ВМС и их классификация. Межмолекулярное взаимодействие в ВМС.
54. Агрегатное состояние ВМС. Температура стеклования и течения. Высокоэластичное состояние.
55. Растворы ВМС. Переход полимера в раствор. Аномальная вязкость растворов ВМС.
56. Набухание. Стадии набухания. Теплота и давление набухания.
57. Вязкость жидкости и методы её измерения. Основные законы вязкого течения.
58. Аномальная вязкость растворов ВМС. Зависимость вязкости растворов ВМС от концентрации и давления. Уравнение Штаудингера.

59. Гели и студни. Факторы геле-и студнеобразования. Механизм геле- и студнеобразования.

60. Свойства гелей и студней. Старение коллоидных систем. Явление синерезиса и тиксотропии. Использование гелей и студней.

К экзамену

1. Аналитическая химия, её цели и задачи. Анализ качественный и количественный. Классификация видов анализа по количеству определяемого вещества

2. Понятие анализа. Основные стадии анализа. Аналитический сигнал. Основные требования к анализу.

3. Качественный анализ. Основные типы аналитических реакций. Сероводородная (сульфидная) классификация катионов. Классификация анионов.

4. Гравиметрические и титриметрические методы анализа, их преимущества и недостатки. Классификация аналитических химических реакций в титриметрии.

5. Понятие о физических и физико-химических методах анализа, их преимущества и недостатки.

6. Применение кислотно-основных реакций в аналитической химии.

7. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Смещение ионных равновесий.

8. Состояние сильных электролитов в растворах. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.

9. Буферные растворы. Назначение и принцип действия буферных растворов. Буферная емкость. Применение буферных смесей в химическом анализе.

10. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза. Роль гидролиза в химическом анализе.

11. Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. ОВ-потенциалы и факторы, влияющие на их величину. Уравнение Нернста.

12. Растворимость осадков. Произведение растворимости.

13. Гравиметрические методы анализа: метод осаждения. Общая схема анализа. Осаждаемая и весовая формы. Гравиметрический фактор.

14. Расчеты в гравиметрии.

15. Основные понятия и классификация титриметрических методов. Расчеты в титриметрии.

16. Метод кислотно-основного титрования: реакции, титранты, первичные и вторичные стандарты.

17. Кислотно-основные индикаторы. Интервал перехода индикатора. Показатель титрования pT . Принцип выбора индикатора.

18. Кривые титрования по методу нейтрализации. Точка эквивалентности. Скачок титрования и факторы, влияющие на его величину. Способы фиксирования точки эквивалентности.

19. Метод комплексометрического титрования: определяемые вещества, титранты, индикаторы метода. Комплексометрия.

20. Метод окислительно-восстановительного титрования область применения, титранты, индикаторы метода. Классификация методов ОВ-титрования.

21. Сопряженные окислительно-восстановительные пары. Уравнение Нернста. Константа равновесия. Кривые метода ОВ-титрования.

22. Метод перманганатометрии: уравнение реакции, титрант, установочные вещества, способ фиксирования точки эквивалентности.

23. Понятие и классификация физико-химических методов анализа. Оптические, электрохимические и хроматографические методы.

24. Методы определения концентрации анализируемого раствора: методы калибровочного графика, сравнения, добавок.

25. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). Сущность метода, его преимущества и недостатки. Область применения ААС. Атомизаторы. Принцип действия аппаратуры.
26. Непламенный атомно-абсорбционный метод анализа. Сущность метода. Определение ртути путем измерений абсорбции в «холодных парах».
27. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность и коэффициент пропускания.
28. Количественный спектрофотометрический анализ. Фотометрические реакции и условия их проведения.
29. Приборы для измерения светопоглощения: фотоколориметры, спектрофотометры. Устройство и принцип действия.
30. Рефрактометрический анализ. Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Аппаратура. Область применения.
31. Сущность поляриметрического анализа. Принцип действия оборудования. Область применения.
32. Потенциометрический метод анализа. Классификация по функциональному назначению и конструкция электродов, применяемых в потенциометрических методах анализа.
33. Стекланный электрод: конструкция, уравнение электродного процесса, электродный потенциал, область применения.
34. Потенциометрическое титрование. Реакции, используемые в потенциометрии, предъявляемые к ним требования.
35. Кривые титрования. Способы определения точки эквивалентности.
36. Основы кондуктометрических методов анализа. Удельная и эквивалентная электропроводность. Подвижность ионов. Влияние различных факторов на электропроводность. Кондуктометрическое титрование.
37. Вольтамперометрические методы анализа. Система электродов, функции электродов в анализе.
38. Описание вольтамперограммы. Сущность качественного вольтамперометрического анализа.
39. Количественное определение веществ методом стандартных добавок.
40. Сущность хроматографического анализа. Классификация и аппаратурное оформление хроматографических методов.
41. Газожидкостная хроматография. Параметры хроматограммы. Расчет содержания определяемого вещества.

7.3.2. Практические задания по дисциплине для самостоятельной подготовки к зачету/экзамену

Примерные практические задания к зачету

ОПК-2

Задание 1. В каком процессе нет изменения энтропии?

1. $\text{Ств.} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$
2. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$.
3. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
4. $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$

Задание 2. Чему равна изохорная теплоёмкость аммиака?

- 1 $3/2R$ 2 $5/2R$ 3 $3R$ 4 $4R$

Задание 3. Эмульсия это:

- 1 г/ж 2 ж/г 3 ж/тв 4 ж/ж

Задание 4. При сливании 0,001н раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 0,003н Na_2CO_3 , адсорбционный слой будет состоять из ионов

- 1 Ba^{2+} 2 NO_3^- 3 Na^+ 4 CO_3^{2-}

Задание 5. Чему равна масса набухшего полимера, если исходная масса 1кг, а степень набухания 100%?

- 1 1кг 2 2кг 3 3кг 4 4кг

Задание 6. Какой электрод сравнения чаще всего используется в практике?

Задание 7. Как меняется энергия активации в присутствии катализатора?

Задание 8. Что является причиной электролитической диссоциации?

Задание 9. Какое наступает состояние, если дзета потенциал близок к нулю?

Задание 10. Чем обусловлено броуновское движение?

Примерные практические задания к экзамену

ОПК-2

Задание 1. Стандартный электродный потенциал лимонной кислоты составляет $\sim 0,13$ В; винной кислоты $\sim 0,02$ В; кофейной кислоты $\sim 0,14$ В; аскорбиновой кислоты $\sim 0,23$ В (отн. нормального водородного электрода). Какая из кислот обладает наиболее сильным восстановительным действием?

Задание 2. Железный касс – это помутнение низкокислотных вин, вызванное взаимодействием железа (III) с фенольными веществами. Радикальной мерой устранения железного касса является желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$. Какое малорастворимое комплексное соединение образуется в результате реакции между желтой кровяной солью и ионами железа (III) вина, которое удаляется фильтрованием? Напишите ионное уравнение этой реакции.

Задание 3. При варке варенья готовят сахарный сироп, представляющий собой водный раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. В каком массовом соотношении надо взять сахар и воду, чтобы получить сахарный сироп с массовой долей углерода 38% ?

Задание 4 Почва - уникальная природная буферная система, которая сопротивляется изменениям pH. Однако буферная способность существенно зависит от типа почвы. Для почв, бедных известняком, она практически отсутствует, поэтому действие кислотных дождей приводит к нарушению ионообменных процессов в таких почвах. Чем нужно удобрять почву, чтобы снизить ее кислотность? Приведите примеры известных буферных систем, используемых в химии.

Задание 5 Для определения типа минеральной воды (карбонатная или гидрокарбонатная) применяют потенциметрическое титрование раствором HCl. Сколько скачков титрования наблюдается в карбонатной и гидрокарбонатной минеральной воде?

Задание 6 Содержание антиоксидантов в экстрактах пряности (мг на г) составляет:

- 11,8 — кардамон
- 26 — черный перец
- 19 — орегано
- 12,6 — мускатный орех
- 24 — базилик
- 8,5 — красный сладкий перец
- 7,3 — розмарин.

Смешайте мясную приправу, включающую три специи, с максимальным содержанием антиоксидантов с учетом аддитивности смеси.

Выберите правильный ответ:

- 1) черный перец + орегано + базилик
- 2) базилик + красный болгарский перец + розмарин
- 3) кардамон + мускатный орех + базилик
- 4) орегано + красный сладкий перец + кардамон

Задание 7 Какая степень окисления железа способствует образованию в вине помутнения (комплексов железа с фенольными соединениями, дубильными веществами и антоцианами) и какие меры следует принять для предотвращения этого образования?

Обведите правильную цифру:

- 1) Fe(II); проведение аэрации вина
- 2) Fe(III); добавление вещества, связывающего Fe(III)
- 3) Fe(III); увеличение концентрации Fe(III)
- 4) Fe (0); повышение кислотности вина

Задание 8. Какой метод следует использовать для измерения антиоксидантных свойств пищевых продуктов (фруктов, овощей, чая, соков, вин и др.) с учетом способности антиоксидантов вступать в окислительно-восстановительную реакцию?

1. Радиохимический
2. Потенциометрический
3. Микроскопический
4. Рентгенографический
5. Гравиметрический

Задание 9. Для анализа зубных паст на наличие ионов фтора навески по 0,5 г двух зубных паст растворили в небольшом объеме разбавленной серной кислоты и нагрели на водяной бане в течение 1 часа. Затем объем увеличили до 100 мл дистиллированной водой. Концентрация ионов фтора, измеренная потенциометрически, составила 19 мкмоль/л (образец 1) и 32 мкмоль/л (образец 2). Оцените качество зубных паст путем их соответствия требованиям ГОСТ 7983-99, согласно которым содержание фтора в зубной пасте не должно превышать 0.15% по массе.

1. Образцы 1 и 2 соответствуют стандарту
2. Образцы 1 и 2 не соответствуют стандарту
3. Образец 1 соответствует, а образец 2 не соответствует стандарту
4. Образец 1 не соответствует, а образец 2 соответствует стандарту

Задание 10. Каковы условия хранения сливочного масла, чтобы избежать его быстрого прогоркания вследствие гидролиза?

- 1) при высокой температуре и на свету;
- 2) при повышенной влажности и высокой температуре без консервантов;
- 3) при низкой температуре и низкой влажности, в темноте, с консервантами (например, NaCl);
- 4) на свету и при повышенной влажности

7.5. Методические рекомендации по выполнению контрольной работы

Приложение 6 к рабочей программе

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДЕНЫ
на заседании кафедры физики и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ по дисциплине

Физическая и аналитическая химия

Раздел АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Оглавление

Часть I УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ	72
Таблица для выбора домашнего задания (ч.1).....	73
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	74
1. Чувствительность аналитических реакций	74
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	77
2. Гравиметрический анализ.....	77
3. Титриметрический анализ	85
Литература	96
Часть II УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ.....	97
Таблица для выбора домашнего задания(ч.2).....	98
ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	100
4. Оптические методы анализа	100
4.1. Фотометрический метод анализа	100
4.2 Атомно-абсорбционный анализ	116
4.3. Поляриметрический метод анализа.....	125
4.4. Рефрактометрический метод анализа	131
5. Электрохимические методы анализа.....	140
5.1. Вольтамперметрический метод анализа.....	140
5.2. Кондуктометрический метод анализа	151
5.3. Потенциометрический метод анализа	163
6. Хроматографические методы анализа	174
Литература	189

Часть I

УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Контрольные задания по курсу «Физическая и аналитическая химия» (Раздел II, часть I) составлены в соответствии с программой курса, разработанной на кафедре физики и химии для студентов направления подготовки 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания».

В задании включены темы по качественному анализу и титриметрическому методу анализа (кислотно-основное и окислительно-восстановительное титрование).

Чаще всего качественный анализ выполняют спектральным методом, который относится к физическим методам анализа, поэтому эта часть в руководстве опущена. Качественный анализ представлен только вопросами, касающимися чувствительности аналитических реакций.

В каждой теме приведены решения типовых задач, даны варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

Контрольные задания выдаются студентам с целью закрепления теоретического материала по наиболее важным разделам аналитической химии – второго раздела курса «Физическая и аналитическая химия», а также для выработки практических навыков при выполнении расчетных задач.

К выполнению индивидуального задания следует приступить после изучения соответствующего раздела курса и разбора примеров решений по данной теме.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным планом. Оформлять работу следует аккуратно, на каждой странице оставлять поля для замечаний рецензента.

Задания выполняются в компьютерном варианте. Титульный лист должен отражать тему задания, номер варианта, группу, специальность, ФИО студента, а также ФИО преподавателя, ведущего курс и осуществляющего проверку контрольной работы.

При решении задач следует давать пояснения и приводить все математические вычисления. Решать задачи необходимо в той последовательности, в какой они приведены в методических указаниях. Номера задач выполняемого варианта и их условия печатаются полностью. Графические построения можно выполнить с использованием компьютерных программ либо на миллиметровой бумаге. В любом случае графики необходимо вставить в работу.

Вариант контрольной работы выбирается в соответствии с шифром зачетной книжки. Работа, выполненная по самостоятельно выбранному варианту, плохо оформленная или имеющая неверные ответы, не зачитывается и возвращается на доработку.

Таблица для выбора домашнего задания (ч.1)

Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	0	1	2	3	4
0	1, 76, 106	2, 77, 107	3, 48, 108	4, 49, 79	5, 50, 80
1	6, 51, 81	7, 52, 82	8, 53, 83	9, 54, 84	10, 55, 85
2	11, 56, 86	12, 57, 87	13, 58, 88	14, 59, 89	15, 60, 90
3	16, 61, 91	3, 62, 92	4, 63, 93	5, 64, 94,	6, 65, 95
4	7, 66, 96,	8, 67, 97	9, 68, 98	10, 69, 99	11, 70, 100
5	12, 71, 101	13, 72, 102	14, 73, 103	15, 74, 104	16, 75, 105
6	1, 148, 79	4, 51, 82	3, 50, 81	5, 52, 83	2, 49, 80
7	6, 53, 84	10, 57, 88	8, 55, 86	9, 56, 87	7, 54, 85
8	11, 58, 89	14, 61, 92	12, 59, 90	15, 62, 93	13, 60, 91
9	16, 63, 94	3, 64, 95	4, 61, 90	5, 62, 91	6, 63, 92,
Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	5	6	7	8	9
0	7, 64, 93	8, 65, 94	9, 66, 95	10, 67, 96	11, 68, 97
1	12, 69, 98	13, 70, 99	14, 71, 100	15, 72, 101	16, 73, 102
2	1, 76, 107	3, 48, 79	5, 50, 81	7, 52, 83	9, 54, 85
3	11, 56, 87	13, 58, 89	15, 60, 91	3, 62, 93	5, 64, 95
4	7, 66, 97	9, 68, 99	11, 70, 101	13, 72, 103	15, 74, 105
5	2, 49, 108	3, 50, 79	5, 52, 81	7, 54, 83	9, 56, 86
6	11, 58, 87	13, 60, 89	15, 62, 91	7, 65, 94	6, 67, 96
7	8, 69, 98	9, 70, 99	11, 72, 101	13, 74, 103	14, 75, 104
8	8, 55, 84	10, 71, 100	12, 73, 102	5, 62, 91	11, 54, 85
9	15, 58, 87	3, 60, 89,	9, 366, 95	12, 57, 88	14, 59, 90

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Чувствительность аналитических реакций

Чувствительность аналитических реакций определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе. Количественно чувствительность реакции характеризуется: *предельным разбавлением* V_{lim} , *предельной концентрацией* c_{lim} (c_{min}), *минимальным объемом предельно разбавленного раствора* V_{min} , *пределом обнаружения (открываемым минимумом)* m , *показателем чувствительности* pc_{min} .

Предельное разбавление V_{lim} ($V_{\text{пред}}$) – максимальный объем раствора, в котором может быть однозначно обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Предельная концентрация c_{lim} (c_{min}) – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Предельная концентрация выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением

$$c_{\text{lim}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}} \quad (1.1)$$

или

$$c_{\text{min}} = \frac{1}{V_{\text{пред}}} \quad (1.2)$$

Иногда (особенно в старой литературе) предельную концентрацию называют *чувствительностью реакции* и выражают в мкг/мл.

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{min} – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения определяемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг) — наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$), иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма): $1 \text{ мкг} = 1 \gamma$.

Нетрудно видеть, что

$$m = c_{\text{lim}} V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot \frac{10^6}{V_{\text{lim}}} \quad (1.3)$$

$$m = c_{\text{min}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot \frac{10^6}{V_{\text{пред}}} \quad (1.4)$$

Показатель чувствительности аналитической реакции определяется как

$$pc_{\text{lim}} = -\lg c_{\text{lim}} = -\lg \left(\frac{1}{V_{\text{lim}}} \right) = \lg V_{\text{lim}}. \quad (1.5)$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора чем больше предельное разбавление.

Пример. Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление раствора соли Pb^{2+} , если открываемый минимум Pb^{2+} - 0,15 мкг, а минимальный объем раствора, необходимый для открытия свинца в виде хромата, равен 0,03 см³.

Решение

$$c_{\text{lim}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}}$$

$$C_{\text{lim}} = C_{\text{min}}$$

$$c_{\text{min}} = \frac{m}{V_{\text{min}} \cdot 10^6} = \frac{0,15}{0,03 \cdot 10^6} = \frac{1}{200000}, \text{ г/см}^3$$

$$V_{\text{lim}} = V_{\text{пред}} = \frac{1}{c_{\text{lim}}} = \frac{1}{c_{\text{пред}}} = \frac{1}{c_{\text{min}}} = 200000 \text{ см}^3/\text{г}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислить предельное разбавление и минимальную концентрацию, если открываемый минимум соли натрия, определяемой в виде цинк-уранил ацетата, составляет 12,5 мкг, а минимальный объем - 0,05 см³.

2. Микрокристаллоскопическая реакция на ион Mg^{2+} в виде соли $MgNH_4PO_4$ удастся с предельно разбавленным раствором, содержащим $1,2 \cdot 10^5$ г/см³ Mg^{2+} . Минимальный объем - 0,001 см³. Найти открываемый минимум.

3. Реакция ионов серебра с иодидом калия удастся при разбавлении 75000 см³/г. Открываемый минимум равен 0,13 мкг. Каков минимальный объем исследуемого раствора?

4. Реакция на SO_4^{2-} с хлоридом кальция удастся при наличии 0,21 мкг определяемого иона в объеме 0,02 см³. При каком разбавлении возможна эта реакция?

5. Открываемый минимум ионов Zn^{2+} в виде соли $Zn[Hg(CNS)_4]$ равен 0,1 мкг. Минимальный объем исследуемого раствора - 0,005 см³. Найти предельное разбавление.

6. Вычислить минимальный объем соли Cu^{2+} в виде соли $Cu[Fe(CN)_6]$, если открываемый минимум равен 0,02 мкг, а предельное разбавление раствора 2 500 000 см³/г.

7. Капельная реакция на никель с диметилглиоксимом позволяет обнаружить 0,0625 мкг никеля в капле, объемом 0,05 см³. Вычислить предельное разбавление.

8. Минимальный объем раствора, необходимый для открытия NH_4^+ реактивом Несслера, равен 5 см^3 . Вычислить открываемый минимум, если предельное разбавление ионов NH_4^+ в растворе составляет $20\,000\,000 \text{ см}^3/\text{г}$.

9. Ион PO_4^{3-} определяется из $0,005 \text{ M}$ раствора фосфата натрия действием ацетата свинца в объеме $0,003 \text{ см}^3$. Рассчитать открываемый минимум иона PO_4^{3-} .

10. В дм^3 воды содержится $0,5 \text{ г}$ Cu^{2+} . Открываемый минимум иона Cu^{2+} с гидроксидом аммония - $0,2 \text{ мкг}$. Рассчитать минимальный объем раствора, содержащего открываемый минимум определяемого иона.

11. Открываемый минимум ионов Pb^{2+} с KJ в уксуснокислой среде $0,07 \text{ мкг}$ в объеме $0,05 \text{ см}^3$. Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление исследуемого раствора.

12. Ион Ag^+ с хроматом калия определяется из объема $0,001 \text{ см}^3$ $0,02 \text{ M}$ раствора нитрата серебра. Найти предельное разбавление и открываемый минимум исследуемого раствора.

13. Открываемый минимум реакции иона калия с кобальтинитритом натрия составляет $0,12 \text{ мкг}$. Предельная концентрация раствора равна $1:8000 \text{ г/см}^3$. Вычислить минимальный объем.

14. Чему равен открываемый минимум реакции обнаружения иона кальция в виде оксалата, если она удается с $0,001 \text{ см}^3$ $0,001 \text{ M}$ раствора хлорида кальция?

15. Вычислить V_{min} для реакции иона CrO_4^{2-} с карбазидом, если открываемый минимум этой реакции - $0,25 \text{ мкг}$, а предельная концентрация - $1/2 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$.

16. Предельная концентрация иона CNS^- в реакции с нитроном составляет $1:1000 \text{ г/см}^3$, минимальный объем - $0,001 \text{ см}^3$. Найти открываемый минимум.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2. Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества с помощью взвешивания. Определяемый компонент выделяют обычно отгонкой или осаждением.

В *методах осаждения* полученный осадок фильтруют, промывают, высушивают (прокаливают) и взвешивают. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают (*осаждаемая форма*), должно удовлетворять ряду требований:

1. растворимость осадка должна быть настолько малой, чтобы осаждение было количественным;
2. полученный осадок должен быть чистым и легкофильтруемым (крупнокристаллическим, если осадок кристаллический, и хорошо скоагулированным, если он аморфный).

Промытые осадки (кристаллические и аморфные) переводят в гравиметрическую форму, *в виде которой* производят взвешивание.

Гравиметрическую форму получают из формы осаждения либо высушиванием осадка до постоянной массы на фильтре с пористым дном, либо прокаливанием осадка до постоянной массы в фарфоровом тигле.

Цель гравиметрического анализа – точное (до постоянной массы) взвешивание гравиметрической формы, а затем расчет результата.

Индивидуальная работа на тему «Гравиметрический анализ» включает:
расчет навески анализируемого образца для случаев
образования аморфного и кристаллического осадков;
расчет осадителя;
гравиметрический фактор, его вычисление;
вычисление результатов гравиметрического анализа.

Пользуясь данными таблицы 1 написать:

- уравнения реакции, используемых при проведении анализа;
- рассчитать:
- величину пробы для анализа (г);
 - количество осадителя (мл);
 - величину аналитического множителя (фактор пересчета);
 - содержание определяемого вещества (или элемента) в анализируемом объекте (г или %).

Пример решения (задача 47, табл.1)

1. Расчет величины пробы.

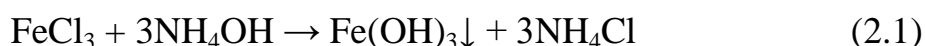
При расчете навески учитывают характер осадка – кристаллический или аморфный.

Опытом установлено, что при микроанализе оптимальное количество осадка (гравиметрической формы) в случае кристаллических осадков составляет около 0,5г, а в случаях объемных аморфных осадков - около 0,1-0,3г.

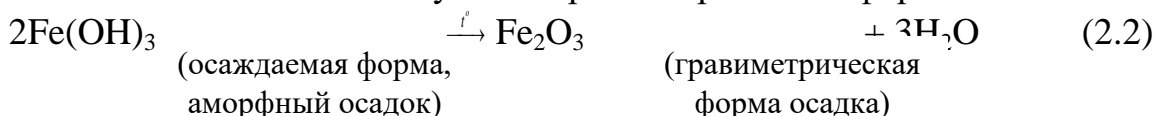
Гидроксид железа (осаждаемая форма) – аморфный осадок. Желательно, чтобы масса его после полного высушивания была в пределах 0,1-0,3г. Возьмем среднюю величину – 0,15г.

Напишем уравнения реакций, используемых при проведении анализа.

Получение осаждаемой формы:



Получение гравиметрической формы:

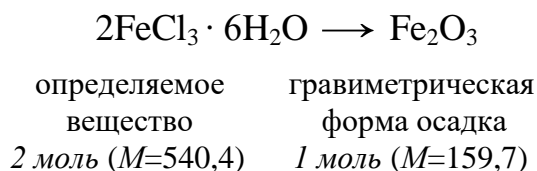


FeCl_3 – определяемое вещество (навеска) – уравнение (2.1).

Fe_2O_3 – гравиметрическая форма осадка – уравнение (2.2). Т.к. для получения 1 моля Fe_2O_3 необходимо 2 моля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, то, соответственно и для получения 2 молей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо 2 моля FeCl_3 .

Согласно данным задачи гравиметрическую форму Fe_2O_3 получают, используя для этих целей анализируемый объект, состоящий из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Вычисляем, сколько надо было бы взять исследуемого вещества, если бы оно целиком состояло из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 0,15г Fe_2O_3 (гравиметрическая форма осадка):



Составляем пропорцию:

$$540,4 - 159,7$$

$$a - 0,15$$

$$a = \frac{540,4 \cdot 0,15}{159,7} = 0,5076\text{г.}$$

Учитывая, что исследуемое вещество содержит около 75% хлорида железа, следует навеску увеличивать из расчета:

$$0,5076 - 75\%$$

$$m - 100\%$$

$$m = \frac{0,5076 \cdot 100}{75} = 0,6768\text{г.}$$

Таким образом, навеска должна быть равной 0,6768г.

Исходя из сказанного, навеску можно рассчитывать по формулам:

а) для аморфных осадков:

$$a = \frac{x \cdot M(\text{определяемого вещества})}{y \cdot M(\text{весовой формы осадка})} \cdot 0,15 \quad (2.4)$$

б) для кристаллических осадков:

$$a = \frac{x \cdot M(\text{определяемого вещества})}{y \cdot M(\text{весовой формы осадка})} \cdot 0,5 \quad (2.5)$$

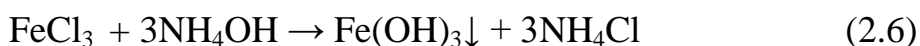
где x и y – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакций перехода определяемого вещества (x) в форму осаждения и далее в весовую форму (y).

2. Расчет количества осадителя.

Рассчитываем количество осадителя – 3%-ного раствора AgNO_3 .

Ранее (п.1) рассчитано, что в навеске (m) содержится $a = 0,5076$ г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Из уравнения реакции:



осаждаемое	определяемое
вещество	вещество
1 моль	3 моль

видно, что на 1 моль FeCl_3 (141,8 г) требуется 3 моль NH_4OH (105 г), отсюда:

$$\begin{array}{l} 141,8 - 105 \\ 0,5076 - x \end{array}$$

$$x = \frac{0,5076 \cdot 105}{141,8} = 0,3759 \text{ г.}$$

Приняв плотность 4%-ного раствора гидроксида аммония равной единице, рассчитаем, в каком объеме этого раствора содержится требуемое количество NH_4OH :

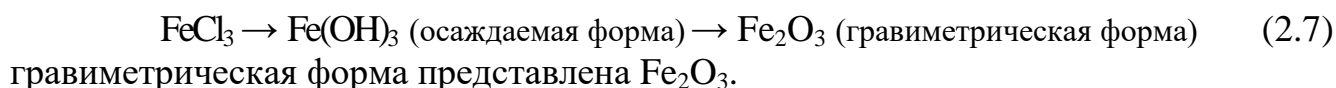
$$\begin{array}{l} 4 \text{ г} - 100 \text{ мл} \\ 0,3759 \text{ г} - y \end{array}$$

$$y = \frac{0,3759 \cdot 100}{4} = 9,4 \text{ мл}$$

Учитывая необходимость избытка осадителя в 1,5 раза, нужно взять для анализа $V = 9,4 \cdot 1,5 = 14$ мл 4%-ного раствора NH_4OH .

3. Расчет величины аналитического множителя (фактор пересчета)

В рассматриваемом примере определяемым веществом является Fe. Согласно предлагаемой схеме анализа



Тогда фактор пересчета (Φ) можно записать, как отношение молярной (атомной) массы определяемого вещества (элемента) к молярной массе осадка (гравиметрической формы):

$$\Phi = \frac{2 \cdot A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,6994 \quad (2.8)$$

4. Расчет содержания определяемого вещества (или элемента) в анализируемом объекте (в г и %).

Если предлагается определить абсолютное количество того или иного вещества (элемента) в граммах, то в этом случае вычисление результатов анализа сводится к умножению найденной массы осадка (весовая форма) на соответствующий фактор пересчета. В нашем примере

$$A = \Phi \cdot B = 0,1452 \cdot 0,6994 = 0,1016 \text{ г.} \quad (2.9)$$

При анализах, имеющих практическое значение, пользуются обычно не абсолютным значением определяемого вещества (элемента), а процентным содержанием его в анализируемой пробе

$$C, \% = B \cdot \Phi \cdot 100 / a = 0,1452 \cdot 0,6994 \cdot 100 / 0,6768 = 15\%. \quad (2.10)$$

Таблица 1

№	Анализируемый объект	Определяемое вещество	Предлагаемая схема анализа	Осадитель	Вес весовой формы	Осаждаемая форма осадка
1	2	3	4	5	6	7
17	Квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержащие 10% пустой породы	Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	10%-ный раствор аммиака	0,2851	аморфная
18	Галенит PbS , содержащий 5% свинца	Pb	$\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$	3M раствор серной кислоты	0,4281	кристаллическая
19	Технический хлорид Al, содержащий около 70% основного вещества	Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	1%-ный оксихинол ин $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$	0,3000	аморфная

1	2	3	4	5	6	7
20	Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий около 70% основного вещества	Mg	$\text{Mg} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	25% -ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,2951	аморфная
21	Железоаммо нийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1$ $2\text{H}_2\text{O}$, содержащие около 30% железа	Fe_2O_3	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	5 M раствор аммиака	0,2253	аморфная
22	Технический хлорид бария, содержащий около 15% примесей	Ba	$\text{Ba} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	1M раствор серной кислоты	0,4823	кристаллич еская
23	Магnezий MgCO_3 , содержащий около 50% примесей	MgO	$\text{Mg} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20% - ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}$ 4	0,3849	аморфная
24	Технически й хлорид калия, содержащи й около 5% примесей	Cl	$\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$	0,1 M раствор нитрата серебра	0,1435	аморфная
25	Шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot$ $6\text{H}_2\text{O}$, содер жащий около 50% пустой породы	SO_2	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow$ BaSO_4	Раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с титром $T=0,1263$ г/мл	0,1515	кристалличе ская
26	Криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, содержащий 10% алюминия	Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	20% - ный раствор аммиака	0,1617	аморфная
27	Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержаща я около 20% примесей	Ca	$\text{Ca} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaO}$	5% - ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2$ O	0,4581	кристаллич еская

1	2	3	4	5	6	7
28	Сернистое железо FeS, содержащий около 40% серы	S	$S \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaSO_4$	10% - ный раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,4616	кристаллическая
29	Рутил TiO_2 , содержащий около 6% TiO_2	Ti	$Ti \rightarrow TiO(OH)_2 \rightarrow TiO_2$	10%-ный раствор аммиака	0,0985	аморфная
30	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, содержащий около 75% основного вещества	Fe	$FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	4%-ный раствор аммиака NH_4OH	0,1452	аморфная
31	Техническая соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, содержащая 20% примесей	Fe	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	5 М раствор аммиака	0,1438	аморфная
32	KCl, содержащий около 85% основного вещества	KCl	$KCl \rightarrow AgCl \rightarrow AgCl$	2% - ный раствор $AgNO_3$	0,1488	аморфная
33	$AlCl_3$, содержащий около 20% основного вещества	$AlCl_3$	$AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$	2 М раствор аммиака	0,1420	аморфная
34	Мрамор $CaCO_3$, содержащий 15% примесей	Ca	$CaCO_3 \rightarrow CaC_2O_4 \rightarrow CaO$	5 М раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$	0,2163	кристаллическая
35	Техническое азотнокислое железо $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, содержащее около 12% примесей	Fe	$Fe \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$	3 М раствор аммиака	0,2589	аморфная
36	Технически й $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, содержащий около 5%	$MgSO_4$	$Mg \rightarrow MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$	1 М раствор Na_2HPO_4	0,2488	аморфная

1	2	3	4	5	6	7
37	Железоаммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержащие 8% железа	FeO	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	5% - ный раствор аммиака	0,1123	аморфная
38	Пирит FeS_2 , содержащий около 30% серы	SO_4^{2-}	$\text{S} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	5% - ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3156	кристаллическая
39	Фосфат $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, содержащий 15% примесей	P_2O_5	$\text{P} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,5 М раствор MgCl_2	0,0552	аморфная
40	Каинит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащий 40% примесей	Cl	$\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgCl}$	0,2 М раствор AgNO_3	0,2232	аморфная
41	Кальцит CoCO_3 , содержащий около 80% примесей	Co	$\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$	10% - ный раствор CaCl_2	0,3421	кристаллическая
42	Монацит, содержащий около 5% основного вещества тория (Th)	Th	$\text{Th} \rightarrow \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2$	10% - ный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4218	кристаллическая
43	Рутил TiO_2 , содержащий около 80% примесей	TiO_2	$\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_2$	20% - ный раствор аммиака	0,0414	аморфная
44	Глазерит $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, содержащий около 5% примесей	SO_2	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$	10% - ный раствор $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4423	кристаллическая
45	Берилл-А $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2)$, содержащий около 50%	Be	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BeO}$	Концентрированный раствор аммиака (15,7М)	0,1283	аморфная

	пустой породы					
1	2	3	4	5	6	7
46	Мрамор CaCO ₃ , содержащий около 20% примесей	CaCO ₃	CaCO ₃ →CaC ₂ O ₄ →CaO	0,2M раствор щавелевой кислоты H ₂ C ₂ O ₄	0,5000	кристаллическая
47	NaCl, содержащий около 35% основного вещества	NaCl	NaCl→AgCl →AgCl	3% - ный раствор AgNO ₃	0,1448	аморфная

3. Титриметрический анализ

Титриметрический анализ основан на *точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.*

В титриметрическом анализе используют так называемые *рабочие титрованные растворы или титранты*, концентрация, или, иначе говоря, *титр* которых точно известен.

Титром называют *количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.*

Сам процесс постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества называют *титрованием.*

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т.е. *точно отвечающее уравнению реакции.* Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить *точку эквивалентности.* Обычно ее устанавливают по изменению окраски индикатора.

Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему реактива (титранта) и его концентрации вычисляют результаты анализа.

По типу используемых химических реакций титриметрические методы анализа разделяют на три группы:

1. методы, основанные на реакциях обмена;
2. методы, основанные на реакциях окисления – восстановления;
3. методы, основанные на реакциях комплексообразования.

К первой группе относятся методы нейтрализации и осаждения, ко второй – различные окислительно – восстановительные методы, а к третьей – методы, использующие комплексообразование в растворах электролитов.

3.1. Кислотно – основное титрование (метод нейтрализации)

Метод нейтрализации применяется для определения содержания различных кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В основе метода лежит реакция:



Кривые титрования метода нейтрализации

В процессе титрования растворов кислот или оснований *pH* титруемого раствора непрерывно меняется. График зависимости *pH* раствора от количества прибавленного титранта носит название *кривой титрования.* Кривые титрования дают возможность проследить изменение *pH* раствора в различные моменты титрования, изучить влияние температуры и концентрации реагирующих веществ на процесс нейтрализации, установить конец титрования и помогают сделать правильный выбор индикатора.

Построение кривой титрования сводится к вычислению pH и концентрации титруемого вещества, соли и избыточного титранта в точках, когда к 100 мл титруемого раствора прибавлено 0; 10; 50; 90; 99; 100; 101; 110; 150; 200 мл титранта. Полученные данные наносят на график, на оси абсцисс которого отложен объем прибавленного титранта, а на оси ординат – соответствующее ему значение pH , причем pH 14 должно находиться в начале координат, а pH 0 – вверху оси ординат. Полученные точки соединяют плавной кривой. Рекомендуемый масштаб изображения: по оси x 1 см соответствует 10 мл, а по оси y – одной единице pH .

pH рассчитывают по формулам, приведенным в табл.3.

Индивидуальная работа на тему «Метод нейтрализации» включает: расчет, построение и анализ кривых метода нейтрализации; выбор индикатора по значению pH в точке эквивалентности.

3.1.1. Кривые титрования

Рассчитать и построить кривую титрования 100мл раствора указанного вещества. Разбавление раствора при титровании не учитывать. Использовать данные таблицы 2. Указать величину скачка и значение pH в точке эквивалентности.

Пример решения (задача 78, табл. 2)

Рассчитать и построить кривую титрования. Водный раствор гидразина – слабое основание. Константа диссоциации $K = 9,8 \cdot 10^{-7}$ (табл.2), $pK = -\lg K = -\lg 9,8 \cdot 10^{-7} = 6,01$. Для построения кривой титрования слабого основания и сильной кислоты рассчитаем значения pH , соответствующие различным моментам титрования.

3.1.2. Расчет значения pH в начальной точке кривой титрования.

Рассчитаем значение pH исходного раствора гидразина с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л по формуле 2, табл. 3. данного пособия. Это значение соответствует первой точке при построении кривой титрования:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{MeOH} + \frac{1}{2} \lg C_{MeOH}$$

3.1.3. Расчет значений pH в процессе титрования.

До наступления точки эквивалентности (Т.Э) в титруемом растворе вследствие протекающей реакции нейтрализации находится слабое основание и его соль, причем по мере добавления кислоты изменяется их соотношение. Очевидно, что в процессе титрования раствор до точки эквивалентности является буферной смесью (слабое основание – $MeOH$ и соль MeL), что определяет медленное и постепенное изменение pH в процессе титрования. Расчет pH проводится по формуле 6, табл.3.

Таблица 2

№ п/п	Титруемое вещество				Рабочий раствор
	название	формула	концентрация	K_d	
48	Циановая кислота	HCNO	0,15 М	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,15 М KOH
49	Салициловая кислота	C ₆ H ₄ OHCOOH	0,10 М	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,10 М NaOH
50	Хлористоводородная кислота	HCl	0,20 М	—	0,20 М NaOH
51	Нитробензойная кислота	C ₆ H ₄ (NO ₂)CO ₂ H	0,10 М	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,10 М KOH
52	Молибденовая кислота	H ₂ Mo ₂ O ₇	0,20 М	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,20 М KOH
53	Гидроксид натрия	NaOH	0,04 М	—	0,04 М HNO ₃
54	Трихлоруксусная кислота	CCl ₃ COOH	0,04 М	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,04 М KOH
55	Триметилуксусная кислота	(CH ₃) ₃ CCOOH	0,05 М	$7,4 \cdot 10^{-6}$	0,05 М KOH
56	Валерьяновая кислота	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	0,30 М	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,30 М KOH
57	Бензойная кислота	C ₆ H ₅ COOH	0,10 М	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,10 М KOH
58	Фтористоводородная кислота	HF	0,10 М	—	0,1 М NaOH
59	Азотная кислота	HNO ₃	0,02 М	—	0,02 М KOH
60	Гидроксид калия	KOH	0,10 М	—	0,10 М HCl
61	Раствор аммиака	NH ₃ · H ₂ O	0,15 М	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,15 М HNO ₃
62	Пропионовая кислота	CH ₃ CH ₂ COOH	0,02 М	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,02 М KOH
63	Дихлоруксусная кислота	CHCl ₂ COOH	0,12 М	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,12 М KOH
64	Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂ +H ₂ O	0,15 М	$4,2 \cdot 10^{-10}$	0,15 М HNO ₃
65	Пропионовая кислота	CH ₃ CH ₂ COOH	0,05 М	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,05 М NaOH
66	Диметиламин	(CH ₃) ₂ NH+H ₂ O	0,10 М	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,10 М HCl
67	Муравьиная кислота	HCOOH	0,02 М	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,02 М KOH
68	Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH+H ₂ O	0,08 М	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,08 М HNO ₃
69	Хлорноватистая кислота	HClO	0,30 М	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,30 М NaOH
70	Пиридин	C ₆ H ₅ N+ H ₂ O	0,15 М	$1,5 \cdot 10^{-9}$	0,15 М HCl
71	Бензойная кислота	C ₆ H ₅ COOH	0,2 М	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,2 М NaOH
72	Гидроокись серебра	AgOH	0,1 М	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,1 М HNO ₃
73	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	0,02 М	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,02 М KOH
74	Триметиламин	(CH ₃) ₃ N + H ₂ O	0,05 М	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,05 М HCl
75	Глюконовая кислота	(CH ₂) ₆ N ₄ +H ₂ O	0,15 М	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,015 М NaOH
76	Фенилгидразин	C ₆ H ₅ NHNH ₂ +H ₂ O	0,30 М	$1,6 \cdot 10^{-9}$	0,30 М HNO ₃
77	Акриловая кислота	C ₂ H ₃ COOH	0,10 М	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,10 М KOH
78	Гидразин	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0,20 М	$9,8 \cdot 10^{-7}$	0,20 М HCl

Примечание: K_d – константа диссоциации. Приведены значения K_d из справочника Лурье. В таблице приведена молярная концентрация эквивалента для всех используемых веществ.

а) При нейтрализации гидразина на 10% (10мл) в растворе остается 90% гидразина (90мл) и образуется 10% соли:

$$pH = 14 - pK_{MeOH} + \lg \frac{C_{MeOH}}{C_{MeL}} = 14 - 6,01 + \lg \frac{90}{10} = 8,95;$$

б) при нейтрализации гидразина на 50%:

$$pH = 14 - 6,01 + \lg 50/50 = 7,99;$$

в) при нейтрализации гидразина на 70%:

$$pH = 14 - 6,01 + \lg 30/70 = 7,65;$$

г) при нейтрализации гидразина на 90%:

$$pH = 14 - 6,01 + \lg 10^{10/90} = 7,03 ;$$

д) при нейтрализации гидразина на 99,9%, т.е. когда в растворе остается только 0,1мл гидразина и образуется 99,9% соли:

$$pH = 14 - 6,01 + \lg 0,1/99,9 = 5 ;$$

е) в Т.Э. величина pH раствора определяется образующейся солью. В данном случае – соль слабого основания и сильной кислоты. Для расчета значения pH в Т.Э. пользуемся формулой 4. табл. 3 данного пособия:

$$pH_{Т.Э.} = 7 - 1/2 pK_{MeOH} - 1/2 \lg C_{MeL} = 7 - 1/2 \cdot 6,10 - 1/2 \lg 0,2 = 4,35 ;$$

ж) после Т.Э., когда в растворе полностью оттитрован гидразин, добавление сильной кислоты ведет к дальнейшему уменьшению pH . Кислотность раствора обусловлена избыточной кислотой. Изменение pH за счет гидролиза можно пренебречь, так как присутствие кислоты подавляет гидролиз. Если после Т.Э. введено, например, 0,1 мл 0,2 М НСl (0,1%) в 100 мл раствора (объем для простоты считаем постоянным), то концентрация раствора по НСl будет равной:

$$0,1\text{мл} \cdot 0,2\text{М} = 100\text{мл} \cdot x \quad x = 0,0002 \text{ М}$$

$$pH = -\lg 0,0002 = -\lg 2 \cdot 10^{-4} = 3,7$$

з) при введении после Т.Э. 10 мл (10%) кислоты

$$10\text{мл} \cdot 0,2\text{М} = 100\text{мл} \cdot x \quad x = 0,02 \text{ М}$$

$$pH = -\lg 0,02 = 1,7$$

и) При введении после Т.Э. 50 мл (50%) кислоты

$$50\text{мл} \cdot 0,2\text{М} = 100\text{мл} \cdot x \quad x = 0,1 \text{ М}$$

$$pH = -\lg 0,1 = 1$$

На основании полученных данных строим кривую титрования гидразина сильной кислотой (рис.1)



Рис. 1. Кривая титрования 100мл 0,2 М раствора $N_2H_4 \cdot H_2O$ 0,2 М раствором НСl.

A – точка нейтрализации; B – эквивалентная точка (4,35);

C – точка пересечения линии нейтральности с линией эквивалентности.

3.1.4. Область скачка на кривой титрования

Область скачка на кривой титрования находится в пределах pH 5-3,7.

Величина скачка титрования равна 1,3.

Значение pH в Т.Э. – $pH_{Т.Э.}$ 4,35.

Таблица 3

Формулы для вычисления pH растворов

1	Слабая кислота HA	$pH = 1/2 pK_{HA} - 1/2 \lg C_{HA}$
2	Слабое основание $MeOH$	$pH = 14 - 1/2 pK_{MeOH} + 1/2 \cdot \lg C_{MeOH}$
3	Соль слабой кислоты и сильного основания KA	$pH = 7 + 1/2 pK_{HA} + 1/2 \lg C_{KA}$
4	Соль слабого основания и сильной кислоты MeL	$pH = 7 - 1/2 pK_{MeOH} - 1/2 \cdot \lg C_{MeL}$
5	Смесь слабой кислоты и ее соли $HA + KA$ (кислотный буфер)	$pH = pK_{HA} - \lg \frac{C_{HA}}{C_{KA}}$
6	Смесь слабого основания и его соли $MeOH + MeL$ (щелочной буфер)	$pH = 14 - pK_{MeOH} + \lg C_{MeOH}/C_{MeL}$
7	Сильная кислота	$pH = -\lg C_{HA}$
8	Сильное основание	$pH = 14 + \lg C_{MeOH}$
9	Соль, образованная слабой кислотой (HA) и слабым основанием ($MeOH$)	$pH = 7 + 1/2 pK_{HA} + 1/2 pK_{MeOH}$

Примечание: K – константа диссоциации кислоты HA ;

C – концентрация кислоты (основания, соли), моль/л.

Формулы применимы для слабых кислот и оснований, для которых $K \ll C$.

3.1.5. Выбор индикатора при кислотно – основном титровании

Момент эквивалентности или, вернее, конец титрования большей частью определяют с помощью индикаторов. В качестве индикаторов часто используют органические вещества (слабые электролиты), обладающие кислыми или основными свойствами. Окраска каждого из индикаторов изменяется в пределах определенного узкого интервала pH , причем этот интервал зависит только от свойств данного индикатора и совершенно не зависит от природы реагирующих между собой кислот и оснований.

В пределах интервала перехода наиболее резкое изменение окраски индикатора наблюдается при определенном значении pH , которое является показателем титрования и обозначается pT . Величина pT находится приблизительно в середине интервала перехода и представляет собой примерно среднее значение из двух параллельных значений pH , характеризующих интервал перехода. Например: для метилового красного с pH интервала перехода 4,2–6,3 , $pT = \frac{4,2+6,3}{2} = 5,25$; для фенолфталеина с pH интервала перехода 8,2–10 , $pT = \frac{8,2+10}{2} = 9,1$

Чтобы конец реакции был определен наиболее точно, необходимо выбрать такой индикатор, pH интервала перехода которого (или pT) ближе всего совпадал бы с pH титруемого раствора в момент эквивалентности.

Для случая титрования, например, гидразина хлористоводородной кислотой, когда pH раствора в Т.Э. равен 4,35, в качестве индикатора может быть взят ализариновый красный с pT 4,5 (табл.4). Пример решения задачи 31, табл.2).

Таблица 4

Индикатор	Интервал перехода pH	pT
Бензопурпурин	1,3 – 4,0	2,7
β - динитрофенол	2,4 – 4,0	3,2
Метилловый желтый	2,9 – 4,0	3,5
Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6	3,8
Ализариновый красный	3,7 – 5,2	4,5
α - динитрофенол	4,0 – 5,4	4,7
Декавид	4,0 – 6,4	5,2
α - нитрофенол	5,0 – 7,0	6
Нитразин желтый	6,0 – 7,0	6,5
Лакмус	6,0 – 8,0	7
Нейтральный красный	6,8 – 8,4	7,6
Крезоловый красный	7,2 – 8,8	8
Куркумин	7,4 – 9,2	8,3
Фенолфталеин	8,2 – 10	9
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	10
Ализариновый желтый	10,0 – 12,0	11
Тропеолин 0	11,0 – 13,0	12

3.2. Окислительно–восстановительное титрование

В основе этого метода титриметрического анализа лежит взаимодействие веществ, сопровождающееся изменением степени окисления входящих в их состав элементов. Необходимым условием реакции является наличие разности потенциалов у реагирующих окислительно-восстановительных пар:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)n}{0,058} \quad (\text{при } 20^0\text{C}) \quad (3.2.1)$$

где K – константа равновесия реакции окисления – восстановления;

E_1^0 и E_2^0 – стандартные окислительные потенциалы реагирующих пар;

n - общее число электронов окислительно – восстановительной реакции.

Чем больше K , тем более полно протекает химическая реакция.

Процесс титрования сопровождается изменением потенциала системы, которое сначала идет медленно, а около точки эквивалентности резко – скачком. В точке эквивалентности

$$E = \frac{aE_1^0 + vE_2^0}{a + v} \quad (3.2.2)$$

где a и v - стехиометрические коэффициенты

Момент эквивалентности фиксируется либо с помощью индикаторов, окисляющихся при определенном значении потенциала системы (с образованием окрашенных продуктов), либо с помощью индикаторов, дающих специфические реакции с титруемым веществом или с титрантом. Существует также безиндикаторное титрование, если титрант – окрашенное вещество.

Индивидуальная работа на тему «Окислительно-восстановительное титрование» включает: расчет, построение и анализ кривых титрования в оксидиметрии; выбор индикаторов.

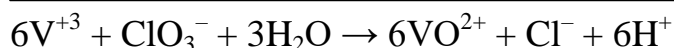
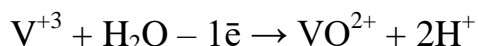
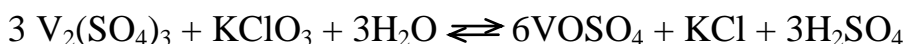
1. Кривые титрования

Каждый процесс окисления – восстановления можно изобразить графически в виде кривой, которая показывает, как изменяется окислительно-восстановительный потенциал в процессе титрования.

В следующих примерах (табл.4) рассчитать и построить кривую титрования 100мл указанного вещества. Разбавление раствора при титровании в расчетах можно не учитывать. Концентрацию ионов водорода принять равной 1моль/л (молярная концентрация эквивалента).

Пример решения (задача 109, табл.5)

Взаимодействие $V_2(SO_4)_3$ с $KClO_3$ протекает по уравнению:



В любой из моментов титрования раствор всегда содержит две окислительно – восстановительные пары: VO^{2+}/V^{3+} и ClO_3^-/Cl^- . Следовательно, для вычисления величин E имеются два уравнения:

$$E_{VO^{2+}/V^{3+}} = 0,337 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[VO^{2+}]}{[V^{3+}]} \quad (3.2.3)$$

$$E_{ClO_3^-/Cl^-} = 1,45 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[ClO_3^-]}{[Cl^-]} \quad (3.2.4)$$

Значения стандартных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных пар даны в табл. 6.

Концентрация ионов водорода в уравнениях опущена, так как $[H^+] = 1$ моль/л.

Таблица 5

№ п/п	Титруемое вещество		Рабочий раствор	
79	FeSO ₄	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
80	Sn(NO ₃) ₂	0,10 М	KJO ₃	0,10 М
81	H ₂ C ₂ O ₄	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
82	VCl ₃	0,10 М	FeCl ₃	0,10 М
83	HAsO ₂	0,10 М	KClO ₃	0,10 М
84	W(NO ₃) ₃	0,10 М	KJO ₃	0,10 М
85	V ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,10 М
86	SnCl ₂	0,10 М	FeCl ₃	0,10 М
87	Ti ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М
88	FeSO ₄	0,10 М	Ce(SO ₄) ₂	0,10 М
89	VO ₂ SO ₄	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
90	CrSO ₄	0,10 М	UO ₂ (SO ₄)	0,10 М
91	UCl ₄	0,10 М	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,10 М
92	U(SO ₄) ₂	0,10 М	Ce(SO ₄) ₂	0,10 М
93	Ti ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
94	H ₂ SO ₃	0,10 М	FeCl ₃	0,10 М
95	H ₂ C ₂ O ₄	0,10 М	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,10 М
96	FeSO ₄	0,10 М	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,10 М
97	KBr	0,10 М	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,10 М
98	HAsO ₂	0,10 М	KClO ₃	0,10 М
99	W(NO ₃) ₃	0,10 М	KJO ₃	0,10 М
100	VCl ₃	0,10 М	KJO ₃	0,10 М
101	KBr	0,10 М	KJO ₃	0,10 М
102	VSO ₄	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
103	H ₂ SO ₃	0,10 М	KbrO ₃	0,10 М
104	H ₂ SO ₃	0,10 М	KMnO ₄	0,10 М
105	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М	PbO ₂	0,10 М
106	HNO ₂	0,10 М	Br ₂	0,10 М
107	FeSO ₄	0,10 М	MnO ₂	0,10 М
108	W(NO ₃) ₃	0,10 М	J ₂	0,10 М
109	V ₂ (SO ₄) ₃	0,10 М	KClO ₃	0,10 М

Примечание: концентрации веществ – моль/л (молярная концентрация эквивалента).

1. До наступления точки эквивалентности (Т.Э.), когда в системе присутствует избыток титруемого вещества, окислительно-восстановительный потенциал рассчитываем по уравнению Нернста для титруемой системы (уравнение 3). Для ускорения расчет начнем с того момента, когда уже оттитровано 50% V₂(SO₄)₃. Очевидно, что в рассматриваемый момент только 50% V³⁺ - ионов, находящихся в 100 мл взятого раствора, перешло в VO²⁺. Отсюда,

$$E = 0,337 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,337 \text{ В.}$$

Поскольку в уравнении Нернста входит отношение концентраций [VO²⁺]/[V³⁺], то его можно заменить равным по величине отношением объемов оттитрованной и неоттитрованной части исследуемого раствора, мл.

2 Оттитровано 90% V₂(SO₄)₃ (осталось не оттитрованным 10мл раствора):

$$E = 0,337 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{90}{10} = 0,392 \text{ В.}$$

3. Оттитровано 99% $V_2(SO_4)_3$ (осталось не оттитрованным 1мл раствора):

$$E = 0,337 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{99}{1} = 0,452 \text{ В.}$$

4. Начало скачка. Оттитровано 99,9% $V_2(SO_4)_3$ (осталось не оттитрованным 0,1 мл раствора):

$$E = 0,337 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,510 \text{ В.}$$

5. Точка эквивалентности. Оттитровано 100% $V_2(SO_4)_3$.
Рассчитываем по формуле (2):

$$E_{т.э.} = \frac{aE_1^0 + bE_2^0}{a + b} = \frac{1 \cdot 0,337 + 6 \cdot 1,45}{1 + 6} = 1,291 \text{ В.}$$

6. Конец скачка. После Т.Э. окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по формуле Нернста для системы ClO_3^-/Cl^- :

$$E_{ClO_3^-/Cl^-} = E_{ClO_3^-/Cl^-}^0 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[ClO_3^-]}{[Cl^-]}$$

Если раствор перетитрован на 0,1% (в растворе находится 0,1 мл $KClO_3$), то

$$E = 1,45 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{0,1}{100} = 1,421 \text{ В.}$$

Скачок потенциала на кривой титрования в эквивалентной области составляет 0,510 – 1,421 В и равен 0,911. Т.Э. не находится в середине скачка, так как в этой реакции стехиометрические коэффициенты не равны друг другу.

7. Раствор перетитрован на 10%:

$$E = 1,45 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{10}{100} = 1,440 \text{ В.}$$

8. Раствор перетитрован на 50%:

$$E = 1,45 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{50}{100} = 1,447 \text{ В.}$$

9 Раствор перетитрован на 100%:

$$E = 1,45 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{100}{100} = 1,45 \text{ В.}$$

На основании полученных данных строим кривую титрования (рис. 2).

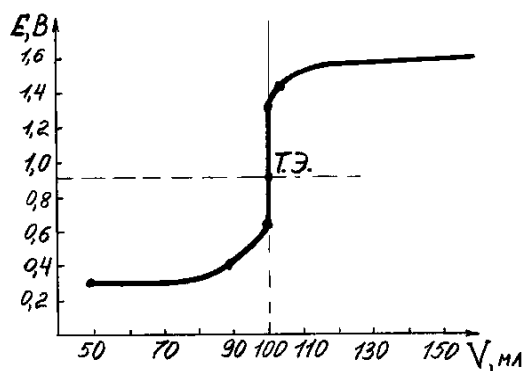


Рис. 2. Кривая титрования 100 мл 0,10 М раствора $V_2(SO_4)_3$ 0,1 М раствором $KClO_3$.
10. Константу равновесия реакции вычисляем по формуле (3.2):

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0)n}{0,058} = \frac{(1,45 - 0,337) \cdot 6}{0,058} \approx 115$$

$$K_p \sim 10^{115}.$$

Большая величина K_p говорит о том, что процесс идет практически до конца.

Таблица 6

Стандартные окислительно – восстановительные потенциалы (E^0) при 25⁰С

Окислительно – восстановительная пара	E^0 , В
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77
MnO_4^-/Mn^{2+}	+1,51
Sn^{4+}/Sn^{2+}	+0,15
IO_3^-/I_2	+1,19
$CO_2/H_2C_2O_4$	-0,49
VO^{2+}/V^{3+}	+0,337
$H_3AsO_4/HAsO_2$	+0,56
ClO_3^-/Cl^-	+1,45
WO_3^0/W^{3+}	+0,26
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	+1,36
TiO^{2+}/Ti^{3+}	+0,10
UO_2^{2+}/U^{4+}	+0,33
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41
Ce^{4+}/Ce^{3+}	+1,44
SO_4^{2-}/H_2SO_3	+0,17
$Br_2/2Br^-$	+1,087
PbO_2/Pb^{2+}	+1,455
V^{3+}/V^{2+}	-0,255
H_2O_2/H_2O	+1,77
BrO_3^-/Br_2	+1,52
NO_3^-/HNO_2	+0,94
$MnO_2 \downarrow / Mn^{2+}$	+1,23
$J_2/2J^-$	+0,62
$2CO_2 \uparrow / H_2C_2O_4$	-0,49

2. Выбор индикатора

Конец титрования или момент эквивалентности большей частью определяют с помощью индикаторов, изменяющих свою окраску от избытка окислителя или восстановителя при окислительно-восстановительном потенциале, соответствующем эквивалентной точке.

В нашем примере, (задача 109, табл.5), большой скачок потенциала в эквивалентной области позволяет выбрать любой индикатор, потенциал которого E^0_{Ind} будет находиться в пределах 0,510 – 1,421 В. Чтобы ошибка определения была меньше, предпочтение нужно отдавать тому индикатору, потенциал которого ближе по значению к потенциалу в Т.Э.

В нашем примере потенциал в Т.Э. равен 1,291 В. В этом случае можно использовать индикатор нитро-о-фенатролин с потенциалом $E^0_{\text{Ind}} = 1,25$ В (табл.7).

Таблица 7

Индикатор	E^0 , В при pH равном 0
2,2' – дипиридил	+1,33
Нитро-о-фенатролин	+1,25
N – фенилантропиновая кислота	+1,08
1,10 – фенатролин	+1,06
p – этоксихризоидин	+1,0
2,2' – дипиридил	+0,97
о - дианизидин	+0,85
Дифениламин	+0,76
Тионин	+0,56
Индиготетрасульфоновая кислота	+0,37
Феносафранин	+0,28
Нейтральный красный	+0,24

Литература

1. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : учебник / Н. И. Мовчан [и др.]. - Москва : ИНФРА-М, 2016. - 394 с. <http://znanium.com/go.php?id=431581>
2. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. - 2-е изд., стер. - Москва : ИНФРА-М, 2014. - 542 с. <http://znanium.com/go.php?id=419626>
3. Хаханина, Т. И. Аналитическая химия [Текст] : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальностям 280200.62 "Защита окружающей среды" (специалист), 280202.65 "Инженерная защита окружающей среды" (специалист), 280201.65 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" (специалист), 280200.62 (553500) "Защита окружающей среды" (бакалавр техники и технологии) / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. - 3-е изд., испр. и доп. - Москва : Юрайт, 2012. - 278 с.
4. Цитович, И. К. Курс аналитической химии : учебник / И. К. Цитович. - 10-е изд., стер. – СПб. [и др.] : Лань, 2009. – 495 с.
5. Васильев В. П. Аналитическая химия : учеб. для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. специальностям; [в 2 кн.]. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 3-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2003 – 383 с. : ил.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : В 2 кн.: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по фармацевт. и нехим. специальностям. Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2003. – 615 с.
7. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по фармацевт. и нехим. специальностям: В 2 кн. Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2003. – 559 с.
8. Основы аналитической химии : в 2 кн.: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2002. – 351 с.
9. Основы аналитической химии : в 2 кн.: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – Кн. 2 : Методы химического анализа. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2002. – 494 с.
10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М. А. Иванова [и др.]. - Москва : РИОР, 2006. - 289 с. : ил.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979 г.

Часть II

УКАЗАНИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

Контрольные задания по курсу «Физическая и аналитическая химия» (Часть II) составлены в соответствии с программой курса, разработанной на кафедре физики и химии для студентов направления подготовки 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания».

В задание включены темы по оптическим, электрохимическим и хроматографическим методам анализа: фотоколориметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, рефрактометрия, поляриметрия, потенциометрия, кондуктометрия, полярография, хроматография.

Контрольные задания выдаются студентам с целью закрепления теоретического материала по наиболее важным разделам физико-химического метода анализа – II части курса «Физическая и аналитическая химия», а также для формирования практических навыков при выполнении расчетных задач.

В каждой теме приведены решения типовых задач, даны варианты контрольных заданий для самостоятельного решения.

К выполнению индивидуального задания следует приступить после изучения соответствующего раздела курса и разбора примеров решений по данной теме.

Контрольная работа должна быть выполнена в срок, предусмотренный учебным планом. Оформлять работу следует аккуратно, на каждой странице оставлять поля для замечаний преподавателя.

Задания выдаются преподавателем и выполняются в компьютерном варианте. Титульный лист должен отражать тему задания, номер варианта, группу, специальность, ФИО студента, а также ФИО преподавателя, выдавшего контрольное задание.

При решении задач нужно привести все математические вычисления.

Решать задачи необходимо в той последовательности, в какой они приведены в контрольном задании. Номера задач выполняемого варианта и их условия печатаются полностью. Графики можно выполнить в компьютерном варианте, но можно для их построения использовать и миллиметровую бумагу. В любом случае графики необходимо аккуратно вклеить в работу.

Выполненные задачи дают возможность преподавателю проверить степень усвоения материала студентами.

Использование компьютера для выполнения контрольного задания полезно, т.к. готовит студентов к выполнению лабораторных работ, большинство из которых проводится с применением компьютеров.

Вариант контрольной работы выбирается в соответствии с шифром зачетной книжки. Работа, выполненная по самостоятельно выбранному варианту, плохо оформленная или имеющая неверные ответы, не засчитывается и возвращается на доработку.

Таблица для выбора домашнего задания(ч.2)

Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	0	1	2	3	4
0	157, 259, 262, 326, 357	158, 260, 263, 327, 358	162, 261, 264, 328, 359	170, 243, 265, 329, 360	141, 244, 266, 330, 361
1	142, 245, 267, 331, 362	143, 246, 268, 332, 363	144, 247, 269, 333, 364	145, 248, 270, 321, 365	146, 238, 271, 334, 366
2	147, 239, 272, 335, 367	148, 240, 273, 336, 368	149, 241, 274, 325, 369	150, 242, 275, 337, 340	151, 243, 276, 338, 341
3	152, 244, 277, 328, 342	153, 245, 278, 329, 343	154, 246, 279, 330, 344	155, 247, 280, 331, 345	156, 248, 281, 332, 346
4	157, 249, 282, 333, 347	158, 250, 283, 334, 348	159, 251, 284, 335, 349	160, 252, 285, 336, 350	161, 253, 286, 337, 351
5	162, 254, 287, 338, 352	163, 255, 288, 322, 353	164, 256, 289, 323, 354	165, 257, 290, 324, 355	166, 258, 291, 325, 356
6	167, 238, 292, 325, 357	168, 241, 293, 328, 358	169, 242, 261, 327, 359	170, 242, 294, 329, 344	171, 239, 295, 326, 345
7	172, 243, 296, 330, 346	173, 246, 297, 331, 348	174, 245, 298, 332, 347	175, 246, 299, 333, 349	176, 244, 300, 334, 351
8	177, 248, 301, 335, 350	178, ,251, 302, 336, 353	179, 249, 303, 337, 352	180, 252, 304, 338, 354	181, 250, 305, 339, 360
9	182, 253, 306, 323, 355	183, 254, 307, 324, 356	184, 248, 308 331, 361	185, 238, 309, 332, 362	186, 239, 310, 338, 363

Первая цифра шифра	Последняя цифра шифра				
	5	6	7	8	9
0	187, 240, 311, 321, 364	188, 241, 312, 322, 365	154, 242, 313, 323, 366	155, 243, 314 324, 367	156, 244, 315, 325, 368
1	157, 245, 316, 326, 340	158, 246, 317, 327, 345	159, 247, 318, 328, 346	160, 248, 319, 329, 347	161, 249, 320, 330, 348
2	162, 250, 262, 331, 349	163, 251, 263, 332, 350	164, 252, 264, 333, 351	165, 253, 265, 334, 352	166, 238, 266, 335, 353
3	167, 255, 267, 336, 354	168, 256, 268, 337, 355	169, 244, 269, 338, 356	170, 246, 270, 339, 357	171, 248, 271, 291, 358
4	172, 250, 272, 292, 359	173, 252, 273, 293, 360	174, 254, 274, 294, 361	142, 256, 275, 295, 362	176, 258, 276, 296, 363
5	177, 261, 277, 297, 364	178, 243, 278, 298, 365	143, 245, 279, 299, 366	144, 247, 280, 300, 367	145, 248, 281, 301, 368
6	148, 239, 282, 302, 369	180, 242, 283, 303, 340	182, 244, 284, 304, 341	185, 247, 285, 305, 342	187, 249, 286, 306, 343
7	159, 251, 287, 307, 344	160, 252, 288, 308, 345	162, 254, 289, 309, 346	164, 256, 290, 310, 347	165, 257, 291, 321, 348
8	175, 248, 292, 322, 349	173, 253, 293, 323, 350	163, 255, 294, 324, 351	182, 246, 295, 325, 352	174, 238, 296, 326, 353
9	150, 241, 297, 327, 354	152, 242, 298, 328, 355	188, 248, 299, 329, 356	177, 241, 300, 330, 357	179, 243, 301, 331, 358

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4. Оптические методы анализа

4.1. Фотометрический метод анализа

Основной закон светопоглощения. Оптическая плотность (A) и светопропускание (T). Коэффициенты погашения – молярный (ϵ) и удельный ($E_{1\text{см}}^{1\%}$).

Фотометрия основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра. Измеряя светопоглощение окрашенного раствора определяют содержание окрашенного вещества в анализируемом растворе.

Зависимость между светопоглощением раствора и содержанием в нем окрашенного вещества подчиняется основному закону светопоглощения – закону Бугера-Ламберта –Беера:

$$J=J_0^{-kcl} , \quad (4.1)$$

где J_0 – интенсивность света, падающего на окрашенный раствор;

J – интенсивность потока света, прошедшего через окрашенный раствор;

k – коэффициент светопоглощения;

c – концентрация вещества, окрашивающего раствор;

l - толщина поглощающего слоя.

Переходим к десятичным логарифмам

$$\lg \frac{J_0}{J} = \frac{k}{2,3} c l$$

и вводим обозначения:

$$A = \lg \frac{J_0}{J} \quad \text{и} \quad \epsilon = \frac{k}{2,3}$$

Если концентрация вещества выражена в моль·л⁻¹, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения (ϵ) называют молярным коэффициентом погашения (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹).

Чтобы в дальнейшем не было путаницы, обратите внимание, что ϵ -коэффициент погашения отличается от k -коэффициента поглощения в 2,3 раза.

С учетом сказанного, основной закон светопоглощения можно записать:

$$A = \varepsilon c \ell, \quad (4.2)$$

где A – адсорбционность или оптическая плотность, величина безразмерная.

Концентрация веществ с неизвестными молярными массами обычно выражают в массовых долях. Если массовую долю измеряют в процентах, а толщину поглощающего слоя в сантиметрах, то в этом случае коэффициент погашения называют удельным коэффициентом погашения ($E_{1\%}^{1\text{см}}$). Однако на практике его обозначают просто E .

В этом случае основной закон светопоглощения имеет вид:

$$A = E \cdot W \cdot \ell, \quad (4.3)$$

где W – концентрация вещества в граммах на 100 мл раствора.

Удельный и молярный коэффициенты погашения связаны между собой зависимостью

$$\varepsilon = E \frac{W}{C} \quad (4.4)$$

Поскольку C – молярная концентрация вещества, а W – концентрация растворенного вещества в том же растворе, выраженная в граммах растворенного вещества в 100мл раствора, то

$$W = \frac{C \cdot M \cdot 100}{1000}$$

$$W = \frac{C \cdot M}{10}, \quad (4.5)$$

где M – молярная масса вещества, г.

При регистрации спектров поглощения обычно измеряют оптическую плотность A или светопропускание T

$$T = \frac{J}{J_0} \cdot 100\%, \quad (4.6)$$

которое связано с оптической плотностью зависимостью

$$A = 2 - \lg T \quad (4.7)$$

Определение концентрации оптически активных веществ по методу градуировочного графика, методу одного стандарта, методу добавок стандарта, по молярному или удельному коэффициентам погашения

4.1.1. Расчеты с использованием градуировочного графика

Пример 1. Из анализируемого раствора объемом $V_x = 100$ мл, содержащего окрашенный комплекс алюминия с 8-оксихинолином, отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность $A_x=0,531$ в кювете с толщиной поглощающего слоя $\ell=1$ см при длине волны $\lambda=370$ нм.

Приготовили пять эталонных растворов, содержащих тот же комплекс алюминия, с точно известной концентрацией C алюминия и измерили оптическую плотность A этих растворов в той же кювете при той же длине волны. Получили следующие результаты:

C , мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
A	0,102	0,202	0,305	0,405	0,503

Требуется построить градуировочный график по полученным результатам для эталонных растворов и с использованием градуировочного графика определить концентрацию C_x и массу m_x алюминия в анализируемом растворе.

Решение. Построим градуировочный график в координатах оптическая плотность A – концентрация алюминия C , мкг/мл по результатам, полученным для эталонных растворов (рис.4) на миллиметровой бумаге.

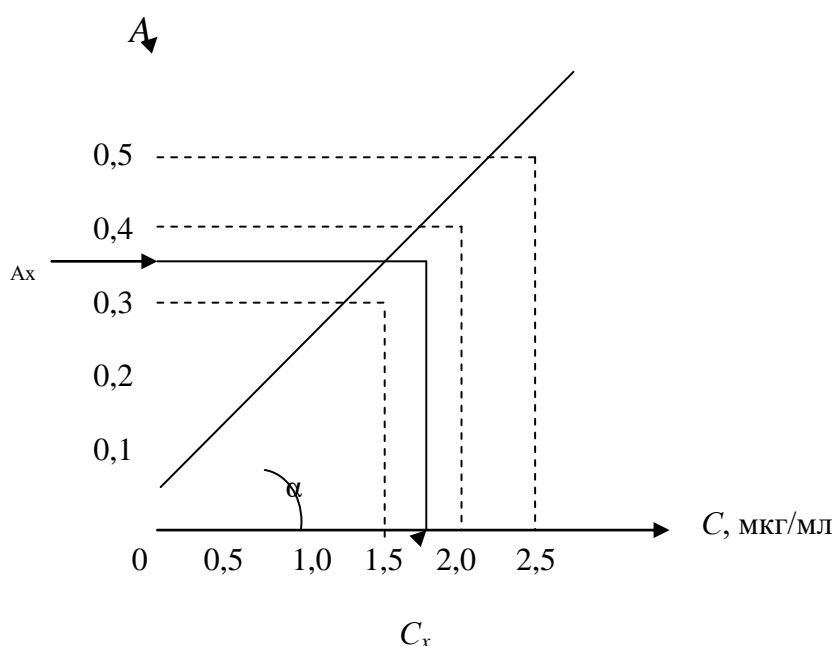


Рис. 4 Зависимость оптической плотности A раствора комплекса алюминия с 8-оксихинолином от концентрации C алюминия в растворе ($\ell=1$ см).

а) первый способ. По построенному графику при $A_x=0,327$ непосредственно находим концентрацию алюминия в растворе, равную $C_x=1,64$ мкг/мл. Масса алюминия в анализируемом растворе равна:

$$m_x = C_x \cdot V_x = 1,64 \cdot 100 = 164 \text{ мкг}$$

б) второй способ. Найдем зависимость между A и C в аналитической форме. Очевидно, что $A = kC$ и $C = A/k$, где $k = \operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона α прямой на рис.1 к оси абсцисс. Выберем, например, ординату, равную $A = 0,300$. На рис.4 ей соответствует абсцисса $C = 1,5$. Тогда

$$k = \operatorname{tg} \alpha = 0,3/1,5 = 0,2000$$

$$\text{следовательно, } A = 0,2000 \cdot C \quad \text{и} \quad C = \frac{A}{0,2} = 5 \cdot A.$$

Подставляем в последнее выражение значение оптической плотности $A = A_x = 0,327$, получаем

$$C = C_x = 5 \cdot 0,327 = 1,635 \approx 1,64 \text{ мкг/мл}$$

$$m_x = C_x \cdot V_x = 1,64 \cdot 100 = 164 \text{ мкг}$$

4.1.2. Метод одного стандарта (или метод сравнения)

Пример 2. Готовят стандарт с точно известной концентрацией и измеряют его оптическую плотность, а затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора.

Концентрацию определяют следующим образом:

$$A_{\text{ст}} = \mathcal{E} \cdot C_{\text{ст}} \cdot \ell$$

$$A_x = \mathcal{E} \cdot C_x \cdot \ell$$

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_x} = \frac{C_{\text{ст}}}{C_x}, \quad \text{откуда} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}.$$

Задача. Из навески препарата гидрохинона массой 0,0500г приготовили раствор, объемом 50мл (0,05л) и измерили его оптическую плотность A_x . Параллельно измерили в той же кювете оптическую плотность $A_{\text{ст}}$ стандартного раствора гидрохинона с концентрацией 0,0003г/мл.

Рассчитайте содержание гидрохинона в препарате в миллиграммах, если найденное отношение оптических плотностей $A_x/A_{\text{ст}} = 0,8960$.

Решение. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать для измеряемого и стандартного растворов соответственно:

$$A_x = \mathcal{E} \cdot C_x \cdot \ell \quad \text{и} \quad A_{\text{ст}} = \mathcal{E} \cdot C_{\text{ст}} \cdot \ell,$$

где C_x и $C_{ст}$ – молярная концентрация измеряемого и стандартного растворов соответственно.

Разделим левые и правые части друг на друга и получим:

$$\frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}} \quad \text{и} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{ст}} .$$

а) Молярная концентрация стандартного раствора, очевидно, равна

$$C_{ст} = \frac{(0,0003 \cdot 10^3) \text{ г/л}}{M_x \text{ г/моль}} = \frac{0,3}{M_x} \text{ моль/л} ,$$

где M_x – молярная масса гидрохинона.

б) Рассчитаем массу m_x гидрохинона в исходном анализируемом растворе объемом $V_x=50\text{мл}=0,05\text{л}$.

$$m_x = C_x \cdot M_x \cdot V_x$$

$$m_x = \frac{A_x \cdot 0,3}{A_{ст} \cdot M_x} \cdot M_x \cdot 0,05 = 0,015 \cdot \frac{A_x}{A_{ст}} = 0,015 \cdot 0,8960 = 0,0002 \text{ г} = 0,20 \text{ мкг}$$

в) Рассчитаем процентное содержание гидрохинона в препарате гидрохинона.

$$x = \frac{m_x}{m} \cdot 100\% = \frac{0,0002}{0,05} \cdot 100\% = 0,4\%$$

4.1.3. *Определение концентрации по молярному (\mathcal{E}) или удельному (E) коэффициенту погашения.*

Пример 3. Численное значение \mathcal{E} или E должно быть известно.

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x с искомой концентрацией C_x в тех же условиях и рассчитывают концентрацию C_x , исходя из основного закона светопоглощения

$$A_x = \mathcal{E} \cdot C_x \cdot \ell , \text{ откуда } C_x = \frac{A_x}{\mathcal{E} \cdot \ell}$$

$$\text{или } A_x = E \cdot W_x \cdot \ell , \text{ откуда } C_x = \frac{A_x}{E \cdot \ell}$$

где концентрация C_x – выражена в моль/л,

а концентрация W_x – выражена в г/100мл раствора.

Задача. Навеску массой $m=0,020\text{г}$ препарата рутина растворили в спиртовом растворе и получили $V_x=100\text{мл}$ исходного анализируемого раствора. Отобрали 3мл этого раствора, прибавили к нему 97мл спиртового раствора и получили 100мл измеряемого раствора. Определили оптическую плотность A_x измеряемого раствора при длине волны $\lambda=363\text{нм}$

в кювете с толщиной поглощающего слоя $\ell=1\text{см}$, оказавшуюся равной $A_x=0,697$.

Рассчитайте содержание рутина $C_{27}H_{30}O_{16}\cdot 3H_2O$ в процентах в анализируемом растворе, если молярный коэффициент погашения рутина в измеряемом растворе при $\lambda=363\text{нм}$ равен $\mathcal{E}=21300\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Решение. Процентное содержание рутина в 0,070г препарата равно

$$x = \frac{m_x}{m} \cdot 100\% ,$$

где m_x – масса в граммах рутина в исходном анализируемом растворе (т.е. в навеске 0,020г препарата), которая равна

$$m_x = C_x \cdot M_x \cdot V_x ,$$

где C_x – концентрация рутина в исходном анализируемом растворе, моль/л;

$M_x = 610$ – молярная масса рутина;

$V_x = 100\text{мл} = 0,1\text{л}$ – объем исходного анализируемого раствора.

Для определения C_x рассчитаем вначале концентрацию C измеряемого раствора. В соответствии с основным законом светопоглощения $A = \mathcal{E}C\ell$ концентрация C равна:

$$\text{а) } C = \frac{A}{\mathcal{E}\ell} = \frac{0,697}{21300 \cdot 1} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Концентрация C_x исходного анализируемого раствора будет равна (3мл исходного раствора разбавили до 100мл):

$$\text{б) } C_x = \frac{3,3 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Теперь находим m_x :

$$\text{в) } m_x = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 610 \cdot 0,1 = 0,0671\text{г}$$

Рассчитываем x :

$$\text{г) } x = \frac{0,0671}{0,0700} \cdot 100\% = 95,86\%$$

Задача. Навеску $m=0,460\text{г}$ препарата левомецетина перевели в водный раствор объемом $V_x=100\text{мл}$ и измерили оптическую плотность A_x полученного раствора при длине волны $\lambda=278\text{нм}$ в кювете с толщиной поглощающего слоя 1см. оптическая плотность найдена равной $A_x=0,17$.

Рассчитайте содержание x левомецетина в препарате, если удельный показатель погашения равен $E=298$.

Решение. Воспользуемся основным законом светопоглощения в форме

$$A = EW\ell$$

Отсюда:

$$W = \frac{A}{E\ell} = \frac{0,17}{298 \cdot 1} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ г/100мл} = 0,57 \text{ мг/100мл раствора}$$

Для анализа взяли $V_x=100\text{мл}$ раствора, следовательно, анализируемый раствор содержал массу левомицетина

$$m_x=5,7 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

4.1.3. Определение концентрации по методу добавок.

Пример 4. Готовят два раствора:

- *первый* – анализируемый с искомой концентрацией C_x определяемого вещества;
- *второй* – берется анализируемый раствор, к которому прибавляют точно известное количество (добавка стандарта) определяемого вещества, так что его концентрация во втором растворе равна $C_x+C_{ст}$, где $C_{ст}$ – известная концентрация (стандартная). Затем измеряют оптические плотности обоих растворов A_x и $A_{x+ст}$.

С учетом выполнимости основного закона светопоглощения можно записать:

$$A_x = \mathcal{E} \cdot C_x \cdot \ell$$

$$A_{x+ст} = \mathcal{E} (C_x + C_{ст}) \cdot \ell$$

Откуда

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}$$

Тогда получаем:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Задача. При определении ванадия (V) по методу добавок навеску образца препарата $m=0,5036\text{г}$ перевели в раствор и его объем довели до 50мл.

В две мерные колбы на 50мл отобрали аликвоты раствора по 20мл; в одну из этих колб добавили стандартный раствор ванадия, после чего концентрация его стала равной $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, затем в обе колбы добавили перекись водорода. Растворы в колбах довели до метки, измерили оптические плотности и получили: $A_x=0,20$ и $A_{x+ст}=0,48$ при толщине поглощающего слоя $\ell=1\text{см}$ и длине волны $\lambda=410\text{нм}$.

Рассчитать процентное содержание ванадия в образце препарата.

Решение.

- а) Рассчитаем искомую молярную концентрацию ванадия в измеряемом растворе

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} = 1,18 \cdot 10^{-3} \frac{0,20}{0,48 - 0,20} = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

б) Определим массу ($m_{изм}$) в измеряемом растворе

$$m_{изм} = C_x \cdot V_x \cdot M_x = 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 \cdot 50,94 = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

где M_x -молярная масса ванадия, г/моль.

с) Определим массу (m_x) в исходном растворе

$$m_x = \frac{m_a \cdot 0,05}{0,02} = \frac{2,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05}{0,02} = 5,35 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

д) Рассчитаем процентное содержание ванадия в образце препарата

$$W = \frac{m_x}{m} \cdot 100\% = \frac{5,35 \cdot 10^{-3}}{0,5036} \cdot 100\% = 1,06\%$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

141. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны найдена равной $A=0,562$. Рассчитайте пропускание T того же раствора в процентах.
142. Пропускание раствора при некоторой длине волны найдено равным $T=50,85\%$. Вычислите оптическую плотность того же раствора.
143. Пропускание водного раствора с концентрацией вещества $3,75\text{мг}$ в 100мл , измеренное в кювете с $\ell=1,00\text{см}$ при $\lambda=480\text{нм}$, составляет $54,5\%$. Рассчитайте удельный коэффициент погашения этого вещества.
144. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускания T раствора, содержащего $0,115\text{мг}$ металла в 25мл раствора, равно $54,5\%$ в кювете с $\ell=2,00\text{см}$ при $\lambda=340\text{нм}$. Рассчитайте молярный коэффициент погашения комплекса.
145. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса серебра (I) с дитизоном (в пересчете на катион металла) при $\lambda=462\text{нм}$ найден

равным $\mathcal{E} = 30500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить значение удельного коэффициента погашения.

146. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса кобальта (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом (в пересчете на катион металла) при $\lambda = 317 \text{ нм}$ найден равным $\mathcal{E} = 26500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить значение удельного коэффициента погашения.

147. Удельный коэффициент погашения E иона CrO_4^{2-} в растворе при $\lambda = 373 \text{ нм}$ равен $E = 121 \text{ (г/100мл)}$. Рассчитайте молярный коэффициент погашения.

148. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса меди (II) с оксихинолином (в пересчете на катион металла) при $\lambda = 410 \text{ нм}$ равен $\mathcal{E} = 5200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить значение удельного коэффициента погашения.

149. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса железа (II) с 1,10-фенантролином (в пересчете на катион металла) при $\lambda = 508 \text{ нм}$ равен $\mathcal{E} = 11100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте удельный коэффициент погашения.

150. Удельный коэффициент погашения иона MnO_4^- в растворе при $\lambda = 528 \text{ нм}$ равен $E = 202 \text{ (г/100мл)}$. Рассчитайте молярный коэффициент погашения.

151. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса железа (II) с оксихинолином (в пересчете на катион металла) при $\lambda = 470 \text{ нм}$ равен $\mathcal{E} = 5800 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить значение удельного коэффициента погашения.

152. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса никеля (II) с диметилглиоксимом (в пересчете на катион металла) при $\lambda = 445 \text{ нм}$ равен $\mathcal{E} = 15000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить значение удельного коэффициента погашения.

153. Удельный коэффициент погашения иона $[\text{AuBr}_4]^{3-}$ в водном растворе при $\lambda = 330 \text{ нм}$ равен $E = 93 \text{ (г/100мл)}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте молярный коэффициент погашения.

154. Удельный показатель погашения перманганат-иона в кислом водном растворе при $\lambda = 528 \text{ нм}$ найден равным 202. Рассчитайте удельный и

молярный показатели погашения перманганата калия KMnO_4 в том же растворе при той же длине волны.

155. Удельный показатель погашения хромат-иона в водном растворе при $\lambda=373\text{нм}$ найден равным 121. Рассчитайте удельный и молярный показатели погашения хромата калия K_2CrO_4 в том же растворе при той же длине волны.
156. Удельный показатель погашения иона $[\text{AuBr}_4]^{3-}$ в водном растворе при $\lambda=330\text{нм}$ найден равным 93. Рассчитайте удельный и молярный показатели погашения комплексного соединения $\text{K}_3[\text{AuBr}_4]$ в том же растворе при той же длине волны.
157. Молярный показатель погашения иона меди (II) в растворе при $\lambda=410\text{нм}$ найден равным $5200 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте удельный и молярный показатели погашения сернокислой меди CuSO_4 в том же растворе при той же длине волны.
158. Молярный показатель погашения иона никеля (II) в растворе при $\lambda=445\text{нм}$ найден равным $15000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте удельный и молярный показатели погашения азотнокислого никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в том же растворе при той же длине волны.
159. Удельный коэффициент погашения иона меди (II) в растворе при $\lambda=410\text{нм}$ равен $E=818$. Рассчитайте молярный коэффициент погашения.
160. Молярный коэффициент погашения хрома (IV) в растворе при $\lambda=373\text{нм}$ равен $1400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте удельный коэффициент погашения.
161. Удельный коэффициент погашения никеля (II) в растворе при $\lambda=445\text{нм}$ равен $E=2556$. Определите молярный коэффициент погашения.
162. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны найдена равной 0,205. Каково пропускание T этого раствора в процентах?
163. 1мл раствора препарата платифилина гидротартрата в колбе на 50мл довели до метки хлороформом и измерили оптическую плотность A_x . Затем измерили оптическую плотность $A_{\text{ст}}$ раствора, полученного разбавлением 1мл в 50 раз стандартного раствора платифилина гидротартрата. Отношение оптических плотностей нашли равным $A_x/A_{\text{ст}}=0,995$. Рассчитайте содержание платифилина гидротартрата в

миллиграммах в 1 мл препарата, если 1мл стандартного раствора содержит 0,0020г чистого платифилина гидротратата.

164. Для определения содержания кортизона ацетата в образце препарата с массовой концентрацией последнего 0,001 % измерили его оптическую плотность A_x при $\lambda=238\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$. Затем измерили оптическую плотность $A_{\text{ст}}$ стандартного образца кортизона ацетата с концентрацией кортизона ацетата, равной 0,001%. Рассчитайте процентное содержание кортизона ацетата в препарате, если отношение оптических плотностей в растворе найдено равным $A_x/A_{\text{ст}}=1,015$.
165. Для анализа взяли 1мл раствора витамина B_{12} , прибавили 9мл воды, измерили оптическую плотность A_x полученного раствора при $\lambda=361\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$ и нашли $A_x=0,393$. Рассчитайте содержание витамина B_{12} в исходном растворе, если его удельный показатель погашения равен $E=207$.
166. Для определения содержания левомицетина в препарате приготовили 1000 мл водного раствора, содержащего 0,0120г растворенного порошка растертых таблеток, измерили оптическую плотность A_x этого раствора при $\lambda=278\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$ и нашли $A_x=0,12$. Рассчитайте содержание левомицетина в граммах в одной таблетке, если удельный показатель погашения левомицетина равен $E=298$, а масса одной таблетки составляет 0,300г.
167. Навеску массой $m=0,0500\text{г}$ препарата тестерона перевели в спиртовой раствор объемом $V_x=250\text{мл}$, измерили оптическую плотность A_x этого раствора при $\lambda=240\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$ и нашли $A_x=0,535$. Рассчитайте содержание тестерона в миллиграммах, приходящееся на одну таблетку, если масса таблетки $m=0,1000\text{г}$, а удельный коэффициент погашения спиртового раствора тестерона $E=535$.
168. Уксуснокислый раствор объемом 1000мл содержит 0,0680г растворенного препарата витамина B_2 . Отобрали 10мл этого раствора и разбавили до 100мл водой, измерили оптическую плотность $A_x=0,574$ полученного раствора при $\lambda=267\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$. Рассчитайте процентное содержание витамина B_2 ($M=376,4\text{г}$) в анализируемом растворе, если молярный коэффициент погашения равен $\mathcal{E}=32000\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.
169. Приготовили 100мл спиртового раствора, содержащего 0,0250г растворенного препарата рутина. Отобрали 5мл приготовленного

раствора, прибавили к нему 45мл спирта и получили 50мл измеряемого раствора. Определили оптическую плотность $A_x=0,797$ измеряемого раствора при $\lambda=365,2\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$. Рассчитайте процентное содержание рутина $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в анализируемом растворе, если молярный коэффициент погашения рутина в измеряемом растворе равен $\mathcal{E}=21600\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

170. Из навески образца медного сплава $m=0,6500\text{г}$ после ее растворения и обработки аммиаком было получено 500мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda=440\text{нм}$ в кювете с $\ell=2\text{см}$ оказалась равной $A_x=0,254$. Определить процентную концентрацию меди в сплаве, если молярный коэффициент погашения равен $\mathcal{E}=423\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

171. Молярный коэффициент погашения воднорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при $\lambda=470\text{нм}$ равен $\mathcal{E}=1,30\cdot 10^4\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте:

а) оптическую плотность A_x раствора комплекса, в 1мл которого содержится 1мкг никеля в кювете с $\ell=1\text{см}$.

б) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксиматный комплекс и помещенного в кювету с $\ell=3\text{см}$, равна $A_x=0,190$ при $\lambda=470\text{нм}$.

172. Навеска стали $m=0,1\text{г}$ была растворена в соответствующей кислоте и объем довели до 100мл. Для фотометрической реакции на никель было взято 15мл раствора. Фотометрическая реакция была проведена в колбе и объем довели до 50мл. По калибровочному графику было найдено, что содержание определяемого компонента в 50мл равно 0,123мг. Вычислить процентное содержание никеля в стали.

173. Раствор, содержащий 1,000мг красителя в 100мл, пропускает 80% света при $\lambda=436\text{нм}$ в кювете с $\ell=1\text{см}$. Рассчитайте концентрацию красителя в растворе (мг/л), при которой пропускание T света в кюветах той же толщины достигает 50%.

174. Молярный коэффициент погашения 8-оксихинолината алюминия в хлороформе при $\lambda=395\text{нм}$ равен $\mathcal{E}=6,7\cdot 10^3\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию алюминия (мг/л) в этом растворе, если оптическая плотность этого раствора в кювете с $\ell=2\text{см}$, равна $A_x=0,213$. Молярная масса (Al) $M=26,98$.

175. При определении ванадия (V) методом добавок навеску стали $m=0,5000\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты этого раствора по 20мл отобрали в мерные колбы на 50мл. в одну из них добавили стандартного раствора ванадия, после чего его концентрация ($C_{\text{ст}}$) стала равной $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,20$ и $A_{x+\text{ст}}=0,48$. Рассчитать процентное содержание ванадия в стали.
176. При определении молибдена методом добавок навеску стали $m=0,7468\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты этого раствора по 20мл отобрали в мерные колбы на 50мл. в одну из них добавили стандартного раствора молибдена, после чего его концентрация ($C_{\text{ст}}$) стала равной $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,25$ и $A_{x+\text{ст}}=0,50$. Рассчитать процентное содержание молибдена в стали.
177. При определении меди методом добавок навеску стали $m=0,9580\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты этого раствора по 20мл отобрали в мерные колбы на 50мл. в одну из них добавили стандартного раствора меди, после чего его концентрация ($C_{\text{ст}}$) стала равной $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,28$ и $A_{x+\text{ст}}=0,48$. Рассчитать процентное содержание меди в стали.
178. При определении алюминия методом добавок навеску стали $m=0,6572\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты этого раствора по 20мл отобрали в мерные колбы на 50мл. в одну из них добавили стандартного раствора алюминия, после чего его концентрация ($C_{\text{ст}}$) стала равной $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,23$ и $A_{x+\text{ст}}=0,49$. Рассчитать процентное содержание алюминия в стали.
179. При определении титана методом добавок навеску продукта $a=0,5000\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты раствора по 20мл отобрали в две мерные колбы по 50мл. В одну из них добавили стандартного раствора титана, после чего его концентрация стала равной $C_{\text{ст}}=4,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объемы довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,22$ и $A_{x+\text{ст}}=0,44$. Рассчитать процентное содержание титана в продукте.

180. При определении никеля методом добавок навеску продукта $a=0,4828\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты раствора по 20мл отобрали в две мерные колбы по 50мл. В одну из них добавили стандартного раствора никеля, после чего его концентрация стала равной $C_{\text{ст}}=4,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объемы довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,19$ и $A_{x+\text{ст}}=0,39$. Рассчитать процентное содержание никеля в продукте.
181. При определении хрома методом добавок навеску продукта $a=0,4600\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты раствора по 20мл отобрали в две мерные колбы по 50мл. В одну из них добавили стандартного раствора хрома, после чего его концентрация стала равной $C_{\text{ст}}=4,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объемы довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,20$ и $A_{x+\text{ст}}=0,42$. Рассчитать процентное содержание хрома в продукте.
182. При определении вольфрама методом добавок навеску продукта $a=0,6150\text{г}$ растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты раствора по 20мл отобрали в две мерные колбы по 50мл. В одну из них добавили стандартного раствора вольфрама, после чего его концентрация стала равной $C_{\text{ст}}=4,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В обе колбы добавили перекись водорода и объемы довели до метки, профотометрировали и получили $A_x=0,25$ и $A_{x+\text{ст}}=0,45$. Рассчитать процентное содержание вольфрама в продукте.
183. Из анализируемого раствора объемом 100мл, содержащего окрашенный аммиачный комплекс меди (II), отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность $A_x=0,500$ при $\lambda=610\text{нм}$ в кювете с $\ell=2\text{см}$. Приготовили пять стандартных растворов с точно известной концентрацией меди (II), измерили их оптическую плотность A и получили следующие результаты:

$C (\text{Cu}^{2+}), \text{мг/мл}$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Постройте градуировочный график в координатах $A - C (\text{Cu}^{2+}), \text{мг/мл}$ по приведенным результатам. Определите концентрацию $C (\text{Cu}^{2+})$ и массу $m(\text{Cu}^{2+})$ меди (II) в анализируемом растворе.

184. Из анализируемого раствора объемом 100мл, содержащего окрашенный аммиачный комплекс меди (II), отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность $A_x=0,500$ при $\lambda=610\text{нм}$ в кювете с $\ell=2\text{см}$. Приготовили пять стандартных растворов с точно известной

концентрацией меди (II), измерили их оптическую плотность A и получили следующие результаты:

$C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Постройте градуировочный график в координатах $A - C(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл по приведенным результатам. Найдите в аналитической форме зависимость $C(\text{Cu}^{2+}) = kA$ с численным значением коэффициента k . Определите концентрацию $C(\text{Cu}^{2+})$ и массу $m(\text{Cu}^{2+})$ меди (II) в анализируемом растворе (используйте расчетный способ).

185. Из анализируемого раствора объемом 50мл, содержащего сульфосалицилатный комплекс железа (III), отобрали пробу, измерили оптическую плотность $A_x = 0,350$ при $\lambda = 416\text{нм}$ в кювете с $\ell = 1\text{см}$. Приготовили пять стандартных растворов железа (III) с точно известной концентрацией, измерили их оптическую плотность A и получили следующие результаты:

$C(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
A	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

Постройте градуировочный график в координатах $A - C(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл по приведенным результатам на миллиметровой бумаге. Определите концентрацию железа (III), моль/л и массу железа (III), мг в анализируемом растворе (графический способ).

186. Из анализируемого раствора объемом 50мл, содержащего сульфосалицилатный комплекс железа (III), отобрали пробу, измерили оптическую плотность $A_x = 0,350$ при $\lambda = 416\text{нм}$ в кювете с $\ell = 1\text{см}$. Приготовили пять стандартных растворов железа (III) с точно известной концентрацией, измерили их оптическую плотность A и получили следующие результаты:

$C(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
A	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

Постройте градуировочный график в координатах $A - C(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл по приведенным результатам на миллиметровой бумаге. Найдите в аналитической форме зависимость $C(\text{Fe}^{3+})$ моль/л $- kA$ с численным значением коэффициента k . Определите концентрацию железа (III), моль/л и массу железа (III), мг в анализируемом растворе (используйте расчетный способ).

187. Из анализируемого раствора объемом 50мл, содержащего витамин В₂ в уксуснокислом растворе, отобрали пробу, измерили оптическую плотность $A_x=0,430$ при $\lambda=267\text{nm}$ в кювете с $\ell=1\text{cm}$. Приготовили пять стандартных растворов витамина В₂ с точно известной концентрацией, измерили их оптическую плотность A в тех же условиях и получили следующие результаты:

C (Витамин В ₂), мг/мл	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
A	0,16	0,32	0,48	0,64	0,80

Постройте градуировочный график в координатах $A - C_{\text{витамина В}_2}$ мг/мл по результатам, приведенным в таблице, и определите содержание витамина В₂ и массу витамина В₂ в анализируемом растворе.

188. Из спиртового раствора объемом 50мл, содержащего рутин, отобрали 2мл, а затем прилили к ним 98мл спиртового раствора. Измерили оптическую плотность A полученного раствора, которая оказалась равной $A_x=0,797$ при $\lambda=362,5\text{nm}$ в кювете с $\ell=1\text{cm}$. Приготовили пять стандартных растворов рутина с точно известной концентрацией, измерили их оптическую плотность A и получили следующие результаты:

C (рутин), мг/мл	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
A	0,18	0,36	0,54	0,72	0,90

Постройте градуировочный график в координатах $A - C_{\text{(рутин)}}$, мг/мл по результатам, приведенным в таблице. Определите концентрацию рутина в мг/мл и массу рутина в исходном растворе.

4.2 Атомно-абсорбционный анализ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на селективном поглощении излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар анализируемого образца. Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабевает.

Поглощение света свободными атомами описывается основным законом светопоглощения:

$$A = k(\nu) \cdot \ell \cdot C_x, \quad (4.8)$$

где A – оптическая плотность (иногда называемая атомным поглощением);
 $k(\nu)$ – коэффициент атомного поглощения на частоте резонансного перехода ν ;
 ℓ – толщина поглощающего слоя атомного пара;
 C_x – концентрация определяемого элемента в атомном паре.

Поскольку концентрация атомов определяемого элемента в атомном паре при фиксированных условиях атомизации пропорциональна концентрации определяемого элемента C в растворе анализируемой пробы, а формируемый атомизатором поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, т.е. $\ell = \text{const}$, то уравнение (1) можно представить в более простом виде:

$$A = K \cdot C, \quad (4.9)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент K определяется условиями анализа и включает в себя коэффициент атомного поглощения, коэффициент перехода от C_x к C , толщину поглощающего слоя атомов ℓ и другие параметры.

Определение концентрации проводят с использованием методов градуировочных графиков, стандартных добавок, ограничивающих растворов.

**Метод градуировочного графика.
Метод ограничивающих растворов.
Метод стандартных добавок**

4.2.1. Метод градуировочного графика

Готовят серию эталонных растворов с точно известной концентрацией определяемого элемента, атомизируют пробу каждого эталонного раствора, измеряют оптическую плотность атомного пара

каждой пробы и по полученным данным строят градуировочный график в координатах *оптическая плотность – концентрация определяемого элемента в эталонном растворе*. После этого измеряют оптическую плотность атомного пара, полученного при атомизации пробы анализируемого раствора, и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

4.2.2. Метод ограничивающих растворов

Готовят два эталонных раствора с известными концентрациями C_1 и C_2 ($C_1 < C_2$) определяемого вещества, между которыми лежит концентрация C_x определяемого вещества в анализируемом растворе. После этого измеряют оптическую плотность A_1 , A_2 и A_x для всех трех проб и рассчитывают концентрацию C_x способом линейной интерполяции:

$$C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} \cdot (A_x - A_1) \quad (4.10)$$

Пример 1. При определении хрома в производственном растворе атомно-абсорбционным методом применили метод ограничивающих растворов. Приготовили два стандартных раствора хрома с концентрацией 15 и 22 мкг/мл соответственно. Получили атомный пар и измерили оптическую плотность всех трех растворов. Она оказалась равной $A_1=0,228$; $A_2=0,383$ и $A_x=0,298$ при $\lambda=546$ нм.

Определить содержание хрома в производственном растворе.

Решение.

$$\begin{aligned} C_x &= C_1 + \frac{C_2 - C_1}{A_2 - A_1} \cdot (A_x - A_1) = 15 + \frac{22 - 15}{0,383 - 0,228} \cdot (0,298 - 0,228) = \\ &= 15 + \frac{7}{0,155} \cdot 0,07 = 18,2 \text{ мкг / мл} \end{aligned}$$

4.2.3. Определение концентрации по методу стандартных добавок

Готовят два раствора:

- *первый* – анализируемый с искомой концентрацией C_x определяемого вещества;
- *второй* – берется анализируемый раствор, к которому прибавляют точно известное количество (добавка стандарта) определяемого вещества, так что его концентрация во втором растворе равна $C_x + C_{ст}$, где $C_{ст}$ – известная концентрация (стандартная). Затем измеряют оптические плотности атомного пара обоих растворов A_x и $A_{x+ст}$.

С учетом выполнения основного закона светопоглощения можно записать:

$$A_x = k \cdot C_x$$

$$A_{x+ст} = k \cdot (C_x + C_{ст})$$

Откуда
$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}}$$

Тогда получаем:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} \quad (4.11)$$

Пример 2. При определении кобальта в производственном растворе атомно-абсорбционным методом применили метод добавок. В мерные колбы 50мл ввели пробы анализируемого раствора и стандартного (8мкг/мл) растворов кобальта, разбавили до метки водой, получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=283,1$ нм. Результаты приведены ниже:

Объемы растворов, мл		A
анализируемого	стандартного	
10	0	0,185
10	15	0,266
10	30	0,346

Какова концентрация кобальта (мкг/мл) в анализируемом растворе?

Решение.

1. Определим концентрацию (мкг) стандартного раствора кобальта в 50мл из пропорции

$$1 \text{ мл содержит } 8 \text{ мкг} \cdot x = 400 \text{ мкг}$$

$$50 \text{ мл} \text{ — } x$$

$$\text{откуда } x = 400 \text{ мкг}$$

2. Концентрацию кобальта в анализируемом растворе определяем по способу добавок, используя формулу

$$C_x = \frac{A_x}{A_{ст} - A_x} \cdot C_{ст}$$

3. Определим концентрации стандартных добавок кобальта (см. табл.).

$$C_{ст-1} = \frac{15 \text{ мл} \cdot 400 \text{ мкг}}{50 \text{ мл}} = 120 \text{ мкг}$$

$$C_{ст-2} = \frac{30 \text{ мл} \cdot 400 \text{ мкг}}{50 \text{ мл}} = 240 \text{ мкг}$$

4. Рассчитаем концентрацию кобальта в анализируемом растворе по добавкам.

$$C_{x-1} = \frac{0,185}{0,266 - 0,185} \cdot 120 = 274 \text{ мкг}$$

$$C_{x-2} = \frac{0,185}{0,346 - 0,185} \cdot 240 = 275,8 \text{ мкг}$$

$$\bar{C}_x = \frac{C_{x-1} + C_{x-2}}{2} = \frac{274 + 275,8}{2} = 274,9 \text{ мкг}$$

5. Определим содержание кобальта в мкг/мл.

$$\frac{274,9 \text{ мкг} - 10 \text{ мл}}{C_x - 1 \text{ мл}}$$

$$C_x = \frac{274,9 \cdot 1}{10} = 27,49 \text{ мкг/мл}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

189. Два образца нефти (стандартный с содержанием ванадия 0,10% (масс.) и анализируемый) массой 1,0000г разбавили в 10 раз метилизобутилкетон и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Оптические плотности при длине волны линии ванадия составили 0,740 и 0,520 соответственно. Вычислите массовую долю (%) ванадия в анализируемом образце методом одного стандарта.

190. Для определения хрома по методу ограничивающих растворов навеску образца массой 1,0000г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,0мл. Аликвоту полученного раствора объемом 100мкл поместили в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрофотометра и записали сигнал поглощения в виде пика высотой 28,0мм. Аликвоты по 100мкл стандартных растворов хрома с концентрациями 0,01 и 0,05 мкг/мл в тех же условиях дали пики с высотами 8,5 и 45,0 мм. Рассчитайте массовую долю (%) хрома в анализируемом образце.

191. При определении алюминия в производственном растворе атомно-абсорбционным методом применили метод добавок. В две мерные

колбы на 50мл ввели по 10мл пробы анализируемого раствора, а затем в одну из них добавили 10мл стандартного раствора (12 мкг/мл) алюминия, разбавили водой до метки, получили атомный пар и измерили оптическую плотность обоих растворов при $\lambda=232,1\text{нм}$. Они оказались равными 0,205 и 0,296 соответственно. Какова концентрация алюминия (мкг/мл) в анализируемом растворе?

192. Навеску образца, содержащего железо, после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор 50мл. затем в две мерные колбы на 50мл ввели по 5мл аликвоты полученного раствора, а в одну из них добавили 100мкг стандартного раствора железа. Получили атомный пар. Оптическая плотность при длине волны линии железа $\lambda=227,9\text{нм}$ составила для анализируемого раствора и анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора 0,45 и 0,85 соответственно. Определить массу железа в образце в граммах.

193. При определении свинца в производственном растворе атомно-абсорбционным методом применили метод добавок. В мерные колбы 50мл ввели пробы анализируемого раствора и стандартного (6 мкг/мл) растворов свинца, разбавили до метки водой, получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=283,1\text{нм}$. Результаты приведены ниже:

Объем растворов		<i>A</i>
Анализируемого	Стандартного	
10мл	0	0,215
10мл	10мл	0,296
10мл	20мл	0,383

Какова концентрация свинца (мкг/мл) в анализируемом растворе?

194. Для определения содержания серебра в технологическом растворе атомно-абсорбционным методом использовали метод градуировочного графика. Результаты атомно-абсорбционного анализа стандартных растворов серебра представлены ниже:

C_{Ag} , мкг/мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
<i>A</i>	0	0,043	0,097	0,175	0,263	0,350	0,440

Постройте график и определите содержание серебра в технологическом растворе, если измеренное поглощение при $\lambda=328,1\text{нм}$ оказалось равным 0,292.

195. Для определения содержания серебра в технологическом растворе атомно-абсорбционным методом использовали метод

градуировочного графика. Результаты анализа стандартных растворов серебра представлены ниже:

C_{Ag} , мкг/мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0	0,043	0,097	0,175	0,263	0,350	0,440

Определите содержание серебра в технологическом растворе по калибровочному графику и методом ограничивающих растворов, если измеренное поглощение при $\lambda=328,1$ нм оказалось равным 0,292.

196. При определении калия в производственном растворе атомно-абсорбционным методом применили метод добавок. В мерные колбы 50мл ввели пробы анализируемого раствора и стандартного (12 мкг/мл) растворов калия, разбавили водой до метки, получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=766,5$ нм. Результаты приведены ниже:

Объем растворов		A
Анализируемого	Стандартного	
10мл	0	0,11
10мл	10мл	0,52
10мл	20мл	0,94
10мл	30мл	1,35

Какова концентрация калия (мкг/мл) в анализируемом растворе?

197. Для атомно-абсорбционного определения меди в руде навеску 1,0000г растворили в царской водке и полученный раствор разбавили до 100мл. Определить массовую долю меди в процентах в двух пробах руды, если высота сигнала при длине волны линии меди $\lambda=324,7$ нм составила 17,5мм и 22,5мм соответственно. Измеренные значения стандартных растворов меди в тех же условиях для концентраций 2; 1 и 0,5 мкг/мл меди оказались равными 30; 15 и 10 мм соответственно.
198. Для определения микроколичеств свинца в природной воде использовали атомно-абсорбционный метод. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы природной воды по 50мл и добавили к ним по 0,00; 0,25 и 0,50 мл стандартного раствора свинца (50мг/л), соответственно. Пробы подкислили до рН 2,8 и проэкстрагировали 1,0мл 4%-ного раствора пирролидиндитиокарбамата аммония в метил-н-амилкетона. Органическую фазу отделили, получили из нее атомный пар и измерили оптическую плотность при 283,31нм. Измеренные значения составили 0,214; 0,435 и 0,650, соответственно. Определить концентрацию свинца в природной воде.

199. Из стандартных растворов с содержанием меди 0,015%, 0,200% и 0,900% получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=324,75\text{нм}$. Измеренные значения составили 0,040; 0,110 и 0,532. По градуировочному графику и методом ограничивающих растворов определить массовую долю (%) меди в образце алюминиевого сплава, если для анализа взяли 2,0000г сплава, растворили его соответствующим образом и поместили в колбу на 50мл, долив до метки водой. Для анализа использовали аликвоту 10мл этого раствора. Измеренное значение оптической плотности оказалось равным 0,403.
200. К двум пробам минеральной воды добавили равные объемы стандартных растворов цинка ($C=50,0$ и $100,0$ мкг/мл, соответственно). Получили атомный пар и измерили оптическую плотность обоих растворов, которая оказалась равной 46,5 и 76,5 соответственно при $\lambda=766,5\text{нм}$, а оптическая плотность анализируемого раствора – 55. Рассчитайте содержание цинка (г/л) в анализируемом образце.
201. Для атомно-абсорбционного определения алюминия в медном сплаве навеску образца, массой 0,2350г, после ее растворения перевели в колбу на 250мл и довели до метки водой. Отобрали 5мл этого раствора, разбавили водой и получили 50мл раствора для анализа. Из аликвоты этого раствора, равной 1мл, получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=232,1\text{нм}$, которая оказалась равной 0,721. Определить концентрацию алюминия в г/л и массовую долю (%) в навеске медного сплава, если оптическая плотность стандартных растворов алюминия с концентрациями 3,8 и 6,34 мкг/л соответственно равна 0,617 и 0,839.
202. Навеску стали массой 0,1650г растворили соответствующим образом и объем довели до 100мл водой. Для атомно-абсорбционного определения марганца в этом образце было взято две колбы объемом 25мл, в которые добавили по 12мл раствора анализируемого образца. Затем во вторую колбу добавили 4мл стандартного раствора марганца (17мкг/мл) и разбавили водой до метки, получили атомный пар и измерили оптическую плотность при $\lambda=293,9\text{нм}$ обоих растворов, которая оказалась равной 0,386 и 0,528 соответственно. Определить массовую долю (%) марганца в анализируемом образце.
203. При определении никеля атомно-абсорбционным методом навеску продукта 4,628г растворили, объем раствора довели до 50мл. Затем аликвоты этого раствора по 15мл отобрали в две мерные колбы на 50мл. В одну из них добавили 6мл стандартного раствора никеля (0,2моль/л). Объемы довели до метки, получили атомный пар и

измерили оптическую плотность при $\lambda=643,8\text{нм}$ обоих растворов, которая оказалась равной 0,281 и 0,463 соответственно. Определить массовую долю никеля в анализируемом образце.

204. Навеску удобрения 2,0000г прокипятили с насыщенным раствором оксалата аммония, охладили, отфильтровали и разбавили водой до 500мл. Аликвоту этого раствора (5мл) разбавили до 250мл и получили атомный пар в тех же условиях, что и два стандартных раствора KCl. Получили следующие результаты:

C_k , мкг/мл	5,00	10,0	x
h , у.е.	16,00	29,5	24,2

Рассчитайте массовую долю калия (%) в удобрении.

205. Для определения натрия в стекле три его навески по 0,1000г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10,0 и 20,0 мл стандартного раствора натрия ($c=250\text{мкг/мл}$). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ – воздух. Получены следующие результаты:

Раствор	1	2	3
h , у.е.	17,0	26,0	35,0

Определите массовую долю (%) натрия в стекле.

206. Навеску стекла массой 0,1500г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, упарили, остатки обработали разбавленной HCl, перенесли в мерную колбу объемом 250,0мл и разбавили до метки. В полученном растворе определили натрий методом добавок. В три мерные колбы объемом 50,0мл поместили аликвоты объемом 15мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 5 и 10 мл стандартного раствора NaCl (50мкг/мл). Все три раствора разбавили до метки, получили атомный пар. Высота аналитического сигнала приведена ниже.

Раствор	1	2	3
h , мм	36,0	56,5	78,0

Высота аналитического сигнала контрольного (холостого) опыта составляет 3,5мм. Рассчитайте массовую долю (%) натрия в стекле.

207. Ниже приведены результаты атомно-абсорбционного анализа стандартных растворов кремния при $\lambda=250,7\text{нм}$.

C_{Si} , мкг/мл	20	40	60	80	100	120	140
--------------------------	----	----	----	----	-----	-----	-----

<i>A</i>	0,030	0,061	0,092	0,122	0,149	0,180	0,215
----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Определите содержание кремния (мкг/мл) в исследуемом растворе, если его оптическая плотность оказалась равной 0,156, по градуировочному графику и методом ограничивающих растворов.

208. В таблице приведены результаты атомно-абсорбционного анализа стандартных растворов рубидия при $\lambda=780,0\text{нм}$.

C_{Rb} , мкг/мл	5	10	15	20	25	30
<i>A</i>	0,106	0,210	0,317	0,422	0,531	0,635

Определите массовую долю рубидия, если навеску 0,2500г исследуемого образца растворили в 250мл, а для анализа взяли аликвоту 2мл, получили атомный пар. Измеренная оптическая плотность оказалась равной 0,381.

209. Для атомно-абсорбционного определения свинца в почвах использовали калибровочный график стандартных растворов магния, полученный при $\lambda=265,8\text{нм}$.

C_{Pb} , мкг/мл	10	20	30	40	50
<i>A</i>	0,145	0,298	0,450	0,574	0,629

Определить содержание свинца (моль/л), если проба почвы соответствующим образом переведена в раствор и доведена до 50мл. Для анализа использовали аликвоту 5мл этого раствора, получили атомный пар. Измеренная оптическая плотность оказалась равной 0,364.

4.3. Поляриметрический метод анализа

Поляриметрический метод анализа основан на определении концентрации оптически активных веществ по углу поворота плоскости поляризации поляризованного луча света.

В определенном интервале изменения концентрации раствора наблюдается прямая пропорциональная зависимость между углом оптического вращения и концентрацией раствора:

$$C = \frac{1000 \cdot \beta}{\alpha \cdot \ell}, \quad (4.13)$$

где C – концентрация оптически активного вещества, г/100мл раствора;

β – наблюдаемый угол поворота, градусы;

α – удельное вращение плоскости поляризации, градусы;

ℓ – длина трубки (ячейки), см.

В том случае, когда длина трубки выражена в дециметрах (дм), формула (1.17) имеет вид:

$$C = \frac{100 \cdot \beta}{\alpha \cdot \ell}, \quad (4.14)$$

Вращение плоскости поляризации может происходить по часовой стрелке и наоборот. В первом случае вращение называют правым и величину α считают положительной, а во втором случае – левым и величину α считают отрицательной.

Удельное вращение α является характерной константой оптически активного вещества.

Определение концентраций оптически активных веществ по методу градуировочного графика, расчетным способом, способом линейной интерполяции.

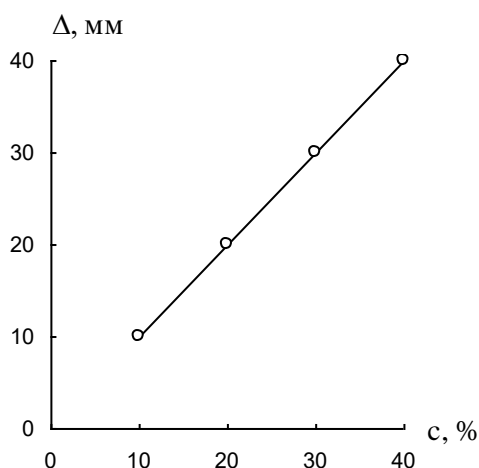
4.3.1. Расчеты с использованием градуировочного графика.

Пример 1. При построении калибровочного графика для винной кислоты были получены следующие данные на клиновом поляриметре:

Концентрация растворов винной кислоты, %	10	20	30	40
Показания поляриметра, мм	9,9	19,1	27,3	34,9

Сколько граммов винной кислоты надо растворить в 250 мл воды, чтобы отсчет по шкале поляриметра был 23,5 мм.

Решение. Строим график зависимости концентрации винной кислоты (в %) от отсчета по шкале (см. рисунок). Для 23,5мм по графику находим $c=24,7\%$ и рассчитываем навеску винной кислоты:



4.3.2. Определение

$$24,7 = \frac{g \cdot 100}{250 + g}$$

концентрации веществ с использованием расчетного способа.

$$g = \frac{250 \cdot 24,7}{100 - 24,7} = 82,3 \text{ г}$$

Пример 2. Удельное вращение плоскости поляризации никотина $C_{10}H_{14}N_2$ для желтой линии натрия равно 162° .

Определить концентрацию раствора никотина (в моль/л), который в трубке длиной 10см вращает плоскость поляризации влево на $0,52^\circ$.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение

$$\beta = \frac{\alpha \cdot \ell \cdot c}{1000}$$

получаем

$$0,52 = \frac{162 \cdot 10 \cdot c}{1000}$$

$$c = \frac{0,52 \cdot 1000}{162 \cdot 10} = 0,32 \text{ г/100мл}$$

откуда

$$M = \frac{0,32 \cdot 10}{162} = 0,020$$

где 162 – масса 1 моль никотина.

4.3.3. Расчеты с использованием метода линейной интерполяции.

Пример 3. Для клинового поляриметра отсчет по шкале клина для раствора, содержащего 12 г/л вещества, равен 10 мм, а для раствора, содержащего 26 г/л – 38мм. Определить концентрацию раствора, для которого отсчет по шкале равен 28 мм.

Решение. Подставим приведенные данные в уравнение линейной интерполяции:

$$C_x = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{\ell_2 - \ell_1} (\ell_x - \ell_1) = 12 + \frac{26 - 12}{38 - 10} (28 - 10) = 21 \text{ г/л}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

210. Определить удельное вращение плоскости поляризации *l*-морфина, если раствор, содержащий 0,45г *l*-морфина в 30мл метилового спирта, при длине трубки 25см вращает плоскость поляризации влево на 4,92°.

211. Удельное вращение плоскости поляризации виноградного сахара определяют по формуле

$$\alpha_{20}^D = +52,5 + 1,88 \cdot 10^{-2} c + 5,17 \cdot 10^{-3} c^2$$

где *c* – концентрация, г/100мл.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 3,4 г виноградного сахара в 25 мл воды, если длина трубки 20 см.

212. Для клинового поляриметра отсчет по шкале клина для раствора, содержащего 10 г/л вещества, равен 8 мм, а для раствора,

содержащего 25 г/л – 32 мм. Определить концентрацию раствора, для которого отсчет по шкале равен 20 мм. Решить задачу, используя метод линейной интерполяции.

213. Для растворов, содержащих 3,5 и 6,8 г аскорбиновой кислоты в 25 мл раствора, получены по шкале клинового поляриметра отсчеты 6,7 и 13,4 мм. Определить концентрацию раствора аскорбиновой кислоты (в моль/л), если отсчет по шкале поляриметра равен 10,3 мм.

214. Построить график зависимости удельного вращения плоскости поляризации α от длины волны λ для фруктозы и найти α для красной линии $\lambda=616\text{нм}$ и фиолетовой линии $\lambda=494\text{нм}$, воспользовавшись следующими данными.

λ , нм	447	479	508	535	589	656
α , градусы	-166	-151	-137	-107	-90	-76

215. Для инвертозы зависимость от t° выражается степенным рядом:

$$\alpha_t = -20 - 0,304(t-20) + 1,68 \cdot 10^{-3}(t-20)^2.$$

Определить концентрацию инвертозы (г/л) в растворе при 25°C , если для трубки 25 см угол вращения плоскости поляризации равен $(-1,38^\circ)$.

216. При построении калибровочного графика для хинина на клиновом поляриметре были получены следующие данные:

Содержание хинина, %	5	10	15	20	25	30
Показания поляриметра, мм	2,7	5,5	8,4	11,4	14,3	17,7

Определить содержание хинина, если отсчеты по шкале равны 10,3 и 15,8 мм.

217. Удельное вращение плоскости поляризации α раствора α -аспаргиновой кислоты равно $(-25,5^\circ)$.

Определить концентрацию раствора α -аспаргиновой кислоты, для которой угол вращения плоскости поляризации равен $(-0,45^\circ)$ при длине трубки 20 см.

218. Удельное вращение плоскости поляризации для сахарозы определяется по формуле:

$$\alpha_D^{20} = 66,56 + 8 \cdot 10^{-4} C - 2 \cdot 10^{-4} C^2,$$

где C – концентрация, г/100мл.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 2,8 г сахарозы в 50 мл воды, если длина трубки 30 см.

219. Удельное вращение плоскости поляризации стрихнина в растворе спирта при 20°C равно (-104°). Определить концентрацию стрихнина в растворе, если для трубки 25 см угол вращения плоскости поляризации равен - (-1,56°).

220. Построить графическую зависимость удельного вращения плоскости поляризации α от длины волны λ для никотина и найти α для фиолетовой линии $\lambda=494$ нм по следующим данным:

λ , нм	486	535	589	656
α , градусы	-253,5	-207,5	-162	-12,6

Полученный результат сравнить с результатом, полученным при использовании метода линейной интерполяции для нахождения α для фиолетовой линии $\lambda=494$ нм.

221. Навеска сахарозы 0,859 г растворена в воде в мерной колбе емкостью 25 мл. Угол вращения плоскости поляризации полученного раствора при длине трубки 1 дм равен 2,28. Определить удельное вращение плоскости поляризации сахарозы.

222. Удельное вращение плоскости поляризации раствора стрихнина в спирте при концентрации 2,25 г/100мл равно - (+139,3°), а при концентрации 0,254 г/100мл - (+104,3°).

Определить концентрацию раствора стрихнина, для которого угол вращения плоскости поляризации равен 4,85° при длине трубки 25 см.

223. Для фруктозы зависимость удельного вращения плоскости поляризации α от температуры t° и концентрации C выражается уравнением:

$$\alpha = 100,3^\circ - 0,108C + 0,56t$$

Найти угол вращения плоскости поляризации для раствора фруктозы, если $C=25$ г в 100 мл при $t=25^\circ\text{C}$ и $C=12$ г в 100 мл при $t=10^\circ\text{C}$ (длина трубки 20 см).

224. Удельное вращение плоскости поляризации бромантарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ равно 41,9.

Определить концентрацию раствора бромантарной кислоты (моль/л), если для трубки, длиной 10 см, угол вращения плоскости поляризации равен 2,3°.

225. Определить удельное вращение плоскости поляризации хинина $C_{20}H_{24}O_2N_2$, если раствор, содержащий 0,017 моль/л хинина, при длине трубки 20 см вращает плоскость поляризации влево на $-1,90^\circ$.

226. При построении калибровочной кривой для α -аланина $CH_3CH(NH_2)CO_2H$ на клиновом поляриметре получены следующие данные:

Содержание α -аланина, %	10	20	30	40
Отсчет по шкале, мм	9,9	19,1	27,3	34,9

Сколько граммов α -аланина надо растворить в 50 мл воды, чтобы отсчет по шкале поляриметра был равен 10,5 мм.

227. Удельное вращение плоскости поляризации раствора d-винной кислоты $C_4H_6O_6$ при концентрации 0,55 моль/л равно $11,98^\circ$.

Определить угол вращения плоскости поляризации при длине трубке 25дм.

228. Удельное вращение плоскости поляризации D-инозита $C_6H_6(OH)_6$ равно 65° при $20^\circ C$.

Определить угол поворота плоскости поляризации D-инозита в минутах для концентрации 0,175 моль/л при длине трубки 10см.

229. Угол вращения плоскости поляризации L-борнеола в спирте равен $(-1,25^\circ)$. Определить концентрацию L-борнеола в спирте, если для трубки 25см удельное вращение плоскости поляризации составляет $(-37,7^\circ)$.

230. Для 40%-ного раствора яблочной кислоты удельное вращение α при разных температурах имеет следующее значение: при 10° – $(+1,31^\circ)$, при 20° – $(+0,54^\circ)$, при 30° – $(-0,12^\circ)$.

Построить график зависимости α от t и найти значение α при 25° и 15° .

231. Удельное вращение плоскости поляризации α 40%-ного раствора яблочной кислоты при $10^\circ C$ равно $(+1,31^\circ)$, при $20^\circ C$ – $(+0,54^\circ)$ и при $30^\circ C$ – $(-0,12^\circ)$.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 5,55 г яблочной кислоты в 50 мл при $25^\circ C$, если длина трубки 15 см.

232. При построении калибровочного графика для винной кислоты были получены следующие результаты на клиновом поляриметре:

Содержание винной кислоты, %	10	20	30	40
Отсчет по шкале, мм	9,9	19,1	27,3	34,9

Найти содержание винной кислоты в процентах, если отсчеты по шкале равны 10,5; 24,2 и 30,6 мм. Правильность последнего результата проверить методом линейной интерполяции.

233. Для извлечения бруцина из препарата навеску его 25,0г обработали 200мл этилового спирта. Полученный раствор вращал плоскость поляризации влево на $0,85^\circ$ при длине трубки 25см. Определить содержание бруцина в препарате (%), если для спиртового раствора бруцина удельное вращение плоскости поляризации равно $-(-80,1^\circ)$.
234. Удельное вращение плоскости поляризации кристаллогидрата сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определяется по уравнению:

$$\alpha_D^{20} = 27,14 + 9,92 \cdot 10^{-2} C - 9,4 \cdot 10^{-4} C^2$$

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 2,350г безводной соли в 25мл, если длина трубки 15,00 см.

235. Удельное вращение плоскости поляризации раствора стрихнина в спирте при концентрации 2,25 г/100мл равно $139,3^\circ$, а при концентрации 0,254 г/100мл – $104,3^\circ$.
Определить концентрацию раствора стрихнина, для которого угол вращения плоскости поляризации равен $4,85^\circ$ при длине трубки 25 см.

236. При построении калибровочного графика для яблочной кислоты были получены следующие данные на клиновом поляриметре:

Концентрация яблочной кислоты, %	30	40	50	60
Показания поляриметра, мм	9,9	19,1	27,3	34,9

Сколько граммов яблочной кислоты надо растворить в 500 мл воды, чтобы отсчет по шкале поляриметра был 23,5 мм.

237. Определить удельное вращение плоскости поляризации рафинозы $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если раствор, содержащий 5г рафинозы в 1л, при длине трубки 25см, вращает плоскость поляризации вправо на $1,3^\circ$.

4.4. Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света.

Преломление света – это изменение направления распространения оптического излучения при переходе через границу двух сред.

Преломление света для двух сред оценивается по величине относительного показателя преломления.

$$n_{\text{отн}} = \frac{n_1}{n_2},$$

где n_1 – показатель преломления первой среды;
 n_2 – показатель преломления второй среды.

Применение метода в количественном анализе основано на использовании зависимости между показателем преломления (светопреломления) n анализируемого раствора и содержанием C определяемого вещества в этом растворе.

Величину C определяют либо методом градуировочного графика, либо расчетным путем по формуле (1.12), либо методом линейной интерполяции.

При использовании метода градуировочного графика строят график в координатах $n - f(C)$, откладывая по оси абсцисс эталонные концентрации определяемого вещества, а по оси ординат соответствующие этим концентрациям показатели преломления. Затем по показателю преломления n_x анализируемого раствора находят по графику соответствующую ему концентрацию C_x .

Если в некотором интервале зависимость показателя преломления от концентрации раствора прямолинейна, то здесь можно пользоваться (расчетный метод) линейным уравнением типа

$$n = n_0 + FC$$

откуда

$$C = \frac{n - n_0}{F} \quad (4.15)$$

где n – показатель преломления раствора;

n_0 – показатель преломления чистого растворителя (для воды $n_D^{20} = 1,3330$;
 $n_D^{25} = 1,3325$),

F – фактор, равный величине прироста показателя преломления раствора при увеличении содержания растворенного вещества на 1%.

Фактор F находят экспериментально. Для этого измеряют значения показателей преломления n_1 и n_2 двух растворов с содержанием данного определяемого вещества соответственно C_1 и C_2 , выраженного в процентах, после чего рассчитывают значение F по формуле

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} \quad (4.16)$$

тогда

$$C_x = \frac{n_x - n_0}{n_2 - n_1} (C_2 - C_1) \quad (4.17)$$

Значения n_1 и n_2 выбирают так, чтобы величина n испытуемого раствора лежала как можно ближе к n_1 и n_2 , а сам интервал $n_2 - n_1$ был бы по возможности минимальным.

Если показатель преломления растворителя (например, чистой воды) неизвестен, то для определения концентрации вещества пользуются способом линейной интерполяции.

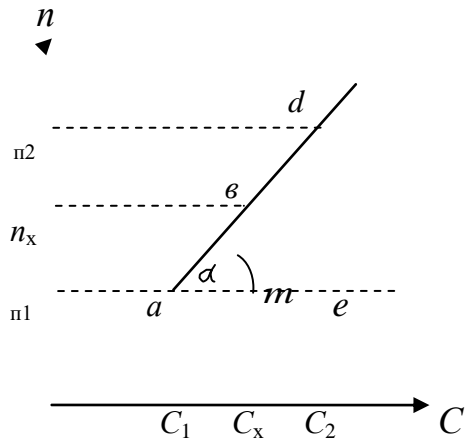


Рис.5

Поскольку в интервале n_1 и n_2 соблюдается линейная зависимость, определим угол наклона кривой или значение F – рефрактометрического фактора.

а) Первый способ.

Выражаем F через неизвестную величину C_x :

$$F = \operatorname{tg} \alpha = \frac{em}{am} = \frac{n_x - n_1}{C_x - C_1}.$$

Выражаем F через известные величины:

$$F = \operatorname{tg} \alpha = \frac{de}{ae} = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}.$$

Тогда

$$\text{или} \quad (n_x - n_1) (C_2 - C_1) = (C_x - C_1) (n_2 - n_1).$$

Разделим обе части на $(n_2 - n_1)$ и получим

$$\frac{(n_x - n_1)(C_2 - C_1)}{n_2 - n_1} = C_x - C_1$$

тогда

$$C_x = C_1 + \frac{n_x - n_1}{n_2 - n_1} \cdot (C_2 - C_1). \quad (4.18)$$

б) Второй способ.

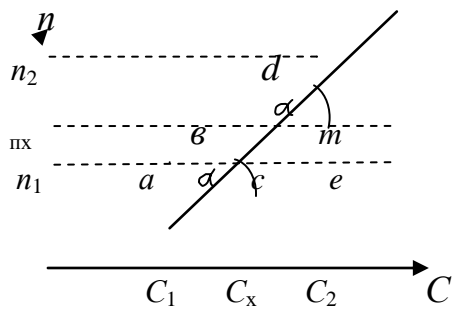


Рис. 6

$$F = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dm}{\epsilon m} = \frac{n_2 - n_x}{C_2 - C_x}$$

$$F = \operatorname{tg} \alpha = \frac{de}{ae} = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}$$

$$\frac{n_2 - n_x}{C_2 - C_x} = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}$$

или $(n_2 - n_x)(C_2 - C_1) = (C_2 - C_x)(n_2 - n_1)$.

Разделим обе части на $(n_2 - n_1)$ и получим

$$\frac{(n_2 - n_x)(C_2 - C_1)}{n_2 - n_1} = C_2 - C_x .$$

Откуда

$$C_x = C_2 - \frac{n_2 - n_x}{n_2 - n_1} (C_2 - C_1) . \tag{4.19}$$

Определение концентрации веществ по методу градуировочного графика, расчетным способом, методом линейной интерполяции

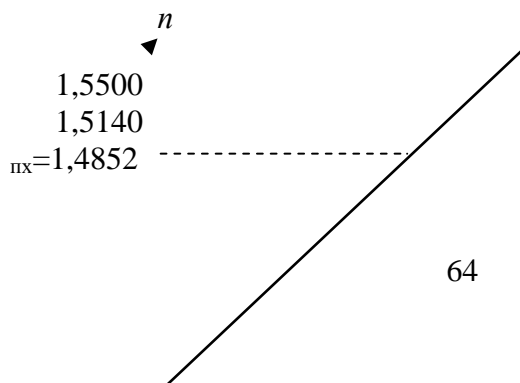
4.4.1. Расчеты с использованием градуировочного графика.

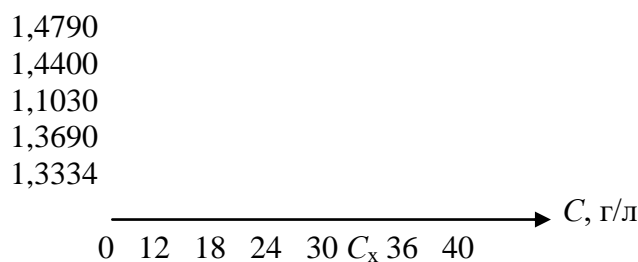
Пример 1. При определении содержания триэтанолamina в воде были получены следующие показатели преломления стандартных растворов

Содержание триэтанолamina, г/л	0	12	18	24	30	36	40
n	1,3334	1,3690	1,4030	1,4400	1,4790	1,5140	1,5500

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание триэтанолamina при $n = 1,4852$.

Решение. Построим градуировочный график в координатах показатель преломления n – концентрация триэтанолamina C , г/л по результатам, полученным для эталонных растворов (рис.).





По построенному графику при $n_x=1,4852$ непосредственно находим концентрацию триэтанолamina в растворе, равную $C_x=31,1$ г/л. Затем определяем процентное содержание триэтанолamina, которое будет равно 3,11%.

4.4.2. Определение концентрации веществ с использованием расчетного способа (показатель преломления растворителя известен).

Пример 2. Для двух водных растворов уксусной кислоты с ее содержанием $C_1=21,4\%$ и $C_2=23,0\%$ найдены значения показателя преломления n_D^{20} , равные соответственно $n_1=1,3710$ и $n_2=1,3738$, а для анализируемого раствора – $n=1,3718$.

Рассчитайте содержание уксусной кислоты в анализируемом растворе, если величина показателя преломления чистого растворителя – воды, определенного в тех же условиях, равна 1,3330.

Решение. Воспользуемся формулой 4.17.

$$C_x = \frac{n_x - n_0}{n_2 - n_1} (C_2 - C_1) = \frac{1,3718 - 1,3330}{1,3738 - 1,3710} \cdot (23,0 - 21,4) = \frac{0,0388}{0,0028} \cdot 1,6 = 22,17\%$$

4.4.3. Расчеты с использованием метода линейной интерполяции.

Пример 3. Коэффициент преломления раствора, содержащего 15% изопропилового спирта, равен 1,3572, а 25% изопропилового спирта – 1,3800.

Определить процентную концентрацию раствора изопропилового спирта, если его коэффициент преломления равен 1,3776.

Решение. Воспользуемся формулой 4.18.

$$C_x = C_1 + \frac{n_x - n_1}{n_2 - n_1} \cdot (C_2 - C_1)$$

$$C_x = 15 + \frac{1,3776 - 1,3572}{1,3800 - 1,3572} \cdot (25 - 15) = 15 + \frac{0,0204}{0,0228} \cdot 10 = 23,9\%$$

или воспользуемся формулой 4.19.

$$C_x = C_2 - \frac{n_2 - n_x}{n_2 - n_1} (C_2 - C_1)$$

$$C_x = 25 - \frac{1,3800 - 1,3776}{1,3800 - 1,3572} \cdot (25 - 15) = 25 - \frac{0,0024}{0,0228} \cdot 10 = 23,9\%$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

238. При определении содержания глицерина в воде были получены следующие показатели преломления стандартных растворов:

Содержание глицерина, г/л	0	12	18,2	24,3	30,1	35,9	41
<i>n</i>	1,3334	1,3690	1,4031	1,4405	1,4790	1,5142	1,5501

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание глицерина при $n=1,4740$.

239. При определении содержания молочной кислоты были получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание молочной кислоты, г/л	0	0,013	0,033	0,041	0,047	0,054	0,060	0,071
<i>n</i>	1,3331	1,3682	1,4037	1,4399	1,4759	1,5109	1,5458	1,5811

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание молочной кислоты при $n=1,4414$.

240. При определении содержания муравьиной кислоты в воде были получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание муравьиной кислоты, г/л	0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
<i>n</i>	1,3330	1,3421	1,3513	1,3601	1,3694	1,3781	1,3873

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание муравьиной кислоты при $n=1,3714$.

241. При определении содержания пирролидина в воде были получены следующие показатели преломления стандартных растворов:

Содержание пирролидина, г/л	6	5	4	3	2	1	0
<i>n</i>	1,4743	1,4552	1,4361	1,4166	1,3783	1,3592	1,3322

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание пирролидина при $n=1,4426$.

242. При определении содержания примеси метилового спирта в воде получены следующие показатели преломления стандартных растворов:

Содержание метилового спирта, %	50	40	30	20	10	0
n	1,3382	1,3376	1,3361	1,3353	1,3340	1,3330

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание метилового спирта при $n=1,3336$. Правильность ответа проверить расчетным способом.

243. При определении содержания примеси ацетона в воде получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание ацетона, %	60	50	40	30	20	10	0
n	1,3665	1,3610	1,3550	1,3485	1,3410	1,3340	1,3332

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание ацетона при $n=1,3450$. По графику рассчитайте рефрактометрический фактор F .

244. Показатель преломления анализируемого водного раствора, содержащего примесь пиридина, при 20°C найден равным 1,5092. Рассчитайте содержание пиридина в процентах в этом растворе, если показатели преломления двух эталонных растворов при содержании в них пиридина 15,6% и 17,86% равны 1,4890 и 1,5196 соответственно. Воспользуйтесь способом линейной интерполяции.

245. Для двух эталонных водных растворов хлорида кальция с содержанием хлорида кальция $C_1=2,40\%$ и $C_2=4,00\%$ найдены значения показателя преломления, равные $n_1=1,3360$ и $n_2=1,3380$ соответственно, а для анализируемого раствора с содержанием хлорида кальция C_x – значение $n_x=1,3370$. Рассчитайте содержание C_x хлорида кальция в процентах в анализируемом растворе, если показатель преломления растворителя – чистой воды $n_0=1,3330$.

246. Коэффициент преломления раствора, содержащего 10% муравьиной кислоты, равен 1,450, а 30% муравьиной кислоты – 1,650. Определить процентную концентрацию раствора муравьиной кислоты, если его коэффициент преломления равен 1,500.
247. Коэффициент преломления воды 1,3330, а 20%-ного раствора уксусной кислоты – 1,3470. Определить концентрацию раствора, коэффициент преломления которого равен 1,3400, если между концентрацией и показателем преломления существует линейная зависимость.
248. Для двух водных растворов муравьиной кислоты с ее содержанием $C_1=8,1\%$ и $C_2=10,7\%$ найдены показатели преломления, равные соответственно $n_1=1,3714$ и $n_2=1,3744$. Рассчитайте рефрактометрический фактор F .
249. Коэффициент преломления раствора, содержащего 22% пировиноградной кислоты, равен 1,3802, а 37%-ной пировиноградной кислоты – 1,5210. Определить процентную концентрацию раствора пировиноградной кислоты, если его коэффициент преломления равен 1,4303. Воспользуйтесь двумя способами решения и сравните ответы.
250. Коэффициент преломления раствора этилового спирта, содержащего 86% этилового спирта, равен 1,3481. Определить концентрацию раствора, коэффициент преломления которого равен 1,3412, если растворителем является вода с коэффициентом преломления, равным 1,3333.
251. При определении содержания примеси ацетона в воде получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание ацетона, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
n	1,3640	1,3675	1,3690	1,3685	1,3665	1,3610	1,3550	1,3485	1,3410	1,3340	1,3332

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание ацетона при $n=1,3500$ и $n=1,3450$.

252. Для водного раствора хлорида цинка с его содержанием $C=3,16\%$ найден показатель преломления, равный соответственно $n=1,413$. Величина показателя преломления чистого

растворителя – воды, определенного в тех же условиях, равна 1,3325. Рассчитать рефрактометрический фактор F .

253. Коэффициент преломления раствора, содержащего 10% вещества A , равен 1,450, а 32% вещества A – 1,620. Определить процентную концентрацию раствора вещества A , если его коэффициент преломления равен 1,510. Воспользуйтесь двумя способами решения и сравните ответы.
254. Коэффициент преломления воды 1,3300, 18%-ного раствора пиридина – 1,4800. Определить концентрацию раствора, коэффициент преломления которого равен 1,5100, если между концентрацией и показателем преломления существует линейная зависимость.
255. Для двух водных растворов хлорида кальция с его содержанием $C_1=2,40\%$ и $C_2=5,00\%$ найдены показатели преломления, равные соответственно $n_1=1,3360$ и $n_2=1,3390$. Рассчитать рефрактометрический фактор F .
256. Коэффициент преломления раствора, содержащего 75% этилового спирта равен 1,2981, а 96% - 1,3614. Определить процентную концентрацию раствора, коэффициент преломления которого равен 1,3412.
257. Коэффициент преломления воды 1,3325, а 3%-ного раствора молочной кислоты – 1,4622. Определить концентрацию раствора молочной кислоты, коэффициент преломления которого равен 1,4414, если между концентрацией и показателем преломления существует линейная зависимость.
258. Показатель преломления анализируемого водного раствора гексаметилентетрамина при 20°C найден равным 1,3890. Рассчитайте содержание в процентах гексаметилентетрамина в этом растворе, если показатели преломления двух эталонных растворов при содержании гексаметилентетрамина 30,45% и 32,70% равны 1,3870 и 1,3910 соответственно.
259. Коэффициент преломления раствора триэаноламина, содержащего 12% триэаноламина, равен 1,4150. Определить концентрацию раствора триэаноламина, коэффициент преломления которого равен 1,4852, если растворителем является вода с коэффициентом преломления, равным 1,3320.

260. Для двух водных растворов хлорида железа с его содержанием $C_1=5,80\%$ и $C_2=8,60\%$ найдены показатели преломления, равные соответственно $n_1=1,412$ и $n_2=1,522$. Рассчитать рефрактометрический фактор F .

261. Для двух водных растворов аскорбиновой кислоты с ее содержанием $C_1=4,44\%$ и $C_2=6,36\%$ найдены значения показателя преломления, равные соответственно $n_1=1,3400$ и $n_2=1,3430$, а для анализируемого раствора – $n=1,3420$. Рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе, если величина показателя преломления чистого растворителя – воды, определенного в тех же условиях, равна 1,3330.

5. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с составом и концентрацией раствора.

5.1. Вольтамперометрический метод анализа

Вольтамперометрические методы анализа основаны на зависимости величины тока, протекающего через ячейку, от значения потенциала, приложенного к электродам.

В зависимости от используемого индикаторного электрода различают полярографию (Hg – капающий электрод) и, собственно, вольтамперометрию, где используется любой микроэлектрод, кроме Hg – капающего.

Количественный полярографический анализ основан на измерении диффузионного тока i_D как функции концентрации определяемого полярографически активного вещества в полярографируемом растворе.

**Определение концентрации веществ
методом градуировочного графика, методом добавок стандарта,
методом стандартных растворов, расчетным методом.**

5.1.1 Метод градуировочного графика

Используют чаще всего. По этому методу готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию c определяемого вещества.

Проводят полярографирование каждого раствора в одинаковых условиях, получают полярограммы и находят значения $E_{1/2}$ (одинаковые для всех растворов) и диффузионного тока i_D или высоту волны h , мм (разные для всех растворов). По полученным данным строят градуировочный график в координатах $i_D - c$ или $h - c$, представляющий собой обычно прямую линию в соответствии с уравнением Ильковича.

Затем проводят полярографирование анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ определяемого вещества, получают полярограмму, измеряют величину диффузионного тока $i_D(X)$ или по градуировочному графику находят концентрацию $c(X)$.

Пример 1. При полярографировании растворов стандартных образцов стали, содержащих медь, было найдено:

№ образца	1	2	3	4	5
Содержание меди, %	0,1	0,19	0,32	0,41	0,54
Высота волны, мм	6	12	20	26	35

Построить калибровочный график и вычислить содержание меди в неизвестном образце, если высота полярографической волны составляет 15мм.

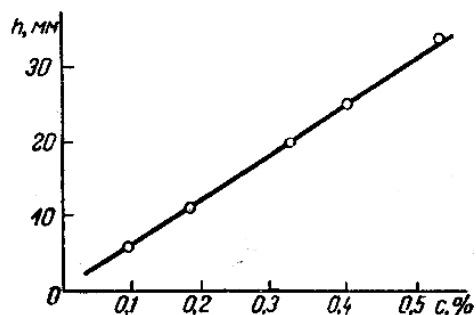


Рис.7 Рисунок к примеру 1.

Решение. Строим график зависимости высоты волны от содержания меди (см. рисунок). По графику определяем, какому содержанию соответствует волна 15мм. Это будет 0,23%.

5.1.2. Метод добавок стандарта

Сначала снимают полярограмму анализируемого раствора, затем в этот же электролизер прибавляют стандартный раствор определяемого иона с точно известной концентрацией.

Снимают полярограмму в тех же условиях (см. рисунок).

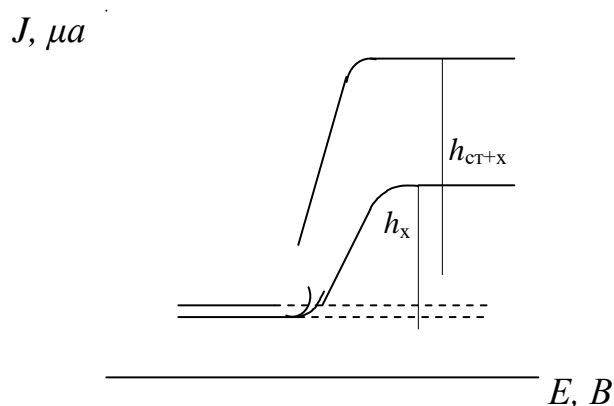


Рис.8 Полярограммы анализируемого раствора и того же раствора с добавкой стандартного раствора.

Неизвестную концентрацию c_x определяют по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{h'}{h_x} \cdot \frac{V_{ст} + V_x}{V_{ст}} - \frac{V_x}{V_{ст}}} \quad (5.1)$$

где $C_{ст}$ – концентрация добавленного стандартного раствора, мг/л; моль/л; мг/мл;

V_x – объем исследуемого раствора, мл;

$V_{ст}$ – объем добавленного стандартного раствора, мл

h_x – высота волны исследуемого раствора, мм;

h' – высота волны после добавления стандартного раствора, мм.

Пример 2. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15см^3 раствора, содержащего Cd^{2+} , методом добавок высота полярографической волны кадмия составила 20,5мм, а после добавления 2см^3 стандартного раствора – 0,053моль/л (молярная концентрация эквивалента) раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3мм.

Решение. Воспользуемся уравнением (5.1)

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{h'}{h_x} \cdot \frac{V_{ст} + V_x}{V_{ст}} - \frac{V_x}{V_{ст}}} = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,5} \cdot \frac{2 + 25}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ моль/л}$$

5.1.3. Метод стандарта или метод стандартных растворов

Метод стандарта отличается от метода калибровочных кривых тем, что здесь готовят только один эталонный раствор, снимают его

полярограмму и полярограмму анализируемого раствора и рассчитывают концентрацию определяемого вещества по формуле, приведенной ниже.

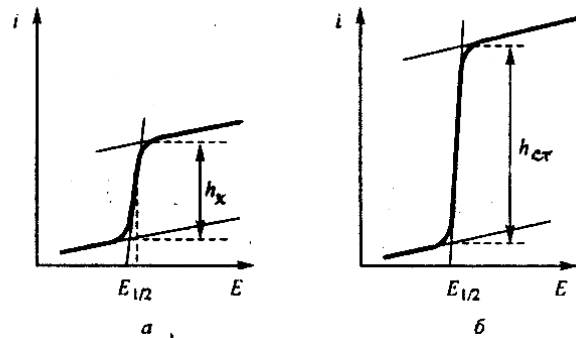


Рис.9. Полярограммы анализируемого (а) и стандартного (б) растворов

Обычно снимают полярограмму стандартного раствора, а затем, в тех же условиях, - полярограмму анализируемого раствора. Зная концентрацию стандартного раствора ($C_{ст}$) и определив высоту волны стандартного ($h_{ст}$) и анализируемого (h_x) растворов, можно рассчитать концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$C_x = \frac{h_x C_{ст}}{h_{ст}} \quad (5.2)$$

Пример 3. Навеску 0,2г стали, содержащей медь, растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели водой до 50мл. При полярографировании 5мл раствора в 20мл фона высота волны меди составила 37мм.

Вычислить содержание меди (в %) в стали, если известно, что при полярографировании раствора 0,00003г меди в 25мл высота волны составляет 30мм.

Решение. Высоте волны меди 37мм будет соответствовать следующее количество меди:

$$C_x = \frac{h_x C_{ст}}{h_{ст}} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 37}{30} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ Г}$$

Так как для полярографирования берут 5мл раствора от 50мл, то содержание меди в стали составляет:

$$\begin{aligned} 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ Г} - 5\text{мл} \\ x, \text{ Г} - 50\text{мл} \end{aligned}$$

тогда
$$x = \frac{3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{5} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ Г}$$

Массовая доля меди (в %) в анализируемом образце стали:

$$W, \% = \frac{m(\text{Cu})}{m} \cdot 100\% = \frac{3,7 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,2} = 0,18\%$$

5.1.4. Метод расчета

Измерив диффузионный ток, а также массу капли ртути, вытекающей из капилляра за 1с (m), и время жизни капли (τ), рассчитывают характеристику капилляра $m^{2/3} \tau^{1/6}$. В уравнение Ильковича подставляют полученные значения и значение коэффициента диффузии D , взятое из таблиц, и вычисляют концентрацию определяемого вещества:

$$C = \frac{I_d}{605nm^{2/3}\tau^{1/6}D^{1/2}} \quad (5.3)$$

где I_d – сила диффузионного тока, μa (микроампер – 10^{-6} а);

n – валентность восстанавливаемого иона;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 секунду, мг;

C – концентрация, ммоль/л;

D – коэффициент диффузии, $\text{cm}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;

τ – время образования капли, секунды.

Пример 4. Определить концентрацию цинка, если

$$D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{сек}^{-1}, \quad m = 3 \text{ мг/сек}, \quad \tau = 4 \text{ сек}, \quad i_a = 25,4 \text{ мка.}$$

Решение. В уравнении Ильковича концентрация выражена в ммоль/л, переведем ее в моль/л.

$$C, \text{ ммоль/л} = 10^3 \cdot C, \text{ моль/л}$$

$$C = \frac{25,4}{605 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

262. Для полярографического определения свинца в морской воде отобрали 10мл воды, прибавили к ней фоновый электролит и получили 20мл испытуемого раствора. Провели полярографирование испытуемого раствора и получили полярограмму с высотой волны $h_x=19\text{мм}$. Определить концентрацию свинца (г/мл) в морской воде, если при полярографировании 5мл стандартного раствора с

молярной концентрацией эквивалента $C_{ст}=0,025$ моль/л свинца (II) получили полярографическую волну высотой $h_{ст}=31$ мм.

263. Растворяют 0,1 г металлического цинка, содержащего примесь кадмия, в 50 мл соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/л и разбавляют раствор водой до 250 мл. Переносят в электролизер 25 мл полученного раствора и снимают полярограмму. При потенциале $-0,65$ в высота пика кадмия составляла 60 мм. К этому раствору добавляют 5 мл раствора хлорида кадмия с молярной концентрацией эквивалента 0,00005 моль/л, после чего высота пика кадмия увеличивается до 140 мм. Определить содержание кадмия в металлическом цинке (в %).
264. После соответствующей обработки четырех стандартных образцов стали, содержащих хром, сняли их полярограммы и получили следующие результаты:

Образцы	1	2	3	4
$C_{ст}$, %	0,30	0,42	0,96	1,40
h , мм	8,0	10,0	20,0	28,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание хрома в анализируемом образце, если при его полярографировании высота волны оказалась $h_x=22$ мм.

265. При анализе полупроводникового сплава, содержащего индий и сурьму, навеску 4,8 мг растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 10 мл. Разбавили 1 мл исследуемого раствора фоном до 25 мл и при полярографировании его получили следующие высоты волн компонентов: сурьма – 117 мм и индий – 95 мм.

При полярографировании стандартных растворов, разбавленных фоном до 25 мл, были получены следующие высоты волн:

	V , мл	$c \cdot 10^4$, г/мл	h , мм
Sb	0,5	1,75	91
In	0,5	1,77	93

Определить содержание компонентов в полупроводниковом сплаве (в %).

266. Для построения калибровочной кривой был использован раствор $ZnCl_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,045 моль/л. В колбу емкостью 50 мл отбирали разные количества $ZnCl_2$, добавляли раствор KNO_3 , желатина, Na_2SO_3 и затем раствор полярографировали. При этом получены следующие высоты волн:

$ZnCl_2$, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
-------------------------	---	---	---	---	----	----	----	----

h , мм 7 13 18 25 37 42 56 63

Построить калибровочную кривую и определить, какому содержанию (C_x) в граммах соответствует высота волны $h_x=31$ мм.

267. Для полярографического определения марганца в сточной воде отобрали 5мл воды, прибавили к ней фоновый электролит и получили 20мл испытуемого раствора. Провели полярографирование испытуемого раствора и получили полярограмму с высотой волны $h_x=19$ мм. Определить содержание марганца в граммах, если при полярографировании 1мл стандартного раствора с молярной концентрацией эквивалента $C_{ст}=0,03$ моль/л марганца (II) получили полярографическую волну высотой $h_{ст}=26,3$ мм.

268. Для построения калибровочного графика при определении кадмия использовали раствор соли кадмия с молярной концентрацией эквивалента 10^{-4} моль/л, аликвотные части которого разбавляли аммонийно-аммиачным раствором с молярной концентрацией эквивалента 0,1моль/л до 25мл и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

V , мл	1	2	3	4	5	6
h , мм	9	16	26,5	35	41	54

Навеску сплава $a=0,250$ г, содержащую кадмий, растворили в азотной кислоте и после обработки разбавили до 50мл. При полярографировании 5мл раствора в аналогичных условиях были получены следующие данные:

h , мм 22 ; 22 ; 24

Рассчитать среднее содержание кадмия в сплаве.

269. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе методом добавок исследуемый раствор дал волну кадмия $h_x=20,5$ мм, а после добавки 2мл стандартного раствора $CdCl_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,053моль/л высота волны увеличилась до $h'=24,3$ мм. Первоначальный объем раствора составлял 15мл.

270. Для полярографического определения катионов цинка Zn^{2+} в анализируемом растворе сульфата цинка объемом 50мл, отобрали 20мл этого раствора. Провели полярографирование и получили полярографическую волну высотой 12 единиц. Приготовили стандартный раствор. Для этого к 10мл раствора сульфата цинка с содержанием катионов цинка 0,5мг/мл добавили фоновый раствор и довели объем раствора до 50мл. Провели полярографирование 20мл стандартного раствора в тех же условиях, в которых

полярографировали анализируемый раствор, и получили полярограмму с высотой полярографической волны, равной 10 единицам. Рассчитайте методом стандартных растворов массу катионов цинка в анализируемом растворе.

271. Для определения содержания меди в латуни навеску последней $a=0,0690$ г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной $h_x=11$ мм. При полярографировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

$C_{Cu} \cdot 10^3$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0
h , мм	5,0	15,0	25,0	35,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание меди в анализируемом образце.

272. При полярографировании 5мл насыщенного раствора бромида свинца на аммонийно-аммиачном фоне высота волны свинца составила 26мм. Высота волны, полученной при полярографировании 0,01 М стандартного раствора свинца в аналогичных условиях, составила 20мм. Определить произведение растворимости бромида свинца.

273. Определить концентрацию кадмия в растворе, если $D=0,72 \cdot 10^{-5}$ $см^2 \cdot сек^{-1}$, $m=2,0$ мг/сек, $\tau=4,4$ сек, а сила тока 10 мка.

274. Для построения калибровочного графика при определении кадмия использовали раствор соли кадмия с молярной концентрацией эквивалента 10^{-4} моль/л, аликвотные части которого разбавляли аммонийно-аммиачным раствором с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л до 25мл и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

V , мл	1	2	3	4	5	6
h , мм	9	16	26,5	35	41	54

Навеску сплава $a=1,000$ г, содержащую кадмий, растворили в азотной кислоте и после обработки разбавили до 250мл. При полярографировании 5мл раствора в аналогичных условиях были получены следующие данные:

h , мм 25; 22,5; 26,5

Рассчитать среднее содержание кадмия в сплаве.

275. При анализе полупроводникового сплава, содержащего кадмий и олово, навеску 4,8мг растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 10мл. Разбавили 1мл исследуемого раствора фоном до 25мл и при полярографировании его получили следующие высоты волн компонентов:

олово – 7мм, кадмий – 17мм

При полярографировании стандартных растворов, разбавленных фоном до 25мл, были получены следующие высоты волн:

	V , мл	$c \cdot 10^4$, г/мл	h , мм
Sn	0,3	1,011	33
Cd	0,3	1,011	33

Определить содержание компонентов в полупроводниковом сплаве (в %).

276. Навеску образца, массой $m=1,0000$ г, содержащего свинец, растворили в 100мл воды, включающей и фоновый электролит. При полярографировании 5мл этого раствора получили полярограмму с высотой волны, равной 10мм. Вычислить массовую долю W свинца (IV) в процентах в анализируемом образце, если при полярографировании 5мл стандартного раствора с молярной концентрацией $C_{ст}=0,01$ моль/л свинца (II) получили полярографическую волну высотой $h_{ст}=20$ мм.

277. Определить концентрацию никеля в растворе, если $D = 0,69 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹, $m = 2,5$ мг/сек, $\tau = 5,2$ сек, а сила тока 12 мка.

278. После соответствующей обработки четырех стандартных образцов стали, содержащих хром, сняли их полярограммы и получили следующие результаты:

Образцы	1	2	3	4
$C_{ст}$, %	0,30	0,42	0,96	1,40
h , мм	8,0	10,0	20,0	28,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание хрома в анализируемом образце, если при его полярографировании высота волны оказалась $h_x=18$ мм.

279. Для полярографического определения фолиевой кислоты в лекарственном препарате навеску препарата массой 0,0570г растворили в 50мл 0,05моль/л раствора карбоната натрия, отобрали 5мл полученного анализируемого раствора, прибавили к нему фоновый электролит и получили 20мл испытуемого раствора. Провели полярографирование испытуемого раствора и получили

полярограмму с высотой полярографической волны $h_x=28$. Навеску 0,0500г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50мл 0,05моль/л раствора карбоната натрия. Из этого раствора последовательно отобрали объемы V , равные 3, 4, 6, 7 и 8 мл, довели объем каждого раствора до 20мл фоновым электролитом. В тех же условиях провели полярографирование стандартных растворов и получили следующие результаты:

V , мл	3	4	6	7	8
h	15	20	30	35	40

Определите массовую долю (в %) фолиевой кислоты в лекарственном препарате методом градуировочного графика.

280. Навеску 0,1г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 25мл и разбавили 5мл раствора фона до 25мл. При полярографировании высота волны меди оказалась равной 37,5мм. Вычислить содержание меди в образце (в %), если при полярографировании 0,5мл стандартного раствора, содержащего медь, с титром 0,000064г/мл в 25мл фона была получена волна высотой 30,0мм.

281. Для построения калибровочной кривой был использован раствор $MnCl_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,060моль/л. В колбу емкостью 50мл отобрали разные количества $MnCl_2$ и добавили фоновый раствор до метки, а затем раствор полярографировали. При этом получены следующие высоты волн:

$MnCl_2$, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h , мм	7	13	18	25	37	42	56	63

Построить калибровочную кривую и определить, какому содержанию (C_x) в граммах соответствует высота волны $h_x=51$ мм.

282. При полярографировании 8мл насыщенного раствора сульфата бария в соответствующем фоновом электролите высота волны бария составила 18мм. Высота волны, полученная при полярографировании 0,005 М стандартного раствора бария в аналогичных условиях, составила 13мм. Определить произведение растворимости сульфата бария.

283. Для определения содержания примеси свинца в металлическом алюминии навеску последнего $a=7,5860$ г растворили, перенесли в мерную колбу на 50мл и раствор довели водой до метки. При снятии полярограммы высота волны оказалась $h_x=17$ мм. При

полярографировании стандартных растворов соли свинца получили следующие результаты:

$C_{Pb} \cdot 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h , мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание свинца в анализируемом образце.

284. При полярографировании 15мл раствора соли цинка высота волны цинка была 29,5мм. После прибавления 2мл стандартного раствора с концентрацией цинка 0,000256 г-ион/л высота волны увеличилась до 41,5мм. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в моль/л).

285. Для полярографического определения фолиевой кислоты в лекарственном препарате навеску препарата массой 0,0570г растворили в 50мл 0,05моль/л раствора карбоната натрия, отобрали 5мл полученного анализируемого раствора, прибавили к нему фоновый электролит и получили 20мл испытуемого раствора. Провели полярографирование испытуемого раствора и получили полярограмму с высотой полярографической волны $h_x=28$. Навеску 0,0500г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50мл 0,05моль/л раствора карбоната натрия. Из этого раствора последовательно отобрали объемы V , равные 3, 4, 6, 7 и 8 мл, довели объем каждого раствора до 20мл фоновым электролитом. В тех же условиях провели полярографирование стандартных растворов и получили следующие результаты:

V , мл	3	4	6	7	8
h	15	20	30	35	40

Определите массовую долю (в %) фолиевой кислоты в лекарственном препарате методом стандартных растворов.

286. Для определения содержания меди в латуни навеску последней $a=0,1435$ г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной $h_x=28,0$ мм. При полярографировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

$C_{Cu} \cdot 10^3$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0
h , мм	5,0	15,0	25,0	35,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание меди в анализируемом образце.

287. Навеску минерала 0,5650г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 200мл. При полярографировании 10мл раствора, содержащего титан (IV), высота волны оказалась равной 5,50мкА. После прибавления 0,25мл раствора $TiCl_4$ концентрации 0,0000350 г/мл высота волны увеличилась до 6,35мкА. Определить содержание TiO_2 в минерале (в %).

288. При определении содержания никеля в стали навеску последней ($a=0,5г$) растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 250мл. При снятии полярограммы 10мл полученного раствора высота волны оказалась равной $h_x=15мм$, а после добавления 0,1мл стандартного раствора с молярной концентрацией эквивалента $C=0,01$ моль/л высота волны увеличилась до 22мм.

289. Навеску образца сплава, содержащего цинк, растворили в 50мл воды, включающей фоновый электролит. При полярографировании 10мл этого раствора получили полярограмму с высотой волны, равной 14,5мм. Вычислить массу цинка в граммах, если при полярографировании 2мл стандартного раствора с молярной концентрацией эквивалента $C_{ст}=0,02$ моль/л цинка (II) получили полярографическую волну высотой $h_{ст}=25мм$.

290. Для определения содержания примеси свинца в металлическом алюминии навеску последнего $a=2,5г$ растворили, перенесли в мерную колбу на 50мл и раствор довели водой до метки. При снятии полярограммы высота волны оказалась $h_x=6мм$. При полярографировании стандартных растворов соли свинца получили следующие результаты:

$C_{Pb} \cdot 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h , мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Построить калибровочный график и определить процентное содержание свинца в анализируемом образце.

5.2. Кондуктометрический метод анализа

На основании закона Ома:

$$R = \frac{U}{J}, \quad (5.4)$$

где U – напряжение (переменного) тока, В;

J – ток, А;

R – сопротивление раствора между электродами, Ом.

Сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами L и обратно пропорционально площади электродов S :

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S}, \quad (5.5)$$

Величина, обратная сопротивлению раствора, называется **электропроводностью**.

$$w = \frac{1}{R}, \text{ Ом}^{-1} \text{ или См} \quad (5.6)$$

Коэффициент пропорциональности ρ (Ом·см), равный сопротивлению раствора при $\ell=1\text{см}$ и $S=1\text{см}^2$, называется **удельным сопротивлением**. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется **удельной электропроводностью**.

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ или См}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (5.7)$$

Удельная электропроводность определяется по формуле

$$\chi = \frac{k}{R},$$

где k – постоянная сосуда (см^{-1})

Она определяется как отношение

$$k = \frac{L}{S}, \quad (5.8)$$

где L – расстояние между электродами, см;

S – площадь электрода, см^2 .

Эквивалентная электропроводность λ – это электропроводность объема раствора, содержащего 1 эквивалент электролита и помещенного между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C_s}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}, \quad (5.9)$$

где C – концентрация растворенного вещества, г-экв/л.

За молярную массу эквивалента принимается молярная масса одинаковых частиц с единичным зарядовым числом (“зарядом”). (H^+ , Br^- , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/3\text{Al}^{3+}$).

Кроме эквивалентной электропроводности используется молекулярная электропроводность - μ .

$$\mu = n \cdot \lambda, \quad (5.10)$$

где n – валентность электролита.

(Например: для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $n=6$; для H_2SO_4 $n=2$; для HCl $n=1$).

Эквивалентная электропроводность как у сильных, так и у слабых электролитов возрастает с *уменьшением* концентрации раствора и достигает некоторого предельного значения, называемого **эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении** - λ_∞ .

При бесконечном разведении для электролитов обоих типов согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- , \quad (5.11)$$

где λ_+ и λ_- - ионные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разбавлении (подвижности).

5.2.1. Применение метода количественных расчетов

5.2.1.1. Определение концентрации катионов или анионов слабого электролита.

По закону действия масс K_g слабого электролита выражается формулой (напр., для CH_3COOH , NH_4OH):

$$K_g = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} , \quad (5.12)$$

где α – степень диссоциации;

c – концентрация электролита в моль/л;

V – разведение, л.

$$V = \frac{1}{c} \quad (5.13)$$

При приближенных расчетах в случае слабых электролитов степень диссоциации определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (5.14)$$

Концентрация катиона или аниона слабого электролита определяется по уравнению

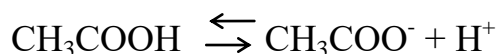
$$C = \alpha \cdot c_{\text{эл-та}} \quad (5.15)$$

Тогда выражение (2.12) можно записать в следующем виде

$$C = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty} V} \quad (5.16)$$

Пример 1. При 25⁰С для уксусной кислоты CH₃COOH при разведении V=32л удельная электропроводность $\chi=4,6 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_{\infty}=348$ См·см⁻²·г-экв⁻¹. Найти степень диссоциации и концентрацию ионов водорода.

Решение.



1. Величину α находим из уравнения (2.11)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

а λ – из уравнения (2.6)

$$\lambda = \frac{1000 \chi}{C_{\text{э}}};$$

$C_{\text{э}}$ – находим из уравнения (2.10)

$$V = \frac{1}{c}$$

Тогда
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda_{\infty} \cdot C_{\text{э}}} = \frac{1000 \cdot \chi \cdot V}{\lambda_{\infty}}$$

$$\alpha = \frac{1000 \cdot 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot 32}{348} = 0,0423$$

2. Молярную концентрацию эквивалента ионов водорода определяем по формуле

$$C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C = \alpha \cdot \frac{1}{V} = 0,0423 \cdot \frac{1}{32} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

5.2.1.2. Определение растворимости малорастворимых солей.

Определение растворимости ($P_{\text{э}}$) этого типа солей основано на том, что насыщенные растворы их можно рассматривать как бесконечно разбавленные растворы сильных электролитов. Последнее обстоятельство позволяет принимать эквивалентную электропроводность (λ) раствора равной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении (λ_{∞}). Вычисление концентрации раствора (растворимость) производится по формуле:

$$C_{\text{э}} = P_{\text{э}} = \frac{\chi_{\text{соли}}}{\lambda_{\infty}} \cdot 1000 \text{ г-ЭКВ/л,} \quad (5.17)$$

где $\chi_{\text{соли}}$ – удельная электропроводность соли, равная $\chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{воды}}$. (5.18)

По вышеуказанной причине

$$\lambda = \lambda_{\infty} = (\lambda_{+} + \lambda_{-}) \quad (5.19)$$

Пример 2. Насыщенный раствор CuSO_4 при 18°C имеет удельную электропроводность $\chi_1 = 5,72 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а вода, взятая для растворения, - $\chi_2 = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Подвижность иона $1/2\text{Cu}^{2+}$ $\lambda_{+} = 45,5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а иона $1/2\text{SO}_4^{2-}$ $\lambda_{-} = 68 \text{ См} \cdot \text{см}^2$. Приняв, что растворенный CuSO_4 диссоциирован нацело, найти при 18°C его растворимость в чистой воде в молях на литр и произведение растворимости.

Решение. Растворимость соли определяем по формуле (2.14), а λ по формуле (5.19).

$$P = \frac{1}{2} P_{\infty} = \frac{\chi_{\text{соли}}}{2 \cdot \lambda_{\infty}} \cdot 1000 = \frac{\chi_{\text{р-ра}} - \chi_{\text{воды}}}{2 \cdot (\lambda_{+} + \lambda_{-})} \cdot 1000 = \frac{(5,72 \cdot 10^{-5} - 1,20 \cdot 10^{-6})}{2 \cdot (45,5 + 68)} \cdot 1000 = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Произведение растворимости соли равно:

$$PP = [\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = P^2 = (2,47 \cdot 10^{-4})^2 = 6,1 \cdot 10^{-8}$$

5.2.1.3. Кондуктометрическое титрование.

Для определения концентрации электролита в растворе применяют метод кондуктометрического титрования. Последний основан на измерении электропроводности при титровании. При этом электропроводность меняется в результате образования *слабо диссоциированного вещества* или образования *осадка малорастворимого вещества* и др. В эквивалентной точке происходит излом прямой (кривой) зависимости электропроводности от объема титрующего раствора. Зная концентрацию вещества в титрующем растворе, определяют количество вещества в исследуемом растворе.

Пример 3. При титровании 100мл хлористоводородной кислоты раствором гидроксида натрия с концентрацией 1,045M (молярная концентрация эквивалента) получены следующие значения сопротивлений:

NaOH, см ³	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Сопротивление, Ом	2564	3521	5650	8065	4831	3401

Определить концентрацию кислоты.

Решение. Для определения концентрации кислоты необходимо построить кривые титрования (см. рис.10). При этом по оси ординат откладывают объем титрующего раствора, а по оси абсцисс величину $1/R$, пропорциональную удельной электропроводности раствора (χ). Вычисленные значения $1/R$ сводим в таблицу.

R	2564	3521	5650	8065	4831	3401
$\frac{1}{R} \cdot 10^{-4}$	3,900	2,841	1,770	1,240	2,070	2,941

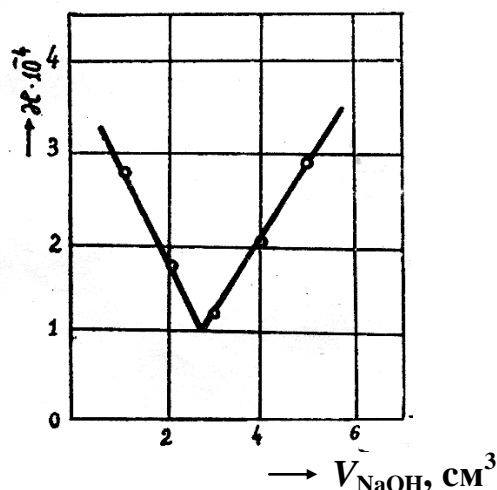


Рис. 10.

Как видно из рисунка, излом прямой наблюдается при добавлении к раствору HCl 2,8мл раствора NaOH. Концентрация HCl определяется по уравнению:

$$V_{HCl} \cdot c_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} ;$$

$$c_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}}{V_{HCl}} = \frac{1,45 \cdot 2,8}{100} = 0,029 \text{ моль/л.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

291. Ниже даются значения удельной электропроводности раствора хлористоводородной кислоты, к 100см^3 которой были прибавлены различные количества 7 M раствора гидроксида натрия. Построить график зависимости удельной электропроводности χ от объема добавляемой NaOH и, пренебрегая увеличением объема раствора вследствие прибавления незначительного количества гидроксида, определить молярную концентрацию эквивалента хлористоводородной кислоты.

$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	0,28	0,6	0,92	1,38	2,16
--------------------------	------	-----	------	------	------

$\chi, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	0,0306	0,0233	0,0166	0,0154	0,0288
--------------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------

292. При 25°C эквивалентная электропроводность раствора фумаровой кислоты при разбавлении в 32л равна $60,1\text{См}\cdot\text{см}^2$, а значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении достигает $385,6 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Вычислить концентрацию ионов водорода фумаровой кислоты.
293. При 25°C эквивалентная электропроводность раствора малеиновой кислоты при разбавлении в 32л равна $170,0 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении достигает $391,8 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Вычислить концентрацию ионов водорода малеиновой кислоты.
294. При 25°C удельная электропроводность раствора этиламина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$) при разведении в 16л равна $1,312\cdot 10^{-3} \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна $232,6 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Найти концентрацию ионов гидроксила.
295. При 25°C концентрация насыщенного раствора уксусно-кислого серебра ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) равна $0,0664 \text{ моль/л}$. При этой же температуре эквивалентная электропроводность данного раствора $75,2 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $101,5 \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Каково произведение растворимости для $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$?

Примечание. При решении задачи необходимо учесть степень диссоциации соли.

296. Значения удельной электропроводности растворов хлористоводородной кислоты, к 100см^3 которой были прибавлены различные количества 8 M раствора гидроксида натрия, приведены ниже. Построить график зависимости χ от объема добавляемой NaOH и, пренебрегая увеличением объема раствора вследствие прибавления незначительного количества раствора гидроксида, определить молярную концентрацию эквивалента хлористоводородной кислоты.

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	0,32	0,60	0,92	1,56	2,34
$\chi, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	0,0322	0,0253	0,0186	0,0164	0,0296

297. Удельная электропроводность насыщенного раствора бромистого таллия при 20°C равна $2,158\cdot 10^{-4} \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, а удельная электропроводность воды при той же температуре – $0,044\cdot 10^{-6} \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность TlBr при бесконечном

разведении $138,3 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Вычислить растворимость бромистого таллия в граммах на литр.

298. Удельная электропроводность насыщенного раствора хлористого серебра при 25°C равна $3,1\cdot 10^{-6}$, а удельная электропроводность употребившейся воды – $1,3\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность AgCl при бесконечном разбавлении равна 137,5. Какова растворимость AgCl в граммах на литр при 25°C ?

299. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaSO_4 при 25°C $4,58\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, а использованной воды – $1,52\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность BaSO_4 при бесконечном разведении равна $143 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Какова растворимость сульфата бария при 20°C в грамм-эквивалентах на литр, молях на литр и граммах на литр?

300. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора хлорида серебра AgCl при 25°C составляет $\chi_1=3,41\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$; удельная электропроводность чистой воды при той же температуре равна $\chi(\text{H}_2\text{O})=1,6\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Определите молярную растворимость и произведение растворимости хлорида серебра при 25°C , если предельные подвижности ионов серебра (I) и хлорид-ионов равны $\lambda^\circ(\text{Ag}^+)=62,2$; $\lambda^\circ(\text{Cl}^-)=76,4 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

301. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания кислоты в растворе:

C_{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi\cdot 10^4 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg\chi-\lg C_{\text{HF}}$ и с его помощью определить концентрацию фтористоводородной кислоты, если ее удельная электропроводность равна $3,2\cdot 10^4 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Определить титр этого раствора.

302. При титровании 50см^3 соляной кислоты раствором $0,01\text{M}$ NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , см^3	0	2	4	6	8	10
Электропроводность раствора, $W\cdot 10^3$, См	1,5	1,09	0,672	0,633	0,991	1,35

Построить график титрования в координатах $W-V_{\text{NaOH}}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента соляной кислоты и определить содержание HCl (в граммах) в исследуемом растворе.

303. Удельная и эквивалентная электропроводность водного раствора хлорида бария при 25⁰С равны соответственно $1,191 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (за вычетом электропроводности чистой воды) и $119,1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию хлорида бария в анализируемом растворе.

304. При титровании 20см³ азотной кислоты раствором 1,012М NaOH получили следующие данные:

Электропроводность раствора, $W \cdot 10^3$, См	4,05	1,93	2,35	3,27
V_{NaOH} , см ³	2	4	6	8

Построить график титрования в координатах $W-V_{\text{NaOH}}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты и определить содержание HNO₃ (в граммах) в исследуемом растворе.

305. При 25⁰С для масляной кислоты C₃H₇COOH при разведении $v=64$ л удельная электропроводность $\chi=1,812 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_{\infty}=232,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Найти степень диссоциации и концентрацию ионов водорода.

306. Для определения концентрации HBr используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания кислоты в растворе:

C_{HBr} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg \chi - \lg C_{\text{HBr}}$ и с его помощью определить концентрацию бромной кислоты, если ее удельная электропроводность равна $20,1 \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

307. По приведенным ниже данным

C_{KOH} , моль/л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
λ , См·ЭКВ ⁻¹ ·см ²	219	213	206	203	197

Определить концентрацию гидроксида калия (в г/л), если удельная электропроводность раствора равна $0,058 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

308. При титровании 30см³ серной кислоты раствором 1,503М NaOH получили следующие данные:

V_{NaOH} , см ³	0	2	4	6	8	10
Электропроводность раствора,	8,72	-	2,88	2,72	-	5,52

$W \cdot 10^3, \text{См}$						
---------------------------	--	--	--	--	--	--

Построить график титрования в координатах $W-V_{\text{NaOH}}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента серной кислоты и определить содержание H_2SO_4 (в граммах) в исследуемом растворе.

309. Для определения концентрации HCl используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания кислоты в растворе:

$C_{\text{HCl}}, \text{моль/л}$	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg \chi - \lg C_{\text{HCl}}$ и с его помощью определить концентрацию хлористоводородной кислоты и ее содержание (в г), если ее удельная электропроводность равна $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для определения взяли 30мл HCl .

310. Для определения KOH в воде используют зависимость эквивалентной электропроводности от молярной концентрации эквивалента гидроксида калия:

$C_{\text{KOH}}, \text{моль/л}$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$\lambda, \text{См} \cdot \text{ЭКВ}^{-1} \cdot \text{см}^2$	219	213	206	203	197

Определить концентрацию KOH (в г/мл), если удельная электропроводность $0,058 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

311. Для определения концентрации пиперидина $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ используют зависимость удельной электропроводности χ от концентрации пиперидина в растворе:

$C, \text{1г Vл}$	0,107	0,214	0,428	0,856	1,712
$\chi \cdot 10^{-3}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,88	2,05	1,38	0,925	0,608

Определить молярную концентрацию пиперидина, если его удельная электропроводность равна $1,67 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

312. При титровании 50 см^3 фтористоводородной кислоты раствором $0,6230 \text{ M NaOH}$ получили следующие данные:

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	0	2	4	6	8	10
$W \cdot 10^3, \text{См}$	4,49	3,00	1,52	1,50	2,25	3,04

Построить по этим данным график титрования в координатах $W-V_{\text{NaOH}}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента фтористоводородной кислоты и содержание ее (в г) в исследуемом растворе.

313. Для определения концентрации N_2H_5OH в воде используют зависимость мольной электропроводности от разбавления N_2H_5OH в воде:

Разбавление, V	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256
Мольная электропроводность, μ	1,7	2,1	2,7	3,8	5,5

Определить мольную концентрацию эквивалента N_2H_5OH , если его удельная электропроводность равна $3 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

314. Для определения концентрации HJ используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания кислоты в растворе:

C_{HJ} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg \chi - \lg C_{HJ}$ и с его помощью определить концентрацию HJ , если ее удельная электропроводность равна $28,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для определения взяли 10мл кислоты.

315. Для определения концентрации HCl в пиредине используют зависимость сопротивления W от содержания кислоты в растворе пиредина:

C , молярная концентрация эквивалента	0,5	0,25	0,125	0,065	0,032
W , Ом	34,7	57,9	91,5	130	199

Определить концентрацию HCl , если сопротивление этого раствора равно 120 Ом.

316. При $16,3^\circ$ насыщенный раствор щавелевокислого бария (BaC_2O_4) имеет удельную электропроводность $\chi_1 = 6,77 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а вода, взятая для растворения, - $\chi_2 = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Подвижность иона $\frac{1}{2} Ba^{2+}$ $\lambda_+ = 50,6 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а иона $\frac{1}{2} C_2O_4^{2-}$ $\lambda_- = 58,4 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Приняв, что растворенный BaC_2O_4 диссоциирован нацело, найти при $16,3^\circ$ его растворимость в чистой воде в молях на литр и произведение растворимости.

317. При титровании 10 см^3 хлористоводородной кислоты раствором $0,1000M$ $NaOH$ получили следующие данные:

Электропроводность раствора, $W \cdot 10^3$, См	1,42	0,85	0,70	1,15	1,62
V_{NaOH} , см^3	2	4	6	8	10

Построить график титрования в координатах $W - V_{NaOH}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию

эквивалента хлористоводородной кислоты и определить ее содержание (в г) в исследуемом растворе.

318. Для определения концентрации КJ в спирте используют зависимость сопротивления от содержания иодида калия в спирте:

C_{KJ} , мг/25мл	0,52	1,04	1,78	2,41	3,35
R , Ом	7,20	3,64	2,15	1,59	1,16

Построить по этим данным калибровочный график $W - C$ и с его помощью определить молярную концентрацию эквивалента иодида калия, если сопротивление этого раствора равно 3,10 Ом.

319. Для определения концентрации H_2SO_4 используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания кислоты в растворе:

$C_{H_2SO_4}$, моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\chi \cdot 10^{-4}$, См·см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $lg\chi - lg C_{H_2SO_4}$ и с его помощью определить концентрацию серной кислоты, если ее удельная электропроводность равна $14,4 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻¹, а для определения взяли 15мл серной кислоты. Определить содержание кислоты (в г) и ее титр (г/мл).

320. Для определения концентрации NH_4OH в воде используют зависимость удельной электропроводности χ от содержания щелочи в растворе (в %):

C , вес. %	5	10	15	20	25
χ , См·см ⁻¹	0,0918	0,1776	0,2586	0,3365	0,4025

Определить концентрацию гидроксида аммония (а г/л), если удельная электропроводность этого раствора составляет 0,2250 См·см⁻¹.

5.3. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический метод анализа основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Гальванический элемент состоит из двух электродов, индикаторного и электрода сравнения, погруженных в один раствор (цепь без переноса), либо в два различающихся по составу раствора, связанных жидкостным контактом (цепь с переносом).

Электроды, применяемые в потенциометрии, должны быть обратимыми – их потенциал должен изменяться с изменением концентрации ионов в растворе в соответствии с уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (5.20)$$

где E – равновесный потенциал;
 E^0 – стандартный потенциал, равный равновесному, если активности всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице;
 n – число электронов, участвующих в полуреакции.

Различают *прямую потенциометрию* (ионометрию) – непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и *косвенную – потенциометрическое титрование* – регистрация изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

Электрод, реагирующий на изменение концентрации определяемого иона в растворе и заменяющий индикатор в условиях обычного титрования, называется индикаторным. Его потенциал определяется по отношению к неполяризуемому электроду, называемому стандартным, потенциал которого в процессе титрования постоянен и служит исключительно для определения потенциала индикаторного электрода.

В процессе потенциометрического титрования концентрация реагирующих веществ или ионов все время изменяется, что влечет за собой изменение равновесного потенциала электрода. Если вычислить его значение E_x по уравнению Нернста соответственно различным моментам титрования и построить график в координатах $E_x - V_{\text{мл}}$, где $V_{\text{мл}}$ – объем добавленного рабочего раствора, то получится кривая титрования с резким скачком потенциала электрода. Вертикальный участок кривой четко указывает на точку эквивалентности (рис.11).

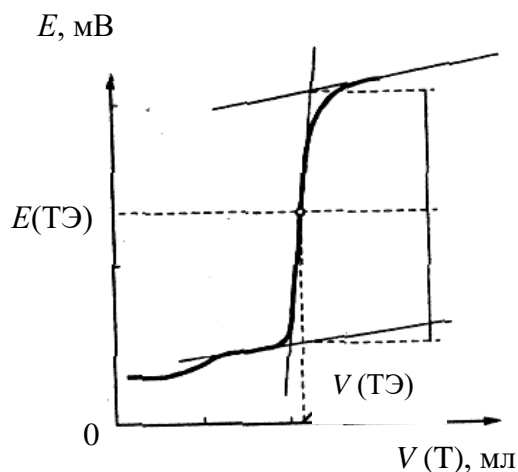


Рис. 11. Графическое определение точки эквивалентности на интегральной кривой потенциометрического титрования.

По кривым потенциометрического титрования определяют объем израсходованного титранта V (ТЭ) в точке эквивалентности, которую находят на кривых титрования следующим образом: для нахождения V (ТЭ) по интегральной кривой потенциометрического титрования проводят касательные к кривой, как показано на рис.11, и определяют положение ТЭ – среднюю точку между касательными. Этой ТЭ соответствует значение $V(\text{ТЭ})$ на оси абсцисс.

При малом угле наклона графика зафиксировать точку эквивалентности бывает трудно. Тогда используют дифференциальную потенциометрическую кривую, которую строят в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, где ΔE - изменение потенциала электрода между двумя объемами добавленного рабочего раствора; ΔV – объем добавленного рабочего раствора. В этом случае точка эквивалентности определяется максимумом на кривой (рис.12).

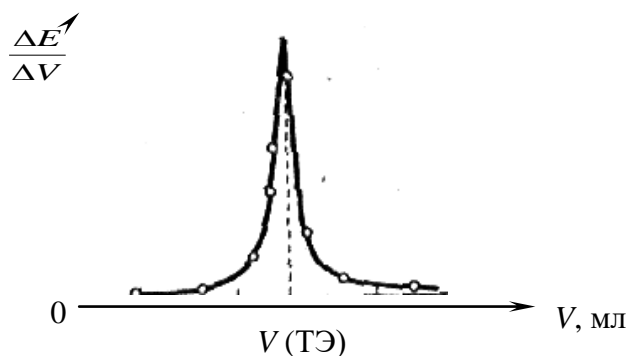


Рис. 12. Графическое определение точки эквивалентности на дифференциальной кривой титрования по первой производной и объема V (ТЭ) израсходованного титранта.

Объем титранта V (ТЭ), прибавленного в ТЭ, можно определить не только графически, но и расчетным путем по формуле:

$$V(\text{ТЭ}) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2} \quad (5.21)$$

где V_1 – объем прибавленного титранта, соответствующий последнему измерению до ТЭ;

V_2 – объем прибавленного титранта, соответствующий первому измерению после ТЭ;

$$A_1 = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V_1} \right), \quad A_2 = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V_2} \right)$$

A_1 и A_2 – вторые производные от ЭДС по объему титранта соответственно до и после ТЭ;

ΔE – изменение потенциала, соответствующее прибавлению ΔV титранта.

Определение концентрации веществ методом градуировочного графика, методом потенциометрического титрования с использованием графических и расчетного способов

5.3.1. Метод градуировочного графика (прямая потенциометрия).

По этому методу готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию C определяемого вещества.

Составляют гальваническую цепь из индикаторного электрода и электрода сравнения и измеряют ЭДС или рН всех приготовленных эталонных растворов, в зависимости от поставленной задачи. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ЭДС – C или рН – C .

Затем в тех же условиях измеряют ЭДС цепи с анализируемым раствором и по градуировочному графику находят концентрацию $C(x)$.

Пример 1. Анализируемый раствор содержит фторид – ионы F^- . Для их определения составили гальваническую цепь из фторид – селективного электрода (индикаторный электрод) и хлоридсеребряного (электрод сравнения).

Приготовили эталонных растворов с известной концентрацией фторид – ионов, измерили ЭДС цепи для каждого эталонного раствора и получили следующие результаты:

$C(F^-)$, моль/л	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
рF	6	5	4	3	2	1
ЭДС, мВ	382	325	270	210	157	100

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ.

Построить калибровочный график в координатах ЭДС – рF = $-\lg C(F^-)$ и вычислить концентрацию фторид – ионов в анализируемом растворе.

ЭДС, мВ

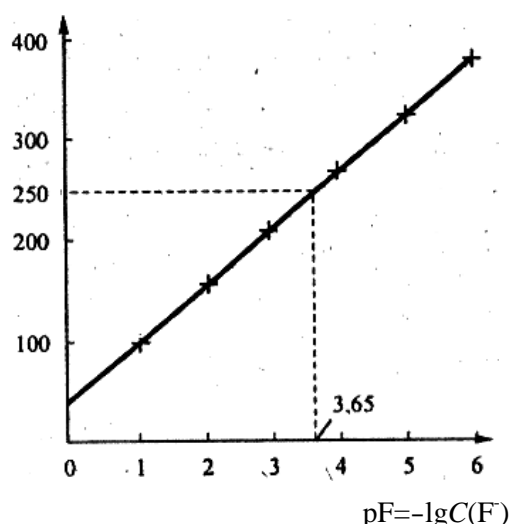


Рис. 13. Градуировочный график для определения фторид-ионов методом прямой потенциометрии с использованием фторид-селективного электрода к примеру 1.

Решение. Строим график зависимости ЭДС от содержания фторид-ионов (см. рисунок). По графику определяем, какому значению $pF = -\lg C(F)$ соответствует ЭДС, равная 250 мВ.

Этому значению ЭДС на градуировочном графике соответствует величина $pF = -\lg C(F) = 3,65$, откуда $C(F^-) = 2,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5.3.2. Метод потенциометрического титрования с использованием графических и расчетного способов

5.3.2.1. Графический способ определения ТЭ на интегральной кривой потенциометрического титрования.

Пример 2. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V$ (интегральную) и определить молярную концентрацию хлорид-ионов в растворе $C(Cl^-)$, если при титровании 50 мл анализируемого раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра $AgNO_3$ с молярной концентрацией 0,1000 моль/л получили следующие результаты:

$V(T)$, мл	23,5	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,5
E , мВ	146	165	194	233	316	340	373	385

Решение. По полученным данным строим интегральную кривую потенциометрического титрования.

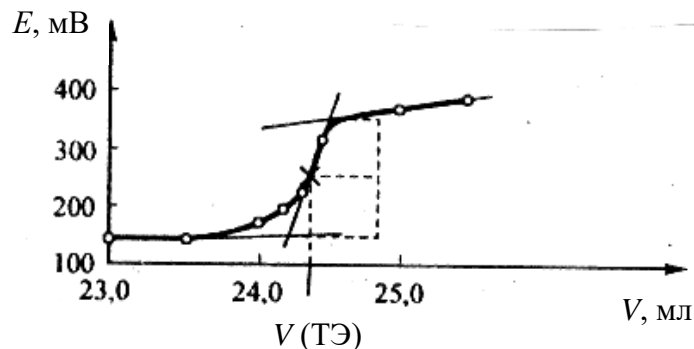


Рис. 14. Рисунок к примеру 2.

Для нахождения V (ТЭ) на интегральной кривой потенциометрического титрования проводим касательную к кривой, как показано на рис.14 и определяем положение ТЭ – среднюю точку между касательными. Этой ТЭ соответствует значение V (ТЭ) = 24,34 мл.

Рассчитаем концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{Cl}^-)} = \frac{0,1 \cdot 24,34}{50} = 0,0487 \text{ моль/л}$$

5.3.2.2. Графический способ определения ТЭ на дифференциальной кривой титрования по первой производной.

Пример 3. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V$ (интегральную) и определить молярную концентрацию хлорид – ионов в растворе $C(\text{Cl}^-)$, если при титровании 50 мл анализируемого раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра AgNO_3 с молярной концентрацией 0,1000 моль/л получили следующие результаты:

$V(\text{T}), \text{мл}$	23,5	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,5
$E, \text{мВ}$	146	165	194	233	316	340	373	385

Решение. По полученным данным потенциометрического титрования рассчитаем величины, требующиеся для построения дифференциальной кривой титрования по первой производной. Эти величины представлены ниже:

$V, \text{мл}$	$E, \text{мВ}$	$\Delta E, \text{мВ}$	$\Delta V, \text{мл}$	$\Delta E / \Delta V$
23,50	146	19	0,50	38
24,00	165	29	0,20	145
24,20	194	39	0,10	385
24,30	233	83	0,10	833
24,40	316	24	0,10	238
24,50	340	33	0,50	66
25,00	373	12	0,50	24
25,50	385			

Строим дифференциальную кривую по первой производной в координатах $\Delta E / \Delta V - V$.

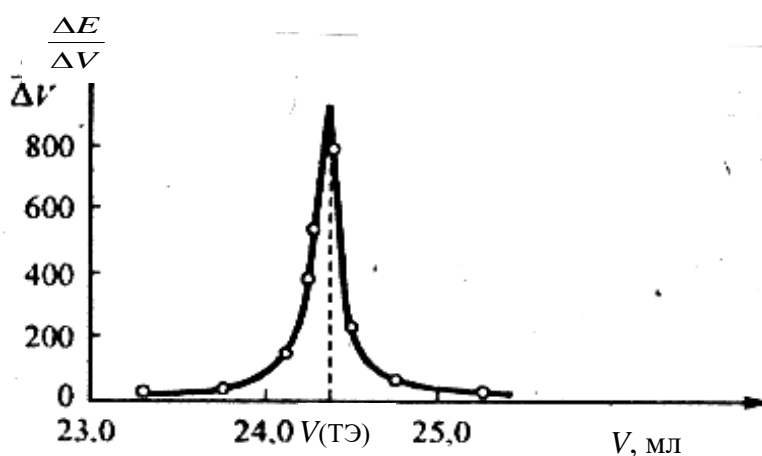


Рис. 15. Рисунок к примеру 3.

На дифференциальной кривой титрования по первой производной (см. рис.15) положению ТЭ соответствует точка пересечения экстраполированных ветвей кривых: $V(\text{ТЭ}) = 24,33$ мл.

Рассчитаем концентрацию хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{T}) \cdot V(\text{T})}{V(\text{Cl}^-)} = \frac{0,1 \cdot 24,33}{50} = 0,04866 = 0,0487 \text{ моль/л.}$$

5.3.3. Расчетный способ

Пример 4. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V$ (интегральную) и определить молярную концентрацию хлорид – ионов в растворе $C(\text{Cl}^-)$, если при титровании 50 мл анализируемого раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра AgNO_3 с молярной концентрацией 0,1000 моль/л получили следующие результаты:

$V(\text{T})$, мл	23,5	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,5
E , мВ	146	165	194	233	316	340	373	385

Решение. Объем титранта $V(\text{ТЭ})$, прибавленного в ТЭ, можно определить расчетным путем по формуле (5.21).

Рассчитаем соответствующие величины.

V , мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\Delta E / \Delta V$
----------	----------	-----------------	-----------------	-----------------------

23,50	146	19	0,50	38
24,00	165	29	0,20	145
24,20	194	39	0,10	385
24,30	233	83	0,10	833
24,40	316	24	0,10	238
24,50	340	33	0,50	66
25,00	373	12	0,50	24
25,50	385			

Рассчитаем V (ТЭ) по формуле (5.21)

$$V(\text{ТЭ}) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2} = 24,30 + (24,40 - 24,30) \frac{448}{448 + 595} = 24,34 \text{ мл.}$$

где V_1 и V_2 – объем титранта, прибавленного соответственно при последнем измерении до ТЭ и при первом измерении после ТЭ;

A_1 и A_2 – вторые производные от ЭДС по объему титранта, соответственно до и после ТЭ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

321. Пластинку магния опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал получился равным – 2,45 В. Найти концентрацию ионов магния в растворе.
322. ЭДС гальванического элемента из платинового электрода в растворе, содержащем Fe (III) и Fe (II), и насыщенного каломельного электрода (НКЭ) равна 0,558 В. Каково отношение Fe (III) / Fe (II)? $E_{\text{НКЭ}}=0,242$ В.
323. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (относительно СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов Ag^+ , если $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = 0,799$ В.
324. Анализируемый раствор содержит нитрат – ионы. Для их определения составили гальваническую цепь из индикаторного нитрат - селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти эталонных растворов с известной концентрацией нитрат – ионов и получили следующие результаты:

$c(\text{NO}_3^-)$, моль/л	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	330	275	225	170	120

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ. Определите методом градуировочного графика титр нитрат – ионов в анализируемом растворе.

325. Анализируемый раствор хлороводородной кислоты объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Отобрали 20,00 мл испытуемого раствора, провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

V , мл	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в анализируемом растворе графическим и расчетным способами.

326. Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в серной кислоте с молярной концентрацией 0,5 моль/л, провели потенциометрическое титрование железа (II) стандартным раствором сульфата церия (IV) с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л и получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта, E – ЭДС цепи):

V , мл	10,00	18,00	19,80	20,00	20,80	22,00	30,00
E , мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Определите молярную массовую долю железа (II) в анализируемом растворе графическим и расчетным методами.

327. Навеску сульфамидного препарата растворили в 10 мл разбавленной хлороводородной кислоты и получили анализируемый раствор, который разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Провели потенциометрическое титрование испытуемого раствора стандартным 0,05 моль/л раствором нитрита натрия и получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта, E – ЭДС цепи):

V , мл	15	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
E , мВ	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфамидного препарата в анализируемом растворе.

328. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NaCl раствором $AgNO_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,2000 моль/л получили следующие результаты:

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ мл}$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
$E, \text{ мВ}$	307	328	342	370	388	428	517	606	646

329. Навеску сплава 2,1574 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании 25,0 мл приготовленного раствора раствором NaCl с молярной концентрацией эквивалента 0,1250 моль/л получили следующие результаты:

$V_{\text{NaCl}}, \text{ мл}$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$E, \text{ мВ}$	689	670	652	634	594	518	441	401	383

330. Электродвижущая сила элемента $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{раствор кислоты} | \text{1M каломельный полуэлемент}$ при 28°C равна 0,571 В. Вычислить концентрацию ионов водорода и pH раствора. Потенциал каломельного полуэлемента в растворе с 1 молярной концентрацией эквивалента $E_a^\circ = 0,2821$ В. Потенциал стандартного водородного электрода $E_k = -0,0591 \lg[\text{H}^+]$.

331. Провели потенциометрическое титрование $V(x) = 15,0$ мл = 0,015 л анализируемого раствора азотной кислоты стандартным раствором гидроксида аммония (NH_4OH) с концентрацией 0,12 моль/л и получили следующие результаты ($V_{(T)}$ – объем прибавленного титранта).

$V_{(T)}, \text{ мл}$	5,0	5,10	5,20	5,30	5,40	5,50	5,60
$E, \text{ мВ}$	250	263	291	391	446	468	478

Определить молярную концентрацию и массу азотной кислоты в анализируемом растворе с использованием расчетного способа по второй производной $\Delta(\Delta E/\Delta V)$.

332. Определить концентрацию NH_4Cl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4Cl раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}, \text{ мл}$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$E, \text{ мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Конечную точку титрования определить расчетным способом и графически по первой производной.

333. Определить концентрацию KCN в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора KCN раствором AgNO_2 с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л получили следующие результаты:

$V_{\text{AgNO}_2}, \text{ мл}$	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5	11,0
$E, \text{ мВ}$	- 252	- 216	- 153	- 116	24	376	340	340	340

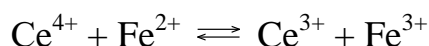
Конечную точку титрования определить расчетным способом и графически по интегральной кривой.

334. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NaCl раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}, \text{ мл}$	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
$E, \text{ мВ}$	501	552	570	589	629	704	737	757

Конечную точку титрования определить расчетным способом.

335. Из навески сплава 1,2000 г железо перевели в Fe (II) и оттитровали $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с молярной концентрацией эквивалента 1,000 моль/л:

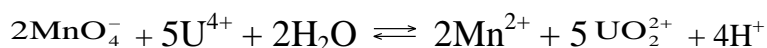


Вычислить процентное содержание железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}, \text{ мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	712	771	830	889	1110	1332	1391

Конечную точку титрования определить расчетным способом и графически по первой производной.

336. Из навески руды 0,0800 г уран перевели в U^{4+} и оттитровали KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л:

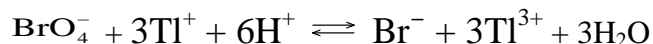


Вычислить процентное содержание урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{\text{KMnO}_4}, \text{ мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	301	330	359	389	1173	1486	1498

Конечную точку титрования определить расчетным способом и графически по интегральной кривой.

337. Из навески образца 2,0400 г таллий перевели $Tl(I)$ и оттитровали $KBrO_3$ в солянокислой среде с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л:

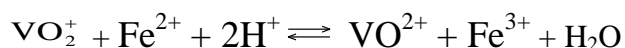


Вычислить процентное содержание таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{KBrO_3}, \text{ мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

Конечную точку титрования определить расчетным способом и графически по первой производной.

338. Из навески 2,0000 г стали ванадий перевели в раствор и оттитровали раствором сульфата железа (II) с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л:

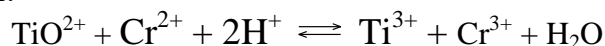


Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{FeSO_4}, \text{ мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	1058	999	940	901	885	841	830

Конечную точку титрования определить графически по первой производной и сравнить результаты с расчетным способом определения.

339. Из навески руды 0,6000 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали раствором $CrCl_2$ с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л:



Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{CrCl_2}, \text{ мл}$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	159	100	41	- 18	- 155	- 292	- 351

используя расчетный способ при определении объема раствора $CrCl_2$ в конечной точке титрования.

6. Хроматографические методы анализа

Хроматография – область науки, изучающая процессы, основанные на перемещении зоны вещества вдоль неподвижного слоя (сорбента) в потоке подвижной фазы и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

Эти процессы регистрируются с помощью хроматографа. Запись результатов хроматографического анализа на диаграмной ленте называется хроматограммой. Она представляет зарегистрированную во времени последовательность показаний регистратора. Каждому разделенному компоненту смеси соответствует свой пик на хроматограмме, при этом по оси абсцисс откладывается время (расстояние), а по оси ординат – величина аналитического сигнала, пропорциональная содержанию данного компонента в разделяемой смеси.

Схематическое изображение хроматограммы в случае разделения трехкомпонентной смеси показано на рис.11.

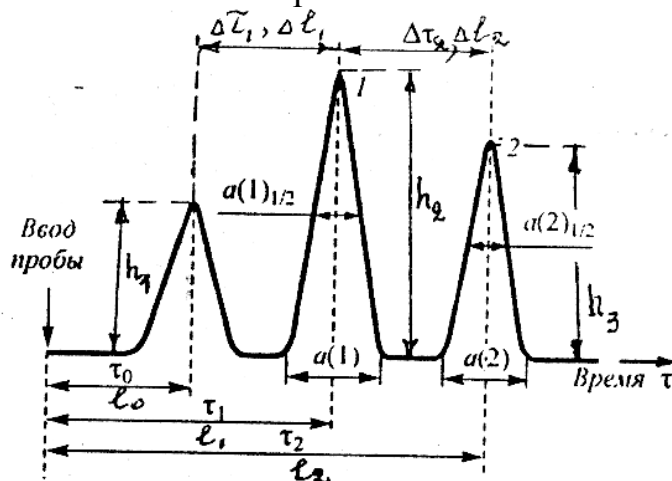


Рис.11 Схематическое изображение хроматограммы в случае разделения трехкомпонентной смеси: τ_0 – время выхода несорбируемого компонента; τ_1 – время удерживания компонента 1; τ_2 – время удерживания компонента 2; $a(1)$ и $a(2)$ – ширина пиков компонентов 1 и 2; $a(1)_{1/2}$ и $a(2)_{1/2}$ – полуширина пиков компонентов 1 и 2; $\Delta\tau$ – разделение пиков.

Для характеристики разделяемых компонентов в смеси вводятся хроматографические параметры.

1. Параметры удерживания:

- время удерживания – τ ;
- расстояние удерживания – ℓ .

2. Параметры разделения:

- степень разделения R_S (разрешение пиков).

$$R_s = \frac{2\Delta\tau}{a(1) + a(2)} = \frac{\Delta\tau}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}}$$

или

$$R_s = \frac{2\Delta\ell}{a(1) + a(2)} = \frac{\Delta\ell}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}} \quad (6.1)$$

3. Параметры, характеризующие эффективность колонки:

- число теоретических тарелок – n

$$n = 5,5545 (\tau/a_{1/2})^2$$

или $n = 5,545 (\ell/a_{1/2})^2$ (6.2)

- высота, эквивалентная теоретической тарелке - H

$$H = \frac{L}{n}, \quad (6.3)$$

где L – длина хроматографической колонки

Значения времени удерживания (τ), полуширины пика ($a_{1/2}$), расстояния удерживания (ℓ) должны быть выражены в одних единицах: либо времени, либо длины.

Для количественных определений разделяемых компонентов смеси вводятся такие параметры, как площади пиков или их высоты, нормировка площадей, поправочные коэффициенты.

Так как между площадью пика в смеси и его концентрацией существует прямо пропорциональная зависимость, то можно записать

$$S = k \cdot m, \quad (6.4)$$

где S – площадь пика;

k – коэффициент пропорциональности;

m – масса данного компонента.

- площадь пика – S .

$$S = \frac{1}{2} h \cdot a = h \cdot a_{1/2} \quad (6.5)$$

где h – высота пика;

a – ширина пика у основания.

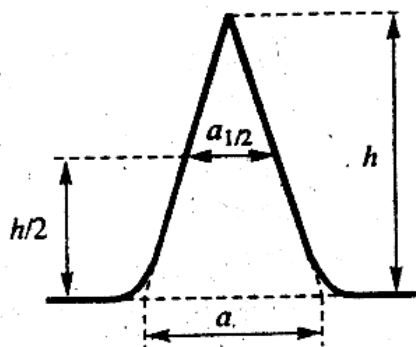


Рис.12 К определению площади пика на хроматограмме

- нормировка площадей – $W, \%$.

Нормировка площадей – это расчет процентного состава смеси путем деления измеренной площади каждого пика на сумму площадей всех пиков, принимаемых за 100%.

$$W_i, \% = \frac{S_i}{\sum_1 S_i} \cdot 100\% \quad (6.6)$$

- поправочные коэффициенты – k .

Различие в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов. Масса (m) стандартного компонента при хроматографическом анализе известна. Для каждой концентрации стандартного компонента определяют площадь пика, затем соответственно рассчитывают поправочные коэффициенты, а для дальнейших расчетов используют среднее значение поправочного коэффициента.

$$k_{cp} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + \dots k_i}{i} , \quad (6.7)$$

где $k_i = \frac{S_i}{m_i} , \quad (6.8)$

тогда с учетом поправочного коэффициента формула (3.6) преобразуется:

$$W, \% = \frac{S_i k}{\sum_1 S_i} \cdot 100\% \quad (6.9)$$

Расчет содержания определяемого вещества

методом абсолютной калибровки, методом внутренней нормализации и методом внутреннего стандарта

Метод абсолютной калибровки обычно предполагает построение градуировочного графика по стандартным смесям, как и в других физических методах.

Метод внутренней нормализации предполагается, что пики возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100%. Расчет ведут по формулам (6.6) или (6.9).

Пример 1. Рассчитайте массовую долю (%) пропана, пентана, гексана и гептана в смеси по следующим данным:

Углеводород	пропан	пентан	гексан	гептан
$S, \text{мм}^2$	25	40	52	64
k_i	0,60	0,62	0,65	0,70

Решение. Используя формулу (6.9), производим расчет:

$$\begin{aligned} \sum (S_i \cdot k_i) &= 25 \cdot 0,60 + 40 \cdot 0,62 + 52 \cdot 0,65 + 64 \cdot 0,70 = \\ &= 15 + 24,8 + 33,8 + 44,8 = 118,4 \text{см}^2 \end{aligned}$$

$$W_{\text{пропан}\%} = \frac{25 \cdot 0,6}{118,4} \cdot 100 = 12,67\%$$

$$W_{\text{пентан}\%} = \frac{40 \cdot 0,62}{118,4} \cdot 100 = 20,95\%$$

$$W_{\text{гексан}\%} = \frac{52 \cdot 0,65}{118,4} \cdot 100 = 28,54\%$$

$$W_{\text{гептан}\%} = \frac{64 \cdot 0,70}{118,4} \cdot 100 = 37,84\%$$

Пример 2. Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность колонки ($L=1000\text{мм}$) – число теоретических тарелок n ; высоту, эквивалентную теоретической тарелке H ; степень разделения R_S , а также массовую долю W каждого компонента смеси в процентах, если на хроматограмме получено 3 пика разделенных компонентов смеси со следующими характеристиками (ℓ , $a_{1/2}$, h – соответственно расстояние удерживания, полуширина пика и его высота, измеренная в мм). Данные представлены в таблице.

Компонент смеси	ℓ , мм	$a_{1/2}$, мм	h , мм
ацетон	42	4	6
метилэтилкетон	68	5	181

гексанон - 3	96,3	5	48,4
--------------	------	---	------

1. Степень разделения R_1 и R_2 двух пар рассчитываем по формуле (6.1) заменив время удерживания τ на расстояние удерживания ℓ , мм.

$$R_1 = \frac{\Delta \ell_1}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}} = \frac{68 - 42}{4 + 5} = 2,89$$

$$R_2 = \frac{\Delta \ell_2}{a(2)_{1/2} + a(3)_{1/2}} = \frac{96,3 - 68}{5 + 5} = 2,83$$

Полученные значения больше единицы, следовательно, пики всех трех компонентов разделяются.

2. Число теоретических тарелок n вычислим по формуле (6.2), заменив время удерживания на расстояние удерживания ℓ , мм, и высоту, эквивалентную теоретической тарелке – H .

Для ацетона

$$n = 5,545 \cdot \left(\frac{\ell}{a_{1/2}}\right)^2 = 5,545 \cdot \left(\frac{42}{4}\right)^2 = 611, \quad H = \frac{1000}{611} = 1,637$$

Для метилэтилкетона

$$n = 5,545 \cdot \left(\frac{68}{5}\right)^2 = 1026, \quad H = \frac{1000}{1026} = 0,975$$

Для гексанона – 3

$$n = 5,545 \cdot \left(\frac{96,3}{5}\right)^2 = 2057, \quad H = \frac{1000}{1057} = 0,486$$

3. Массовую долю (W) каждого компонента в процентах рассчитаем по формуле (3.6), воспользовавшись методом внутренней нормализации. Для этого вначале вычислим площадь каждого пика по формуле (6.5).

Для ацетона

$$S_1 = a(1)_{1/2} \cdot h_1 = 4 \cdot 6 = 24 \text{ мм}^2$$

Для метилэтилкетона

$$S_2 = a(2)_{1/2} \cdot h_2 = 5 \cdot 181 = 905 \text{ мм}^2$$

Для гексанона – 3

$$S_3 = a(3)_{1/2} \cdot h_3 = 5 \cdot 48,4 = 242 \text{ мм}^2$$

Сумма площадей всех трех пиков равна:

$$\sum S_i = S_1 + S_2 + S_3 = 24 + 905 + 242 = 1171$$

Массовая доля в процентах равна:

Для ацетона

$$w_1 = \frac{S_1}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{24}{1171} \cdot 100 = 2,05\%$$

Для метилэтилкетона

$$w_2 = \frac{905}{1171} \cdot 100 = 77,28\%$$

Для гексанона – 3

$$w_3 = \frac{242}{1171} \cdot 100 = 20,67\%$$

Метод внутреннего стандарта

Метод предусматривает введение в анализируемый образец известного количества стандартного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле

$$m_i = \frac{S_i}{S_{ст}} \cdot k \cdot C_{ст} \quad , \quad (6.10)$$

где $C_{ст}$ – концентрация внутреннего стандарта

$$k = \frac{S_{ст} \cdot m_i}{S_i \cdot m_{ст}} \quad (6.11)$$

- поправочный коэффициент, который рассчитывают для смеси стандартного и определяемого вещества известного состава.

Вместо площадей пиков можно использовать их высоты.

Пример 3. При газохроматографическом анализе продукта на содержание нафталина (нф) в качестве внутреннего стандарта использовали тетрамин (тт). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,040% нафталина и 0,060% тетрамина, и получили пики на хроматограмме высотой 3,70см и 4,20см соответственно. При анализе продукта ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков нафталина и тетрамина составили 5,13см и 4,00см соответственно. Какова массовая доля нафталина в пробе?

Решение. Рассчитаем поправочный коэффициент по формуле (6.11), используя вместо площадей пиков их высоты.

$$k = \frac{h_{тт} \cdot m_{нф}}{h_{нф} \cdot m_{тт}} = \frac{4,20 \cdot 0,04}{3,70 \cdot 0,06} = 0,76$$

Концентрацию толуола в анализируемой смеси рассчитываем по формуле (6.10):

$$W_{\text{нф}}, \% = \frac{k \cdot m_{\text{гг}} \cdot h_{\text{нф}}}{h_{\text{гг}}} = \frac{0,76 \cdot 0,045 \cdot 5,13}{4,00} = 0,044\%$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

340. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	205	170	165	40
f_i	0,63	0,65	0,69	0,85

341. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	Этан	Пропан	Бутан	Пентан
$S, \text{мм}^2$	5	7	5	4
f_i	0,60	0,77	1,00	1,11

342. Чувствительность (f) детектора хроматографа к о-, м- и п-ксилолам практически одинакова. Рассчитайте массовую долю (%) каждого из них в смеси, если параметры их хроматографических пиков следующие:

Вещество	Высота пика, мм	Ширина пика у основания, мм
о - ксилол	70	12
м - ксилол	95	15
п - ксилол	38	17

343. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Вещество	н - гексанол	гексанол - 3	гексанол - 2
Высота пика, мм	50	70	20
Ширина пика у основания, мм	8	12	20
f_i	0,87	0,80	0,77

344. При газохроматографическом анализе продукта на содержание метилэтилкетона (МЭК) в качестве внутреннего стандарта использовали трет-бутилбензол (трет-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050% (масс.) МЭК и трет-ББ и получили хроматографические пики высотой 3,20 и 4,20 см соответственно. При анализе продукта в образец ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты

пиков МЭК и трет-ББ составили 3,70 и 4,11см соответственно. Какова массовая доля (%) МЭК в пробе?

345. При газохроматографическом анализе продукта на содержание толуола в качестве внутреннего стандарта использовали п-этилтолуол. Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050% (масс.) толуола и п-этилтолуола, и получили хроматографические пики высотой 4,70 и 4,20см соответственно. При анализе продукта в образец ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков толуола и п-этилтолуола составили 5,21 и 4,11см соответственно. Какова массовая доля (%) толуола в пробе?
346. При газохроматографическом анализе методом внутреннего стандарта в крови был определен этанол. В качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол. При анализе раствора, содержащего по 2мг/мл этанола и этилбензола получены хроматографические пики площадью 401мм^2 и 859мм^2 соответственно. Для определения этанола в крови к 1мл образца добавили 2мг этилбензола и получили хроматограмму, на которой площадь пика этанола составила 425мм^2 , этилбензола – 1230мм^2 . Рассчитайте концентрацию (мг/мл) этанола в крови.
347. Реакционную смесь после нитрования 15,26г толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением 1,09г этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола, если площади пиков толуола и этилбензола на хроматограмме равны 108 и 158мм^2 соответственно. Нормировочный множитель (f) для толуола равен 0,79.
348. При газожидкостном хроматографическом анализе 10%-ного масляного раствора смеси витаминов А и Е на хроматограмме зафиксировали 6 пиков со следующими характеристиками:

№/№ пика	1	2	3	4	5	6
Высота пика h , см	78	4	5	10	3	137
Полуширина пика $a=1/2h$, см	2,5	4	2	2	2	2,5

Пики 1 и 6 относятся к витаминам А и Е соответственно, пики 2-5 – к примесям. Рассчитайте методом внутренней нормализации массовую долю (в %) витаминов А и Е, а также суммы примесей в препарате, если 90% массы препарата составляет масляная основа, а 10% массы – сумма обоих витаминов и примесей.

349. Провели газожидкостной хроматографический анализ смеси ацетона, бензола и гексана и получили следующие характеристики пиков на хроматограмме:

Компонент	Высота пика h , мм	Полуширина пика $a=1/2h$, мм
Ацетон	87	4
Гексан	104	4
Бензол	164	6

Определить массовую долю W (в %) каждого компонента в смеси.

350. Провели газожидкостной хроматографический анализ смеси, состоящей из метана и этана, с использованием заполненной колонки длиной ≤ 1000 мм, на полученной хроматограмме определили характеристики пиков обоих компонентов – расстояние удерживания ℓ , высоту h , полуширину $a_{1/2}$ пика и нашли:

Компонент	$a_{1/2}$	h , мм	ℓ , мм
Метан	4	87	35
Этан	4	104	48

Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки, - число теоретических тарелок n , величину H (ВЭТТ). Вычислите степень разделения R_s для пары компонентов: метан – этан. Определите массовую долю W (в %) каждого компонента в смеси методом внутренней нормализации.

351. Провели газожидкостной хроматографический анализ смеси, состоящей из этана и бутана, с использованием заполненной колонки длиной ≤ 3000 мм, на полученной хроматограмме определили характеристики пиков обоих компонентов – расстояние удерживания ℓ , высоту h , полуширину $a_{1/2}$ пика и нашли:

Компонент	$a_{1/2}$	h , мм	ℓ , мм
Этан	4	104	48
Бутан	6	164	58

Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки, - число теоретических тарелок n , величину H (ВЭТТ). Вычислите степень разделения R_s для пары компонентов: этан – бутан. Определите массовую долю W (в %) бутана в смеси методом внутренней нормализации.

352. Получена хроматографическая кривая с 4 пиками, - этилена, пропилена, витамина Р и изопрена с использованием хроматографической колонки длиной ≤ 20 м. Получили

следующие характеристики пиков на хроматограмме (ℓ - расстояние удерживания, h и $a_{1/2}$ – высота и полуширина пика):

Компонент смеси	$a_{1/2}$, мм	h , мм	ℓ , мм
Этилен	1	177	19
Пропилен	1	179	26
Витамин Р	1,8	185	62
Изопрен	2,4	160	93

Рассчитайте степень разделения R_S этилена, пропилена и изопрена с витамином Р и массовую долю W (в %) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации).

353. Рассчитайте число теоретических тарелок n , величину ВЭТТ (H), степень разделения R_S и массовую долю W в процентах (методом внутренней нормализации) при газожидкостном хроматографическом разделении смеси изопропанола и н-пропанола в наполненной колонке длиной 1000мм, если на хроматограмме получены следующие характеристики пиков разделяемых компонентов (ℓ - расстояние удерживания, h и $a_{1/2}$ – высота и полуширина пиков соответственно), выраженных в одних и тех же единицах измерения: для н-пропанола $\ell=32,5$; $h=40$; $a_{1/2}=3,75$; для изопропанола $\ell=17,5$; $h=52,5$; $a_{1/2}=2,5$ мм.

354. При анализе методом газожидкостной хроматографии лекарственного препарата, включающего камфару и ментол, в колонках с двумя различными жидкими неподвижными фазами (НФ) – органической фазой ПЭГ-20М и водным раствором NaCl – получили хроматограммы, на которых пики камфары и ментола характеризуются такими параметрами, выраженными в одних и тех же единицах:

НФ	Ментол		Камфара	
	ℓ	$a_{1/2}$	ℓ	$a_{1/2}$
ПЭГ-20М	12	1,5	10	0,75
Вода - NaCl	31	10	8	2

Рассчитайте степень разделения R_S ментола и камфары на обеих НФ. Сделайте выводы о том, на какой НФ компоненты смеси разделяются полностью.

355. Провели разделение смеси, включающей метанол и этанол, в хроматографической колонке длиной ≤ 20 м и получили следующие характеристики пиков на хроматограмме (ℓ - расстояние удерживания, $a_{1/2}$ – полуширина пика):

Компонент	ℓ , мм	$a_{1/2}$, мм
-----------	-------------	----------------

Метанол	153	2,5
Этанол	61	1

Рассчитайте число теоретических тарелок n и величину H , эквивалентную теоретической тарелке.

356. Для определения пиррола методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта – гексиламина вначале приготовили 5 модельных смесей – растворов с различным заданным отношением $m_{ст}/m$ масс гексиламина $m_{ст}$ и пиррола m , провели хроматографирование проб этих растворов. Полученные данные приведены в таблице

$m_{ст}/m$	0,172	0,232	0,262	0,301	0,326
$S_{ст}/S$	0,224	0,300	0,342	0,388	0,419

Затем провели хроматографирование пробы анализируемого раствора с добавкой гексиламина и получили $S_{ст}/S_x = 0,285$. Рассчитайте по данным таблицы среднее значение поправочного коэффициента k в уравнении:

$$\frac{S_{ст}}{S} = k \frac{m_{ст}}{m}$$

и массу m_x пиррола в анализируемом растворе, если масса гексиламина в анализируемом растворе составила $m_{ст} = 10$ мг.

357. При анализе смеси, содержащей гексанон-2 с неизвестной массой m_x , в нее добавили 10 мг внутреннего стандарта – гексанона-3. Приготовили 5 модельных растворов с заданным соотношением массы $m_{ст}$ внутреннего стандарта и массы m гексанона-2 и провели хроматографирование этих проб. Затем измерили их отношение пиков площадей на хроматограммах $S_{ст}/S$ и получили следующие результаты:

$S_{ст}/S$	0,212	0,264	0,305	0,319	0,427
$m_{ст}/m$	0,248	0,307	0,354	0,378	0,503

Затем провели хроматографирование анализируемой пробы и нашли $S_{ст}/S_x = 0,360$. По полученным данным постройте градуировочный график в координатах $S_{ст}/S - m_{ст}/m$ и найдите по графику отношение $m_{ст}/m_x$ и рассчитайте массу m_x гексанона-2.

358. При анализе смеси, содержащей пиррол с неизвестной массой m_x , в нее добавили 10 мг внутреннего стандарта – гексиламина. Приготовили 5 модельных растворов с заданным соотношением массы $m_{ст}$ внутреннего стандарта и массы m пиррола и провели хроматографирование этих проб. Затем измерили их отношение пиков площадей на хроматограммах $S_{ст}/S$ и получили следующие результаты:

$S_{ст}/S$	0,224	0,300	0,342	0,388	0,419
$m_{ст}/m$	0,172	0,232	0,262	0,301	0,326

Затем провели хроматографирование анализируемой пробы и нашли $S_{ст}/S_x=0,285$. По полученным данным постройте градуировочный график в координатах $S_{ст}/S - m_{ст}/m$ и найдите по графику отношение $m_{ст}/m_x$ и рассчитайте массу m_x пиррола.

359. Анализируемый раствор содержит неизвестную массу m_x нафталина и 15мг внутреннего стандарта – тетралина. Для определения массы нафталина методом газожидкостной хроматографии приготовили 5 модельных растворов с заданным соотношением массы $m_{ст}$ внутреннего стандарта и массы нафталина, провели хроматографирование проб этих модельных растворов, измерили на хроматограммах отношение площадей $S_{ст}/S$ пиков и получили следующие результаты:

$m_{ст}/m$	0,392	0,540	0,600	0,700	0,731
$S_{ст}/S$	0,216	0,297	0,331	0,378	0,403

Затем провели хроматографирование анализируемой пробы и нашли $S_{ст}/S_x=0,345$. По полученным данным постройте градуировочный график в координатах $S_{ст}/S - m_{ст}/m$ и найдите по графику отношение $m_{ст}/m_x$ и рассчитайте массу m_x нафталина.

360. Найдите среднее значение поправочного коэффициента k в уравнении $S_{ст}/S = k \cdot m_{ст}/m$ по данным, полученным с помощью газожидкостной хроматографии и представленным в таблице для вещества А и В, где В – внутренний стандарт:

$S_{ст}/S$	0,216	0,297	0,331	0,378	0,403
$m_{ст}/m$	0,392	0,540	0,600	0,700	0,731

С использованием поправочного коэффициента k рассчитайте отношение $m_{ст}/m_x$ и массу вещества А в анализируемом растворе, содержащем 15мг вещества В. При хроматографировании анализируемой пробы нашли $S_{ст}/S_x=0,345$.

361. Рассчитайте массовую долю (%) гексана, гептана, октана и нонана в смеси по следующим хроматографическим данным: S – площади пиков соответствующих компонентов; f_i – поправочный коэффициент, учитывающий различие в чувствительности детектора к различным компонентам смеси.

Углеводород	Гексан	Гептан	Октан	Нонан
S , см	40	55	70	45
f_i	0,70	0,72	0,75	0,80

362. При газохроматографическом анализе продукта на содержание азота в качестве внутреннего стандарта использовали кислород. Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,035% азота и кислорода, и получили хроматографические пики высотой 6,5 и 3,7 см соответственно. При анализе продукта ввели 0,068% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков азота и кислорода составили 9,2 и 6,3 см соответственно. Какова массовая доля азота и кислорода в пробе?

363. Получена хроматографическая кривая с двумя пиками углеводородов – C_6H_{14} , C_7H_{16} . Получены следующие характеристики пиков на хроматограмме:

Углеводород	h , мм	ℓ , мм	a
C_6H_{14}	70	68,9	12
C_7H_{16}	120	98,5	9

Рассчитайте степень разделения R_S углеводородов и массовую долю (%) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации).

364. Получена хроматографическая кривая с двумя пиками компонентов А и В, поправочные коэффициенты, учитывающие различие в чувствительности детектора к различным компонентам смеси равны $f_1=0,78$ и $f_2=0,812$ для компонентов А и В соответственно. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов А и В в смеси по следующим хроматографическим данным:

Компоненты	h , мм	$a_{1/2}$, мм
А	15	3
В	22	5

365. Рассчитайте степень разделения R_S спиртов с бутанолом и массовую долю (%) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации), если получена хроматографическая кривая с 4 пиками – метанола, этанола, бутанола, пентанола. Хроматографические характеристики пиков представлены в таблице:

Спирты	h , мм	a , мм	ℓ , мм
Метанол	72,3	3	64,7
Этанол	126	3	78,5
Бутанол	312	7	97,2
Пентанол	2961	10	123

366. Найдите среднее значение поправочного коэффициента k в уравнении $S_{ст}/S = k \cdot m_{ст}/m$ по данным, полученным с помощью газожидкостной хроматографии и представленным в таблице для компонентов смеси гексана и тетрадекана, где тетрадекан – внутренний стандарт:

$S_{ст}/S$	0,224	0,232	0,342	0,388	0,419
$m_{ст}/m$	0,172	0,300	0,262	0,301	0,326

С использованием поправочного коэффициента k рассчитайте отношение $m_{ст}/m_x$ и массу гексана в анализируемом растворе, содержащем 13 мг тетрадекана. При хроматографировании анализируемой пробы нашли $S_{ст}/S_x=0,281$.

367. Газохроматографическое определение ацетальдегида (АА) в спиртосодержащей жидкости проводили на основании следующей градуировочной зависимости:

$m_{AA, ст}, \%$	0,1	0,35	0,52	0,84
$S_{ст} \text{ пика}, \text{мм}^2$	65	262	380	615

Рассчитайте содержание ацетальдегида в анализируемом растворе, если площадь его пика равна $S_x=188\text{см}^2$. Воспользуйтесь методом абсолютной калибровки и способом линейной интерполяции и сравните полученные результаты.

368. Для хроматографического определения бензапирена (БП) в атмосферном воздухе построили градуировочную зависимость по четырем значениям:

$m_{БП}, \text{мкг/м}^3$	2,4	4,8	7,2	9,6
$h, \text{мм (высота пика)}$	18	32	47	70

При анализе пробы воздуха получено значение $h=58\text{мм}$. Рассчитайте содержание БП в анализируемой пробе воздуха, используя метод абсолютной калибровки и метод сравнения (или метод одного стандарта). Сравните результаты.

369. Градуировочная зависимость для определения фурфурола (ФФ) в органической жидкости методом газовой хроматографии имеет вид:

$m_{ФФ}, \text{мг/кг}$	4,2	8,3	12,5	18,7	26,6
$h, \text{мм (высота пика)}$	15,5	26,8	48,2	67,5	98

При проведении анализа неизвестного раствора был получен пик фурфурола с высотой $h=85\text{мм}$. Рассчитайте содержание фурфурола в образце методом абсолютной калибровки.

Литература

1. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : учебник / Н. И. Мовчан [и др.]. - Москва : ИНФРА-М, 2016. - 394 с. <http://znanium.com/go.php?id=431581>
2. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. - 2-е изд., стер. - Москва : ИНФРА-М, 2014. - 542 с. <http://znanium.com/go.php?id=419626>
3. Хаханина, Т. И. Аналитическая химия [Текст] : учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальностям 280200.62 "Защита окружающей среды" (специалист), 280202.65 "Инженерная защита окружающей среды" (специалист), 280201.65 "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" (специалист), 280200.62 (553500) "Защита окружающей среды" (бакалавр техники и технологии) / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина. - 3-е изд., испр. и доп. - Москва : Юрайт, 2012. - 278 с.
4. Цитович, И. К. Курс аналитической химии : учебник / И. К. Цитович. - 10-е изд., стер. – СПб. [и др.] : Лань, 2009. – 495 с.
5. Васильев В. П. Аналитическая химия : учеб. для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. специальностям; [в 2 кн.]. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа. - 3-е изд., стер. - М. : Дрофа, 2003 – 383 с. : ил.
6. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : В 2 кн.: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по фармацевт. и нехим. специальностям. Кн. 1 : Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2003. – 615 с.
7. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по фармацевт. и нехим. специальностям: В 2 кн. Кн. 2 : Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2003. – 559 с.
8. Основы аналитической химии : в 2 кн.: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2002. – 351 с.
9. Основы аналитической химии : в 2 кн.: Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. – Кн. 2 : Методы химического анализа. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2002. – 494 с.
10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М. А. Иванова [и др.]. - Москва : РИОР, 2006. - 289 с. : ил.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979 г.