

Е.И. Белкина, С.М.Орехова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург

2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.И. Белкина, С.М.Орехова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург

2017

УДК 543.257.5+541.132.3+543.422+543.544

Белкина Е.И., Орехова С.М. Физико-химические методы анализа: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО; 2016. – 74 с.

Подготовлены в соответствии с программой по физико-химическим методам анализа для бакалавров направления 18.03.02 факультета заочного обучения.

Даны примеры решения задач по темам: «Электрохимические методы анализа», «Спектральные методы анализа», «Хроматография». Приведены задачи контрольной работы и таблица вариантов.

Рецензент: д.т.н. Шарова Н.Ю.

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом Института холода и биотехнологий протокол №6 от 9 марта 2017 г.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2017

© Белкина Е.И.,
Орехова С.М., 2017

ВВЕДЕНИЕ

В курсе аналитической химии важная роль отводится задачам расчетного характера, решение которых позволяет студентам глубоко изучить и осмыслить основы изучаемого предмета, грамотно выполнять расчеты по экспериментальным данным различных методов анализа, детально ознакомиться с практикой этих методов.

Физико-химические методы предоставляют широкие возможности для анализа компонентов пищевых продуктов. Так, с помощью потенциометрического метода в пищевых продуктах определяют уровень содержания кислотности, минеральных веществ, витаминов. Кондуктометрия используется для оценки степени чистоты продуктов, полярографический метод – для определения микроэлементов. Спектральные методы, в частности, молекулярную абсорбционную спектроскопию и хроматографию применяют для анализа углеводов, жиров, белков, неорганических соединений.

Методические указания предназначены для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» заочного отделения при изучении ими дисциплины «Физико-химические методы анализа».

Методические указания содержат примеры решения задач и варианты, включающие задачи по потенциометрическому и кондуктометрическому методам анализа, кулонометрическому, полярографическому методам, а также по амперометрическому титрованию. Кроме того, в издание вошли задачи по молекулярной абсорбционной спектроскопии и хроматографическим методам разделения и анализа.

В процессе изучения курса студенты выполняют одну контрольную работу, которая включает 5 задач. Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента следует оставлять широкие поля, условия задач переписывать полностью в том порядке, в котором они указаны в задании. При решении задач нужно давать соответствующие пояснения, приводить математические преобразования.

Если работа на зачетна, студент должен внести исправления в соответствии с указаниями рецензента. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензируемом тексте. В конце работы

необходимо привести список литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована и подписана студентом.

Каждый студент выполняет вариант контрольного задания, обозначенного **двумя последними цифрами** номера его студенческого билета (зачетной книжки). Например, номер студенческого билета 12356, следовательно, студент должен выполнить задания, включенные в вариант 56. **Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.**

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

1.1. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите потенциал алюминиевого электрода относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ) при 18 °С, если в 200 мл раствора хлорида алюминия содержится 0,045 г растворенного вещества.

Решение. Находим молярную концентрацию AlCl_3 . В одном литре раствора содержится $0,045 \cdot 5 = 0,225$ г соли, один моль AlCl_3 составляет 133,5 г, поэтому

$$c(\text{AlCl}_3) = 0,225/133,5 = 0,00167 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2(c(\text{Al}^{3+}) z^2(\text{Al}^{3+}) + c(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)) = \\ &= 1/2(0,00167 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,00167 \cdot 1^2) = 6 \cdot 0,00167 = 0,0100. \end{aligned}$$

По таблице (Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: «Интеграл-Пресс», 1997) находим коэффициент активности для трехзарядных ионов

$$f(\text{Al}^{3+}) = 0,47$$

и далее находим активность иона

$$a(\text{Al}^{3+}) = f(\text{Al}^{3+}) c(\text{Al}^{3+}) = 0,47 \cdot 0,00167 = 0,000785 \text{ моль/л.}$$

Вычисляем потенциал алюминиевого электрода, учитывая, что величина $2,3 RT/F$ при 18 °С равна 0,058:

$$\begin{aligned} E(\text{Al}^{3+}) | \text{Al} &= E^0(\text{Al}^{3+}) | \text{Al} + (0,058 / 3) \lg 0,000785 = \\ &= -1,66 + 0,0193 (-3,184) = -1,721 \text{ В.} \end{aligned}$$

По справочнику (Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989) находим потенциал насыщенного каломельного электрода при температуре 18 °С

$$E_{\text{н.к.э}} = +0,248 \text{ В.}$$

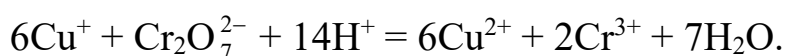
Наконец, вычисляем искомый потенциал алюминиевого электрода относительно насыщенного каломельного

$$E = E_{\text{Al}} - E_{\text{н.к.э}} = -1,721 - 0,248 = -1,969 \text{ В.}$$

Пример 2. Вычислить потенциал системы при 20 °С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор Cu(I) 0,1 н. раствором дихромата калия:

- а) при оттитровании 99 % Cu(I);
- б) в точке эквивалентности.

Решение. При титровании протекает реакция



До достижения точки эквивалентности потенциал рассчитывается по уравнению

$$E = E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+ + 0,058 / 11 \lg [\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+].$$

Поскольку в этот момент титрования внесено 99 % окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в растворе 1 % Cu(I) остался неоттитрованным, и, следовательно, образовалось количество Cu(II), пропорциональное введенному окислителю, т. е. 99 %. Значит, для этого момента

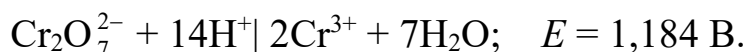
$$E = +0,153 + 0,058 \lg (99/1) = +0,269 \text{ В,}$$

где +0,153 В – стандартный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$.

В точке эквивалентности потенциал рассчитываем по уравнению

$$E = (0,153 + 6 \cdot 1,33)/(6+1),$$

где 1,33 В – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары



Пример 3. Рассчитайте ошибку в измерении потенциала ионоселективного электрода (ИСЭ) для определения ионов Cu^{2+} ($a(\text{Cu}^{2+}) = 0,001$ моль/л), вызванную присутствием в растворе

ионов Ca^{2+} ($a(\text{Ca}^{2+}) = 0,01$ моль/л). Коэффициент активности K ($\text{Cu}^{2+}|\text{Ca}^{2+}$) = 0,002.

Решение. Воспользуемся уравнением электронного потенциала для ИСЭ

$$E = E^0 + (0,059/n_A) \lg(a_A + K_{A/B} a_B^{n_B/n_A}), \quad (1.1)$$

где $K_{A/B}$ – константа селективности ИСЭ по отношению к определяемому иону A на фоне мешающего иона B ; a_A и a_B – активности определяемого и мешающего ионов соответственно; n_A и n_B – заряды определяемого и мешающих ионов.

Подставляя указанные в условии значения в уравнение (1.1), получаем

$$\begin{aligned} E &= E^0 + (0,059/2) \lg(0,001 + 0,002 \cdot 1) = \\ &= E^0 + 0,0295 \lg 0,00102 = E^0 - 0,295 \cdot 2,9914 = E^0 - 0,882. \end{aligned}$$

В отсутствие ионов Ca^{2+} потенциал электрода

$$E = E^0 + (0,059/2) \lg 0,001 = E^0 - 0,885.$$

Ошибка измерения составляет $(0,0003/0,885) 100 = 0,34 \%$.

Пример 4. Определите, при какой активности ионов Na^+ ошибка в измерении потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,001$ моль/л составит не более 1 %. $K_{\text{Mg}|\text{Na}} = 0,01$.

Решение. Логарифмический член уравнения [1.1] в отсутствие ионов Na^+ равен $\lg(a(\text{Mg}^{2+})) = \lg 0,001 = -3$; при ошибке измерения в 1 %, вызванной присутствием в растворе ионов Na^+ , он равен $-2,97$, т. е. $\lg(0,001 + 0,01 \cdot a^{1/2}(\text{Na}^+)) = -2,97$; $0,001 + 0,01 a^{1/2}(\text{Na}^+) = 1,072 \cdot 10^{-3}$; $a(\text{Na}^+) = 0,085$.

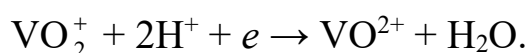
Таким образом, ошибка измерения 1 % наблюдается при соотношении определяемого и мешающего ионов 1:85.

Пример 5. При каком соотношении окисленной и восстановленной форм потенциал платинового электрода, измеренный относи-

тельно насыщенного каломельного электрода, равен 0,635, если он опущен в 0,1 М раствор HCl, содержащий VO_2^+ и VO^{2+} ?

$$E^0(\text{VO}_2^+) + 2\text{H}^+ / \text{VO}^{2+} = 1,000 \text{ В}; \quad E_{\text{н.к.э}} = 0,248 \text{ В}.$$

Решение. Записываем уравнение реакции



В соответствии с условием задачи

$$E_x = E_{\text{инд}} - E_{\text{сравн}} = 0,635 \text{ В},$$

где E_x – потенциал измеряемого (платинового) электрода; $E_{\text{инд}}$ и $E_{\text{сравн}}$ – потенциалы индикаторного электрода и электрода сравнения.

Записываем уравнение Нернста применительно к потенциалу индикаторного электрода

$$\begin{aligned} E_{\text{инд}} &= E_{\text{инд}}^0 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{VO}_2^+] [\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \right) = \\ &= 0,635 + 0,248 = 0,883 \text{ В}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Преобразовывая уравнение [1.2], получим

$$0,883 = 1,000 + 0,059 \lg \left(\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} \right) + 2 \cdot 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

и далее

$$\begin{aligned} \lg \left(\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} \right) &= (0,883 - 1,000 - 0,118 \lg 10^{-2}) / 0,059; \\ \lg \left(\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} \right) &= 2; \quad \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = 100. \end{aligned}$$

Таким образом, наблюдаемый потенциал платинового электрода был зафиксирован, когда соотношение между концентрациями окисленной VO_2^+ и восстановленной VO^{2+} было 100:1.

Пример 6. Медный электрод погружен в 0,01 М раствор соли NaA, насыщенный CuA_2 , и в паре со стандартным водородным электродом служит анодом. Рассчитайте произведение растворимости CuA_2 , если потенциал системы равен 0,010 В, а $E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,337$ В.

Решение. По условию задачи $E_x = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,010 \text{ В};$

$$0,010 = 0,000 - E_{\text{анод}}; \quad 0,010 = 0,000 - (E^0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) + (0,059/2) \lg [\text{Cu}^{2+}]),$$

откуда $[\text{Cu}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

$$\text{ПР}(\text{CuA}_2) = [\text{Cu}^{2+}] [\text{A}^-]^2;$$

по условию задачи концентрация A^- равна 0,01 моль/л; $\text{ПР}(\text{CuA}_2) = 1,7 \cdot 10^{-12} (10^{-2})^2 = 1,7 \cdot 10^{-16}$.

Пример 7. Рассчитайте константу диссоциации пропионовой кислоты, если потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М кислоты и 0,0135 М раствора ее натриевой соли равен 0,295 В.

Решение. По условию задачи

$$E_x = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0,295 \text{ В};$$
$$0,295 = 0,000 - E_{\text{анод}}; \quad E_{\text{анод}} = E^0 + (0,059/2) \lg [\text{H}^+]^2),$$

откуда $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л.

$$K_{\text{НА}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]/[\text{НА}]; \quad [\text{A}^-] = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$[\text{НА}] = 10^{-2}$ моль/л – по условию задачи.

$$K_{\text{НА}} = 10^{-5} \cdot 1,35 \cdot 10^{-2}/10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-5}.$$

1.2. Задачи домашнего задания

1. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах рН–V. Определить концентрацию HCl, если при титровании 20 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
рН	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,50	11,68

2. Построить кривые потенциметрического титрования в координатах $E-V$ и $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ и определить концентрацию CH_3COOH , если при титровании 10,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,10 н. раствором KOH получены следующие результаты:

V_{KOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	276	331	350	368	410	510	612	650	668

3. Определить концентрацию NaCl (в граммах на литр), если при потенциметрическом титровании 20,0 мл 0,20 н. раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,5
E , мВ	307	328	342	370	388	428	517	646

4. Навеску сплава 2,157 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Определить процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциметрическом титровании 25,0 мл приготовленного раствора 0,13 н. раствором NaCl получили следующие результаты:

V_{NaCl} , мл	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E , мВ	689	670	652	634	549	518	441	401	383

5. Определить концентрацию NH_4Cl (в граммах на миллилитр) в растворе, если при потенциметрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,05 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	711

6. Определить концентрацию KCN (в граммах на литр) в растворе, если при потенциметрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,10 н. раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10,0	10,1	10,5	11,0
E , мВ	-252	-216	-159	-116	24,0	376	340	340	340

7. Определить концентрацию NaCl (в граммах на литр) в растворе, если при потенциметрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,10 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получили следующие результаты:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E , мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

8. Построить кривые потенциметрического титрования в координатах $\text{pH}-V$ и определить массу (в граммах) HCl в 100 мл рас-

твора, если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,18 н раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	15,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	21,0	21,5
pH	1,45	1,85	2,25	2,60	3,10	3,60	7,00	10,6	11,5	11,6

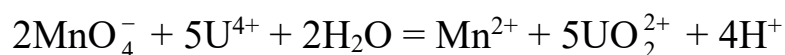
9. Из навески сплава массой 1,2060 г железо перевели в Fe(II) и оттитровали 1,00 н. раствором сульфата церия (IV). Вычислить процентное содержание железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

10. Из навески сплава массой 0,6280 г титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,10 н. раствором CrCl_2 . Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{CrCl_2} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351

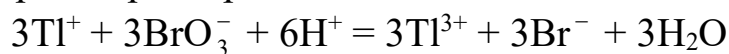
11. Из навески руды 0,0800 г уран перевели в ион U^{4+} и оттитровали 0,10 н. раствором перманганата калия в водной среде



Вычислить процентное содержание урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KMnO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	301	330	359	389	1173	1486	1498

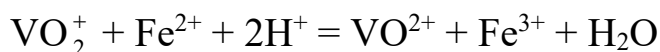
12. Из навески образца 2,0468 г таллий перевели в Tl (I) и оттитровали 0,10 н раствором бромата калия в солянокислой среде



Вычислить процентное содержание таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{KBrO_3} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E , мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451

13. Из навески стали 2,086 г ванадий перевели в раствор в виде VO_2^+ и оттитровали 0,10 н раствором сульфата железа (II):



Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,1
E , мВ	1058	1000	940	901	885	841	830

14. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25 °С.

15. Разность потенциалов между водородным и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 В при 25 °С. Определить рН раствора. $E_{\text{н.к.э.}} = 0,247$ В.

16. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрации хлоридов 100, 150, 200 и 260 мкг/л составило соответственно 3,0; 4,2; 5,7 и 6,6 мВ. Определите концентрацию хлоридов, если изменение потенциала электрода составляет 6,2 мВ.

17. Из навески стали 2,5032 г хром окислили до дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и оттитровали 0,1030 н раствором сульфата железа (II).

Вычислить процентное содержание хрома в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

V_{FeSO_4} , мл	5,0	10,0	20,0	30,0	35,0	36,1
E , мВ	700	800	820	860	880	886

Окончание

V_{FeSO_4} , мл	37,0	37,5	38,0	38,4	39,0	43,0	45,0
E , мВ	888	888	885	505	495	480	470

18. Рассчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала ионоселективного электрода на нитрат-ион ($a(\text{NO}_3^-) = 0,001$ моль/л), вызванную присутствием в растворе нитрит-иона ($a(\text{NO}_2^-) = 0,01$ моль/л). $K(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,06$.

19. Рассчитайте ошибку (в процентах) измерения потенциала электрода с жидкой мембраной в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$ моль/л, вызванную присутствием в растворе ионов магния ($a(\text{Mg}^{2+}) = 0,01$ моль/л). $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}) = 0,01$.

20. Оцените, при какой активности ионов Na^+ ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,001$ моль/л составит не более 1 %. $K(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

21. Оцените, при какой активности ионов Cl^- ошибка изменения потенциала ионоселективного электрода в растворе с $a(\text{ClO}_4^-) = 0,001$ моль/л составит не более 2 %. $K(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = 0,012$.

22. Рассчитать рН растворов: а) если потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно н.к.э., равен 0,004 В; б) потен-

циал хингидронного электрода, измеренный относительно хлорсеребряного электрода, равен 0,006 В. $E_{\text{х.с.э}} = 0,222$ В.

23. Потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода (0,1 н.к.э) в 0,01 н. растворе мышьяковистой кислоты равен 0,027 В. Определить константу ионизации мышьяковистой кислоты.

24. Вычислить ПР йодида серебра при 18 °С, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор AgI, равен 0,334 В относительно водородного электрода.

25. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода в растворе с рН = 5,0 по отношению к хлорсеребряному электроду. Const стеклянного электрода равна 0,350 В. $E_{\text{х.с.э}} = 0,222$ В.

26. Вычислить рН раствора по показателям водородного электрода, потенциал которого, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода, составляет –0,613 В.

27. Вычислите, при каком соотношении окисленной и восстановленной форм потенциал платинового электрода, измеренный относительно н.к.э., равен 0,558 В, если он погружен в раствор, содержащий Fe^{3+} и Fe^{2+} .

28. В насыщенный водный раствор малорастворимой соли серебра опущены серебряный индикаторный и стандартный водородный электроды. Потенциал серебряного электрода равен 0,434 В. Рассчитайте концентрацию ионов Ag^+ в растворе.

29. При потенциометрическом титровании ЭДС, измеренная с помощью платинового индикаторного электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения, равна –0,590 В. Чему равен потенциал платинового электрода, если потенциал н.к.э., измеренный относительно стандартного водородного электрода, составляет 0,247 В ?

30. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий 0,150 М кислоту НА и 0,250 М соль NaA; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации слабой кислоты НА, если потенциал системы составляет 0,310 В.

31. Водородный электрод погружен в раствор, содержащий 0,154 М раствора амина RNH_2 и 0,075 М RNH_3Cl ; в паре со стандартным водородным электродом он служит анодом. Рассчитайте константу диссоциации амина, если потенциал системы составляет 0,481 В.

32. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем 0,242 г кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл раствора, относительно 0,1 н. хлорсеребряного электрода при 20 °С.

33–41. Вычислите потенциал металлического электрода относительно электрода сравнения при следующих условиях:

Но- мер задачи	Электрод	Объем электро- лита, мл	Растворенное вещество		Тем- пера- тура, °С	Электрод сравнения
			формула	количе- ство, масса		
33	Медный	1000	CuSO_4	0,08 г	18	Водородный
34	Цинковый	500	ZnSO_4	0,025 моль	18	0,1 н. кало- мельный
35	Никелевый	1000	NiCl_2	0,01 моль	30	Насыщенный каломельный
36	Серебряный	400	AgNO_3	0,02 моль	25	1 н. кало- мельный
37	Кадмиевый	1000	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,394 г	25	Водородный
38	Железный	100	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,205 г	30	1 н. хлорсе- ребряный
39	Кобальто- вый	200	CoCl_2	0,028 моль	25	0,1 н. хлор- серебряный
40	Алюминие- вый	200	AlCl_3	0,27 г	30	Меркур- сульфатный
41	Марганце- вый	500	MnCl_2	0,025 моль	25	Насыщенный каломельный

42. ЭДС цепи Ag/AgNO_3 – каломельный электрод (0,1 н.к.э.) при 18 °С равна 0,350 В. Определить концентрацию (в граммах на литр) нитрата серебра в растворе.

43. Вычислите потенциал никелевого электрода в 0,0066 н растворе нитрата никеля относительно 0,1 н каломельного электрода при 25 °С.

44–47. Вычислить рН раствора по следующим данным:

Номер задачи	Электрод		Температура, °С	ЭДС, В
	индикаторный	сравнения		
44	Водородный	0,1 н. каломельный	30	0,624
45	Стекланный (const = 0,340 В)	1,0 н. хлорсеребряный	25	0,180
46	Водородный	меркурсульфатный	20	0,638
47	Водородный	насыщенный каломельный	25	0,527

48–55. Вычислите потенциал системы при температуре 25 °С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор другим раствором той же концентрации:

Номер задачи	Титруемый раствор	Титрант	Момент титрования
48	HCl	NaOH	При оттитровании 75 % кислоты
49	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄	В точке эквивалентности
50	CH ₃ COOH	KOH	В точке эквивалентности
51	H ₃ PO ₄	NaOH	При оттитровании 33,3 % кислоты
52	FeSO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	В точке эквивалентности
53	KMnO ₄	CrSO ₄	При оттитровании 90 % перманганата
54	KI	KIO ₃	В точке эквивалентности
55	Na ₂ CO ₃	HCl	При образовании гидрокарбоната

56. ЭДС цепи Ag/AgNO₃ – меркурсульфатный электрод при 18 °С равна 0,360 В. Определить концентрацию (в молях на литр) нитрата серебра в растворе.

57. Серебряный электрод погружен в 0,01 М раствор Na₂SeO₃, насыщенный селенитом серебра AgSeO₃; в паре со стандартным водородным электродом он служит катодом. Рассчитайте ПР_{AgSeO₃}, если потенциал системы составляет 0,450 В.

58. Потенциал водородного электрода, измеренный относительно стандартного водородного электрода, служащего катодом, в растворе 0,01 М пропионовой кислоты и 0,0135 М растворе ее соли CH₃CH₂COONa равен 0,295 В. Рассчитайте константу диссоциации кислоты.

59. Свинцовый электрод погружен в раствор, содержащий 0,01 М йодида натрия, насыщенный йодидом свинца; в паре с н.к.э.

он служит анодом. Рассчитайте PP_{Pb_2} , если потенциал системы составляет 0,540 В.

60. Определите потенциал кобальтового электрода в растворе, содержащем 0,1415 г нитрата кобальта в 500 мл раствора относительно 1 н каломельного электрода при 25 °С.

2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

2.1. Примеры решения задач

Пример 1. Зависимость удельной электрической проводимости раствора сульфата натрия от концентрации представлена ниже:

c_n , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025
κ , См · м ⁻¹	0,0586	0,1130	0,1649	0,2150	0,2637

Сколько граммов сульфата натрия содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки (сосуда для измерения электрической проводимости), заполненной этим раствором, равно 511,4 Ом? Площадь электродов равна $1,40 \cdot 10^{-4}$ м², расстояние между ними 0,0084 м.

Решение. Сопротивление R проводника, его длина l и площадь поперечного сечения S связаны соотношением $R = 1/\kappa (l/S)$, в котором κ – удельная электрическая проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора, заполняющего сосуд, есть

$$\kappa = \frac{l}{RS} = 8,4 \cdot 10^{-3} / (511,4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}) = 0,1173 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

На рис. 2.1 приведен график зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от концентрации раствора (построен по данным, приведенным в таблице)

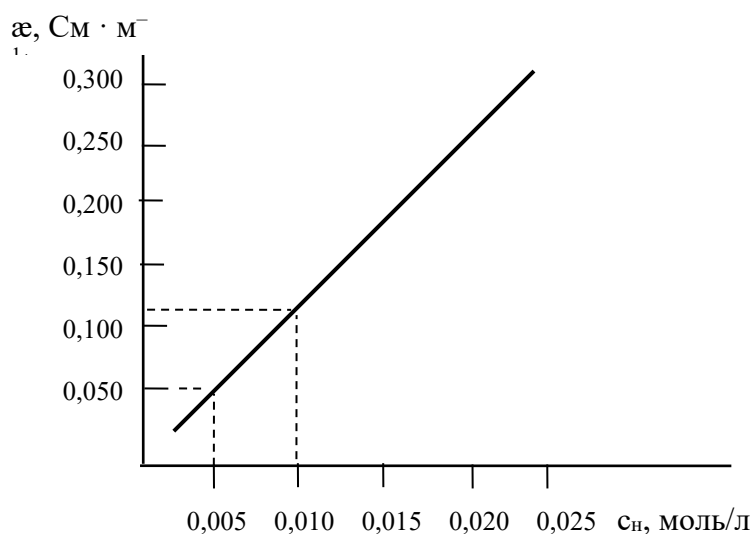


Рис. 2.1. График зависимости удельной электрической проводимости раствора Na_2SO_4 от его концентрации

По графику находим, что концентрация раствора, удельная электрическая проводимость которого равна $0,1173 \text{ Cm}\cdot\text{m}^{-1}$, составляет $0,0104 \text{ н}$. Масса растворенного вещества, содержащегося в литре такого раствора,

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = V \cdot c_{\text{н}} \cdot M^{\text{э}} = 1 \cdot 0,0104 \cdot 71,02 = 0,7388 \text{ г.}$$

Пример 2. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора хлорида натрия. В процессе кондуктометрического титрования пробы $0,1000 \text{ н}$ раствором нитрата серебра были получены следующие результаты

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
R , Ом	62	69	79	91	100	91	83	77
G , См	0,0161	0,0145	0,0127	0,0110	0,0110	0,0110	0,0120	0,0130

Определить массу растворенного хлорида натрия в колбе.

Решение. Зависимость электрической проводимости раствора $G = 1/R$ от объема добавленного титранта представлена на рис. 2.2.

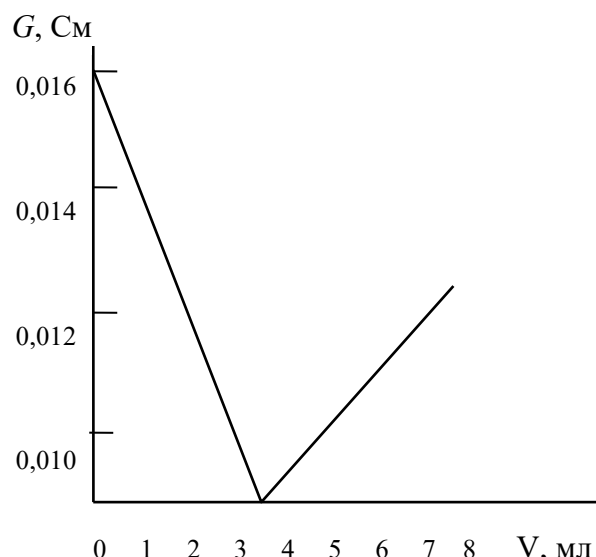


Рис. 2.2. Кривая кондуктометрического титрования раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра

По излому кривой титрования определяем объем раствора AgNO_3 , израсходованного на осаждение хлорида натрия в анализируемой пробе; этот объем равен 3,73 мл.

Масса хлорида натрия в колбе объемом $V_{\text{п}}$ равна

$$m(\text{NaCl}) = (V_{\text{к}}/V_{\text{п}}) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot c_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot M^{\circ}(\text{NaCl}) = \\ = (0,100/0,025) \cdot 0,00375 \cdot 0,1000 \cdot 58,44 = 0,0877 \text{ г.}$$

2.2. Задачи домашнего задания

61. Зависимость удельной электрической проводимости растворов нитрата калия от концентрации выражается следующим образом

$c_{\text{н}}$, моль/л	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
κ , $\text{Cm} \cdot \text{м}^{-1}$	0,1358	0,2649	0,3901	0,5123	0,6321	0,7498

Сколько мл раствора KNO_3 , удельное электрическое сопротивление которого равно 1,62 Ом·м, следует взять для приготовления 250 мл 0,005 н. раствора?

62. Зависимость удельной электрической проводимости растворов хлороводородной кислоты от концентрации выражается следующим образом

c_n , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012
κ , См·м ⁻¹	0,0839	0,1667	0,2489	0,3306	0,4119	0,4928

Определить концентрацию раствора (мг/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 147,5 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна 46,1 м⁻¹.

63. Зависимость удельной электрической проводимости раствора ацетата натрия от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
κ , См·м ⁻¹	0,01751	0,03444	0,05100	0,06728	0,08330

Определить эквивалентную концентрацию раствора CH₃COONa, если известно, что сопротивление ячейки, заполненной этим раствором, равно 1260 Ом. Постоянная ячейки для определения электрической проводимости равна 46,1 м⁻¹.

64. Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 20 мл раствора уксусной кислоты. В процессе кондуктометрического титрования пробы 0,1044 н раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
R , Ом	205	1110	885	750	625	494	414	349	271	192	71	31

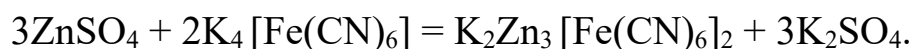
Определить массу растворенной уксусной кислоты в колбе.

65. При титровании 50 мл раствора нитрата серебра 0,2485 н раствором хлорида калия были получены следующие значения сопротивления ячейки для измерения электрической проводимости растворов.

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
R , Ом	893	800	723	667	600	546	445	375	324

Определить концентрацию раствора AgNO₃ и массу растворенного вещества в анализируемой колбе.

66. Сульфат цинка и гексацианоферрат калия взаимодействуют по уравнению



Из мерной колбы вместимостью 100 мл взяли на титрование 25 мл раствора $ZnSO_4$; в процессе кондуктометрического титрования пробы 0,09843 н. раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ были получены следующие результаты:

V , мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
R , Ом	0,08 5	0,094	0,102	0,109	0,117	0,125	0,135	0,147	0,159	0,172

Определить массу растворенного сульфата цинка в колбе.

67. Зависимость удельной электрической проводимости растворов гидроксида натрия от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,0005	0,0010	0,0015	0,0020	0,0025
κ , $См \cdot м^{-1}$	0,01220	0,02429	0,03632	0,04829	0,06022

Сколько миллиграммов $NaOH$ содержится в 100 мл раствора, удельное сопротивление которого равно 50 Ом·м?

68. Зависимость удельной электрической проводимости раствора $BaCl_2$ от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
κ , $См \cdot м^{-1}$	0,0134	0,0264	0,0391	0,0517	0,0640

Сколько миллиграммов раствора хлорида бария, удельная электрическая проводимость которого равна $0,0455 \text{ См} \cdot м^{-1}$, следует взять для осаждения сульфат-ионов, содержащихся в 50 мл 0,002 н. раствора сульфата натрия?

69. Зависимость удельной электрической проводимости раствора $NaCl$ от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
κ , $См \cdot м^{-1}$	0,0245	0,0485	0,0721	0,0955	0,1186

Сколько миллиграммов раствора хлорида натрия, удельная электрическая проводимость которого равна $0,0605 \text{ См} \cdot м^{-1}$, следует взять для осаждения ионов серебра, содержащихся в 25 мл 0,01073 н. раствора $AgNO_3$?

70. Смесь хлорида ртути (I) и хлорида натрия массой 0,9426 г обработали водой. Осадок Hg_2Cl_2 отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, перемешали. Сопротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 1040 Ом. Площадь электродов $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, рассто-

яние между ними 0,009 м. Определить массовую долю хлорида натрия в анализируемой смеси. При определении концентрации раствора NaCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 69.)

71. Зависимость удельной электрической проводимости раствора KCl от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,004	0,008	0,012	0,016	0,020
κ , См·м ⁻¹	0,05769	0,1137	0,1687	0,2230	0,2767

Сопротивление ячейки, заполненной анализируемым раствором KCl, равно 442,6 Ом. Расстояние между электродами 0,0075 м, их площадь $1,2 \cdot 10^{-4}$ м². Определить концентрацию (г/л) раствора хлорида калия.

72. Осадок фосфата кальция массой 1,7111 г, содержащий примесь хлорида калия, обработали водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 250 мл, довели до метки водой, перемешали. Сопротивление ячейки с удаленными друг от друга на расстояние 0,011 м электродами площадью $1,5 \cdot 10^{-4}$ м², заполненной раствором, равно 364,5 Ом. Определить массовую долю хлорида калия в образце. При определении концентрации раствора KCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 71).

73. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора фторида кальция равна 0,00501 См·м⁻¹. Молярная электрическая проводимость раствора CaF₂ равна сумме электрических проводимостей (подвижностей) ионов при бесконечном разбавлении: $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595$ См·м²·моль⁻¹ и $\lambda^\circ(\text{F}^-) = 0,00554$ См·м²·моль⁻¹. Чему равна растворимость фторида кальция в воде?

74. Через 1 л суспензии карбоната кальция в воде (удельная электрическая проводимость насыщенного раствора CaCO₃ равна 0,00080 См·м⁻¹) пропустили 100 л (н.у.) воздуха. Удельная электрическая проводимость системы увеличилась до 0,0135 См·м⁻¹ за счет образования растворимого гидрокарбоната кальция. Определите объемную долю (%) оксида углерода (IV) в воздухе. Значения молярной проводимости ионов принять равными их подвижностям при бесконечном разбавлении: $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) = 0,00595$ См·м²·моль⁻¹, $\lambda^\circ(\text{HCO}_3^-) = 0,00445$ См·м²·моль⁻¹.

75. К 0,7811 г смеси, состоящей из бромидов серебра, фторида, хлорида и йодида натрия, добавили 50 мл дистиллированной воды и растворили в ней соли натрия. Осадок отделили фильтрованием,

промыли водой. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 100 мл, довели до метки водой и перемешали. Пробу фильтрата объемом 10 мл поместили в ячейку для измерения электрической проводимости, добавили 10 мл этанола и оттитровали сначала 0,1032 н раствором ацетата кальция, образующего с фторид-ионами труднорастворимое соединение CaF_2 , затем – 0,09978 н раствором нитрата ртути (II), образующей с хлорид- и йодид-ионами соответствующие соединения ртути. Результаты измерений приведены в таблицах:

$V_{\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	200	201	202	203	204	205	206	207	204	199	194

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R, Ом	194	202	211	220	229	240	241	242	240	235	230

Определить массовые доли растворимых примесей NaF, NaCl и NaI в анализируемой смеси.

76. Раствор винной кислоты объемом 20 мл поместили в сосуд для измерения электрической проводимости и оттитровали 0,4138 н раствором NaOH. Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
R, Ом	1488	1703	1942	2198	2439	2618	2674	2597	2439

Окончание

V, мл	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4
R, Ом	2247	2041	1873	1715	1488	1284	1130	1000	901

Определить нормальность раствора винной кислоты и массу определяемого вещества.

77. Раствором, содержащим уксусную кислоту и фенол, заполнили сосуд для измерения электрической проводимости жидкостей. Раствор оттитровали 1,065 н раствором гидроксида аммония. Результаты титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,021	0,040	0,075	0,112	0,146	0,182	0,195	0,200

Окончание

V , мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	0,205	0,210	0,214	0,218	0,222	0,222	0,222	0,223

Определить массу растворимых веществ в анализируемом растворе.

78. К 0,3419 г смеси, состоящей из щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, борной кислоты H_3BO_3 и кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, добавили около 20 мл дистиллированной воды. Осадок кремниевой кислоты отделили фильтрованием, отмыли от растворимых примесей несколькими порциями воды. Фильтрат поместили в ячейку для измерения электрической проводимости жидкости и оттитровали 1,038 н раствором гидроксида натрия. Результаты измерений приведены в таблице

V , мл	0,0	0,02	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
R , Ом	61,0	73,0	90,7	117,4	160,5	201,2	183,5	156,3	134,8	118,3	107,5

Окончание

V , мл	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
R , Ом	101,6	96,4	91,9	87,5	78,9	68,1	60,0	54,1	48,2	44,1	40,6	37,6

Определить массу и массовые доли кислот в анализируемой смеси.

79. Навеску смеси никеля и оксида никеля массой 1,5013 г растворили в небольшом объеме раствора кислоты. Объем раствора соли никеля довели водой до 50 мл, перемешали. Пробу анализируемого раствора объемом 15 мл, 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 3 и 8 мл воды поместили в ячейку и оттитровали 0,05037 М раствором комплексона (III). Результаты кондуктометрического титрования раствора приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
R , Ом	116	114	112	109	107	105	103	100

Окончание

V , мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
R , Ом	98	99	100	101	102	103	104	106

Определить массовую доли никеля в образце.

80. Раствор хлорида меди (II) подкислен хлороводородной кислотой. При определении состава раствора использовали кондуктометрическое титрование раствором гидроксида натрия. Зависимость удельной электрической проводимости системы от объема добавленного 0,4113 н раствора титранта представлена в таблице

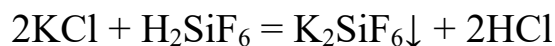
V , мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
κ , См·м ⁻¹	0,405	0,290	0,170	0,093	0,105	0,115

Окончание

V , мл	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
κ , См·м ⁻¹	0,125	0,130	0,140	0,210	0,280

Определить массу CuCl_2 и HCl в анализируемой смеси.

81. Смесь хлорида калия с карбамидом массой 0,2614 г растворили в 40 мл раствора этанола в воде с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50 %, поместили в ячейку для кондуктометрического титрования и оттитровали 0,2084 н раствором H_2SiF_6 в этаноле с массовой долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 50 %. Взаимодействие определяемого вещества с титрантом описывается уравнением:



Результаты титрования приведены в таблице

V , мл	0	4	8	12	16	20	24
R , Ом	588	476	385	328	294	278	263

Определить массовую долю KCl в анализируемой смеси.

82. К навеске известняка массой 0,8517 г добавили соляную кислоту и растворили содержащийся в нем карбонат кальция. Осадок нерастворимой кремниевой кислоты отделили фильтрованием, промыли несколькими порциями воды. Фильтрат собрали в мерную колбу вместимостью 1 л, частично нейтрализовали, довели объем до метки дистиллированной водой и перемешали.

К 10 мл раствора добавили аммиачный буферный раствор с рН 10, раствор оттитровали 0,05023 М раствором комплексона III. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

R, Ом	410	407	402	395	385	372	357	310	250	195	167
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Определить массовую долю карбоната кальция в известняке.

83. Зависимость удельной электрической проводимости раствора нитрата серебра от концентрации выражается следующим образом:

c_n , моль/л	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040
κ , См·м ⁻¹	0,0636	0,1247	0,1843	0,2428	0,3003	0,3570	0,4129	0,4681

Сколько миллилитров раствора AgNO₃, удельная электрическая проводимость которого равна 0,440 См·м⁻¹, следует взять для приготовления 250 мл раствора, удельная электрическая проводимость которого равна 0,080 См·м⁻¹?

84. 20 мл раствора хлорида кальция пропустили через колонку, заполненную катионитом в Н⁺-форме, после чего колонку промыли двумя порциями воды объемом около 10 мл каждая. Фильтрат, содержащий эквивалентное количество HCl, собрали в мерную колбу вместимостью 50 мл, довели до метки водой, перемешали. Сопротивление ячейки, заполненной фильтратом, равно 117,3 Ом. Постоянная ячейки равна 46,1 м⁻¹. Определить концентрацию исходного раствора и массу растворенного вещества. При определении концентрации раствора HCl воспользуйтесь таблицей (см. задачу № 71).

85. Медную пластинку, покрытую оксидной пленкой массой 1,3489 г, растворили в концентрированной серной кислоте. Раствор нейтрализовали, разбавили водой, доведя объем до 1 л, перемешали. Пробу объемом 10 мл поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, прибавили ацетатный буферный раствор с pH 5,0 и оттитровали 0,2511 М раствором комплексона III.

Результаты титрования приведены в таблице

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
R, Ом	63	61	58	57	55	53	51	52	53	54	55	56	57

Определить массовую долю меди в образце.

86. Образец сплава железа с никелем массой 1,5677 г растворили в серной кислоте. К раствору добавили пероксид водорода и прокипятили, затем охладили. Раствор разбавили водой, доведя объем до 1 л, перемешали. Пробу раствора Fe₂(SO₄)₃ с pH 2 объемом 5 мл оттитровали 0,05042 М раствором комплексона III. Результаты титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
G , См	0,251	0,263	0,275	0,287	0,300	0,312	0,325	0,338

Окончание

V , мл	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
G , См	0,350	0,342	0,335	0,328	0,320	0,313	0,305	0,298

При рН 2 двухзарядные катионы никеля (II) не мешают определению. Определить массовую долю железа в сплаве.

87. Раствор хлороводородной и муравьиной кислот объемом 10 мл оттитровали 1,035 н. раствором гидроксида натрия. Результаты кондуктометрического титрования приведены в таблице

V , мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
R , Ом	36,6	43,2	52,1	65,6	94,0	108,3	110,3	102,8

Окончание

V , мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
R , Ом	94,2	91,7	77,9	64,6	55,0	48,1	42,7	38,6

Определить концентрации (г/л) растворенных кислот.

88. Зависимость удельной электрической проводимости растворов гидроксида аммония от разбавления приводится в таблице

V , л/моль	8	16	32	64	128	256
κ , См·м ⁻¹	0,0425	0,0300	0,0209	0,0148	0,0106	0,0071

Сколько граммов гидроксида аммония содержится в 1 л раствора, если известно, что сопротивление ячейки с постоянной, равной 46,1 м⁻¹, заполненной раствором NH₄OH, равно 2305 Ом?

89. Зависимость удельной электрической проводимости от разбавления растворов уксусной кислоты приводится в таблице

V , л/моль	32	64	128	256	512	1024
κ , См·м ⁻¹	0,0288	0,0202	0,0141	0,0099	0,0067	0,0048

Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты (г/л), если известно, что сопротивление ячейки, заполненной раствором, равно 5555 Ом. Площадь электродов равна $1,2 \cdot 10^{-4}$ м². Расстояние между ними 0,012 м.

90. Навеску технического фенола массой 2,804 г после обработки раствором гидроксида натрия перелили в колбу вместимостью 100

мл, довели до метки водой и перемешали. При высокочастотном титровании пробы объемом 1 мл 0,1180 М раствором HCl получили следующие результаты

<i>V</i> , мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
<i>I</i> , мкА	88	83	77	72	66	61	55	55	55	55	55	72	10 0	126

Вычислить массовую долю фенола, если известно, что первый излом на кривой соответствует объему титранта, израсходованного на нейтрализацию свободной щелочи.

3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

3.1. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислить массу разложившейся воды и объем выделившихся водорода и кислорода, если при электролизе водного раствора серной кислоты в течение 15 мин поддерживалась сила тока 2 А.

Решение. В процессе электролиза на электродах протекают реакции:

на катоде $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ – восстановление;

на аноде $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ – окисление.

Массу разложившейся воды находим из уравнения закона Фарадея

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M^{\circ}}{F}, \quad (3.1)$$

учитывая, что 15 мин = 900 с и $M^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 9$ г/моль

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 2}{96500} = 0,17 \text{ г.}$$

При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение (3.1) в следующей форме:

$$V = \frac{I \cdot t \cdot V^{\circ}}{F}, \quad (3.2)$$

где V – объем выделившегося газа, л; $V^э$ – эквивалентный объем газа, л/моль, F – число Фарадея.

Так как эквивалентные объемы водорода и кислорода при нормальных условиях соответственно равны 11,2 л/моль и 5,6 л/моль, получаем

$$V(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 11,2}{96500} = 0,21 \text{ л}$$

и

$$V(\text{O}_2) = \frac{2 \cdot 900 \cdot 5,6}{96500} = 0,105 \text{ л.}$$

Пример 2. Ток силой 0,2 А пропускали через 200 мл 0,1 н раствора CuCl_2 . Сколько времени продолжался электролиз с угольными электродами, если нормальная концентрация раствора понизилась до 0,02 моль/л?

Решение. В процессе электролиза на электродах происходят реакции:

на катоде $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – восстановление;

на аноде $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ – окисление.

Преобразуем уравнение (3.1) и представим его в таком виде:

$$\frac{m}{M^э} = \frac{I \cdot t}{F}. \quad (3.3)$$

Отношение массы вещества к его эквивалентной массе есть число эквивалентов вещества $\nu^{\text{экв}}$, которое можно выразить через эквивалентную (нормальную) концентрацию и объем раствора. Обозначив эквивалентные концентрации (нормальности) раствора CuCl_2 до и после электролиза через c_1 и c_2 , получим

$$(c_1 - c_2) \cdot V = \frac{I \cdot t}{F} \quad (3.4)$$

и

$$t = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V \cdot F}{I} = \frac{(0,1 - 0,02) \cdot 0,2 \cdot 96500}{0,2} = 7720 \text{ с.}$$

Пример 3. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,0425 г ме-

таллов. На титрование йода, выделившегося в кулонометре, пошло 16,4 мл 0,05 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить содержание кадмия и цинка в анализируемом растворе.

Решение. Обозначим за x массу кадмия, тогда $(0,0425 - x)$ – масса цинка в анализируемом растворе. Число эквивалентов кадмия и число эквивалентов цинка соответственно равны

$$x / 56,2 \text{ и } (0,0425 - x) / 32,7.$$

Их сумма равна числу эквивалентов йода, выделившегося в кулонометре и, следовательно, – числу эквивалентов тиосульфата натрия $c_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, пошедшего на титрование.

Тогда

$$x / 56,2 + (0,0425 - x) / 32,7 = 0,05 \cdot 0,0164,$$

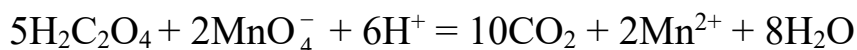
откуда $x = 0,0379 \text{ г} = m_{\text{Zn}}$ и $m_{\text{Cd}} = 0,0425 - 0,0379 = 0,0046 \text{ г}$.

Пример 4. При кулонометрическом титровании щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ электрогенерируемыми ионами MnO_4^- использовался ток силой 20 мА; точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	446,3	448,9	450,5	452,9	458,4

Определить эквивалентную концентрацию раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и относительную погрешность при доверительной вероятности 0,95.

Решение. Щавелевая кислота взаимодействует с генерируемыми перманганат-ионами по уравнению



Среднее арифметическое n наблюдений

$$\bar{x} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i$$

и время электролиза

$$\bar{t} = (446,3 + 448,9 + 450,5 + 452,9 + 458,4) / 5 = 451,4 \text{ с,}$$

тогда стандартное (среднеквадратичное) отклонение

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

В данном примере при $n = 5$

$$S_5 = \sqrt{\frac{5,1^2 + 2,5^2 + 0,9^2 + 1,5^2 + 7,0^2}{4}} = 4,40.$$

Точность определения ε (ширины доверительного интервала) зависит от величины доверительной вероятности и связана с величиной S_n соотношением

$$\varepsilon = t_{\alpha, n} S_n / \sqrt{n},$$

где $t_{\alpha, n}$ – коэффициент Стьюдента.

Подставляя численное значение $t_{\alpha, n}$, получим

$$\varepsilon = 2,776 \cdot 4,40 / \sqrt{5} = 5,5 \text{ с.}$$

Таким образом, продолжительность электролиза $451,4 \pm 5,5$ с.

Если в объеме V содержится число эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, равное числу эквивалентов MnO_4^- (см. уравнение (3.3)), то нормальность анализируемого раствора в соответствии с уравнением (3.4) $c_{\text{H}} = It / (FV)$.

Подставляя численные значения, получим

$$c_{\text{H}} = 0,020 \cdot 451,4 / (96500 \cdot 0,010) = 0,00935 \text{ моль/л.}$$

Относительная погрешность $\Delta = \varepsilon \cdot 100 / x$, т. е.

$$\Delta = 5,5 \cdot 100 / 451,4 = 1,20 \text{ \%}.$$

Ответ: $0,00935 \pm 0,00011$ моль/л.

3.2. Задачи домашнего задания

91. Определите массовую долю (%) индифферентных примесей в образце медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, если после растворения его навески массой 0,4556 г в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом катоде 0,1145 г меди.

92. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,2136 г PbO_2 . Определите эквивалентную концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, если для анализа взяли 40,00 мл этого раствора.

93. Для получения амальгамы цинка методом электролиза через раствор соли цинка пропустили ток 0,25 А в течение 8 мин. Определить процентное содержание цинка в амальгаме, если для ее получения было взято 18 г ртути, используемой в качестве катода.

94. Для получения амальгамы кадмия методом электролиза в качестве катода использовали 15 г ртути. Сколько времени нужно проводить электролиз раствора соли кадмия при силе тока 0,5 А, чтобы получить 0,8 %-ю амальгаму?

95. При кулонометрическом титровании Fe^{2+} электрически генерируемыми на аноде ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ использовался ток силой 180 мА. Точка эквивалентности при титровании 5 мл раствора FeSO_4 достигается за 14 мин 14 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора FeSO_4 .

96. При кулонометрическом титровании KMnO_4 электрически генерируемыми ионами Fe^{2+} использовался ток силой 150 мА. Точка эквивалентности при титровании 3,5 мл исследуемого раствора KMnO_4 достигается за 2 мин 13 с. Определить эквивалентную концентрацию (нормальность) раствора KMnO_4 .

97. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, погружены платиновый и серебряный анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,3 н раствор нитрата серебра?

98. В процессе кулонометрического титрования серной кислоты проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании проб анализируемого раствора объемом 10 мл достигалась за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
-------------	---	---	---	---	---

Время, с	242	248	243	337	247
----------	-----	-----	-----	-----	-----

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

99. Хлороводородная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при силе тока 10 мА. Точка эквивалентности при титровании пяти проб объемом по 5 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	3 мин 10 с	3 мин 15 с	3 мин 17 с	3 мин 12 с	3 мин 12 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

100. В процессе кулонометрического титрования соляной кислоты проводили электролиз раствора K_2SO_4 при силе тока 3 мА. При добавлении в катодное пространство 50, 60, 80 и 100 капель раствора соляной кислоты продолжительность электролиза составила соответственно 140, 180, 250 и 300 с. Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора HCl и относительную ошибку определения, если объем одной капли равен 0,025 мл.

101. В процессе кулонометрического титрования Ti^+ , окисляющегося до Ti^{3+} электрогенерируемым хлором, проводили электролиз раствора при силе тока 5 мА. Точка эквивалентности при титровании 4 мл анализируемого раствора достигалась за 5 мин 10 с. Определить концентрацию ионов таллия в растворе (в граммах на литр).

102. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянной силе тока, равной 12 мА. Точка эквивалентности при титровании 6 мл исследуемого раствора достигается за 5 мин 20 с. Определить титр HCl по NaOH .

103. В сосуд, содержащий 300 мл воды, подкисленной серной кислотой, опущены платиновый катод и никелевый анод. Сколько времени нужно вести электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,5 н раствор сульфата никеля?

104. Раствор Na_2SO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродами. При этом в анодном пространстве накопилось 0,01 моль серной кислоты. Определить продолжительность электролиза при

силе тока 20 мА и объемы (при нормальных условиях) выделившихся газов.

105. В сосуд, содержащий 600 мл воды, подкисленной серной кислотой, опущены платиновый электрод (катод) и медный электрод (анод). Сколько времени нужно проводить электролиз при силе тока 1,5 А, чтобы получить 0,2 н раствор сульфата меди (II)?

106. Раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами MnO_4^- при силе тока 15 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 10 мл исследуемого раствора достигается за время

Номер пробы	1	2	3	4	5
Время, с	4 мин 13 с	4 мин 15 с	4 мин 24 с	4 мин 24 с	4 мин 20 с

Определить эквивалентную (нормальную) концентрацию раствора и относительную погрешность измерения при доверительной вероятности 0,95.

107. Раствор CuSO_4 подвергли электролизу с платиновыми электродными. В конце электролиза в 300 мл раствора содержалось 0,005 моль H_2SO_4 . Определить продолжительность электролиза при силе тока 10 мА. Определить массу вещества, выделившегося на катоде, и объем (при нормальных условиях) выделившегося на аноде газа.

108. Для полного выделения цинка из раствора, полученного растворением 2,25 г цинковой руды, потребовалось 18,5 мин при силе тока 1,15 А. Определить массу выделившегося цинка и содержание оксида цинка в руде (в процентах).

109. При кулонометрическом определении ионов Cu^{2+} электрогенерируемыми ионами Sn^{2+} использовался ток 40 мА. Точка эквивалентности при титровании проб объемом 30 мл исследуемого раствора достигается за время 5 мин 08 с. Определить концентрацию исследуемого раствора (в граммах на литр).

110. Для полного выделения серебра из раствора, полученного после соответствующей обработки 3,14 г сплава, потребовалось 22,4 мин при силе тока 1,25 А. Определить процентное содержание серебра в сплаве.

111. Для полного выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из раствора, полученного после соответствующей обработки 1,835 г сплава, потребовалось 50 мин при силе тока 0,19 А. Определить процентное содержание меди и свинца в сплаве.

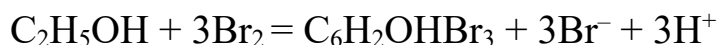
112. В процессе кулонометрического определения кобальта в растворе, полученном после соответствующей обработки 1,5 г сплава, в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить процентное содержание кобальта в сплаве.

113. Растворили 0,85 г сплава в кислоте. В полученном после соответствующей обработки растворе кадмий определяли кулонометрическим методом. Определить процентное содержание кадмия в сплаве, если в процессе его полного восстановления в серебряном кулонометре выделилось 0,0375 г серебра.

114. Растворили 58,4 г сульфата меди (II), содержащего 7 % примесей, в 500 мл воды. Сколько граммов этого раствора нужно добавить в гальваническую ванну для пополнения израсходованной меди, если электролиз продолжался 3 ч при силе тока 1,5 А?

115. В электролизе для производства гипохлорита натрия NaClO за 10 ч непрерывной работы при силе тока 50 А получено 45 л белильного раствора с концентрацией NaClO, равной 0,2 г/л. Определите выход по току гипохлорита.

116. Пробу сточной воды объемом 50 мл, содержащей фенол, оттитровали бромом, генерируемым из KBr, по уравнению реакции



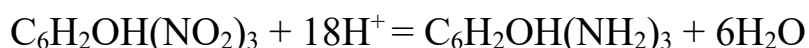
Рассчитайте концентрацию фенола в сточной воде (г/мл), если электролиз продолжался в течение 2 мин 42 с при силе тока 0,035 А.

117. Вычислите титр хлороводородной кислоты, если при кулонометрическом титровании 12 мл раствора генерируемыми OH⁻ ионами при силе тока 25 мА затрачено 2 мин 7 с.

118. При прохождении тока силой 1,5 А через раствор соли трехвалентного металла в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Назовите металл.

119. Раствор дихромата калия объемом 30 мл оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока 0,25 А. Определить молярную концентрацию эквивалента K₂Cr₂O₇, если электролиз длился 30 мин.

120. Пикриновую кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в йодном кулонометре йода, на титрование которого потребовалось 18,7 мл 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определить массу пикриновой кислоты в растворе.

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Примеры решения задач

Пример 1. Определите величину предельного диффузионного тока таллия (I) на фоне 0,1 М нитрата калия, если концентрация таллия (I)

$c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М, коэффициент диффузии иона $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, скорость вытекания ртути из капилляра $m = 5,2$ мг/с, время образования капли ртути $t = 2,3$ с.

Решение. Воспользуемся уравнением Ильковича для ртутного капельного электрода

$$I_d = 605 \cdot D^{1/2} n m^{2/3} t^{1/6} c,$$

где I_d – предельный диффузионный ток, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции, c – концентрация ионов, выраженная в миллимолях (остальные обозначения – в условии задачи). Подставляя приведенные значения в это уравнение, получим

$$I_d = 605 \cdot 1 \cdot 5,2^{2/3} \cdot 2,3^{1/6} (1,8 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 0,5 = 4,09 \text{ мкА.}$$

Пример 2. Для анализа сплава, содержащего примеси сурьмы, навеску 0,3824 г растворили в кислоте и после обработки довели объем раствора водой до 100 мл. При полярографировании 25 мл полученного раствора на фоне 2 М хлороводородной кислоты высота волны сурьмы составила 48 мм. При полярографировании 25 мл стандартного солянокислого раствора с концентрацией сурьмы 0,0001 М высота волны получилась равной 57 мм. Определите массовую долю сурьмы в сплаве.

Решение. Высота полярографической волны пропорциональна концентрации определяемого элемента. Тогда

$$h_x / h_{\text{ст}} = c_x / c_{\text{ст}},$$

где h_x , $h_{\text{ст}}$, c_x , $c_{\text{ст}}$ – высота волны и концентрация определяемого элемента в анализируемом и стандартном растворах соответственно. Используя это соотношение, вычислим массовую долю сурьмы в сплаве W (%)

$$W = m_x \cdot 100 / 0,3824 = c_x V M 100 / 0,3824 = c_{\text{ст}} h_x V M \cdot 100 / h_{\text{ст}} \cdot 0,000 \cdot 0,3824 = 0,0001 \cdot 48 \cdot 100 \cdot 121,8 \cdot 100 / 57 \cdot 1000 \cdot 0,3824 = 0,268 \%$$

Молярная масса сурьмы $M = 121,8$ г/моль.

Пример 3. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка составила 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией ионов цинка 0,000256 М высота увеличилась до 41,5 мм. Определите концентрацию цинка в анализируемом растворе.

Решение. При добавлении в анализируемый раствор с концентрацией c_1 раствора с известной концентрацией цинка $c_{\text{ст}}$ увеличиваются и объем раствора, и концентрация цинка. Обозначим концентрацию цинка в растворе после добавления стандартного раствора через c_2 , а начальный объем анализируемого раствора будет равен сумме $V_1 + V_{\text{ст}}$, где $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора; тогда конечная концентрация цинка в растворе c_2 вычисляется из выражения

$$c_2 = (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1) / (V_1 + V_2).$$

Сила предельного диффузионного тока пропорциональна концентрации цинка. В свою очередь, высота полярографической волны пропорциональна силе тока. Обозначим силу тока в анализируемом растворе через I_1 , в конечном – через I_2 . Тогда $I_1 = k c_1$, $I_2 = k c_2$, где k – коэффициент пропорциональности.

С учетом сказанного и после сокращения значений k получим

$$I_1 / I_2 = h_1 / h_2 = c_1 / c_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1).$$

Перепишем

$$h_1 / h_2 = c_1 (V_1 + V_{\text{ст}}) / (c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} + c_1 V_1).$$

Выразим из последнего выражения выражения c_1

$$c_1 = h_1 c_{\text{ст}} V_{\text{ст}} / (h_2 (V_1 + V_{\text{ст}}) - h_1 V_1).$$

Подставим соответствующие условию задачи значения и получим

$$c_1 = 29,5 \cdot 0,000256 \cdot 2 / (41,5 \cdot (15 + 2) - 29,5 \cdot 15) = 5,74 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

4.2. Задачи домашнего задания

121. При определении примеси Ni в соли Со навеску последней массой 2,3520 г растворили, добавили необходимые реактивы – HCl, желатину, пиридин – и разбавили до 50 мл. Аликвотную часть раствора объемом 25 мл полярографировали и получили диффузионный ток 2,5 мкА. Затем в полярографическую ячейку добавили 5 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl₂ и получили диффузионный ток 4,9 мкА. Вычислить массовую долю Ni в препарате.

122–124. При полярографировании стандартных растворов Pb (II) получили следующие результаты:

$c_{\text{Pb}}, 10^{-6}, \text{ г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{ мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_x . Вычислить массовую долю свинца в анализируемых образцах:

№ задачи	122	123	124
$m, \text{ г}$	2,5034	5,1340	5,3025
$h, \text{ мм}$	6,0	9,0	11,0

125–129. Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов Cu (II) и измерили высоту волны h

$c_{\text{Cu}}, 10^3, \text{ г/мл}$	0,50	1,00	1,50	2,00
$h, \text{ мм}$	9,0	17,5	26,2	35,0

Навеску латуни массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,0 мл. Высота полярографической волны в полученном растворе

оказалась равной h_x . Вычислить массовую долю меди в анализируемых образцах:

№ задачи	125	126	127	128	129
m , г	0,0694	0,1000	0,1203	0,0754	0,1105
h_x , мм	11,0	18,0	23,0	12,0	20,0

130–133. В 0,1 М растворе KCl (рН = 7) *D*-рибофлавин $C_{17}H_{20}N_4O_6$, тиамин $C_{12}H_{17}N_4OSCl \cdot HCl$ и никотиновая кислота C_5H_4NCOOH имеют потенциалы полуволны соответственно: $-0,35$; $-1,25$; $-1,17$ В. Для построения калибровочных графиков записали полярограммы четырех стандартных растворов этих веществ с концентрацией 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 моль/л и измерили силу диффузионного тока I_d при соответствующих условиях ($-0,6$; $-1,5$; $-1,8$ В):

Стандартное вещество	I_d , мкА			
	<i>D</i> -рибофлавин	2,40	3,60	4,80
Тиамин	3,60	5,40	7,20	9,00
Никотиновая кислота	2,20	3,30	4,40	5,50

Вычислить концентрации (в миллиграммах на миллилитр) *D*-рибофлавина, тиамина и никотиновой кислоты в анализируемом растворе, если полученная полярограмма имела при соответствующих потенциалах три волны и диффузионные токи I_d были равны:

Вещество	I_d , мкА для вариантов			
	130	131	132	133
<i>D</i> -рибофлавин	2,80	5,20	4,90	3,50
Тиамин	7,50	3,80	3,90	5,85
Никотиновая кислота	4,10	4,80	2,80	4,50

134. Рассчитайте коэффициент диффузии ионов кадмия по следующим данным полярографического восстановления ионов Cd^{2+} на ртутном капельном электроде: предельный диффузионный ток равен 9,7 мкА, концентрация ионов Cd^{2+} в растворе $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, масса 100 капель ртути 1,2500 г, время образования 20 капель равно 36 с.

135–138. При определении свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m (г) растворили в смеси кислот, восстановили Fe (III), добавили желатину и разбавили до 200,0 мл.

Аликвотную часть раствора объемом 20,0 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В (н.к.э). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия, железа (II) не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного 0,0020 М раствора объемом $V_{ст}$ $Pb(NO_3)_2$ получили высоту h_2 . Рассчитать массовую долю свинца в руде для следующих вариантов:

№ задачи	135	136	137	138
m , г	1,0000	2,2668	2,2683	3,0732
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,01	5,01	5,01	2,01
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5

139–141. После соответствующей обработки навески биологического материала массой m (г) получили 20,0 мл щелочного раствора, содержащего билирубин ($M(C_{33}H_{36}O_6N_4) = 584,67$ г/моль). Измерили диффузионный ток катодного восстановления билирубина I_{d1} . В электролизер добавили 5,0 мл стандартного раствора билирубина концентрацией $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л и измерили I_{d2} при тех же условиях. Вычислить концентрацию (в миллиграммах на грамм) билирубина в образцах биологических материалов

№ задачи	m , г	Диффузионный ток, мкА	
		I_{d1}	I_{d2}
139	20,0	0,40	0,93
140	15,0	0,35	0,88
141	35,0	0,50	1,03

142. При полярографировании 0,0010 М раствора Tl (I) предельный диффузионный ток, измеренный при использовании капилляра с периодом капания 2,4 с и скоростью вытекания 2,7 мг/с, оказался равен 5,7 мкА. Для раствора Tl (I) неизвестной концентрации на таком же фоне предельный ток, равный 20,5 мкА, был получен для нового капилляра с периодом капания 3,7 с, причем масса

100 капель составила 0,9754 г. Рассчитайте неизвестную концентрацию таллия.

143. При полярографировании стандартного раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pb(II) и $510 \cdot 10^{-3}$ моль/л Tl(I) на фоне гидроксида натрия, высота волн составила 22 и 18 мм соответственно. Вычислить массовые доли указанных элементов в образце загрязненной соли, если после растворения навески соли массой 4,7834 г было получено 50 мл раствора, а при полярографировании в тех же условиях высота волн определяемых металлов составила 37 мм и 10 мм.

144. Навеска 0,8325 г хромоникелевого сплава, содержащего в виде примесей малые количества висмута и сурьмы, была растворена в концентрированной азотной кислоте; полученный раствор нейтрализован избытком гидроксида аммония; осадок гидроксида хрома, использованный в качестве коллектора для соосаждения висмута и сурьмы, после соответствующей обработки и центрифугирования был растворен в 25 мл 5,0 М раствора серной кислоты. Для полярографирования в ячейку было отобрано 10 мл раствора и снята переменноточковая полярограмма в диапазоне от +0,2 до -0,5 В относительно донной ртути. Высота пиков (разница в потенциалах пиков на данном фоне 150 мВ) составила для висмута 15 мм, сурьмы 28 мм. При полярографировании в аналогичных условиях стандартного раствора, содержащего по $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л солей данных материалов, высота пиков оказалась равной 42 мм и 75 мм соответственно. Рассчитайте содержание металлов Bi и Sb в сплаве.

145. Рассчитайте концентрацию ионов свинца в растворе, если известно, что коэффициент диффузии $D = 0,98 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹, скорость вытекания ртути из капилляра $m = 3,1$ мг/с, время образования капли ртути $t = 2,3$ с, сила предельного диффузионного тока равна 7,2 мкА.

146. Рассчитайте силу тока, протекающего через 0,2 М раствор хлорида калия, содержащего сульфат меди (II) с концентрацией 0,05 мг/мл при потенциале - 0,5 В относительно каломельного электрода сравнения, если характеристика капилляра - $m^{2/3} t^{1/6}$ равна 1,85, а коэффициент диффузии $D = 1,95 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹.

147. При полярографировании раствора соли кадмия на фоне 0,2 М раствора хлорида калия были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен 90 мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярограммы, составляет 2 мкА при $E = -0,55$ В и 88 мкА при $E = -0,65$ В. Рас-

считайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

148. При полярографировании раствора соли индия на фоне 1 М раствора хлорида калия с использованием ртутного капельного электрод-рода в интервале потенциалов $-0,550$ до $-0,675$ В были получены следующие данные: предельный диффузионный ток равен $35,0$ мкА, сила диффузионного тока, соответствующего потенциалам восходящей части полярограммы, составляет $2,36$ мкА при $E = -0,574$ В и $30,2$ мкА при $E = -0,612$ В. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

149. При полярографировании раствора соли меди на фоне аммиачного буферного раствора с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,40$ В высота волны на полярограмме $h = 2,5$ мм; при $E = -0,50$ В, $h = 73$ мм, при $E = -0,65$ В и последующих ее значениях $h = 146$ мм. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

150. При полярографировании раствора таллия на фоне 0,1 М раствора сульфата аммония с использованием ртутного капельного электрода были получены следующие данные: при $E = -0,36$ В высота волны на полярограмме $h = 5$ мм; при $E = -0,49$ В, $h = 140$ мм, при $E = -0,70$ В и последующих ее значениях $h = 165$ мм. Рассчитайте, используя уравнение полярографической волны, потенциал полуволны и количество электронов, участвующих в процессе.

5. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

5.1. Примеры решения задач

Пример 1. При определении марганца в стали методом добавок навеску стали 1,04 г растворили в кислоте, объем раствора довели до 100 мл. Две аликвоты по 20 мл перенесли в две мерные колбы по 50 мл. В одну из них добавили навеску соли $MnSO_4$, содержащую 0,001 г Mn^{2+} . В обе колбы добавили реагент, образующий с марганцем окрашенное соединение, и объем довели до метки. При фотометрировании растворов получили следующие результаты: оптическая плотность раствора, содержащего стандарт $A_{x+ст} = 0,610$; оптическая плотность раствора из навески $A_x = 0,480$. Найти процентное содержание марганца в стали.

Решение. При постоянной толщине слоя и подчинении растворов основному закону светопоглощения соотношение оптических плотностей растворов равно отношению их концентраций:

$$A_x / A_{x+ст} = c_x / (c_x + c_{ст}),$$

откуда

$$c_x = c_{ст} A_x (A_{x+ст} - A_x).$$

С учетом разбавления раствора навески и взятой аликвоты для анализа, количество марганца m_x в навеске будет

$$m_x = c_{ст} A_x V_{общ} / ((A_{x+ст} - A_x) V_1),$$

где $V_{общ}$ – объем раствора, в котором сосредоточена навеска; V_1 – объем раствора, взятого для анализа.

Процентное содержание марганца в навеске

$$c_{Mn} = m_x \cdot 100/a = c_{ст} A_x V_{общ} \cdot 100 / ((A_{x+ст} - A_x) V_1 a),$$

где a – навеска образца.

$$c_{Mn} = 0,001 \cdot 0,480 \cdot 100 \cdot 100 / (0,610 - 0,480) \cdot 20 \cdot 1,04 = 1,78 \text{ \%}.$$

Пример 2. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен $3,59 \cdot 10^4$ при $\lambda = 630$

· 10^{-9} м. Найти содержание индия в растворе (в граммах на литр), если светопропускание раствора, измеренное по отношению к раствору сравнения, содержащему $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л индия, оказалось 0,356. Измерения проведены в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Решение. По величине относительного светопропускания T вычисляем оптическую плотность раствора:

$$A_x = -\lg T = -\lg 0,356 = 0,45.$$

При измерениях дифференциальным методом, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера,

$$I_1 = 10^{-\varepsilon l c_0}; \quad I_2 = 10^{-\varepsilon l c_x}$$

или

$$\lg I_1 / I_2 = A_x = \varepsilon l (c_x - c_0),$$

где I_1 – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор сравнения; I_2 – интенсивность светового потока, прошедшего через исследуемый раствор; c_0 – концентрация стандартного раствора, моль/л; c_x – концентрация исследуемого раствора, моль/л.

Молярная концентрация раствора

$$\begin{aligned} c_x &= (A_x + \varepsilon c_0) / \varepsilon l = \\ &= (0,45 + 3,59 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-5}) / 3,59 \cdot 10^4 \cdot 1 = 7,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Концентрация $c = c_x \cdot M_{\text{In}} = 7,25 \cdot 10^{-5} \cdot 114,8 = 8,32 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Пример 3. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,90 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,60 при измерении в кювете с толщиной слоя 3 см?

Решение. На основании основного закона светопоглощения $A = \varepsilon l c$, следовательно, для сравниваемых растворов можно написать:

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon l_{\text{ст}} c_{\text{ст}} \quad \text{и} \quad A_x = \varepsilon l_x c_x.$$

Разделив одно равенство на другое, получим

$$A_x / A_{ст} = l_x c_x / (l_{ст} c_{ст}),$$

откуда $c_x = A_x l_{ст} c_{ст} / (l_x A_{ст}) = 0,9 \cdot 3 \cdot 5 / (0,6 \cdot 5) = 4,5$ мкг/мл.

Пример 4. Определить коэффициент поглощения окрашенного раствора, если известно, что при прохождении через слой этого раствора толщиной 5 см первоначальная интенсивность светового потока уменьшилась в 5 раз.

Решение.

$$\lg(I_0/I) = k l; \quad k = \lg(I_0/I) / l = \lg(1/0,2) / 5 = 0,699 / 5 = 0,14,$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность выходящего света; k – коэффициент поглощения; l – толщина слоя окрашенного раствора.

Пример 5. Определить молярный коэффициент светопоглощения окрашенного раствора, оптическая плотность которого при максимальном поглощении монохроматического излучения в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,75. Концентрация растворенного железа составляет 0,05 мг в 50 мл.

Решение.

$$A = \epsilon l c;$$

$$c = m_{Fe} / (V M_{Fe}),$$

где A – оптическая плотность; ϵ – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волны λ ; c – молярная концентрация окрашенного раствора; m – масса вещества в объеме раствора; M – молярная масса вещества.

$$\epsilon = A / (lc) = A / (l m_{Fe} / M_{Fe}) = \frac{0,75}{\frac{5}{50} \cdot \frac{0,05}{56}} = \frac{0,75}{8,95 \cdot 10^{-5}} = 8,38 \cdot 10^3.$$

5.2. Задачи домашнего задания

151. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления начального потока света в 10 раз, если молярный коэффициент поглощения раствора равен $4,96 \cdot 10^3$, а концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

152. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,06 мг марганца в 50 мл раствора, измеренная при $\lambda = 455$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,110. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения перманганата.

153. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоиндиоксимом при длине волны $\lambda = 406$ нм равен 12000. Найти содержание никеля в растворе, если его светопропускание в кювете с толщиной слоя 1 см равняется 0,274.

154. Оптическая плотность раствора формальдоксима марганца с концентрацией 0,07 мг марганца в 100 мл раствора, измеренная при длине волны 455 нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,280. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения.

155. В результате спектрофотометрического определения никеля с диметилглиоксимом в растворе с концентрацией хлорида никеля 0,052 мг в 50 мл раствора получена оптическая плотность 0,324 при измерении в кювете с толщиной слоя 2 см и длине волны 470 нм. Вычислить значение кажущегося коэффициента светопоглощения.

156. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,205. Вычислить светопоглощение раствора в процентах.

157. Светопоглощение раствора бихромата калия составляет 54,3 % при длине волны 410 нм. Рассчитать оптическую плотность этого раствора.

158. Рассчитать минимальную массу железа (III) в миллиграммах, определяемую по реакции с сульфосалициловой кислотой, при толщине слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения равен 4000. Оптическая плотность раствора должна быть не ниже 0,02.

159. Оптическая плотность раствора роданидного комплекса железа $[\text{FeSCN}]^{2+}$, содержащего 1 мкг/мл железа, измеренная при

$\lambda = 480$ нм в кювете с $l = 1$ см, равна 0,126. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

160. Значение молярного коэффициента светопоглощения сульфосалицилата железа при длине волны 430 нм равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитайте, каково содержание железа (в миллиграммах) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, чтобы оптическая плотность при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 см укладывалась в интервал значений от 0,1 до 1,0.

161. При определении железа в сточных водах 2,5 л воды упарили до 50 мл и 15 мл этого раствора после добавления роданида аммония довели водой до 25 мл. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,272. Из стандартного раствора, приготовленного растворением 0,0586 г чистого оксида железа (III) в 250 мл кислоты, отобрали 3,5 мл раствора, добавили роданид аммония и разбавили до 100 мл. Оптическая плотность этого раствора при той же толщине слоя равна 0,580. Рассчитать содержание железа в воде (в миллиграммах на литр).

162. Молярный коэффициент светопоглощения α -фурилдиоксима никеля в хлороформе составляет $1,9 \cdot 10^4$. Какое минимальное процентное содержание никеля в алюминии может быть определено этим реагентом, если навеска алюминия не должна превышать 1 г, максимальный объем хлороформенного экстракта составляет 10 мл, толщина слоя в кювете равна 5 см, минимальная оптическая плотность раствора 0,020, при которой ошибка измерения не превышает 10 %?

163. Содержание меди в полупроводниковых материалах $1 \cdot 10^{-6}$ %. Какой минимальный молярный коэффициент поглощения должен быть у соединения меди, в виде которого медь определяют спектрофотометрически, если навеска образца не превышает 1 г, конечный объем раствора не менее 5 мл, толщина кюветы 5 см, минимальное значение оптической плотности, при которой ошибка не превышает 10 %, составляет 0,015?

164. Оптическая плотность окрашенного раствора железа, приготовленного из 5 мл анализируемого раствора, равна 0,45, значение оптической плотности такого же раствора с добавкой 100 мкг железа, измеренного в тех же условиях, составляет 0,85. Рассчитать содержание железа в 100 мл исследуемого раствора.

165. Определить коэффициент поглощения раствора, если при прохождении светового потока через слой толщиной в 5 см его интенсивность уменьшается в 7,5 раз.

166–169. При определении ванадия методом добавок навеску стали растворили, объем раствора довели до 50 мл. Затем аликвоты раствора по 20 мл отобрали в две мерные колбы на 50 мл. В одну из них добавили навеску ванадия, содержащую 0,0030 г металла, и объем раствора довели до метки. Вычислить процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам:

№ задачи	166	167	168	169
Навеска стали, г	0,5000	0,7828	0,9680	0,6572
A_x	0,200	0,254	0,282	0,235
$A_{x+ст}$	0,483	0,520	0,484	0,496

170. Светопропускание раствора окрашенного вещества при $\lambda = 730$ нм в кювете с $l = 3$ см равно 23,6 %. Какова оптическая плотность этого раствора в кювете с $l = 1$ см?

171. Рассчитать поглощение раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ моль металла и $1/10^{-2}$ моль реагента, если известно, что значения молярного коэффициента поглощения для комплекса MR_2 и реагента R при выбранной длине волны соответственно 10000 и 10. Измерение проводят в кювете с $l = 1$ см. В условиях определения весь металл находится в виде комплексного соединения.

172. Рассчитать концентрацию никеля (II) в растворе, оптическая плотность которого равна 0,350, если известно, что стандартный раствор с концентрацией 1,5 мг/мл имеет оптическую плотность 0,265, а с концентрацией 3,0 мг/мл – 0,520. Исследуемый и стандартный растворы готовились для фотометрирования в одинаковых условиях. Измерения проводили при $\lambda = 540$ нм в кювете с $l = 2$ см.

173. Алюминий (III) образует с 8-оксихинолином внутрикмоплексное соединение состава $Al(C_9H_6ON)_3$, молярный коэффициент поглощения которого при $\lambda = 395$ нм равен $7,3 \cdot 10^3$. Рассчитать молярную концентрацию Al(III) в растворе, если оптическая плотность его при измерении в кювете с $l = 3$ см равна 0,782.

174–177. При определении титана методом добавок навеску стали a растворили, объем раствора довели до 50 мл. Аликвоты рас-

твора по 20 мл отобрали в две мерные колбы по 50 мл, в одну из них добавили навеску соли, содержащую 0,0010 г титана. В обе колбы добавили перекись водорода и объем довели до метки. Вычислить содержание титана в стали по результатам фотометрирования:

№ задачи	174	175	176	177
Навеска стали, г	0,5000	0,4828	0,4600	0,6155
A_x	0,222	0,190	0,208	0,255
$A_{x+ст}$	0,443	0,394	0,421	0,450

178. При прохождении света через раствор толщиной 0,5 см интенсивность света понизилась в 1,2 раза. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор, при толщине слоя 3 см.

179. При прохождении света через раствор толщиной 1 см интенсивность света понизилась на 8 %. Определить интенсивность света, пропущенного через этот раствор при толщине слоя 5 см.

180–184. Для построения калибровочного графика при определении фосфора в виде фосформолибденового комплекса приготовили раствор 0,25 г Na_2HPO_4 в 100 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 25 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	0,10	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Оптическая плотность, $A_{ст}$	0,069	0,108	0,132	0,220	0,315	0,454

Навеску полупроводникового материала a растворили и после соответствующей обработки довели до объема V_x . Его окраску усилили добавлением объема $V_{ст}$, указанного выше раствора, при этом оптическая плотность раствора оказалась $A_{x+ст}$. Определить процентное содержание фосфора в пробе.

№ задачи	180	181	182	183	184
Навеска стали, г	0,3915	0,6449	0,5233	0,7128	0,5139
V_x , мл	50	100	50	50	25
$V_{ст}$, мл	1,5	2,0	1,0	0,50	0,25
$A_{x+ст}$	0,150	0,140	0,157	0,328	0,134

185–188. Из навески стали (в граммах) после соответствующей обработки получили 1000 мл окрашенного раствора диметилг-

лиоксимата никеля. Относительная оптическая плотность этого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 30 мг никеля в 1000 мл, оказалась $A_{x \text{ отн}}$. Относительные оптические плотности четырех стандартных растворов, содержащих q миллиграммов Ni в 1000 мл раствора, оказались следующими:

q Ni, мг	9,0	15,0	18,0	24,0
$A_{x \text{ отн}}$	0,220	0,483	0,607	0,675

Построить калибровочный график в координатах $A_{x \text{ отн}} - (c_{\text{сп}} - c_{\text{ст}})$ и определить процентное содержание никеля в стали:

№ задачи	185	186	187	188
Навеска стали, г	0,1750	0,2162	0,3170	0,2555
$A_{x \text{ отн}}$	0,782	0,664	0,373	0,550

189–193. Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен график по кислой двуокиси кремния. При этом были получены следующие результаты:

Содержание кремния SiO ₂ , мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптическая плотность, A	0,154	0,292	0,436	0,610	0,743	0,905

Навеску стали растворили и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденового комплекса, при этом оптическая плотность раствора оказалась A_x . Определить процентное содержание кремния в стали.

№ задачи	189	190	191	192	193
Навеска стали, г	0,3481	0,2791	0,6153	0,5017	0,4713
A_x	0,472	0,317	0,720	0,526	0,687

194–198. Для определения примеси алюминия в силикате кальция навеска силиката сплавлялась с содой, растворялась в объеме V и аликвотная часть раствора 20 мл отбиралась для приготовления окрашенного раствора алюминия. Оптическая плотность этого раствора была A_x .

№ задачи	194	195	196	197	198
Навеска, г	0,5018	0,6812	0,1270	0,4176	0,3911

Объем раствора V , мл	200	250	100	150	200
Оптическая плотность A_x	0,550	0,782	0,235	0,422	0,573

Для построения калибровочного графика навеску оксида алюминия 0,2096 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора, при этом оптическая плотность указанных объемов, разбавленных до 25 мл, оказалась равной:

Объем стандартного раствора V , мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,205	0,414	0,643	0,836	1,02

Рассчитать процентное содержание примеси алюминия в силикате кальция.

199–204. Содержание бензола в циклогексане определяют, измеряя поглощение при $\lambda = 254$ нм. Циклогексан не поглощает электромагнитное излучение при этой длине волны.

Для приготовления эталонного раствора была взята навеска бензола 0,0165 г и доведена чистым циклогексаном до объема 100 мл. Объемы $V_{ст}$ этого раствора были отобраны и разбавлены до объема 25 мл. Оптическая плотность этих растворов, измеренная при длине волны $\lambda = 254,2$ нм на спектрофотометре СФ-16 в кювете с толщиной слоя 1 см, оказалась равной:

Объем стандартного раствора $V_{ст}$, мл	0,10	0,20	0,35	0,50	0,60
Оптическая плотность A_x	0,170	0,365	0,582	0,843	1,01

Рассчитать содержание бензола в циклогексане (в молях на литр), если на анализ была взята проба циклогексана объемом $V_{обр}$, а оптическая плотность раствора составляла A_x при толщине слоя в кювете 1 см.

№ задачи	199	200	201	202	203	204
Объем образца, $V_{обр}$	6	10	5	8	7	5,5
Толщина слоя l , см	2	3	1	4	5	2
Оптическая плотность A_x	0,415	0,540	0,862	1,34	1,17	0,936

205–210. Для определения содержания молибдена в стали при построении калибровочного графика взяли навеску молибдата аммония 0,2005 г, поместили в мерную колбу на 500 мл и объем

довели до метки. Для измерения оптической плотности стандартного раствора отбирали $V_{ст}$ мл этого раствора в колбу на 200 мл, добавляли 4 мл 20 %-го раствора NaOH и доводили объем до метки. Оптическая плотность стандартных растворов, измеренная при $\lambda = 230$ нм, равна

Объем стандартного раствора $V_{ст}$, мл	1	2	4	6	8	10
Оптическая плотность A_x	0,078	0,164	0,290	0,445	0,582	0,737

Навеску стали растворили в смеси хлороводородной и азотной кислоты и после соответствующей обработки объем раствора довели до 100 мл. Из этого объема отбирали V_x миллилитров раствора в мерную колбу на 200 мл, объем доводили до метки и измеряли оптическую плотность A_x этого раствора. Вычислить содержание молибдена в стали.

№ задачи	205	206	207	208	209	210
Навеска стали, г	0,4112	0,2817	0,3766	0,6089	0,5903	0,4008
Оптическая плотность A_x	0,370	0,405	0,572	0,634	0,715	0,293
Объем раствора V_x , мл	5,0	1,0	3,5	2,0	1,0	1,5

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

В газовой хроматографии существуют три основных метода количественного определения по параметрам пика на хроматограмме: абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, нормировки.

Метод абсолютной калибровки: по результатам серии анализов строят график зависимости параметра пика (площади S или высоты h) от массы компонента в пробе g , затем рассчитывают калибровочный коэффициент i -го компонента $f_{is} = g_i / s_i$ или $f_{ih} = g_i / h_i$. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формулам:

$$X_i = f_i s_i \cdot 100 / m_{\text{пр}} \quad \text{или} \quad X_i = f_i h_i \cdot 100 / m_{\text{пр}},$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы.

Чаще калибровочный коэффициент рассчитывают по площади пика, поэтому в дальнейшем при рассмотрении других методов количественного газохроматографического анализа мы будем использовать коэффициент f_{is} , обозначая его f_i .

Метод внутреннего стандарта: в анализируемую смесь вводят известное количество не содержащегося в ней вещества – внутреннего стандарта, дающего на хроматограмме отчетливо выраженный пик. Массовую долю i -го компонента (в %) вычисляют по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / f_{\text{ст}} s_{\text{ст}}) \cdot (m_{\text{ст}} / m_{\text{пр}}),$$

где $m_{\text{ст}}$ – масса внутреннего стандарта.

Метод нормировки: принимают сумму площадей всех пиков на хроматограмме за 100 %. Массовую долю i -го компонента (в %) рассчитывают по формуле

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} f_n s_n).$$

Экстракция основана на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Для количественной характеристики равновесного процесса используют следующие параметры.

Константа распределения K – отношение концентрации экстрагируемой формы вещества в органической фазе $[ML_n]_o$ к его концентрации в той же самой форме в водной фазе $[ML_n]_в$ (M – ион металла, L – лиганд):

$$K = [ML_n]_o / [ML_n]_в.$$

Коэффициент распределения D – отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе

$$D = \frac{c_{ML_n(o)}}{c_{ML_n(в)}}.$$

Константа распределения равна наибольшему значению коэффициента распределения в той области рН, где комплекс или реагент не диссоциируют.

Степень извлечения R (в %), или процент экстракции, определяют по формуле:

$$R = D \cdot 100 / (D + V_в/V_o),$$

где $V_в$ – объем водной фазы, V_o – объем органической фазы.

6.1. Примеры решения задач

Пример 1. Определить состав газовой смеси в массовых процентах по следующим данным, полученным с помощью газовой хроматографии:

Компонент смеси	$S, \text{мм}^2$	f
Пропан	175	0,68
Бутан	203	0,68
Пентан	182	0,69
Циклогексан	35	0,85

Решение. Расчеты производим методом нормировки, согласно которому

$$X_i = (f_i s_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} f_i s_i).$$

Суммарное произведение $f_i s_i$ равно $0,68 \cdot 175 + 0,68 \cdot 203 + 0,69 \cdot 182 + + 0,85 \cdot 35 = 412,9$. Массовая доля пропана

$$X = 0,68 \cdot 175 \cdot 100 / 412,9 = 28,8 \%$$

Аналогично можно вычислить массовую долю (в %) остальных компонентов смеси.

Пример 2. Рассчитать, произойдет ли разделение двух веществ А и В на колонке: а) с 20 теоретическими тарелками; б) с 100 теоретическими тарелками, если объем удерживания вещества А $V_R(A)$ составляет 10 мл, а $V_R(B) - 25$ мл.

Решение. Вследствие большой разницы в объемах удерживания компонент А элюируется первым и, по-видимому, полностью разделяется с компонентом В. Однако для уточнения условий разделения надо знать ширину хроматографических пиков $W(A)$ и $W(B)$. Их значения можно вычислить, используя формулу:

$$n = 16 (V_R/W)^2,$$

где n – число теоретических тарелок.

Подставляя значение $V_R(A)$ и $V_R(B)$, получаем:

а) для компонента А

$$20 = 16 (10/W(A))^2; \quad W(A) = 8,9 \text{ мм.}$$

Зона компонента А

$$V_R(A) \pm 1/2 W(A) = 10 \pm 4,5 \text{ мм.}$$

Для компонента В

$$20 = 16 (25 / W(B))^2; \quad W(B) = 22,4 \text{ мм.}$$

Зона компонента В

$$V_R(B) \pm 1/2 W(B) = 25 \pm 11,2 \text{ мм.}$$

Зоны компонентов А и В накладываются друг на друга, поэтому нет полного разделения;

б) для компонента А

$$100 = 16 (10/W(A))^2; \quad W(A) = 4 \text{ мм.}$$

Зона компонента А

$$V_R(A) \pm 1/2 W(A) = 10 \pm 2 \text{ мм.}$$

Для компонента В

$$100 = 16 (25 / W(B))^2; \quad W(B) = 10 \text{ мм.}$$

Зона компонента В

$$V_R(B) \pm 1/2 W(B) = 25 \pm 5 \text{ мм.}$$

Зоны компонентов А и В не накладываются друг на друга, поэтому достигается полное разделение.

Пример 3. Рассчитайте число теоретических тарелок n и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ или H), для колонки длиной 20 см, если по выходной хроматографической кривой получены данные: $V_R = 185$ см; $W = 83$ мм.

Решение:

$$n = 16 (V_R/W)^2 = 16 (185 / 83)^2 = 79,5;$$

$$H = l / n = 20 / 79,5 \cong 0,25 \text{ см.}$$

Пример 4. Рассчитайте динамическую объемную емкость (ДОЕ) колонки по иону никеля, если следы никеля появляются в элюате после пропускания 50,4 мл раствора сульфата никеля через колонку, содержащую 3 г смолы в H^+ -форме. На титрование 15 мл элюата расходуется 47 мл 0,09 н. раствора щелочи.

Решение. На основании закона эквивалентов

$$c_N(\text{Ni}^{2+}) \cdot V_{(\text{элюат})} = c_{N(\text{шел})} \cdot V_{(\text{шел})};$$

$$c_N(\text{Ni}^{2+}) = 0,09 \cdot 47 / 15 = 0,28 \text{ ммоль/мл};$$

$$\text{ДОЕ} = v^{\text{экв}}(\text{Ni}^{2+}) / m (\text{смола}) = 0,28 \cdot 50,4 / 3,0 = 4,7 \text{ ммоль/г}.$$

Пример 5. Определите степень извлечения и понижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию при встряхивании 50,0 мл раст-вора 0,5 молярного по FeCl_3 и 5 молярного по HCl с 5,0 мл диэтилового эфира, если коэффициент распределения FeCl_3 в системе эфир–вода в этих условиях составляет 17,6. Рассчитайте число последовательных экстракций, необходимых для доведения концентраций ионов Fe^{3+} в водной фазе до $5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л.

Решение. Степень извлечения R и конечную концентрацию FeCl_3 в водной фазе за одну экстракцию c_1 вычисляем по формуле

$$R = D / (D + V_{\text{в}}/V_{\text{о}}) \text{ и } c_1 = c_0 V / (V_{\text{в}} + V_{\text{о}} D),$$

где c_1 – конечная концентрация экстрагируемого вещества; c_0 – начальная концентрация экстрагируемого вещества.

Подставляя данные условия задачи, получаем

$$R = 17,6 \cdot 100 / (17,6 + 50/5) = 63,8 \%;$$

$$c_1 = 0,5 \cdot 50 / (50 + 5 \cdot 17,6) = 0,18 \text{ моль/л}.$$

Понижение концентрации c составляет $0,5 - 0,18 = 0,32$ моль/л.

Число экстракций Fe^{3+} , необходимое для понижения концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, определяем по уравнению

$$m = (\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}) / [\lg(V_{\text{в}} + V_{\text{о}} D) - \lg V_{\text{в}}];$$

$$m = (\lg 0,5 - \lg (5 \cdot 10^{-3})) / [\lg(50 + 5 \cdot 17,6) - \lg 50] = \\ = [(1,0 - 0,7) - (-3 + 0,7)] / (2,14 - 1,70) = 2,6 / 0,44 = 5,9 \approx 6 \text{ экстракций}.$$

Пример 6. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного 0,05 М раствора при трехкратной экстракции бензолом и отношении $V_{\text{бенз}} / V_{\text{воды}} = 1:10$. Коэффициент распределения пикриновой кислоты в системе бензол–вода составляет 35. Какова остаточная концентрация пикриновой кислоты в водном растворе?

Решение. Степень извлечения пикриновой кислоты при трехкратной экстракции R_3 вычисляем по формуле

$$R_3 = 1 - 1 / (Dr + 1)^3,$$

где $r = V_o / V_v = V_{\text{бенз}} / V_{\text{воды}} = 0,1$.

$$R_3 = 1 - 1 / (35 \cdot 0,1 + 1)^3 = 1 - 1/91,1 = 1 - 0,011 = 0,989, \text{ или } 98,9 \%.$$

Остаточная концентрация пикриновой кислоты в водной фазе составляет

$$0,05 \cdot (1 - 0,989) = 0,05 \cdot 0,011 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Пример 7. Вычислить степень извлечения и коэффициент распределения диэтилдитиокарбаминовой кислоты 10 мл хлороформа из 10 мл водного раствора, содержащего 0,01 моль/л реагента, при $pH = 3$. Какова будет концентрация реагента в органической фазе? При расчете учесть, что экстрагируется только нейтральная частица. Константа распределения равна 2360. Константа диссоциации кислоты

$$K_{\text{HA}} = 4,5 \cdot 10^{-4}.$$

Решение. При $pH = 3$ концентрацию кислоты в водной фазе до экстракции находим, исходя из константы диссоциации кислоты



Пусть $[\text{HA}] = x$ моль/л, тогда $[\text{A}^-] = c - x$. Подставим полученные значения в уравнение для K_{HA}

$$4,5 \cdot 10^{-4} = 10^{-3} (10^{-2} - x) / x,$$

тогда $x = 10^{-5} / 1,45 \cdot 10^{-3} = 6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Теперь находим концентрацию кислоты в органической фазе

$$P = [\text{HA}]_o / [\text{HA}],$$

где $[\text{HA}]$ – концентрация (равновесная) кислоты после экстракции; ее найдем по разности общей концентрации кислоты и концентрации в органической фазе

$$[\text{HA}] = 6,9 \cdot 10^{-3} - [\text{HA}]_o.$$

Зная величину константы распределения

$$P = [\text{HA}]_o / (6,9 \cdot 10^{-3} - [\text{HA}]_o) = 2360,$$

найдем концентрацию кислоты в органической фазе

$$[\text{HA}]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} - 2360 [\text{HA}]_o,$$

$$[\text{HA}]_o = 2360 \cdot 6,9 \cdot 10^{-3} / 2361 = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации кислоты в органической и водной фазах, найдем коэффициент распределения

$$D = [\text{HA}]_o / [\text{HA}] = 6,8 \cdot 10^{-3} / 10^{-4} = 68.$$

По формуле $R = D \cdot 100 / (D + V_B/V_O)$ находим степень извлечения

$$R = 68 \cdot 100 / (68 + 10/10) = 98 \text{ \%}.$$

6.2. Задачи домашнего задания

211. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТТ(H), если известно, что объем удерживания V_R 150 мл, длина колонки (l) 100 см и ширина пика W 30 мм.

212. Рассчитать число теоретических тарелок n и ВЭТТ(H), если известно, что объем удерживания V_R 165 мл, длина колонки (l) 80 см и ширина пика W 68 мм.

213. Найти число теоретических тарелок и ВЭТТ(H) для смеси веществ А, В, С, D, если известно, что l колонки равна 80 см.

Вещество	А	В	С	Д
V_R , мл	58	92	120	168
W , мм	10	15	22	30

214–216. При определении содержания фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурф}}$ сравнивали с площадью пика о-ксилола $S_{\text{ксил}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25 % фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

№ задачи	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксил}}$, мм ²	$S_{\text{фурф}}$, мм ²	$S_{\text{ксил}}$, мм ²

214	11	25	18,5	22
215	15	28	19,5	24
216	21	35	25	32

Принять f равным единице для обоих компонентов. Определите массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.

217–218. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

Газ	Задача 217		Задача 218	
	S , мм ²	f	S , мм ²	f
Пропан	155	0,68	300	1,13
Бутан	216	0,68	–	–
Пентан	198	0,69	206	1,11
Циклогексан	28	0,85	18	1,08
Пропилен	22	0,66	–	–

219–221. Реакционную массу после титрования толуола проанализировали методом газовой хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Параметр	№ задачи		
	219	220	221
$m_{\text{толуол}}$, Г	8,5412	15,2605	25,1639
$m_{\text{этилбензол}}$, Г	2,7422	1,0865	1,2873
$S_{\text{тол}}$, мм ²	55,3	108,5	80,7
$f_{\text{тол}}$	1,01	0,794	0,794
$S_{\text{этилбензол}}$, мм ²	80,1	157,7	109,2
$f_{\text{этилбензол}}$	1,02	0,822	0,822

222. Определить молярную концентрацию хлорида меди (II), если на титрование элюата, полученного при пропускании 27 мл раствора хлорида меди (II) через колонку с катионитом в H^+ -форме, израсходовано 9,7 мл 0,05 н. раствора гидроксида натрия. Сколько миллиграммов меди поглощено катионитом?

223–225. Рассчитайте процентный состав газов по следующим данным, полученным при хроматографировании газовой смеси:

№ задачи								
223			224			225		
Газ	S , мм ²	f	Газ	S , мм ²	f	Газ	S , мм ²	f
Бензол	20,6	0,78	о-Ксилол	16,7	0,84	Бензол	85	1,0
Толуол	22,9	0,79	м-Ксилол	20,3	0,81	Гексан	27	1,1
Этил-бензол	30,5	0,82	п-Ксилол	8,5	0,81	Пропилен	34	1,1
Кумол	16,7	0,84	Этилбензол	30,4	0,82	Этанол	11	1,8

226. Рассчитать динамическую обменную емкость и полную динамическую обменную емкость по иону хлора, если титрование порций элюата по 5 мл 0,05 н. раствором нитрата серебра дает следующие результаты:

№ пробы	1	5	7	8	9	10	11
$V_{(\text{AgNO}_3)}$, мл	0	0	0,03	15,3	21,4	31,5	31,4

Навеска анионита 5 г.

227. Сколько граммов меди останется в растворе, если через колонку, заполненную 3 г катионита, пропустили 500 мл 0,03 н. раствора соли меди? Полная обменная емкость катионита по меди в условиях проведения опыта 3,2 ммоль/г.

228. Через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора соли никеля (II). Сколько никеля останется в растворе, если полная обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1,4 ммоль/г?

229. Для определения статической обменной емкости эспатита, находящегося в Ca^{2+} -форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н. раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н. соляной кислотой. На титрование израсходовано 15,7 мл раствора кислоты. Определить статическую обменную емкость эспатита.

230. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора нитрата меди (II). Выходящие порции раствора по 50 мл титровали йодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование следующих израсходовано:

№ порции	3	4	5	6	7	8	9	10
0,02 н. тиосульфат	5	12	17,6	20	26,2	30,5	39,2	39,22

натрия, мл								
------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Рассчитать полную динамическую обменную емкость и динамическую обменную емкость катионита.

231. Для определения статической обменной емкости (СОЕ) навеску катионита 0,1 г залили 10 мл 0,005 н. раствора соли меди (II). После установления равновесия отобрали 2 мл раствора и определили йодометрически содержание в нем меди (II). На титрование выделившегося йода израсходовано 5,6 мл 0,015 н. раствора тиосульфата. Определить статическую обменную емкость катионита по меди (II).

232. Навеску 0,14 г сплава цинка и никеля растворили и разбавили водой до 500 мл. К порции этого раствора в 10 мл добавили 6 н. раствор соляной кислоты. Полученный раствор пропустили через колонку с анаонитом ЭДЭ-10 в Cl⁻-форме. Колонку промыли 2 н. раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. В водном элюате титрованием комплексом (III) определили цинк. На титрование израсходовано 1,5 мл 0,01 н. раствора комплексона. Найти массовую долю цинка в сплаве. Объяснить возможность разделения никеля и цинка этим способом.

233. 5 мл раствора, содержащего борную кислоту и сульфат никеля (II), пропустили через колонку с катионитом КУ-2 в H⁺-форме, затем колонку промыли дистиллированной водой. Элюат и промывную воду собрали в колбу для титрования. В полученном растворе оттитровали с метиловым красным серную кислоту, затем добавили инвертированный сахар и с фенолфталеином оттитровали борную кислоту. На титрование серной кислоты пошло 3,3 мл раствора NaOH той же концентрации. Найти содержание никеля и борной кислоты. Написать реакцию ионного обмена.

234. К 100 мл 0,1 н. раствора HCl добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 моль/л. Определить статическую обменную емкость ионов водорода.

235. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

236. Рассчитать динамическую обменную емкость по иону меди, если следы меди в элюате появляются после пропускания 48 мл раствора сульфата меди (II) через колонку, содержащую 1,5 г смолы в H^+ -форме. На титрование 17 мл элюата израсходовано 34 мл 0,05 н. раствора щелочи.

237. Какова молярная концентрация раствора хлорида кобальта (II), если на титрование элюата, полученного при пропускании 25 мл раствора хлорида кобальта (II) через колонку в H^+ -форме, израсходовано 8,3 мл 0,03 н. раствора NaOH?

238. Навеску 2,60 г сплава цинка и меди растворили, разбавили и весь раствор пропустили через колонку с катионитом, масса которого 8,0 г, обменная емкость катионита 2,5 ммоль/г, на выходе из колонки обнаружили 5 мг Cu^{2+} (цинк катионитом не задерживается). Вычислите степень разделения меди и цинка на колонке, а также содержание меди в сплаве.

239. К 100 мл 0,1 н. хлороводородной кислоты добавили 5 г катионита в Na^+ -форме. После установления равновесия количество кислоты уменьшилось до 0,0015 моль. Вычислите статическую обменную емкость катионита.

240. При определении полной динамической обменной емкости через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения эквивалентной концентрации: 0; 0; 0; 0,003; 0,008; 0,015; 0,125; 0,040; 0,050 и 0,050. Определить полную обменную емкость катионита по кальцию.

241–243. К 5 миллилитрам 0,05 н. раствора $M(NO_3)_2$ (M – катион металла) прибавили m граммов катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до c молей на литр. Определить статическую обменную емкость катиона (в миллимолях на грамм), принимая эквивалентную массу металла равной половине молярной массы.

№ задачи	V , мл	M	m , г	c , моль/л
241	50	Cd	3	0,003
242	75	Ni	5	0,008
243	100	Zn	10	0,006

244. Пробу массой 0,2567 г, содержащую смесь NaCl и KBr, пропустили через колонку с катионом «Дауекс-50». На титрование

элюата израсходовали 34,6 мл 0,1023 М раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю каждой соли в смеси.

245. Какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этанол с хлороводородной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,3 см, высота подъема (h) и площадь «пятен» (S) следующие:

Ион	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
h , см	3,6	11,0	2,2	1,3
S , см ²	3,14	2,80	1,54	0,79

246. Рассчитать величину R_f и решить вопрос, какие из катионов нельзя разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях:

Ион	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{3+}	Bi^{3+}	La^{3+}
h , см	19,4	4,1	4,9	25,4	24,3

Высота подъема (h) подвижной фазы 37,3 см, площадь «пятен» (S) примерно 0,7 см².

247. Для определения никеля в ферритах на бумаге, пропитанной диметилглиоксимом, были получены следующие площади «пятен» в зависимости от концентрации никеля:

c , мг/0,2 мл	0,12	0,45	0,90	1,2	1,65
S , мм ²	26	44	66,5	83	105

При анализе феррита его навеску 500 мг растворили в кислотах и разбавили до 25 мл. Пипеткой на хроматографическую бумагу нанесли 0,2 мл раствора и после хроматографического разделения определили площадь «пятна», которая оказалась равной 52,5 мм². Определите массовую долю никеля в феррите.

248–250. Для определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0; 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Построить градуировочный график в координатах $h-c_{\text{Ni}}$ и определить содержание никеля (в миллиграммах) в исследуемом растворе, если высоты пиков стандартных растворов равны h_1 , h_2 и h_3 , а высота пика исследуемого раствора равна h_x .

№ задачи	Масса навески,	Высота пика, мм
----------	----------------	-----------------

	Γ	h_1	h_2	h_3	h_x
248	0,2000	20,5	36,0	66,4	33,0
249	0,1950	20,0	35,0	65,0	53,0
250	0,2946	30,0	45,0	78,0	54,0

251. Рассчитайте величины R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этиловый и изобутиловый спирт с соляной кислотой, высота подъема подвижной фазы 12,4 м, диаметр «пятен» 0,30 см, высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Al^{3+}	Ni^{2+}
h , см	9,1	5,2	4,0	4,5

252. Рассчитайте величины R_f и решите вопрос, какие из ионов можно разделить методом хроматографии на бумаге в следующих условиях: подвижная фаза – этилацетат, дихлорэтан и соляная кислота, высота подъема подвижной фазы 30,4 м, площадь «пятен» 1,1 см², высота подъема «пятен» ионов следующая:

Ион	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	La^{3+}
h , см	27,2	7,3	8,1	11,4	12,0

253. При определении меди в стандартных растворах методом титриметрической хроматографии были получены зоны в виде пиков на бумаге, пропитанной диэтилдитиокарбаматом никеля:

c , мг/0,05 мл	0,003	0,014	0,025	0,030	0,041
Высота пика, мм	13,5	22,0	33,0	41,1	53,4

Зона пика образуется при взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом никеля – малорастворимым соединением, которым пропитана бумага.

При анализе медно-никелевого образца навеску 500 мг растворили в кислоте и объем довели до 25 мл. Рассчитайте содержание меди в образце.

254. При определении лимонной кислоты в продукте методом бумажной хроматографии «пятна», проявленные реагентом, вырезали, высушили и взвесили. Для искусственных смесей при различном содержании лимонной кислоты были получены следующие данные:

Содержание кислоты, мкг/0,01 мл	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
---------------------------------	-----	-----	-----	------	------

Масса бумаги с «пятном», мг	39,0	61,5	77,0	86,1	97,5
--------------------------------	------	------	------	------	------

Навеску анализируемого продукта 200 мг растворили в 10 мл воды и три порции полученного раствора по 0,01 мл хроматографировали. Масса полученных «пятен» была 50,3; 49,5; 51,8 мг.

Определить среднее содержание лимонной кислоты в анализируемом продукте в процентах и ошибку определения.

255. Навеску природного продукта 0,750 г растворили в 100 мл спирта и на бумагу нанесли 0,05 мл спиртового раствора. Полученные «пятна» соединений уридиловой кислоты, рибозо-1,5-дифосфата и адениловой кислоты вырезали, сплавляли с КОН и $K_2S_2O_8$ и после растворения сплава определили фосфор фотометрически. При этом были получены значения оптической плотности соответственно 0,43; 0,62; 0,18. Из стандартного раствора фосфора с концентрацией фосфора 10 мкг/мл получен раствор с оптической плотностью 0,85. Определить концентрацию этих производных в природном продукте.

256. Для определения хлорид-ионов в растворе методом титриметрической хроматографии на бумаге, пропитанной нитратом серебра, были получены при хроматографировании следующие высоты пиков h в зависимости от концентрации хлорид-ионов:

c , мкг/мкл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
h , мм	5,2	10,3	15,1	20,2	30,1	39,5

Навеску анализируемого продукта 280 мг растворили в 25 мл воды и три порции полученного раствора по 1 мкг хроматографировали. Высоты пиков полученных зон были: 14,5; 15,2; 14,9 мм.

Определить в процентах среднее содержание хлорид-ионов в анализируемом продукте и ошибку определения.

257. Найти фактор R_f для аминокислот, при исследовании которых методом тонкослойной хроматографии были получены следующие данные (в качестве растворителя применялась смесь *n*-бутанол–пиридин–уксусная кислота–вода в соотношении 60:40:12:48):

Название аминокислоты	Расстояние, пройденное веществом, мм	Расстояние, пройденное растворителем, мм
Лейцин	13,0	110,0
Фенилаланин	23,5	110,0
Тиразин	34,8	110,0
Аланин	58,3	110,0

Серин	67,5	110,0
Глутаминовая кислота	72,8	110,0
Аргинин	78,4	110,0
Лизин	86,3	110,0
Цистеиновая кислота	94,1	110,0

При проявлении хроматограммы нингидрином в течение 8 ч были получены наиболее яркие «пятна» аминокислот диаметром, равным приблизительно 3–5 мм. Указать, какие из аминокислот легче разделить.

258. Для определения диоксифенилметана в пищевых продуктах используют метод тонкослойного хроматографического разделения и количественного определения по площади «пятна» S и интенсивности фототока отражения I . Для стандартных образцов были получены следующие данные:

Концентрация диоксифенилметана в мкг/0,02 мл	1,25	2,56	6,40	18,2	33,1	77,3
Площадь «пятна», мм ²	9	17	29	55	80	120
Интенсивность фототока отражения, мА	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	7,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость $\lg S \cdot I$ от $\lg c$. Обработали 150 г овощей 100 мл спирта, который затем упарили до 10 мл. От 0,02 мл этого раствора при хроматографировании получено «пятно» площадью 35 мм² с интенсивностью фототока отражения 2,5 мА. Определите содержание диоксифенилметана в овощах (в микрограммах на килограмм).

259. Можно ли добиться 99 %-го извлечения растворенного вещества с коэффициентом распределения 20 в результате:

а) однократной обработки 100,0 мл водного раствора этого вещества 25,0 мл бензола;

б) трехкратной такой же обработки?

260–262. Определить степень извлечения R_1 и R_m , а также остаточную концентрацию в водной фазе диметилглиоксимата никеля из V_v миллилитров водного раствора при $pH = 8,0$ и m -кратном встряхивании с V_0 хлороформа, если коэффициент распределения $D = 410$, а начальная концентрация c_0 :

№ задачи	V_v , мл	V_0 , мл	m	c_0 , моль/л
260	100	2,0	2	0,10

261	50	5,0	2	0,25
262	50	2,0	3	0,50

263–265. Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия (III) в водной фазе до конечной концентрации c_1 , если V_B миллилитров 0,05 М раствора $AlCl_3$ встряхивают с V_0 миллилитрами ацетилacetона при $pH = 2,0$, а коэффициент распределения $D = 23$:

№ задачи	V_B , мл	V_0 , мл	c_1 , моль/л
263	10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$
264	25,0	5,0	$5 \cdot 10^{-3}$
265	55,0	5,0	$1 \cdot 10^{-3}$

266. 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Определить константу распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом, если в воде степень диссоциации ее 0,90, а в бензоле она не диссоциирует. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного раствора трехкратной экстракцией бензолом ($V_{бенз} : V_{воды} = 1:10$).

267. Рассчитать степень извлечения комплекса бензолом из водного раствора, если исходная концентрация комплекса 0,0025 моль/л, а содержание в бензоле 0,040 моль/л. Отношение объемов органической и водной фаз в ходе экстракции составляет 1:20.

268. Определить степень извлечения диметилглиоксимата никеля из 50 мл водного раствора при $pH = 8$ и двукратном встряхивании с 5 мл хлороформа. Коэффициент распределения $K = 410$.

269. Для определения следов железа навеску образца 9,9750 г растворили в 150 мл кислого раствора и железо перевели в нитрозонафталят. Затем после двукратной экстракции его изоамиловым спиртом порциями по 10 мл (степень извлечения 95 %) объединенные экстракты разбавили спиртом до 25 мл и фотометрировали на спектрофотометре при 700 нм. Оптическая плотность полученного экстракта, измеренная относительно экстракта холостого опыта, равна 0,325 при $l = 5$ см. Молярный коэффициент поглощения нитрозонафталята железа состава $Fe(Naf_2)$ в изоамиловом спирте $\epsilon = 45000$. Определите содержание железа в образце (%).

270. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н. раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ пермутитом, если на титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 %-й хлороводородной кислотой, было израсходовано при йодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н. раствора тиосульфата натрия.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

Номер варианта	Номера задач				
	01	1	61	91	151
02	2	62	92	152	212
03	3	63	93	153	213
04	4	64	94	154	214
05	5	65	95	155	215

06	6	66	96	156	216
07	7	67	97	157	217
08	8	68	98	158	218
09	9	69	99	159	219
10	10	70	100	160	220
11	11	71	101	161	221
12	12	72	102	162	222
13	13	73	103	163	223
14	14	74	104	164	224
15	15	75	105	165	225
16	16	76	106	166	226
17	17	77	107	167	227
18	18	78	108	168	228
19	19	79	109	169	229
20	20	80	110	170	230
21	21	81	111	171	231
22	22	82	112	172	232
23	23	83	113	173	233
24	24	84	114	174	234
25	25	85	115	175	235
26	26	86	116	176	236
27	27	87	117	177	237
28	28	88	118	178	238
29	29	89	119	179	239
30	30	90	120	180	240

Продолжение

Номер варианта	Номера задач				
31	31	61	121	181	241
32	32	62	122	182	242
33	33	63	123	183	243
34	34	64	124	184	244
35	35	65	125	185	245

36	36	66	126	186	246
37	37	67	127	187	247
38	38	68	128	188	248
39	39	69	129	189	249
40	40	70	130	190	250
41	41	71	131	191	251
42	42	72	132	192	252
43	43	73	133	193	253
44	44	74	134	194	254
45	45	75	135	195	255
46	46	76	136	196	256
47	47	77	137	197	257
48	48	78	138	198	258
49	49	79	139	199	259
50	50	80	140	200	260
51	51	81	141	201	261
52	52	82	142	202	262
53	53	83	143	203	263
54	54	84	144	204	264
55	55	85	145	205	265
56	56	86	146	206	266
57	57	87	147	207	267
58	58	88	148	208	268
59	59	89	149	209	269
60	60	90	150	210	270

Продолжение

Номер варианта	Номера задач				
61	1	90	119	209	268
62	2	89	118	208	267
63	3	88	117	207	266
64	4	87	116	206	265
65	5	86	115	205	264

66	6	85	114	204	263
67	7	84	113	203	262
68	8	83	112	202	261
69	9	82	111	201	260
70	10	81	110	200	259
71	11	80	109	199	258
72	12	79	108	198	257
73	13	78	107	197	256
74	14	77	106	196	255
75	15	76	105	195	254
76	16	75	104	194	253
77	17	74	103	193	252
78	18	73	102	192	251
79	19	72	101	191	250
80	20	71	100	190	249
81	21	70	99	189	248
82	22	69	98	188	247
83	23	68	97	187	246
84	24	67	96	186	245
85	25	66	95	185	244
86	26	65	94	184	243
87	27	64	93	183	242
88	28	63	92	182	241
89	29	62	91	181	240
90	30	61	117	180	239

Окончание

Номер варианта	Номера задач				
91	31	90	116	179	238
92	32	89	115	178	237
93	33	88	114	177	236
94	34	87	113	176	235
95	35	86	112	175	234

96	36	85	111	174	233
97	37	84	110	173	232
98	38	83	109	172	231
99	39	82	108	171	230
100	40	81	107	170	229

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глубоков Ю.М., Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Т 1. Изд-во Академия. 2014. – 352 с.

2. Алов Н.В., Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 томах. Т 2. Изд-во Академия. 2014. – 416 с.

3. Кириллов В.В., Добрышин К.Д.. Практикум по физико-химическим методам анализа. Учебное пособие. Часть I. Электрохи-

мические методы анализа. Учебное пособие. 2-е изд.,испр. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 162 с

4. Кириллов В.В., Нечипоренко А.П., Орлов Ю.Ф.. Практикум по физико-химическим методам анализа. Часть 2. Спектральные, хроматографические, люминесцентные и кинетические методы анализа. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 208 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 474 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	5
1.1. Примеры решения задач.....	5
1.2. Задачи домашнего задания.....	9
2. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	16
2.1. Примеры решения задач.....	16
2.2. Задачи домашнего задания.....	18
3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	27
3.1. Примеры решения задач.....	27
3.2. Задачи домашнего задания.....	31
4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	35
4.1. Примеры решения задач.....	35
4.2. Задачи домашнего задания.....	37
5. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	42
5.1. Примеры решения задач.....	42
5.2. Задачи домашнего задания.....	45
6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА.....	52
6.1. Примеры решения задач.....	53
6.2. Задачи домашнего задания.....	58
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ.....	69
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	73

Белкина Елена Ильинична
Орехова Светлана Михайловна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ

Кафедра химии и молекулярной биологии (ХиМБ) была создана в 2012 г. в результате слияния двух кафедр Института Холода и Биотехнологий — «Органической, физической, биологической химии и микробиологии» и «Общей, неорганической и аналитической химии».

В настоящее время в составе кафедры трудятся профессора:

Волкова О.В., д.т.н., лауреат премии правительства РФ, руководитель направления «Создание и совершенствование абсорбционных бромисто-литиевых преобразователей теплоты нового поколения»;

Красникова Л.В., д.т.н., руководитель направления «Микробиологические основы пищевых технологий»;

Шлейкин А.Г., д.м.н., руководитель направления «Ферментативная модификация белков».

Доценты: Белкина Е.И., к.т.н., Бландов А.Н., к.х.н., Гунькова П.И., к.т.н., Скворцова Н.Н., к.х.н., лауреат премии правительства РФ.

Кафедра осуществляет подготовку специалистов высшей квалификации – аспирантов и магистров

Направления подготовки аспирантов:

- 04.06.01 Химические науки (02.00.04 Физическая химия)
- 06.06.01 Биологические науки (03.01.04 Биохимия)
- 13.06.01 Электро- и теплотехника (05.04.03 Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения)

- 19.06.01 Промышленная экология и биотехнология (15.18.04 Технология мясных, рыбных, молочных продуктов и холодильных производств; 15.18.07 Биотехнология пищевых продуктов и биологических активных веществ).