

Министерство образования Республики Беларусь

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра аналитической химии

Физико- химические методы анализа

**Программа, методические указания
и контрольные задания по разделу курса
«Аналитическая химия и физико-химические
методы анализа» для студентов-заочников
химико-технологических специальностей**

Минск 2002

УДК 543

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: Н. А. Коваленко,
Н. Ф. Поповская, А. Е. Соколовский,
И. В. Юрьева, Е. В. Радион

Под редакцией канд. хим. наук,
доцента Е. В. Радион

Рецензент доцент кафедры общей и
неорганической химии, канд. хим.
наук Т. Л. Залевская

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2002 год. Поз. 43.

Для студентов-заочников химико-технологических специальностей.

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»,
2002

© Коллектив авторов, составление,
2002

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросам теории и практики физико-химических и физических методов анализа уделяется большое внимание. Это обусловлено широким внедрением инструментальных методов в практику научных и производственных лабораторий, а также необходимостью повышения экспрессности анализа и решения задачи автоматизации при проведении серийных анализов. Изучая раздел «Физико-химические методы анализа», Вы познакомитесь с теоретическими основами и практическим применением наиболее важных методов анализа, получите представление об особенностях, возможностях и ограничениях каждого метода, его аппаратном оформлении и применении для контроля хода технологических процессов, качества сырья и готовой продукции. Инженер-химик-технолог любой специальности должен уметь критически оценивать возможности разных аналитических методов, их достоинства и недостатки и обоснованно подходить к выбору оптимального метода анализа тех или иных объектов.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

При изучении раздела «Физико-химические методы анализа» прежде всего Вам надо ознакомиться с теоретическими основами различных методов по рекомендуемой учебной литературе (с. 31). Теоретическая часть раздела курса состоит из ряда важнейших тем, изучение которых должно предшествовать выполнению 1 контрольного задания и лабораторного практикума.

Затем можно приступить к выполнению своего варианта контрольного задания. Номер варианта определяется по двум последним цифрам Вашего личного шифра (см. таблицу на с. 31). Контрольное задание состоит из ряда вопросов и задач. Ответы на контрольные вопросы должны быть краткими, но точными и ясными. Решение задач должно включать расчетные формулы в общем виде и числовые значения постоянных величин. Следует приводить весь ход решения задач и все вычисления. При этом надо давать краткое объяснение при выполнении вспомогательных расчетов. В некоторых задачах надо записать уравнение химической реакции, которая

используется в аналитических целях. Необходимые табличные данные можно найти в «Справочнике по аналитической химии» Ю. Ю. Лурье. Графики, которые используются для нахождения концентрации веществ, необходимо строить на масштабной-координатной бумаге – миллиметровке.

После того как контрольная работа будет зачтена, студент допускается к лабораторному практикуму (очная сессия).

В соответствии с ГОСТ 8.417–81, должна применяться Международная система единиц [6, табл. 1–4 на с. 3–13]. Все обозначения величин в методических указаниях соответствуют приведенным в этих таблицах.

ПРОГРАММА РАЗДЕЛА «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

Введение

Классификация методов анализа: химические, физико-химические и физические. Аналитический сигнал. Измерение. Аналитический сигнал фона, холостая проба. Зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией вещества. Способы определения содержания компонента – методы градуировочного графика, стандартов, добавок.

Электрохимические методы анализа

Классификация электрохимических методов анализа.

Потенциометрия. Сущность и аналитические возможности метода. Прямая потенциометрия (ионометрия) и потенциометрическое титрование. Реакции, применяемые в потенциометрическом титровании. Графические способы нахождения конечной точки титрования. Электроды в потенциометрии, требования к индикаторным электродам и электродам сравнения. Классификация электродов. Ионоселективные электроды (ИСЭ). Основные характеристики ИСЭ. Выбор электродов. Аппаратура для измерения потенциала.

Кондуктометрия. Сущность и аналитические возможности метода. Электропроводность и ее зависимость от концентрации ионов в растворе. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое

титрование. Кривые кондуктометрического титрования. Аппаратура метода. Электроды и ячейки для измерения электропроводности. **Высокочастотное кондуктометрическое титрование.** Сущность, аналитические возможности и особенности метода.

Кулонометрия. Сущность, аналитические возможности и особенности метода.

Вольтамперометрические методы. Сущность и аналитические возможности методов. Уравнение Ильковича и его аналитическое значение. Классическая полярограмма, ее параметры и их использование для анализа и исследования. Электроды в вольтамперометрии. Прямые и косвенные (амперометрическое титрование) вольтамперометрические методы. Аппаратура метода.

Электрогравиметрия. Сущность, аналитические возможности и особенности метода.

Спектроскопические и другие методы анализа

Классификация спектроскопических методов. Использование спектров для качественного и количественного анализа. Спектральные приборы и их основные узлы.

Атомная спектроскопия. Особенности атомных спектров. Характеристики спектральных линий. Качественный и количественный анализ по атомным спектрам. **Атомно-эмиссионная спектроскопия.** Теоретические основы и аналитические возможности метода. Метод фотометрии пламени.

Молекулярная спектроскопия. Спектры поглощения, их происхождение и особенности. Характеристики полос поглощения. Качественный и количественный анализ по спектрам поглощения. Законы светопоглощения: закон Бугера – Ламберта – Бера, закон аддитивности. Причины отклонений от основного закона светопоглощения. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии. **Абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях.** Фотометрический и спектрофотометрический методы анализа, их сравнительная характеристика. Оптимальные условия и основные приемы фотометрического определения. Определение светопоглощающих веществ в смеси. Аналитические возможности и практическое применение методов. **Нефелометрия и**

турбидиметрия. Теоретические основы методов. Процессы взаимодействия света со взвешенными частицами. Условия проведения нефелометрических и турбидиметрических определений. Аналитические возможности методов, причины их ограниченного применения. Приборы.

Рефрактометрия. Теоретические основы и аналитические возможности метода. Практическое применение. Аппаратура для проведения рефрактометрических измерений.

Методы разделения и концентрирования

Сущность, необходимость и задачи разделения и концентрирования. Количественные характеристики разделения и концентрирования.

Сорбция. Сущность сорбционных методов. Основные типы органических и неорганических сорбентов. Иониты, их строение, свойства и применение в аналитической химии.

Хроматографические методы. Классификация хроматографических методов. Способы получения хроматограмм. Хроматографические параметры. Теория хроматографического разделения. Аппаратура, обработка хроматограмм. **Газовая хроматография.** Газотвердофазная и газожидкостная хроматография. Области применения газовой хроматографии. Особенности газовых хроматографов. **Жидкостная колоночная хроматография.** Адсорбционная хроматография. Распределительная хроматография. Ионообменная хроматография. **Плоскостная хроматография.**

1. ПРИЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Все аналитические методы основаны на получении и измерении аналитического сигнала, т.е. любого свойства вещества, которое можно использовать для установления качественного и количественного состава объекта. Зависимость аналитического сигнала (I) от концентрации вещества (C) называется уравнением связи. Вид этой зависимости может быть линейным,

логарифмическим и т. п. Удобнее всего использовать линейную зависимость вида $I=kC$ или $I=kC+b$, где k и b – константы. График зависимости $I=f(C)$ называется градуировочным (калибровочным) графиком.

Рассмотрим основные приемы количественного анализа с использованием инструментальных методов.

Метод градуировочного графика – графический метод нахождения неизвестной концентрации. При проведении анализа с использованием этого метода готовят серию стандартных растворов (растворов с известной концентрацией), измеряют величины аналитических сигналов и строят градуировочный график. Затем в тех же условиях измеряют величину аналитического сигнала пробы и по графику определяют неизвестную концентрацию (C_x) вещества в растворе (рис. 1).

Метод одного стандарта (метод сравнения) является расчетным. При проведении анализа с использованием этого метода в одинаковых условиях готовят один стандартный раствор с концентрацией определяемого вещества $C_{ст}$ и анализируемый раствор с концентрацией определяемого вещества C_x . Затем измеряют величины аналитических сигналов растворов ($I_{ст}$ и I_x) и рассчитывают C_x по формуле

$$C_x = C_{ст} \frac{I_x}{I_{ст}}$$

Метод двух стандартов (ограничивающих растворов) также является расчетным. При проведении анализа с использованием этого метода в одинаковых условиях готовят серию стандартных растворов и анализируемый раствор с концентрацией определяемого вещества C_x . Затем измеряют величины аналитических сигналов всех растворов и выбирают 2 эталона («ограничивающие растворы») так, чтобы $C_1 < C_x < C_2$ и $I_1 < I_x < I_2$. После этого рассчитывают C_x по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(I_x - I_1)}{(I_2 - I_1)}$$

Метод добавок заключается в том, что сначала измеряют аналитический сигнал пробы I_x , затем вводят в пробу добавку

определяемого вещества с известной концентрацией $C_{ст}$ и измеряют аналитический сигнал пробы с добавкой $I_{x+ст}$. При этом можно сделать одну добавку или несколько.

Метод одной добавки является расчетным. C_x находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст}^0 V_{ст} I_x}{(V_{ст} + V_x)(I_{x+ст} - I_x)},$$

где $C_{ст.}^0$ – первоначальная концентрация стандартного раствора;

$V_{ст.}$ – объем стандартного раствора, добавленный к пробе;

V_x – объем анализируемого раствора.

Метод двух добавок является графическим. После проведения измерений строят график в координатах «измеряемое свойство» и «концентрация добавки» и по нему находят C_x , которая соответствует отрезку, отсекаемому прямой по оси абсцисс. На рис. 2 приведен пример для двух добавок с концентрациями C_1 и C_2 .

Косвенные методы (методы инструментального титрования) основаны на измерении аналитического сигнала в ходе титрования. Кривую титрования строят в координатах «измеряемое свойство» и «объем титранта». По кривой определяют объем титранта в точке эквивалентности. В этот момент титрования на кривой наблюдается излом (рис. 4) или перегиб (рис. 3). Затем проводят расчет по закону эквивалентов, с которым Вы уже познакомились при изучении раздела «Химические методы анализа». При построении кривых титрования следует сначала соединить точки плавной линией, а затем провести касательные с целью нахождения излома или перегиба. При решении задач, в условии которых описан этот прием нахождения концентрации, необходимо записать уравнение химической реакции, протекающей при титровании, и определить фактор эквивалентности определяемого вещества.

При решении любой расчетной задачи после того, как Вы внимательно ознакомитесь с условием, задайте себе два вопроса: какой метод анализа и какой прием нахождения неизвестной

концентрации были использованы в данном случае? Чтобы ответить на первый вопрос, надо выяснить, какое свойство было измерено с помощью прибора. По аналитическому сигналу всегда можно определить метод и найти в учебнике уравнение связи аналитического сигнала с концентрацией. Чтобы ответить на второй во

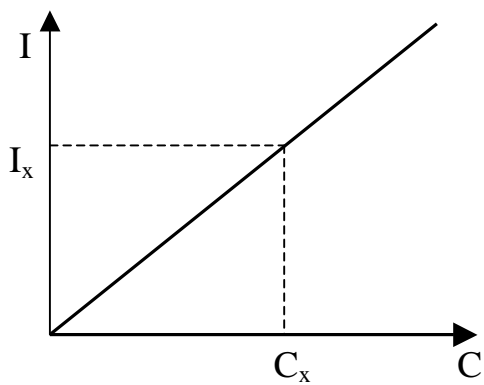


Рис.1

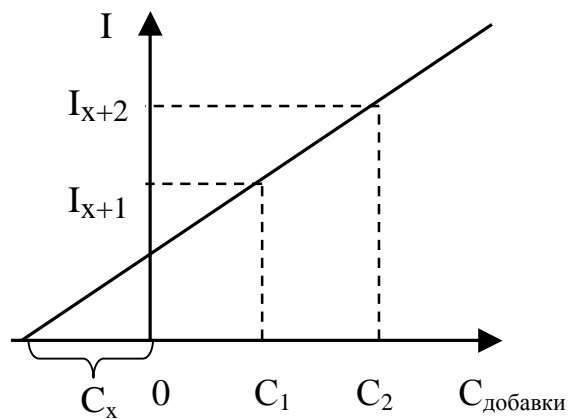


Рис.2

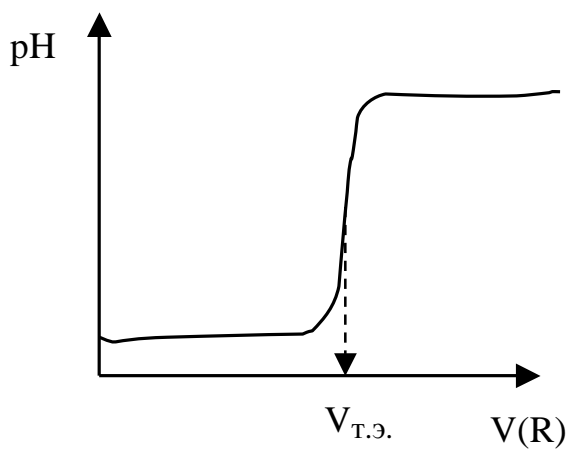


Рис.3

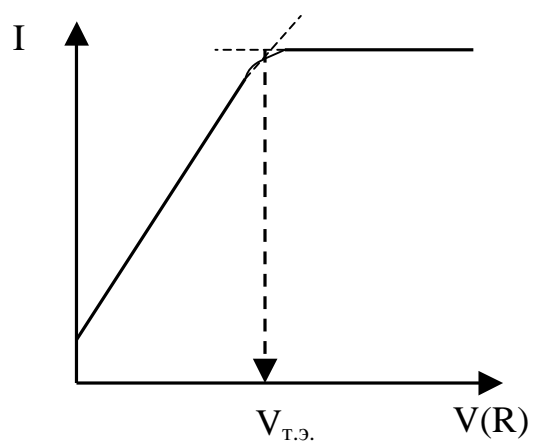


Рис.4

прос, сравните условие задачи с описанием приемов нахождения неизвестной концентрации, приведенным выше. Зная метод и прием, Вы сможете решить задачу, если вместо общего обозначения I подставите в соответствующую формулу или нанесете на график обозначение конкретной величины. Большинство задач решается именно так. В отдельных методах (рефрактометрия, хроматография, кулонометрия, электрогравиметрия) в дополнение к описанным общим приемам или вместо них существуют специфические приемы нахождения неизвестной концентрации. В этих случаях пояснения к решению даны в конкретных разделах.

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Перед выполнением контрольного задания необходимо ознакомиться с теоретическим материалом по теме [1; 2, с. 27, 32–71; 3, с. 294–298; 4; 5, раздел 5.1] и разделом 1 настоящих указаний.

1. На чем основан потенциометрический метод анализа? Каковы достоинства и недостатки метода?
2. Какие графические способы нахождения конечной точки титрования используются в методе потенциометрического титрования?
3. Как определить содержание вещества методом прямой потенциометрии (расчетный и графический способы)?
4. Назначение индикаторных электродов и требования, предъявляемые к ним.
5. Назначение электродов сравнения и требования, предъявляемые к ним.
6. Приведите примеры электродов I и II рода. Укажите их применение в аналитической химии.
7. Устройство стеклянного электрода. Причина возникновения потенциала на границе раздела раствор – стеклянная мембрана.
8. Укажите области применения стеклянного электрода, его достоинства и недостатки.
9. Ионоселективные (мембранные) электроды. Причина возникновения потенциала.
10. Характеристики ионоселективных электродов.

- 11.** Укажите приемы (методы) определения концентрации в потенциометрии.
- 12.** Приведите примеры электродов, используемых в кислотно-основном титровании, и обоснуйте их выбор.
- 13.** Приведите примеры электродов, используемых в осадительном титровании, и обоснуйте их выбор.
- 14.** Приведите примеры электродов, применяемых в титровании с использованием реакций комплексообразования, и обоснуйте их выбор.
- 15.** Приведите примеры электродов, используемых в окислительно-восстановительном титровании, и обоснуйте их выбор.
- 16.** Для определения кобальта (II) потенциометрическим методом была взята навеска сплава 0,9252 г. На ее титрование израсходовано 19,10 мл 0,0612 н. раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Вычислить массовую долю (%) кобальта в анализируемом образце ($f_{эқв.}(Co^{2+}) = 1$).
- 17–20.** В стандартных растворах соли Cd^{2+} с концентрацией $C(Cd^{2+})$ были измерены электродные потенциалы кадмий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода (ионная сила растворов постоянна). Данные для построения калибровочного графика приведены в табл. 1.

Таблица 1

	$C(Cd^{2+}), \text{моль/л}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Вариант 1	Е, мВ	-75,0	-100,0	-122,0	-146,0	-170,0
2	Е, мВ	100	46,0	-7,00	-60,0	-116,0

Исследуемый раствор Cd^{2+} объемом V_1 поместили в мерную колбу и довели объем до V_2 . Затем измерили электродный потенциал кадмий-селективного электрода (E_x) в полученном растворе. Постройте график в координатах $E - pC(Cd^{2+})$, где $pC(Cd^{2+}) = -\lg[C(Cd^{2+})]$, и определите концентрацию Cd^{2+} в указанных единицах измерения.

Таблица 2

№	Вариант в табл. 1	$V_1, \text{мл}$	$V_2, \text{мл}$	$E_x, \text{мВ}$	Определить
17	1	10	50	-94,0	$C(Cd^{2+}), \text{моль/л}$
18	2	20	50	-40,0	$C(Cd^{2+}), \text{моль/л}$
19	1	15	50	-130,0	$\rho^*(Cd^{2+}), \text{г/л}$
20	2	10	100	20,0	$\rho^*(Cd^{2+}), \text{г/л}$

21–28. Анализируемый объект X массой m_1 обработали соответствующим образом, перенесли в мерную колбу вместимостью V_2 и довели раствор до метки (табл. 3). Аликвоту полученного раствора V_3 оттитровали потенциометрически раствором реагента R с концентрацией $C(R)$. По данным табл. 4 построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить содержание вещества X в указанных единицах.

Таблица 3

№	X	m_1 , г	V_2 , мл	V_3 , мл	R	$C(R)$, н.	Вариант в табл.4	Определить
Кислотно-основное титрование								
21	HCl	–	100	20	NaOH	0,1800	1	m, мг
22	CH ₃ COOH	–	–	10	KOH	0,1000	1	ρ^* , г/л
23	CH ₃ NH ₂	–	100	10	HCl	0,1100	1	C, моль/л
Осадительное титрование								
24	сплав	2,1570	100	25	NaCl	0,1200	2	$\omega(\text{Ag})$, %
25	раствор CaCl ₂	–	–	20	Hg(NO ₃) ₂	0,0500	2	$\rho^*(\text{CaCl}_2)$, г/л
26	раствор MgBr ₂	–	–	20	Hg(NO ₃) ₂	0,1000	2	$\rho^*(\text{MgBr}_2)$, г/л
Окислительно-восстановительное титрование								
27	сталь	0,1265	–	–	Ce(SO ₄) ₂	1,000	2	$\omega(\text{Fe}^{2+})$, %
28	сплав	0,6000	–	–	CrCl ₃	0,0957	2	$\omega(\text{Ti}^{4+})$, %, если $(f(\text{Ti}^{4+})=1)$

Таблица 4

№	V, мл	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
1	pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,5	10,7
2	E, мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

29-30. Смесь соляной и борной кислот оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH последовательно: сначала оттитровали HCl, затем прибавили к раствору глицерин и оттитровали H₃BO₃ по

первой ступени. Построить кривые титрования в координатах $\text{pH} - V$ и $\Delta\text{pH} / \Delta V - V$ и рассчитать концентрацию HCl и H_3BO_3 (г/л), если для анализа было взято 20,00 мл смеси кислот и при титровании получены следующие данные:

к задаче 29

V (NaOH), мл	0,0	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60	прибавили глицерин
pH	2,6	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38	
V(NaOH),мл	0,8	1,00	1,20	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
pH	5,9	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

к задаче 30

V(NaOH),мл	0,0	0,40	0,60	0,80	1,00	1,05	1,10	1,20	прибавили глицерин
pH	2,5	2,61	2,72	2,85	3,42	5,82	6,98	7,32	
V(NaOH),мл	1,4	1,60	1,80	2,00	2,10	2,15	2,20	2,25	2,40
pH	5,9	6,26	6,70	7,28	7,67	8,10	9,03	9,75	10,28

3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Перед выполнением контрольного задания необходимо ознакомиться с теоретическим материалом по теме [2, с. 26, 27, гл. 3, 4; 4] и разделом 1 настоящих указаний. Примеры решения задач приведены в [6, с. 38; 4, с. 332].

- 31.** На чем основаны кондуктометрические методы анализа?
- 32.** Как определить содержание вещества методом прямой кондуктометрии?
- 33.** Как определить содержание вещества методом косвенной кондуктометрии (кондуктометрического титрования)?
- 34.** Укажите отличия методов низкочастотного, высокочастотного и хронокондуктометрического титрования.
- 35.** Дайте определение понятий «эквивалентная» и «удельная» электропроводность, «эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении».

- 36.** Укажите, от каких факторов и как зависит удельная электропроводность раствора.
- 37.** Укажите, от каких факторов и как зависит эквивалентная (молярная) электропроводность раствора.
- 38.** Как связаны эквивалентная и удельная электропроводности?
- 39.** От каких факторов зависит предельная (эквивалентная) электропроводность? Как она связана с подвижностью ионов?
- 40.** Какие условия должны выполняться для получения четких изломов на кривых титрования в реакциях нейтрализации и осаждения?
- 41.** В каких растворах: а) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$; в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$ можно определить содержание обоих компонентов методом кондуктометрического титрования раствором NaOH ? Ответ обоснуйте. Какой вид имеют кривые титрования указанных смесей?
- 42.** В каких растворах: а) $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$; б) $\text{NaOH} + \text{KOH}$; в) $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ можно определить содержание обоих компонентов методом кондуктометрического титрования раствором HCl ? Ответ обоснуйте. Какой вид имеют кривые титрования указанных смесей?
- 43.** От каких факторов зависит четкость излома на кривых титрования для различных типов реакций?
- 44.** В чем заключается сущность метода высокочастотной кондуктометрии? Что такое эффекты молекулярной поляризации и к чему они приводят?
- 45.** Какие измерительные ячейки используются в высокочастотной кондуктометрии? Какие параметры раствора и ячейки изменяются в ходе титрования?
- 46.** Навеску технического фенола массой 2,604 г после обработки раствором NaOH перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл и довели водой до метки. При высокочастотном титровании пробы 1,00 мл 0,1180 М HCl получили следующие результаты (табл. 5).

Таблица 5

V(HCl), мл	1,0	1,5	2,0	2,5	2,8	3,0	3,5	4,5	5,0	5,2	5,5	5,8
I, μA	76	72	65	62	55	55	55	55	55	70	84	98

Вычислить массовую долю (%) фенола в образце.

47–49. При титровании раствора хлорида бария 0,2000 н. серной кислотой получили следующие данные по шкале высокочастотного титратора (табл. 6).

Таблица 6

$V(H_2SO_4)$, мл		2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
47	Показания прибора (I, μA)	19,2	22,0	29,5	43,0	62,0
48		21,5	28,0	34,5	50,5	68,3
49		24,6	31,2	39,2	55,1	71,4

Построить график и определить содержание хлорида бария (в г) в исследуемом растворе.

50–56. Анализируемое вещество А или его смесь с В поместили в мерную колбу вместимостью V_1 и довели объем до метки. При титровании аликвоты V_2 раствором реагента R с концентрацией $C(R)$ получили результаты, приведенные в табл. 7. Построить кривую титрования и вычислить содержание веществ, указанных в табл. 8.

Таблица 7

№	Данные для построения графиков										
	$V(R)$, мл	7,00	8,00	9,00	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0
1	Показа- ния прибора	2,50	2,20	1,90	2,05	2,20	2,30	2,45	–	–	–
2		2,62	2,35	2,08	1,96	2,00	2,03	2,06	2,38	2,74	3,10
3		2,66	2,39	2,12	2,02	2,04	2,08	2,11	2,25	2,60	2,96

Таблица 8

№	№ в табл.7	А	В	V_1 , мл	V_2 , мл	R	$C(R)$, н.	Определить
50	3	HCl	CH ₃ COOH	50	10	NaOH	0,1104	m(A), m(B), г
51	2	NaOH	NH ₃	–	25	HCl	0,0965	$\rho^*(A)$, $\rho^*(B)$, г/л
52	1	HCl	–	–	50	NaOH	0,6230	C(A), н.
53	1	HNO ₃	–	–	30	KOH	1,012	$\rho^*(A)$, г/л
54	3	HCl	CH ₃ COOH	–	20	KOH	0,2106	C(A), C(B), н.
55	2	KOH	NH ₃	50	20	HCl	0,1000	m(A), m(B), г
56	3	HNO ₃	CH ₃ COOH	50	15	KOH	1,235	$\rho^*(A)$, $\rho^*(B)$, г/л

57–60. Используя стандартные растворы, построили калибровочные графики. Определить содержание вещества X в единицах, указанных в

предпоследней колонке, если при измерении была получена величина аналитического сигнала χ_x (табл. 9).

Таблица 9

№	X	Концентрация и электропроводность					Ед.	χ_x , См/см	
		С, н	0,05	0,1	0,2	0,3			0,5
57	KOH	χ , См/см	219	213	206	197	180	г/л	199
		С, н	0,05	0,2	0,4	0,7	1,0		
58	KNO ₃	χ , См/см	115,2	109,9	102,8	91,9	80,5	г/мл	93,4
		С, н	0,05	0,2	0,4	0,7	1,0		
59	NH ₄ Cl	χ , См/см	0,091	0,178	0,259	0,337	0,403	г	0,225
		С, н	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5		
60	HCl	χ , См/см	1,32	1,10	0,90	0,64	0,47	н.	1,22
		С, г/л	1	5	10	15	20		

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

4.1. Вольтамперометрия

Теоретические основы вольтамперометрии приведены в учебниках [1, гл.25, §1; 2, гл.5; 3, §6; 4, гл.11; 5, с.252–262]. Для решения задач, в которых используются методы калибровочного графика и добавок, изучите раздел 1.

61–63. При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты (табл. 10).

Таблица 10

$C(\text{Pb}^{2+}) \cdot 10^6$, г/мл	0,50	1,00	1,5	2,00
h, мм	4,0	8,0	12,0	16,0

Навеску алюминиевого сплава массой m растворили, раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной h_x . Вычислить массовую долю (%) свинца в анализируемых образцах (табл. 11).

Таблица 11

Задача	61	62	63
m , г	2,500	5,134	5,300
h_x , мм	6,0	9,0	11,0

64–67. Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m растворили в смеси кислот и разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту объемом 20,0 мл поместили в ячейку и измерили высоту полярографической волны h_x . После добавления в ячейку стандартного раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 0,0020 М объемом $V_{ст}$ получили высоту волны $h_{x+ст}$. Рассчитать массовую долю (%) свинца в руде (табл. 12).

Таблица 12

Задача	64	65	66	67
m , г	1,000	2,2660	2,2680	3,0730
h_x , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,0	5,0	5,0	2,0
$h_{x+ст}$, мм	42,0	35,0	36,5	32,5

4.2. Амперометрическое титрование

Теоретические основы метода амперометрического титрования смотрите в учебниках [2, гл. 5; 4, с. 431–434; 5, с. 277–279].

68–73. Определить концентрацию цинка (мг/л) в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ с $T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn) = 0,00244$ г/мл получили следующие результаты (табл. 13).

Таблица 13

$V(K_4[Fe(CN)_6])$, мл	I_d , мкА, для задач					
	68	69	70	71	72	73
0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0	44,0
0,20	20,0	20,0	31,0	29,0	30,0	45,0
0,40	31,0	21,0	30,0	31,0	30,0	45,0
0,50	40,0	22,0	32,0	32,0	30,0	45,0
1,00	94,0	60,0	80,0	32,0	31,0	46,0
1,50	146	120	200	60,0	32,0	46,0
2,00	200	180	310	137	120	46,0
2,50	—	—	—	220	210	175
3,00	—	—	—	300	300	300

4.3. Электрогравиметрия

Теоретические основы электрогравиметрического метода анализа смотрите в учебниках [1, гл. 12; 4, гл.8]. Примеры решения задач приведены в [7, с. 165].

74–77. Навеску цветного сплава массой m растворили и путем электролиза при постоянной силе тока I за время t выделили на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 . Определить массовую долю (%) меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100% (табл. 14).

Таблица 14

Задача	74	75	76	77
m , г	1,5250	1,4420	1,8110	1,6210
I , А	0,200	0,150	0,220	0,180
t , мин	45,0	50,0	40,0	38,0

4.4. Кулонометрия

Теоретические основы кулонометрического метода анализа смотрите в учебниках [1, гл. 25, §5; 3, с. 305–307; 4, с. 314–320]. Задачи 78–81 по прямой кулонометрии решаются так же, как задачи по химическим методам анализа. Примеры решения задач по кулонометрическому титрованию смотри в [6, с. 167].

78–81. Навеску руды массой m растворили и восстановили железо до Fe^{2+} , а затем в кулонометрической ячейке количественно окислили его на платиновом аноде при контролируемом потенциале. Количество затраченного электричества определили кулонометром, платиновый анод которого погружен в раствор KI . На титрование йода, выделившегося при прохождении тока, потребовалось V мл 0,0500 М $Na_2S_2O_3$. Вычислить массовую долю (%) железа в руде (табл. 15).

Таблица 15

Задача	78	79	80	81
m , г	0,7905	0,5710	0,5886	0,4324
V , мл	22,3	20,45	18,75	19,50

82–85. Для титрования йодид-ионов использовались ионы MnO_4^- , которые генерировались в анодном пространстве кулонометрической ячейки в сернокислой среде. Точку эквивалентности устанавливали

потенциометрически. Вычислить массу (мг) йодида в растворе, если титрование продолжалось в течение времени t при постоянной силе тока I (табл. 16).

Таблица 16

Задача	82	83	84	85
t , с	272	240	225	308
I , мА	18,0	16,0	14,0	20,0

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прежде чем приступить к выполнению заданий, необходимо ознакомиться с теоретическим материалом по теме [1, т. 1, с. 292–346; 2, с. 256–283; 3, с. 262–277; 4, с. 37–74; 5, с. 176–217] и разделом 1 настоящих указаний.

86. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяются эти величины?

87. Каким уравнением выражается основной закон светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера)? Охарактеризовать величины, входящие в него.

88. Сформулируйте закон аддитивности светопоглощения. Как он используется в аналитической химии?

89. Действие каких факторов может привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?

90. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения ϵ ? Какие из указанных факторов влияют на ϵ : температура, длина волны проходящего света, концентрация раствора, природа вещества?

91. Что называется спектром поглощения и в каких координатах его можно представить?

92. Какова природа светопоглощения в видимой области спектра?

93. Какие факторы необходимо учитывать при выборе толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?

94. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом с помощью одного стандартного раствора? Указать недостатки и достоинства этого метода.

95. Как проводится фотометрическое определение веществ методом градуировочного (калибровочного) графика?

- 96.** Как проводится фотометрическое определение веществ методом добавок?
- 97.** На чем основано фотометрическое определение смеси окрашенных веществ без их предварительного разделения?
- 98.** Что такое фотометрическое титрование? Назвать особенности этого метода и области применения.
- 99.** Изобразить кривые фотометрического титрования для случаев, когда свет поглощают следующие вещества: а) продукт реакции; б) определяемый компонент; в) титрант; г) определяемый компонент и титрант.
- 100.** Назвать особенности спектрофотометрии в ультрафиолетовой области спектра.
- 101.** Каковы особенности инфракрасных спектров? Какова природа поглощения в инфракрасной области спектра?
- 102.** Сравнить достоинства и недостатки светофильтров, призм и дифракционных решеток.
- 103.** Для каких областей спектра предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из: а) стекла; б) кварца; в) хлорида натрия?
- 104.** Опишите принцип работы фотоэлектроколориметра, спектрофотометра.
- 105.** Что представляют собой нулевые растворы, или растворы сравнения, и каково их назначение?
- 106–107.** При спектрофотометрическом определении элемента X в виде комплексного соединения с реагентом R оптическая плотность раствора, содержащего m X в 50 мл органического растворителя, оказалась равной A. Измерения проводились в кювете толщиной слоя l при определенных условиях. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения комплекса (табл. 17).

Таблица 17

№	X	R	m(X), мг	A	l, см
106	Cu^{2+}	диэтилдитиокарбамин	0,029	0,256	2
107	Pb^{2+}	комплексон	0,025	0,643	3

- 108–109.** Для определения содержания элемента X в анализируемом образце методом добавок навеску m_1 растворили, перенесли в мерную

колбу вместимостью V_1 и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора элемента X отобрали аликвотную часть (V_2), добавили необходимые реактивы и довели объем раствора до 50 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой m_2 элемента X равна A_x и $A_{x+ст}$ соответственно. Рассчитать массовую долю (%) элемента X в образце (табл. 18).

Таблица 18

№	X	m_1 , г	V_1 , мл	V_2 , мл	m_2 , мг	A_x	$A_{x+ст}$
108	Ti	0,250	100	25	0,25	0,210	0,429
109	Cu	0,500	50	10	0,18	0,461	0,575

110–111. Рассчитать концентрацию (моль/л) элементов А, В и С при их совместном присутствии в растворе по данным спектрофотометрических измерений (табл. 19).

Таблица 19

№	Элемент			λ , нм	А смеси	$\epsilon_A \cdot 10^3$	$\epsilon_B \cdot 10^3$	$\epsilon_C \cdot 10^3$
	А	В	С					
110	Cu	Co	Ni	436	0,234	12,8	2,26	1,72
				367	0,431	1,26	14,3	3,91
				328	0,860	2,23	21,8	35,2
111	Pr	Nd	—	444	0,364	10,2	0,55	—
				575	0,101	0,39	7,0	—

112–120. Навеску вещества массой m_1 растворили в колбе вместимостью V_1 . Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью V_2 (табл. 20) поместили V_n этого раствора, добавили реактивы и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора (табл. 21). Навеску анализируемого образца массой m_2 растворили в колбе вместимостью V_3 . Аликвоту V_4 поместили в мерную колбу вместимостью V_5 (табл. 20), добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика. Вычислить массовую долю (%) вещества X в образцах.

Таблица 20

Вариант	X	m ₁ , г	V ₁ , мл	V ₂ , мл	m ₂ , г	V ₃ , мл	V ₄ , мл	V ₅ , мл
1	Mn	1,2500	1000,0	250,0	3,5000	1000,0	50,00	250,0
2	Si	0,0375	500,0	100,0	0,2500	500,0	5,00	100,0
3	P ₂ O ₅	0,5046	1000,0	50,0	0,3000	250,0	20,00	50,0

Таблица 21

№	Вариант	Данные для построения градуировочного графика						A _{отн,х}
		V _н , мл	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	
112	1	A _{отн}	0,200	0,400	0,600	0,800	1,010	0,320
113								0,420
114								0,560
115	2	V _н , мл	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00	0,270
116		A _{отн}	0,105	0,215	0,330	0,440	0,550	0,360
117								0,400
118	3	V _н , мл	20,0	25,0	30,0	35,0	–	0,365
119		A _{отн}	0,186	0,258	0,380	0,475	–	0,415
120								0,455

121–126. Навеску анализируемого образца массой *m* растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Me^{2+} титрантом R фотометрически. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) X в образце по следующим результатам измерений (табл. 22).

Таблица 22

№	Me ²⁺	R	m, г	Концентрация R	Оптическая плотность раствора после добавления соответствующего объема титранта R				
					10,0 мл	12,0 мл	14,0 мл	16,0 мл	18,0 мл
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
121	Fe ²⁺	KMnO ₄	1,038	0,1075 н.	0,01	0,01	0,01	0,05	0,10
122			1,020	T=0,00319	0,01	0,01	0,04	0,11	0,17

Окончание табл.22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
123			0,998	$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = 0,005544$	0,02	0,02	0,07	0,14	0,20
					1,0 мл	2,0 мл	3,0 мл	4,0 мл	5,0 мл
124	Cu^{2+}	ЭДТА	0,511	0,09842 М	0,16	0,25	0,35	0,44	0,45
125			0,996	0,1014 М	0,18	0,28	0,38	0,48	0,52
126			0,211	0,05215 М	0,10	0,19	0,27	0,35	0,35

127–129. Для определения соединения или элемента X в образце методом фотоколориметрического титрования навеску m анализируемого сплава после растворения поместили в мерную колбу на 100,0 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту V_1 и оттитровали титрантом R с концентрацией $C(R)$ при определенной длине волны (табл. 23). Построить кривую титрования и определить массовую долю элемента X (%) в образце по результатам измерений, приведенным в табл. 24.

Таблица 23

Вариант	X	m , г	V_1 , мл	R	$C(R)$, М
1	Fe^{3+}	0,0100	20,0	ЭДТА	0,01
2	Ca^{2+}	1,0000	10,0	ЭДТА	0,1
3	Fe^{2+}	1,0389	10,0	KMnO_4	0,02

Таблица 24

№	Вариант	Объемы титранта и соответствующие им оптические плотности						
		$V(R)$, мл	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	–
127	1	$V(R)$, мл	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	–
		A	0,90	0,54	0,18	0,06	0,06	–
128	2	$V(R)$, мл	2,8	3,4	3,6	3,7	3,8	4,0
		A	0,10	0,17	0,33	0,67	1,07	1,07
129	3	$V(R)$, мл	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
		A	0,01	0,01	0,01	0,05	0,10	0,15

6. ЭМИССИОННАЯ ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Теоретический материал к разделу проработайте по [1, с. 693–697; 2, с. 241–244; 3, с. 281–282; 1, с. 263–268]. При решении задач используйте приемы определения неизвестной концентрации, приведенные в разделе 1 настоящих методических указаний.

130–133. Навеску силиката массой 0,2000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , раствор выпарили, остаток обработали HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл. Определение натрия проводили методом градуировочного графика. Перед измерением анализируемые растворы разбавляли в 2 раза. Данные фотометрирования приведены в табл. 25.

Таблица 25

Стандартные растворы					Анализируемые растворы			
					130	131	132	133
$\rho^*(\text{Na}^+)$, мг/л	2,5	5,0	7,5	10,0	?	?	?	?
I, мкА	10	20	30	40	41	16	22	36

Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) натрия в силикате.

134–138. Порцию оборотной воды бумажного производства объемом 250 мл разбавили в мерной колбе до 500 мл и фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCO_3 . Данные фотометрирования приведены в табл. 26.

Таблица 26

Стандартные растворы						Анализируемые растворы				
						134	135	136	137	138
$\rho^*(\text{Ca}^{2+})$, мг/л	10	20	30	40	50	?	?	?	?	?
I, мкА	12	24	34	43	54	15	20	28	39	51

Построить градуировочный график и определить концентрацию кальция (моль/л) в оборотной воде.

139–144. Для определения кальция навеску цеолита 0,5000 г сплавили с содой в платиновом тигле, растворили в HCl (1:3) и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Кальций определяли методом

градуировочного графика. Данные фотометрирования приведены в табл 27.

Таблица 27

Стандартные растворы						Анализируемые растворы					
						139	140	141	142	143	144
$\rho^*(\text{Ca}^{2+})$, мг/л	25	50	63	100	125	?	?	?	?	?	?
I, мкА	9	16	21	34	41	30	40	24	13	20	26

Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) кальция в пробе.

145–149. Для определения натрия в силикате методом двух добавок навеску силиката m растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью V_1 . В три мерные колбы вместимостью V_2 поместили по V_3 анализируемого раствора и по m_1 и m_2 натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Получены данные: I_x , $I_{x+ст1}$, $I_{x+ст2}$. Построить график и определить массовую долю (%) натрия в стекле (табл. 28).

Таблица 28

Задача	m , г	V_1 , мл	V_2 , мл	V_3 , мл	m_1 , мг	m_2 , мг	I_x	$I_{x+ст1}$	$I_{x+ст2}$
145	0,2000	100	25	10	0,125	0,250	36	54	68
146	0,3000	100	50	20	0,150	0,300	33	50	67
147	0,4000	250	25	10	0,120	0,240	30	40	50
148	0,2215	200	25	20	0,125	0,250	43	58	72
149	0,3452	250	25	15	0,150	0,275	28	40	51

150–154. Для определения кальция в воздухе цементного завода была отобрана проба воздуха объемом V_1 . Воздух пропущен через кислотную ловушку. В результате получен анализируемый раствор объемом V_2 (табл. 29). Для определения кальция использовали метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией $\rho_{ст}^*$ составила $I_{ст}$, а интенсивность анализируемого раствора оказалась равной I_x . Определить концентрацию кальция в воздухе (мг/л).

Таблица 29

Задача	V_1 , мл	V_2 , мл	$\rho_{\text{ст}}^*$, мг/л	$I_{\text{ст}}$	I_x
150	1000	500	0,50	16	35
151	500	250	0,45	33	50
152	250	500	0,625	21	9
153	200	250	1,00	34	9
154	500	250	1,25	41	32

155–159. Для определения натрия в сточной воде содового производства взяли пробу объемом V_1 , упарили ее до V_2 и определили натрий методом сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией $\rho_{\text{ст}}^*$ была равна $I_{\text{ст}}$, а интенсивность анализируемого раствора – I_x (табл. 30). Определить концентрацию натрия в сточной воде (мг/л).

Таблица 30

Задача	V_1 , мл	V_2 , мл	$\rho_{\text{ст}}^*$, мг/л	$I_{\text{ст}}$	I_x
155	500	100	10,0	25	10
156	1000	250	10,0	40	22
157	500	50	7,5	30	36
158	250	50	2,5	10	17
159	500	100	5,0	20	32

7. ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

7.1. Турбидиметрия и нефелометрия

Прежде чем приступить к выполнению заданий, необходимо ознакомиться с теоретическим материалом по теме [1, т. 1, с. 346–348; 2, с. 285–289; 4, с. 91–95] и разделом 1 настоящих указаний.

160. На чем основаны методы турбидиметрии и нефелометрии?

161. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Релея) и укажите величины, входящие в это уравнение.

162. Приведите основное уравнение, используемое в турбидиметрических методах анализа, и укажите величины, входящие в это уравнение.

163. Какие условия необходимо соблюдать для обеспечения достаточной точности нефелометрических и турбидиметрических определений?

164. Как связана интенсивность света, прошедшего через суспензию, с концентрацией анализируемого вещества?

165. На чем основан принцип действия фотонейфелометра и фототурбидиметра?

166. В чем заключается сущность фотонейфелометрического и фототурбидиметрического титрования?

167. Какой вид имеют кривые нефелометрического и турбидиметрического титрования?

168. Укажите достоинства и недостатки методов нефелометрии и турбидиметрии.

169–171. Для определения элемента X в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску m анализируемого вещества поместили в мерную колбу на 100,0 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту V₁, добавили необходимые реагенты и оттитровали титрантом R с концентрацией C(R) (табл. 31). Построить кривую титрования и определить массовую долю элемента X (%) в образце по результатам измерений, приведенным в табл. 32.

Таблица 31

Вариант	X	m, г	V ₁ , мл	R	C(R), М
1	Ca ²⁺	0,4238	20,0	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,1
2	Ag ⁺	1,0456	10,0	KCl	0,1
3	Ba ²⁺	1,0389	10,0	Na ₂ SO ₄	0,02

Таблица 32

№	Вариант	Объемы титранта и соответствующие им оптические плотности							
		V (R), мл	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
169	1	V (R), мл	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
		A	0,1	0,2	0,3	0,4	0,9	1,5	2,0
170	2	V (R), мл	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6
		A	0,18	0,20	0,24	0,26	0,40	0,98	1,55
171	3	V (R), мл	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0	–
		A	0,1	0,1	0,1	0,5	1,0	1,5	–

172–173. При турбидиметрическом определении вещества X в мерную колбу вместимостью 100,0 мл поместили m вещества B и довели раствор до метки (табл. 33). Для построения калибровочного графика отобрали объемы V_n этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и необходимых реагентов довели водой до 50 мл, а затем измерили кажущиеся оптические плотности раствора (табл. 34).

Таблица 33

Вариант	X	B	m, г
1	Ag^+	AgNO_3	0,0250
2	Cl^-	KCl	0,0210
3	Cl^-	NaCl	0,0320
4	Cl^-	BaCl_2	0,0440

Таблица 34

№	Вариант	Данные для построения градуировочного графика					V_1 , мл	V_2 , мл	A_x
		V_n , мл	2	4	6	8			
172	1	V_n , мл					50	250	0,35
		A	0,15	0,25	0,32	0,42			
173	2	V_n , мл	2,0	4,0	6,0	8,0	15	100	0,38
	3	A	0,220	0,470	0,700	0,940	25	100	0,56
	4						50	100	0,82

Пробу V_1 анализируемого раствора разбавили до V_2 , затем 5,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 50,0 мл и приготовили в ней суспензию (табл. 34). Определить концентрацию (мг/л) элемента X в анализируемом растворе по измеренным оптическим плотностям A_x .

174–180. Для турбидиметрического определения вещества X приготовили серию стандартных растворов. Для этого V раствора B концентрацией $C(B)$ перенесли в мерные колбы вместимостью V_1 , добавили реактивы, необходимые для получения суспензии, и довели растворы до метки (табл. 35). Затем измерили кажущиеся оптические плотности (табл. 36) и по полученным данным построили градуировочный график.

Таблица 35

Вариант	X	B	C(B), моль/л	V ₁ , мл
1	S	H ₂ SO ₄	0,01	100
2	NaCl	NaCl	1,71	25
3	Cl ⁻	BaCl ₂	1,00	50

Таблица 36

Вариант	Данные для построения градуировочного графика						
	1	V, мл	20,0	15,0	12,0	8,0	4,0
	A _{каж}	0,210	0,330	0,420	0,600	0,800	0,920
2	V, мл	0,30	0,50	0,80	1,00	1,2	–
	A _{каж}	0,670	0,550	0,390	0,250	0,16	–
3	V, мл	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	–
	A _{каж}	0,045	0,105	0,220	0,320	0,430	–

Таблица 37

№	Вариант	m, г	V ₂ , мл	V ₃ , мл	V ₄ , мл	A _x
174	1	1,832	100,0	20,0	250,0	0,690
175		3,348				0,460
176		5,040				0,300
177	2	21,740	50,0	2,0	25,0	0,480
178				5,0		0,300
179				5,0		0,420
180	3	20,00	250,0	25	50,0	0,350

Навеску природного объекта массой m обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью V_2 , добавили реактивы и довели раствор до метки, затем аликвоту V_3 этого раствора поместили в мерную колбу вместимостью V_4 , довели до метки и далее измерили кажущуюся оптическую плотность. Определить массовую долю (%) соединения X в образце по данным табл. 37.

7.2. Рефрактометрия

Рефрактометрические методы анализа основаны на определении показателя преломления (n) исследуемого вещества.

Мольная и удельная рефракции подчиняются правилам аддитивности.

Мольная рефракция равна сумме атомных рефракций элементов, входящих в соединение. Удельная рефракция смеси равна сумме удельных рефракций веществ, входящих в состав смеси, с учетом их массовых долей.

Концентрацию определяемого вещества находят по градуировочному графику, таблицам значений n для различных концентраций данного вещества или по рефрактометрическому фактору F . Теоретический материал к разделу проработайте по [1, с. 795–798; 4, гл. 4, с. 96–114].

181–183. Определить нормальную концентрацию уксусной кислоты по данным табл. 38, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость ($n(\text{H}_2\text{O})=1,3330$).

Таблица 38

Задача	Стандартный раствор		Анализируемый раствор	
	ω , мас. %	n	ω , мас. %	n
181	19,25	1,3468	?	1,3385
182	15,20	1,3439	?	1,3422
183	11,45	1,3412	?	1,3461

184–186. Для определения состава водно-ацетоновых растворов были определены показатели преломления стандартных растворов (табл. 39).

Таблица 39

Стандартные растворы						Анализируемые растворы		
						184	185	186
С, г/100мл	10	20	30	40	50	?	?	?
n	1,334	1,341	1,349	1,356	1,361	1,350	1,346	1,336

Построить градуировочный график и определить содержание ацетона в анализируемом растворе.

187. Найти концентрацию (мас. %) хлороформа в смеси с четыреххлористым углеродом, если известно, что удельная рефракция смеси $r=0,175 \text{ см}^3/\text{г}$; плотности $\rho(\text{CHCl}_3)=1,489$ и $\rho(\text{CCl}_4)=1,5939 \text{ г/см}^3$; $n(\text{CHCl}_3)=1,4456$ и $n(\text{CCl}_4)=1,4603$.

188. Вычислить удельную рефракцию смеси r , состоящей из 30% бензола и 70% нитротолуола, если плотности $\rho(\text{C}_6\text{H}_6)=0,8790$ и $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=1,2033 \text{ г/см}^3$; $n(\text{C}_6\text{H}_6)=1,5011$ и $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)=1,5524$.

189–193. По данным табл. 40 рассчитайте рефрактометрический фактор F для всех стандартных растворов, усредните полученное значение и определите концентрацию вещества (моль/л) в анализируемом растворе с учетом усредненного значения F .

Таблица 40

Задача	Вещество	Показатель преломления при концентрациях (г/100мл)					
		2	4	6	8	10	?
189	CaCl_2	1,3354	1,3377	1,3400	1,3422	1,3445	1,3408
190	KCl	1,3357	1,3383	1,3409	1,3434	1,3460	1,3391
191	NaCl	1,3364	1,3397	1,3430	1,3462	1,3495	1,3482
192	NaBr	1,3356	1,3383	1,3410	1,3436	1,3462	1,3429
193	KI	1,3356	1,3382	1,3408	1,3434	1,3460	1,3385

194–195. Результаты измерений показателей преломления стандартных растворов сахарозы приведены в табл. 41. Построить градуировочный график и определить молярную концентрацию сахарозы в анализируемом растворе ($M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 \text{ г/моль}$).

Таблица 41

Стандартные растворы						Анализируемые растворы	
						194	195
$C, \text{ г/100мл}$	3,9	7,7	11,4	13,2	18,4	?	?
n	1,337	1,343	1,349	1,352	1,360	1,355	1,346

8. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

8.1. Ионный обмен

Теоретические основы метода приведены в учебниках [1, гл. 28, §6; 2, гл. 7, § 11; 4, с. 503–507]. Обменная емкость ионита рассчитывается по формуле $OE = n/m$, где n – количество моль эквивалентов ионов, поглощенное ионитом, m – масса ионита, г.

196. Навеску 2,0550 г образца, содержащего Na_2SO_4 , растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвотную часть 10,00 мл пропустили через слой катионита в H^+ -форме. На титрование образовавшейся кислоты пошло 10,25 мл 0,1550 М раствора гидроксида натрия. Определить массовую долю(%) сульфата натрия в образце.

197–199. К V мл 0,05 н. $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ прибавили m г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация соли уменьшилась до C' . Определить статическую обменную емкость катионита (табл. 42).

Таблица 42

Задача	V , мл	Me^{2+}	m , г	C' , моль/л
197	50	Cd^{2+}	3	0,003
198	75	Ni^{2+}	5	0,008
199	100	Zn^{2+}	10	0,006

200–202. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную m г катионита, пропустили V раствора CoSO_4 с концентрацией C_0 ? Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль экв/г (табл. 43).

Таблица 43

Задача	m , г	V , мл	C_0 , моль/л
200	5,0	200	0,050
201	10,0	250	0,050
202	10,0	500	0,100

203. Через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,08 М CuSO_4 . Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и получили следующие результаты (табл. 44).

Таблица 44

Порция раствора	1	2	3	4	5
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую емкость катионита по меди.

8.2. Хроматография

Теоретические основы метода приведены в учебниках [1, гл. 28; 2, гл. 7]. Примеры решения задач приведены в [7, с. 189].

204 – 206. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии (табл. 45).

Таблица 45

Задача 204			Задача 205			Задача 206		
Газ	S, мм ²	k	Газ	S, мм ²	k	Газ	S, мм ²	k
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
этилбензол	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

207–209. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным (табл. 46).

Таблица 46

Задача	Взято		S _{толуола} , мм ²	k	S _{этилбензола} , мм ²	k
	m(реакц. массы), г	m(этилбензола), г				
207	12,76	1,25	307	1,01	352	1,02
208	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
209	25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

210–212. Цис-1,2-дихлорэтилен (X) в винилиденхлориде определяли методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика (табл. 47).

Таблица 47

$\omega_x, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0
$S_x/S_{\text{толуола}}$	0,72	0,90	1,08	1,28

Рассчитать массовую долю (%) цис-1,2-дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным (табл. 48) о пиках определяемого и стандартного веществ (принять $k=1$).

Таблица 48

Задача	Пик цис-1,2-дихлор-этилена		Пик толуола	
	основание	высота	основание	высота
210	18	35	15	52
211	14	42	18	45
212	12	60	15	50

213–217. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой m растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Построить калибровочный график и определить содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если ширина окрашенных зон стандартных растворов равна h_1 , h_2 и h_3 , а ширина окрашенной зоны исследуемого раствора равна h_x (табл. 49).

Таблица 49

Задача	m, г	Ширина окрашенной зоны, мм			
		h_1	h_2	h_3	h_x
213	0,2000	20,5	36,0	66,4	33,0
214	0,2040	21,0	38,5	72,3	43,3
215	0,2820	29,0	42,0	68,0	47,1
216	0,2946	30,0	45,0	78,0	54,0
217	0,2480	25,5	37,5	61,3	49,0

218–220. Для определения диоксифенилметана (ДДМ) в пищевых продуктах использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты (табл. 50).

Таблица 50

Концентрация ДДМ, мкг/0,02 мл	5,0	10,0	15,0	35,0
Площадь пятна, мм ²	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использована зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску овощей массой m обработали спиртом, который затем упарили до 5,00 мл. Затем 0,02 мл его хроматографировали методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью S (табл. 51). Определить концентрацию ДДМ в овощах (мг/кг).

Таблица 51

Задача	218	219	220
m , г	250	100	38
S , мм ²	26,55	20,42	14,79

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Последние цифры шифра	№ варианта	Номера задач и вопросов
01, 26, 51, 76	1	1, 26, 41, 76, 106, 130, 155, 180, 196
02, 27, 52, 77	2	2, 27, 42, 56, 77, 114, 131, 156, 197
03, 28, 53, 78	3	3, 28, 43, 57, 78, 108, 132, 157, 198
04, 29, 54, 79	4	4, 29, 44, 58, 79, 109, 133, 158, 199
05, 30, 55, 80	5	5, 30, 45, 59, 80, 110, 134, 159, 200
06, 31, 56, 81	6	6, 46, 81, 101, 111, 135, 160, 181, 201
07, 32, 57, 82	7	7, 47, 82, 102, 112, 136, 161, 182, 202
08, 33, 58, 83	8	8, 48, 83, 103, 113, 137, 162, 183, 203
09, 34, 59, 84	9	9, 49, 84, 104, 107, 138, 163, 184, 204
10, 35, 60, 85	10	10, 50, 85, 105, 115, 139, 164, 185, 205
11, 36, 61, 86	11	11, 51, 61, 86, 116, 140, 165, 186, 206
12, 37, 62, 87	12	12, 52, 62, 87, 117, 141, 166, 187, 207
13, 38, 63, 88	13	13, 53, 63, 88, 118, 142, 167, 188, 208
14, 39, 64, 89	14	14, 54, 64, 98, 119, 143, 168, 189, 209
15, 40, 65, 90	15	15, 55, 65, 99, 120, 144, 169, 190, 210
16, 41, 66, 91	16	16, 31, 66, 91, 121, 145, 170, 191, 211
17, 42, 67, 92	17	17, 32, 67, 92, 122, 146, 171, 192, 212
18, 43, 68, 93	18	18, 33, 68, 93, 123, 147, 172, 193, 213
19, 44, 69, 94	19	19, 34, 69, 94, 124, 148, 173, 194, 214
20, 45, 70, 95	20	20, 35, 70, 95, 125, 149, 174, 195, 215
21, 46, 71, 96	21	21, 36, 71, 96, 126, 150, 175, 180, 216

22, 46, 72, 97	22	22, 37, 72, 97, 127, 151, 176, 181, 217
23, 48, 73, 98	23	23, 38, 73, 89, 128, 152, 177, 182, 218
24, 49, 74, 99	24	24, 39, 74, 90, 129, 153, 178, 183, 219
25, 50, 75, 00	25	25, 40, 60, 75, 100, 154, 179, 188, 220

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2 т. – М.: Химия, 1990.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3 кн. – Кн. 3. – М.: Химия, 1977.
3. Мечковский С.А. Аналитическая химия. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1991.

Дополнительная

4. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974.
5. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. – Л.: Химия, 1971.

Методические указания по расчетам

6. Методические указания по курсу «Аналитическая химия» для студентов химико-технологических специальностей / В. А. Якубович, О. Н. Чудновская, Т. Л. Залевская и др. – Мн.: Ротапринт БТИ, 1987.
7. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В. П. Васильева. – М.: Высшая школа, 1976.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общие методические указания	3
Программа раздела «Физико-химические методы анализа» ..	4
1. Приемы определения неизвестной концентрации в инструментальных методах анализа	6
2. Потенциометрический метод анализа	10
3. Кондуктометрический метод анализа	13

4. Электрохимические методы анализа, основанные на применении электролиза	16
4.1. Вольтамперометрия	16
4.2. Амперометрическое титрование	17
4.3. Электрогравиметрия	18
4.4. Кулонометрия	18
5. Фотометрические методы анализа	19
6. Эмиссионная фотометрия пламени	24
7. Другие оптические методы анализа	26
7.1. Турбидиметрия и нефелометрия	26
7.2. Рефрактометрия	29
8. Методы разделения и концентрирования	31
8.1. Ионный обмен	31
8.2. Хроматография	33
Варианты заданий	35
Литература	36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Составители: Коваленко Наталья Александровна
 Поповская Наталия Федоровна
 Соколовский Александр Евгеньевич
 Юрьева Ирина Валерьевна
 Радион Елена Вадимовна

Редактор Л.С. Чаган. Корректор Н.В.Гвасалия.

Подписано в печать2002. Формат 60*84/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,5. Усл. кр.-отт. 2,5. Уч.-изд. л. 2,1.

Тираж 300 экз. Заказ .

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».
 220050. Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного
 технологического университета. 220050. Минск, Свердлова, 13.