

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Сборник задач и упражнений
для выполнения контрольных работ**

НОВОСИБИРСК 2022

УДК 543 (076.1)

ББК 24.4, я 7

Кафедра химии

Составитель:

Ю.И. Коваль, канд. биол. наук, доц.

Рецензент:

канд. хим. наук, доц. *А.С. Олейник* (НГПУ)

Физико-химические методы исследования: сборник задач и упражнений для выполнения контрольных работ / Новосибир. гос. аграр. ун-т; Агроном. фак.; сост.: Ю.И. Коваль. – Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2022. – 66 с.

Сборник содержит вопросы и задания для выполнения контрольных работ по основным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследования».

Предназначен для студентов 2-го курса биолого-технологического факультета *заочной формы* обучения, обучающихся по направлению подготовки:

19.03.04 *Технология продукции и организация общественного питания.*

Утвержден и рекомендован к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 1 от 18 января 2022 г.)

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий сборник составлен в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов и рабочими программами по физико-химическим методам исследования для студентов *заочной формы* обучения по направлению подготовки:

19.03.04 Технология продукции и организация общественного питания.

Сборник предназначен для проверки знаний теоретического и практического курсов по основным разделам дисциплины «Физико-химические методы исследований». В приложении представлен список рекомендуемой литературы.

К написанию контрольной работы следует приступать после изучения соответствующего раздела теоретического курса. Выполнение контрольной работы является одним из обязательных условий для получения допуска к экзамену. Сроки выполнения оговариваются с ведущим преподавателем. Номера вариантов контрольных работ определяет студент по последним цифрам номера зачетной книжки.

Авторы благодарят рецензента А.С. Олейник за высказанные замечания и предложения по совершенствованию данной работы.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ РАБОТ

Перед выполнением контрольной работы необходимо:

1. Предварительно повторить (изучить) теоретический материал по соответствующей теме, используя конспекты лекций, учебники и методические пособия.
2. Контрольные работы выполняют в отдельных тетрадях, четко указывают фамилию, имя и отчество студента, название факультета, направление подготовки, курс, номер группы и номер варианта.
3. При оформлении работ необходимо соблюдать порядок блоков и заданий, полностью переписывать задания и давать четкие развернутые ответы. Указывать требуемые схемы химических реакций с условиями их проведения и названиями образующихся веществ.

Критерии оценки контрольной работы

«Зачтено» – выполнено 60–100% (6–9 заданий)*;

«Не зачтено» < 60 % (< 6 заданий)*.

Для учета результатов контрольной работы в балльно-рейтинговой системе 1 зачтенное задание эквивалентно 1 баллу.

* Количество необходимых для выполнения заданий приведено с учетом исчерпывающего и грамотного ответа.

Содержание контрольной работы

<i>Блок контроль- ной работы</i>	<i>Раздел теоретического курса</i>	<i>Содержание</i>
А	Хроматографиче- ские методы	1. Принципы хроматографического разделения веществ. Хроматографический пик и его параметры 2. Газовая хроматография: классификация методов 3. Методы жидкостной хроматографии. Особенности хроматографического процесса и аппаратуры
Б	Спектральные методы	1. Основы спектроскопических методов анализа. Методы количественного анализа: метод градуировочного графика, метод добавок, метод сравнения со стандартом, метод молекулярного свойства, метод дифференциальной фотометрии 2. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный анализ. Атомно-абсорбционный спектральный анализ 3. Методы молекулярной спектроскопии. Классификация методов абсорбционной спектроскопии
В	Электрохимиче- ские методы	1. Сущность электрохимических методов анализа. Основные понятия: электрохимическая ячейка, индикаторный электрод, электрод сравнения. Электродный процесс, стадии электродного процесса. Классификация электрохимических методов анализа 2. Потенциометрические методы анализа 3. Кулонометрия. Законы Фарадея. 4. Вольтамперометрия

Номера заданий для контрольных работ

Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	6,18,26, 40,41, 55,65, 75,81	3,15,29 37,48, 58,67, 78,82	10,11,22 31,45, 51,70, 71,83	1,13,21 35,46 59,69, 80,84	5,17,27 39,50, 56,65, 76,85	7,19,25 34,42 54,63, 74,86	9,12,23 32,44, 52,61, 72,87	4,16,28 38,49, 57,66, 77,88	2,14,30 36,47, 60,68, 79,89	8,20,24 33,43, 53,62, 73,90
1	7,17,24 35,47, 53,65, 74,91	4,14,27 38,44, 60,68, 77,92	1,11,30 33,41, 55,61, 80,93	2,12,29 40,42, 58,70, 79,94	6,16,25 36,46, 52,66, 75,95	8,18,23 34,48, 52,64, 73,96	10,20,21 31,50, 51,62, 71,97	5,15,26 37,45, 51,67, 76,98	3,13,28 39,43, 59,69, 78,99	9,19,22 32,49 54,63, 72,100
2	8,16,25 34,50, 52,64, 73,101	5,13,28 37,47, 59,70, 76,102	2,20,21 32,44, 56,62, 79,103	3,11,30 39,45, 57,68, 78,104	7,15,26 35,49, 51,67, 74,105	9,17,24 33,44, 53,65, 72,106	1,19,22 33,43, 54,63, 80,107	6,14,27 36,48, 60,66, 75,108	4,12,29 38,46, 58,69, 77,109	10,18, 23,31, 42,55, 61,71, 110
3	9,20,28 33,46, 51,70,72, 111	6,17,23 36,42, 58,65, 75,112	3,12,27 32,50, 54,64, 78,113	4,15,22 38,44, 56,67, 77,114	8,18,29 34,45, 60,69, 73,115	10,14, 24,31, 47,55, 53,63, 61,71, 116	2,11,26 40,49, 53,63, 79,117	7,18,30 35,41, 59,68, 74,118	5,16,21 37,43, 57,66, 76,119	1,13,25 39,48, 52,62, 80,120
4	10,17, 25,31, 35,60, 61,71, 121	7,14,21 35,41, 57,64, 74,122	4,20,29 40,49, 53,70, 71,123	5,18,23 37,43, 55,66, 76,124	9,16,30 33,47, 56,62, 72,125	1,12,26 32,46, 54,67, 80,126	3,11,28 39,48, 52,69, 78,127	8,15,24 34,44, 58,63, 73,128	6,13,22 36,42, 56,65, 75,129	2,19,27 38,50, 51,68, 79,130
5	1,14,21 32,48, 59,69, 80,131	8,17,30 34,43, 56,63, 73,132	5,11,25 39,48, 58,67, 76,133	6,20,28 36,42, 54,65, 75,134	10,15, 26,31, 44,58, 61,75, 135	2,13,22 40,45, 60,68, 79,136	4,12,24 38,49, 53,66, 77,137	9,18,29 33,46, 57,62, 72,138	7,16,27 35,41, 55,64, 74,139	3,19,23 37,47, 53,70, 78,140
6	2,14,27 39,49, 58,69, 79,141	9,13,22 33,50, 55,62, 72,142	6,20,28 38,47, 57,66, 75,143	7,11,24 35,41, 53,64, 74,144	1,15,21 32,48, 57,70, 80,145	3,17,25 36,44, 59,69, 78,146	5,19,29 37,46, 58,65, 76,147	10,16, 27,31, 43,56, 61,71, 148	8,12,23 34,42, 54,63, 73,149	4,18,26 40,45, 60,67, 77,150
7	3,13,23 36,42, 57,62, 78,151	10,19, 28,39, 49,54, 61,71, 152	7,11,26 31,46, 58,65, 74,153	8,14,30 34,47, 52,63, 73,154	2,12,22 37,43, 56,61, 79,155	4,16,27 35,41, 58,63, 77,156	6,18,25 32,44, 60,66, 75,157	1,20,21 38,50, 55,70, 80,158	9,15,29 40,48, 53,62, 72,159	5,17,24 33,45, 59,64, 76,160
8	4,15,26 37,45, 56,67, 77,161	1,18,24 39,50, 53,66, 80,162	8,19,30 36,41, 60,68, 73,163	9,12,25 33,48, 51,62, 72,164	3,14,23 38,46, 55,63, 78,165	5,20,21 39,44, 57,70, 76,166	7,13,27 35,42, 59,64, 74,167	2,17,22 32,47, 54,64, 79,168	10,11, 29,31, 49,52, 61,71, 169	6,16,28 34,43, 58,65, 75,170
9	5,18,22 38,45, 55,66, 76,171	2,16,25 40,48, 58,69, 79,172	9,15,23 33,44, 51,62, 72,173	10,13, 30,32, 49,60, 61,71, 174	4,11,28 40,47, 56,67, 77,175	6,19,29 37,41, 54,65, 75,176	8,14,30 36,43, 52,63, 73,177	3,20,28 39,46, 57,68, 78,178	1,17,24 31,50, 59,70, 80,179	7,12,21 35,42, 53,64, 74,180

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

Криштафович В.И. Физико-химические методы исследования: Учебник для бакалавров / В.И. Криштафович, Д.В. Криштафович, Н.В. Еремеева. – 2-е изд. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2018. – 208 с. (ЭБС Инфра М)

Дополнительный

Валова (Копылова) В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум / В.Д. Валова (Копылова), Е.И. Паршина. – 2-е изд., стер. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2020. – 198 с. (ЭБС Инфра М)

Валова (Копылова) В.Д. Физико-химические методы анализа: Практикум / В.Д. Валова (Копылова), Л.Т. Абесадзе. – 2-е изд., стер. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», 2020. – 220 с. (ЭБС Инфра М).

МЕТОДИЧЕСКИЕ СОВЕТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ОТДЕЛЬНЫХ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ» И ВОПРОСЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Общая характеристика физико-химических методов исследований

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также *инструментальными*. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

- 1) хроматографические методы;
- 2) спектральные и другие оптические методы;
- 3) электрохимические методы.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции.

В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Наиболее обширной является группа *спектральных и других оптических методов анализа*, включающая методы

эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др.

Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и *другие методы инструментального анализа*.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей. Масс-спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы к ее заряду e .

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

Алгоритмы решения типовых задач по теме «Хроматографические методы»

Разработано несколько примеров количественного расчета по хроматограммам:

1. Метод абсолютной градуировки. Он состоит в сопоставлении параметров пика определяемого вещества с параметрами пика на градуировочном графике.

Градуировочный график представляет собой зависимость параметров пика от концентрации или массы определяемого вещества. Содержание определяемого компонента находят по градуировочной зависимости (графический способ) или рассчитывают, используя градуировочный коэффициент K_Q (аналитический способ).

Градуировочный коэффициент вычисляют по результатам анализа нескольких стандартных образцов по формуле:

$$K_Q = \frac{C_{cm} \cdot V_{cm}}{S_{cm} \cdot 100}$$

где C_{cm} – концентрация компонента, % объемн.

V_{cm} – объем стандартной смеси,

S_{cm} – площадь пика.

Находят среднее значение – K_Q и затем содержание компонента в исследуемом образце по формуле:

$$C_x, \% = K_Q \frac{S_x}{V_x} \cdot 100$$

где S_x и V_x – площадь пика и объем анализируемого образца соответственно.

2. Метод внутренней нормализации. Концентрацию компонента (C_i) определяют как отношение произведения площади пика данного компонента (S_i) на коэффициент относительной чувствительности (K_i) к сумме произведений этих

параметров для всех компонентов.

$$Ci = \frac{Ki \cdot Si}{\sum_{i=1}^{i=n} Ki \cdot Si} \cdot 100\%$$

где n – число компонентов в анализируемой смеси.

Коэффициент относительной чувствительности (Ki) какого-либо вещества i равен:

$$Ki = \frac{S_1 \cdot C_i}{Si \cdot C_1}$$

где S_1, C_1 – площадь пика и концентрация компонента, чувствительность детектора, которому принята за 1:

Si, Ci – площадь пика и концентрация i -го компонента.

3. *Метод внутреннего стандарта.* Он основан на введении в анализируемую пробу точно известного количества вещества, не содержащегося в пробе (внутренний стандарт). Физико-химические свойства внутреннего стандарта должны быть близки свойствам компонентов анализируемой смеси. Метод целесообразно использовать в тех случаях, когда на хроматограмме отсутствуют или не полностью регистрируются пики некоторых компонентов смеси. Параметры пиков внутреннего стандарта и определяемого вещества пропорциональны их массам:

$$\frac{m_{cm}}{m_i} = \frac{K_{cm} \cdot S_{cm}}{Ki \cdot Si_{cm}}, \text{ откуда } m_i = \frac{m_{cm} \cdot Ki \cdot Si}{K_{cm} \cdot S_{cm}}$$

4. *Метод стандартной смеси.* Он заключается в том, что анализируют стандартную смесь известного состава, содержание компонентов, в которой близко к содержанию их в анализируемой смеси рассчитывают по уравнению:

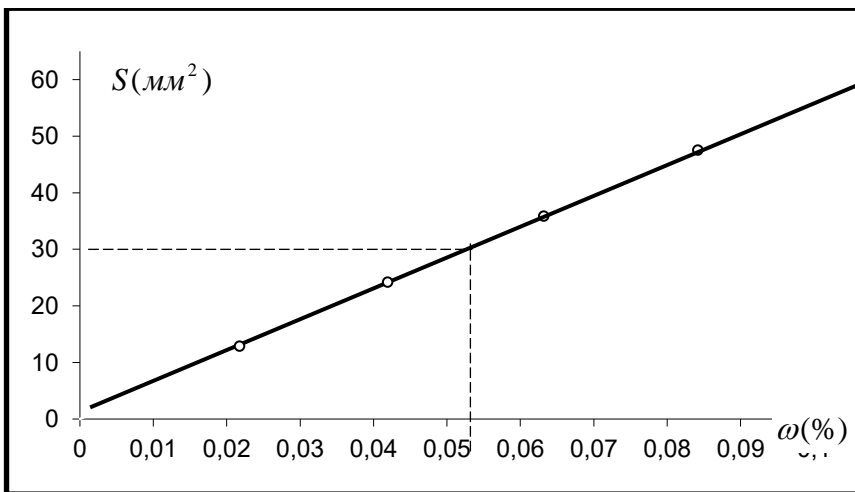
$$\frac{Ci}{Ci_{cm}} = \frac{Si}{Si_{cm}}$$

где Ci и Ci_{cm} – содержание i -го компонента в анализируемой и стандартной смеси;

S_i и $S_{i_{cm}}$ – соответствующие площади пиков i -го компонента в анализируемой и стандартной смеси.

Пример 1. При хроматографировании стандартных образцов с массовой долей фенола 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10% в органическом растворителе, получены пики, площадью соответственно 12; 23; 36; 47; 61 мм^2 . 1 м^3 анализируемого газового выброса, содержащего пары фенола, прокачали через 10 мл такого же растворителя ($\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$). При хроматографировании концентрата получили пик фенола, площадью 30 мм^2 . Определить массовую концентрацию фенола в газовом выбросе (г/л). Дозирование стандартных и исследуемого образцов в хроматограф проводилось одним и тем же устройством.

Решение (графический способ): Построим градуировочный график зависимости площади пика от содержания фенола в стандартах и найдем содержание его в концентрате.



По графику $C_x = 0,05\% \text{ масс.}$ Найдем массу фенола в 10 см^3 растворителя

$$m_{\text{растворителя}} = U \cdot \rho = 10 \cdot 0,85 = 8,5 \text{ г}$$

$$m_{\text{фенола}} = \frac{0,05 \cdot 8,5}{100} = 0,425 \cdot 10^{-2} \text{ г} = 4,25 \text{ мг}$$

Это количество фенола содержится в 1 м^3 (1000 л) анализируемого газового выброса.

Найдем массовую концентрацию фенола в выбросе (г/л)

$$C_x = \frac{4,25}{1000} = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг / л} = 4,25 \cdot 10^{-6} \text{ г / л}$$

Пример 2. При анализе $1,0$; $2,0$ и $3,0 \text{ см}^3$ калибровочной смеси с объемной долей пропана $12,1\%$ и азота $87,9\%$ на хроматограммах получены пики пропана, площади которых соответственно равны 427 , 846 и 1272 см^2 . Определите объемную долю пропана в исследуемой газовой смеси, если при хроматографировании $2,5 \text{ см}^3$ ее получен пик пропана площадью 1006 мм^2 .

Решение (аналитический способ). Вычислим значения градуировочных коэффициентов для стандартных смесей.

$$K_{Q_1} = \frac{12,1 \cdot 1}{427 \cdot 100} = 2,83 \cdot 10^{-4}, \quad K_{Q_2} = \frac{12,1 \cdot 2}{848 \cdot 100} = 2,86 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{Q_3} = \frac{12,1 \cdot 3}{1272 \cdot 100} = 2,85 \cdot 10^{-4}$$

Определим среднее значение

$$\overline{K_Q} = 2,85 \cdot 10^{-4}$$

Найдем массовую долю пропана в анализируемой газовой смеси, %:

$$\omega_x = K_Q \cdot \frac{S_x}{V_x} \cdot 100 = 2,85 \cdot 10^{-4} \frac{1006}{2,5} \cdot 100 = 11,47\%$$

Пример 3. При хроматографировании стандартного образца с массовой долей бензола 20% и толуола 80% получены пики, с площадями 45мм^2 и 150мм^2 соответственно. Исследуемый образец, содержащий те же компоненты, дал площади пиков бензола и толуола 60мм^2 и 105мм^2 соответственно. Определить массовую долю бензола и толуола в исследуемом образце, %.

Решение: По данным хроматографирования стандартного образца вычислим коэффициент относительной чувствительности детектора к толуолу ($K_{\text{тол}}$), приняв $K_{\text{бенз}} = 1$.

$$K_{\text{тол}} = \frac{S_{\text{бенз}} \cdot C_{\text{тол}}}{C_{\text{бенз}} \cdot S_{\text{тол}}} = \frac{45 \cdot 80}{150 \cdot 20} = 1,2$$

Найдем массовую долю бензола и толуола в исследуемом образце:

$$\omega_{\text{тол}} = \frac{S_{\text{тол}} \cdot K_{\text{тол}}}{S_{\text{бенз}} \cdot K_{\text{бенз}} + S_{\text{тол}} \cdot K_{\text{тол}}} \cdot 100 = \frac{105 \cdot 1,2 \cdot 100}{60 \cdot 1 + 105 \cdot 1,2} = 67,74\%$$

$$\omega_{\text{бенз}} = \frac{S_{\text{бенз}} \cdot K_{\text{бенз}}}{S_{\text{бенз}} \cdot K_{\text{бенз}} + S_{\text{тол}} \cdot K_{\text{тол}}} \cdot 100 = \frac{60 \cdot 100}{60 \cdot 1 + 105 \cdot 1,2} = 32,26\%$$

Пример 4. 4,8000 г смеси эфиров анализировали на содержание этилацетата с введением в смесь 0,1250 г бутанола в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков этилацетата и бутанола равны 75мм^2 и 92мм^2 соответственно. Определить массовую долю, (%) этилацетата анализируемой смеси, если

$$K_{\text{этилац}} = 0,79; K_{\text{бут}} = 0,77$$

Решение: Найдем массу этилацетата в анализируемой смеси из соотношения:

$$\frac{m_{\text{бут}}}{m_{\text{этилац}}} = \frac{K_{\text{бут}} \cdot S_{\text{бут}}}{K_{\text{этилац}} \cdot S_{\text{этилац}}}$$

$$m_{\text{этилац}} = \frac{0,1250 \cdot 75 \cdot 0,79}{92 \cdot 0,77} = 0,1045 \text{ г}$$

Определим массовую долю этилацетата в смеси:

$$\omega_{\text{этилац}} = \frac{0,1045}{5,800} \cdot 100 = 2,177\%$$

Пример 5. Газовую смесь, содержащую H_2S , CS_2 и другие газы, не регистрируемые на хроматограмме, анализировали на содержание сероуглерода методом внутреннего стандарта. Перед хроматографированием 75 см^3 анализируемых газов и 25 см^3 воздуха, содержание сероуглерода методом внутреннего стандарта. Перед хроматографированием 75 см^3 анализируемых газов и 25 см^3 воздуха, содержащего 7% (объемн.) SO_2 (внутренний стандарт), смешали при н.у. При хроматографировании 50 мкл полученной смеси получили пики SO_2 и CS_2 площадью 43 мм^2 и 57 мм^2 , соответственно. Определить содержащее CS_2 в газовой смеси ($\text{г} / \text{м}^3$), если $K_{SO_2} = 1.07$, $K_{CS_2} = 1.02$

Решение: Найдем объем SO_2 в 25 см^3 воздуха:

$$U_{SO_2} = \frac{25 \cdot 7}{100} = 1,75 (\text{см}^3) = 1,75 \cdot 10^{-3} (\text{л})$$

Найдем массу SO_2 в 25 см^3 воздуха:

64г SO_2 (1моль) – занимают объем 22,4л (н.у.)

m_{SO_2} – занимают объем $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ л}$

$$m_{SO_2} = \frac{1,75 \cdot 10^{-3} \cdot 64}{22,4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ SO_2 содержатся в газовой смеси, занимающей объем

$$U_{\text{анал.}} + U_{\text{вн.ст.}} = 75 + 25 = 100 \text{ см}^3 (\text{н.у.})$$

Найдем массу SO_2 в 50 мкл, введенных в хроматограф

$5 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ SO_2 содержится в 100 см^3 газовой смеси

$m_{\text{вн.ст.}} \text{ SO}_2$ содержится в $50 \cdot 10 \text{ см}^3$

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{50 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{100} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Найдем массу CS_2 в 50 мкл хроматографируемой газовой смеси:

$$\frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{CS}_2}} = \frac{S_{\text{SO}_2} \cdot K_{\text{SO}_2}}{S_{\text{CS}_2} \cdot K_{\text{CS}_2}}; \text{отсюда } m_{\text{CS}_2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 57 \cdot 1,02}{43 \cdot 1,07} = 3,159 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Найдем содержание CS_2 в 100 см^3 газовой смеси

$3,159 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ CS_2 содержится в 50 мкл

$m \text{ г}$ CS_2 содержится в $100 \cdot 10^{-3}$ мкл

$$\text{Тогда } m_{\text{CS}_2} = \frac{3,159 \cdot 10^{-6} \cdot 10^5}{50} = 6,318 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Такое же количество ($6,318 \cdot 10^{-3} \text{ г}$) CS_2 содержалось в 75 см^3 исходной газовой смеси. Найдем содержание CS_2 в газовой смеси, $\text{г} / \text{г}^3$

$6,318 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ содержится в $75 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$

$C_{\text{CS}_2}^x$ содержится в 1 м^3

$$C_{\text{CS}_2}^x = \frac{6,318 \cdot 10^{-3}}{75 \cdot 10^{-6}} = 84,24 \text{ г} / \text{м}^3$$

Пример 6. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

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

Решение: Расчеты проводим по *методу внутренней нормализации*, согласно которому:

$$\omega_i = S_i \cdot k_i / \sum S_i \cdot k_i \cdot 100\% ,$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %;

S_i – площадь пика i -го компонента;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к i -му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum S_i \cdot k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна

$$\omega(\text{пропана}) = (175 \cdot 0,68 / 412,4) \cdot 100\% = 28,6\% .$$

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси: $\omega(\text{бутана}) = 33,46\%$, $\omega(\text{пентана}) = 30,46\%$, $\omega(\text{циклогексана}) = 7,22\%$.

При выполнении анализа по *методу внутреннего стандарта* расчет проводят по формуле

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (\sum S_{\text{ст}} \cdot k_{\text{ст}}) \cdot R \cdot 100\% ,$$

где $S_{\text{ст}}$ – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта;

$k_{\text{ст}}$ – его поправочный коэффициент;

R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Пример 7. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить процент непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято толуола, г	12,7500
Внесено этилбензола, г	1,2530
$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	307
$k_{\text{толуола}}$	1,01
$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	352
$k_{\text{этилбензола}}$	1,02

Решение: Расчет проводят по методу внутреннего стандарта, используя формулу:

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (S_{\text{ст}} \cdot k_{\text{ст}}) \cdot R \cdot 100\%,$$

Подставляем данные задачи в эту формулу:

$$\omega_i = (307 \cdot 1,01) / (352 \cdot 1,02) \cdot (1,2530 / 12,75) \cdot 100 = 8,49\%$$

Пример 8. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску 0,2480 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл.

Постройте калибровочный график в координатах $h - C_{\text{Ni}}$ и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если высота пиков стандартных растворов равна $h_1 = 25,5$; $h_2 = 37,5$; $h_3 = 61,3$, а высота пика исследуемого раствора равна $h_x = 49,0$ мм.

Решение: Находим массу никеля в навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, учитывая, что $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и $M(\text{Ni})$ – молярные массы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Ni соответственно равны 238 г/моль и 59 г/моль. Тогда масса никеля в исследуемой навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составит:

$$m_{\text{Ni}} = (59 \cdot 0,248) / 238 = 0,0615 \text{ г}$$

0,0615г – 50 мл содержание никеля в первой колбе
0,00615 г/50мл

$X_{\Gamma} - 5$ мл

0,0615 Γ – 50 мл содержание никеля во второй колбе
0,0123 г/50мл

$X_{\Gamma} - 10$ мл

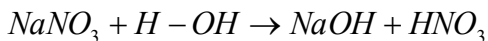
0,0615 – 50 мл содержание никеля в третьей колбе
0,0246 г/50 мл

$X_{\Gamma} - 20$ мл

На основании проведенных расчетов строим график в координатах: h , мм – содержание никеля (C , г/50 мл). На график наносим высоту пика исследуемого раствора $h=49$ мм и находим содержание никеля в исследуемом растворе $C = 18,45$ мг/50мл.

Пример 9. Навеску, массой 2,000 г содержащую нитрат натрия и органические вещества в молекулярной форме, растворили в 100 мл воды и 15,0 мл полученного раствора пропустили через катионит в H^+ - форме. Элюат оттитровали 14 мл 0,0750М раствора щелочи. Рассчитать массовую долю $NaNO_3$ в образце.

Решение: При пропускании раствора $NaNO_3$ через катионит в H^+ - форме, происходит катионный обмен по схеме:



Органические примеси в молекулярной форме не участвуют в ионном обмене, следовательно, HNO_3 в элюате эквивалентно количеству $NaNO_3$, содержащемуся в 15,0 мл анализируемого раствора к количеству щелочи, затраченному на титрование кислоты.

По правилу эквивалентности:

$$C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} = C_{(NaNO_3)} \cdot V_{(NaNO_3)},$$

$$n_{(NaNO_3)} = n_{(HNO_3)} = n_{(NaOH)}$$

где C – молярная концентрация эквивалентов, моль/л;

n – количество моль-эквивалентов взаимодействующих веществ.

Как и в случае расчета массы вещества при определении методом косвенного титрования используем формулу:

$$m_{(NaNO_3)} = \frac{C_{(NaOH)} \cdot V_{(NaOH)} \cdot M_{(NaNO_3)} \cdot 100}{100 \cdot 15} =$$

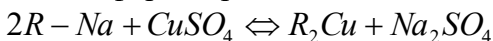
$$\frac{0,0750 \cdot 14 \cdot 94,99 \cdot 100}{1000 \cdot 15} = 0,5949\%$$

Находим массовую долю $NaNO_3$ в образце:

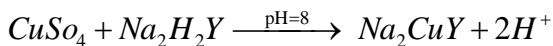
$$\omega_{(NaNO_3)} = \frac{0,5949}{2,000} \cdot 100\% = 29,75\%$$

Пример 10. 100 мл 0,05н раствора $CuSO_4$ привели в контакт с 0,5 г катионита в Na^+ - форме. После достижения равновесия ионного обмена из полученного раствора отобрали 10 мл и оттитровали 5,00 мл 0,012н раствора ЭДТА. Определить обменную емкость катионита.

Решение: При контакте раствора $CuSO_4$ с катионитом в Na^+ - форме происходит катионный обмен по схеме:



Из условия задачи следует, что раствором ЭДТА титровались Cu^{2+} ионы, оставшиеся в растворе в избытке после завершения ионного обмена. Титрование происходило по схеме:



Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+} в исходном растворе:

$$n_{Cu^{2+}}^{исх.} = \frac{C_{(Cu^{2+})} \cdot U_{(Cu^{2+})}}{1000} = 0,05 \cdot 0,1 = 5,0 \text{ ммоль}$$

Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+} , оттитрованных раствором трилона Б, содержащихся в 10 мл раствора:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{ЭДТА}) = C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) = 0,012 \cdot 0,005 = 0,06 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль} = 0,06 \text{ моль}$$

Вычислим количество молей эквивалентов Cu^{2+} , оставшихся в растворе:

$$n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ост}} = n_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \frac{100}{10} = 0,06 \cdot 10 = 0,6 \text{ ммоль}$$

Найдем количество молей эквивалентов Cu^{2+} , вступивших в реакцию ионного обмена:

$$n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{исх}} - n_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{ост}} = 5,0 - 0,6 = 4,4 \text{ моль}.$$

Вычислим ОЕ катионита:

0,5 г ионита вступило в реакцию с 4,4 моль Cu^{2+}

1,0 г ионита вступило в реакцию с ОЕ ммоль

$$\text{ОЕ} = \frac{4,4 \cdot 1}{0,5} = 8,8 \text{ ммоль/г}.$$

Пример 11. Определите обменную емкость катионита в H^+ - форме, с массовой долей влаги 12,0%, если 2,5000 г его прилито 100 мл 0,1н CaCl_2 . После достижения равновесия на титрование 25 мл раствора израсходовано 13,00 мл 0,1М NaOH (поправочный коэффициент 0,9700).

Решение: Найдем массу сухого катионита:

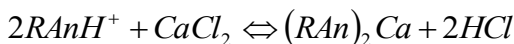
$$m_{\text{сх.}} = \frac{m \cdot (100 - W)}{100}$$

где m – масса влажного ионита;

W – % массовая доля влажности, %.

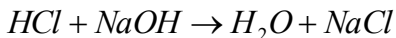
$$m_{\text{сх.}} = \frac{2,5000 \cdot (100 - 12)}{100} = 2,2000 \text{ г};$$

При контакте раствора CaCl_2 с катионитом протекает реакция по схеме:



Выделившееся количество HCl эквивалентно вступившему в реакцию обмена количеству Ca^{2+} - ионов.

При титровании HCl щелочью протекает реакция



Найдем практическую характеристику раствора титранта:

$$C_{(NaOH)}^{прат} = C_{(NaOH)}^{теорет} \cdot K = 0,1 \cdot 0,9700 = 0,09700 \text{ моль / л}$$

Вычислим количество эквивалентов Ca^{2+} , прореагировавших с катионитом:

$$n_{(Ca^{2+})}^{прореаг} = \frac{C_{(NaOH)}^{прат} \cdot V \cdot 100}{25} = \frac{0,09700 \cdot 13 \cdot 100}{25} = 5,044 \text{ моль}$$

Определим ОЕ ионита:

5,044 ммоль Ca^{2+} вступило в ионный обмен с 2,200 г ионита

ОЕ ммоль Ca^{2+} вступило в ионный обмен с 1,0000 г ионита

$$OE = \frac{5,044 \cdot 1}{2,2000} = 2,29 \text{ ммоль / г}$$

Контрольные вопросы, задачи и упражнения по теме «Хроматографические методы»

1. Методы газовой хроматографии. Сущность характеризваемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

2. Методы газовой хроматографии. Виды анализа, входящие в характеризваемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

3. Методы газовой хроматографии. Приборы и оборудование, используемые в характеризваемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

4. Методы газовой хроматографии. Области применения характеризуются вами методом, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

5. Методы жидкостной хроматографии. Сущность характеризуются вами методом анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

6. Методы жидкостной хроматографии. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

7. Методы жидкостной хроматографии. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

8. Методы жидкостной хроматографии. Области применения характеризуются вами методом, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

9. Методы колоночной хроматографии. Сущность характеризуются вами методом анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

10. Методы колоночной хроматографии. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

11. Методы колоночной хроматографии. Области применения характеризуются вами методом, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

12. Методы плоскостной хроматографии. Сущность характеризуются вами методом анализа (основные понятия, законы

и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

13. Методы плоскостной хроматографии. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

14. Методы плоскостной хроматографии. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

15. Методы плоскостной хроматографии. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

16. 100 мл раствора соли с концентрацией ионов меди 5 мг/л привели в контакт с 2,5 г катионита в H^+ – форме. После достижения равновесия 10 мл раствора оттитровали 8 мл 0,03 М раствора тиосульфата натрия. Определите обменную емкость катионита и степень извлечения меди.

17. Через колонку, содержащую катионит в H^+ – форме, пропустили анализируемый раствор, содержащий ионы кадмия. Вытекающий раствор собрали в мерную колбу вместимостью 100 мл. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовали 8,5 мл 0,0125 М раствора NaOH. Сколько граммов кадмия содержал исследуемый раствор?

18. Через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в H^+ – форме массой 10 г пропустили 500 мл 0,05 н раствора сульфата никеля. Выходящие порции элюата по 50 мл титровали раствором ЭДТА. На титрование 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 порций израсходовано соответственно 5; 12; 17,6; 20; 26,2; 30,5; 39,2; 39,2 мл 0,02 н раствора трилона Б. Построить выходную кривую. Рассчитать динамическую емкость катионита.

19. Какое количество катионита с обменной емкостью 4,5 ммоль/г необходимо взять для ионообменного удаления

ионов магния из 20 л раствора с массовой долей MgCl_2 0,019 % и плотностью $1,00 \text{ г/см}^3$?

20. Сколько граммов железа останется в растворе, если 160 мл раствора с массовой долей нитрата железа 2% и плотностью $1,00 \text{ г/см}^3$ пропустить через колонку, заполненную 5 г катионита с динамической емкостью $4,2 \text{ ммоль/г}$?

21. Определите массовую долю NaCl в образце, если навеска массой 2,000 г растворена в колбе вместимостью 100 мл. 10 мл полученного раствора внесено в колонку с катионом в H^+ – форме. Элюат собран в коническую колбу и оттитрован 15 мл $0,102 \text{ М}$ раствором NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Сколько граммов сухого ионита необходимо взять, чтобы выполнить данный анализ, если обменная емкость катионита $4,8 \text{ ммоль/г}$?

22. Навеску массой 2,000 г, содержащую нитрат натрия и органические вещества в молекулярной форме, растворили в 100 мл воды и 15,0 мл полученного раствора пропустили через катионит в H^+ – форме. Элюат оттитровали 14 мл $0,0750 \text{ М}$ раствора щелочи. Рассчитать массовую долю NaNO_3 в образце.

23. Через 10 г катионита КУ-2 с динамической обменной емкостью $4,5 \text{ ммоль/г}$ пропустили 50 мл $0,5 \text{ М}$ раствора сульфата меди. Какова молярная концентрация сульфата меди в вытекающем растворе?

24. Рассчитайте степень извлечения ионов цинка из 200 мл $0,1 \text{ н}$ раствора сульфата цинка катионитом, если на титрование выделенной из катионита в H^+ -форме кислоты израсходовано 18 мл $0,098 \text{ М}$ раствора гидроксида натрия.

25. 100 мл $0,05 \text{ н}$ раствора CuSO_4 привели в контакт с 0,5 г катионита в Na^+ – форме. После достижения равновесия ионного обмена из полученного раствора отобрали 10 мл и оттитровали 5,00 мл $0,012 \text{ н}$ раствора ЭДТА. Определите обменную емкость катионита.

26. Какая масса Co^{2+} останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ – форме, пропустили

200,0 мл 0,1 н раствора CoCl_2 ? Полная динамическая емкость катионита равна 1,60 мэкв/г.

27. Для определения обменной емкости 3,0 г анионита в Cl^- -форме обработали 150 мл 0,1 М раствора NaOH . После установления равновесия 10 мл элюата оттитровали 7,5 мл 0,025 М раствора серной кислоты. Рассчитайте статическую обменную емкость анионита.

28. Для определения обменной емкости 5,0 г анионита в OH^- -форме обработали 100 мл 0,05 М раствора NaCl . После установления равновесия 25 мл полученного раствора оттитровали 12 мл 0,04 М раствора нитрата серебра. Определите статическую обменную емкость анионита.

29. Рассчитать степень извлечения ионов цинка из 200 мл 0,1 Н раствора сульфата цинка катионитом, если на титрование выделенной из катионита в H^+ -форме кислоты израсходовано 18 мл 0,098 М раствора гидроксида натрия.

30. Определите обменную емкость катионита в H^+ -форме, с массовой долей влаги 12,0%, если 2,5000 г его прилито к 100 мл 0,1н CaCl_2 . После достижения равновесия на титрование 25 мл раствора израсходовано 13,00 мл 0,1М NaOH (поправочный коэффициент 0,9700).

31. Для определения полной динамической емкости (ПДОЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в H^+ – форме пропустили 350,0 мл 0,05 н раствора CaCl_2 . При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50,00 мл были получены следующие значения концентраций: 0,0030; 0,0080; 0,0150; 0,0250; 0,0400; 0,0500 и 0,0500 моль экв/л. Определите ПДОЕ катионита по кальцию.

32. Навеску медной руды массой 1,2 г растворили в кислотах, перевели в мерную колбу вместимостью 50мл и довели до метки водой. При хроматографировании на бумаге 0,05 мл полученного раствора площадь окрашенной зоны меди с аммиаком равнялась 24 мм². Хроматографирование при аналогичных условиях 0,05 мл стандартных растворов, содержащих ионы меди с известной массовой концентрацией

0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/мл, показало окрашенные зоны площадью, соответственно 6,7; 15,5; 21,0; 28,5; 35,0 мм². Определите массовую долю меди в руде.

33. Продукты окисления изобутанола содержат ацетон, трет-бутанол и другие вещества, не регистрируемые на хроматограмме. Для определения ацетона и трет-бутанола в анализируемую пробу добавили в качестве внутреннего стандарта н-гептана (7 массовых частей на 100 массовых частей исходной смеси). Массовые коэффициенты чувствительности равны: $K_{\text{ацетона}}=1,10$; $K_{\text{трет-бутанола}}=1,57$; $K_{\text{гептана}}=1,28$. Площадь пиков составила соответственно $S_{\text{ацетона}}=24 \text{ мм}^2$; $S_{\text{трет-бутанола}}=210 \text{ мм}^2$; $S_{\text{гептана}}=128 \text{ мм}^2$. Определите массовые доли ацетона и трет-бутанола в пробе.

34. Анализировали 4,8000 г смеси эфиров на содержание этилацетата с введением в смесь 0,1250 г бутанола в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков этилацетата и бутанола равны 75 и 92 мм² соответственно. Определите массовую долю (%) этилацетата анализируемой смеси, если:

$$K_{\text{этилац}} = 0,79; K_{\text{бут}} = 0,77$$

35. При идентификации аминокислот в концентрате из белкового гидролизата фронт растворителя (смесь н-бутанола, уксусной кислоты и воды) переместился от центра хроматографической бумаги на 55 мм. После опрыскивания хроматограммы раствором нингидрина получили три синих концентрических кольца с центрами, удаленными от стартовой линии на 20, 25 и 45 мм. В идентичных условиях хроматографировали растворы аминокислот и получили следующие коэффициенты подвижности: аспарагиновая кислота – 0,24, глутаминовая кислота – 0,36, лизин – 0,46, валин – 0,64, аланин – 0,82, тирозин – 0,90. Какие аминокислоты содержатся в концентрате из белкового гидролизата?

36. При анализе методом ТСХ пентахлорфенола в сточной воде из 1 л его экстрагировали 20 мл петroleйного эфира. Экстракты упаривали до 0,1 мл. Затем

концентрированный экстракт и три стандартных раствора с концентрацией пентахлорфенола 0,1; 0,05; 0,01 М нанесли на хроматографическую пластинку. После хроматографирования получены пятна площадью $S_1=35 \text{ мм}^2$, $S_2=17 \text{ мм}^2$, $S_3=14 \text{ мм}^2$, $S_4=28 \text{ мм}^2$. Определите молярную концентрацию пентахлорфенола в сточной воде.

37. В ходе анализа фракции смолы пиролиза на содержание стирола и толуола в исследуемую пробу массой 0,6781 г добавили н-октан в качестве внутреннего стандарта массой 0,1389 г. Площадь пиков $S_{\text{октана}}=49 \text{ мм}^2$; $S_{\text{стирола}}=40 \text{ мм}^2$; $S_{\text{толуола}}=78 \text{ мм}^2$.

Массовые коэффициенты чувствительности равны:

$K_{\text{октана}}=1,14$; $K_{\text{стирола}}=1,77$; $K_{\text{толуола}}=1,25$.

38. Навеску химически чистого Fe_2O_3 массой 0,1596 г растворили в кислоте, перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл и довели до метки водой (раствор №1). Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили 1,0; 2,0; 3,0 мл раствора №1 и развели до метки водой. На хроматографическую бумагу нанесли по 0,05 мл стандартных растворов и после проявления получили окрашенные зоны железа (III) шириной 2,8; 6,0; 8,7 мм. 10 мл исследуемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 50 мл и при хроматографировании 0,05 мл получили окрашенную зону железа шириной 5,5 мм. Определите массовую концентрацию железа в исследуемом растворе (г/л).

39. В анализе полиметаллической руды на цинк навеску массой 1,2 г растворили в кислотах и перевели количественно в мерную колбу, вместимостью 200 мл. 0,02 мл полученного раствора нанесли на хроматографическую бумагу и после проявления получили окрашенную зону дитизоната цинка площадью 11 мм^2 . При хроматографировании 0,02 мл стандартного раствора с молярной концентрацией цинка 0,005 моль/л в тех же условиях получили зону площадью 14 мм^2 . Определите массовую долю цинка в руде.

40. Йод экстрагируется из 100 мл 0,001М водного раствора 50 мл CCl_4 коэффициентом распределения 0,5. Рассчитайте: а) массу I_2 , оставшегося в водном растворе, и молярную концентрацию I_2 ; б) массу I_2 в экстракте и молярную концентрацию I_2 в органической фазе; в) степень извлечения йода за одну экстракцию; г) число экстракций до конечной концентрации йода в водной фазе, равной 1×10^{-6} моль/л.

41. При хроматографировании стандартных образцов с массовой долей фенола 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10% в органическом растворителе получены пики площадью соответственно 12; 23; 36; 47; 61 мм^2 . 1 м^3 анализируемого газового выброса, содержащего пары фенола, прокачали через 10 мл такого же растворителя ($\rho=0,85 \text{ г/см}^3$). При хроматографировании концентрата получили пик фенола, площадью 30 мм^2 . Определите массовую концентрацию фенола в газовом выбросе (г/л).

42. При анализе технического образца анилина навеску массой 0,042 г растворили в 50 мл бутилацетата. 5 мкл этого раствора хроматографировали. На хроматограмме анилина соответствовал пик площадью 70 мм^2 . При хроматографировании 5 мкл стандартных растворов с массовой концентрацией анилина в бутилацетате 0,4; 0,6; 1,0 мг/мл получены пики площадью соответственно 38, 58, 97 мм^2 . Определите массовую долю анилина в образце.

43. При хроматографии 5 мкл стандартных растворов валериановой кислоты с массовой концентрацией 8×10^{-4} ; 16×10^{-4} ; 23×10^{-4} ; 32×10^{-4} ; 40×10^{-4} мг/мл получили пики соответствующей высоты 12, 23, 37, 49, 61 мм. Для определения содержания кислоты в образце лекарственного препарата массой 50 мг провели её количественное извлечение диэтиловым эфиром. Объем экстракта 25 мл. 1 мл полученного экстракта перенесли в колбу вместимостью 50 мл и довели до метки эфиром. На хроматографе 5 мкл последнего раствора валериановой кислоты соответствовал пик высотой 42 мм. Определите массовую долю валериановой кислоты в препарате.

44. При анализе методом газовой хроматографии смеси толуола (1), этилбензола (2), ксилола (3), стирола (4) к анализируемой пробе массой 2,034 г добавлено 0,4168 г н-октана в качестве внутреннего стандарта. Площади пиков компонентов составили: $S_1=146\text{мм}^2$; $S_2=120\text{мм}^2$; $S_3=234\text{мм}^2$; $S_4=121\text{мм}^2$; $S_{\text{н-октана}}=146\text{мм}^2$. Коэффициенты относительной чувствительности равны соответственно: $K_1=0,97$; $K_2=1,01$; $K_3=1,06$; $K_4=1,05$. Определите мольную долю компонентов в анализируемой смеси.

45. В 100 мл бутилацетата растворили 0,4000 г фенола. Из 10 мл полученного раствора в бутилацетате фенол экстрагировали 25 мл воды. При хроматографировании исходного раствора фенола в бутилацетате и органической фазы после экстракции получены пики фенола $S=156\text{мм}^2$ и $S=146\text{мм}^2$ соответственно. Вычислите коэффициент распределения фенола в системе бутилацетат – вода.

46. Иодидный комплекс свинца экстрагируется из 200 мл водного раствора метилпропилкетон (МИПК) с $D=32$. Какой объем экстрагента (МИПК) потребуется для 99 %-го извлечения свинца из водной фазы и возможно ли концентрирование его в результате однократной экстракции?

47. В ходе анализа фракции смолы пиролиза на содержание стирола и толуола в исследуемую пробу массой 0,6781 г добавили н-октан в качестве внутреннего стандарта массой 0,1389 г. Площадь пиков $S_{\text{октана}}=49\text{мм}^2$; $S_{\text{стирола}}=40\text{мм}^2$; $S_{\text{толуола}}=78\text{мм}^2$.

48. Навеску химически чистого Fe_2O_3 массой 0,1596 г растворили в кислоте, перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл и довели до метки водой (раствор №1). Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили 1,0; 2,0; 3,0 мл раствора №1 и развели до метки водой. На хроматографическую бумагу нанесли по 0,05 мл стандартных растворов и после проявления получили окрашенные зоны железа (III) шириной 2,8; 6,0; 8,7 мм. 10 мл исследуемого раствора разбавили в мерной колбе

вместимостью 50 мл и при хроматографировании 0,05 мл получили окрашенную зону железа шириной 5,5 мм. Определите массовую концентрацию железа в исследуемом растворе (г/л).

49. В анализе полиметаллической руды на цинк навеску массой 1,2 г растворили в кислотах и перевели количественно в мерную колбу вместимостью 200 мл. 0,02 мл полученного раствора нанесли на хроматографическую бумагу и после проявления получили окрашенную зону дитизоната цинка площадью 11 мм². При хроматографировании 0,02 мл стандартного раствора, с молярной концентрацией цинка 0,005 моль/л в тех же условиях получили зону площадью 14 мм². Определите массовую долю цинка в руде.

50. Витамин Е экстрагируется из 50 мл вводно-спиртового раствора гексаном с $D=25$. В каком случае потребуются меньший объем экстрагента, чтобы извлечь 99,5 % его от исходной концентрации:

- а) при экстракции порциями по 10 мл гексаном;
- б) при однократной экстракции гексаном.

51. Из 200 мл промышленной воды количественно извлекли м-нитрофенол экстракцией 40 см³ диэтилового эфира ($\rho=0,71$ г/см³). При хроматографировании его получили пик м-нитрофенола площадью 90 мм². Стандартный образец, содержащий 2,5% (масс.) м-нитрофенола в эфире, дал пик площадью 75 мм². Определите массовую концентрацию м-нитрофенола в промышленной воде, г/л, если объемы стандартного и исследуемого раствора, введенные в хроматограф, одинаковы.

52. Реакционную массу 12,7500 г после нитрования толуола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта в количестве 1,2500 г. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим данным:

Компонент	Толуол	Этилбензол
Площадь пика, мм ²	307	352
Поправочный коэффициент	1,01	1,02

53. Какое количество катионита с обменной емкостью 4,5 ммоль/г необходимо взять для ионообменного удаления ионов магния из 20 литров раствора с массовой долей MgCl_2 0,019 % и плотностью 1,00 г/см³?

54. Сколько граммов железа останется в растворе, если 160 мл раствора с массовой долей нитрата железа 2% и плотностью 1,00 г/см³ пропустить через колонку, заполненную 5 г катионита с динамической емкостью 4,2 ммоль/г.

55. Определите массовую долю NaCl в образце, если навеска массой 2,000 г растворена в колбе вместимостью 100 мл. 10 мл полученного раствора внесено в колонку с катионом в H^+ – форме. Элюат собран в коническую колбу и оттитрован 15 мл 0,102 М раствором NaOH в присутствии индикатора метилового оранжевого. Сколько граммов сухого ионита необходимо взять, чтобы выполнить данный анализ, если обменная емкость катионита 4,8 ммоль/г?

56. Навеску медной руды массой 1,2 г растворили в кислотах, перевели в мерную колбу вместимостью 50 мл и довели до метки водой. При хроматографировании на бумаге 0,05 мл полученного раствора площадь окрашенной зоны меди с аммиаком равнялась 24 мм². Хроматографирование при аналогичных условиях 0,05 мл стандартных растворов, содержащих ионы меди с известной массовой концентрацией 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/мл, показало окрашенные зоны площадью соответственно 6,7; 15,5; 21,0; 28,5; 35,0 мм². Определите массовую долю меди в руде.

57. Продукты окисления изобутанола содержат ацетон, трет–бутанол и другие вещества, не регистрируемые на хроматограмме. Для определения ацетона и трет–бутанола в анализируемую пробу добавили в качестве внутреннего стандарта н–гептана (7 массовых частей на 100 массовых частей исходной смеси). Массовые коэффициенты чувствительности равны: $K_{\text{ацетона}}=1,10$; $K_{\text{трет–бутанола}}=1,57$; $K_{\text{гептана}}=1,28$. Площадь пиков составила соответственно $S_{\text{ацетона}}=24$ мм²; $S_{\text{трет–бутанола}}=$

210мм²; $S_{\text{гептана}} = 128 \text{ мм}^2$. Определите массовые доли ацетона и трет-бутанола в пробе.

Алгоритм решения типовых задач по теме «Оптические методы»

Пример 1. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см³ приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см³, измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

Решение. Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении 0,30 и 0,50. Она равна 24 и 40 мг/100 см³ соответственно.

Пример 2. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{\text{х+ст}} = 0,650$, $A_{\text{х}} = 0,250$.

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{\text{ст}} = 0,50 / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана;

50,00 мл – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле

$$c_x = c_{\text{ст}} A_x / (A_{x+\text{ст}} - A_x); \quad c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 / (0,650 - 0,250) = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = (6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0) / 25,00 = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$w_{\text{Ti}} = (1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100) / 0,2500 = 0,50\%.$$

Пример 3. Для определения длины волны интересующей линии λ_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 325,436$ и $\lambda_2 = 328,026$ нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: $b_1=9,12$, $b_2=10,48$, $b_x=10,33$ мм. Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

Решение. Так как выбранные линии железа λ_1 и λ_2 находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета λ_x используем уравнение

$$\lambda_x = \lambda_1 + (a_1 / (a_1 + a_2))(\lambda_2 - \lambda_1).$$

Сначала находим значения расстояний a_1 и a_2 на шкале по данным отсчета:

$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм}; \quad a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм.}$$

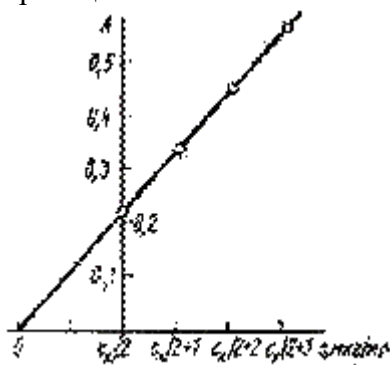
Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 325,436 + 1,01 / (1,01 + 0,35) (328,026 - 325,436) = 327,360 \text{ нм.}$$

Пример 4. Определите содержание Ca^{2+} в растворе (в мкг/см^3), если при фотометрировании пламени этого раствора методом добавок получены следующие результаты при добавках стандарта $x=10 \text{ мкг/см}^3$.

Решение. Строим калибровочный график пламенно - фотометрического определения Ca^{2+} таким образом, чтобы раствор без добавки приравнялся к нулевой концентрации. Отрезок на оси абсцисс, отсекаемый прямой, дает $C_x = 5$ мкг/см^3 .

Пример 5. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили такие же порции стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл марганца.



На атомно - абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для аналитической линии 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен-воздух. Получили значения оптической плотности соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислите массовую долю марганца в

сплаве (%).

Решение. Принимаем концентрацию исследуемого раствора за c_x . Тогда концентрации измеряемых растворов составляют $c_x/2$; $(c_x/2)+1$; $(c_x/2)+2$; $(c_x/2)+3$ мкг/мл . На оси абсцисс произвольно выбираем точку $c_x/2$ и откладываем от нее точки: $(c_x/2)+1$; $(c_x/2)+2$; $(c_x/2)+3$. Для построения градуировочного графика на оси ординат откладываем соответствующие точкам значения оптической плотности A .

Считаем, что зависимость A - c линейна, находим положение точки на прямой при $A=0$, экстраполируя построенную по четырем точкам прямую до пересечения с осью абсцисс, как это показано на рисунке. Длина отрезка $0-c_x/2$

соответствует $c_x/2=2,0$ мкг/мл. Следовательно, $c_x=4,0$ мкг/мл.

Вычисляем массовую долю (%) Mn в сплаве: $w(\text{Mn})=(4,0 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100\%) / 0,5 = 0,16\% \text{ Mn}$.

Пример 6. Из навески $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3260 г приготовили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл вместили по V (мл) полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования PbSO_4 , довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{\text{каж}}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу объемом 50,0 мл анализируемой воды разбавили до 200,0 мл и 10,00 мл полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определите концентрацию (г/л) свинца в воде, если кажущаяся оптическая плотность составила 0,53.

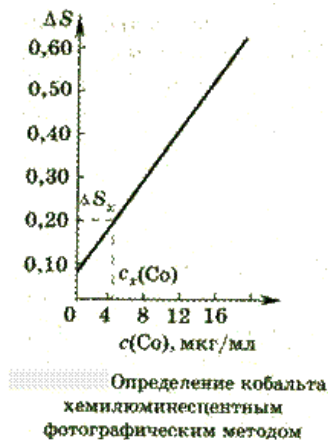
Решение: Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления и строим градуировочный график в координатах $A_{\text{каж}}-c$. По графику находим концентрацию свинца $c(\text{Pb}) = 1,00 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

$$c(\text{Pb})=(1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 200,0 \cdot 50,0 \cdot 1000) / (10,00 \cdot 50,0) = 2,00 \text{ г/л.}$$

Пример 7. При анализе пробы массой 0,9816 г на содержание кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом на одну фотопластинку снимали свечение пробы анализируемого раствора, стандартов и холостого опыта. В ячейки кюветы помещали по 0,5 мл раствора соли кобальта, прибавляли салицилат натрия (для устранения мешающего действия катионов меди и железа) и одинаковое количество перекиси водорода. Затем кювету выдерживали до полного прекращения свечения; пластинку фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Значение ΔS стандартных растворов, содержащих 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 мкг/мл кобальта, составили 0,17; 0,28; 0,40; 0,53 соответственно. Вычислите массовую долю

(%) кобальта в пробе, если $\Delta S_x = 0,20$.

Решение. В хемилюминесцентном фотографическом методе используется зависимость ΔS – разности почернений пятен в их центрах и фона холостой пробы – от концентрации определяемого элемента. При соблюдении ряда условий эта зависимость близка к линейной.



Строим градуировочный график в координатах ΔS – c и по графику определяем концентрацию кобальта, равную 5,0 мкг/мл. Массовую долю (%) кобальта в пробе находим по формуле:

$$\omega_{\text{Co}} = (m_{\text{Co}} \cdot 10^{-6} \cdot 100) / m = (5,0 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 100) / 0,9816 = 2,55 \cdot 10^{-4} \%$$

где m_{Co} – масса кобальта, мкг; m – навеска пробы, г.

Контрольные вопросы, задачи и упражнения по теме «Оптические методы»

58. Методы атомно-эмиссионного анализа. Сущность характеризваемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

59. Методы атомно-эмиссионного анализа. Виды анализа, входящие в характеризваемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

60. Методы атомно-эмиссионного анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризуемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

61. Методы атомно-эмиссионного анализа. Области применения характеризваемого вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей,

применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

62. Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Сущность характеризваемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

63. Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Виды анализа, входящие в характеризваемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

64. Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризуемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

65. Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Области применения характеризваемого вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

66. Методы молекулярной спектроскопии. Сущность характеризваемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

67. Методы молекулярной спектроскопии. Виды анализа, входящие в характеризваемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

68. Методы молекулярной спектроскопии. Приборы и оборудование, используемые в характеризуемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

69. Методы молекулярной спектроскопии. Области применения характеризваемого вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой

природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

70. Люминесцентные методы анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

71. Люминесцентные методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризруемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

72. Люминесцентные методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризуемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

73. Люминесцентные методы анализа. Области применения характеризуемого вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

74. Методы нефелометрии и турбидиметрии. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

75. Методы нефелометрии и турбидиметрии. Виды анализа, входящие в характеризруемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

76. Методы нефелометрии и турбидиметрии. Приборы и оборудование, используемые в характеризуемом вами методе анализа (аналитические характеристики).

77. Методы нефелометрии и турбидиметрии. Области применения характеризуемого вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

78. Масс-спектроскопические методы анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

79. Масс-спектроскопические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

80. Масс-спектроскопические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

81. Масс-спектроскопические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

82. Методы ядерного магнитного резонанса. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

83. Методы ядерного магнитного резонанса. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

84. Методы ядерного магнитного резонанса. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

85. Методы ядерного магнитного резонанса. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

86. Радиометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы

и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

87. Радиометрические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

88. Радиометрические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

89. Радиометрические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

90. Для определения кобальта анализируемую пробу массой 7,000 г растворили, перевели в мерную колбу вместимостью 200 мл и приготовили окрашенный раствор роданида кобальта. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего $2,5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл Со равна 0,31. Вычислите массовую долю кобальта (%) в пробе, если фактор перерасчета $F=2,516$.

91. Для определения Al в промышленном растворе 10 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавили реагент и довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,36. Для стандартных растворов, содержащих в 25 мл 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мг алюминия, оптическая плотность равна 0,11; 0,23; 0,33; 0,45 соответственно. Определите содержание Al в промышленном растворе (г/л).

92. Навеску фосфорного удобрения массой 0,3000 г растворили и перевели в мерную колбу вместимостью 250 мл. 10 мл полученного раствора поместили в мерную колбу на 50 мл, добавили реагент на фосфор и довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность полученного раствора составила $A_x = 0,18$. Для стандартных растворов, содержащих

1, 2, 3 и 4 мг фосфора в 50 мл, в тех же условиях, оптическая плотность составила соответственно 0,08; 0,15; 0,24 и 0,33. Определите массовую долю (%) фосфора в удобрении.

93. В наборе фотоколориметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует использовать для измерения оптической плотности $A=(0,75 \div 0,77)$ для раствора содержащего $7,84 \cdot 10^{-3}$ г/л ионов Pb^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $4 \cdot 10^4$?

94. Для определения железа в промышленном растворе 5 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и приготовили окрашенный раствор сульфосалицилата железа. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего $2 \cdot 10^{-2}$ мг/мл Fe, равна 0,48. Вычислите концентрацию железа в промышленном растворе, если фактор перерасчета $F=5,28$.

95. Для определения свинца в промышленном растворе 10 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и приготовили окрашенный раствор с сульфарсазеном. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 0,002 г Pb, в 100 мл, равна 0,23. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих в 100 мл 0,005 и 0,007 г Pb относительно того же раствора сравнения равна соответственно 0,360 и 0,595. Вычислите концентрацию Pb (г/л) в промышленном растворе.

96. Для определения марганца навеску стали массой 0,2025 г растворили и получили 100 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- . Оптическая плотность полученного раствора составила 0,32. Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 100 мл поместили 10, 15, 20 мл стандартного раствора $KMnO_4$ с $T_{Mn} = 0,0001090$ г/мл и разбавили до метки водой. Оптическая плотность составила 0,23; 0,35; 0,47. Определите массовую долю (%) Mn в стали.

97. Определите массовую долю (%) меди в сплаве, если при фотометрировании эмиссионных спектров были получены следующие результаты.

$\omega_{\text{Cu}}, \%$	Эталоны			Образец
	0,25	0,80	1,20	?
$S_{(\text{Cu})}$	0,25	0,54	0,61	0,41
$S_{(\text{Al})}$	0,42	0,44	0,41	0,45

98. В электролите определяли содержание K_2CrO_4 методом турбидиметрического титрования 0,05Н раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При титровании 10 мл электролита получили следующие данные:

V $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (мл)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,09	0,21	0,30	0,30	0,30	0,30

Вычислите концентрацию (г/л) K_2CrO_4 в электролите.

99. Методом эмиссионной спектроскопии в сплаве обнаружены линии меди ($\lambda_{\text{Cu}}=3108,60 \text{ \AA}$), олова ($\lambda_{\text{Sn}}=3175,05 \text{ \AA}$) и линия, находящаяся между ними на расстоянии 15,7 мм от линии меди и 1,2 мм от линии олова. Вычислите длину волны линии неизвестного элемента.

100. Для определения марганца в премиксе 2,000 г его растворили, поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и приготовили окрашенный раствор. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего $10 \cdot 10^{-5}$ г Mn в 100 мл раствора, равна 0,87. Вычислите массовую долю Mn (%) в премиксе, если фактор перерасчета $F=3,6 \cdot 10^{-4}$.

101. Для нефелометрического определения свинца в промышленном растворе 10 мл его поместили в мерную колбу на 100 мл, прибавили раствор K_2CrO_4 и довели до метки дистиллированной водой. Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии PbCrO_4 составила 0,19. Для стандартных растворов, содержащих 10, 8, 6, 4 и 2 мг Pb в 100 мл и в тех же условиях кажущаяся оптическая плотность составила соответственно 0,10; 0,15; 0,21; 0,30 и 0,40. Определите концентрацию свинца в промышленном растворе (мг/мл).

102. Определите массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании эмиссионных спектров были получены следующие результаты.

$\omega_{\text{Si}}, \%$	Эталоны			Образец
	0,63	1,65	3,86	?
$S_{(\text{Si})}$	0,186	0,414	0,614	0,514
$S_{(\text{Al})}$	0,184	0,184	0,184	0,184

103. В наборе фотоколориметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует использовать для измерения оптической плотности $A=(0,75 \div 0,77)$ для раствора, содержащего $9,9 \cdot 10^{-4}$ г/л ионов Ni^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $1,5 \cdot 10^3$.

104. Из навески сплава массой 0,1000 г после растворения и обработки получили 25 мл окрашенного раствора, его измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 10 мг Al в 25 мл, равна 0,28. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих 12 мг 15 мг Al в 25 мл и измеренная относительно того же раствора сравнения, равна соответственно 0,35 и 0,85. Вычислите массовую долю (%) Al в сплаве.

105. Для определения марганца в стали из навески массой 0,1500 г после растворения и соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего в 100 мл 10 мг Mn, равна 0,34. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих в 100 мл 20 и 25 мг Mn, относительно того же раствора сравнения равна соответственно 0,54 и 0,81. Вычислите массовую долю Mn (%) в стали.

106. Для определения хрома в промышленном растворе 20 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и после соответствующей обработки получили окрашенный раствор. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 5 мл

стандартного раствора хрома с $T_{Cr} = 0,0018$ г/мл в 50 мл, равна 0,35. Оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,0144 г хрома в 50 мл, относительно того же раствора сравнения равна 0,49. Вычислите концентрацию хрома (г/л) в промышленном растворе.

107. При фотометрическом определении Al в промышленном растворе 25 мл его поместили в мерную колбу вместимостью 250 мл. В две мерные колбы вместимостью 50 мл отобрали аликвотные по 10 мл полученного раствора, в одну из них добавили стандартный раствор, содержащий $4 \cdot 10^{-5}$ г алюминия, в обе колбы добавили реагент и довели водой до метки. Вычислите содержание Al в промышленном растворе (г/л), если при фотометрировании полученных растворов получили следующие результаты: $A_x = 0,31$; $A_{x+ст} = 0,44$.

108. При фотометрическом определении Cu в сплаве методом добавок навеску сплава массой 0,200 г растворили и поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл. В две мерные колбы вместимостью 50 мл отобрали аликвотные по 20 мл полученного раствора, в одну из них добавили 5 мл стандартного раствора соли меди с $T_{Cu} = 0,001$ г/мл, в обе колбы добавили реагент и довели водой до метки. Вычислите массовую долю (%) меди в сплаве, если при фотометрировании растворов получили следующие результаты: $A_x = 0,19$; $A_{x+ст} = 0,39$.

109. Для нефелометрического определения хлорид-ионов анализируемую пробу объемом 20 мл поместили в мерную колбу на 50 мл и приготовили суспензию AgCl. Кажущаяся оптическая плотность составила 0,36. Для стандартных растворов, содержащих 7, 5, 3, и 2 мг хлорид-ионов в 50 мл в тех же условиях, кажущаяся оптическая плотность составила соответственно 0,15; 0,28; 0,47 и 0,66. Определите концентрацию хлорид-ионов в пробе (мг/мл).

110. Для определения цинка из навески сплава массой 0,2000 г после растворения и соответствующей обработки получили 50 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность его, измеренная относительно раствора сравнения,

содержащего 40 мг ZnO , в 50 мл раствора, равна 0,42. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих в 50 мл 45 и 55 мг ZnO относительно того же раствора сравнения равна соответственно 0,13 и 0,38. Вычислите массовую долю цинка в сплаве (%).

111. Определите массовую долю (%) олова в сплаве, если при фотометрировании эмиссионных спектров были получены следующие результаты.

$\omega_{\text{Sn}}, \%$	Эталоны			Образец
	9,8	10,2	10,5	?
ΔS	0,11	0,17	0,21	0,14

112. Сколько граммов соли $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в мерной колбе вместимостью 1000 мл, чтобы получить раствор, при фотометрировании которого в кювете $l = 1$ см получить оптическую плотность, равную 0,43 ($\epsilon = 1900$).

113. При фотометрическом определении Cu в сплаве методом добавок навеску сплава массой 0,200 г растворили и поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл. В две мерные колбы вместимостью 50 мл отобрали аликвотные по 20 мл полученного раствора, в одну из них добавили 5 мл стандартного раствора соли меди с $T_{\text{Cu}} = 0,01$ г/мл, в обе колбы добавили реагент и довели водой до метки. Вычислите массовую долю (%) меди в сплаве, если при фотометрировании растворов получили следующие результаты: $A_x = 0,22$; $A_{x+\text{ст}} = 0,28$.

114. Для определения NaCl в растворе гидроксида натрия навеску его массой 2,174 г перенесли в мерную колбу на 25 мл и приготовили в ней суспензию AgCl . Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии составила 0,42. Для стандартных образцов, приготовленных в тех же условиях и содержащих 0,30; 0,50; 0,80 и 1,50 мл стандартного раствора NaCl с $T_{\text{NaCl}} = 0,1$ мг/мл, кажущаяся оптическая плотность составила соответственно 0,70; 0,55; 0,39 и 0,15. Определите массовую долю (%) NaCl в исследуемом растворе.

115. Для определения меди в растворе электролита 25 мл его поместили в мерную колбу на 50 мл и приготовили окрашенный раствор аммиака меди. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 8 мл стандартного раствора с $T_{Cu} = 0,01$ г/мл, в колбе на 50 мл равна 0,38. Вычислите концентрацию меди в растворе электролита (г/л), если фактор пересчета $F = 0,1053$.

116. Марганец в стали определяли методом эмиссионной спектроскопии, измеряя почернение линии Mn и железа эталонах и анализируемом образце. Получили следующие данные.

$\omega_{Mn}, \%$	Эталон			Образец
	0,33	0,89	3,03	
$S_{(Fe)}$	1,33	1,24	1,14	1,08
$S_{(Mn)}$	0,95	1,06	1,20	0,96

Определите массовую долю марганца в стали.

117. Сколько граммов соли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ следует растворить в мерной колбе вместимостью 1000 мл, чтобы получить раствор, при фотометрировании которого в кювете $l = 1$ см получить оптическую плотность, равную 0,43 ($\varepsilon = 4900$).

118. Воздух объемом 10 л взятый из производственного помещения, содержащего хлороводород, пропустили через 20 мл воды. 5 мл полученного раствора поместили в мерную пробирку и приготовили 10 мл суспензии $AgCl$. Кажущаяся оптическая плотность полученной суспензии составила 0,32. Для стандартных образцов, приготовленных в тех же условиях и содержащих 2, 4, 6, 8, 10 мг HCl , кажущаяся оптическая плотность составила 1,05; 0,70; 0,47; 0,30; 0,25 соответственно. Определите концентрацию HCl в воздухе (мг/м³).

119. Для определения кремния из навески сплава массой 0,1000 г после растворения получили 100 мл раствора, 5 мл которого поместили в мерную колбу на 50 мл, и приготовили окрашенный раствор кремниево-молибденового комплекса. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 0,18 мг Si в 50

мл равна 0,47. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих 0,27 и 0,38 мг Si в 50 мл и измеренная относительно того же раствора сравнения и в тех же условиях, составила соответственно 0,16 и 0,35. Вычислите массовую долю кремния в сплаве (%).

120. Магний определяли в сплаве методом эмиссионной спектроскопии. Для эталонов с массовой долей магния 0,53%, 0,65%, 0,78% получили величины относительного почернения ΔS , равные (-0,36); (-0,26); (-0,15). Определите массовую долю магния в сплаве, если относительное почернение исследуемого образца $\Delta S=0,28$.

121. В наборе фотоколориметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует использовать для измерения оптической плотности $A=(0,75 \div 0,77)$ для раствора содержащего $7,3 \cdot 10^{-4}$ г/л ионов Mg^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $5 \cdot 10^3$

122. Из навески стали массой 0,2542 г после растворения и обработки получили 100 мл раствора окрашенного комплексного соединения никеля. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 6 мг никеля в 100 мл, равна 0,61. Оптическая плотность стандартных растворов, содержащих 8 и 10 мг никеля и измеренная относительно того же раствора сравнения и в тех же условиях, составила соответственно 0,24 и 0,46. Вычислите массовую долю Ni в стали (%).

123. Методом эмиссионной спектроскопии в минерале обнаружены линии магния ($\lambda_{Mg}=2852,12 \overset{\circ}{A}$), кремния ($\lambda_{Si}=2881,59 \overset{\circ}{A}$) и линия элемента, находящаяся между ними на расстоянии 2,39 мм от линии магния и 2,8 мм от линии кремния. Вычислите длину волны линии неизвестного элемента.

124. Определите массовую долю марганца в сплаве, если при фотометрировании эмиссионных спектров были получены следующие результаты:

$\omega_{\text{Mn}}, \%$	Эталоны			Образец
	1,50	1,76	1,95	?
ΔS	-0,40	-0,34	-0,28	-0,30

125. В наборе фотоколориметрических измерений имеются кюветы с рабочей длиной, равной: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; и 5,0 см. Какую кювету следует использовать для измерения оптической плотности $A=(0,75 \div 0,77)$ для раствора содержащего $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$ ионов Fe^{2+} , если молярный коэффициент поглощения составляет $1,1 \cdot 10^4$.

Алгоритм решения типовых задач по теме «Электрохимические методы»

Пример 1. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор соли меди с концентрацией Cu^{2+} равной 0,1 моль/л; $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = 0,34 \text{ В}$.

Решение: $E = 0,34 + (0,058 / 2) \lg 10^{-1} = 0,311 \text{ В}$.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию NH_4VO_3 в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4VO_3 0,1 моль-экв/л раствором FeSO_4 были получены следующие данные:

$V(\text{мл})$	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
$E(\text{мВ})$	730	700	680	650	550	500	480	470

Решение: Точка эквивалентности, найденная по графику соответствует 14,35 мл раствора FeSO_4 , затраченного на титрование анализируемого раствора NH_4VO_3 .

$$C(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 14,35 (0,1 / 20,0) = 0,0717 \text{ моль-экв/л}$$

Пример 3. Сопротивление ячейки с 0,1 моль-экв/л раствора NaCl равно 46,8 Ом. Площадь каждого электрода 1,50 см², а расстояние между ними 0,75 см. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

Решение: Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

$$L = 1 / R = 1 / 46,8 = 0,0214 \text{ Ом}^{-1} = 0,0214 \text{ См.}$$

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

$$L = c (S / l); c = L l / S; c = (0,0214 \cdot 0,75 / 1,50) = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda = (c \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 4. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\kappa \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

Решение: Строим график кондуктометрического титрования в координатах: $\kappa - V$ (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50$$

$$= 0,001 \text{ моль-экв/л}$$

Пример 5. На полное восстановление цинка в кулонометрии понадобилось 26 мин при силе тока 100 мА. Определить содержание (г) и концентрацию (моль/л) цинка в растворе, если на кулонометрический анализ было взято 10 мл раствора.

Решение: Рассчитываем содержание (г) цинка по формуле:

$$m = (I t / 96500) \cdot M / n; m_{\text{Zn}^{2+}} = (0,1 \cdot 26 \cdot 60 / 96500) \cdot 65,38 / 2 = 0,05285 \text{ г в 10 мл раствора, тогда в 1 л будет содержаться } 5,285 \text{ г/л или } c_{\text{Zn}^{2+}} = m / M = 5,285 / 65,38 = 0,0808 \text{ моль/л.}$$

Пример 6. На кулонометрическое титрование 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось 22 мин при силе тока 300 мА. Определить количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Решение: Рассчитываем количество электричества: $Q = 0,3 \cdot 22 \cdot 60 = 396 \text{ Кл}$ и массу (г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158 \cdot 396 / (2 \cdot 96500) = 0,3242 \text{ г в 10 мл раствора, а в 1 л будет содержаться } 32,42 \text{ г/л.}$

$$\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 79; C = m / \mathcal{E}; C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 32,42 / 79 = 0,4104 \text{ моль-экв/л.}$$

Пример 7. При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:

$C_{\text{Zn}^{2+}}, \%$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$h, \text{ мм}$	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны (h) раствора 25,0 мм.

Решение: Строим график зависимости высоты полярографической волны h от содержания цинка (%). По графику находим содержание цинка, которое составляет 0,35 %.

Пример 8. Определите содержание (г) Fe^{2+} в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором 0,01 моль-экв/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по Fe^{2+} $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл получены следующие результаты:

$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{ мл}$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$I, \text{ мкА}$	120	80	60	40	20	10	10	10

Решение: Находим точку эквивалентности по графику амперометрического титрования. Объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в точке эквивалентности 0,55 мл. Рассчитываем содержание Fe^{2+} в анализируемой навеске исследуемого вещества:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}} = 0,55 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Контрольные вопросы, задачи и упражнения по теме «Электрохимические методы»

126. Потенциометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

127. Потенциометрические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

128. Потенциометрические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

129. Потенциометрические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

130. Кулонометрические методы анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

131. Кулонометрические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

132. Кулонометрические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

133. Кулонометрические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

134. Вольтамперометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

135. Вольтамперометрические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

136. Вольтамперометрические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

137. Вольтамперометрические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

138. Кондуктометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история

открытия, этапы развития).

139. Кондуктометрические методы анализа. Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

140. Кондуктометрические методы анализа. Приборы и оборудование, используемые в характеризующем вами методе анализа (аналитические характеристики).

141. Кондуктометрические методы анализа. Области применения характеризующего вами метода, его достоинства и недостатки; спектр определяемых показателей, применительно к продуктам питания, сырью, объектам живой природы (привести не менее 3 примеров соответствующих методик).

142. Вычислите потенциал свинцового электрода относительно насыщенного каломельного электрода в 0,05М растворе нитрата свинца при $T=298,15\text{ K}$.

143. Пробу воды объемом 25 см^3 , содержащую хлорид-ионы, оттитровали электрогенерируемыми ионами серебра. Время достижения точки эквивалентности составило 75 с при силе тока 50 мА. Определите содержание хлора в 1 л воды.

144. Раствор соляной кислоты объемом 10 мл перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. После доведения объема водой до метки 10 мл полученного раствора оттитровали кондуктометрически 0,1М раствором гидроксида натрия. Результаты титрования представлены в таблице.

$V, \text{ мл}$ NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7
$\chi \cdot 10^3$	31,5	24	17,0	8,5	10,5	14,0	17,5	21,0

Определите массовую концентрацию кислоты в исходном растворе, если $T(\text{NaOH})=1,015\text{ г/мл}$. Объясните ход кривой титрования.

145. При определении метилметакрилата воздух протягивали со скоростью 8 л/мин в течение 30 мин через поглотительный прибор с силикагелем. По завершении

аспирации адсорбент залили 25 мл этанола, затем отобрали 10 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл. После добавления 2 мл 0,1М хлорида калия и доведения объема водой до метки раствор полярографировали. Высота волны при $E = -1,6$ В составила 45 мм. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 25 мл поместили 2; 4; 5; 10 мл стандартного раствора метилметакрилата с $T=9 \times 10^{-6}$ г/мл. После прибавления фона, доведения объема до метки и полярографирования получили следующие высоты пиков: 14; 28; 43; 56; 70 мм. Определите содержание метилметакрилата в 1 м^3 воздуха.

146. При определении фурфурола в реакционной смеси навеску массой 1,6543 г перенесли в мерную колбу вместимостью 50мл. После доведения объема водой до метки взяли 2 мл раствора, разбавили 15 мл 0,1М хлорида калия и полярографировали. Высота пика при $E = -1,44\text{В}$ оказалась равной 112,5 мм. При добавлении в ячейку 1 мл стандартного раствора фурфурола с $T= 2$ мг/мл высота пика увеличилась до 173 мм. Определите массовую долю фурфурола в смеси. Разность потенциалов между водородным и насыщенным каломельным электродами, погруженными в кислый раствор, составляет 0,435 В при $T= 298,15\text{К}$. Определите pH раствора. Найдите активность ионов цинка в растворе, если Э.Д.С. гальванического элемента: $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+} (a_{\text{Zn}^{2+}} = x)/\text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-} = 1\text{М})/\text{AgCl}$, Ag составляет 1,119 В, $T=298,15\text{ К}$.

147. Найдите активность ионов натрия в растворе, если ЭДС гальванического элемента: натрий селективный электрод/ $\text{Na}^+ (a_{\text{Na}^+} = x)/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{Cl}_2$, Hg равна 0,449 В, $\text{Cl}^- = 0,1$ моль/л, $t=20^\circ\text{C}$, ЭДС того же элемента с $a_{\text{Na}^+} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 0,408 В.

148. Определите концентрацию пропионовой кислоты в растворе с удельной электропроводностью $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Подвижности ионов водорода и пропинанионов равны соответственно 349,8 и 35,8. $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 1,35 \cdot 10^{-5}$.

149. Определите массовую концентрацию (г/л) хлорида натрия, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,2М раствором нитрата серебра получили следующие данные:

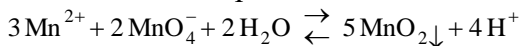
VAgNO ₃ , мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646

150. Для определения ионов аммония в воздухе приготовили ряд стандартных растворов хлорида аммония с концентрацией 1×10^{-4} ; 5×10^{-4} ; 1×10^{-3} ; 5×10^{-3} ; 1×10^{-2} моль/л. ЭДС гальванической пары: аммоний селективный электрод – электрод сравнения, в этих растворах составила 0,356; 0,314; 0,295; 0,253; 0,238 В. Пробу воздуха объемом 2000 л прокачали через волокнистый фильтр. После аспирации соли аммония экстрагировали водой. Экстракт перенесли в мерную колбу вместимостью 20 мл и довели до метки. ЭДС полученного раствора оказалась равной 0,272 В. Рассчитайте содержание аммония в 1 м³ воздуха.

151. Воздух, содержащий примесь формальдегида, протягивали со скоростью 0,5 л/мин в течение 20 мин через поглотительную склянку с 6 мл воды. После аспирации раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 25 мл, добавили 0,5 мл 1М гидроксида лития и довели водой до метки. После полярографирования высота пика при E=1,6 В составила 28 мм. Для построения градуировочного графика 2 мл стандартного раствора с массовой концентрацией формальдегида 2×10^{-2} мг/мл поместили в мерную колбу на 250 мл (раствор 1). В пять мерных колб вместимостью 250 мл прилили 1; 2; 3; 4; 5 мл раствора 1, добавили фон и довели объем водой до метки. При полярографировании получили следующие высоты пиков: 8; 15; 25; 31; 41 мм. Определите содержание формальдегида в 1 м³ воздуха.

152. Для определения марганца навеску руды массой 0,2476 г растворили в смеси кислот. Раствор марганца (II) перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. После

доведения объема водой до метки 5 мл разбавленного раствора поместили в ячейку, содержащую 20 мл 0,1М фосфата натрия с рН=7, и амперометрически оттитровали $3,418 \times 10^{-3}$ М раствором перманганата калия при $E=+0,35$ В.



Результаты титрования представлены в таблице.

V, мл	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
h, мм шкалы	9	10	11	12	13	16	20	25	24	47	60

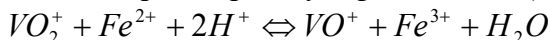
Определите массовую долю марганца в пиролюзите. Объясните ход кривой титрования.

153. Определите концентрацию уксусной кислоты, если эквивалентная электропроводность раствора равна:

$$11,72 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2, \quad k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-5},$$

$$\text{подвижность } \lambda_{\infty \text{H}^+} = 349,8, \quad \text{подвижность } \lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COOH}} = 40,9.$$

154. Из навески 2,0 г стали ванадий перевели в раствор и оттитровали 0,1н раствором сульфата железа (II).



Определите массовую долю ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования.

VFeSO ₄ , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, мВ	1058	999	940	901	885	841	830

155. Для определения свинца в сточной воде пробу объемом 10 мл поместили в полярографическую ячейку, содержащую 5 мл 1М гидроксида натрия. Величина предельного тока в квадратно-волновом режиме полярографирования при $E = -0,765$ В составила 35 мм диаграммной ленты. При добавлении в ячейку 2 мл 2×10^{-5} М раствора нитрата свинца высота пика увеличилась до 75 мм. Определите массовую концентрацию свинца в воде.

156. При определении свинца и цинка прокачали через фильтр 3000 л воздуха. Фильтр с пробой разложили в 10

мл смеси серной и азотной кислот. При полярографировании в режиме переменного тока высота пика цинка оказалась равной 48 мм, а высота пика свинца – 22 мм. При полярографировании стандартных растворов с $C(\text{Zn})=1 \times 10^{-6}$ моль/л и $C(\text{Pb})=3 \times 10^{-7}$ моль/л в том же фоне получили высоты пиков 34 и 42 мм соответственно. Определите содержание этих компонентов в 1 м³ воздуха.

157. Чему равна удельная электропроводность 0,001М раствора нитрата калия, если степень диссоциации равна 0,92, подвижности нитрат-ионов и ионов калия равны соответственно 71,5 и 75,3.

158. При электролизе двухвалентного металла при силе тока 1А за 20 мин выделилось 0,4065 г металлического осадка. Что это за металл? Рассчитайте его электрохимический эквивалент. Чему равна степень диссоциации бромида лития в 0,05М растворе с удельной электропроводностью $4,576 \times 10^{-3}$? Подвижности ионов лития и брома равны соответственно 37,8 и 78,1.

159. Пробу воды объемом 25см³, содержащую хлорид-ионы, оттитровали электрогенерируемыми ионами серебра. Время достижения точки эквивалентности составило 75 с при силе тока 50 мА. Определите содержание хлора в 1 л воды.

160. Раствор соляной кислоты объемом 10 мл перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. После доведения объема водой до метки 10 мл полученного раствора оттитровывали кондуктометрически 0,1М раствором гидроксида натрия. Результаты титрования представлены в таблице.

V _{мл} NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7
$\chi \cdot 10^3$	31,5	24	17,0	8,5	10,5	14,0	17,5	21,0

Определите массовую концентрацию кислоты в исходном растворе, если $T(\text{NaOH})=1,015$ г/мл. Объясните ход кривой титрования.

161. При определении метилметакрилата воздух протягивали со скоростью 8 л/мин в течение 30 мин через поглотительный прибор с силикагелем. По завершении аспирации адсорбент залили 25 мл этанола, затем отобрали 10 мл раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл. После добавления 2 мл 0,1М хлорида калия и доведения объема водой до метки раствор полярографировали. Высота волны при $E = -1,6$ В составила 45 мм. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 25 мл поместили 2; 4; 5; 10 мл стандартного раствора метилметакрилата с $T=9 \times 10^{-6}$ г/мл. После прибавления фона, доведения объема до метки и полярографирования получили следующие высоты пиков: 14; 28; 43; 56; 70 мм. Определите содержание метилметакрилата в 1 м^3 воздуха.

162. При определении фурфурола в реакционной смеси навеску массой 1,6543 г. перенесли в мерную колбу вместимостью 50мл. После доведения объема водой до метки взяли 2 мл раствора, разбавили 15 мл 0,1М хлорида калия и полярографировали. Высота пика при $E = -1,44$ В оказалась равной 112,5 мм. При добавлении в ячейку 1 мл стандартного раствора фурфурола с $T= 2$ мг/мл высота пика увеличилась до 173 мм. Определите массовую долю фурфурола в смеси. При инверсионном вольтамперометрическом определении кадмия взяли две пробы по 50 мл морской воды. В одну из них добавили 5 мл 2×10^{-6} М раствора соли кадмия, а в другую 5 мл дистиллированной воды. Оба раствора подвергли предварительному электролизу в течение 2 мин с последующим анодным растворением амальгамы кадмия. Анодный пик кадмия в анализируемой воде равнялся 84 мм, а в воде со стандартной добавкой – 146 мм. Определите массовую концентрацию кадмия в морской воде (г/л).

163. Навеску никеля массой 6,0 г, содержащего примесь висмута, растворили в концентрированной азотной кислоте. Раствор висмута (Ш) перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. К аликвотной доли объемом 10 мл добавили

аммиак до $\text{pH}=2$ и оттитровали амперометрически $0,02\text{M}$ раствором комплексона (III) при $E=-0,18\text{В}$. Результаты титрования представлены в таблице.

V, мл комплексона	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
I, мкА	69	56	45	32	20	9	7	6	5

Определите массовую долю висмута в никеле. Объясните ход кривой титрования.

164. Навеску технического бромида натрия массой $0,6737\text{ г}$ перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл . После доведения объема водой до метки отобрали 25 мл раствора и оттитровали кондуктометрически $0,1\text{M}$ раствором нитрата серебра. Результаты титрования представлены в таблице.

$\text{VAgNO}_3, \text{ мл}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\chi \cdot 10^3$	1,1	1	0,9	0,8	1	1,25	1,65	1,85	2,05	2,45

Определите массовую долю бромида натрия. Объясните ход кривой титрования.

165. Оттитровали 20 мл раствора гидроксида натрия электрогенерируемой кислотой при силе тока 150 мА . Время достижения точки эквивалентности составило 12 мин . Определите молярную концентрацию гидроксида натрия. Обоснуйте необходимость деления катодного и анодного пространств. Куда следует помещать анализируемый раствор?

166. При электролизе 15 см^3 раствора нитрата свинца на аноде выделилось $0,2564\text{ г}$ PbO_2 . Определите молярную концентрацию исходного раствора. **1.** При электролизе двухвалентного металла при силе тока 1 А за 20 мин выделилось $0,4065\text{ г}$ металлического осадка. Что это за металл? Рассчитайте его электрохимический эквивалент.

167. Чему равна удельная электропроводность $0,001\text{M}$ раствора нитрата калия, если степень диссоциации равна $0,92$, подвижности нитрат-ионов и ионов калия равны соответственно $71,5$ и $75,3$?

168. Определите концентрацию свинца (мг/л), если при амперометрическом титровании 10,0 мл рабочим раствором сульфата натрия с титром 0,0034 г/мл при $E=1,0$ В получили следующие данные.

V, мл Na_2SO_4	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
I_g , мкА	215	163	113	60	40	39

Объясните ход кривой титрования.

169. Для определения пестицида гексахлорциклопентадиена в почве образец массой 50 г встряхивали со 100 мл этанола. После фильтрования 2 мл раствора поместили в полярографическую ячейку с 10 мл 0,1 М КСl. Высота полярографического пика оказалась равной 63 мм. При полярографировании 2×10^{-6} М раствора пестицида в том же фоне получили пик, равный 45 мм. Определите массовую долю пестицида в почве.

170. Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах E , мВ – V, мл и $\Delta E/\Delta V$ – V, мл и определите концентрацию уксусной кислоты (г/л), если при титровании 10,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,1 М раствором гидроксида калия получены следующие данные.

$V_{\text{кон}}, \text{мл}$	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	610	650	668

171. Определите концентрацию пропионовой кислоты в растворе с удельной электропроводностью $2,45 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Подвижности ионов водорода и пропион-анионов равны соответственно 349,8 и 35,8. $k_{\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}} = 1,35 \cdot 10^{-5}$.

172. Для определения свинца в сточной воде пробу объемом 10 мл поместили в полярографическую ячейку, содержащую 5 мл 1 М гидроксида натрия. Величина предельного тока в квадратно-волновом режиме полярографирования при $E = -0,765$ В составила 35 мм диаграммной ленты. При добавлении в ячейку 2 мл 2×10^{-5} М раствора нитрата свинца высота пика увеличилась до 75 мм. Определите массовую концентрацию свинца в воде.

173. При определении свинца и цинка прокачали через фильтр 3000 л воздуха. Фильтр с пробой разложили в 10 мл смеси серной и азотной кислот. При полярографировании в режиме переменного тока высота пика цинка оказалась равной 48 мм, а высота пика свинца – 22 мм. При полярографировании стандартных растворов с $C(\text{Zn}) = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и $C(\text{Pb}) = 3 \times 10^{-7}$ моль/л в том же фоне получили высоты пиков 34 и 42 мм соответственно. Определите содержание этих компонентов в 1 м³ воздуха.

174. Чему равна удельная электропроводность 0,001М раствора нитрата калия, если степень диссоциации равна 0,92, подвижности нитрат-ионов и ионов калия равны соответственно 71,5 и 75,3?

175. При электролизе двухвалентного металла при силе тока 1А за 20 мин выделилось 0,4065 г металлического осадка. Что это за металл? Рассчитайте его электрохимический эквивалент.

176. Найдите активность ионов натрия в растворе, если ЭДС гальванического элемента: натрий селективный электрод/ $\text{Na}^+(\text{a}_{\text{Na}^+} = x)/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{Cl}_2$, Hg равна 0,449 В, $\text{Cl}^- = 0,1$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, ЭДС того же элемента с $\text{a}_{\text{Na}^+} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л составляет 0,408 В.

177. Навеску свинца массой 5,0 г, содержащего примесь висмута, растворили в концентрированной азотной кислоте. Раствор висмута (III) перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. К аликвотной доле объемом 10 мл добавили аммиак до pH=2 и оттитровывали амперометрически 0,02М раствором комплексона (III) при $E = -0,18\text{В}$. Результаты титрования представлены в таблице.

V, мл комплексона	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
I, мкА	69	56	45	32	20	9	7	6	5

Определите массовую долю висмута в свинце. Объясните ход кривой титрования.

178. Навеску технического бромида натрия массой 0,6737 г перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. После доведения объема водой до метки отобрали 25 мл раствора и оттитровали кондуктометрически 0,1М раствором нитрата серебра. Результаты титрования представлены в таблице.

VAgNO ₃ , мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\chi \cdot 10^3$	1,1	1	0,9	0,8	1	1,25	1,65	1,85	2,05	2,45

Определите массовую долю бромида натрия. Объясните ход кривой титрования.

179. 20 мл раствора гидроксида натрия оттитровали электрогенерируемой кислотой при силе тока 150 мА. Время достижения точки эквивалентности составило 12 мин. Определите молярную концентрацию гидроксида натрия. Обоснуйте необходимость деления катодного и анодного пространств. Куда следует помещать анализируемый раствор?

180. При электролизе 15 см³ раствора нитрата свинца на аноде выделилось 0,2564 г PbO₂. Определите молярную концентрацию исходного раствора.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица

**Электродные потенциалы в водных растворах при 25°C и
при парциальном давлении газов, равном нормальному
атмосферному давлению**

лектродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E°), В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Рекомендации по выполнению и оформлению работ.....	4
Библиографический список.....	7
 Методические советы по изучению отдельных тем дисциплины «Физико-химические методы исследований» и вопросы контрольных заданий.....	 8
Алгоритмы решения типовых расчетных задач по теме «Хроматографические методы».....	10
Контрольные вопросы и задачи по теме «Хроматографические методы».....	22
Алгоритмы решения типовых расчетных задач по теме «Спектральные методы».....	33
Контрольные вопросы и задачи по теме «Спектральные методы».....	37
Алгоритмы решения типовых расчетных задач по теме «Электрохимические методы».....	49
Контрольные вопросы и задачи по теме «Электрохимические методы».....	52
 Приложения.....	 64

Коваль Юлия Ивановна

**ФИЗКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Сборник задач и упражнений для выполнения
контрольных работ**

Издается в авторской редакции

Формат 60 x 84 1/16.
Объем 2,24 уч.- изд. л., 4,125 усл. печ. л.

Издательский центр НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106
Тел. (383) 267-09-10, 2134539@mail.ru