Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина
Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к выполнению контрольной работы
для студентов направления

18.03.01 «Химическая технология»

заочной формы обучения

Энгельс 2025

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебно-методическое пособие к выполнению контрольной работы
по дисциплинам:
«Теоретические основы электрохимического осаждения покрытий», «Физико-химические методы анализа», «Дополнительные главы аналитической химии», «Аналитическая химия и ФХМА», «Электрохимия и технология электрохимических производств»
для студентов направлений 18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология», 04.03.01 «Химия», 18.04.02, 18.03.02 « Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 20.03.01 «Техносферная безопасность», заочной формы обучения.

УДК 556.11.012; 628.1.03; 543.62; 543.63
ББК 24.4я73
Н40

Н40 Авторы-составители: Неверная О.Г., Яковлев А.В., Целуйкин В.Н., Мостовой А.С. Электрохимические, оптические и хроматографические методы исследования в химической технологии: Учебно-методическое пособие к выполнению контрольной работы. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 56 с.

ISBN 978-5-9907992-5-7

Рецензенты**:** профессор кафедры «Природная и техносферая безопасность» СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.х.н. Ольшанская Л.Н.
доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» СГТУ имени Гагарина Ю.А. к.х.н., М.А. Викулова

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов заочной формы обучения технологических вузов химических и химико-технологических направлений, изучающих дисциплины: «Физико-химические методы анализа», «Дополнительные главы аналитической химии», «Аналитическая химия и ФХМА». Пособие содержит сжатые теоретические положения по таким разделам физико-химических методов анализа как: теоретические основы электрохимических методов – потенциометрия, кондуктометрия, полярография; теоретические основы оптических методов – фотометрия, рефрактометрия, поляриметрия; теоретические основы хроматографии – тонкослойная хроматография, жидкостная и газовая хроматография. В пособие входят вопросы для проверки знаний, задачи для самостоятельного решения и список литературы, рекомендованной для изучения дисциплины.

УДК 556.11.012; 628.1.03; 543.62; 543.63
ББК 24.4я73

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

© ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022
ISBN 978-ISBN 978-5-9907992-5-7© Неверная О.Г.,Яковлев А.В., Целуйкин В.Н., Мостовой А.С., 2022

Общие методические указания

Теоретическая часть курса состоит из ряда важнейших тем, изучение которых должно предшествовать лабораторным работам по электрохимическим, оптическим и хроматографическим методам исследования. При изучении теории, предусмотренной программой, необходимо решать задачи, приведенные в соответствующих разделах рекомендованной литературы.

Для проверки прочности усвоения материала в каждом разделе приведены вопросы для «самопроверки». Номер варианта – это сумма двух последних цифр личного шифра, если сумма больше 10, то из нее следует вычесть 10. Например, ваш шифр 12095, сумма двух последних цифр равна 14, значит следом вычитаем: 14-10=4. Таким образом, выполняется вариант 4. Ответы на контрольные вопросы и задачи должны быть краткими, но точными и ясными. Уравнения реакций надо писать в молекулярной и ионной формах. Там, где это необходимо, указывайте физико-химические константы диссоциации и устойчивости, произведение растворимости, стандартные редокс-потенциалы и другие характеристики соединений, которые вы можете найти в химических справочниках. При решении задач следует приводить весь ход решения их. Построение графиков следует выполнять на миллиметровой бумаге. Все обозначения на графиках делаются только простым карандашом.

Введение.

Общая характеристика физико-химических методов

Физико-химическими называют методы количественного анализа, основанные на измерении физико-химических и физических свойств данного вещества. Их вместе с физическими методами анализа называют инструментальными, т.к. они требуют применения приборов и измерительных устройств.

В основе физико-химических методов количественного анализа лежит химическая реакция или физико-химический процесс.

Характерная особенность физических методов заключается в том, что в них измеряют физические параметры без предварительного проведения химической реакции.

Все аналитические методы имеют много общего: состав вещества, его строение и количество определяется по его свойствам. Свойства вещества фиксируются при помощи приборов.

Основной задачей прибора является перевод химической информации в форму, удобную для наблюдения оператором, что осуществляется при по-

мощи преобразователя. Здесь электрический сигнал усиливается и передаётся на считывающее устройство.

Классификация физико-химических методов

В зависимости от измеряемых характеристик различают следующие группы физико-химических методов:

1. **Оптические (спектральные)**, основанные на измерении оптических свойств анализируемых систем (на взаимодействии веществ с электромагнитным полем). Они позволяют определять структуру, геометрию и полярность молекул, длины связей, а также количество вещества по интенсивности полос в спектре.
2. **Электрохимические,** основанные на измерении электрохимических свойств. Позволяют проводить анализ растворов электролитов.
3. **Физико-химические методы разделения и концентрирования** (хроматография, ионный обмен, диализ, электрофорез).
4. **Радиометрические**, основанные на измерении радиоактивности исследуемых объектов.
5. **Масс-спектрометрические**, основанные на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества с последующим разделением образующихся ионов в пространстве и определения их масс. Позволяют определять состав и строение молекул, энергию тонизации, а также характеристики обратимых процессов.

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

1) селективность: некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы;
2) экспрессность - высокая скорость выполнения анализа;
3) предел обнаружения ниже, чем у химических методов. Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента 10^{-4} – 10^{-5} % масс, химическими методами – 10^{-1} – 10^{-2} % масс;
4) физико-химические методы дают возможность работать с ненарушенными образцами, поэтому они нашли широкое применение в биологии и медицине.

Часть 1. Теоретические основы спектральных (оптических) методов анализа, их классификация.

К оптическим (спектральным) методам анализа относятся методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде

поглощения, излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

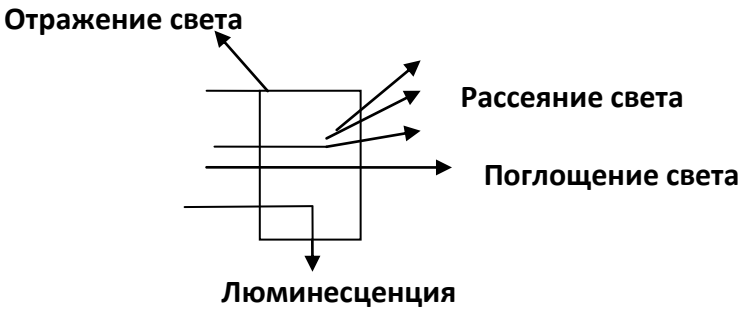
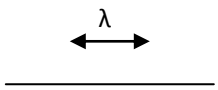


Рис. 1 Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами:

– длина волны (λ) – расстояние между двумя максимумами волны, м, нм, мкм.



1 нм = 10^{-9} м
1 мкм = 10^{-6} м

– частота (ν) – число колебаний в 1 секунду, $с^{-1}$ или Гц.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

где с – скорость света в вакууме ($2{,}9979 \cdot 10^{8}$ м/с).

– волновое число ($\bar{\nu}$) – число длин волн, приходящихся на 1 см пути излучения в вакууме, $см^{-1}$.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

– энергия излучения (E), Дж или эВ.

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр, т.е. совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Совокупность всех частот или длин волн электромагнитного излучения называется **электромагнитным спектром**.

Интервал длин волн от 10^{-10} до 10^{-1} м разбивают на области:

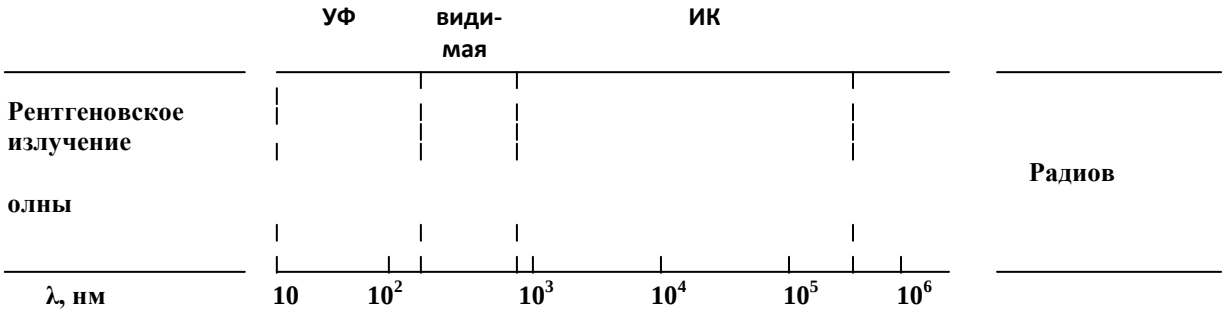


Рис.2. Области электромагнитного спектра

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1. Методы, основанные на поглощении веществом светового потока. К ним относятся фотоколориметрия и спектрофотометрия.

2. Методы, основанные на излучении веществом электромагнитных волн. К ним относятся фотометрия пламени, атомно-флуоресцентный анализ и др.

Фотометрический анализ (молекулярная абсорционная спектроскопия) основан на способности вещества поглощать электромагнитные излучения оптического диапазона. В основе фотометрического анализа лежит избирательное поглощение света частицами (молекулами и ионами) вещества в растворе. При некоторых длинах волн свет поглощается интенсивно, а при некоторых – не поглощается совсем.

МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

фотоколориметрия	спектрофотометрия
анализ на основе измерения поглощения излучения видимой области спектра	анализ на основе измерения поглощения УФ, видимой и ИК областей спектра
Прибор: спектрофотометр фотоэлектроколориметр (ФЭК)	Прибор:

Фотоколориметрические методы широко распространены в работе клинических лабораторий для количественного определения йода, азота, мочевой кислоты в моче, билирубина и холестерина в крови и желчи, гемоглобина в крови и т.д. В санитарно-гигиеническом анализе

колориметрия применяется для определения аммиака, фтора, нитратов и нитритов, солей железа, витаминов и других веществ.

Фотоколориметрический метод анализа основан на сравнении интенсивности окраски исследуемого раствора с окраской раствора, концентрация которого неизвестна. Раствор с известной концентрацией называется стандартным или образцовым раствором.

Этим методом можно анализировать лишь окрашенные растворы. Если раствор бесцветный, то в него добавляют реагент, образующий окрашенное соединение с исследуемым веществом (фотометрическая реакция):

исслед. в-во + реагент ↔ окраш. соед.

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6CN^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$

В основе фотоколориметрического анализа лежит **закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера:** *при прохождении светового потока через поглощающий раствор интенсивность прошедшего светового потока (I) отличается от интенсивности падающего светового потока (I_o) на поглощение света раствором.*

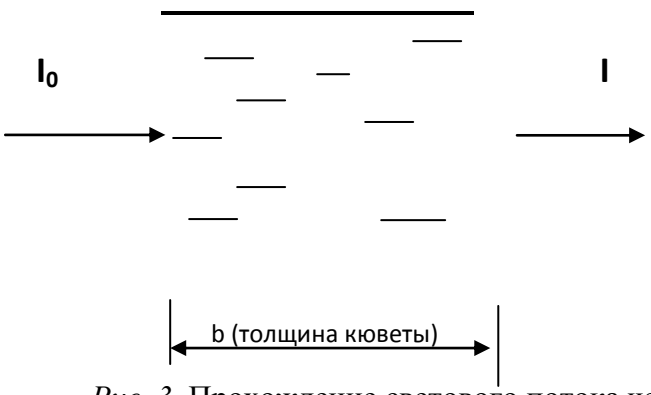


Рис. 3. Прохождение светового потока через поглощающую среду

Отношение I/I_o называется пропусканием раствора и обозначается T.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$\lg\frac{I_0}{I}$ – важная характеристика раствора, называется оптической плотностью D:

$$D = \lg\frac{I_0}{I} = -\lg T$$

Обычно T выражают в %:

$$D = -\lg\frac{T}{100} = 2 - \lg T$$

Уменьшение интенсивности света при прохождении через поглощающий раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-cb} \qquad \text{или} \qquad D = \varepsilon\, bc,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, являющийся основной характеристикой поглощения света системой при данной длине волны.

Причины отклонения от закона:

1) изменение степени диссоциации при разбавлении;
2) изменение степени гидратации ионов;
3) присутствие посторонних электролитов

Важным дополнением к закону Б-Л-Б является **закон аддитивности светопоглощения.** Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора равна сумме вкладов каждого из компонентов:

$$Д = Д_1 + Д_2 + Д_3$$

Важным этапом фотометрического анализа раствора является выявление длины волны светового потока, соответствующей максимальному светопоглощению. Для этого измеряют Д раствора при разных λ и строят график Д=Д(λ). Работа в области максимума поглощения обеспечит наибольшую чувствительность и точность определения.

Чтобы обеспечить максимальное поглощение в ФЭКе есть набор светофильтров. Светофильтры – это специальные стёкла, поглощающие излучение определённых длин волн.

Примеры решения задач:

Задача 1

Навеску массой 0,0162 г n-нитроанилина $NH_2C_6H_4NO_2$ растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 см^3. Полученный раствор разбавили в 100 раз. Оптическая плотность разбавленного раствора D = 0,40 (λ =368 нм, b = 10 мм). Вычислите молярный коэффициент светопоглощения n-нитроанилина.

Решение:

Молярный коэффициент светопоглощения (ε) вычисляют по основному закону светопоглощения:

$$D = \varepsilon \cdot C_M \cdot b$$

где C_M – молярная концентрация поглощающего вещества, моль/дм^3

b – толщина светопоглощающего слоя, см

Откуда $$\varepsilon = \frac{D}{C_M \cdot b}$$

Находят молярную концентрацию n-нитроанилина в исходном растворе:

$$C_M(NH_2C_6H_4NO_2) = \frac{m(NH_2C_6H_4NO_2)\cdot 1000}{V\cdot M(NH_2C_6H_4NO_2)} = \frac{0{,}0162\cdot 1000}{50{,}00\cdot 138{,}0} = 2{,}35\cdot 10^{-3}\,моль/дм^3$$

После разбавления раствора концентрация n-нитроанилина уменьшится в 100 раз

($2{,}35\cdot 10^{-5}$ моль/дм^3):

$$\varepsilon = \frac{0{,}40}{2{,}35\cdot 10^{-5}\cdot 1{,}00} = 1{,}70\cdot 10^4\,дм^3/моль\cdot см$$

Ответ: $\varepsilon = 1{,}70\cdot 10^4$ дм^3/моль·см

Задача 2

В 6 мерных колб вместимостью 100,0 см^3 поместили 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 и 6,00 см^3 стандартного раствора Fe^{3+} с концентрацией 10,0 мг/см^3. После проведения реакции с сульфосалициловой кислотой оптические плотности растворов соответственно равны: 0,12; 0,25; 0,37; 0,50; 0,62 и 0,75. Оптические плотности анализируемых растворов 0,30 и 0,50. Вычислить концентрацию Fe^{3+} в этих растворах.

Решение:

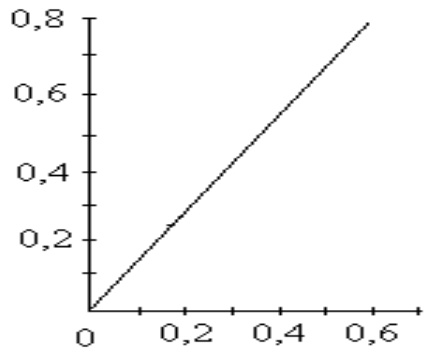
Рассчитывают концентрации (мг/см^3) Fe^{3+} в стандартных растворах:

$$C_1 = \frac{1{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}100; \qquad C_2 = \frac{2{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}200;$$

$$C_3 = \frac{3{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}300; \qquad C_4 = \frac{4{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}400;$$

$$C_5 = \frac{5{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}500; \qquad C_6 = \frac{6{,}00\cdot 10}{100{,}0} = 0{,}600;$$

Градуировочный график линеен, выходит из начала координат:



$C_м(Fe^{3+})$, мг/см^3

Для расчета концентрации Fe^{3+} в анализируемых растворах применяют соотношение:

$$C_X = \frac{C_{ст.}\cdot D_X}{D_{ст.}}$$

где C_X и $C_{ст.}$ – концентрации определяемого вещества в анализируемом и стандартном растворах;

D_X и $D_{ст.}$ – оптические плотности растворов.

$$C_{X_1} = \frac{0{,}200 \cdot 0{,}30}{0{,}25} = 0{,}240 мг/см^3 \qquad C_{X_2} = \frac{0{,}500 \cdot 0{,}50}{0{,}62} = 0{,}400 мг/см^3$$

Ответ: 0,240 мг/см^3
0,400 мг/см^3

Существуют различные методы фотоколориметрического определения вещества в растворе:

1. *Метод калибровочного (градуировочного) графика*. Готовят серию из 5-8 стандартных растворов разных концентраций, измеряют их оптическую плотность, строят график в координатах Д–С. Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

2. *Метод добавок*. К анализируемому раствору добавляют точную навеску вещества. Измерив оптическую плотность раствора с добавкой (D) и без добавки (D_0), рассчитывают концентрацию анализируемого раствора (C_0):

$$C_0 = \frac{C \cdot D_0}{D}$$

3. *Метод стандартных растворов*. Оптическую плотность исследуемого раствора (D_X) сравнивают с оптической плотность стандартного раствора ($D_{ст.}$) этого же вещества. Неизвестную концентрацию исследуемого раствора (C_X) рассчитывают по формуле:

$$C_X = \frac{C_{ст.} \cdot D_X}{D_{ст.}} \qquad (10)$$

Задача 3.

При определении никеля методом дифференциальной спектрофотомерии из навески стали 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100,0 мл окрашенного раствора. Относительная оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,55. Для построения градуировочного графика взяли пять стандартных растворов с содержание никеля 6,0; 8,0; 10,0; 12,0;14,0 мг в 100 мл. Оптическая плотность полученных растворов равна соответственно 0,16; 0,32; 0,48; 0,62; 0,78. Раствор сравнения содержал 4,0 мг никеля в 100 мл. Определить процентное содержание никеля в стали.

Решение:

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация в мг/мл. Откладывают на графике значение А=0,55 и находят соответствующую ему величину С =10,7 мг. Отсюда находят процентное содержание никеля в стали:

$$\frac{a_{Ni}*100\%}{a_{\text{ст}}} = \frac{10{,}7*10^{-3}}{0{,}2542} = 4{,}20\,\%$$

Задача 4.

При фотометрическом определении титана с хромотроповой кислотой в растворе, содержащем 0,45 мкг титана в 1 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см получено отклонение по шкале гальванометра 90мкА. Для падающего светового потока отклонение по шкале гальванометра было 155 мкА. Определить молярный коэффициент поглощения (с) окрашенного соединения.

Решение.

Для решения используем уравнения Бугера-Ламберта-Бера:

$$J = J_0 * 10^{-\varepsilon Cl}\text{, или } lgJ_0 = \varepsilon Cl$$

Рассчитаем концентрацию титана в растворе:

M_r(Ti)=47,9 моль, $C = \frac{0{,}45*10^{-6}*10^3}{47{,}9} = 0{,}94 * 10^{-5}$ моль/л.

Из приведенного выше уравнения получаем:

$$\varepsilon = \frac{lgJ_0}{Cl} = \frac{lg155 - lg90}{5 * 0{,}94 * 10^{-5}} = 5 * 10^3.$$

Задача 5.

При фотометрическом определении ванадия по методу добавок навеску стали *(a_{cm})* 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50 мл. В две мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают аликвотные части раствора по 20 мл, в одну из колб добавляют стандартный раствор ванадия (a_V= 0,0030г); затем в обе колбы - перекись водорода. Растворы в колбах доводят до метки, определяют оптическую плотность анализируемого раствора A_x= 0,20 и раствора с добавкой $A_{x+ст}$ = 0,48. Рассчитать процентное содержание ванадия в стали.

Решение.

1. Находят концентрацию стандартного раствора ванадия $C_{ст}$ с учетом разбавления:

$$C_{\text{ст}} = \frac{a_V}{V} = \frac{0{,}0030}{50{,}0} = \mathbf{6 * 10^{-5}} \text{ г/мл.}$$

2. Вычисляют концентрацию ванадия в растворе ($\boldsymbol{C_x}$):

$$C_x = C_{\text{ст}} = \frac{A_x}{A_{x+CT} - A_x} = 6 * 10^{-5} = \frac{0{,}20}{0{,}48-0{,}20} = 4{,}28 * 10^{-5}$$ г/мл.

3. Определяют количество ванадия во взятой навеске с учетом разбавления растворов:

$$a_V = c_x \frac{50{,}0 * 50{,}0}{20{,}0} = 4{,}28 * 10^{-5} = \frac{50{,}0 * 50{,}0}{20{,}0} = 5{,}35 * 10^{-3}$$

4. Рассчитывают процентное содержание ванадия в стали:

$$\frac{\boldsymbol{a_V} \cdot \mathbf{100\%}}{\boldsymbol{a}_{\text{ст}}} = \frac{\mathbf{5,35 * 10^{-3} * 100\%}}{\mathbf{0,5036}} = \mathbf{1,06\%}$$

Задача 6.

Рассчитать кажущуюся константу диссоциации реактива HR, если при pH =7,33 суммарная величина оптической плотности $A_{\text{см}}$ равна 0,44. В кислой среде при pH<2 оптическая плотность $\boldsymbol{A_{HR}}$ равна 0,02; в щелочной среде при pH>11 оптическая плотность A_R равна 0,70.

Решение.

Воспользуемся уравнением:

$$k_{\text{дис}} = \frac{A_{\text{см}} - A_{HR}}{A_R - A_{\text{см}}} * [H^+].$$

Подставляя приведенные величины, находим:

$[\text{н}^+]=10^{-7,33} = 4{,}67 - 10^{-8}$ моль/л.

$$\boldsymbol{k}_{\text{дис}} = \frac{\mathbf{0,44-0,02}}{\mathbf{0,70-0,44}} * \mathbf{4,67 * 10^{-8} = 7,52 * 10^{-8}}.$$

Вопросы для самопроверки

1. Что понимается под «пропусканием раствора»?
2. Что такое оптическая плотность раствора?
3. Выведите математическое уравнение основного закона колориметрии.
4. Закон Бугера-Ламберта, его математическое выражение.
5. Объясните значение константы К в уравнении Бугера-Ламберта.
6. Закон Бера, его математическое выражение.
7. Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера, его математическое выражение.
8. Графическое выражение закона Бера.
9. Молярный коэффициент поглощения, его физический смысл.
10. Зависимость оптической плотности от различных факторов.

11.Каковы объективные ошибки фотометрических измерений?
12.Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.
13.Зависимость оптической плотности окрашенных растворов от кислотности среды.
14.Фотоэффект и его законы.
15.Как проводится подбор светофильтров в фотоколориметрии?
16. Зависимость оптической плотности от длины волны, ее графическое изображение.
17.Опишите схему фотоэлектроколориметра КФК-3.
18.Принцип фотометрического титрования, его графическое выражение.
19.Каковы возможности определения смеси двух красителей?
20.Спектр поглощения.
21.Особенности дифференциальной колориметрии, ее практическое применение.
22.Применение фотоколориметрических методов анализа.

Часть 2. Электрохимические методы анализа, их классификация, сущность

Электрохимическими называются процессы, протекающие в растворе под воздействием электрического тока, либо процессы, протекание которых сопровождается возникновением электрического тока во внешней цепи.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке. Электролитическая ячейка состоит из электродов, опущенных в раствор электролита

Различают два типа электролитических ячеек:

1) *гальванический элемент*, в котором энергия химических реакций преобразуется в энергию электрического тока

$$(-)\ Zn\ /\ Zn^{2+}\ //\ Cu^{2+}\ /\ Cu\ (+)$$

ОВП — диффузионный потенциал — ОВП

$$E = \varphi_{кат} - \varphi_{анод}$$

2) электролитическая ячейка, в которой химическая реакция протекает под воздействием внешнего электрического поля (работает *как электролизёр*).

$$Cu^{2+} + H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} Cu + ½\, O_2 + 2\, H^+$$

В состав электролитической ячейки могут входить 2 и более электрода. Из двух электродов один является измерительным (индикаторным), а второй – вспомогательным (электродом сравнения).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными.

СХЕМА ОВР: $Ок_1 + Вос_2 \rightleftarrows Ок_2 + Вос_1$

$Ок_1/Вос_1$ и $Ок_2/Вос_2$ – сопряженные пары.

Если ОВР протекает в водном растворе, то характеристикой каждой сопряженной пары является ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), $\varphi_{ок/вос}$, В. Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель.

Сила окислителей и восстановителей зависит от:

- их природы,
- концентрации,
- температуры,
- иногда от pH.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{ок/вос} = \varphi^0_{ок/вос} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[ок]}{[вос]}$$

где n – число отданных или принятых электронов,

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль,

тогда $$\varphi_{ок/вос} = \varphi^0_{ок/вос} + \frac{0{,}0592}{n}\lg\frac{[ок]}{[вос]}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС) E, В:

$$E = \varphi_{Ок1/Вос1} - \varphi_{Ок2/Вос2}$$

Если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

Если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$ – реакция протекает несамопроизвольно.

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K):

$\Delta_r G^0 = -RT\ln K$ $\Delta_r G^0 = -nFE^0$ $nFE^0 = RT\ln K$

отсюда $K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$

Потенциометрия и потенциометрическое титрование

Потенциометрия – это совокупность электрохимических методов анализа растворов, основанных на измерении ЭДС специально составленных ГЭ. Потенциометрические методы позволяют определить активность (концентрацию) ионов в растворах электролитов, т.к. активность (а) и ЭДС (Е) связаны между собой уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{иона}$$

Развитие современных методов потенциометрического анализа идёт по нескольким направлениям:

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Редоксиметрия

ионометрия

потенциометрическое титрование

pH-метрия

катионометрия

анионометрия

Этот метод позволяет вести измерения в мутных и окрашенных растворах, пастах и даже живых биологических объектах. Можно исследовать многокомпонентные смеси веществ без предварительного их концентрирования. Точность определения – 0,1%.

ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ:

Электроды 1-го рода – металл, опущенный в раствор своей соли:

Cu / Cu^{2+}_{aq}; Zn / Zn^{2+}_{aq}

Электроды 2-го рода – металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли

При потенциометрических исследованиях используются следующие электроды:

1. Окислительно-восстановительные

$$Ox + n\bar{e} \rightleftarrows Red$$

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Ox]}{[Red]}$$

2. Электроды ионоселективные (мембранные). Они состоят из мембраны, внутреннего раствора и внутреннего электрода сравнения (чаще всего хлорсеребряного (Рис.).

Ag, AgCl / HCl / ст.мембрана

Мембранный потенциал возникает вследствие неравномерного распределения ионов во внешнем и внутреннем растворе.

$$\varphi = \frac{RT}{nF}\ln\frac{[X]_{внутр}}{[X]_{снаружи}}$$

Например, стеклянный электрод с водородной функцией, применяемый для измерения pH растворов.

ИСЭ могут иметь стеклянную мембрану (служат для определения pH), твердокристаллическую мембрану (для определения показателя галогенов pCl, pF, pI) и жидкостную мембрану (для определения pCa, pMg).

Селективность электродов, т.е. возможность определения того или иного иона в присутствии мешающих ионов, колеблется в очень широких пределах. Для количественной оценки влияния мешающих ионов введён коэффициент селективности К. Если К<1, то электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего. Если К=1, электрод одинаково чувствителен к обоим ионам. Если К>1, то электрод более чувствителен к мешающему иону. К определяют экспериментально.

Существуют различные способы устранения нежелательного влияния мешающих ионов. Например, мешающее действие ионов Br^-. CN^-, S^{2-} на работу хлорсеребряного электрода устраняют добавлением окислителей.

Сферу применения ИСЭ можно расширить при помощи второй мембраны. Например, для серийных измерений парциального давления CO_2 в плазме крови применяют стеклянный электрод, покрытый тонкой плёнкой

тефлона или другого газопроницаемого материала. Между плёнкой и стеклом находится слой 0,1М раствора $NaHCO_3$. CO_2 диффундирует через плёнку полимера в соответствии со своим давлением, вызывая изменение pH раствора $NaHCO_3$, что и фиксирует стеклянный электрод.

3. Электроды второго рода

а) хлорсеребряный Ag, AgCl / $KCl_{нас.}$

$$AgCl + \bar{e} \rightarrow Ag + Cl^-$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF}\lg[Cl^-]$$

б) каломельный Hg, Hg_2Cl_2 / KCl

$$Hg_2Cl_2 + 2\,\bar{e} \rightarrow 2\,Hg + 2\,Cl^-$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF}\lg[Cl^-]^2$$

Ионометрия – это метод прямой потенциометрии, позволяющей определять активность иона в растворе при помощи ИСЭ.

Потенциометрическое титрование – косвенная потенциометрия – основано на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала электрода, реагирующего на изменение активности того или иного компонента или продукта реакции.

Потенциометрическое титрование выполняют следующим образом:

В титруемый раствор помещают индикаторный электрод и электрод сравнения, после чего из бюретки небольшими порциями добавляют титрант.

Если при титровании протекает кислотно-основное взаимодействие, то составляют ГЭ из стеклянного электрода и хлорсеребряного.

Если протекает ОВР, то из платинового электрода и хлорсеребряного.

Решение типовых задач

Задача 1.

Вычислить ЭДС гальванического элемента

Ni | $Ni(N0_3)_2$ 0,2М, NH_3 2М || Hg_2Cl_2 (k), KCl 0,1М | Hg

Решение.

В гальваническом элементе на электродах протекают следующие реакции:

$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$; $E^0_{Ni^{2+}|Ni} = -0{,}230$ В

$Hg^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$; $E^0_{Hg^{2+}|2Hg} = +0{,}792$ В

Окислительно-восстановительные потенциалы этих электродов вычисляем по уравнениям:

$$E_{Ni^{2+}|Ni} = E^0_{Ni^{2+}|Ni} + \frac{0,059}{2} Ig[Ni^{2+}];$$

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E^0_{Hg^{2+}/2Hg} + \frac{0,059}{2} Ig[Hg^{2+}]$$

Для расчета необходимо знать равновесные концентрации ионов Ni^{2+} и Hg^{2+}. Равновесная концентрация ионов никеля определяется процессом комплексообразования, протекающим в избытке NH_3

$$[\,N_i^{2+}\,] = \frac{C^0_{Ni}}{\beta_{Ni(NH_3)_4} * (C^0_{NH_3} - 4C^0_{Ni})^4} = \frac{0,2}{2,95*10^7 * (2-4*0,2)^4} = 3,27 * 10^{-9}$$

моль/л;

Следовательно,

$$E_{Ni^{2+}|Ni} = -0,230 + \frac{0,059}{2} Ig(3,27 * 10^{-7}) = -0,480 \text{ В}$$

Равновесная концентрация ионов ртути (П) определяется как растворимость Hg_2Cl_2 в 0,1М KCl

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{ПР_{Hg2Cl2}}{[Cl^-]^2} = \frac{1,3*10^{-18}}{0,1^2} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,792 + \frac{0,059}{2} Ig(1,3 * 10^{-16}) = 0,323\text{В}$$

Задача 2.

По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитать ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:

$Zn^{2+}|Zn(a_{Zn}{}^{2+} = 0,02)$ и $Cu^{2+}\,|\,Cu^{2+}$ $(a_{Cu}{}^{2+}=0,3)$.

Решение.

ЭДС элемента вычисляется по формуле

$ЭДС = E_2 - E_1$,

где E_1 и E_2 - потенциалы электродов полуэлементов.

Согласно уравнению Нернста имеем

$$E_{1,2} = E^0_{1,2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вос}},$$

Значения стандартных электродных потенциалов соответственно равны (см. приложение, табл. 1)

$E^0_{Cu^{2+}|Cu} = +0,340\text{В}$; $E^{0\cdot}_{Zn^{2+}|Zn} = -0,760$ В

Так как медный полуэлемент более положителен, то

$$E^0_{Cu^{2+}|Cu} - E^{0\cdot}_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{0{,}059}{2} lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn\,^{2+}}} = 1{,}135B$$

Задача 3.

Для электрода Cl^-/ CuCl стандартный потенциал $E^0_2 = 0{,}137B$ Вычислить произведение растворимости $ПР_{CuCl}$ при 298 К.

Решение.

Согласно уравнению

$E_2 = E^0_1 + 0{,}059\, lg\, ПР$,

где E^0_1 - нормальный потенциал медного электрода, обратимого по катиону $Cu^+|Cu$, равный 0,521 В, получаем

$$ПР = \frac{0{,}137 - 0{,}521}{0{,}059} = -6{,}486;\;\; ПР = 3{,}19 \cdot 10^{-7}$$

Задача 4.

Вычислить константу равновесия реакции $ZnSO_4$ + Cd = $CdSO_4$ + Zn при температуре Т= 298 К, если нормальные электродные потенциалы равны:

$E^0_{Zn|Zn^{2+}} = -0{,}762B;\; E^0_{Cd|Cd^{2+}} = -0{,}402B$; $E_{\text{цепи}} = E^0_{Cd|Cd^{2+}} - E^0_{Zn|Zn^{2+}}$

Решение.

Такая реакция протекает в гальваническом элементе

$$\text{Zn} \mid Zn^{2^+} \mid Cd^{2+} \mid \text{Cd.}$$

В момент равновесия

$E^0_{Cd|Cd^{2+}} - E^0_{Zn|Zn^{2+}}$= 0 = $\left(E^0_{Cd|Cd^{2+}} + \frac{RT}{nF} lg a_{cd^{2+}}\right) - \left(E^0_{Zn|Zn^{2+}} + \frac{RT}{nF} lg a_{Zn^{2+}}\right)$,

Откуда

$E^0_{Cd|Cd^{2+}} - E^0_{Zn|Zn^{2+}} = \frac{RT}{nF} lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = \frac{0{,}059}{2} lg\, k_a$ = - 0,402 + 0,762 = 0,360 В.

k_a = 1,597 * 10^{12}.

Задача 5.

Рассчитать потенциал серебряного электрода в растворе, насыщенном хлоридом серебра, с активностью хлорид ионов, равной 1,00.

Решение.

Стандартный потенциал серебряного электрода равен 0,799 В (приложение.табл. 1). Согласно уравнению Нернста

$$E = 0{,}799 - 0{,}059\, lg \frac{1}{a_{Ag^+}}\text{, где } a_{Ag^+} = \frac{ПР}{a_{Cl^-}}$$

Подставляем в уравнение Нернста

$$E = 0{,}799 - 0{,}059\, lg \frac{a_{Cl^-}}{ПР}$$

Зная что a_{Cl^-} = 1,00 (из условия задачи), и что ПР = $1{,}75 \cdot 10^{-10}$, находим E = 0,222 В.

Вопросы для самопроверки

1. В чем сущность потенциометрического метода анализа?
2. Дайте понятие равновесного электродного потенциала, нормального и реального окислительного-восстановительного потенциала.
3. Какие требования предъявляются к химическим (электрохимическим) реакциям?
4. В чем сущность потенциометрического титрования?
5. Методы определения скачка потенциала.
6. Понятие о прямой потенциометрии, ее методах: pH-метрии, ионометрии.
7. Как классифицируются электроды в потенциометрии? Приведите примеры.
8. Какие электроды относятся к электродам I рода? Приведите примеры.
9. Электроды II рода. Каломельный электрод, его применение.
10. Охарактеризуйте индикаторные электроды для метода нейтрализации. Хингидронный электрод.
11. Какие требования предъявляются к индикаторным электродам в потенциометрии?
12. Стеклянный электрод. Уравнение Никольского для стеклянного электрода.
13. Охарактеризуйте индикаторные электроды для метода осаждения и комплексообразования.
14. Математическое выражение зависимости равновесного потенциала электрода от концентрации ионов металла в растворе, от температуры.
15. Хлорсеребрянный электрод, его характеристика, использование.
16. Методы измерения ЭДС в потенциометрии.
17. Что называется буферным раствором, буферной емкостью?
18. Дайте понятие константы диссоциации кислот.
19. Что называется электродом сравнения? Приведите примеры.
20. Что понимается под ионной силой раствора?
21. Потенциометрическое титрование по методу нейтрализации. Титрование сильной кислоты сильным основанием.
22. Выведите уравнение Нернста для pH-метрии.

23. Ионоселективные электроды, их характеристика. Уравнение Никольского.
24. Охарактеризуйте способы обнаружения конечной точки титрования.
25. Уравнение Нернста и его значение для потенциометрии.
26. Кривые титрования в потенциометрическом методе анализа.
27. Как рассчитывается равновесный потенциал в точке эквивалентности в методе окисления-восстановления?
28. Требования, предъявляемые к электродам в потенциометрии.
29. Привести принципиальную электрическую схему установки для потенциометрического титрования.
30. Титрование слабой кислоты сильным основанием. Расчет ЭДС в точке эквивалентности.
31. Дайте понятие двойного электрического слоя на границе раздела металл - раствор.
32. Вывести термодинамическую константу диссоциации кислот.

Часть 3. Кондуктометрические методы анализа.

Сущность метода, прямой кондуктометрии заключается в том, что концентрацию вещества определяют по результатам измерения электрической проводимости (или сопротивления). При этом используют два приема нахождения неизвестной концентрации:

Метод градуировочного графика. График строят в координатах χ - С. Он линеен в небольшом диапазоне концентраций.

Расчётный метод. Метод используют для очень разбавленных растворов. В этом случае С→ 0:

$$C = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda^0} = \frac{1000 \cdot \chi}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}$$

Таким образом, неизвестную концентрацию можно рассчитать по измеренной величине χ и табличным значениям предельных подвижностей ионов.

Прямая кондуктометрия используется в качестве метода аналитического контроля растворов электролитов. Поскольку в величину аналитического сигнала вносят вклад все ионы присутствующие в растворе, то применение метода ограничено из-за малой селективности. Чаще всего его привлекают для решения следующих задач:

- анализ бинарных смесей вода - электролит;

- определение общего содержания электролитов в растворе (например, определение солей в минеральной, морской, речной воде);
- контроль качества дистиллированной воды
- контроль качества жидких пищевых продуктов (молока, напитков, вин);
- контроль качества технической воды, используемой в ряде производств - тонкие химические производства, фармацевтические производства, теплотехнические производства (питание котлов), технология водоочистки, оценка загрязнённости сточных вод;
- определение жёсткости воды;
- определение влаги в техническом сырье;
- динамический контроль химических, текстильных, пищевых производств (т. к. метод легко поддается автоматизации);
- анализ сложных газовых смесей (по изменению электрической проводимости раствора поглотителя, который селективно реагирует с определяемым газом).

Преимуществами метода являются простота, высокая чувствительность (до 10^{-4} моль/л) и достаточная точность (2 %), а недостатком - малая селективность.

Особенность метода: при проведении прямых кондуктометрических измерений необходимо предварительно определять константу ячейки θ, поскольку удельная электрическая проводимость (χ) даже при ℓ = 1 см и S = 1см^2 не равна электрической проводимости (W), а лишь пропорциональна ей:

$$\chi = \theta \cdot W = \frac{\theta}{R}$$

вследствие того, что электричество проводят не только ионы, заключённые в объёме между электродами с площадью 1 см^2 и расстоянием между ними 1 см,

Чтобы найти константу ячейки, измеряют сопротивление (R) стандартных растворов электролитов (KCl или NaCl) с известной удельной электрической проводимостью при нескольких концентрациях. Затем, используя справочные данные, рассчитывают θ:

Кондуктометрическое титрование

Сущность метода заключается в том, что измеряют электрическую проводимость раствора в ходе титрования и строят кривую титрования. Кривая титрования является линейной (рис 6.). По ее излому определяют

объем титранта в т. э. и проводят расчёт результатов анализа но закону эквивалентов.

В кондуктометрическом титровании используют реакции осаждения, комплексообразования и кислотно-основные реакции водных и неводных растворах. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) используют реже, поскольку для протекания ОВР надо создавать определённые условия, например, добавлять сильную кислоту, вспомогательные растворы.

В результате в растворе оказывается много посторонних ионов, в т.ч. аномально подвижных ионов H^+. На фоне значительного сигнала от посторонних ионов трудно зафиксировать небольшие изменения АС в ходе титрования.

Кроме того, многие ОВР протекают медленно, а ускорить их путём нагревания не представляется возможным, т. к. температура влияет на величину электропроводности.

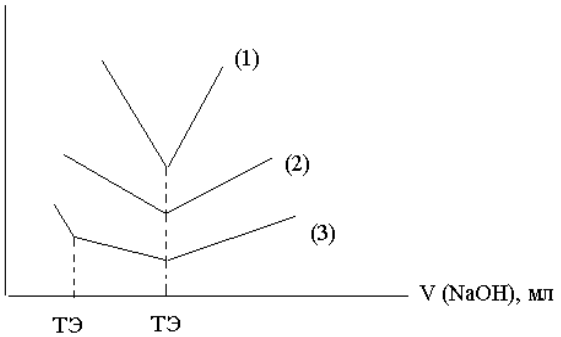


рис.6 Кондуктометрические кривые титрования

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (1)$$

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad (2)$$

смесь сильной и слабой кислот (3)

Высокочастотное титрование.

Недостатки, свойственные обычным кондуктометрическим методам титрования, которые вызываются поляризацией электродов или изменением их электропроводности вследствие осаждения твердых частиц при титровании по методу осаждения, в значительной степени устраняются при так называемом методе высокочастотного титрования.

При обычных измерениях электропроводности электроды погружают в анализируемый раствор. В случае высокочастотного титрования электроды помещают вне анализируемого раствора, непосредственно у стенок ячейки и повышают частоту переменного тока до нескольких мегагерц.

Форма кривых высокочастотного кондуктометрического титрования определяется совокупностью всех факторов, влияющих на электропроводность: температуры, концентрации электролита, подвижности ионов и т.п. Работа с металлическими электродами, находящимися вне ячейки не требует дорогостоящих платиновых электродов. Метод оказывается также полезным в тех случаях, когда нежелательно по тем или иным причинам помещение электрода в анализируемый раствор.

Высокочастотный метод титрования широко применяется для определения кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований в неводных средах.

На практике при высокочастотном титровании пользуются различными конструкциями ячеек. Простейшим видом ячейки конденсаторного типа является стеклянный сосуд с прижатыми вплотную к наружным стенкам металлическими электродами. В ячейках индукционного типа стеклянный сосуд плотно вставляется внутрь индукционной катушки.

Решение типовых задач

Задача 1.

Сопротивление 5 %-ного раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью 2,54 см^2 и расстоянием между ними 0,65 см равно 5,61 Ом. Плотность раствора принимается равной единице. Определить эквивалентную электропроводность раствора K_2SO_4.

Решение.

Определяем электропроводность раствора:

$$w = \frac{1}{R} = \frac{1}{5{,}61} = 0{,}178 \text{ Ом.}$$

Определяем удельную электропроводность раствора K_2SO_4:

$$W = X\frac{S}{l}; x = \frac{Wl}{S} = \frac{0{,}178 \cdot 0{,}65}{2{,}54} = 458 \cdot 10^{-4} \text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}\ .$$

Рассчитываем число г-эквивалентов K_2SO_4 в 1 см^3 исследуемого раствора:

$$\eta = \frac{5}{95 \cdot 87{,}13} = 6{,}04 \cdot 10^{-4} \text{ г–экв,}$$

где 87,13 г/моль - эквивалентная масса K_2SO_4.

Рассчитываем эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = \frac{458 \cdot 10^{-4}}{6{,}04 \cdot 10^{-4}} = 75{,}8 \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2 \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1}.$$

Задача 2.

При кондуктометрическом титровании 25,0 мл соляной кислоты 5,0 и раствором КОН были получены следующие результаты:

объём 5,0 и КОН, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,00	2,35
удельная электропроводность **χ**, Ом*см$^{-1}$	3,20	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Определить нормальность соляной кислоты.

Решение.

Строим градуировочный график в координатах: удельная электропроводность χ – объём раствора КОН. Проектируем точку излома (минимум электропроводности) на ось объёмов и находим объём КОН, израсходованный на нейтрализацию соляной кислоты, содержащейся в 0,25 мл раствора.

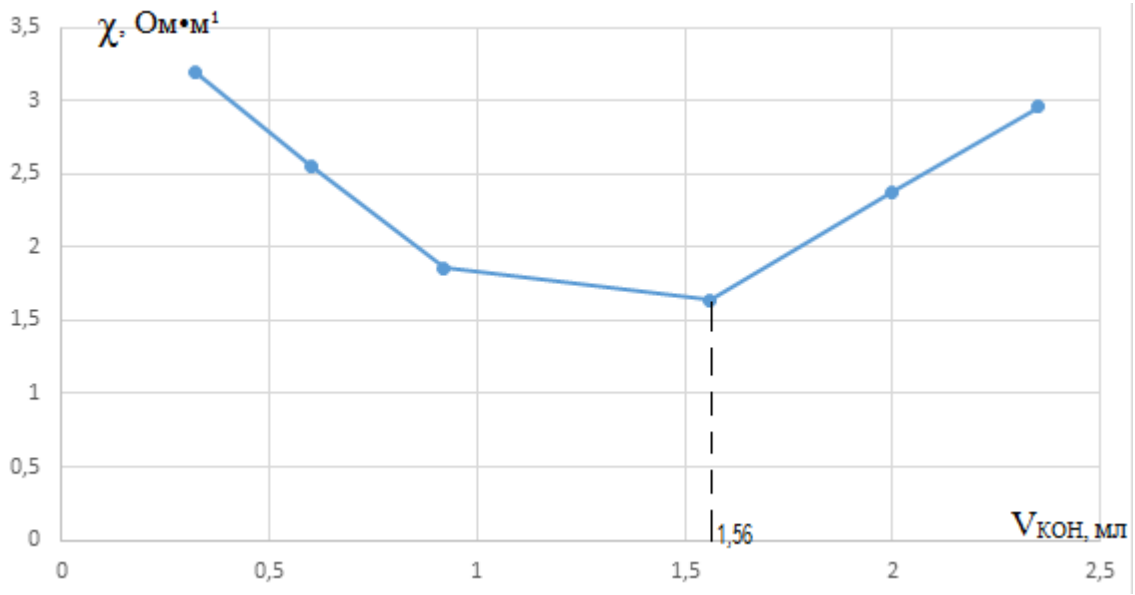


Рис.7 Градуировочная характеристика к задаче 2.

По графику (рис. 7) $V_{кон}$ = **1,56 мл.** Вычисляем нормальность соляной кислоты N_{HCl}:

$$N_{HCl} = \frac{V_{KOH} \cdot N_{KOH}}{V_{HCl}} = \frac{1{,}56 \cdot 5{,}0}{25{,}0} = 0{,}312 \text{ н}$$

Задача 3.

Удельная электропроводность 0,0109 н раствора NH_4OH равна $1{,}02 \cdot 10^{-4}$ Ом•см$^{-1}$. Определить константу диссоциации NH_4OH.

Решение.

Определим эквивалентную электропроводность раствора по формуле:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{\eta}$$

где η - число г-эквивалентов NH_4OH в 1 мл раствора.

$$\lambda = \frac{1{,}02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0{,}0109} = 9{,}38 \text{ Ом} \cdot \text{г} - \text{экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

По значениям подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- (справочные данные) рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении:

λ_∞ = 76 + 205 = 281 Ом•г – экв$^{-1}$ • см^2.

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{9,38}{281} = 0,0334.$$

Отсюда константа диссоциации NH_4OH равна

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,0334^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

Вопросы для самопроверки.

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Что называется электропроводностью раствора? Какова ее размерность?
3. Как влияет на электропроводность:
а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
4. Что называется удельной и эквивалентной электропроводностью раствора? От чего они зависят?
5. Эквивалентная электропроводность, ее физический смысл.
6. Связь между удельной и эквивалентной электропроводностью. Предельная электропроводность.
7. Что понимается под подвижностью ионов?
8. Назовите области применения метода прямой кондуктометрии.
9. Метод кондуктометрического титрования и его особенности.
10. Какой вид кривой получается при титровании раствора сульфата натрия раствором ацетата бария? Почему?
11. Как находится точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании?
12. Какой вид кривой получается при титровании ацетата кальция раствором оксалата натрия и почему?
13. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакции: а) сильной кислоты с сильным основанием; б) слабой кислоты с сильным основанием; в) слабой кислоты со слабым основанием?
14. Как ведется кондуктометрическое титрование смеси веществ?
15. Каковы области применения кондуктометрического титрования?
16. Приведите схему прибора Кольрауша, опишите принцип его действия.
17. Как проводится кондуктометрическое титрование?
18. В чем сущность высокочастотного титрования.
19. Каковы его особенности по сравнению с кондуктометрическим титрованием?
20. Охарактеризуйте типы ячеек, применяемых в высокочастотном титровании.

Часть 4. Полярографический метод анализа

Полярографический метод анализа впервые был предложен в 1922 г чешским учёным Я.Гейровским. Этот метод даёт возможность определять примеси металлов, содержащихся в технических образцах в количестве около 0,001 - 0,0001%.

Полярографический метод основан на использовании концентрационной поляризации, возникающей в процессе электролиза, на электроде с малой поверхностью. По характерной кривой, показывающей изменение силы тока в зависимости от приложенного напряжения, можно с достаточной точностью определить качественный и количественный состав анализируемого вещества. Кривая силы тока в момент восстановления анализируемого иона поднимается резко вверх, образуя полярографическую волну. *По расположению этой волны можно судить о качественном составе электролита; по высоте волны – о концентрации восстанавливающегося иона.*

Особенностями полярографического метода анализа являются:

1) быстрота аналитического определения, не превышающая нескольких минут;

2) большая чувствительность, позволяющая вести аналитические определения малых количеств исследуемого вещества (до 10^{-5} моль/л);

3) независимость результатов определений от индивидуальных особенностей экспериментатора;

4) возможность одновременно вести определение нескольких элементов, не прибегая к предварительному их разделению.

ОСНОВЫ МЕТОДА

Для полярографического анализа применяют приборы, называемые полярографами. Они бывают визуальные и автоматические.

Если приложить разность потенциалов к электродам, опущенным в раствор электролита, и постепенно её увеличивать, то вначале ток через раствор протекать почти не будет. При увеличении разности потенциалов до величины, достаточной для разложения электролита, сила тока резко возрастает. Эту величину разности потенциалов называют **потенциалом разложения.**

Если взять один из электродов с малой поверхностью (капельный ртутный катод), другой – с большой поверхностью, то при пропускании через раствор постоянного электрического тока основное изменение концентрации будет наблюдаться у электрода с малой поверхностью. Такое явление обусловлено большой силой тока, приходящейся в процессе электролиза на единицу поверхности малого электрода, т.е. высокой плотностью тока на электроде.

По мере повышения разности потенциалов между электродами увеличивается сила тока, протекающего через раствор, и плотность тока на малом электроде. При этом скорость обеднения раствора восстанавливающимися ионами в непосредственной близости к поверхности малого электрода также возрастает.

Постепенное повышение напряжения и связанное с этим возрастание плотности тока на малом электроде приводит в конечном итоге к такому моменту, когда все движущиеся к катоду ионы успевают разрядиться. Приэлектродный слой пополняется ионами из раствора медленнее, чем

протекает процесс разрядки на поверхности электрода. В этом случае дальнейшее повышение разности потенциалов не вызывает заметного возрастания силы тока, протекающей через раствор.

При установившемся подвижном равновесии, когда количество восстановленных ионов становится равным количеству ионов, продиффундировавших к ртутному катоду, сила тока становится постоянной.

Такую силу тока, при которой достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство за счёт диффузии, называют *предельным или диффузионным током*.

Скорость диффузии вещества из раствора более высокой концентрации в раствор более низкой концентрации пропорциональна разности концентраций обоих растворов. Поэтому *диффузионный ток пропорционален концентрации определяемого иона в растворе.*

Зависимость силы диффузионного тока от концентрации выражается уравнением Ильковича:

$$i_d = 605nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}C = KC,$$

где i_d — сила тока, мкА,

n — количество электронов, участвующих в электрохимическом восстановлении определяемого иона,

D — коэффициент диффузии определяемого иона, $см^2 \cdot с^{-1}$,

m — масса ртути, вытекающей из капилляра за одну секунду, $мг \cdot с^{-1}$,

τ — период капания, с,

C — концентрация восстанавливающегося иона, ммоль/л.

Полярографическая кривая: кривая зависимости силы тока от напряжения называется полярографической или вольтамперной кривой.

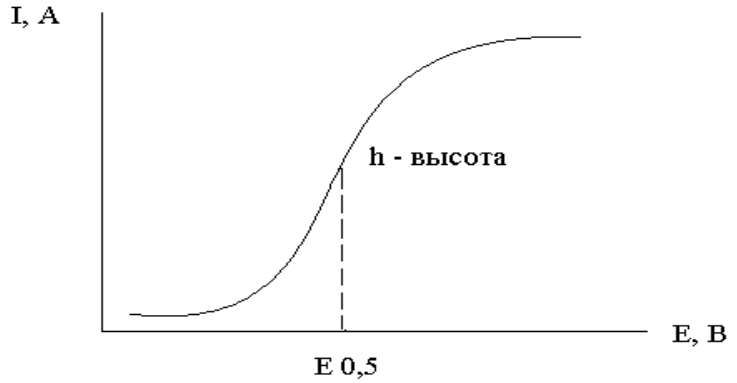


Рис. 8. Полярографическая кривая

Полярографическая волна характеризует как количество анализируемого вещества, так и его характер. Высота волны даёт возможность определить концентрацию анализируемого вещества. Потенциал полуволны служит качественной характеристикой присутствующего в растворе иона.

Капельный ртутный катод: такой электрод представляет собой ртуть, вытекающую по каплям из капилляра с определённой скоростью. Поверхность капельного ртутного катода по составу и размерам остается

постоянной. Ртуть непрерывно обновляется. Вследствие этого потенциал восстановления каждого иона сохраняется на определённом уровне.

Для количественных определений в полярографии применяют *метод калибровочных кривых, метод стандарта или метод добавок.*

Решение типовых задач

Задача 1.

Определить величину предельного диффузионного тока цинка, если $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0{,}72 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$, $m = 3$ мг/с, $\tau = 4$ с.

Решение.

Согласно уравнению Ильковича

$$i_d = a \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C ,$$

где a – некоторый численный коэффициент;

n – число электронов, участвующих в процессе;

F – число Фарадея, А•с/кг-экв;

D – коэффициент диффузии, см^2•с$^{-1}$;

m – скорость вытекания ртути, кг/с;

τ – время жизни капли, с;

C – концентрация вещества, кмоль/м^3,

получаем

$$i_d = 605 \cdot 2 \cdot (3 \cdot 10^{-6})^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot (0{,}72 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 25{,}4$$

мкА.

Задача 2.

Навеску 0,2 г стали, содержащей медь, растворили в азотной кислоте, и объём полученного раствора довели дистиллированной водой до 50,0 мл. При полярографировании 5,0 мл раствора в 20,0 мл фона высота волны меди составила 37 делений шкалы.

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

Решение.

Высота волны меди 37 делений шкалы самописца полярографа будет соответствовать следующее количество меди:

$3 \cdot 10^{-5}$ г – 30 делений шкалы

X г - 37 делений шкалы

$$X = \frac{37 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{30} = 3{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Так как для полярографирования берут 5,0 мл раствора от 50,0 мл, то содержание меди в стали составляет:

$$3{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot 10 = 3{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

или

$$\frac{3{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0{,}2} = 0{,}18\%.$$

Задача 3.

Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15,0 мл раствора, содержащего Cd^{2+}, методом добавок, высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного раствора - 0,053 н раствора хлорида кадмия - высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение.

Воспользуемся уравнением

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{i'}{i_x} \cdot \frac{V_{ст} + V_x}{V_{ст}} - \frac{V_x}{V_{ст}}} = \frac{0{,}053}{\frac{24{,}8}{20{,}5} \cdot \frac{2+15}{2} - \frac{15}{2}} = 0{,}02 \text{ н.}$$

Задача 4.

По полярографическим данным для таллия на фоне комплексона Ш определить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции:

Потенциал, В	0,500	0,650	0,675	0,700	0,750	0,800	0,900
Ток, мкА	0	1,1	3,6	6,9	26,8	41,0	45,0

Решение.

По приведенным данным определяем $\lg[i/(i_d - i)]$ и строим график в координатах $E - \lg[i/(i_d - i)]$, считая $i_d = 45$.

E, В	0,650	0,675	0,700	0,750	0,800
$\lg[i/(i_d - i)]$	-1,60	-1,16	-0,74	0,16	1,02

По графику (см. рис. 9) определяем $E_{1/2} = 0{,}74$ В и котангенс угла наклона по

предельным отсчетам:

$$\frac{0{,}800 - 0{,}650}{1{,}02 - (-1{,}60)} = 0{,}057.$$

Следовательно, электронный процесс происходит с участием одного электрона

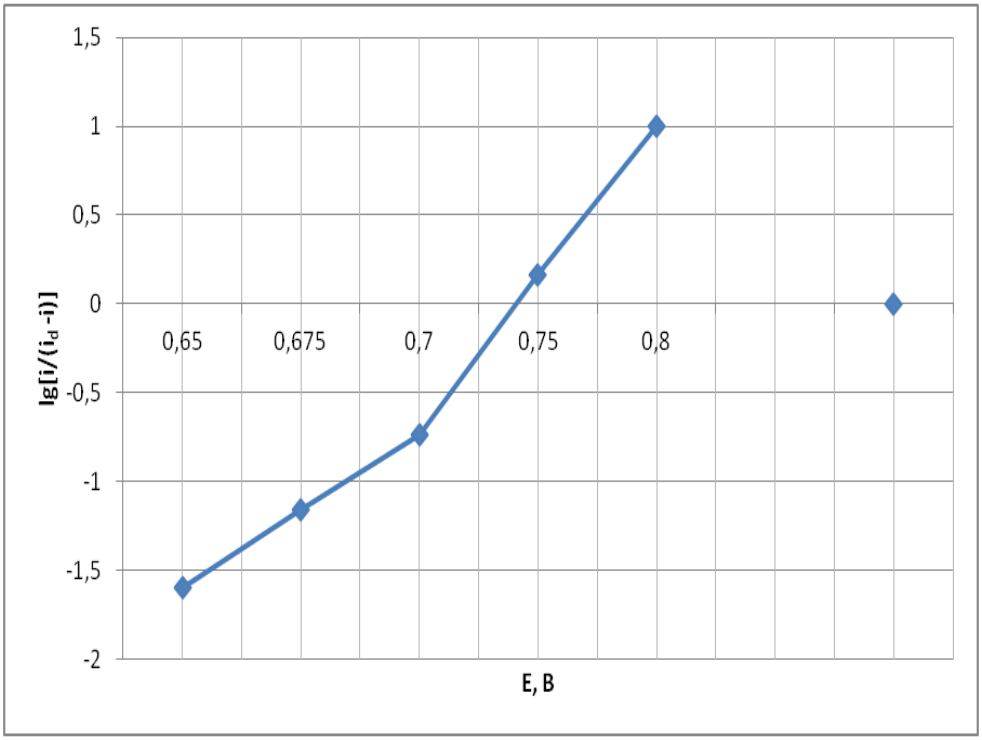


*Рис.9.*Зависимость предельного тока от потенциала полуволны.

Вопросы для самопроверки

1. В чём сущность полярографического метода анализа? Его преимущества?
2. Что называется поляризацией электрода?
3. Что является причиной поляризации?
4. Какие вы знаете виды поляризации?
5. Стадии электродных процессов.
6. Что подразумевается под понятием «диффузионный слой»?
7. Что называется предельным диффузионным током? Какова его размерность?
8. Выведите уравнение концентрационной поляризации. При каких условиях не наблюдается поляризация?
9. Графическое выражение поляризационной кривой.
10. Принципиальная схема полярографической установки, её основные узлы.
11. Что представляют собой электролитические ячейки в полярографическом методе?
12. Каковы условия проведения в полярографическом методе?
13. Что понимается под средним диффузионным током? Для чего вводится это понятие?
14. Уравнение Ильковича. Размерность входящих в него величин.
15. Выведите математическое уравнение катодной полярограммы. Объясните физический смысл его.
16. Что такое потенциал полуволны? От каких факторов он зависит?

17. Качественный полярографический анализ, его преимущества и недостатки.
18. Каковы методы количественного полярографического анализа?
19. С чем связано появление максимумов на полярограммах?
20. Максимумы I и II рода, меры их предотвращения.
21. Каково влияние растворителя на величину предельного тока?
22. Метод калибровочных кривых в полярографии и его значение.
23. Каковы преимущества метода стандартных растворов?
24. Охарактеризуйте метод добавок в полярографии. Как определяется концентрация по этому методу?
25. Что понимается под амперометрическим титрованием?
26. Типы кривых амперометрического титрования.
27. Каковы преимущества амперометрического титрования перед другими электрохимическими методами?
28. Применение полярографического метода анализа.

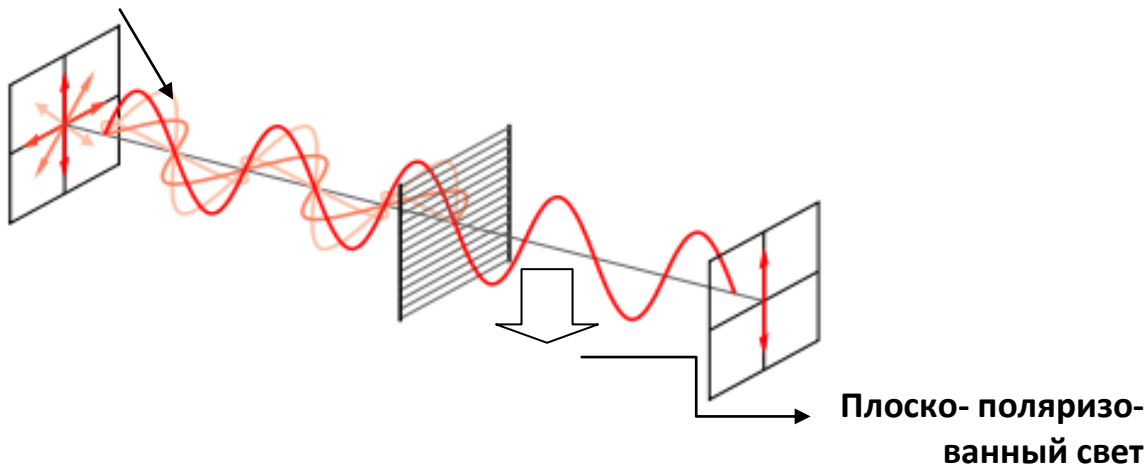
Часть 5. Поляриметрический метод анализа

Поляриметрический метод анализа основан на измерении вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами. Это свойство обусловлено наличием в молекуле органического соединения хотя бы одного ассиметрического атома углерода. Существует количественная зависимость между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением вращения поляризованного света.

Сущность поляриметрического метода анализа.

Из электромагнитной теории света известно, что световые волны поперечны и их колебания происходят в плоскости, перпендикулярной к направлению луча. У естественного луча колебания происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению. При пропускании света через различные кристаллы оказывается, что решетки некоторых из них способны пропускать лучи только определенного направления колебания. При выходе из кристалла, колебания луча будут происходить уже только в одной плоскости.

Обычный свет



Луч света, у которого электромагнитные колебания происходят только в одной плоскости, называется плоскополяризованным.

Плоскость, в которой происходят колебания световой волны, называется плоскостью поляризации.

Все физические свойства оптических изомеров одинаковы, за исключением способности вращать плоскость поляризации поляризованного света

Вещество, способное вращать плоскость поляризации света, называется оптически активным.

Индивидуальные оптические изомеры оптически активны, их эквимолярная смесь (рацемат) – не активна

Оптическую активность проявляют многие природные органические вещества: углеводы, аминокислоты, витамины.

Факторы, влияющие на оптическое вращение:

- природа вещества;
- природа растворителя;
- длина волны света;
- температура;
- длина оптического пути

Если через слой оптически активного вещества проходит поляризованный луч, то он вращает плоскость поляризации. Плоскость поляризации вышедшего луча оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом поворота плоскости поляризации – β. Под удельным вращением понимают угол вращения (в градусах) плоскости поляризации, которое вызывает раствор, содержащий в 1 мл 1 г оптически активного вещества при толщине слоя раствора 1 дм.

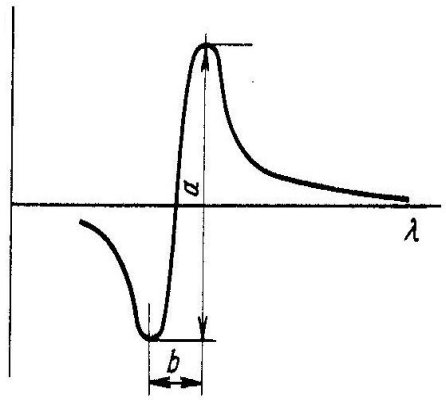
$$\alpha = \alpha_{уд}\, l\, C,$$

где $\alpha_{уд}$ – удельное вращение плоскости поляризации
C – концентрация вещества

α_D^{20} - величина приведена для D-линии спектра при 20°C.

Зависимость удельного вращения плоскости поляризации от длины волны света называется дисперсией оптического вращения.

Дисперсия оптического вращение подчиняется эффекту Коттона (рис.10)



$\alpha_{уд}$

рис. 10.

Точка пересечения с осью абсцисс называется длиной волны нулевого вращения.

Изучение дисперсии оптического вращения, эффекта Коттона, кругового дихроизма дает информацию о структуре, стереохимии, конформациях органических веществ и координационных соединений.

Решение типовых задач

Задача 1.

Определить удельное вращение плоскости поляризации раффинозы $C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 5H_2O$, если раствор, содержащий 5 г раффинозы в 1000 мл, при длине трубки 25 см, вращает плоскость поляризации вправо на 1,3°

Решение.

Подставляя приведенные данные в уравнение

$$\beta = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{1000},$$

получаем

$$1{,}3 = \frac{\alpha \cdot 2{,}5 \cdot 5}{1000};\ \alpha = \frac{1{,}3 \cdot 1000 \cdot 10}{2{,}5 \cdot 5} = 104° = 1{,}8 \text{ рад.}$$

Задача 2.

Удельное вращение плоскости поляризации никотина $C_{10}H_{14}N_2$ для желтой линии натрия равно 162°. Определить концентрацию раствора никотина (моль/л), который в трубке длиной 10 см вращает плоскость поляризации влево на 0,52°.

Решение.

Подставляем данные задачи в уравнение

$$\beta = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{1000};\ 0{,}52 = \frac{162 \cdot 10 \cdot C}{1000};\ C = \frac{0{,}52 \cdot 1000}{162 \cdot 10} = 0{,}32 \text{ г/100 мл},$$

откуда

$$M = \frac{0{,}32 \cdot 10}{162} = 0{,}020 \text{ моль/л},$$

где 162 - мольная доля никотина.

Задача 3.

При построении градуировочного графика для винной кислоты были получены следующие данные на клиновом поляриметре:

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

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

Решение.

Строим график зависимости концентрации винной кислоты (в %) от отсчета показаний поляриметра: (рис.11)

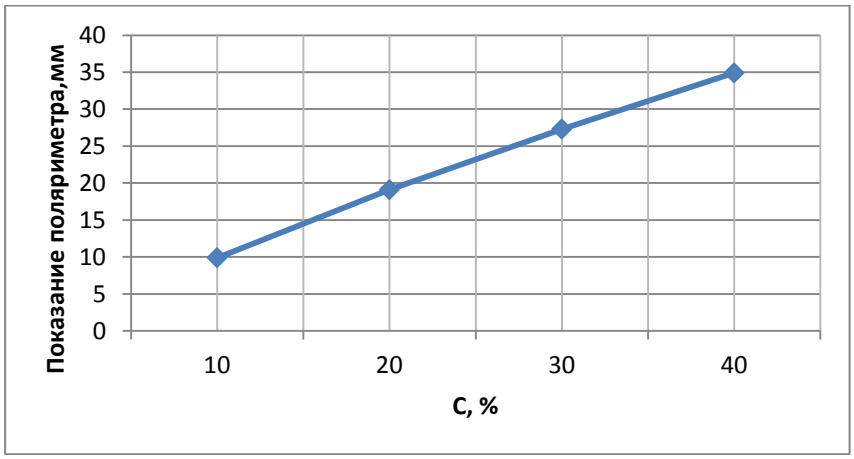


рис. 11

Дли 23,5 мм по графику находим С = 25,5% и рассчитываем навеску винной
кислоты:

$$25{,}5 = \frac{m \cdot 100}{250+m}; \quad m = \frac{250 \cdot 25{,}5}{100-25{,}5} = 85{,}6г.$$

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан поляриметрический метод анализа?
2. Что понимается под вращением плоскости поляризации?
3. Опишите способы получения поляризованного света.
4. Что такое оптическая активность веществ?
5. Удельное вращение плоскости поляризации.
6. Какова зависимость удельного вращения плоскости поляризации от температуры?
7. Опишите схему расположения поляризатора при поляриметрическом анализе.

8. Какие виды поляриметров вы знаете?
9. Что понимается под явлением «мутаротации»?
10. Как изменяется удельное вращение плоскости поляризации во времени?
11. Как проводится поляриметрический анализ оптически активных веществ?
12. Применение поляриметрического метода анализа, его особенности и недостатки.

Часть 6. Рефрактометрический метод анализа.

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред.

Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую.

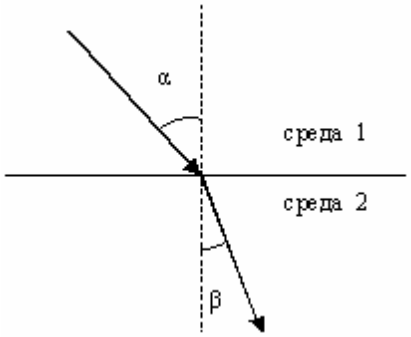


Рис.12. Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления *n* среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света *v* в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

На величину показателя преломления влияют природа вещества, длина волны света, температура и концентрация (для растворов). При прочих постоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$\boldsymbol{n_р = n^0 + F \cdot \omega},$$

где $n_р$ – показатель преломления раствора;

n^0 – показатель преломления растворителя;

F – аналитический рефрактометрический фактор;

ω – массовая доля вещества в растворе, %.

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе. В количественном анализе используют зависимость показателя преломления от концентрации вещества в растворе. Наилучшие результаты с использованием этой зависимости получаются при анализе двухкомпонентных систем. Для более сложных объектов анализа используют различные эмпирические уравнения.

Решение типовых задач

Задача 1.

Вычислить молярную экстракцию четыреххлористого углерода, если показатель преломления n_D^{20} = 1,4603, а плотность d_4^{20} = 1,6040. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблицам атомных рефракций и рефракций связей.

Решение.

Вычисляем мольную рефракцию:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Подставляем приведенные в задаче величины:

$$R = \frac{1{,}4603^2 - 1}{1{,}4603^2 + 2} \cdot \frac{154}{1{,}6040} = 26{,}28$$

По таблицам атомных рефракций (см. Справочник химика, Т. I. - 2е изд. перераб. и доп. - М.-Л: Госхимиздат, 1965) находим рефракции для углерода

R_C = 2,418 и для хлора R_{Cl} = 5,967. Следовательно,

$R_{CCl4} = R_C + 4R_{Cl}$ = 2,418+ 4·5,967 = 26,29.

По таблицам рефракций связи находим рефракцию связи C-Cl, которая равна 6,51, и вычисляем

$R_{CCl4} = 4R_{C\text{-}Cl}$ =4·6,51=26,04.

Сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Задача 2.

Для определения состава водно-ацетоновых растворов были определены показатели преломления стандартных растворов:

Содержание ацетона, %	10	20	30	40	50
Показатель преломления	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Построить градуировочный график для определения ацетона, вывести уравнение зависимости показателя преломления от концентрации опреде-

лить по графику и уравнению содержание ацетона в растворе, показатель преломления которого 1,3500.

Решение.

Строим график зависимости показателя преломления от концентрации (рис.13)

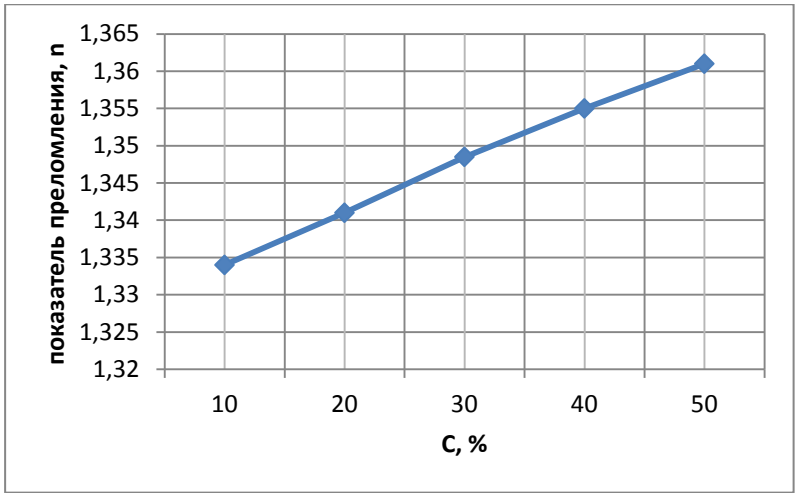


Рис.13 Градуировочная характеристика к задаче 2

Уравнение калибровочного графика определяем методом избранных точек. Для этого выбираем на прямой точки: для концентрации 15% n= 1,3379 и для концентрации 45% n=1,3580. Составляем два уравнения:

1,3580 = A+B·45

1,3379 = A+B·15

Решаем эти уравнения и получаем A=1,3279; B=$6{,}7\cdot10^{-4}$

Следовательно, искомое уравнение имеет вид:

n=1,3279+ 6,7 10^{-4} ·C.

По градировочному графику находим, что показателю преломления 1,3500 соответствует концентрация 33%. Подставив значение показателя преломления в уравнение, получаем: 1,3500=1,3279+6,7 10^{-4}·C,

откуда $C = \frac{1{,}3500 - 1{,}3279}{6{,}7\cdot10^{-4}} = 33\%$.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое рефракция?
2. Как оценивается преломление (рефракция) света? От чего зависит показатель преломления?
3. Что понимается под абсолютным и относительным показателем преломления света?
4. Влияние температуры к концентрации раствора на величину показателя преломления света.

5. Дайте понятие дисперсии вещества, Что служит мерой дисперсии?
6. Молекулярная рефракция и ее математическое выражение.
7. Что такое удельная рефракция? Как она связана с молекулярной рефракцией?
8. Математическое выражение удельной рефракции вещества.
9. Что понимается под аддитивностью молекулярной рефракции? Ее практическое использование.
10.Как графически выражается зависимость показателя преломления от концентрации вещества?
11.Как идентифицируют вещества с помощью показателя преломления?
12.Какие приборы называют рефрактометрами?
13. Принцип работы на рефрактометре ИРФ-22
14.Практическое применение рефрактометрического анализа, его особенности по сравнению с другими методами инструментального анализа.

Часть 7. Хроматографический метод анализа

В 1903 г М.С. Цвет впервые изложил принципы хроматографии (греч. « хромо» - цвет, «графо» - пишу) и создал метод разделения пигментов зелёных растений.

Хроматографический метод позволяет разделять и анализировать сложные смеси. Разделение веществ происходит за счёт различной адсорбируемости компонентов смеси.

Хроматография – это динамический процесс, происходящий в системе из двух несмешивающихся фаз, одна из которых подвижная, другая неподвижная. Подвижной фазой может быть либо газ, либо жидкость, а неподвижной – твёрдое вещество или тонкая плёнка жидкости, адсорбированной на твёрдом теле.

Классификация хроматографических методов

1) *по агрегатному состоянию подвижной фазы*
- газовая хроматография (ГХ)
- жидкостная хроматография (ЖХ)
2) *по геометрии слоя неподвижной фазы*
- колоночная
- плоскослойная (бывает бумажная и тонкослойная)

Хроматографический процесс можно представить так:

Колонка, заполненная
твердым сорбентом

Через неё протекает поток жидкости. Вещество Х, растворенное в жидкости, перемещается вместе с нею, но в тоже время имеет тенденцию удерживаться на поверхности твёрдого сорбента за счёт адсорбции, ионного обмена и др. Каждая молекула Х часть времени движется, а часть времени удерживается неподвижной фазой.

Возможность разделения двух растворенных веществ Х и У обусловлена различием их сродства к обеим фазам, т.е. одно из них большую часть времени находится в подвижной фазе, поэтому быстрее достигает конца колонки.

$$\boldsymbol{k'} = \frac{\boldsymbol{n_s}}{\boldsymbol{n_m}}$$

где $\boldsymbol{k'}$ ’ — коэффициент извлечения

$\frac{\boldsymbol{n_s}}{\boldsymbol{n_m}}$ — отношение количества молей вещества в неподвижной фазе к количеству молей вещества в подвижной фазе

Коэффициент извлечения, характеризует степень удерживания вещества.

Степень разделения двух веществ можно выразить через коэффициент разделения (α):

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\boldsymbol{k'_2}}{\boldsymbol{k'_1}}$$

где

$\boldsymbol{k'_2}$ — коэффициент извлечения второго вещества,

$\boldsymbol{k'_1}$ - коэффициент извлечения первого вещества

Помещённый на выходе из колонки детектор регистрирует, а самописец фиксирует сигналы детектора

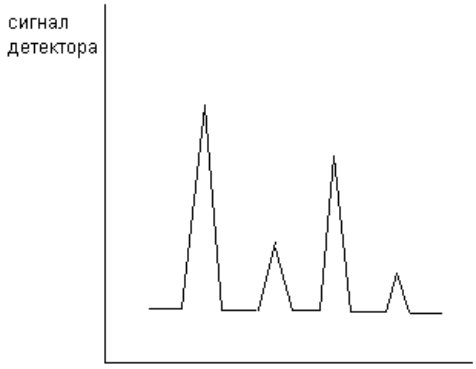


Рис. 14. Сигналы детектора.

На рис.14 приведена хроматограмма четырехкомпонентной смеси. Площадь каждого пика пропорциональна массовой доле компонента в смеси.

Решение типовых задач

Задача 1.

Определить процентный состав компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компоненты смеси	S, мм^2	κ
Пропан	175	0,68
Бутан	203	0,68
Пентан	182	0,69
Циклогексан	35	0,85

Решение.

Расчеты проводят по методу внутренней нормализации, согласно которому

$$P_i = \frac{S_I \cdot k_i}{\sum_{j=1}^{n} S_J \cdot k_j} \cdot 100,$$

Где P_i – весовой % i – того компонента в смеси,

S_i – площадь пика i – того компонента;

k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора

хроматографа к -тому компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum_{j=1}^{4} S_J \cdot k_j = 175\ 0{,}68 + 203\ 0{,}68 + 182\ 0{,}69 + 35\ 0{,}85 = 412{,}9.$$

Отсюда процентное содержание пропана:

$$P_{\text{пропана}} = \frac{175 \cdot 0{,}68}{412{,}9} \cdot 100 = 28{,}8\%.$$

Аналогично находят содержание остальных компонентов.

Задача 2.

К 100,0 мл 0,1 н раствора соляной кислоты добавили 5г катионита в Na^+ -форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 н. Определить статическую обменную емкость катионита по ионам водорода.

Решение.

Определяем число мэкв H^+, адсорбированных катионитом:

$$n = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{1000} = \frac{(0{,}1 - 0{,}015) \cdot 100}{1000} = 8{,}5 \text{ мэкв.}$$

Статическая обменная емкость равна

$$S_m = \frac{n}{P} = \frac{8{,}5}{5} = 1{,}7 \text{ мэкв/г.}$$

Задача 3.

Для определения динамической емкости катионита через колонку, содержащую 5г катионита, пропустили 500мл 0,05 н раствора кальция. При определении кальция в фильтрата в порциях по 50мл были получены следующие значения концентрации: 0,003: 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050.

Решение.

Определяем число мэкв кальция, поглощенных из каждой порции фильтрата по формуле:

$$n = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{1000};$$

1. $\frac{(0{,}050-0{,}003)\cdot 50}{1000} = 2{,}35$ мэкв.
2. $\frac{(0{,}050-0{,}008)\cdot 50}{1000} = 2.10$ мэкв.
3. $\frac{(0{,}050-0{,}015)\cdot 50}{1000} = 1{,}75$ мэкв.
4. $\frac{(0{,}050-0{,}025)\cdot 50}{1000} = 1{,}25$ мэкв.
5. $\frac{(0{,}050-0{,}040)\cdot 50}{1000} = 0{,}50$ мэкв.
6. $\frac{(0{,}050-0{,}050)\cdot 50}{1000} = 0{,}00$ мэкв.

Всего поглощено катионитом:

$$n = 2{,}35 + 2{,}10 + 1{,}75 + 1{,}25 + 0{,}50 + 0{,}00 = 7{,}95 \text{ мэкв.}$$

Определяем динамическую емкость:

$$S_m = \frac{n}{p} = \frac{7{,}95}{5} = 1{,}59 \text{ мэкв/г.}$$

Вопросы для самопроверки.

1. Сущность метода хроматографического анализа и его преимущества.
2.Как классифицируются методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?
3.В чем сущность метода ионообменной хроматографии?
4. Что называется ионитами? Назовите основные типы ионитов.
5. Что понимается под обменной емкостью ионита?
6. Чем определяется химическая стойкость сорбента в хроматографиях?
7. Как происходит процесс регенерации ионитов? Основные реакции, протекающие при регенерации ионитов?
8. Поясните сущность метода осадочной хроматографии.
9. На чем основан качественный анализ методами осадочной и распределительной хроматографии на бумаге?
10. Выходная кривая сорбции, ее графическое изображение. Применение для количественного определения емкости поглощения.
11.Коэффициент разделения и коэффициент распределения.
12.Ионообменные равновесия и константа ионного обмена.
13. Газовая и газо-жидкостная хроматография, их преимущества и недостатки.
14.Что называется хроматограммой?
15.Как происходит расшифровка пиков на хроматограмме?
16. Какие методы количественного определения компонентов газовой смеси вы знаете?
17. На чем основан метод внутренней нормализации?
18. Каковы области применения хроматографических методов анализа?

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Для определения марганца в стали из навески 0,0602 г после соответствующей обработки получили 50,0мл раствора $KMnO_4$. Относительная оптическая плотность этого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения (10,0 мл раствора $KMnO_4$ в 50,0 мл воды с $T_{KMnO_4} = 0{,}00126$ г/мл) оказалось равной 0,60. Относительные оптические плотности четырех стандартных растворов, содержащих в 50,0мл 5,0,7,0,8,0 и 9,0мл раствора $KMnO_4$, измеренные по отношению к тому же раствору сравнения, оказались соответственно равными: 1,019, 0,72, 0,49,0,25. Построить градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация марганца и определить содержание марганца в стали. Ответ: 5,46%

2. Для построения градуировочного графика при определении никеля отобрали 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0мл 0,0125 н раствора $NiCl_2$ и разбавили водой до 100,0мл. Отклонение по шкале гальванометра на однолучевом фотоэлектроколориметре для нулевого раствора составило 80 делений, а для указанных растворов 72,5; 64,5; 59,0; 62,5; 47,0; 42,5 деления соответственно. Навеску стали 0,5000г растворили и после разбавили водой до 50,0мл. Отклонение по шкале гальванометра для полученного окрашенного раствора при тех же условиях составило 55,5 деления. Определить содержание никеля в стали (в%).

3. Для определения железа в сточной воде из 100,0мл воды после упаривания и обработки о-фенатролином было получено 25,0 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине поглощающего слоя 1см равна 0,45. Определить содержание железа в сточной воде (мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100. Ответ: 23,52 мг/л.

4. Навеску стали 0,0532г растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до 100,0мл. Раствор фотоколориметрировали при длинах волн 328нм и 368нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2см. при этом получили следующие результаты: λ =328нм A=0,67; Определить содержание никеля и кобальта в стали (в%), если при 328нм молярный коэффициент никеля(ε_{Ni}) равен 35210; молярный коэффициент кобальта (ε_{Co})равен 3910; а при λ=368нм ε_{Ni}=21820 ε_{Co}=14340. Ответ: C_{Ni}=0,10%; C_{Co}=0,85%.

5. Рассчитать концентрацию раствора (мг/мл), содержащего Fe^{+3} по следующим данным и условиям фотометрирования. К 1,0мл раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и вода до 100,0мл. Фотометрирование проводилось в кювете с толщиной поглощающего слоя 2см. Оптическая плотность окрашенного раствора равнялась 0,75 (при λ=480нм). Молярный коэффициент поглощения составляет 14000.
Ответ: 0,15мг/мл.

6. Молярный коэффициент поглощения комплекса индия с пирокатехиновым фиолетовым равен 35900 при длине волны 630нм. Определить содержание индия в растворе (г/л), если относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная в кювете 1 см по отношению к раствору сравнения, оказалась равной 0,45.
Ответ: 5,45 10^{-3} г/л.

7. Определить молярный коэффициент поглощения хромата калия, если относительная оптическая плотность 2,65· 10^{-3} моль/л раствора K_2CrO_4

измеренная при λ=372,5 нм в кювете 2,3 мм по отношению к раствору сравнения, содержащему 1· 10^{-3} моль/л K_2CrO_4 оказалась равной 1,38.
Ответ: 3637.

8. Найти оптимальную толщину поглощающего слоя для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом поглощения $\delta_{макс}$, равным 4000 при концентрации железа 2мг в 50 мл. оптимальное значение оптической плотности равно 0,43.

9. При определении марганца концентрации 2,0 10^{-5} моль/л в виде перманганата оптическая плотность равнялась 0,15. Измеряли её при λ=525 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см. Вычислить молярный коэффициент поглощения исследуемого раствора.

10. Оптическая плотность сульфосалицилата железа измеренная при λ=433 нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равно 0,15. Для реакции взято 4,0 мл 5,82 10^{-4} моль/л раствора железа и доведено до 50,0 мл. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения полученного раствора при λ=433 нм. Ответ: 1560.

11. Определить константу диссоциации фотометрического реагента HR , если при pH 6,35 оптическая плотность его раствора равна 0,36; а при pH оптические плотности равны соответственно 0,89 и 0,03.

12. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250мл, при толщине поглощающего слоя 2см равна 0,14.
Ответ: 4650.

13. Рассчитать кажущуюся константу диссоциации фотометрического реагента HR и молярный коэффициент поглощения его солевой формы в условиях, когда молекулярная форма не поглощает. Концентрация реагента 2,00 10^{-4} моль/л. Значение оптической плотности растворов, измеренные в кювете с толщиной 1 см, при pH 7,32 (C_{H+}=4,76· 10^{-8} моль/л) и pH 7,75 (C_{H+}=1,78· 10^{-8} моль/л) равны соответственно 0,76 и 0,99.
Ответ: $K_{дисс}$= 9,38 10^{-8}, ε=5960.

14. Рассчитать кажущуюся константу диссоциации водорода оксидной группы нитрозо – R-соли по следующим данным. Оптическая плотность раствора реагента, находящегося полностью в молекулярной и солевой формах, равны соответственно 0,02 и 0,70.

15. Основной краситель малахитовый зеленый в буферном растворе с pH 7,5 показал оптическую плотность A=0,08. При pH 5,3 A=0,43. Рассчитать условную константу диссоциации красителя.
Ответ: $K_{дисс}$=6,9· 10^{-9}.

16. Вычислить потенциал хингидронного электрода в растворе с pH =5,7 относительного каломельного электрода (0.1 н НКЭ) при 18 С.

17. Электродвижущая сила элемента

Ag| AgCl(0.1 н HCl) || нас. раствор $Ni(OH)_2$|Ni

При 20 С равна 0,659 В. Определить произведение растворимости (ПР) гидроксида никеля.

Ответ: $5{,}2\cdot 10^{-17}$

18. Разность потенциалов между водородным электродом и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 В при 25 градусов по Цельсию. Определить pH раствора.

Ответ: 3,3.

19. Из навески 0,6000 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1 н раствором $CrCl_2$

$TiO^{2+} + Cr^{2+} + 2H^{+} \leftrightarrow Ti^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$

Вычислить процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциального титрования:

V_{CrCl_2} мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, В	0,159	0,100	0,041	-0,018	-0,155	-0,292	-0,351

Ответ: 15,97%

20. Составлен гальванический элемент из водородного и нормального каломельного электродов. ЭДС гальванического элемента при 30 градусах по Цельсию равна 0,506В. Вычислить pH, pOH, a_{H+} и a_{OH-} раствора в водородном электроде.

21. Рассчитать потенциал стеклянного электрода в растворе при pH 5,0 по отношению к хлорсеребряному электроду. E˚ стеклянного электрода при 20^0C равен +0,358 В, E˚хлорсеребряного электрода при 20˚C равен +0,201В

Ответ: –0,133В.

22. Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи

Cu|Cu^{2+} (a_1=x)|| Cu^{2+}(a_2=1)| Cu при T=298 К равна 0,088 В.

Ответ:0,0013.

23. Определить ЭДС гальванического элемента

Ni||$NiSO_4$|| $CuSO_4$| Cu|

C=0,025M 0,05M

При T=298 К, если нормальные электродные потенциалы при заданной температуре равны $E^0_{Cu/Cu^{2+}}$ = 0,768 В, $E^0_{Ni/Ni^{2+}}$ = –0,230 В.

24. Напишите уравнения реакции, протекающих в гальваническом элементе $Zn|ZnSO_4||AgNO_3||Ag$, и определите константу равновесия $К_а$ при температуре 289К. Нормальные потенциалы при данной температуре:
$E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0{,}760$В; $E^0_{Ag/Ag+} = 0{,}799$ В.
Ответ: $К_а = 1{,}202 \cdot 10^{53}$.

25. Вычислить ЭДС элемента, построенного из следующих пар:

1) $Zn|Zn^{2+}$ (0,001 моль/л)$||Cu^{2+}$ (0,1 моль/л)|Cu
2) $Al|Al^{3+}$ (0,05 моль/л)$||Ag^{1+}$ (0,1 моль/л)|Ag

Ответ: 1) 1,158 В; 2) 2,396 В

26. Рассчитать стандартный электродный потенциал полуэлемента Ag, AgI (тв)| KI a_{I^-}=1 по данным о произведении растворимости AgI и нормальном электронном потенциале $Ag|Ag^+$

27. По данным ЭДС элемента $Cd|CdI_2||AgI$ (тв) |Ag| при 298К определить активность иодида кадмия в растворе (E=0,286 В) Ответ: $6 \cdot 10^{-2}$

28. Рассчитать константу равновесия следующих реакций
(при $[H^+]$= 0,1 г- экв/л):

а) $2MnO_4^- + 10HNO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 10NO_3^- \; 4H^+$
б) $2Ti^{2+} + Sn^{4+} \leftrightarrow 2Ti^{3+} + Sn^{2+}$

Ответ: а) $1 \cdot 10^{96}$ % б) $5{,}4 \cdot 10^{17}$

29. Электродвижущая сила Элемента Якоби - Даниеля, в котором концентрации ионов меди и цинка одинаковы, при 18° С равна 1,100 В. Вычислить ЭДС цепи, в которой концентрация Cu^{2+} равна 0,5000н, а Zn^{2+} – 0,5000н.

30. Вычислить потенциал алюминиевого электрода в растворе, содержащем 13,85 г хлорида алюминия в 500 мл раствора, относительно водородного и насыщенного каломельного электрода при 30ºС.
Ответ: -1,674 В; 1,914 В.

31. Сопротивление 0,1н раствора хлорида натрия в ячейке с электродами площадью 1,500 см² и расстоянием между ними 0,75 см равно 46,8 Ом. Определить удельную и эквивалентную электропроводность хлорида натрия.

32. Два электрода площадью по 4,00 см² опущены в 20% раствор хлорида кальция на расстоянии 0,65 см друг от друга. К ним приложена разность потенциалов 0,565 В. Определить силу тока в цепи.
Ответ: $1{,}59 \cdot 10^{-2}$ А.

33. При титровании 25,0 мл смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н раствором едкого натра получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

Объем 0,105 н NaOH см^3	2	4	5	6	7	8	9	11	13	15	16	17	18	19
Показания прибора	62	51	37	32	28	21	23	26	31	37	37	44	56	68

Определить концентрацию этих кислот (в г/л).
Ответ C_{HCl} =1,13 г/л; $C_{CH3COOH}$ = 2,22 г/л.

34. При титровании раствора $BaCl_2$ 0,2000н H_2SO_4 получили следующие данные по шкале высокочастотного прибора:

Объем 0,2000н H_2SO_4 мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Показания прибора	71,4	55,1	39,2	31,2	24,6

Построить график титрования и определить содержание (в г) в исследуемом растворе.
Ответ: 0,1323 г.

35. Эквивалентная электропроводность хлорида бария равна 123,94 см ·см² г-экв$^{-1}$. Определить сопротивление в ячейке, заполненной 0,010 н раствором хлорида бария, если площадь электродов 0,86 см², расстояние между ними 0,26 см.
Ответ: 231,3 0м.

36. Для определения постоянной ячейки ее заполнили при 20°С 0,1000 М раствором хлорида калия. Сопротивление стало 324,2 Ом. После заполнения ячейки 0,050 н раствором серной кислоты оно оказалось 1305,5 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора серной кислоты.
Ответ 63,9 Ом· см² г-экв-^{1}.

37. На каком расстоянии друг от друга расположены параллельные платиновые электроды площадью 2,00 $см^2$, погруженные в 0,1 и $AgNO_3$, если сопротивление объема раствора между электродами 100 Ом и эквивалентная электропроводность при данной концентрации 120,4 См· $см^2$ г-эк$в^{-1}$.
Ответ: 2,408 см.

38. Эквивалентная электропроводность 1,03· 10^{-3} и раствора CH_3COOH при 25° С равна 48,15 См ·см^2 · $г - экв^{-1}$. Определить константу диссо-

циации уксусной кислоты, если электропроводность её при бесконечном разбавлении равна 390,6 См· $см^2\ \ г-экв^{-1}$.

Ответ: 1,7· 10^{-5}.

39. Растворы едкого натра различной концентрации в данной ячейке имеют следующую электропроводность:

C_{NaOH}, вес%	4	6	8	10	15
Электропроводность, Ом	1628	2242	2729	3093	3490

Смешали 200,0 мл раствора с электропроводностью 1850 Ом и 300,0 мл раствора с электропроводностью 3200 Ом. Определить электропроводность полученного раствора в экой ячейке и его нормальностью.

Ответ: 2860 Ом· $см^2 \cdot г-экв^{-1}$; 2,35 н.

40. По приведенным ниже данным определить параметр, обозначенный через X.

Вариант	Раствор вещества	концентрация	Форма и размер электрода	L, см	E, В.	I, мА	R, Ом	Электропроводность	
								Удельная	Эквивалентная
I	$AgNO_3$	1моль/л	Квадрат, l=1см	0,5	-	-	X	-	94
II	$AgNO_3$	0,05 моль/л	Круг, d=1,28см	1,68	0,5	5,96	-	X	X
III	Na_2SO_4	-	S=5,38см^2	0,82	-	-	2,86	X	-
IV	H_2SO_4	5%	S=5,38см^2	0,55	0,3	X	-	0,2	-
V	$CaCl_2$	10%	Квадрат, l=1,5см	1,25	X	10	-	0,116	-
VI	KCl	1н,20^{0}C	Квадрат, l=Xсм	0,5	-	-	2,5	-	-
VII	NaCl	0,1н 20^{0}C	Круг, d=1,5см	X	0,2	2,5	-	-	-
VIII	HCl	-	S=5,6см^2	1,8	-	-	X	0,2	-

41. Для определения содержания марганца в стали методом добавок навеску стали 1,2500 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 13,5 мл этого раствора. Высота волны оказалась 20,5 мм. После добавки 0,0500н $MnSO_4$ (3,5мл) высота волны увеличилась до 27,5 мм. Определить процентное

содержание марганца в стали

42. Для определения кадмия в сточной воде методом добавок 12,5 мл ее после соответствующей обработки разбавили до 250,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 18,0 мл этого раствора. Высота волны оказалась равной

19,5 мм. После добавки 3,0 мл 0,0430н $CdSO_4$ высота волны увеличилась до 24,0 мм. Определить процентное содержание кадмия в сточной воде.

43. Для определения содержания меди в латуни навеску последней 0,1200 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50,0 мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 23,0 мм. При полярогафировании четырех стандартных растворов меди получили следующие результаты:

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

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

Ответ: 58,25%

44. Вычислить концентрацию меди (в моль/л) в растворе, если при анализе V мл исследуемого раствора методом добавок была получена волна h мм, а после добавления W мл стандартного раствора концентрации C высота воды увеличилась до H мм:

Вариант	V, мл	h, мм	W, мл	C	H, мм
I	10	20,5	2	0,05 моль/л	24,0
II	25	22,0	4	$2\cdot 10^{-4}$ г/л	26,0
III	25	30,0	3	0,08 моль/л	35,0
IV	50	28,0	2,5	0,07н	35,0
V	10	26,5	0,5	$1\cdot 10^{-5}$ г/л	36,0
VI	25	18,0	3	0,12н	24,0
VII	10	20,0	0,1	$1,5\cdot 10^{-4}$ г/л	22,0

45. Определить концентрацию кадмия в растворе, если $D=0,72\cdot 10^{-5}$ см²· с$^{-1}$, m=2,0мг/с, τ=4,4с; сила тока 10 мкА.

Ответ: 0,0015 моль/л.

46. Определить силу тока, проходящего через полярографическую ячейку при потенциале –1,0 В относительно донной ртути, если характеристика капилляра 1,92,концентрация кадмия в растворе $2\cdot 10^{-3}$ моль/л, а Д=0,72 $\cdot 10^{-5}$ см²· с$^{-1}$.

Ответ: 12,5 мкА.

47. При потенциале –0,8 В относительно насыщенного каломельного электрода раствору $5\cdot 10^{-3}$ моль/л по хлориду кадмия и 0,1 моль/л по хлориду калия соответствует диффузионный ток 50 мкА. Ртуть вытекает со скоростью 18 капель в 1 мин., масса 10 капель ртути равна 0,0382 г. Рассчитать коэффициент диффузии. Ответ: $3,6\cdot 10^{-5}$ см²· с$^{-1}$

48. При полярографическом определении на ртутном капельном электроде с m=2,14 мг/с, т=4 с и D=1,3 $\cdot 10^{-5}$ см$^2\cdot$ с$^{-1}$, на фоне нитрата аммония в смеси бензола и метанола для циклогексилпероксидикарбоната (ЦГК) были и получены следующие значения диффузионного тока при разных концентрациях:

С, моль/л	0,176	0,348	0,509	0,667	0,819
I, мкА	1,44	2,78	4,11	5,45	6,56

Определить число электронов, участвующих в реакциях восстановления, и концентрацию ЦПК в растворе, с капилляром, для которого m=1,84 мг/с, т=4,3с; величина диффузионного тока равна 3,58 мкА.

Ответ: С=0,42 ммоль/л; n=2.

49. Определить характеристику капилляра при потенциале –0,6 В относительно донной ртути, если 20 капель весят 0,1760 г, а время их образования 88 с.

Ответ: 2,03

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

51. Определить недостающий параметр уравнения **β= α′· C· ℓ /1000**

Вариант	Вещество	**α′-°**	**ℓ**, см	**C**	**β**
I	α′- аспарагиновая кислота	-25,5	20	X г/100мл	-0,45
II	бромянтарная кислота	+41,9	10	X моль/л	+2,3
III	стрихнин в спирте	X	25	0,45 г/100мл	-1,17
IV	D-винная кислота	+11,98	15	0,55 моль/л	X
V	хинин	X	20	0,017 моль/л	-1,90
VI	α′- аланин	+2	X	1,55 г/100мл	2,8 мин

52. Определить чистоту D-винной кислоты, если раствор ее, приготовленный растворением 2,57 г кислоты в 25,0 мл воды, при длине трубки 25 см вращает плоскость поляризации вправо на 2,98º.

Ответ: 90%.

53. Определить концентрацию раствора сахарозы, пользуясь графиком зависимости α от концентрации сахарозы, приведенным на рис. 15, если в трубке длиной 25 см угол вращения плоскости поляризации равен $61{,}53^0$.

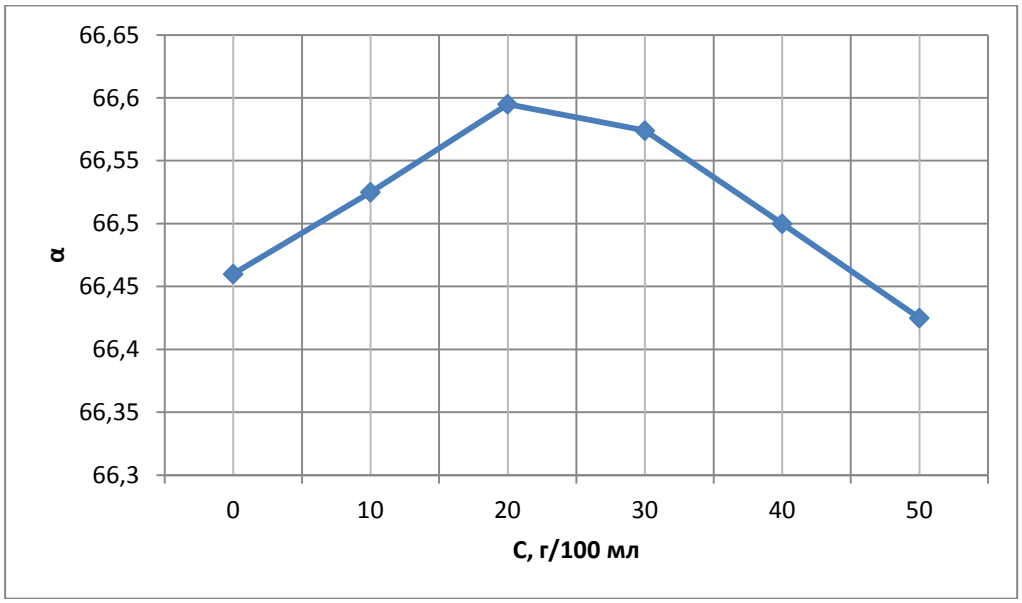
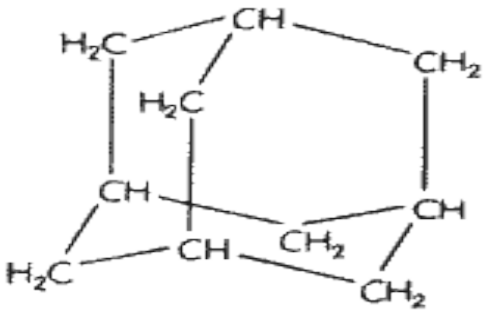


Рис.15

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

55. Углеводород $C_{10}H_{16}$ имеет показатель преломления 1,4635 и плотность 0,8594. Сравнить полученную рефракцию с рассчитанной по формуле этого соединения.



Ответ: R=43,6; соответствует структура:

где R =46,6.

56. По данным таблицы рассчитать мольную рефракцию приведенных соединений.

Вариант	Вещество	n_d^{20}	d_4^{20}
I	Пентан	1,3577	0,6262
II	Иодистый метил	1,5257	2,2790
III	Бромбензол	1,5197	1,4950

IV	Уксусная кислота	1,3698	1,0493
V	Пиридин	1,5056	0,9831
VI	Сероуглерод	1,6182	1,2631
VII	Пропиловый спит	1,3832	0,8036
VIII	Нитробензол	1,5455	1,2034

57. Показатель преломления 19,25 %-ного раствора уксусной кислоты равен 1,3468. Определить нормальность раствора уксусной кислоты, показатель преломления которого равен 1,3385, принимая, что между концентрацией уксусной кислоты и показателем преломления в этом интервале концентраций существует линейная зависимость.

58. По таблицам атомных реакций и рефракций связей рассчитать рефракцию йодистого метилена CH_2I_2 и определить показатель преломления этого вещества, если плотность CH_2I_2 при 20°С равна 3,32.

59. При определении жира в порошке какао для обработки навески 1,5000 г взято 2,50 мл монобромнафталина, показатель преломления которого равен 1,6570. Показатель преломления монобромнафталина после извлечения жира уменьшился до 1,6420. Определить содержание жира в какао, если известно, что показатель преломления чистого жира какао 1,4630, а плотность его 0,9260.

60. Для определения состава водных растворов пропилового спирта были определены показатели преломления стандартных растворов:

Содержание пропиловаого спирта %	0	10	20	30	40
Показатель преломления	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

Построить калибровочный график и определить содержание пропилового спирта в растворах, показатель преломления, которых 1,3470 и 1,3615. Вывести уравнение зависимости показателя преломления от концентрации и проверить по нему полученный результат.

61. Вычислить мольную рефракцию бромоформа $CHBr_3$, если показатель преломления его 1,5924, а плотность 1,5977. Сравнить полученную величину с вычисленной по таблице атомных рефракций.

62. Рассчитать содержание (в%) этана, пропана, бутана и пентана по следующим данным, полученным при газовой хроматографии смеси:

Газ	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Площадь	5	7	5	4

пика S, мм^2				
K	0,60	0,77	1,00	1,11

Здесь К - коэффициент чувствительности - отношение площади пика данного компонента к площади пик бутана при равных количествах газов.

63. Навеску 1,095 г бериллиевой бронзы, содержащей Be и Cu, растворили и разбавили раствор водой до 50,0 мл. Раствор пропустили через колонку с 5 г катионита, обменная емкость которого 3,2 мэкв/г. В выходящем растворе обнаружили 3 мг меди. Определить степень разделения бериллия и меди на катионите (бериллий катионитом не задерживается).

64. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н раствора $Cu(NO_3)_2$ пермутитом, если титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5 %-ного раствора соляной кислоты, иодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н раствора тиосульфата натрия.

65. Для определения обменной емкости эспатита, находящегося в Са форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н HCl. На титрование израсходовано 15,7 мл кислоты. Определить обменную емкость эспатита.

66. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку; заполненную 10г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н раствора соли никеля? Полная динамическая емкость в данных условиях разделения равна 1,4 мэкв/г.

67. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора меди. Выходящие порции раствора по 50,0 мл титровали иодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование с 3 по 10 порции израсходовано соответственно 5,0; 12,0; 17,6; 20,0; 25,2; 30,5; 39,2 и 39,22 мл 0,02 н раствора тиосульфата натрия. Построить график зависимости концентрации меди от объема фильтрата. Рассчитать полную динамическую емкость катионита по ионам меди.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Номер варианта	Номер задач, относящихся к данному заданию						
1	4	7	23	34	49	54	62
2	2	16	26	40	48	59	67
3	7	10	20	33	47	52	63
4	11	19	29	38	46	60	65
5	6	15	24	32	39	45	51
6	1	12	18	31	44	61	67
7	2	22	28	37	43	55	64
8	5	12	25	36	42	56	65
9	8	14	27	35	41	50	66
10	9	13	21	32	40	53	57

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаханина, Т.И. Аналитическая химия : учеб. пособие / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина. - 3-е изд., испр. и доп. - М.: Юрайт : ИД Юрайт, 2012. - 278 с. - Допущено Учебно-методич. объединением вузов по университетскому политехническому образованию

2. Отто, М. Современные методы аналитической химии. 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.

3. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: учебное пособие. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. 2012. - 368 с.: ил. ЭБС «Электронная библиотека технического вуза» (Консультант студента)

4. Мельченко Г.Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный химический анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Мельченко Г.Г., Юнникова Н.В.— Электрон. текстовые данные.— Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2005.— 104 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/14351.— ЭБС «IPRbooks», по паролю

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, М.: Дрофа, 2003 т. 1,2. 700 с.

6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения: учебн. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая Школа. 2000 - 351с.

7. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.2. Методы химического анализа: учебн. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.Н. Фадеева т др. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2000 – 494 с.

8. Аналитическая химия. Химические методы анализа. / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1993 – 400 с.

Неверная Ольга Геннадьевна
Яковлев Андрей Васильевич
Целуйкин Виталий Николаевич
Мостовой Антон Станиславович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Учебное пособие

Ответственный за выпуск О.Г. Неверная
Оригинал-макет О.Г. Неверная

Подписано в печать 14.05.2019 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman Печать RISO.
Объем 2,5 печ.л. Тираж 40 экз. Заказ № 306

413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17.
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.