



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Кафедра химии, технологии упаковочных производств

И.А. Варламова
Л.Л. Калугина
Л.Г. Коляда

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Магнитогорск
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
2011

Рецензенты:

Заведующий кафедрой технологии упаковки и переработки
ВМС Московского государственного университета прикладной
биотехнологии, доцент, кандидат технических наук
В.В. Ананьев

Доцент кафедры экологии Башкирского государственного
университета, г. Сибай, кандидат химических наук
Р.А. Сараяев

И.А. Варламова, Н.Л. Калугина, Л.Г. Коляда

Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]:
Учебное пособие / Ирина Александровна Варламова, Наталья Лео-
нидовна Калугина, Людмила Григорьевна Коляда; ФГБОУ ВПО
«МГТУ». – 2 изд., подгот. по печ. изд. 2008 г. – Электрон. текстовые
дан. (0,62 Мб). – Магнитогорск: ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2011. – 1
электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования: IBM PC, любой,
более 1 GHz; 512 Мб RAM; 10 Мб HDD; MS Windows XP и выше;
Adobe Reader 7.0 и выше; CD/DVD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с
контейнера.

Пособие предназначено для студентов всех форм обучения инже-
нерно-технических специальностей высших учебных заведений, изучаю-
щих дисциплины «Физико-химические методы анализа», «Аналитическая
химия и физико-химические методы анализа», «Экоаналитическая химия»,
«Аналитический контроль металлургического производства». Пособие
включает теоретический материал по каждому разделу, примеры решения
типовых расчетных задач и многовариантные задания для самостоятель-
ной работы студентов.

УДК 543

© Варламова И.А., Калугина Н.Л.,
Коляда Л.Г., 2011.
© ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2011.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на электродных реакциях и на переносе электричества через анализируемые растворы.

Применение электрохимических методов в количественном анализе базируется на использовании зависимости величины какого-либо измеряемого параметра (разность электрических потенциалов, сила тока, количество электричества и др.) электрохимического процесса, проходящего в анализируемом растворе, от содержания определяемого вещества в нем.

Электрохимический процесс – это процесс, сопровождающийся одновременным протеканием химической реакции и изменением электрических свойств электрохимической системы.

Электрохимическая система включает в себя электрохимическую ячейку: сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ)

1.1. Принцип метода

Потенциометрический анализ основан на измерении потенциала индикаторного электрода, величина которого зависит от концентрации определяемого вещества в растворе.

Измерение потенциала отдельного электрода практически неосуществимо, поэтому в потенциометрии в электрохимическую ячейку помещают два электрода и потенциал индикаторного электрода измеряют относительно электрода сравнения, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным и не зависит от концентрации определяемого вещества.

Если в электрохимической ячейке на электродах протекает окислительно-восстановительная реакция $aA + bB \leftrightarrow dD + mM$, сопровождающаяся переносом n электронов, то количественная зависимость между концентрацией ее компонентов и величиной электродного потенциала выражается уравнением Нернста:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(D)^d \cdot C(M)^m}{C(A)^a \cdot C(B)^b}, \quad (1.1)$$

где E_o - стандартная ЭДС реакции, В;

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, при которой протекает реакция, K ;
 F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;
 $C(A)$, $C(B)$, $C(D)$, $C(M)$ – концентрации веществ, моль/дм³.

Для стандартных условий (25°C) с учетом всех констант и перехода от натурального логарифма к десятичному уравнение (1.1) можно представить в виде

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(D)^d \cdot C(M)^m}{C(A)^a \cdot C(B)^b}. \quad (1.2)$$

Если окислительно-восстановительная реакция проходит с участием катионов водорода, то их концентрация входит в уравнения (1.1) и (1.2). Компоненты, представляющие собой твердую фазу (металл электрода, малорастворимая соль, покрывающая электрод, осадок) или газообразное вещество, практически не меняют свою концентрацию в ходе реакции, поэтому в уравнения (1.1) и (1.2) их концентрации не вводятся.

Величину ЭДС, определяемую уравнениями (1.1) и (1.2), можно рассчитать как разность реальных потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на *прямую потенциометрию (ионометрию)* и *потенциометрическое титрование*.

Прямая потенциометрия основана на непосредственном применении уравнения Нернста: по экспериментально измеренной ЭДС цепи (или потенциалу индикаторного электрода) рассчитывают концентрацию определяемого вещества – участника электрохимической реакции.

В потенциометрическом титровании в электрохимическую ячейку добавляют небольшими порциями титрант, измеряя потенциал индикаторного электрода после каждой порции прилитого титранта. В процессе титрования концентрация определяемого иона падает и соответственно изменяется потенциал электрода. Точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

1.2. Электроды, применяемые в потенциометрическом анализе

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные, мембранные электроды.

Электроды первого рода – это электроды, потенциалы которых зависят от концентрации катиона, общего с материалом электрода. Различают три разновидности электродов первого рода:

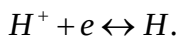
1. Металлические пластины или стержни, погруженные в раствор соли того же металла (например, Ag-электрод в растворе, содержащем катионы Ag^+). На поверхности электрода устанавливается равновесие:



Потенциал электрода зависит от концентрации катионов металла в растворе, данная зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg C(M^{n+}). \quad (1.3)$$

2. Газовые электроды, например, водородный электрод, на котором протекает обратимая реакция:



Потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, т.е. от величины pH раствора, и при комнатной температуре равен

$$E = E_o + \frac{0,059}{1} \lg C(H^+) = -0,059 pH. \quad (1.4)$$

3. Амальгамные электроды, представляющие собой амальгаму металла M , погруженную в раствор, содержащий катионы того же металла M^{n+} . Потенциал этих электродов при комнатной температуре зависит от концентрации катионов M^{n+} в растворе и концентрации металла в амальгаме по уравнению Нернста

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(M^{n+})}{C(M)}. \quad (1.5)$$

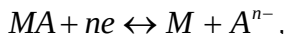
Электроды второго рода – это электроды, потенциалы которых зависят от концентрации аниона, общего с материалом электрода. Основным видом электродов второго рода являются металлические пластины или стержни, поверхность которых покрыта малорастворимой солью того же металла, погруженные в раствор, содержащий анионы, входящие в состав малорастворимой соли. Например, хлорсеребряный электрод $Ag|AgCl, KCl$. Он состоит из серебряной проволоки, покрытой малорастворимой солью $AgCl$, погруженной в раствор, содержащий KCl . Хлорсеребряный электрод от определяемого раствора отделяют стеклянной оболочкой, содержащей мембрану из пористого фарфора. На электроде протекает обратимая реакция



Тогда потенциал хлорсеребряного электрода при стандартных условиях можно представить в виде

$$E = E_o - \frac{0,059}{1} \lg C(Cl^-). \quad (1.6)$$

В общем случае для электрода второго рода, на котором протекает реакция:

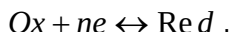


для стандартных условий потенциал рассчитывается по формуле

$$E = E_o - \frac{0,059}{n} \lg C(A^{n-}). \quad (1.7)$$

Если концентрацию ионов A^{n-} во внутренней части электрода поддерживать постоянной, то электроды второго рода можно использовать в качестве электродов сравнения, имеющих постоянное значение потенциала.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий растворимые компоненты какой-либо окислительно-восстановительной полуреакции (окисленную Ox и восстановленную Red формы определяемого вещества). На поверхности такого электрода протекает обратимая реакция



Потенциал электрода определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм данного вещества и, следовательно, электрод является индикаторным по отношению к ним. Эта зависимость может быть представлена уравнением Нернста:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(Ox)}{C(Red)}. \quad (1.8)$$

Мембранные (ионселективные) электроды – электроды, потенциал которых зависит от концентрации тех ионов в растворе, которые сорбируются тонкой мембраной электрода.

По обе стороны мембраны электрода находятся растворы, содержащие одни и те же определяемые ионы, но с неодинаковой концентрацией: внутри электрода – стандартный раствор с точно известной концентрацией определяемых ионов, вне электрода – анализируемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов. Так как концентрации ионов в этих растворах различны, то ионы на разных сторонах мембраны сорбируются в неодинаковых количествах; как следствие, возникающий при сорбции ионов на разных сторонах мембраны потенциал неодинаков. Возникает мембранная разность потенциалов. Зависимость потенциала ионселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского)

$$E = const + \frac{0,059}{z_A} \lg(C(A) + k(A, B)^{nom.} C(B)^{z_A / z_B} + \dots), \quad (1.9)$$

где *const* – константа, зависящая от свойств мембраны электрода;

z_A – число, по знаку и величине равное заряду определяемого иона *A*;

$k(A, B)^{nom.}$ – потенциометрический коэффициент селективности, характеризующий способность электрода различать определяемый ион *A* и посторонний ион *B*.

Электроды сравнения. Чтобы следить за изменением потенциала индикаторного электрода, его необходимо соединить в гальваническом элементе с другим электродом, потенциал которого известен и сохраняется неизменным в ходе проведения измерения, т.е. мало зависит от присутствия посторонних веществ. Электрод, обладающий подобными свойствами, называется электродом сравнения. Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием во внутреннем растворе электрода постоянной концентрации вещества, на которое реагирует электрод.

Наиболее распространен хлорсеребряный электрод сравнения. Как было сказано выше, потенциал хлорсеребряного электрода зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе. Если она остается постоянной, потенциал электрода сохраняет постоянное значение, зависящее только от температуры. Так при 25°C и концентрации хлорид-ионов во внутренней части электрода 1,0 моль/дм³ потенциал этого электрода равен +0,222 В.

1.3. Прямая потенциометрия

Методы прямой потенциометрии основаны на непосредственном применении уравнения Нернста для нахождения концентрации определяемого вещества по экспериментально измеренной ЭДС. Они применяются для определения концентрации ионов водорода (рН растворов), анионов, ионов металлов. К достоинствам прямой потенциометрии относятся простота и быстрота проведения измерений, для выполнения анализа требуются небольшие объемы растворов.

Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии возможно проводить непосредственно на заранее градуированном приборе либо методом градуировочного графика, либо методом добавок стандарта.

При использовании метода градуировочного графика готовят серию стандартных растворов с известным значением концентрации определяемого вещества. Эти растворы последовательно

вносят в электрохимическую ячейку, которая представляет собой стакан, в который помещают индикаторный электрод и электрод сравнения. Измеряют ЭДС стандартных растворов, тщательно промывая электроды и стакан перед заполнением ячейки каждым последующим раствором. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ЭДС – $\lg C$, где C – концентрация определяемого вещества, *моль/л*. Обычно такой график представляет собой прямую линию. Затем в электрохимическую ячейку вносят исследуемый раствор и при тех же условиях измеряют ЭДС этого раствора. По градуировочному графику находят $\lg C$ исследуемого вещества и затем рассчитывают его концентрацию.

Метод добавок стандарта заключается в том, что в электрохимическую ячейку вносят известный объем $V(X)$ исследуемого раствора с концентрацией определяемого вещества $C(X)$ и измеряют ЭДС цепи. Затем в тот же раствор добавляют точно измеренный небольшой объем стандартного раствора $V(CT)$ с известной концентрацией определяемого вещества $C(CT)$ и снова определяют ЭДС цепи. Рассчитывают концентрацию определяемого вещества в исследуемом растворе по формуле

$$C(X) = \frac{V(CT)}{V(X) + V(CT)} \left[10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} - \frac{V(X)}{V(X) + V(CT)} \right]^{-1}, \quad (1.10)$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$;

E_1 - потенциал электрода до введения добавки, В;

E_2 - потенциал электрода после введения добавки, В;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции;

0,059 – крутизна электродной функции при 25⁰С, В.

1.4. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – метод анализа, основанный на определении объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в исследуемом растворе, путем измерения в процессе титрования потенциала индикаторного электрода. В точке эквивалентности потенциал индикаторного электрода резко изменяется.

Метод универсальный, его можно применять для индикации конца титрования во всех типах титрования: кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексно-метрическом, осадительном, при титровании в неводных средах. Метод обладает высокой точностью, большой чувствительностью, позволяет проводить

титрование в мутных, интенсивно окрашенных растворах, позволяет определять отдельные компоненты смеси без предварительного разделения, исключает визуальные ошибки при титровании.

В ходе анализа титрант добавляют равными небольшими порциями, измеряя ЭДС после каждой порции прилитого титранта. По полученным данным строят кривые потенциометрического титрования (интегральные и дифференциальные) в различных координатах. На рис. 1.4.1 приведены различные типы кривых потенциометрического титрования, на которых E – измеряемая ЭДС, $V(T)$ – объем прибавленного титранта, $V(TЭ)$ – объем титранта в точке эквивалентности.

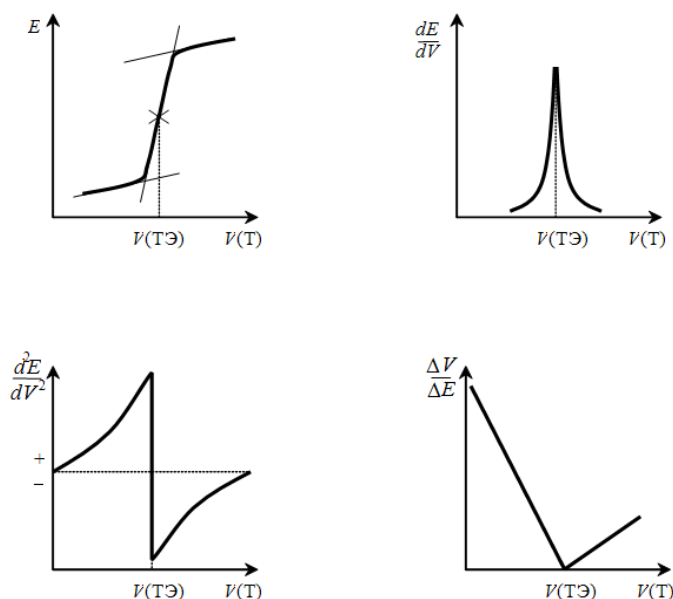


Рис. 1.4.1. Типы кривых потенциометрического титрования:
 $E - V(T)$ – интегральная кривая; $dE/dV - V(T)$ и $d^2E/dV^2 - V(T)$ – дифференциальные кривые; $\Delta V/\Delta E - V(T)$ – кривая титрования по методу Грана

По полученным кривым титрования определяют объем титранта в точке эквивалентности $V(TЭ)$ и далее рассчитывают массу определяемого вещества или его массовую долю в анализируемом образце.

1.5. Аппаратура для выполнения потенциометрических измерений

При проведении потенциометрических измерений используют электрохимическую ячейку, содержащую два электрода (электрод, индикаторный по отношению к определяемому веществу, и электрод сравнения), прибор, используемый для измерения разности потенциалов между электродами - потенциометр, а также устройство для перемешивания исследуемого раствора в ячейке.

ЭДС потенциометрической цепи можно измерять компенсационным и некомпенсационным методами. При измерении разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения в цепи нежелателен ток, поляризующий электроды и изменяющий ЭДС гальванического элемента, образованного этими электродами, поэтому разность потенциалов обычно измеряют компенсационным методом.

Принципиальная схема потенциометрической установки изображена на рис.1.5.1. При измерении, проводимом компенсационным методом, ЭДС гальванического элемента в электрохимической ячейке точно компенсируется внешним источником напряжения и через электрохимическую ячейку ток практически не проходит. На электроды в электрохимической ячейке 5 налагают напряжение от внешнего источника постоянного тока 1, направленное противоположно ЭДС ячейки. Внешнее напряжение с помощью реостата 2 постепенно изменяют до тех пор, пока через ячейку не перестанет проходить ток. Это уменьшение тока можно проследить с помощью гальванометра 4. Для того, чтобы установить этот момент, скользящий контакт *B* на сопротивлении *ABC* передвигают до тех пор, пока при включении ключа 3 через ячейку не перестает течь ток. Величину ЭДС ячейки отсчитывают по местоположению подвижного контакта *B* на шкале.

$$E_{AB} = E_{AC} \frac{l_{AB}}{l_{AC}},$$

где l_{AB} и l_{AC} – длина отдельных участков сопротивления *ABC*.

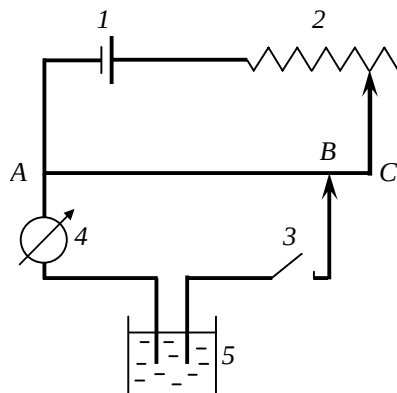


Рис.1.5.1. Потенциометрическая схема для измерения ЭДС компенсационным методом

Таким образом, когда в цепи отсутствует ток, напряжение равно ЭДС электрохимической ячейки. Так как потенциал электрода сравнения постоянен, то по величине напряжения можно вычислить потенциал индикаторного электрода в прямой потенциометрии или проследить за его изменением в процессе потенциометрического титрования.

1.6. Примеры решения задач

Пример 1.

Навеску 0,1012 г нефелинового концентрата растворили и подготовили соответствующим образом для определения катионов алюминия Al^{3+} методом потенциометрического титрования с использованием в качестве титранта 0,3 н раствора фторида натрия. В процессе титрования получены результаты, представленные в таблице (V – объем прибавленного титранта;

E – потенциал индикаторного электрода):

V, см ³	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0
E, В	0,620	0,623	0,625	0,630	0,655	0,710	0,860	0,980	1,030	1,075	1,110	1,130

По результатам анализа построить интегральную и дифференциальную кривые титрования и определить массовую долю, %, оксида алюминия в нефелиновом концентрате.

Решение

1. Строим интегральную кривую потенциометрического титрования анализируемого раствора в координатах $E - V(\text{NaF})$ (рис. 1.6.1).

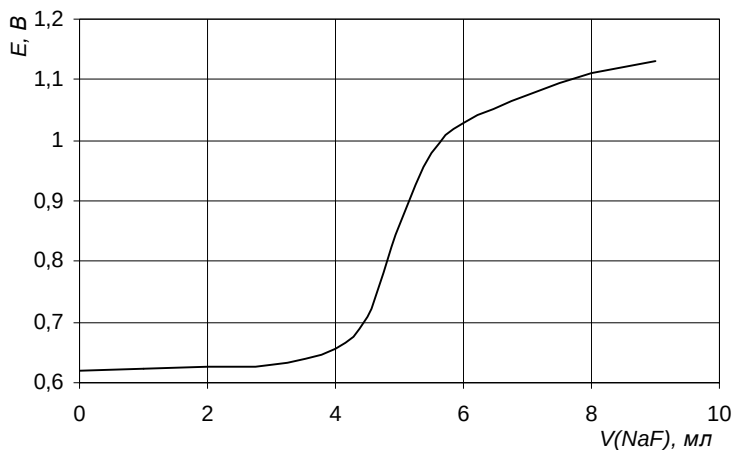


Рис.1.6.1. Интегральная кривая потенциометрического титрования раствора, содержащего ионы Al^{3+} , 0,3 н раствором NaF

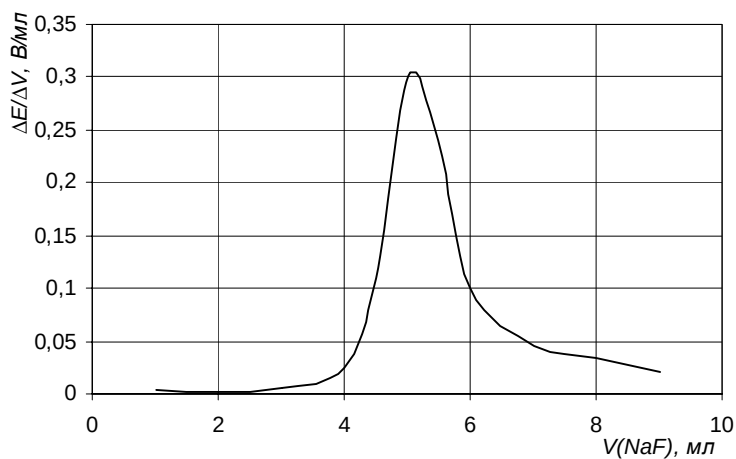


Рис. 1.6.2. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования раствора, содержащего ионы Al^{3+} , 0,3 н раствором NaF

2. Строим дифференциальную кривую титрования в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ (рис. 1.6.2), рассчитав предварительно по исходным данным показатели для этой кривой.

E, В	V, см ³	ΔE	ΔV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0,620	0			
		0,003	1,0	
0,623	1,0			0,003
		0,002	1,0	
0,625	2,0			0,002
		0,005	1,0	
0,630	3,0			0,005
		0,025	1,0	
0,655	4,0			0,025
		0,055	0,5	
0,710	4,5			0,110
		0,150	0,5	
0,860	5,0			0,300
		0,120	0,5	
0,980	5,5			0,240
		0,050	0,5	
1,030	6,0			0,100
		0,045	1,0	
1,075	7,0			0,045
		0,035	1,0	
1,110	8,0			0,035
		0,020	1,0	
1,130	9,0			0,020

3. Находим объем раствора фторида натрия в точке эквивалентности, пользуясь графиком, изображенным на рис. 1.6.2. $V_{\text{экв}}(\text{NaF}) = 4,5 \text{ см}^3$. (Эквивалентный объем титранта можно находить и по перегибу на интегральной кривой потенциометрического титрования, но в рассматриваемой задаче скачок потенциала на этой кривой (см.рис. 1.6.1) получился «размытым».)

4. Рассчитываем титр NaF по Al:

$$T(\text{NaF} / \text{Al}) = \frac{C_H(\text{NaF}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{Al})}{1000};$$

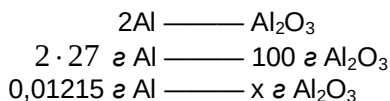
$$M_{\text{экв}}(\text{Al}) = \frac{M(\text{Al})}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$$

$$T(\text{NaF} / \text{Al}) = \frac{0,3 \cdot 9}{1000} = 0,0027 \text{ г/см}^3.$$

5. Находим массу алюминия в концентрате

$$m(\text{Al}) = T(\text{NaF} / \text{Al}) \cdot V_{\text{экв.}}(\text{NaF}) = 0,0027 \cdot 4,5 = 0,01215 \text{ г}$$

и соответствующее этой массе алюминия количество оксида алюминия:



$$x = \frac{0,01215 \times 100}{54} = 0,0225 \text{ г Al}_2\text{O}_3.$$

6. Вычисляем массовую долю, %, оксида алюминия в нефелиновом концентрате:

- в 0,1012 г технического образца содержится 0,0225 г Al_2O_3 ;

- в 100 г технического образца содержится x г Al_2O_3 ,

отсюда

$$x = \frac{100 \cdot 0,0225}{0,1012} = 22,23 \% \text{ Al}_2\text{O}_3.$$

Пример 2

Анализируемый раствор объемом 50 см^3 содержит фторид-ионы F^- . Определение фторид-ионов в этом растворе провели методом прямой потенциометрии, используя в качестве индикаторного фторидселективный электрод, а в качестве раствора сравнения – хлорсеребряный электрод. Перед началом определения измерили ЭДС шести стандартных растворов и получили следующие результаты:

$\text{C}(\text{F}^-), \text{M}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\text{pF} = -\lg \text{C}(\text{F}^-)$	6	5	4	3	2	1
ЭДС, мВ	382	325	270	210	157	100

Затем в тех же условиях измерили ЭДС цепи, заполнив электрохимическую ячейку исследуемым раствором. Она равна 250 мВ. Определить массу фторид-ионов в исследуемом растворе.

Решение

1. Построим градуировочный график, откладывая вдоль оси абсцисс показатель концентрации фторид-ионов $pF = -\lg C(F)$, а вдоль оси ординат – ЭДС цепи в мВ. Построенный график показан на рис 1.6.3.

2. По градуировочному графику определим величину pF , соответствующую ЭДС исследуемого раствора: $pF(\text{иссл.}) = 3,65$; откуда $C(F) = 2,24 \cdot 10^{-4} M$.

3. Рассчитаем массу фторид-ионов в исследуемом растворе, учитывая, что молярная масса фторид-ионов равна $M(F) = 18,998 \text{ г/моль}$:

$$m(F) = C(F) \cdot M(F) \cdot V = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 ; \\ 18,998 \text{ г/моль} \cdot 0,050 \text{ л} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ г}.$$

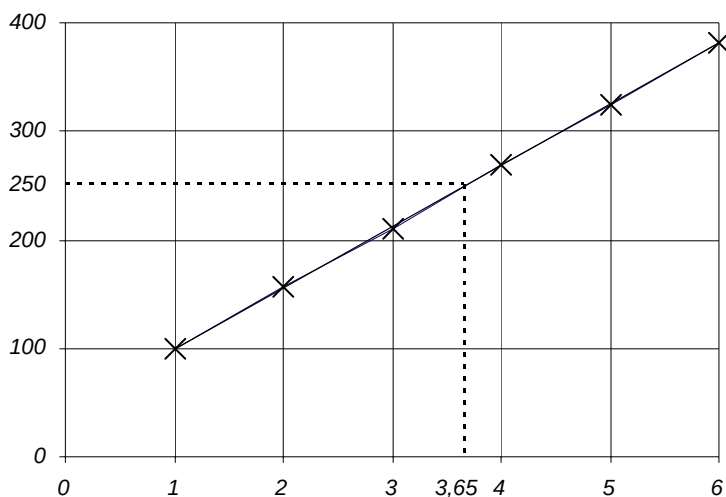


Рис. 1.6.3. Градуировочный график для определения массы фторид-ионов методом прямой потенциометрии

Пример 3

Потенциал фторидселективного электрода, погруженного в 25,0 см³ исследуемой пробы при 25⁰С, составил 105 мВ; при добавлении 1,0 см³ 0,0500 М раствора NaF он стал равен 80 мВ. Сколько миллиграмм фтора содержится в растворе исследуемой

пробы, если крутизна электродной функции на 3 мВ ниже теоретической? Молярную массу фтора принять равной 19 г/моль.

Решение

1. Воспользуемся формулой (1.10) для расчета содержания определяемого вещества по методу добавок стандарта

$$C(X) = \frac{V(CT)}{V(X) + V(CT)} \left[10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} - \frac{V(X)}{V(X) + V(CT)} \right]^{-1}.$$

2. По условию реальная крутизна электродной функции F^- -селективного электрода составляет 0,059 – 0,0003 = 0,056 В, тогда

$$C(F) = 0,05 \frac{1}{26} \left(10^{\frac{105-80}{56}} - \frac{25}{26} \right)^{-1} = 0,00105 \text{ М}.$$

3. Рассчитаем массу фтора, мг, в исследуемой пробе

$$m(F) = C(F) \cdot M(F) \cdot V = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \cdot 19 \text{ г/моль} \cdot 0,025 \text{ дм}^3 \cdot 1000 = 0,50 \text{ мг}.$$

1.7. Контрольные задания

Вариант 1

Анализируемый раствор содержит нитрат-ионы. Для их определения составили гальваническую цепь из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти стандартных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов и получили следующие результаты:

$C(\text{NO}_3^-), \text{ М}$	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	330	275	225	170	120

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ. Определите методом градуировочного графика титр нитрат-ионов в анализируемом растворе.

Вариант 2

Исходный раствор хлороводородной кислоты объемом 25,0 см³ разбавили дистиллированной водой до 100,0 см³ и получили анализируемый раствор. Отобрали 20,0 см³ этого раствора,

провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,1000 *M* раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты (*V* – объем прибавленного титранта):

<i>V, см³</i>	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
<i>pH</i>	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в анализируемом растворе графическими методами по всем четырем кривым потенциометрического титрования.

Вариант 3

Навеску сульфаниламидного препарата растворили в 10,0 *см³* разбавленной хлороводородной кислоты, получили исходный раствор, который разбавили до 100,0 *см³* и получили анализируемый раствор. Провели потенциометрическое титрование этого раствора стандартным 0,05 *M* раствором нитрита натрия и получили следующие результаты в районе точки эквивалентности (*V* – объем прибавленного титранта):

<i>V, см³</i>	15,00	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
<i>E, мВ</i>	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфаниламидного препарата в анализируемом растворе.

Вариант 4

Постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и определите нормальность соляной кислоты при титровании 15 *см³* ее раствором едкого натра (*T*(NaOH) = 0,004 *г/см³*) по следующим результатам (*V* – объем прибавленного титранта):

<i>V, см³</i>	1,0	5,0	9,0	14,0	14,4	14,8
	15,0	15,4	15,8	16,0	17,0	18,0
- <i>E, мВ</i>	80	85	90	100	110	130
	200	590	610	620	650	660

Вариант 5

При титровании 10,0 *см³* анализируемого раствора кислоты 0,1000 *N* раствором КОН получили следующие результаты (*V* – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$-E, \text{ мВ}$	276	331	350	368	410	510	610	650	668

Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E / \Delta V - V$ и определите концентрацию CH_3COOH , моль/дм^3 .

Вариант 6

Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E / \Delta V - V$ и определите концентрацию метиламина, если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора метиламина $0,2000 \text{ н}$ раствором HCl получили следующие результаты в районе точки эквивалентности (V – объем прибавленного титранта):

pH	10,42	10,12	9,56	8,42	5,9	3,24	2,55	2,25
$V, \text{ см}^3$	10,0	12,0	14,0	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
$-E, \text{ мВ}$	605	586	554	488	342	188	148	130

Вариант 7

Постройте кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E / \Delta V - V$. Определите концентрацию HCl , если при титровании $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора кислоты $0,1000 \text{ н}$ раствором NaOH получили следующие результаты в районе точки эквивалентности (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,0	10,6	11,49	11,68
$-E, \text{ мВ}$	86	132	150	209	406	615	666	678

Вариант 8

8. При потенциометрическом титровании $20,0 \text{ см}^3$ солянокислого раствора новокаина стандартным $0,100 \text{ моль/дм}^3$ раствором нитрита натрия получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
$E, \text{ мВ}$	540	550	550	550	560	670	700	710

По полученным данным определите молярную концентрацию новокаина в анализируемом растворе графическим методом по интегральным и дифференциальным кривым.

Вариант 9

Определите концентрацию NaCl в анализируемом растворе, $г/дм^3$, если при потенциометрическом титровании $20,0\text{ см}^3$ этого раствора $0,20\text{ н}$ раствором $AgNO_3$ получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
$E, \text{ мВ}$	307	328	342	370	388	428	517	606	646

Вариант 10

Навеску сплава $2,1574\text{ г}$ растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до $100,0\text{ см}^3$. Определите процентное содержание серебра в сплаве, если при потенциометрическом титровании $25,0\text{ см}^3$ приготовленного раствора $0,125\text{ н}$ раствором NaCl получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$E, \text{ мВ}$	689	670	594	634	652	518	441	401	383

Вариант 11

Определите концентрацию NH_4Cl в анализируемом растворе, $г/дм^3$, если при потенциометрическом титровании $20,0\text{ см}^3$ этого раствора $0,050\text{ н}$ раствором $Hg_2(NO_3)_2$ получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$E, \text{ мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Вариант 12

Из навески сплава массой $1,2000\text{ г}$ железо перевели в $Fe(II)$ и оттитровали $1,000\text{ н}$ раствором $Ce(SO_4)_2$ по реакции:

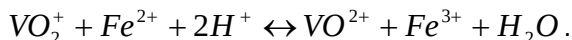


Вычислите процентное содержание железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	20,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	712	771	830	889	1110	1332	1391

Вариант 13

Из навески 2,0000 г стали ванадий перевели в раствор и оттитровали 0,1000 н раствором FeSO_4 по реакции:

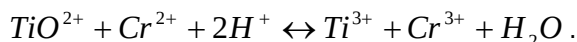


Вычислите процентное содержание ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования (V – объем прибавленного титранта):

$V_{\text{FeSO}_4}, \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	1058	999	940	901	885	841	830

Вариант 14

Из навески 0,6000 г сплава титан перевели в TiO^{2+} , оттитровали 0,1000 н раствором CrCl_2 по реакции:



Вычислите процентное содержание титана в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования (V – объем прибавленного титранта):

$V_{\text{CrCl}_2}, \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E, \text{ мВ}$	159	100	41	- 18	- 155	- 292	- 351

Вариант 15

Для титрования раствора, содержащего VO_2^+ и FeSO_4 , используется 0,1000 н раствор перманганата калия. Постройте интегральную и дифференциальную кривые потенциометрического титрования и определите содержание ванадия и железа по следующим данным (V – объем прибавленного титранта):

$V, \text{ см}^3$	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	11,0
	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	15,0	
$E, \text{ мВ}$	480	490	510	700	740	750	790
	800	880	1020	1110	1140	1150	

Вариант 16

Сколько граммов алюминия в исследуемом растворе, если при его потенциометрическом титровании 0,2000 н раствором фторида натрия получены следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V_{\text{NaF}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5
	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	
$E, \text{ мВ}$	600	610	630	640	700	1000
	1140	1180	1200	1210	1220	

Вариант 17

По данным потенциометрического титрования постройте интегральную и дифференциальную кривые титрования и найдите концентрацию хромата калия, если при титровании $50,0 \text{ см}^3 \text{ K}_2\text{CrO}_4$ $0,200 \text{ н}$ раствором CrCl_2 получены следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V(\text{CrCl}_2), \text{ см}^3$	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,5	5,7
	5,8	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	
$E, \text{ мВ}$	280	250	200	190	170	150	140	130	120
	110	110	90	71	20	-120	-150	-200	

Вариант 18

По данным потенциометрического титрования постройте интегральную и дифференциальную кривые титрования и найдите количество KI и KCl , если при титровании смеси этих веществ $0,1000 \text{ н}$ раствором AgNO_3 получены следующие результаты (V – объем прибавленного титранта):

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	5,0	7,5	9,0	9,9	9,94	9,98
	10,0	10,04	10,18	11,0	12,0	13,0
	14,0	14,9	14,93	14,97	15,0	15,1
	15,2	15,5	16,0			
$E, \text{ мВ}$	0,2	0,3	0,37	90	100	113
	150	190	200	250	270	290
	310	350	370	400	440	500
	520	550	560			

Вариант 19

Провели потенциометрическое титрование $50,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора хлорида калия KCl стандартным раствором нитрата серебра AgNO_3 с молярной концентрацией $0,1000 \text{ М}$. Вблизи точки эквивалентности получили следующие результаты (V – объем прибавленного титранта, E – ЭДС гальванической цепи):

V, см ³	23,50	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,50
E, мВ	146	165	194	233	316	340	373	385

Постройте кривые потенциометрического титрования – интегральную, дифференциальную по первой производной и кривую по методу Грана. Определите по ним молярную концентрацию и массу хлорид-ионов в анализируемом растворе

Вариант 20

В стандартных растворах CdSO_4 с различной концентрацией ионов Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы Cd – селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода.

C(Cd^{2+}), М	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	170	146	122	100	75,0

Исследуемый раствор объемом 10,0 см³ разбавили водой до 50,0 см³ в мерной колбе и в тех же условиях измерили ЭДС цепи с полученным раствором; она равна 94 мВ. Определите методом градуировочного графика молярную концентрацию ионов Cd^{2+} в исследуемом растворе.

Вариант 21

В 50,0 см³ раствора, содержащего следы Pb(II), погрузили свинецселективный электрод, потенциал которого принял значение 0,471 В. После добавки 5,0 см³ 0,0200 М раствора Pb (II) потенциал стал равен 0,449 В. Чему равна концентрация, моль/дм³, ионов свинца (II) в растворе?

Вариант 22

В растворе объемом 25,0 см³ с неизвестным содержанием ионов меди (II) потенциал Cu - селективного электрода при 25⁰С равен 190 мВ. После добавки 0,50 см³ 0,1500 М раствора Cu^{2+} он вырос до 208 мВ. Известно, что крутизна электродной функции электрода на 3 мВ ниже теоретической. Сколько миллиграммов меди (II) содержится в растворе? Молярная масса меди – 63,55 г/моль.

Вариант 23

Для определения фтора в зубной пасте из навески пасты массой 0,2000 г фтор извлекли, добавив 50,00 см³ 1 М раствора KNO_3 , и разбавили полученный раствор водой до 100,0 см³. При

25⁰С потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,0 см³ этого раствора, равен -155,3 мВ. После добавки 0,10 см³ раствора, содержащего 0,5 мг/см³ F⁻, потенциал электрода стал равен -176,2 мВ. Рассчитайте массовую долю, %, фтора в зубной пасте.

Вариант 24

Для определения ионов калия составили гальваническую цепь из индикаторного калий-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС стандартных растворов с известной концентрацией ионов калия и получили следующие результаты:

C(NO ₃ ⁻), М	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	-60,0	-7,0	46,0	100,0

Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде и объем довели до 100,0 см³. В тех же условиях, что и для стандартных растворов, измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 60,0 мВ. Определите методом градуировочного графика массовую долю ионов калия в образце.

Вариант 25

Анализируемый раствор содержит ионы кадмия (II). Для их определения составили гальваническую цепь из индикаторного кадмийселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти стандартных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов и получили следующие результаты для построения градуировочного графика:

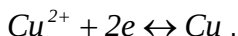
C(NO ₃ ⁻), М	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	170	146	122	100	75

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 116 мВ. Определите молярную концентрацию ионов кадмия (II) в анализируемом растворе.

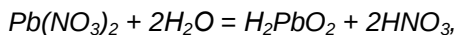
2. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ)

2.1. Принцип метода

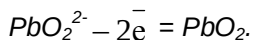
Электрогравиметрия основана на использовании процесса электролиза. Наложение внешнего напряжения на электроды электрохимической ячейки приводит к определенным электрохимическим реакциям при прохождении электрического тока через исследуемый раствор. Электрогравиметрический метод анализа заключается в восстановлении определяемого иона металла на предварительно взвешенном катоде, после чего электрод с осадком взвешивают и по разности масс находят массу металла. Обычно этот метод используют для определения малоактивных металлов, которые выделяются на отрицательно заряженном электроде (катоде), например:



В некоторых случаях определяемый металл в условиях проведения анализа можно выделить на положительно заряженном электроде (аноде); обычно выделяется оксид этого металла. Например, выделение PbO_2 на аноде из растворов, содержащих ионы Pb^{2+} , можно объяснить следующим образом: в растворе соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, вследствие гидролиза, идущего по уравнению реакции:



образуются ионы PbO_2^{2-} , передвигающиеся при электролизе к аноду, на котором проходит реакция:



Электрогравиметрические методы анализа, как и другие гравиметрические методы, должны удовлетворять определенным требованиям: определяемый ион должен выделяться количественно, полученный осадок должен быть чистым (соосаждение примесей должно быть минимальным), мелкозернистым и плотно сцепленным с поверхностью электрода (чтобы последующие операции промывания, высушивания и взвешивания не вызвали потери осадка). Для получения осадков, удовлетворяющих этим требованиям, необходимо регулировать плотность тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, на котором производится осаждение, скорость перемешивания анализируемого раствора.

Согласно законам Фарадея, количество вещества, испытывающего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества. Количество вещества, выделяющегося на электроде из растворов разных электролитов при пропускании через раствор одинакового количества электричества, пропорционально его молярной массе эквивалентов $M_{\text{экв}}$, что можно выразить формулой:

$$m = \frac{M_{\text{экв}}}{96500} I \tau, \quad (2.1)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

96500 Кл/моль – постоянная Фарадея (F), т.е. количество электричества, которое требуется для выделения 1 моль-эквивалента вещества:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n}, \quad (2.2)$$

где n – число присоединенных или отданных электронов в электродных реакциях восстановления или окисления ионов;

M – молярная масса вещества, г/моль;

$M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г.

Важной характеристикой процесса электролиза является выход по току, равный отношению количества практически выделившегося на электроде вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по законам Фарадея:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теорет}}}, \quad (2.3)$$

где η – выход по току, %.

С учетом выхода по току количество выделенного вещества будет равно:

$$m_{\text{практ}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{96500 n \cdot 100}, \quad (2.4)$$

где $m_{\text{практ}}$ – масса выделившегося вещества, г;

$m_{\text{теорет}}$ – масса вещества, которая должна была бы выделиться по законам Фарадея, г.

Для газов объем выделившегося газа находят из соотношения

$$V = \frac{V_{\text{эвб}} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta}{96500 \cdot 100}, \quad (2.5)$$

$$V_{\text{эвб.Н}_2} = 11,2 \text{ дм}^3; V_{\text{эвб.О}_2} = 5,6 \text{ дм}^3; V_{\text{эвб.Cl}_2} = 11,2 \text{ дм}^3.$$

2.2. Потенциалы разложения и выделения. Явление перенапряжения

Минимальное значение приложенной ЭДС, при которой в условиях проведения анализа начинается процесс электролиза, т.е. процесс выделения определяемого вещества на одном из электродов, называют потенциалом разложения E_d . Незначительное повышение приложенной ЭДС сверх E_d приводит к линейному нарастанию тока в соответствии с законом Ома. В области потенциалов до E_d изменение приложенной к электродам ЭДС не меняет существенно величину протекающего между ними тока. Подобные электроды называют *поляризованными* в отличие от *деполяризованных*, у которых изменение потенциала, приложенного к электродам, значительно меняет величину протекающего в электрохимической ячейке тока. Деполяризацию электродов обуславливают процессы, происходящие на них при протекании в электрохимической системе тока.

Потенциал разложения E_d можно представить в виде

$$E_d = E_a - E_k, \quad (2.6)$$

где E_a и E_k - потенциалы, необходимые для выделения вещества только на аноде или на катоде. Эти величины называют *потенциалами выделения* для соответствующих ионов при данных условиях. Потенциалы E_a и E_k можно вычислить по уравнению Нернста (1.1) и (1.2).

Общее уравнение при наложении внешнего напряжения для любого реального процесса электролиза имеет вид:

$$E_{\text{вн}} = E_a - E_k + IR, \quad (2.7)$$

где $E_{\text{вн}}$ – ЭДС внешнего источника тока, В;

I – проходящий через электрохимическую ячейку ток, А;

R – сопротивление раствора в ячейке, Ом.

То есть $E_{\text{вн}}$ должно превышать E_d на величину IR , чтобы преодолеть омическое падение напряжения в ячейке.

Очень часто значение потенциала разложения, вычисленное по уравнению (2.6), оказывается недостаточным для того, чтобы на практике начался процесс электролиза. Реальное значение потен-

циала E_d' , действительно необходимого для начала электролиза, может существенно превышать вычисленное значение E_d . Разность

$$E_d' - E_d = \eta, \quad (2.8)$$

представляющую дополнительный потенциал сверх E_d , вычисленного по уравнениям (2.6) и Нернста (1.1), и необходимую для начала электролизного процесса, называют *перенапряжением*. Причины перенапряжения – затруднения при разрядке ионов и выделении продуктов реакции на поверхности электродов.

Общее перенапряжение можно представить как сумму анодного и катодного компонентов, т.е. $\eta = \eta_a + \eta_k$. Тогда уравнение (2.8) можно представить в виде

$$E_d' = E_d + \eta = (E_a + \eta_a) - (E_k - \eta_k). \quad (2.9)$$

Перенапряжение при катодном выделении большинства металлов обычно очень мало. Высокие значения η наблюдаются при электролизном выделении двухатомных газов. Значение η сильно растет с увеличением плотности тока, т.е. с уменьшением поверхности электродов. Материал электрода и состояние его поверхности также влияют на перенапряжение: у хорошо полированных электродов η значительно больше, чем у пористых, изготовленных из того же вещества. Величина η зависит от температуры: чем выше температура раствора в ячейке, тем меньше перенапряжение.

Если электролиз вести без перемешивания и при значительной плотности тока, то появляется дополнительное *концентрационное* перенапряжение. Его возникновение связано с градиентом концентраций ионов у поверхности электродов и в объеме раствора. Концентрационное перенапряжение не является частью потенциала разложения E_d' .

В практике электрогравиметрического анализа стремятся снизить величину всех видов перенапряжения, проводя определение при энергичном перемешивании раствора в ячейке, при нагревании и невысокой плотности тока. В этом случае определяемый металл выделяется на электроде в виде плотного, равномерного покрытия, крепко держащегося на поверхности электрода.

2.3. Методы электрогравиметрии

Электролиз при постоянной силе тока. В данном методе в начале процесса на электроды подают напряжение, обеспечивающее определенный ток, значение которого в ходе проведения анализа поддерживают постоянным. Так как при проведении элек-

тролиза концентрация ионов определяемого металла в анализируемом растворе снижается, величина протекающего тока уменьшается. Следовательно, для достижения количественного выделения определяемого металла на катоде необходимо непрерывно повышать приложенный к электродам потенциал. При этом, однако, может быть достигнут потенциал выделения иона какого-то другого металла, присутствующего в растворе, который может также начать выделяться на катоде. Поэтому метод электролиза при постоянной силе тока используют при определении малоактивных металлов (находящихся в конце электрохимического ряда напряжений) в чистых растворах или в присутствии ионов более активных металлов.

Электролиз при постоянном потенциале. Электролиз ведут при постоянном значении внешнего напряжения $E_{\text{вн}}$. Сопротивление анализируемого раствора в течение электролиза в этом случае будет увеличиваться, а ток уменьшаться по мере снижения концентрации определяемого иона в растворе. Электролиз при постоянном потенциале обеспечивает большую селективность, чем электролиз при постоянной силе тока, однако, так как в течение процесса электролиза ток в электрохимической ячейке снижается, увеличивается время прохождения электролиза.

Внутренний электролиз. Электролиз в этом случае осуществляют без наложения внешнего напряжения. В этом методе используется способность металлов с более положительным значением стандартного электродного потенциала (менее активных) восстанавливаться из растворов их солей под действием металлов с меньшим значением стандартного электродного потенциала (более активных). Пластика более активного металла, являющаяся анодом, соединяется с платиновым катодом. Выделение анализируемого менее активного металла происходит на платине.

Например, определение иона Cu^{2+} в исследуемом растворе можно провести, если поместить в него платиновую и цинковую пластинки, соединенные проводником первого рода. Ионы Cu^{2+} из раствора начинают восстанавливаться на платиновом катоде, цинковый анод будет растворяться, так как в растворе проходит электрохимическая реакция:



До установления равновесия практически все ионы Cu^{2+} будут количественно выделены из раствора.

2.4. Аппаратура для электрогравиметрических определений

Установка для электроосаждения металлов, схема которой представлена на рис. 2.4.1, состоит из источника постоянного тока 1, реостата 9, позволяющего менять налагаемое напряжение, амперметра 2 и вольтметра 3 для контролирования тока и напряжения и электрохимической ячейки 4. Электрохимическая ячейка представляет собой стакан, в который наливают исследуемый раствор, помещают в него анод 5 в виде платиновой спирали и большой катод 6 в виде платиновой сетки. При выделении оксидов знаки электродов меняются: платиновая сетка становится анодом, а спираль – катодом. Раствор в процессе электролиза энергично перемешивают магнитной мешалкой. Для контроля за значением потенциала на катоде его обычно включают в дополнительную цепь с третьим электродом 7, обладающим точно определенным, постоянным потенциалом (тонкой линией обозначена его цепь). При отклонении катодного потенциала от заданного значения с помощью контакта 8 на реостате 9 вносят необходимую поправку, сохраняя заданное значение этого потенциала, если проводят электролиз при постоянном потенциале.

Такую же схему, но без дополнительной цепи с третьим электродом используют и в методе проведения электролиза при постоянной силе тока.

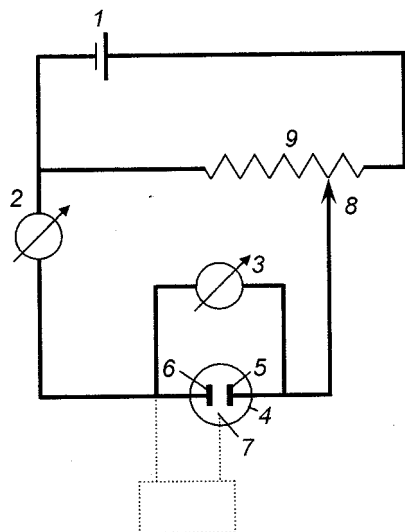


Рис. 2.4.1. Схема установки для проведения электролиза

2.5. Примеры решения задач

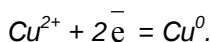
Пример 1

Навеску некоторого сплава массой 0,6578 г растворили в смеси кислот и через полученный раствор в течение 20 мин пропускали ток силой 0,2 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь, содержащаяся в растворе. Определите массовую долю меди в сплаве, если выход по току составил 80%.

Решение

1. В процессе растворения сплава образуется раствор, содержащий ионы Cu^{2+} , который затем при выполнении анализа подвергается электролизу.

В электрохимической ячейке ионы Cu^{2+} восстанавливаются на катоде



2. Рассчитаем массу меди, выделившейся на катоде:

$$m(\text{Cu}) = \frac{I \cdot \tau \cdot \eta \cdot M(\text{Cu})}{F \cdot n \cdot 100},$$

где $m(\text{Cu})$ – масса выделенного металла, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, с;

$M(\text{Cu})$ – молярная масса атома металла, г/моль;

$M(\text{Cu}) = 63,55$ г/моль;

F – постоянная Фарадея,

n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления ионов меди(II); $n = 2$;

η – выход по току, %; $\eta = 80\%$.

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,2 \cdot 20 \cdot 60 \cdot 63,55 \cdot 80}{96500 \cdot 2 \cdot 100} = 0,063 \text{ г}.$$

3. Определим массовую долю меди в сплаве

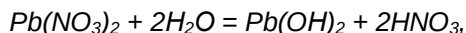
$$w(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu}) \cdot 100}{m(\text{сплава})} = \frac{0,063}{0,6578} 100 = 9,5\%.$$

Пример 2

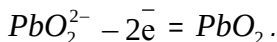
Электролиз соли свинца проводили из азотно-кислого раствора при токе 0,25 А в течение 10 мин. Рассчитайте массу PbO_2 , выделившегося на аноде.

Решение

1. Выделение PbO_2 на аноде можно объяснить следующим образом. В растворе соли $Pb(NO_3)_2$, вследствие гидролиза, идущего по уравнению реакции:



образуется амфотерный гидроксид $Pb(OH)_2$, при диссоциации которого по типу кислоты образуются ионы PbO_2^{2-} , передвигающиеся при электролизе к аноду, на котором проходит реакция:



2. Определим массу PbO_2 , выделившегося на аноде:

$$m(PbO_2) = \frac{I \cdot \tau \cdot M(PbO_2)}{F \cdot n};$$

$$M(PbO_2) = 239,2 \text{ г/моль};$$

$$m(PbO_2) = \frac{0,25 \cdot (10 \cdot 60) \cdot 239,2}{96500 \cdot 2} = 0,186 \text{ г}.$$

2.6. Контрольные задания

Вариант 1

Образец сплава содержит около 8% свинца. Какую навеску сплава необходимо взять для определения его электрогравиметрическим методом, учитывая, что масса осадка на аноде должна составлять около 0,2 г. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионные и молекулярные уравнения электролиза раствора нитрата свинца.

Вариант 2

При электрогравиметрическом определении свинца в руде для проведения анализа взята навеска 0,6280 г. Масса анода до электролиза 11,8492 г, после электролиза исследуемого раствора

12,1086 г. Вычислите процентное содержание свинца в образце руды. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионные и молекулярные уравнения реакций электролиза.

Вариант 3

Навеску цветного сплава массой 1,4420 г растворили и путем электролиза при постоянной силе тока 0,150 А за 50 мин выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 . Определите массовую долю меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%.

Вариант 4

Для определения свинца и меди электрогравиметрическим методом взята навеска бронзы 0,6144 г. При этом масса катода до электролиза составляла 4,1862 г, после электролиза исследуемого раствора – 4,2980 г. Масса анода до электролиза составляла 5,4154 г, после электролиза исследуемого раствора – 5,6692 г. Вычислите процентное содержание меди и свинца в анализируемом образце. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионные и молекулярные уравнения реакций электролиза.

Вариант 5

Электролиз соли свинца проводили из азотно-кислого раствора при токе 0,25 А в течение 20 мин. Рассчитайте массу, г, диоксида свинца PbO_2 , который выделится на аноде. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионные и молекулярные уравнения реакций электролиза.

Вариант 6

Сколько граммов кадмия выделится на электроде из раствора нитрата кадмия (II) при токе 0,1 А и продолжительности электролиза 1 ч, если выход по току составляет 93%.

Вариант 7

Сколько времени надо проводить электролиз для полного выделения меди из раствора сульфата меди (II) при токе 0,3 А, если масса ионов меди (II) в растворе 0,2 г и выход по току составляет 90%.

Вариант 8

Навеску сплава 0,4450 г перевели в раствор и провели определение содержания меди электрогравиметрическим методом при токе 0,35 А в течение 40 мин, при этом масса катода увеличи-

лась на 0,1892 г. Определите массовую долю меди в сплаве, если выход по току составляет 90%.

Вариант 9

Определите время электролиза раствора NiCl_2 , содержащего 0,25 г ионов никеля (II) при токе 0,15 А, если считать выход по току 100%. Приведите схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, ионное и молекулярное уравнения реакций электролиза.

Вариант 10

Рассчитайте время электролиза 25 см³ 0,3 н CuSO_4 для полного выделения меди, если сила тока, протекающего через раствор, составляет 0,2 А, а выход по току составляет 95%.

Вариант 11

Сколько граммов серебра выделится на катоде при электролизе раствора AgNO_3 , если сила тока, протекающего через раствор, составляет 0,25 А, выход по току 90%, время электролиза 40 мин?

Вариант 12

Сколько граммов диоксида свинца выделится на аноде при электролизе соли свинца в азотной кислоте, если сила тока, протекающего через раствор, составляет 0,1 А, время электролиза 20 мин, выход по току 85%?

Вариант 13

Сколько граммов цинка выделится на катоде при электролизе 50 см³ 0,1 н ZnSO_4 , если сила тока, протекающего через раствор, составляет 0,3 А, время электролиза 10 мин, выход по току 95%? Достигается ли при этом полное выделение цинка на катоде?

Вариант 14

Сплав содержит около 30% меди, взятая для проведения анализа электрогравиметрическим методом навеска сплава составляет 2,5420 г. Какое время необходимо проводить электролиз взятой навески, чтобы выделение меди из раствора CuSO_4 на катоде было полным при токе 0,5 А, если выход по току 90%?

Вариант 15

Какую навеску сплава, содержащего приблизительно 2,5% меди, надо взять для определения Си электрогравиметрическим

методом, если масса выделившейся меди на катоде должна составлять 0,1 г?

Вариант 16

При определении меди в сплаве электрогравиметрическим методом взята навеска 4,2830 г, которая после растворения переведена в мерную колбу емкостью 200,0 см³. Для проведения анализа в электрохимическую ячейку поместили 50,0 см³ полученного раствора. Масса электрода до электролиза составляла 26,1824 г, после электролиза – 26,3111 г. Вычислите массовую долю меди в исследуемом образце.

Вариант 17

Сплав содержит 1,8% меди, для электролиза взята навеска 3,62 г. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе, если выход по току равен 100%?

Вариант 18

Определите время, теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из 40,0 см³ раствора CdSO₄ концентрацией 0,0466 М, если электролиз проводился при силе тока 0,10 А и выход по току составлял 100%.

Вариант 19

Определите выход по току цинка, если при электролизе раствора ZnSO₄ при силе тока 2 А в течение 20 мин на катоде выделилось 0,8 г Zn.

Вариант 20

Навеску руды массой 1,2500 г, содержащую никель, растворили, отделили мешающие компоненты, поместили в электрохимическую ячейку и пропустили через анализируемый раствор ток силой 150 мА. По истечении 20 мин весь никель выделился на катоде. Определите массовую долю никеля в руде, если выход по току составлял 97%.

Вариант 21

Навеску цветного сплава массой 1,8110 г растворили и путем электролиза при постоянной силе тока 0,220 А за 40 мин выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO₂. Определите массовую долю меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%.

Вариант 22

Определите время, теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из $50,0 \text{ см}^3$ раствора CdSO_4 концентрацией $0,0435 \text{ M}$, если электролиз проводился при силе тока $0,10 \text{ A}$ и выход по току составлял 100% .

Вариант 23

Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока $1,0 \text{ A}$ за 35 мин было выделено на катоде $0,3772 \text{ г}$ металла. Определить, какой металл был в растворе, если выход по току составлял 100% .

Вариант 24

Навеску цинковой руды массой $1,4000 \text{ г}$ перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока $1,0 \text{ A}$ в течение 13 мин . Рассчитать массу выделившегося цинка и массовую долю ZnO в руде, если выход по току составлял 100% .

Вариант 25

В анализируемом растворе, содержащем ионы трехвалентного металла, провели анализ электрогравиметрическим методом. В результате электролиза при силе тока $1,0 \text{ A}$ за 15 мин было выделено на катоде $0,6497 \text{ г}$ металла. Определить, какой металл был в растворе, если выход по току составлял 100% .

3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (КОНДУКТОМЕТРИЯ)

3.1. Электропроводность растворов

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности растворов.

При растворении в воде кислот, оснований или солей образуются ионы, которые находятся в непрерывном беспорядочном движении. Под действием внешнего источника напряжения движение ионов становится направленным – каждый ион перемещается по направлению к электроду с противоположным знаком заряда. Движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и противоположно заряженных ионов. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Величина, обратная сопротивлению раствора R , называется электропроводностью раствора W

$$W = \frac{1}{R}. \quad (3.1.1)$$

Единицей измерения электропроводности является Ом^{-1} или См (Сименс).

Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома, согласно которому сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами ℓ и обратно пропорционально площади их поверхности S :

$$R = \rho \frac{\ell}{S}, \quad (3.1.2)$$

где ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$.

При $\ell = 1 \text{ м}$ и $S = 1 \text{ м}^2$, имеем $R = \rho$, следовательно удельное сопротивление равно сопротивлению 1 м^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (3.1.3)$$

Удельная электропроводность – это электропроводность 1 м^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 м^2 каждый на расстоянии 1 м друг от друга. Для практического ис-

пользования более удобной единицей объема является см^3 или дм^3 , тогда удельная электрическая проводимость будет измеряться в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводность раствора зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. Зависимость κ от концентрации растворов приведена на рис. 3.1.1. Прежде всего, удельная электропроводность растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых.

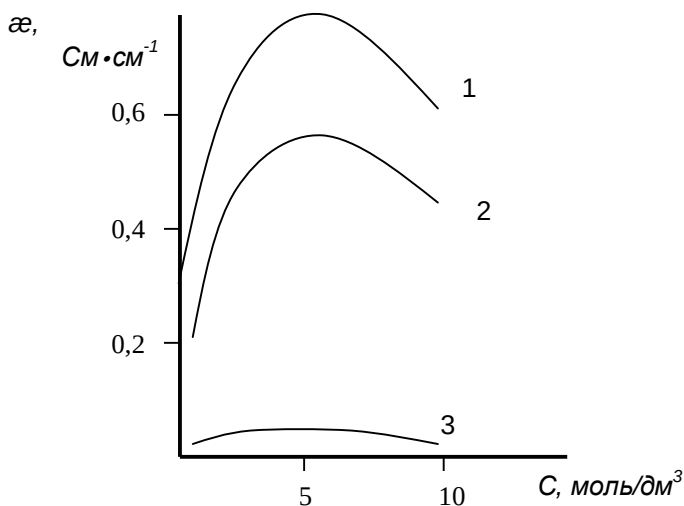


Рис. 3.1.1. Зависимость κ растворов от концентрации:
1 – HCl; 2 – KOH; 3 – CH_3COOH

В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. Рост электрической проводимости с концентрацией обусловлен увеличением числа ионов, переносящих электричество. Однако, в концентрированных растворах возникают силы межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего происходит образование межмолекулярных ассоциатов, увеличивается вязкость раствора, что снижает скорость движения ионов и электрическую проводимость. Кроме того, у слабых электролитов в концентрированных растворах снижается степень диссоциации и, следовательно, число ионов.

Как суммарный результат действия этих факторов на кривой возникает максимум. Для измерений обычно используют участок

кривой с возрастающей κ , т.е. область разбавленных и умеренно концентрированных растворов.

При повышении температуры удельная электропроводность растворов электролитов увеличивается

$$\kappa_2 = \kappa_1 \cdot [1 + a \cdot (T_2 - T_1)], \quad (3.1.4)$$

где κ_1 и κ_2 – удельная проводимость при температурах T_1 и T_2 ;

a – температурный коэффициент проводимости (для сильных кислот 0,016; для сильных оснований 0,019 и для солей 0,022).

Электропроводность растворов увеличивается приблизительно на 2% при повышении температуры на 1 градус. Это связано с тем, что при повышении температуры уменьшается степень гидратации и вязкость растворов.

Эквивалентная электрическая проводимость раствора λ – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль эквивалента электролита при данной концентрации. Она численно равна электрической проводимости 1 м³ раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества, при расстоянии между электродами равном 1 м. Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например, K^+ , Cl^- , $1/2 Mg^{2+}$, $1/3 Al^{3+}$.

В системе СИ единицей измерения λ является $См \cdot м^2 \cdot моль^{-1}$. На практике чаще пользуются единицей измерения $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$.

Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением

$$\lambda = 1000 \cdot \kappa / C, \quad (3.1.5)$$

где C – молярная концентрация эквивалента, $моль/дм^3$.

Эквивалентная проводимость как сильных, так и слабых электролитов с увеличением концентрации уменьшается (рис. 3.1.2). При бесконечно большом разбавлении эквивалентная проводимость стремится к предельному значению λ_∞ . Эта величина отвечает электропроводности гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

Предельная эквивалентная проводимость λ_∞ равна сумме предельных проводимостей или подвижностей катиона и аниона

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty(+)} + \lambda_{\infty(-)}, \quad (3.1.6)$$

где $\lambda_{\infty(+)}$ и $\lambda_{\infty(-)}$ – подвижности катиона и аниона.

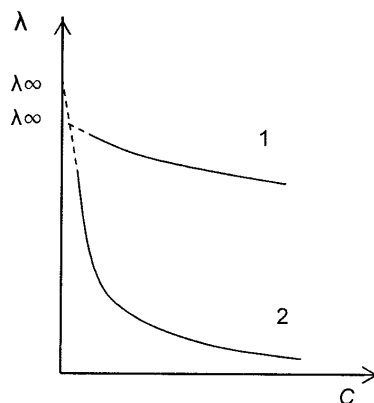


Рис. 3.1.2. Зависимость эквивалентной проводимости λ от концентрации: 1 – HCl; 2 – CH_3COOH

Численные значения подвижностей ионов в водном растворе при комнатной температуре находятся в пределах от 30 до $70 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и лишь у ионов H^+ и OH^- они существенно превышают эти значения (табл. 3.1.1), что связано с особым механизмом перемещения этих ионов в электрическом поле.

Таблица 3.1.1

Подвижности ионов, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Катион	$\lambda_{\infty(+)}$	Анион	$\lambda_{\infty(-)}$
H^+	349,8	OH^-	199,0
K^+	73,5	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0
NH_4^+	73,5	Br^-	78,1
$1/2 \text{Pb}^{2+}$	69,5	I^-	76,8
$1/3 \text{Fe}^{3+}$	68,0	Cl^-	76,4
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	63,9	NO_3^-	71,4
Ag^+	61,9	$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	69,8
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	ClO_4^-	67,3
Na^+	50,1	HCO_3^-	44,5
$1/2 \text{Mg}^{2+}$	53,1	CH_3COO^-	40,9

3.2. Методы кондуктометрии

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности от концентрации. Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Прямая кондуктометрия используется для определения ряда физико-химических характеристик электролитов и растворов, например, степени и константы диссоциации слабых электролитов. Для расчета степени диссоциации слабого электролита α используют уравнение

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (3.2.1)$$

Константу диссоциации бинарного электролита можно рассчитать по уравнению

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} \cdot \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (3.2.2)$$

Прямая кондуктометрия ограниченно применяется в аналитической химии, так как электропроводность раствора – величина аддитивная, определяемая наличием всех ионов в растворе. Метод используют для оценки чистоты растворителя, контроля качества морских, речных и минеральных вод.

Большее применение имеет *кондуктометрическое титрование*. В результате протекающей химической реакции между анализируемым электролитом и титрантом изменяется ионный состав раствора и его электропроводность. Для кондуктометрического титрования пригодны кислотно-основные или осадительные реакции, сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

Титрование по методу нейтрализации

При титровании сильной кислоты HCl сильным основанием $NaOH$ в растворе в любой момент находятся ионы H^+ , Cl^- , Na^+ и OH^- и электропроводность раствора будет определяться их концентрациями и подвижностями (рис.3.2.1).

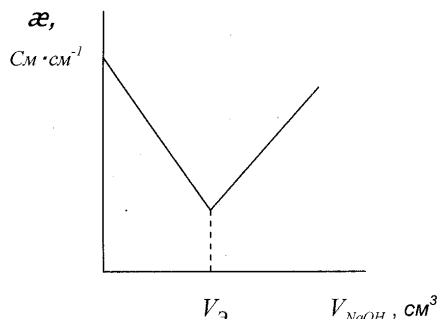
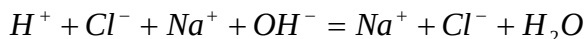


Рис. 3.2.1. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

По мере добавления титранта NaOH в анализируемый раствор



удельная электропроводность начнет резко снижаться (см. рис. 3.2.1.), так как ионы H^+ будут замещаться менее подвижными ионами Na^+ (табл. 3.1.1). После того, как вся кислота будет оттитрована, удельная электропроводность начнет повышаться за счет появления избытка ионов OH^- . Минимум на кривой титрования соответствует точке эквивалентности – конечной точке титрования $V_{\text{Э}}$. При титровании смеси сильной и слабой кислот кривая имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности (рис. 3.2.2): первая показывает объем щелочи, израсходованный на титрование сильной кислоты, а вторая – общий объем щелочи, израсходованный на титрование обеих кислот.

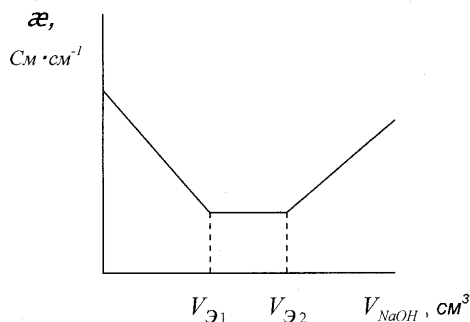


Рис. 3.2.2. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот

Титрование по методу осаждения

Вид кривой кондуктометрического титрования по методу осаждения зависит от концентрации и подвижности ионов и растворимости образующегося соединения.

Рассмотрим, как изменяется удельная электропроводность в процессе титрования раствора нитрата свинца (II) раствором сульфата натрия (рис. 3.2.3):

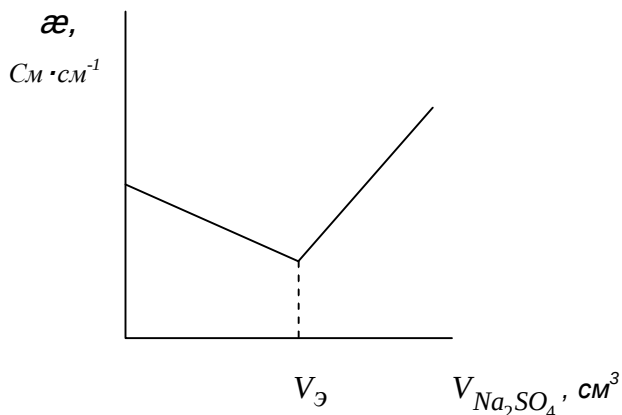
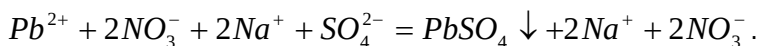
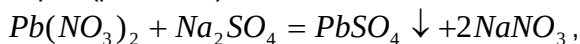


Рис. 3.2.3. Кривая кондуктометрического титрования нитрата свинца (II) сульфатом натрия

До точки эквивалентности удельная электропроводность раствора будет снижаться, так как ион Pb^{2+} с подвижностью $69,5 \text{ См} \cdot см^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ заменяется ионом Na^+ с подвижностью $50,1 \text{ См} \cdot см^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Когда все ионы Pb^{2+} будут осаждены, прибавление титранта вызовет резкое увеличение электропроводности благодаря повышению концентрации ионов Na^+ и SO_4^{2-} в растворе. Зная точку эквивалентности и титр раствора Na_2SO_4 , можно определить содержание $Pb(NO_3)_2$ в анализируемом растворе.

Кондуктометрическое титрование обладает рядом достоинств:

- возможность титрования интенсивно окрашенных и мутных растворов;
- дифференцированное титрование смесей веществ;
- одновременное определение многих катионов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} и др.) и анионов (Cl^- , Br^- , I^- и др.), некоторые смеси катионов могут быть определены без предварительного химического разделения;
- возможность проведения автоматического анализа;
- погрешность кондуктометрического титрования составляет не более 2-3%;
- нижний предел определяемых концентраций составляет 10^{-4} моль/дм³.

3.3. Решение типовых задач

Пример 1

Сопротивление 0,5 М раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью 1,35 см² и расстоянием между ними 0,45 см равно 4,86 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

Решение

1. Найдем удельную электропроводность раствора по формуле (3.1.3)

$$\kappa = \frac{1}{\rho}.$$

Удельное сопротивление ρ выразим из формулы (3.1.2)

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \rightarrow \rho = \frac{R \cdot S}{\ell}.$$

$$\text{Тогда } \kappa = \frac{\ell}{R \cdot S} = \frac{0,45}{4,86 \cdot 1,35} = 0,0682 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

2. Найдем эквивалентную электропроводность раствора по формуле (3.1.5)

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 0,0682}{0,5 \cdot 2} = 68,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 2

Анализируемую смесь HCl и CH_3COOH поместили в мерную колбу вместимостью $50,00 \text{ см}^3$ и довели водой до метки. При титровании $10,00 \text{ см}^3$ раствора $0,1 \text{ M}$ NaOH получили следующие результаты:

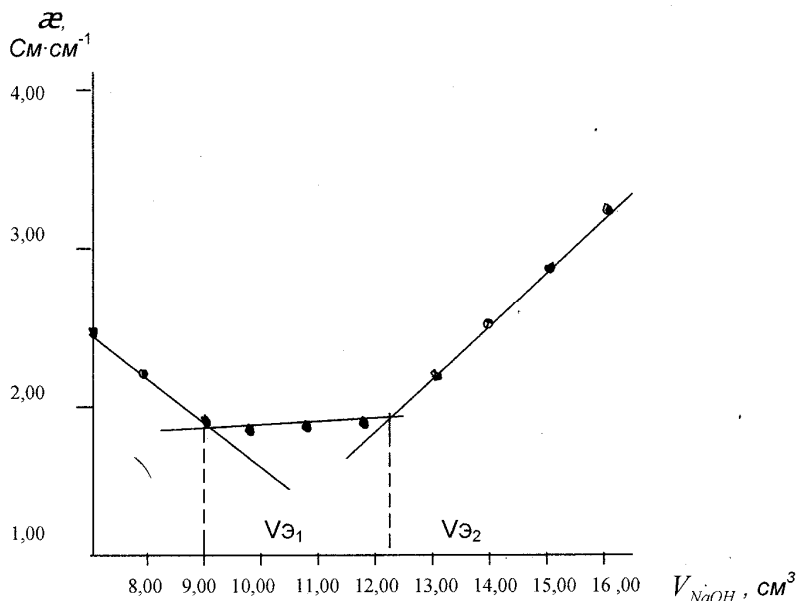
$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

Построить кривую титрования и определить массу HCl и CH_3COOH в исходном растворе, г.

Решение

1. Строим график зависимости удельной электропроводности от объема титранта.



По графику находим эквивалентный объем NaOH , пошедший на титрование HCl : $V_{\text{э}} = 9,00 \text{ см}^3$ и эквивалентный объем NaOH , пошедший на титрование CH_3COOH :

$$V_{\text{э}} = V_{\text{э}_2} - V_{\text{э}_1} = 12,40 - 9,00 = 3,40 \text{ см}^3.$$

2. Рассчитаем титр NaOH по HCl

$$T_{\text{NaOH} / \text{HCl}} = \frac{C_{\text{э}(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{э}(\text{HCl})}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 36,5}{1000} = 0,00365 \text{ г} / \text{см}^3.$$

3. Найдем массу HCl в анализируемом растворе

$$m_{(\text{HCl})} = T_{\text{NaOH} / \text{HCl}} \cdot V_{\text{э NaOH}} = 0,00365 \cdot 9,00 = 0,03285 \text{ г} / \text{см}^3.$$

4. Найдем массу HCl в анализируемой смеси с учетом его разбавления

$$m_{(\text{HCl}) \text{ см}} = \frac{m_{(\text{HCl})} V_k}{V_a} = \frac{0,03285 \cdot 50,00}{10,00} = 0,1643 \text{ г},$$

где V_k – объем колбы;

V_a – объем аликвоты.

5. Рассчитаем титр NaOH по CH_3COOH

$$T_{\text{NaOH} / \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{э}(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{э}(\text{CH}_3\text{COOH})}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 60}{1000} = 0,006 \text{ г} / \text{мл}.$$

6. Найдем массу CH_3COOH в анализируемом растворе

$$m_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = T_{\text{NaOH} / \text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{э NaOH}} = 0,006 \cdot 3,40 = 0,0204 \text{ г}.$$

7. Найдем массу CH_3COOH в анализируемой смеси с учетом разбавления раствора

$$m_{(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ см}} = \frac{0,0204 \cdot 50,00}{10,00} = 0,102 \text{ г}.$$

Пример 3

Удельная электропроводность $0,0109 \text{ М}$ раствора аммиака равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить константу диссоциации.

Решение

1. Определим эквивалентную электропроводность раствора

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 1,02 \cdot 10^{-4}}{0,0109} = 9,38 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. На основании подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- (табл. 3.1.1) рассчитаем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{NH}_4^+) + \lambda_{\infty}(\text{OH}^-) = 73,5 + 199,0 = 272,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

3. Рассчитаем степень диссоциации α по формуле (3.2.1)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{9,38}{272,5} = 0,0344.$$

4. Рассчитаем константу диссоциации по формуле (3.2.2):

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,0344^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0344} = 1,33 \cdot 10^{-5}.$$

3.4. Задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

При титровании 50 см^3 соляной кислоты 0,01 н раствором NaOH получили следующие данные:

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	0	2	4	6	8	10
Электропроводность раствора $W \cdot 10^{-3}, \text{Ом}^{-1}$	1,500	1,090	0,672	0,633	0,991	1,350

Построить кривую титрования в координатах $W - V_{\text{NaOH}}$. Определить точку эквивалентности. Рассчитать нормальность соляной кислоты.

Вариант 2

Найти сопротивление раствора азотной кислоты, Ом , если площадь электродов равна 11,2 см^2 , расстояние между электродами 0,65 см , удельная электропроводность 0,15 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 3

При титровании $50,00 \text{ см}^3$ смеси NaOH и NH_3 $0,01 \text{ M HCl}$ получили следующие данные:

$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	0	1,00	2,00	3,00	4,00
$\alpha, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71

$V_{\text{HCl}}, \text{см}^3$	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
$\alpha, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	4,79	5,85	6,93	9,00	12,08	15,13

Построить кривую титрования и вычислить концентрацию NaOH и NH_3 в исследуемом растворе, г/дм^3 .

Вариант 4

Для ряда стандартных растворов уксусной кислоты получены следующие значения удельной электропроводности:

$C_{(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{моль/л}$	0,083	0,42	0,83	1,25	1,67
$\alpha, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	1,75	0,73	0,45	0,32	0,24

Построить график и найти титр кислоты, если удельная электропроводность равна $1,00 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 5

При титровании раствора BaCl_2 $0,2000 \text{ н}$ H_2SO_4 получили данные по шкале прибора:

$V_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{см}^3$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Показания прибора	62,0	43,0	29,5	22,0	19,2

Построить кривую титрования и определить содержание BaCl_2 , г , в исследуемом растворе.

Вариант 6

Определить удельную электропроводность раствора сульфата калия, если его сопротивление $2,5 \text{ Ом}$, площадь электродов 5 см^2 , расстояние между ними $0,75 \text{ см}$.

Вариант 7

Зависимость удельной электропроводности HF от концентрации характеризуется следующими данными:

$C_{(HF)}, \text{моль/дм}^3$	0,030	0,060	0,120	0,240	0,480	1,500
$\kappa \cdot 10^{-4}, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	8,0	12,3	21	36	67	200

Определить концентрацию раствора, г/дм^3 , если его удельная электропроводность равна $45 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 8

При титровании 100 мл раствора CH_3COOH 0,5 н раствором едкого натра были получены следующие результаты:

$V_{(\text{NaOH})}, \text{см}^3$	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
$R, \text{Ом}$	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Определить молярную концентрацию эквивалентов (нормальность) уксусной кислоты.

Вариант 9

Анализируемую смесь HCl и CH_3COOH поместили в мерную колбу вместимостью 100,00 см^3 и довели водой до метки. При титровании 20,00 см^3 раствора 0,1 М NaOH получили следующие результаты

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	2,66	2,39	2,12	2,02	2,04	2,08	2,11	2,25	2,60	2,96

Построить кривую титрования и определить массу HCl и CH_3COOH в исходном растворе, г.

Вариант 10

При титровании 25 см^3 смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н раствором едкого натра были получены следующие результаты по шкале высокочастотного прибора:

$V_{(\text{NaOH})}, \text{см}^3$	2	4	5	6	7	8	9
Показатели прибора	62	51	37	32	23	21	23

$V_{(\text{NaOH})}, \text{см}^3$	11	13	15	16	17	18	19
Показатели прибора	26	31	37	37	44	56	68

Определить концентрацию этих кислот, г/дм^3 .

Вариант 11

Удельная электропроводность 5% раствора $Mg(NO_3)_2$ равна $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, плотность его $1,038 \text{ г/см}^3$. Вычислить значение эквивалентной электропроводности и степени диссоциации соли в растворе.

Вариант 12

При титровании раствора уксусной кислоты 0,5 н раствором $NaOH$ были получены следующие результаты:

$V_{(NaOH)}, \text{ см}^3$	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
$R, \text{ Ом}$	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Определить содержание уксусной кислоты, г, в титруемом растворе.

Вариант 13

Для различных молярных концентраций $NaOH$ в воде получили следующие эквивалентные электропроводности растворов:

$C_{(NaOH)}, \text{ моль/дм}^3$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$\lambda, \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	219	213	206	203	197

Построить график зависимости λ от $C_{(NaOH)}$ и определить массовую долю $NaOH$ в растворе, если его удельная электропроводность $0,045 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 14

Определить константу диссоциации NH_4OH , если эквивалентная электропроводность $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора NH_4OH равна $12,43 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вариант 15

При титровании 50 см^3 раствора уксусной кислоты 1М раствором гидроксида калия были получены следующие данные:

$V_{(KOH)}, \text{ см}^3$	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,5	8,5
$W, \text{ См}$	37,5	34,0	31,1	28,5	26,6	26,4	27,5	26,0

Определить титр раствора уксусной кислоты.

Вариант 16

При титровании 25 см^3 азотной кислоты 10% раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

$V_{(\text{NaOH})}, \text{см}^3$	1,6	3,0	4,6	7,8	10,0	16,7
$\kappa, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	1,60	1,28	0,93	0,82	1,19	1,48

Найти молярную концентрацию азотной кислоты.

Вариант 17

Через раствор нитрата серебра, содержащего $3 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$ AgNO_3 , пропускали ток напряжением 0,55 В и силой 5 мА, расстояние между электродами 1,8 см; площадь электродов $1,64 \text{ см}^2$. Какова эквивалентная электропроводность данного раствора?

Вариант 18

При кондуктометрическом титровании сульфата натрия 0,1 М раствором ацетата бария были получены следующие данные:

$V_{(\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2)}, \text{см}^3$	0,5	1	2	3	4	5
$W, \text{См}$	4,0	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

Построить график и определить количество моль эквивалентов Na_2SO_4 .

Вариант 19

При кондуктометрическом титровании 0,05 М раствора Na_2SO_4 0,8 М раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получили следующие данные:

$V_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)}, \text{см}^3$	1	2	3	4	5	6
$W, \text{См}$	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10

Построить график и определить объем раствора Na_2SO_4 , взятый для анализа.

Вариант 20

При кондуктометрическом титровании 50 см^3 смеси HCl и CH_3COOH 1 М раствором аммиака получены следующие результаты:

$V_{(\text{NH}_4\text{OH})}, \text{см}^3$	0,5	1	2	3	3,5	4	4,5	5	6
$W, \text{См}$	4,00	3,21	1,85	1,00	1,22	1,48	1,50	1,51	1,50

Построить график и определить соотношение кислот в смеси, %.

Вариант 21

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

$V_{(H_2SO_4)}, \text{ см}^3$	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 $BaCl_2$ (э) в исследуемом растворе.

Вариант 22

При измерении электропроводности раствора $CaCl_2$ в воде для различных содержаний его были получены следующие данные:

$\omega_{(CaCl_2)}, \%$	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0
$\kappa, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94

Построить график и рассчитать нормальность раствора $CaCl_2$, если его удельная электропроводность $2,00 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вариант 23

При кондуктометрическом титровании 50 см^3 соляной кислоты 2 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

$V_{(KOH)}, \text{ см}^3$	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	2,35
$\kappa, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	3,96

Построить график и определить нормальность соляной кислоты.

Вариант 24

Вычислить степень и константу диссоциации муравьиной кислоты $HCOOH$ при разведении 1 моля в 64 л растворителя, если удельная электропроводность раствора равна $3,75 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а подвижность иона $HCOO^-$ равна $54,6$.

Вариант 25

При титровании 50 см^3 раствора, содержащего $NaOH$ и NH_4OH $0,01 \text{ н}$ HCl , получили следующие данные:

$V_{(HCl)}, \text{ см}^3$	0	1	2	3	4	5
$W \cdot 10^{-3}, \text{ См}$	5,68	4,46	3,20	-	3,00	3,84

$V_{(HCl)}, \text{ см}^3$	6	7	8	9	10
$W \cdot 10^{-3}, \text{ См}$	4,68	5,50	7,00	10,80	14,55

Построить график титрования и рассчитать концентрацию, g/dm^3 , $NaOH$ и NH_4OH в исследуемом растворе.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (молекулярная абсорбционная спектроскопия)

4.1. Краткие теоретические основы метода

Методы анализа, основанные на поглощении (абсорбции) световой энергии атомами и молекулами анализируемых веществ, представляют большую группу абсорбционных оптических методов, получивших очень широкое применение. Фотометрический метод анализа – это анализ, основанный на поглощении света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

Для проведения фотометрического анализа определяемый элемент переводят в окрашенное соединение, поглощающее свет. Через раствор с этим соединением пропускают световой поток интенсивностью J_0 (рис. 4.1.1), который при прохождении через поглощающий раствор, разлагается на составляющие:

$$J_0 = J_{отр} + J_{рас} + J_{абс} + J.$$

Здесь $J_{отр}$ – интенсивность светового потока, отраженного от стенок сосуда и поверхности раствора;

$J_{рас}$ – интенсивность светового потока, рассеиваемого частицами вещества;

$J_{абс}$ – интенсивность светового потока, поглощенного (абсорбированного) окрашенным веществом;

J – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

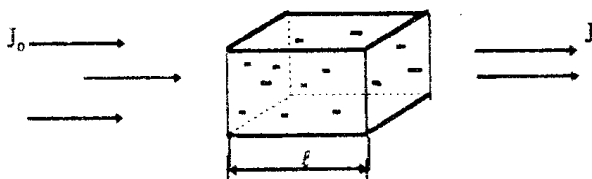


Рис. 4.1.1. Прохождение светового потока через окрашенный раствор

Таким образом, после прохождения через исследуемый раствор световой поток будет ослаблен и $J < J_0$. Отношение J/J_0 показывает, какая доля падающего на раствор светового потока поглощается (абсорбируется) окрашенным веществом (доля рассеянного $J_{рас}$ и отраженного $J_{отр}$ света обычно мала и ею пренебрегают). Величину J/J_0 называют светопропусканием

T , обратную ей величину $\frac{1}{T} = \frac{J_0}{J}$ – светопоглощением, а десятичный логарифм светопоглощения $\lg \frac{1}{T} = \lg \frac{J_0}{J}$ – оптической плотностью A .

Оптическая плотность связана с концентрацией светопоглощающих частиц в растворе соотношением

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon \ell C, \quad (4.1.1)$$

где ℓ – толщина поглощающего слоя, см;

C – концентрация вещества в растворе, моль/дм^3 ;

ε – молярный коэффициент светопоглощения, $\text{дм}^3 \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Уравнение (4.1.1) является математическим выражением основного закона светопоглощения или закона Бугера-Ламберта-Бера: оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества и толщине слоя раствора.

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации при постоянном значении ℓ получается прямая линия (рис. 4.1.2), проходящая через начало координат.

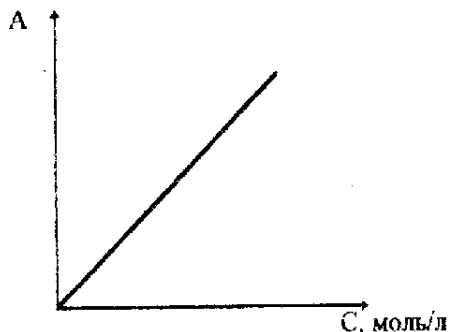


Рис. 4.1.2. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе

Из уравнения (4.1.1) следует, что молярный коэффициент светопоглощения равен оптической плотности раствора $\varepsilon = A$ при $C = 1 \text{ моль/дм}^3$ и $\ell = 1 \text{ см}$. Молярный коэффициент светопогло-

щения зависит от длины волны проходящего через раствор светового потока, температуры раствора, природы растворенного вещества и не зависит от концентрации вещества C и толщины поглощающего слоя l . Величина ϵ является характеристикой окрашенного соединения, для разных веществ она различна. Для слабоокрашенных веществ (таких, как хромат калия) $\epsilon = 400 \div 500$, для интенсивно окрашенных (например, соединения цинка и кадмия с дитизоном) $\epsilon = 85000 \div 120000$. Значения ϵ определяют различными методами по экспериментальным данным. Величина ϵ является характеристикой чувствительности метода анализа.

На практике могут наблюдаться отклонения от основного закона светопоглощения. На рис. 4.1.3 представлена зависимость оптической плотности растворов от концентрации светопоглощающего вещества при подчинении системы основному закону светопоглощения (кривая 1); при отрицательном отклонении (кривая 2) и при положительном отклонении (кривая 3).

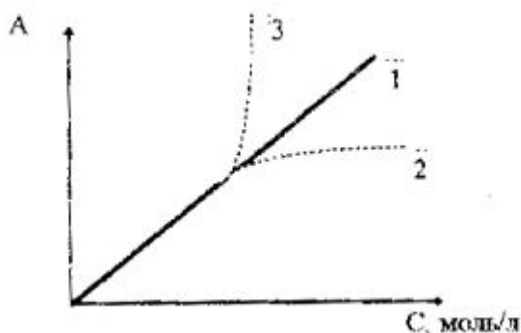


Рис. 4.1.3. Зависимость оптической плотности от концентрации

Отклонения наблюдаются в основном в областях высоких концентраций по следующим причинам:

- 1) при высоких концентрациях уменьшается степень диссоциации и наблюдается ассоциация ионов;
- 2) возможно протекание таких побочных процессов, как гидролиз (протолиз), гидратация (сольватация), комплексообразование, образование промежуточных продуктов и коллоидов;
- 3) деформация молекул и ионов окрашенных комплексных соединений при высокой концентрации в растворе ионов посторонних электролитов;

4) изменение концентрации ионов водорода H^+ и, следовательно, pH раствора сильно влияет на устойчивость окрашенных комплексных соединений, поглощающих свет, и может привести к их разрушению или изменению состава внутренней сферы.

Возможны и другие причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, поэтому в спектрофотометрическом методе анализа работают в той области определяемых концентраций, где соблюдается основной закон светопоглощения, эту область называют рабочей областью концентраций, только в этой области анализ выполняется с достаточной точностью.

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряют при длине волны падающего светового потока λ_{max} , которую определяют по электронному спектру светопоглощения рассматриваемого вещества.

Электронные спектры светопоглощения представляют собой графическую зависимость оптической плотности A от длины волны поглощаемого светового потока λ (рис. 4.1.4). Обычно спектры окрашенных соединений имеют один, реже два максимума.

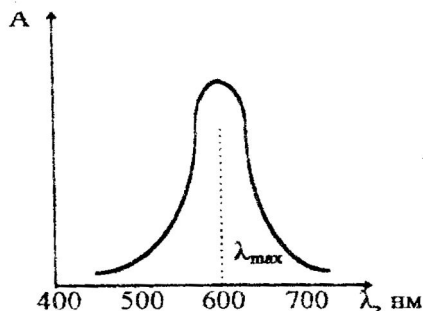


Рис. 4.1.4. Спектр светопоглощения раствора роданида кобальта

В фотометрическом методе анализа используют излучение следующих длин волн:

Область спектра поглощаемого излучения	Длина волны
Ультрафиолетовая	200-400 нм
Видимая	400-750 нм
Ближняя инфракрасная	750-20000 нм

При взаимодействии светопоглощающего вещества со световым излучением энергетическое состояние электронов в молекулах

(ионах) изменяется. Молекула поглощает часть излучения, поглощенная энергия расходуется для перехода электронов из основных состояний в возбужденные состояния с более высокой энергией. Причем электроны возбуждаются излучением только определенных длин волн, поэтому окрашенные растворы характеризуются избирательным поглощением света. Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света веществом, обозначается λ_{max} (см. рис. 4.1.4). Эта длина волны является оптимальной для данного вещества и дает возможность провести количественное определение его концентрации с наибольшей чувствительностью и наименьшей погрешностью. При этой длине волны и измеряют оптическую плотность растворов в ходе анализа.

Измерение абсолютного значения оптической плотности

$$A_{\text{абс}} = \lg \frac{J_0}{J}$$

вызывает определенные затруднения, поэтому обычно измеряют относительное значение оптической плотности:

$$A_{\text{отн}} = A_{\text{иссл}} - A_{\text{сп}},$$

то есть разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята равной нулю. В качестве раствора сравнения используют либо чистый растворитель (например, дистиллированную воду, четыреххлористый углерод, хлороформ, петролейный эфир), либо «холостой» раствор, содержащий все реагенты, используемые в ходе анализа, за исключением определяемого вещества.

4.2. Способы определения концентрации определяемого вещества в окрашенных растворах, поглощающих свет

Метод градуировочного графика

Для определения концентрации готовят серию из 4-6 стандартных растворов определяемого вещества, т.е. растворов с точно известной концентрацией ($C_1, C_2, C_3, C_4 \dots$). Измеряют оптическую плотность каждого раствора ($A_1, A_2, A_3, A_4 \dots$) при одной и той же длине волны λ_{max} и толщине поглощающего слоя l . Строят градуировочный график зависимости оптической плотности A от концентрации C (рис. 4.2.1).

Измерив оптическую плотность исследуемого раствора A_x , по графику находят неизвестную концентрацию C_x вещества в нем.

Оптическую плотность измеряют относительно раствора сравнения, для которого $A_{cp} = 0$ и $C_{cp} = 0$.

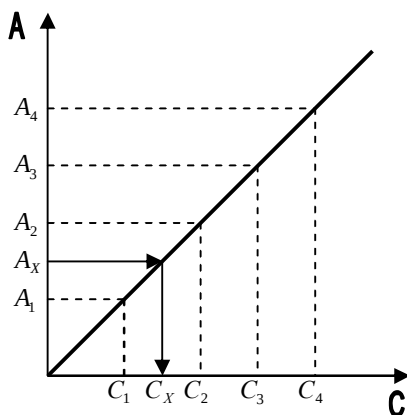


Рис. 4.2.1. Градуировочный график для определения концентрации вещества в растворе

Дифференциально-фотометрический метод

Этот метод обычно применяется для интенсивно окрашенных соединений, в нем в качестве раствора сравнения используют не растворитель или «холостой» раствор, а окрашенный раствор определяемого вещества с точно известной концентрацией ($C_{cp} \neq 0$). Оптическая плотность такого раствора сравнения также принимается равной нулю $A_{cp} = 0$.

Для построения градуировочного графика в дифференциально-фотометрическом методе готовят несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. При измерении оптических плотностей стандартных растворов, концентрация определяемого вещества в которых больше, чем в растворе сравнения ($C_{cp} < C$), полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком плюс. Для растворов с концентрацией определяемого вещества меньшей, чем в растворе сравнения ($C_{cp} > C$), полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком минус. В последнем случае применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения, их оптическая плотность $A = 0$, и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения.

По полученным данным строят градуировочный график (рис. 4.2.2). Затем измеряют относительную оптическую плотность исследуемого раствора, а неизвестную концентрацию определяемого вещества C_x в этом растворе находят по градуировочному графику.

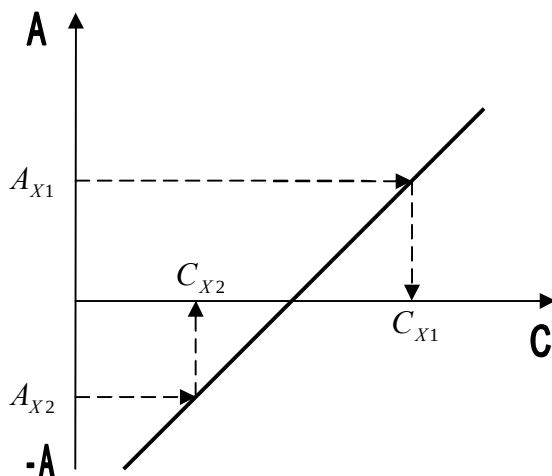


Рис. 4.2.2. Градуировочный график для определения концентрации вещества дифференциально-фотометрическим методом

Метод добавок

Метод заключается в том, что сначала измеряют оптическую плотность A_x исследуемого раствора с неизвестной концентрацией C_x , а затем измеряют оптическую плотность A_{x+cm} того же раствора с добавкой некоторого известного количества определяемого вещества C_{cm} . Таким образом, во втором растворе концентрация определяемого вещества равна $C_x + C_{cm}$, а относительная оптическая плотность этого раствора складывается из A_x и оптической плотности добавки. Тогда неизвестную концентрацию C_x находят по формуле

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

Метод добавок можно использовать в графическом варианте (рис. 4.2.3). Тогда добавку стандартного раствора анализируемого

вещества целесообразно делать два раза, измеряя соответствующие оптические плотности A_{x+cm1} и A_{x+cm2} .

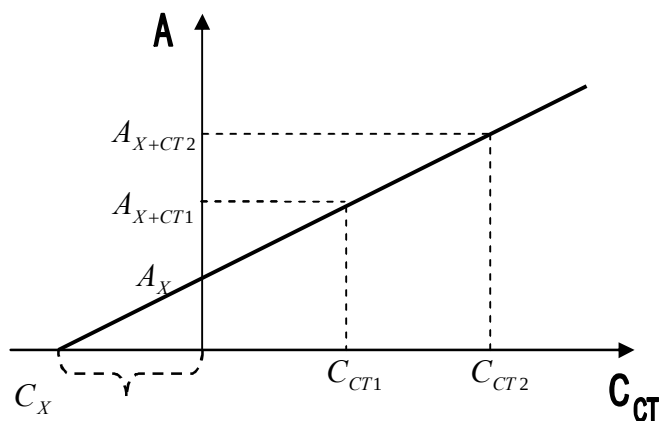


Рис. 4.2.3. Определение концентрации методом добавок

В этом случае значение A_x , при котором добавка равна 0, откладывают по оси ординат. По оси концентраций откладывают добавленные концентрации стандартного раствора C_{cm1} и C_{cm2} и находят точки с соответствующими значениями A_{x+cm1} и A_{x+cm2} . Полученные точки соединяют, прямую продолжают до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый на оси концентраций отрезок и является определяемой концентрацией C_x .

Метод добавок особенно удобен при определении веществ в сложных по составу растворах в присутствии большого количества примесей, которые могут повлиять на значение оптической плотности. При проведении измерений по методу добавок все растворы содержат одинаковое количество примесей.

Расчет по молярному коэффициенту светопоглощения

Если для исследуемого вещества точно известен молярный коэффициент светопоглощения ϵ при оптимальной длине волны λ_{max} и не наблюдаются отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, то, измерив оптическую плотность A_x , по формуле (4.1.1) можно найти концентрацию вещества в растворе C_x . Данный метод

применим только при условии отсутствия в анализируемом растворе мешающих определению элементов.

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов

Для определения концентрации вещества методом сравнения готовят окрашенный исследуемый раствор и измеряют его оптическую плотность A_x . Затем аналогично исследуемому готовят стандартный раствор определяемого вещества известной концентрации $C_{ст}$. Во избежание больших погрешностей, концентрации исследуемого и стандартного растворов должны быть почти одинаковыми. Поэтому концентрацию стандартного раствора подбирают так, чтобы значение его оптической плотности $A_{ст}$ было близко к ее значению A_x для исследуемого раствора.

Значение оптической плотности исследуемого раствора $A_x = \varepsilon C_x \ell$, а для стандартного раствора – $A_{ст} = \varepsilon C_{ст} \ell$.

Тогда при одинаковых значениях ε и ℓ

$$\frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}},$$

откуда

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}.$$

4.3. Примеры решения задач

Пример 1

Из навески стали массой 0,5000 г после соответствующей обработки получили 100,0 см³ раствора, содержащего окрашенное соединение никеля с диметилглиоксимом. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг Ni в 100,0 см³, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли 3 стандартных раствора с содержанием 4,00; 8,00; 10,0 мг никеля в 100,0 см³ и получили для них значения относительной оптической плотности соответственно – 0,24; 0,24; 0,46. Вычислите массовую долю ω , %, никеля в стали.

Решение

Строим градуировочный график в координатах: значения относительных оптических плотностей $A_{отн}$ – концентрация растворов никеля в $мг/100\text{ см}^3$. Для раствора сравнения относительная оптическая плотность $A_{ср} = 0$, это точка графика, лежащая на оси абсцисс. Для раствора, концентрация никеля в котором меньше, чем в растворе сравнения ($C_x < C_{ср}$), относительная оптическая плотность отрицательна (на графике – это точка ниже оси абсцисс). Для других растворов ($C_x > C_{ср}$) относительная оптическая плотность положительна (рис. 4.3.1).

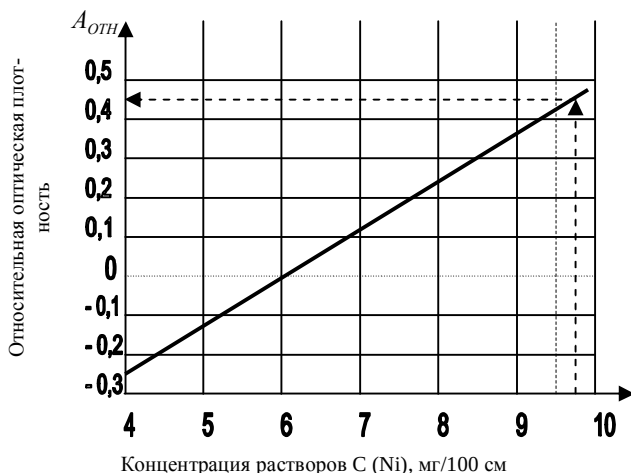


Рис. 4.3.1. Определение никеля методом дифференциальной фотометрии

По графику находим $C(Ni) = 9,8\text{ мг}/100\text{ см}^3$. Эта концентрация соответствует $A_{отн} = 0,44$. Таким образом, масса никеля в анализируемом растворе $9,8 \cdot 10^{-3}\text{ г}$, а массовая доля никеля в стали:

$$\omega(Ni) = \frac{m(Ni)}{m(\text{навески})} \cdot 100 = \frac{9,8 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,50} = 1,96\% \text{ Ni}.$$

Пример 2

Навеску стали 0,2500 г растворили, раствор разбавили до 100,0 см³. В три мерные колбы вместимостью 50,0 см³ поместили аликвоты по 25,00 см³ этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, растворы H₂O₂ и H₃PO₄; во вторую - растворы H₂O₂ и H₃PO₄; в третью - раствор H₃PO₄ (раствор сравнения). Растворы разбавили до метки и измерили оптические плотности двух первых растворов относительно третьего. Получили значения: $A_{x+cm} = 0,65$; $A_x = 0,25$. Рассчитайте массовую долю, %, титана в стали.

Решение

1. Находим концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$C_{CT} = \frac{0,50}{50,0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг / см}^3,$$

где 0,50 мг - масса добавленного титана;
50,00 см³ - объем раствора.

2. Находим концентрацию титана в растворе:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x};$$

$$C_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{0,25}{0,65 - 0,25} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг / см}^3.$$

3. Определяем массу титана во взятой навеске с учетом разбавления растворов:

$$m = \frac{C_x \cdot V_K \cdot V_P}{V_A} = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 100,0}{25,0} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где V_K - объем колбы;

V_P - объем исходного раствора;

V_A - объем аликвоты анализируемого раствора.

4. Находим массовую долю титана в стали:

$$\omega(Ti) = \frac{m(Ti)}{m(\text{навески})} \cdot 100,$$

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

Пример 3

Вычислите молярный коэффициент светопоглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг Cu в 250,0 см³, при толщине поглощающего слоя кюветы $\ell = 2$ см равна 0,14.

Решение

Из закона Бугера-Ламберта-Бера $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$ находим ε :

$$\varepsilon = \frac{A}{\ell \cdot C},$$

где C - молярная концентрация меди в растворе, моль/дм³.

1. Вычислим молярную концентрацию меди

$$C_{(Cu)} = \frac{n(Cu)}{V_p} = \frac{m(Cu)}{M_{(Cu)} \cdot V_p} = \frac{0,024 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{64 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,25 \text{ дм}^3} = 1,51 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

2. Найдем молярный коэффициент светопоглощения меди:

$$\varepsilon = \frac{0,14}{2 \cdot 1,51 \cdot 10^{-5}} = 4660.$$

4.4. Контрольные задания

Вариант 1

Из навески стали 0,25 г после соответствующей обработки получили 100,0 см³ окрашенного в красный цвет комплекса титана с хромотроповой кислотой. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 2 мг титана в 100,0 см³, равна 0,45. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием 4,0; 6,0; 8,0 мг титана в 100,0 см³, получили значения относительных оптических плотностей $A_{\text{отн}}$ соответственно 0,26; 0,51; 0,76. Вычислите массовую долю, %, титана в стали.

Вариант 2

Для определения хрома по методу добавок навеску стали 0,5000 г перевели в раствор и его объем довели до 50,0 см³. В две колбы вместимостью 25,00 см³ поместили аликвоты этого раствора по 10 см³. В одну из них добавили стандартный раствор хрома, содержащий 0,002 г Cr, затем в обе колбы - пероксид водорода. Растворы в колбах довели до метки, измерили оптические плотности и получили значения: $A_x = 0,15$ и $A_{x+cm} = 0,36$. Найти массовую долю, %, хрома в стали.

Вариант 3

Навеску стали 0,25 г растворили, объем довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 25,0 см³ поместили аликвоты по 10,0 см³ этого раствора, в одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 0,20 мг титана, затем в обе колбы добавили H₂O₂ и H₃PO₄ и разбавили до метки дистиллированной водой. Определите массовую долю, %, титана в стали, если при измерении оптической плотности растворов получены следующие результаты: A_x = 0,13; A_{x+см} = 0,19.

Вариант 4

В колбу вместимостью 1000 см³ (1 л) отобрали пробу сточной воды. В две мерные колбы вместимостью 100,0 см³ поместили аликвоты по 10,0 см³ этой воды. В одну колбу добавили стандартный раствор соли меди, содержащий 0,01 г Cu. В две колбы ввели растворы аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили до метки водой. Определите концентрацию меди, г/дм³, в сточной воде, если при измерении оптической плотности получены следующие результаты: A_x = 0,24; A_{x+см} = 0,38.

Вариант 5

Навеску стали массой 0,5000 г растворили в колбе вместимостью 50,0 см³. Две аликвоты полученного раствора по 20,0 см³ поместили в колбы вместимостью 50,0 см³. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003 г ванадия. В обе колбы прилили раствор H₂O₂ и довели до метки водой. Вычислите массовую долю, %, ванадия в стали, если получены следующие значения оптической плотности: A_x = 0,20; A_{x+см} = 0,48.

Вариант 6

Навеску стали 0,2300 г растворили, объем раствора довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 25,0 см³ поместили аликвоты по 10,0 см³ этого раствора, в одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 0,20 мг титана, затем в обе колбы добавили H₂O₂ и H₃PO₄ и разбавили до метки. Определите массовую долю, %, титана в стали, если при измерении оптической плотности растворов получены следующие результаты: A_x = 0,09; A_{x+см} = 0,12.

Вариант 7

Навеску стали массой 0,4600 г растворили в колбе вместимостью 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью

50,0 см³ поместили аликвоты по 20,0 см³ этого раствора. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,001 г *Ti*. В обе колбы поместили раствор H_2O_2 и довели растворы до метки. Вычислить массовую долю, %, титана в стали, если получены следующие значения оптической плотности: $A_x = 0,20$; $A_{x+cm} = 0,42$.

Вариант 8

В колбу ёмкостью 1000 см³ (1 л) отобрали пробу сточной воды. В две мерные колбы вместимостью 100,0 см³ поместили аликвоты по 40,0 см³ этой воды. В одну колбу добавили стандартный раствор меди, содержащий 0,01 г *Cu*. В две колбы ввели растворы аммиака, рубеановодородной кислоты и разбавили до метки водой. Определить концентрацию меди, г/дм³, в сточной воде, если при измерении оптической плотности получены следующие результаты: $A_x = 0,40$; $A_{x+cm} = 0,54$.

Вариант 9

Навеску стали массой 0,7468 г растворили в колбе вместимостью 50,0 см³. Две аликвоты полученного раствора по 20,0 см³ поместили в колбы вместимостью 50,0 см³. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003 г ванадия. В обе колбы прилили раствор H_2O_2 и довели до метки водой. Вычислить массовую долю, %, ванадия в стали, если получены следующие значения оптической плотности: $A_x = 0,25$; $A_{x+cm} = 0,53$.

Вариант 10

Навеску стали массой 0,5000 г растворили, объем довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 50,0 см³ поместили аликвоты по 20,0 см³ этого раствора. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,001 г *Ti*. В обе колбы поместили раствор H_2O_2 и довели растворы до метки. Вычислить массовую долю, %, титана в стали, если получены следующие значения оптической плотности $A_x = 0,22$; $A_{x+cm} = 0,44$.

Вариант 11

В колбу емкостью 1000 см³ (1 л) отобрали пробу сточной воды. В две мерные колбы вместимостью 100,0 см³ поместили аликвоты по 30,0 см³ этой воды. В одну колбу добавили стандартный раствор меди, содержащий 0,01 г *Cu*. В обе колбы ввели растворы аммиака, рубеановодородной кислоты и разбавили до метки водой. Определить концентрацию меди, г/дм³, в сточной воде, если при измерении оптической плотности получены следующие результаты: $A_x = 0,32$; $A_{x+cm} = 0,46$.

Вариант 12

Навеску стали 0,3200 г растворили, объем довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 25,0 см³ поместили аликвоты по 10,0 см³ этого раствора. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 0,20 мг титана, затем в обе колбы добавили H₂O₂ и H₃PO₄ и разбавили до метки. Определить массовую долю, %, титана в стали, если при измерении оптической плотности растворов получены следующие результаты: A_x = 0,14; A_{x+см} = 0,26.

Вариант 13

Навеску стали массой 0,6572 г растворили в колбе вместимостью 50,0 см³. Две аликвоты полученного раствора по 20,0 см³ поместили в колбы вместимостью 50,0 см³. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003 г ванадия. В обе колбы прилили раствор H₂O₂ и довели до метки водой. Вычислить массовую долю, %, ванадия в стали, если получены следующие значения оптической плотности: A_x = 0,23 ; A_{x+см} = 0,51.

Вариант 14

Навеску стали массой 0,4828 г растворили, объем довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 50,0 см³ поместили аликвоты по 20,0 см³ этого раствора, в одну из них добавили раствор, содержащий 0,001 г титана, затем в обе колбы добавили H₂O₂ и довели растворы водой до метки. Определить массовую долю, %, титана в стали, если при измерении оптической плотности растворов получены следующие результаты: A_x = 0,19; A_{x+см} = 0,41.

Вариант 15

Навеску стали 0,2000 г растворили, объем довели до 50,0 см³. В две мерные колбы вместимостью 25,0 см³ поместили аликвоты по 10,0 см³ этого раствора, в одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 0,20 мг титана, затем в обе колбы добавили H₂O₂ и H₃PO₄ и разбавили до метки. Определить массовую долю, %, титана в стали, если при измерении оптической плотности растворов получены следующие результаты: A_x = 0,11; A_{x+см} = 0,16.

Вариант 16

Относительная оптическая плотность трех стандартных растворов, содержащих 10,0; 12,0; 14,0 мг ванадия в 100,0 см³, оказалась соответственно 0,24; 0,46; 0,69. Навеску стали 0,2506 г растворили, объем довели до 100,0 см³. В мерную колбу вместимо-

стью $50,0 \text{ см}^3$ поместили $5,0 \text{ см}^3$ (аликвоту) этого раствора, добавили пероксид водорода и довели объем до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора относительно раствора сравнения, содержащего $8,0 \text{ мг}$ ванадия в $100,0 \text{ см}^3$, равна $0,33$. Определить массовую долю, %, ванадия в стали.

Вариант 17

В колбу емкостью 1000 см^3 (1 л) отобрали пробу сточной воды. В две мерные колбы вместимостью $100,0 \text{ см}^3$ поместили аликвоты по $20,0 \text{ см}^3$ этой воды. В одну колбу добавили стандартный раствор меди, содержащий $0,01 \text{ г Cu}$. В две колбы ввели растворы аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили до метки водой. Определить концентрацию меди, г/дм^3 , в сточной воде, если при измерении оптической плотности получены следующие результаты: $A_x = 0,28$; $A_{x+cm} = 0,42$.

Вариант 18

Для определения никеля навеску стали растворяют и разбавляют раствор до $100,0 \text{ см}^3$. $50,0 \text{ см}^3$ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью $50,0 \text{ см}^3$, добавляют необходимые реактивы и разбавляют до метки водой. Оптическую плотность измеряют при толщине поглощающего слоя кюветы $\ell = 1,0 \text{ см}$. Вычислить массу навески стали для анализа, если оптическая плотность равна $0,450$, $\varepsilon = 1,3 \cdot 10^4$, а приблизительная массовая доля никеля в стали $0,3\%$.

Вариант 19

Навеску стали массой $0,9580 \text{ г}$ растворили в колбе вместимостью $50,0 \text{ см}^3$. Две аликвоты полученного раствора по $20,0 \text{ см}^3$ поместили в колбы вместимостью $50,0 \text{ см}^3$. В одну колбу добавили раствор, содержащий $0,003 \text{ г}$ ванадия. В обе колбы прилили раствор H_2O_2 и довели до метки водой. Вычислить массовую долю, %, ванадия в стали, если получены следующие значения оптической плотности: $A_x = 0,28$; $A_{x+cm} = 0,56$.

Вариант 20

Навеску стали массой $0,6150 \text{ г}$ растворили, объем довели до $50,0 \text{ см}^3$. В две мерные колбы вместимостью $50,0 \text{ см}^3$ поместили аликвоты по $20,0 \text{ см}^3$ этого раствора. В одну колбу добавили раствор, содержащий $0,001 \text{ г Ti}$. В обе колбы поместили раствор H_2O_2 и довели растворы до метки водой. Вычислить массовую долю, %, титана в стали.

титана в стали, если получены следующие значения оптической плотности: $A_x = 0,25$; $A_{x+cm} = 0,47$.

Вариант 21

Для определения железа (III) навеску растворяют, раствор переносят в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, добавляют необходимые реактивы и доводят до метки водой. Оптическая плотность при толщине поглощающего слоя кюветы $\ell = 5 \text{ см}$ и $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^3$ равна $0,435$. Рассчитать массу железа в растворе.

Вариант 22

Для определения железа (III) навеску растворяют, раствор переносят в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, добавляют необходимые реактивы и доводят до метки водой. Оптическая плотность при толщине поглощающего слоя кюветы $\ell = 3 \text{ см}$ и $\varepsilon = 6,0 \cdot 10^3$ равна $0,435$. Рассчитать массу навески, если массовая доля, %, железа равна $\omega(\text{Fe(III)}) = 0,005\%$.

Вариант 23

Молярный коэффициент светопоглощения соединения меди (II) при $\lambda_{\text{эф.}} = 550 \text{ нм}$ равен $\varepsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю, %, меди можно определить, если из навески образца сплава массой $2,00 \text{ г}$ получают $25,0 \text{ см}^3$ раствора и измеряют минимальную оптическую плотность $0,020$ в кювете $\ell = 3,0 \text{ см}$.

Вариант 24

Относительная оптическая плотность раствора, содержащего окрашенное соединение никеля с диметилглиоксимом, измеренная при $\ell = 5 \text{ см}$ и $\varepsilon = 5600$ по отношению к раствору сравнения, содержащему $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М Ni}$, равна $A_{\text{отн}} = 0,28$. Определить концентрацию никеля в растворе, г/дм^3 и моль/дм^3 .

Вариант 25

Определить молярный коэффициент светопоглощения, если относительная оптическая плотность $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора KMnO_4 , измеренная в кювете с толщиной поглощающего слоя $\ell = 0,3 \text{ см}$ по отношению к раствору сравнения, содержащему $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ М KMnO}_4$, оказалась $A_{\text{отн}} = A_x - A_{\text{сп}} = 0,86$.

5. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия - это метод анализа, основанный на изучении явления рефракции (преломления световых лучей при переходе через границу раздела двух прозрачных сред) и на зависимости величины светопреломления от состава этих сред.

5.1. Теоретические основы метода

При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред (воздух-вода, стекло-жидкость, ...) происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде. Причем, во второй среде луч света отклоняется от первоначального направления, наблюдается явление преломления света, которое связано с различием скорости света в разных по плотности средах.

Если C_1 - скорость света в среде 1, а C_2 - скорость света в среде 2, то отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β (рис. 5.1.1) согласно закону преломления равно:

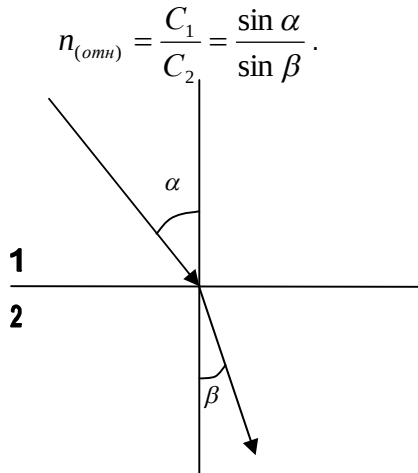


Рис. 5.1.1. Преломление света на границе раздела двух сред

Величина $n_{(отн)}$ называется *относительным показателем преломления* второй среды относительно первой. Показатель преломления вещества зависит от его состава и плотности.

Показатель преломления какой-либо среды по отношению к вакууму называют ее *абсолютным показателем преломления*:

- для первой среды можно записать

$$n_{1(aбс)} = \frac{\sin \alpha(вакуум)}{\sin \alpha};$$

- для второй среды

$$n_{2(aбс)} = \frac{\sin \alpha(вакуум)}{\sin \beta}.$$

Тогда относительный показатель преломления равен отношению абсолютных показателей преломления:

$$n(отн) = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha(вакуум) \cdot n_{2(aбс)}}{n_{1(aбс)} \cdot \sin \alpha(вакуум)} = \frac{n_{2(aбс)}}{n_{1(aбс)}}.$$

Среда, в которой скорость света меньше, чем в другой среде, называется *оптически более плотной*.

Если луч света переходит из среды оптически менее плотной в среду, оптически более плотную (воздух-вода), то угол падения всегда больше угла преломления $\alpha > \beta$ (см. рис. 5.1.1). При переходе же из более в менее оптически плотную среду (стекло-вода) угол падения меньше угла преломления $\alpha < \beta$ (рис. 5.1.2,а). В этом случае при определенном значении угла α угол β может стать равным 90° и тогда луч света будет полностью отражаться (рис. 5.1.2,б.).

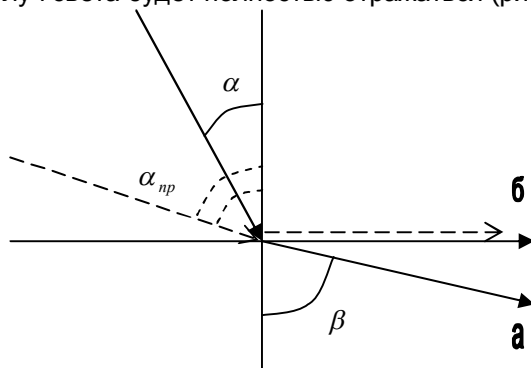


Рис. 5.1.2. Преломление света при переходе луча света из оптически более плотной в оптически менее плотную среду

Угол падения α_{np} , начиная с которого свет полностью отражается от границы раздела, называется *предельным (критическим) углом* полного отражения. Его величина определяется из соотношения

$$n_{(отн)} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha}{1} = \sin \alpha .$$

Таким образом, если угол $\alpha \geq \alpha_{пр}$, то явления светопреломления не будет, так как произойдет его полное отражение. Например, при переходе из стекла в воздух $\alpha_{пр} = 40^\circ$.

Для расчета рефракции было предложено несколько уравнений, из которых наиболее удобной и теоретически обоснованной оказалась *формула Лоренц-Лорентса*:

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

где n - относительный показатель преломления;

M - молярная масса вещества, $г/моль$;

ρ - плотность вещества, $г/см^3$;

R - молярная рефракция.

Величина молярной рефракции, найденная по этой формуле, практически не зависит от внешних условий (температуры и давления). Кроме того, молярную рефракцию можно вычислить по таблице атомных рефракций, пользуясь правилами аддитивности.

Правила аддитивности молярных рефракций

1. Молярная рефракция соединения равна сумме атомных рефракций элементов, образующих это соединение, с учетом их числа в молекуле

$$R_{A_2B_3} = 2R_A + 3R_B .$$

Атомные рефракции некоторых элементов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Атомные рефракции элементов

Элемент	Атомная рефракция	Элемент	Атомная рефракция
C (углерод)	2,418	O (кислород)	1,525
Cl (хлор)	5,967	группа CH_2	4,618
Br (бром)	8,865	N (азот)	2,322
H (водород)	1,100		

2. Молярная рефракция смеси веществ равна сумме молярных рефракций ее составных частей с учетом их молярной доли в смеси

$$R_{A+B} = R_A \cdot \chi_A + R_B \cdot \chi_B,$$

где R_A и R_B - молярные рефракции компонентов A и B ;

χ_A и χ_B - молярные доли веществ A и B в смеси.

Необходимо помнить, что молярная доля вещества - это отношение количества вещества к суммарному количеству всех веществ смеси. Тогда

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B},$$

где n_A - количество вещества A в смеси $A + B$;

n_B - количество вещества B в смеси $A + B$.

Молярная рефракция и показатель преломления зависят от состава смесей, а для растворов - от их концентраций. В рефрактометрии основным методом определения вещества в смеси является метод градуировочного графика, который заключается в следующем: готовят серию (5-7) стандартных растворов с точно известной концентрацией определяемого вещества. Для каждого раствора измеряют значение показателя преломления n и по полученным данным строят градуировочный график в координатах: показатель преломления (n) - концентрация раствора C (рис. 5.1.3). Затем измеряют показатель преломления n_x исследуемого раствора и по графику находят неизвестную концентрацию C_x определяемого вещества в этом растворе.

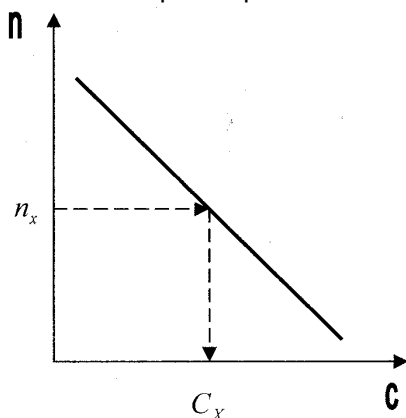


Рис. 5.1.3. Градуировочный график

Исходя из этого графика, зависимость показателя преломления n от концентрации растворов C определяется уравнением

$$n = a + bC,$$

где a и b - эмпирические коэффициенты.

Если для определения показателя преломления используют рефрактометр, основной частью которого является измерительная призма (рис. 5.1.4) из оптического стекла с показателем преломления N , то прибор показывает величину угла отклонения β , а показатель преломления n рассчитывают по формуле

$$n = \sqrt{N^2 - (\sin \beta)^2}.$$

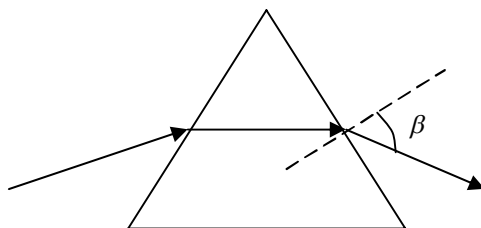


Рис. 5.1.4. Ход лучей через призму

5.2. Примеры решения задач

Пример 1

Вычислить молярную рефракцию четыреххлористого углерода CCl_4 , если показатель преломления $n = 1,4603$, а плотность $\rho = 1,604$. Сравнить найденную молярную рефракцию с вычисленной по таблицам атомных рефракций.

Решение

Вычисляем молярную рефракцию по формуле

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

где $M_{CCl_4} = 12 + 4 \cdot 35,5 = 154 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Подставляя приведенные в задаче данные в формулу, получаем

$$R = \frac{154}{1,604} \cdot \frac{(1,4603^2 - 1)}{(1,4603^2 + 2)} = \frac{154 \cdot (2,1325 - 1)}{1,604 \cdot (2,1325 + 2)} = \frac{154 \cdot 1,1325}{1,604 \cdot 4,1325} = 26,28.$$

По таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1) находим атомные рефракции для углерода $R_C = 2,418$ и для хлора $R_{Cl} = 5,967$

$$R_{CCl_4} = R_C + 4R_{Cl} = 2,418 + 4 \cdot 5,967 = 26,29.$$

Сходимость результатов удовлетворительная.

Пример 2

Для определения состава водно-ацетоновых растворов были измерены показатели преломления стандартных растворов, приведенные ниже:

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

Решение

Строим график зависимости показателя преломления от концентрации (рис. 5.1.5).

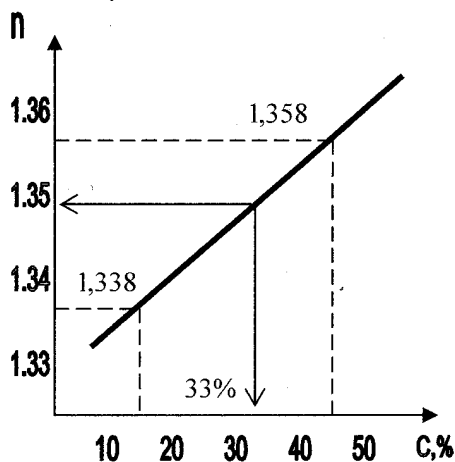


Рис. 5.1.5. График зависимости показателя преломления от концентрации

Уравнение градуировочного графика определяем методом избранных точек. Для этого выбираем на концах прямой две точки: для концентрации 15% $n = 1,3389$ и для концентрации 45% $n = 1,358$. Составляем два уравнения по формуле $n = a + bC$:

$$1,358 = a + b \cdot 15;$$

$$1,3389 = a + b \cdot 45.$$

Решаем эти уравнения и получаем $a = 1,3279$; $b = 6,7 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, искомое уравнение имеет вид

$$n = 1,3279 + 6,7 \cdot 10^{-4} C.$$

По калибровочному графику находим, что показателю преломления 1,3500 соответствует концентрация 33%. Подставив значение показателя преломления в наше уравнение, получаем

$$1,3500 = 1,3279 + 6,7 \cdot 10^{-4} C.$$

Отсюда находим концентрацию

$$C = \frac{1,3500 - 1,3279}{6,7 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,0221}{6,7} \cdot 10^4 = 33\%.$$

Пример 3

Вычислить показатель преломления вещества и оценить точность измерения, если предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре, равен $55^\circ 25' \pm 2'$, а показатель преломления стекла призмы $N = 1,5147$.

Решение

Вычисляем показатели преломления для предельных значений отсчитанных углов (верхний предел $\alpha_{в.п.} = 54^\circ 27'$ и нижний предел $\alpha_{н.п.} = 54^\circ 23'$) по соответствующим формулам:

$$n_{в.п.} = \sqrt{N^2 - (\sin \alpha_{в.п.})^2};$$

$$n_{н.п.} = \sqrt{N^2 - (\sin \alpha_{н.п.})^2}.$$

Подставляя приведенные в задаче величины, получаем:

$$n_{в.п.} = \sqrt{1,5147^2 - (\sin 54^\circ 23')^2} = \sqrt{2,2943 - 0,6608} = \sqrt{1,6335} = 1,2780;$$

$$n_{н.п.} = \sqrt{1,5147^2 - (\sin 54^\circ 27')^2} = \sqrt{2,2943 - 0,6619} = \sqrt{1,6324} = 1,2776;$$

$$n = \frac{n_{в.п.} + n_{н.п.}}{2} = \frac{1,2780 + 1,2776}{2} = 1,2778 \pm 0,0002.$$

Пример 4

Определить молярную рефракцию 18%-го раствора уксусной кислоты, если молярная рефракция уксусной кислоты 12,93, а воды - 5,64.

Решение

Для нахождения молярной рефракции раствора уксусной кислоты по формуле

$$R_{\text{раствора}} = R_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} + R_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}}$$

необходимо найти молярные доли $\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ и $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Количество вещества n (В) - это отношение массы вещества m (В) к его молярной массе M (В)

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}.$$

Так как раствор 18%-й, то в 100 г раствора содержится 18 г уксусной кислоты и 82 г воды, тогда:

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{18}{60} = 0,3 (\text{моль});$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{82}{18} = 4,56 (\text{моль}).$$

Молярные доли, следовательно, равны:

$$\chi_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,3}{0,3 + 4,56} = 0,06;$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,56}{0,3 + 4,56} = 0,94.$$

Теперь находим молярную рефракцию раствора:

$$R_{\text{раствора}} = 12,93 \cdot 0,06 + 5,64 \cdot 0,94 = 0,78 + 5,3 = 6,08.$$

5.3. Контрольные задания

Вариант 1

Вычислить молярную рефракцию бромформа $CHBr_3$, если показатель преломления $n = 1,3103$, а плотность $\rho = 1,5977$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (табл. 5.1).

Вариант 2

Вычислить показатель преломления вещества, если показатель преломления стекла призмы $N = 1,621$, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре, равен $52^\circ 25' \pm 2'$.

Вариант 3

Вычислить молярную рефракцию сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, если показатель преломления $n = 1,333$, а плотность $\rho = 0,9928$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 4

Вычислить молярную рефракцию раствора, содержащего 45 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 720 г воды, если молярная рефракция глюкозы – 6,32, а молярная рефракция воды – 5,64.

Вариант 5

Вычислить молярную рефракцию 35%-го раствора уксусной кислоты, если молярная рефракция уксусной кислоты – 12,93, а молярная рефракция воды – 5,64.

Вариант 6

При измерении на рефрактометре были найдены значения показателя преломления n , показателя преломления стекла призмы N и предельного угла отклонения α . Определить параметр, обозначенный через X .

Вещество	n	N	α
Сероуглерод	1,6182	X	$62^\circ 44'$
Бромбензол	X	1,5688	$48^\circ 36'$

Вариант 7

При измерении на рефрактометре были найдены значения показателя преломления n , показателя преломления стекла призмы N и предельного угла отклонения α . Определить параметр, обозначенный через X .

Вещество	n	N	α
Этиловый спирт	1,4236	X	$56^{\circ}24'$
Толуол	1,5128	1,8234	X

Вариант 8

Вычислить молярную рефракцию пентана C_5H_{12} , если показатель преломления его $n = 1,3577$, а плотность $\rho = 0,6262$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 9

Для определения состава водных растворов бутилового спирта были получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

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

Построить калибровочную кривую и определить процентное содержание бутилового спирта в растворах, показатели преломления которых 1,3740 и 1,3615.

Вариант 10

При рефрактометрическом определении глицерина были получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание глицерина, %	0	20	40	60	80	100
Показатель преломления	1,3330	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,4770

Построить градуировочную кривую и определить процентное содержание глицерина в растворах, показатели преломления которых 1,4050 и 1,4580.

Вариант 11

Вычислить показатель преломления вещества, если показатель преломления стекла призмы $N = 1,62105$, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре равен $35^{\circ}25'$.

Вариант 12

Вычислить молярную рефракцию дибромметана CH_2Br_2 , если показатель преломления $n = 1,3229$, а плотность $\rho = 1,5733$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 13

Вычислить молярную рефракцию водного раствора, содержащего 15 г NH_4Cl в 100 г воды, если молярная рефракция хлорида аммония NH_4Cl – 15,93, а молярная рефракция воды – 5,64.

Вариант 14

Вычислить молярную рефракцию метилового эфира валерьяновой кислоты $C_4H_9COOCH_3$, если показатель преломления $n = 1,4003$, а плотность $\rho = 0,8947$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 15

Вычислить молярную рефракцию нафталина $C_{10}H_8$, если показатель преломления $n = 1,4003$, а плотность $\rho = 1,168$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 16

Вычислить молярную рефракцию водного раствора, содержащего 18 г мочевины $CO(NH_2)_2$ в 360 г воды, если молярная рефракция мочевины 8,64, а молярная рефракция воды 5,64.

Вариант 17

Вычислить показатель преломления вещества, если показатель преломления стекла призмы $N = 1,617$, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре, равен $60^{\circ}55' \pm 2'$.

Вариант 18

Вычислить молярную рефракцию непредельного углеводорода C_8H_{14} , если показатель преломления $n = 1,434$, а плотность $\rho = 0,847$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

Вариант 19

Вычислить молярную рефракцию органического соединения, если плотность раствора этого соединения $0,80 \text{ г/см}^3$, а относительная плотность паров соединения по водороду $D_{H_2} = 23$. Показатель преломления – $1,3422$.

Вариант 20

При измерении на рефрактометре были найдены значения показателя преломления n , показателя преломления стекла призмы N и предельного угла отклонения α . Определить параметр, обозначенный через X .

Вещество	n	N	α
Уксусная кислота	1,3698	1,5128	X
Бромистый этил	X	1,7468	$34^\circ 55'$

Вариант 21

Построить калибровочный график и определить содержание пропилового спирта в растворе, показатель преломления которого $11,75$, если показатели преломления стандартных растворов по шкале рефрактометра:

Содержание спирта, %	30	20	10	0
Показатель рефрактометра	42,5	23,8	12,1	7,7

Вариант 22

При определении содержания примесей ацетона в воде получены следующие значения показателей преломления стандартных растворов:

Содержание ацетона, %	100	90	80	70	60
Показатель преломления	1,3640	1,3675	1,3690	1,3705	1,3720

Построить градуировочную кривую и определить процентное содержание ацетона при $n = 1,3680$.

Вариант 23

Вычислить показатель преломления вещества гексан C_6H_{14} , если показатель преломления стекла призмы $N = 1,6164$, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре, равен $58^\circ 18'$.

Вариант 24

При измерении на рефрактометре были найдены значения показателя преломления n , показателя преломления стекла призмы N и предельного угла отклонения α . Определить параметр, обозначенный через X .

Вещество	n	N	α
Толуол	1,4969	1,7398	X
Пропиловый спирт	1,5347	X	$57^\circ 29'$

Вариант 25

Вычислить молярную рефракцию углеводорода $C_{10}H_{16}$, если показатель преломления $n = 1,4635$, а плотность $\rho = 0,8594$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблице атомных рефракций (см. табл. 5.1).

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА (ХРОМАТОГРАФИЯ)

6.1. Теоретические основы метода

Хроматография – наиболее часто используемый аналитический метод. Он разработан в 1903 г. русским ботаником М.С. Цветом, который установил, что зеленый пигмент растений – хлорофилл состоит из нескольких окрашенных веществ. Поэтому метод назвал хроматографией (от греч. хроматос – цвет).

Хроматография – метод разделения, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Подвижной фазой (ПФ) может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов). Неподвижной фазой (НФ) – твердое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

При движении ПФ вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на НФ в соответствии со сродством к сорбенту. Чем сильнее сродство компонента к сорбенту, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение.

Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинутся дальше.

Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав.

6.2. Классификация хроматографических методов

Методы хроматографического анализа классифицируют по агрегатному состоянию фаз, по способу относительного перемещения фаз, по способу размещения неподвижной фазы, по механизму разделения веществ при хроматографировании. Рассмотрим основные виды классификации.

1. Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз представлена в табл. 6.2.1.

Таблица 6.2.1

НФ	ПФ	
	Газовая	Жидкая
Твердая	Газовая адсорбционная хроматография	Жидкостная адсорбционная, ионообменная, ионная, тонкослойная, осадочная хроматография
Жидкая	Газожидкостная распределительная хроматография	Жидкостная распределительная, гель хроматография

2. По способу относительного перемещения фаз:
 а) элюентная (проявительная) хроматография.

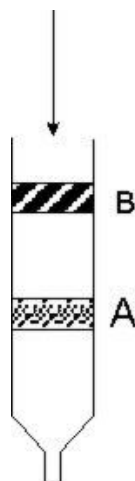


Рис.6.2.1. Элюентный анализ

В колонку вводят порцию анализируемой смеси веществ, содержащую компоненты *A* и *B*, и непрерывно промывают колонку растворителем (или продувают ее газом-носителем, например, азотом) (рис.6.2.1). По мере прохождения растворителя (элюента) через колонку вещества перемещаются вместе с ним с разной скоростью в соответствии с их сродством к сорбенту.

На выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент *A*, затем *B*. Получают хроматограмму, состоящую из серии пиков, каждый из которых соответствует какому-либо компоненту смеси (рис. 6.2.2). Чем больше концентрация данного компонента в смеси, тем выше соответствующий ему пик и больше его площадь. Высота и ширина пика, его площадь явля-

ются количественными характеристиками, позволяющими судить о концентрации вещества, и составляют основу для проведения количественного хроматографического анализа. Элюентная хроматография является наиболее распространенным способом разделения веществ в колонках;

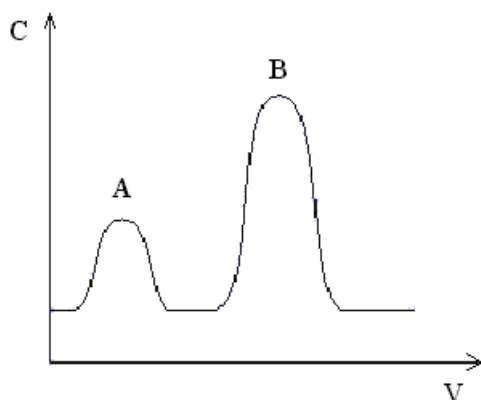


Рис. 6.2.2. Вид хроматограммы при элюентном способе хроматографирования

б) фронтальная хроматография.

Через колонку непрерывно пропускают анализируемую смесь компонентов A и B в растворителе ($solv$). В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента. Сначала на выходе из колонки появляется растворитель, затем растворитель с наименее сорбируемым компонентом A , затем смесь растворителя с компонентами A и B (рис. 6.2.3).

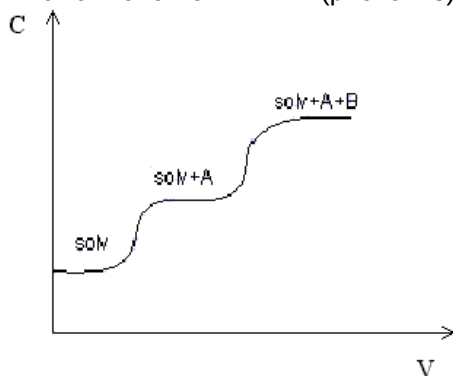


Рис. 6.2.3. Вид хроматограммы при фронтальном способе хроматографирования

Этим методом в чистом виде можно выделить лишь одно вещество A ;

в) вытеснительная хроматография.

В этом методе анализируемую смесь компонентов *A* и *B* в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем *A* и *B*. Вследствие этого он вытесняет компоненты. Каждый компонент выделяется в чистом виде, но не количественно из-за наложения зон.

3. По способу размещения неподвижной фазы:

а) колоночная хроматография – НФ помещают в хроматографическую колонку, которая представляет собой трубку определенной длины и диаметра.

б) плоскостная хроматография – разделение проводят на специальной бумаге или в тонком слое сорбента.

6.3. Параметры хроматограммы

Выходная кривая элюентного анализа называется хроматограммой – это зависимость концентрации вещества в элюенте от объема элюента или времени хроматографирования.

Хроматографический пик характеризуется высотой h , шириной μ и площадью S . Характеристики пиков представлены на рис. 6.3.1. Ширина пика μ равна основанию треугольника, образованного касательными к векторам пика. Площадь пика рассчитывается по формуле

$$S = \frac{\mu \times h}{2}.$$

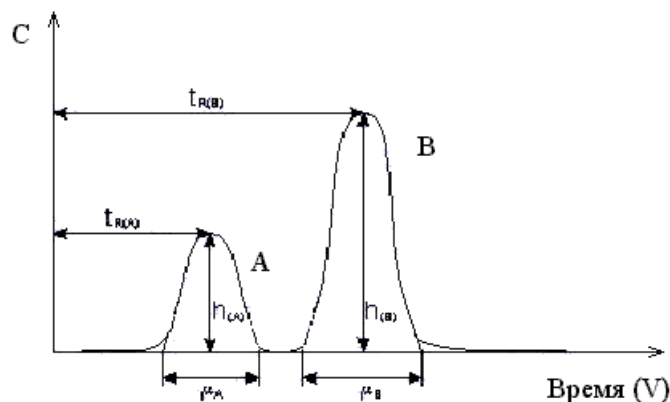


Рис. 6.3.1. Характеристики хроматографических пиков

Время удерживания t_R отсчитывают от момента ввода смеси в колонку до появления на выходе вещества в максимальной концентрации (маж пика), t_R зависит от природы вещества и сорбента и показывает относительное сродство вещества к НФ и ПФ.

Полнота разделения зависит от того, насколько отделены пики друг от друга. Полноту разделения характеризует критерий разделения R_s :

$$R_s = \frac{2(t_{R(B)} - t_{R(A)})}{\mu_{(A)} + \mu_{(B)}}.$$

Для количественного разделения компонентов смеси достаточно, чтобы $R_s = 1,5$. Если $R_s = 1$, то перекрывается 2% площади пиков, это также достаточно для количественного анализа. При $R_s < 0,8$ разделение неудовлетворительное.

6.4. Качественный и количественный хроматографический анализ

Качественный хроматографический анализ. Время удерживания t_R отражает природу веществ, их способность к сорбции. Для идентификации вещества по хроматограмме обычно используют стандартные образцы или чистые вещества. Сравнивают время удерживания неизвестного компонента $t_{R(x)}$ с временем удерживания известных веществ $t_{R(cm)}$. При этом в колонку сначала вводят известное вещество и измеряют $t_{R(cm)}$, а затем $t_{R(x)}$ относительно $t_{R(cm)}$ и рассчитывают относительное время удерживания $t_{R(отн)}$

$$t_{R(отн)} = \frac{t_{R(x)}}{t_{R(cm)}}.$$

Значения $t_{R(отн)}$ являются табличными данными, их приводят в справочных таблицах.

Для более достоверной идентификации используют метод тестеров: t_R анализируемых соединений сравнивают с t_R чистых веществ.

Хроматограммы позволяют оценить степень чистоты соединения: появление дополнительных пиков указывает на загрязнение.

Количественный хроматографический анализ основан на измерении параметров пика: высоты, ширины, площади. Высота и площадь пика пропорциональны концентрации определяемого компонента.

Количественный анализ проводят следующими методами:

1. Метод внутренней нормализации.

Сумма площадей пиков всех компонентов смеси на хроматограмме равна 100%. Расчет содержания компонента в смеси проводят по формуле

$$W_i = \frac{S_i \times k_i}{\sum_1^n S_i \times k_i} \times 100\%, \quad (6.4.1)$$

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

S_i - площадь пика i-го компонента;

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

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$k_x = \frac{S_i \times C_x}{S_x \times C_{cm}} \times k_{cm}, \quad (6.4.2)$$

где S_x, S_{cm} – площади пиков определяемого и стандартного вещества;

C_x, C_{cm} – концентрации определяемого и стандартного вещества;

k_{cm} – поправочный коэффициент стандартного вещества.

2. Метод внутреннего стандарта.

Метод основан на введении в анализируемую смесь известного количества стандартного вещества. Расчет массовой доли компонента проводят по формуле

$$W_x = \frac{S_x \times k_x}{S_{cm} \times k_{cm}} \times R \times 100\%, \quad (6.4.3)$$

где R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

6.5. Решение типовых задач

Пример1

Рассчитать массовую долю, %, компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Углеводород	Гексан	Гептан	Октан	Нонан
$S, \text{ см}^2$	40	55	70	45
k	0,70	0,72	0,75	0,80

Решение

Расчеты проводим по методу внутренней нормализации. Найдем суммарную площадь пиков:

$$\sum S_i/k_i = 40 \cdot 0,70 + 55 \cdot 0,72 + 70 \cdot 0,75 + 45 \cdot 0,80 = 156,1 \text{ см}^2$$

Найдем массовые доли, %, компонентов смеси по формуле (6.1.1):

$$w(\text{гексана}) = (40 \cdot 0,70 / 156,1) \cdot 100 = 17,93\%;$$

$$w(\text{гептана}) = (50 \cdot 0,72 / 156,1) \cdot 100 = 25,37\%;$$

$$w(\text{октана}) = (70 \cdot 0,75 / 156,1) \cdot 100 = 33,63\%;$$

$$w(\text{нонана}) = (45 \cdot 0,80 / 156,1) \cdot 100 = 23,06\%.$$

Пример 2

Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили $250,0 \text{ см}^3$ $0,08 \text{ M CuSO}_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по $50,0 \text{ см}^3$, в каждой порции определяли содержание ионов меди и получили следующие значения концентрации, моль/дм^3 : 1 – 0,0000; 2 – 0,0240; 3 – 0,0500; 4 – 0,0784; 5 – 0,0784. Определить полную динамическую емкость, ммоль/г , катионита.

Решение

Вычисляем количество эквивалентов n ионов Cu^{2+} , поглощенное катионитом из каждой порции раствора с учетом разбавления:

$$n = (C_p - C_x) \cdot V,$$

где C_p – концентрация анализируемого раствора, моль/дм^3 ;

C_x – концентрация определяемого вещества в порции раствора, вытекающей из колонки, моль/дм^3 ;

V – объем порции раствора, дм^3 .

$$n_1 = \frac{(0,08 - 0) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 10^3}{10^3} = 8,00 \text{ ммоль};$$

$$n_2 = \frac{(0,08 - 0,024) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 10^3}{10^3} = 5,60 \text{ ммоль};$$

$$n_3 = \frac{(0,08 - 0,05) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 10^3}{10^3} = 3,00 \text{ ммоль};$$

$$n_4 = \frac{(0,08 - 0,0784) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 10^3}{10^3} = 0,16 \text{ ммоль};$$

$$n_5 = \frac{(0,08 - 0,0784) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 10^3}{10^3} = 0,16 \text{ ммоль}.$$

Всего в пяти порциях раствора поглощено
 $8,00 + 5,60 + 3,00 + 0,16 + 0,16 = 16,92$ ммоль.
 Динамическая емкость катионита для ионов Zn^{2+} равна

$$k = \frac{16,92}{10} = 1,622 \text{ ммоль/г.}$$

Пример 3

Для определения содержания α -токоферилацетата в анализируемом растворе методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта – сквалана, вначале приготовили 5 модельных смесей, провели хроматографирование проб этих растворов и получили следующие результаты:

$m_{ст}/m$	0,172	0,232	0,262	0,301	0,326
$S_{ст}/S$	0,224	0,300	0,342	0,388	0,419

Затем в этих же условиях провели хроматографирование пробы анализируемого раствора, содержащего неизвестную массу m_x α -токоферилацетата и известную массу $m_{ст}$ сквалана, измерили отношение площадей пиков $S_{ст}/S_x = 0,285$. Рассчитайте массу α -токоферилацетата, если масса сквалана составляла 10 мг.

Решение

По формуле (6.4.2) рассчитаем поправочный коэффициент для каждой эталонной смеси и найдем среднее значение поправочного коэффициента:

$$k = (1,302 + 1,293 + 1,305 + 1,289 + 1,285) : 5 = 1,295.$$

Рассчитаем массу α -токоферилацетата в анализируемом растворе, воспользовавшись формулой:

$$m_x = k \cdot m_{ст} \cdot \frac{S_x}{S_{ст}} = 1,295 \cdot 10 \cdot \frac{1}{0,285} = 45,44 \text{ мг.}$$

6.6. Задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	205	170	165	40
k	0,63	0,65	0,69	0,85

Вариант 2

При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

m, мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h, мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 г исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм. Вычислить массовую долю, %, этилового спирта.

Вариант 3

Реакционную смесь после нитрования 15,26 г толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением 1,09 г этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю непрореагировавшего толуола, если площади пиков толуола и этилбензола на хроматограмме равны 108 и 158 мм² соответственно. Поправочный коэффициент для толуола равен 0,79.

Вариант 4

К 50 см³ 0,05 н раствора $Cd(NO_3)_2$ прибавили 3 г катионита в Н-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до 0,003 моль/дм³. Определить обменную емкость, ммоль/г, катионита.

Вариант 5

Рассчитать массовую долю, %, компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Компонент	Бензол	Толуол	Этилбензол	Кумол
S, мм ²	20,6	22,9	30,5	16,7
k	0,78	0,79	0,82	0,84

Вариант 6

Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю, %, непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято, г		S _{толуола} , мм ²	k	S _{этилбензола} , мм ²	k
m _{толуола}	m _{этилбензола}				
12,75	1,25	307	1,01	352	1,02

Вариант 7

Чувствительность детектора хроматографа к *о*–, *м*– и *п*–ксилолам практически одинакова. Рассчитать массовую долю, %, каждого из них в смеси, если параметры их хроматографических пиков следующие:

Вещество	Высота пика, мм	Ширина пика у основания, мм
<i>о</i> – ксилол	70	12
<i>м</i> – ксилол	95	15
<i>п</i> – ксилол	38	17

Вариант 8

Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси по следующим данным хроматографического анализа:

Газ	Этан	Пропан	Бутан	Пентан
$S, \text{мм}^2$	5	7	5	4
k	0,60	0,77	1,00	1,11

Вариант 9

Цис–1,2–дихлорэтилен в винилиденхлориде определили методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

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

Рассчитать массовую долю, %, цис–1,2–дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным хроматографических пиков (принять $k = 1$):

Пик цис – 1,2 – дихлорэтилена		Пик толуола	
основание	высота	основание	высота
18	35	15	52

Вариант 10

К 75 см^3 0,05 *н* раствора NiSO_4 прибавили 5 г катионита в Н–форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до $0,008 \text{ моль/дм}^3$. Определить обменную емкость, ммоль/г, катионита.

Вариант 11

Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю, %, непрореагировавшего толуола по следующим полученным данным:

Толуол			Этилбензол		
m, г	S, мм ²	k	m, г	S, мм ²	k
15,26	108	0,79	1,09	158	0,82

Вариант 12

Рассчитать массовую долю, %, компонентов газовой смеси по следующим данным хроматографического анализа:

Газ	o-Ксилол	m-Ксилол	p-Ксилол	Этилбензол
S, мм ²	16,7	20,3	8,5	30,4
k	0,84	0,81	0,81	0,82

Вариант 13

Метилэтилкетон в образце определили газохроматографическим анализом, используя бутилбензол в качестве внутреннего стандарта. Получили следующие данные для градуировочного графика:

S_x / S_{CT}	0,80	1,00	1,20	1,5
w, %	0,75	1,25	1,75	2,5

Рассчитать массовую долю, %, метилэтилкетона в исследуемом образце по следующим данным хроматографических пиков (принять $k = 1$):

Пик метилэтилкетона		Пик бутилбензола	
основание	высота	основание	высота
14	42	18	45

Вариант 14

При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика сравнивали с площадью пика o-ксилола, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Стандартный образец		Исследуемый образец	
$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$
11	25	18,5	22

Принять k равным единице для обоих компонентов. Определить массовую долю, %, фурфурола в исследуемом образце.

Вариант 15

Рассчитать массовую долю, %, компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Газ	Бензол	Гексан	Пропилен	Этанол
$S, \text{мм}^2$	85	27	34	11
k	1,0	1,1	1,1	1,8

Вариант 16

Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю, %, непрореагировавшего толуола по следующим полученным данным:

Толуол			Этилбензол		
$m, \text{г}$	$S, \text{мм}^2$	k	$m, \text{г}$	$S, \text{мм}^2$	k
25,16	80	0,79	1,28	109	0,82

Вариант 17

К 100 см^3 $0,05 \text{ н}$ раствора ZnSO_4 прибавили 10 г катионита в Н-форме. После установления равновесия концентрация уменьшилась до $0,006 \text{ моль/дм}^3$. Определить обменную емкость, ммоль/г , катионита.

Вариант 18

Этанол в крови определили хроматографическим методом, используя этилбензол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

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

Рассчитать массовую долю, %, этанола в исследуемом образце по следующим данным о пиках определяемого и стандартного веществ:

Пик этанола		Пик этилбензола	
основание	высота	основание	высота
12	60	15	50

Вариант 19

При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика сравнивали с площадью пика ксилола, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Стандартный образец		Исследуемый образец	
$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$
15	28	19,5	24

Принять k равным единице для обоих компонентов. Определить массовую долю, %, фурфурола в исследуемом образце.

Вариант 20

Какая масса кобальта, г/дм^3 , останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200 см^3 раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/дм^3 . Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль/г .

Вариант 21

Цис–1,2–дихлорэтилен в винилиденхлориде определили методом газовой хроматографии, используя толуол в качестве внутреннего стандарта, и получили следующие данные для градуировочного графика:

$S_{\text{х}}/S_{\text{ст}}$	0,72	0,90	1,08	1,28
$w, \%$	0,5	1,0	1,5	2,0

Рассчитать массовую долю, %, цис–1,2–дихлорэтилена в исследуемом образце по следующим данным хроматографических пиков (принять $k = 1$):

Пик цис – 1,2 – дихлорэтилена		Пик толуола	
основание	высота	основание	высота
14	42	18	45

Вариант 22

Для определения диоксифенилметана (ДДМ) в пищевых продуктах использовали метод ТСХ. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДДМ $C, \text{мкг}/0,02 \text{ см}^3$	5,0	10,0	15,0	35,0
Площадь пятна $S, \text{мм}^2$	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использовали зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску овощей массой 250 г обработали объемом $V, \text{см}^3$, спирта, который затем упарили до 5 см^3 . Затем $0,02 \text{ см}^3$ его хроматографировали ТСХ и получили пятно площадью $26,55 \text{ мм}^2$. Определить концентрацию ДДМ в овощах, $\text{мг}/\text{кг}$.

Вариант 23

Какая масса кобальта, $\text{г}/\text{л}$, останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 см^3 раствора CoSO_4 с концентрацией $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Полная динамическая емкость в условиях разделения равна $1,6 \text{ ммоль}/\text{г}$.

Вариант 24

При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика сравнивали с площадью пика о-ксилола, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получили следующие результаты:

Стандартный образец		Исследуемый образец	
$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{фурфурола}}, \text{мм}^2$	$S_{\text{ксилола}}, \text{мм}^2$
21	35	25	32

Принять k равным единице для обоих компонентов. Определить массовую долю, %, фурфурола в исследуемом образце.

Вариант 25

Какая масса кобальта, $\text{г}/\text{дм}^3$, останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 250 см^3 раствора CoSO_4 с концентрацией $0,05 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Полная динамическая емкость в условиях разделения равна $1,6 \text{ ммоль}/\text{г}$.

Библиографический список

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002.
2. Основы аналитической химии: В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И.Фадеева и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: Сборник вопросов, упражнений и задач. – М.: Дрофа, 2003.
4. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. / В.И.Фадеева, Ю.А.Барбалат, А.В.Гармаш и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002.
5. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2001.
6. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа: Пер с нем. - М.: Мир, 1997.
7. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высш. шк., 1985.
8. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987.

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	3
1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	3
1.1. Принцип метода.....	3
1.2. Электроды, применяемые в потенциометрическом анализе.....	4
1.3. Прямая потенциометрия.....	7
1.4. Потенциометрическое титрование.....	8
1.5. Аппаратура для выполнения потенциометрических измерений.....	10
1.6. Примеры решения задач.....	11
1.7. Контрольные задания.....	16
2. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	24
2.1. Принцип метода.....	24
2.2. Потенциалы разложения и выделения. Явление перенапряжения.....	26
2.3. Методы электрогравиметрии.....	27
2.4. Аппаратура для электрогравиметрических определений....	29
2.5. Примеры решения задач.....	30
2.6. Контрольные задания.....	31
3. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	36
3.1. Электропроводность растворов.....	36
3.2. Методы кондуктометрии.....	40
3.3. Решение типовых задач.....	43
3.4. Задачи для самостоятельного решения.....	46
4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	52
4.1. Краткие теоретические основы метода.....	52
4.2. Способы определения концентрации определяемого ве- щества в окрашенных растворах, поглощающих свет.....	56
4.3. Примеры решения задач.....	60
4.4. Контрольные задания.....	63
5. РЕФРАКТОМЕТРИЯ.....	69
5.1. Теоретические основы метода.....	69
5.2. Примеры решения задач.....	73
5.3. Контрольные задания.....	77

6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	82
6.1. Теоретические основы метода.....	82
6.2.Классификация хроматографических методов.....	82
6.3. Параметры хроматограммы.....	85
6.4. Качественный и количественный хроматографический анализ.....	86
6.5. Решение типовых задач.....	87
6.6. Задачи для самостоятельного решения.....	89
Библиографический список.....	96

Авторы: Ирина Александровна Варламова
Наталья Леонидовна Калугина
Людмила Григорьевна Коляда

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Редактор Е.В.Минулина
Оператор компьютерной верстки Е.А.Назарова

г. Магнитогорск, 2011 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000 Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химии, технологии упаковочных производств
Издательский центр ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru