



# **СБОРНИК ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

## **Часть III**

**Калининград  
2006**

# СБОРНИК ЗАДАЧ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## Часть III

Издательство  
Российского государственного университета им. Иммануила Канта  
2006

УДК (543.25:543.4:543.5)(075.8)  
ББК 24.46я73  
С 232

С 232 Сборник задач по аналитической химии / Сост. Ю.В. Королева. —  
Калининград: Изд-во РГУ им. И. Канта, 2006. — Ч. 3. — 48 с.

Сборник состоит из шести частей: фотометрический анализ, потенциометрия, кондуктометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, хроматография. По каждому разделу приведены решения типовых задач. Предназначен для студентов факультета биэкологии.

Составитель: Ю.В. Королева, канд. геогр. наук, доц.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Российского государственного университета им. Иммануила Канта.

УДК (543.25:543.4:543.5)(075.8)  
ББК 24.46я73

© Королева Ю.В., составление, 2006  
© Издательство РГУ им. И. Канта, 2006

## ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фотометрические методы анализа основаны на способности веществ селективно поглощать электромагнитное излучение в видимой (400—750 нм) и ультрафиолетовой области (185—400 нм) спектра. Причиной поглощения электромагнитного излучения является переход молекул в возбужденное состояние за счет изменения энергии электронов.

Зависимость интенсивности поглощения, которая характеризуется величинами оптической плотности ( $A$ ) и пропускания ( $T$ ), а также длиной волны ( $\lambda$ , нм), называется электронным спектром поглощения.

$$A = \lg \frac{I_0}{I}; \quad T = \frac{I}{I_0};$$

$$A = \lg \frac{I}{T} = -\lg T.$$

Максимум на кривой  $A = f(\lambda)$  и минимум на кривой  $T = f(\lambda)$  соответствуют длинам волн собственного (характеристического) поглощения анализируемого вещества.

Основой количественного фотометрического анализа является основной закон светопоглощения Бугера — Ламберта — Беера, который связывает интенсивность поглощения с концентрацией  $C$  вещества в анализируемом растворе и толщиной поглощающего слоя  $l$ . В логарифмической форме этот закон имеет вид:

$$A = k \cdot C \cdot l,$$

где  $k$  — коэффициент поглощения, характерный для данного вещества при определенной длине волны.

Если концентрация выражена в моль/дм<sup>3</sup>, то  $k$  называется молярным коэффициентом поглощения ( $\epsilon$ , дм<sup>3</sup>/моль·см), если в г/дм<sup>3</sup> — массовым ( $a$ , дм<sup>3</sup>/г·см).

Как видно из закона, величина оптической плотности при определенной длине волны и толщине кюветы прямо пропорциональна концентрации, что позволяет применять при количественном фотометрическом анализе методы калибровочного графика, стандартного раствора и добавок.

**Пример.** Во сколько раз уменьшится интенсивность света при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен  $2 \cdot 10^3$  дм<sup>3</sup>/моль·см?

В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Беера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l = 2 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot l = 1,$$

следовательно,  $\frac{I_0}{I} = 10$ . Таким образом, интенсивность света уменьшится в 10 раз.

**Пример.** При фотометрировании стандартного раствора вещества ( $M = 289$  г/моль) с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> получена величина оптической плотности 0,392. Рассчитать величину молярного коэффициента поглощения вещества и определить концентрацию этого вещества в анализируемом растворе, оптическая плотность которого равна 0,568.

Исходя из основного закона светопоглощения,

$$\varepsilon = \frac{A_{cm}}{C_{cm} \cdot l} = \frac{0,392}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 2} = 980 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}}.$$

Рассчитать концентрацию вещества в анализируемом растворе можно непосредственно по закону Бугера — Ламберта — Беера:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,568}{980 \cdot 2} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3,$$

либо по методу стандартного раствора:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot A_x}{A_{cm}} = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,568}{0,392} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

**Пример.** Навеску медьсодержащего сплава 0,1050 г растворили в колбе на 250,0 см<sup>3</sup>. Две аликвоты по 10,00 см<sup>3</sup> поместили в колбы на 100,0 см<sup>3</sup>. В одну колбу добавили 10,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора соли меди с  $T_{Cu} = 1,0$  мг/см<sup>3</sup>. В обе колбы прилили 5%-ный раствор аммиака и довели водой до метки. Оптическая плотность исследуемого раствора составила 0,28, а раствора с добавкой 0,34. Вычислить массовую долю меди в сплаве.

При определении содержания меди в сплаве использовали метод добавок. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать так:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x, \text{ а также } A_{x+cm} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_{cm});$$

$\varepsilon$  и  $l$  являются для обоих определений величинами постоянными, поэтому

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot C_x}{\varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_{cm})} = \frac{C_x}{C_x + C_{cm}};$$

В нашем случае удобнее воспользоваться не концентрацией растворов, а массовым содержанием меди.

$$m(Cu)_{cm} = T_{Cu} \cdot V_{Cu} = 1,0 \cdot 10,00 = 10 \text{ мг или } 0,01 \text{ г};$$

$$\frac{0,28}{0,34} = \frac{0,01}{x + 0,01}, \text{ отсюда } x = 0,0021 \text{ г}.$$

Учитывая разбавление,

$$w(Cu) = \frac{m_{Cu}}{m_{сплав}} \cdot \frac{V_{колбы}}{V_{аликвоты}} \cdot 100\% = \frac{0,0021}{0,1050} \cdot \frac{250,0}{10,00} \cdot 100 = 50\%.$$

**Пример.** Рассчитать концентрацию Co и Ni при совместном присутствии в растворе на основе спектрофотометрических измерений. Оптическая плотность хлороформенных растворов их комплексов с 8-оксихинолином, измеренная в кювете при толщине слоя 1 см, равна:  $A_{365} = 1,302$  и  $A_{700} = 0,105$ . Значения молярных коэффициентов поглощения при  $l = 1$  см составили: при  $\lambda = 365$   $\varepsilon_{CoOx} = 3529$ ,  $\varepsilon_{NiOx} = 3228$ ; при  $\lambda = 700$   $\varepsilon_{CoOx} = 428,8$ ,  $\varepsilon_{NiOx} = 0$ .

Оптическая плотность смеси оксихинолятов кобальта и никеля:

$$A_{365} = \varepsilon_{CoOx365} \cdot C_{Co} + \varepsilon_{NiOx365} \cdot C_{Ni};$$

$$A_{700} = \varepsilon_{CoOx700} \cdot C_{Co} + \varepsilon_{NiOx700} \cdot C_{Ni}.$$

Решаем систему двух уравнений относительно концентраций кобальта и никеля:

$$C_{Co} = \frac{\varepsilon_{NiOx365} \cdot A_{700} - \varepsilon_{NiOx700} \cdot A_{365}}{\varepsilon_{CoOx700} \cdot \varepsilon_{NiOx365} - \varepsilon_{NiOx700} \cdot \varepsilon_{CoOx365}};$$

$$C_{Ni} = \frac{\varepsilon_{CoOx700} \cdot A_{365} - \varepsilon_{CoOx365} \cdot A_{700}}{\varepsilon_{CoOx700} \cdot \varepsilon_{NiOx365} - \varepsilon_{NiOx700} \cdot \varepsilon_{CoOx365}};$$

$$C_{Co} = \frac{3228 \cdot 0,105 - 0 \cdot 1,302}{428,9 \cdot 3228 - 0 \cdot 3529} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{Ni} = \frac{428,9 \cdot 1,302 - 3529 \cdot 0,105}{428,9 \cdot 3228 - 0 \cdot 3529} = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

1. Пропускание раствора окрашенного вещества при  $\lambda = 430$  нм в кювете с  $l = 2$  см равно 23,6 %. Какова оптическая плотность этого раствора в кювете с  $l = 1$  см?

2. Пропускание раствора с концентрацией 3,2 мг алюминия в 100,0 см<sup>3</sup>, измеренное при  $\lambda = 480$  нм в кювете  $l = 2$ , равно 34,6 %. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

3. При прохождении света через слой раствора толщиной 1 см интенсивность его ослабляется на 10 %. Чему равна интенсивность света при прохождении через слой этого же раствора толщиной 5 см?

4. При фотометрировании 0,00500 М раствора аммиака меди с избытком аммиака пропускание  $T$  составило 85,8 %. Определить концентрацию меди в мг/см<sup>3</sup> в растворе, если  $T = 93,5$  %.

5. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества 4500? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

6. Величина пропускания стандартного раствора рибофлавина с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup> при толщине кюветы 1 см составила 47,2 %. Рассчитать концентрацию рибофлавина и его массу в 50,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение  $T = 32,7$  %. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина ( $M = 376$  г/моль)?

7. Навеску 0,6383 г сплава, содержащего медь, после растворения обработали аммиаком и получили 1000 см<sup>3</sup> окрашенного раствора, оптическая плотность которого при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,255. Молярный коэффициент поглощения равен 423. Определить процентное содержание меди в сплаве.

8. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой состава 1:1 при  $\lambda = 416$  нм равен 4000. Рассчитать массу навески  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которую надо растворить в 50,00 см<sup>3</sup> воды, чтобы из 5,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25,00 см<sup>3</sup> получить окрашенный раствор с величиной пропускания 17,8 % при толщине кюветы 20 мм.

9. Рассчитать массу рутина ( $M = 610$  г/моль), которая содержится в 250,0 см<sup>3</sup> раствора, если величина пропускания этого раствора при  $\lambda = 258$  нм и толщине кюветы 50 мм равна 16,6 %, а стандартного  $6,1 \cdot 10^{-5}$  М раствора — 28,2 %. Чему равны значения молярного и массового коэффициентов поглощения рутина?

10. Величина пропускания анализируемого раствора рибофлавина при толщине кюветы 10 мм равна 53,1 %. После добавления к 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора 1,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора рибофлавина с концентрацией  $2,65 \cdot 10^{-4}$  М величина  $T$  уменьшилась до 42,7 %. Рассчитать концентрацию

и массу рибофлавина в 250,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина ( $M = 376$  г/моль)?

11. Величина пропускания водного раствора 2-аминопиримидина с концентрацией 0,01 мг/см<sup>3</sup>, измеренная в кювете с  $l = 10$  мм, равна 21,6 %. Рассчитать молярный коэффициент поглощения 2-аминопиримидина ( $M = 95$  г/моль).

12. Величина пропускания анализируемого раствора рутина ( $M = 610$  г/моль) при толщине кюветы 1 см равна 53,1 %. После добавления к 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора 3,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора рутина с концентрацией  $1,65 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> величина  $T$  уменьшилась до 45,2 %. Рассчитать концентрацию и массу рутина в 250,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рутина?

13. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества 5000? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

14. Величина пропускания анализируемого раствора фурацилина ( $M = 198$  г/моль) при толщине кюветы 10 мм равна 53,1 %. После добавления к 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора 1,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,10 мг/см<sup>3</sup> величина  $T$  уменьшилась до 31,3 %. Рассчитать концентрацию и массу фурацилина в 250,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения фурацилина?

15. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если 1,000 г препарата растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 см<sup>3</sup> в присутствии избытка 8-оксихинолина. Величина пропускания полученного раствора при  $\lambda = 410$  нм и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 21,1 %. Молярный коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен  $5,2 \cdot 10^3$ .

16. Вычислить молярный коэффициент поглощения раствора меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,8300 г меди в 200,0 см<sup>3</sup> при толщине слоя кюветы 5 см равна 0,15.

17. Определить молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения, полученного при фотометрическом определении железа (III) с сульфосалициловой кислотой, если оптическая плотность раствора, содержащего в 200,0 см<sup>3</sup> 250 мкг железа, равнялась 0,224 при толщине слоя кюветы 2 см.

18. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе равен 31500. Определить процентное содержание бериллия в сплаве, если его навеска 2,000 г была растворена в 500,0 см<sup>3</sup>, а оптическая плотность раствора после соответствующей обработки при толщине слоя кюветы 5 см равна 0,695.

19. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до  $100,0 \text{ см}^3$ . К  $5,00 \text{ см}^3$  раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до  $50,00 \text{ см}^3$  и фотометрируют при  $\lambda = 470 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 1,30 \cdot 10^4$ ,  $l = 1,0 \text{ см}$ . Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435, а массовая доля никеля в стали 0,5 %.

20. Для определения железа (III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью  $100,0 \text{ см}^3$ , добавляют необходимые реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 420 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$  и толщине кюветы 3 см. Рассчитать массу навески кислоты, взятой для анализа, если массовая доля железа в ней составляет 0,005 %. Оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

21. Для определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$   $100,0 \text{ см}^3$  воды после упаривания обработали *o*-фенантролином. При этом получено  $50,00 \text{ см}^3$  окрашенного раствора. Оптическая плотность его при толщине слоя 1 см оказалась равной 0,23. Определить содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в воде (в  $\text{мг/см}^3$ ), если молярный коэффициент поглощения раствора 1100.

22. Коэффициент молярного поглощения  $\text{Pb}^{2+}$  с дитизоном при  $\lambda = 485 \text{ нм}$  составляет  $6,8 \cdot 10^4$ . Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3  $\text{мкг PbO}_2$  в  $5,00 \text{ см}^3$  при проведении измерений в кювете с толщиной слоя 1 см?

23. Коэффициент молярного поглощения  $\text{Al}^{3+}$  с ализарином равен  $1,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 485$ . Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность была не менее 0,3 при содержании алюминия  $10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  в фотометрируемом растворе?

24. К аликвотной части  $25,00 \text{ см}^3$  раствора, содержащего 4,5  $\text{мкг/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ , добавили избыток  $\text{KSCN}$  и разбавили до  $50,00 \text{ см}^3$ . Коэффициент молярного поглощения роданидного комплекса равен  $5,5 \cdot 10^3$ . Какова оптическая плотность раствора, измеренная при 570 нм в кювете с  $L = 2 \text{ см}$ ?

25. Для определения меди в препарате из его навески массой 0,3250 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено  $250,0 \text{ см}^3$  окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 20 мм при  $\lambda = 620 \text{ нм}$  равна 0,254. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423.

26. Оптическая плотность стандартного раствора рибофлавина с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/см}^3$  при толщине кюветы 1 см составила 0,324. Рассчитать концентрацию рибофлавина и его массу в  $50,00 \text{ см}^3$  анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение  $A = 0,486$ . Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина ( $M = 376 \text{ г/моль}$ )?

27. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой состава 1:1 при  $\lambda = 416 \text{ нм}$  равен 4000. Рассчитать массу навески  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которую надо растворить в  $50,00 \text{ см}^3$  воды, чтобы из  $5,00 \text{ см}^3$  приготовленного раствора после соответствующей обработки и разбавления до  $25,00 \text{ см}^3$  получить окрашенный раствор с оптической плотностью 0,75 при толщине кюветы 20 мм.

28. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если 1,000 г препарата растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл в присутствии избытка 8-оксихинолина и оптическая плотность полученного раствора при  $\lambda = 410 \text{ нм}$  и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 0,675. Молярный коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен  $5,2 \cdot 10^3$ .

29. Рассчитать молярный и массовый коэффициент поглощения хромата калия, если относительная оптическая плотность  $2,65 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , измеренная в кювете толщиной 20 мм при  $\lambda = 372 \text{ нм}$  по отношению к его  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствору, равна 0,58.

30. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа в кювете толщиной 50 мм получили относительную оптическую плотность, равную 0,29. Раствор сравнения содержит 0,0576 мг Fe в  $50,00 \text{ см}^3$  раствора. Рассчитать концентрацию железа и его массу в  $250,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора, если молярный коэффициент поглощения комплекса в этих условиях равен 3000.

31. Навеску стали 0,4000 г растворили в смеси кислот в мерной колбе на  $250,0 \text{ см}^3$ . К  $25,00 \text{ см}^3$  полученного раствора для определения титана добавили  $\text{H}_2\text{O}_2$  и разбавили до  $50,00 \text{ см}^3$ . Оптическая плотность этого раствора составила 0,35. К другой порции  $25,00 \text{ см}^3$  добавили раствор, содержащий 0,2000 мг  $\text{Ti}^{4+}$ , и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора равна 0,60. Какова массовая доля титана в стали?

32. Оптическая плотность анализируемого раствора фурацилина ( $M = 198 \text{ г/моль}$ ) при толщине кюветы 10 мм равна 0,275. После добавления к  $5,00 \text{ см}^3$  этого раствора  $0,50 \text{ см}^3$  стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,10  $\text{мг/см}^3$  величина  $A$  увеличилась до 0,505. Рассчитать концентрацию и массу фурацилина в  $250,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения фурацилина?

33. Оптическая плотность анализируемого раствора рибофлавина ( $M = 376 \text{ г/моль}$ ) при толщине кюветы 1 см равна 0,275. После добавления к  $5,00 \text{ см}^3$  этого раствора  $0,50 \text{ см}^3$  стандартного раствора рибофлавина с концентрацией  $2,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$  величина  $A$  увеличилась до 0,370. Рассчитать концентрацию и массу рибофлавина в  $250,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина?

34. Оптическая плотность анализируемого раствора рутина ( $M = 610 \text{ г/моль}$ ) при толщине кюветы 10 мм равна 0,275. После добавле-



ния к  $5,00 \text{ см}^3$  этого раствора  $1,50 \text{ см}^3$  стандартного раствора рутина с концентрацией  $0,10 \text{ мг/см}^3$  величина  $A$  увеличилась до  $0,345$ . Рассчитать концентрацию и массу рутина в  $250,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рутина?

35. Навеску мха *P. schreberi*  $5,3245 \text{ г}$  минерализовали в азотной кислоте и поместили в колбу на  $50,00 \text{ см}^3$ , две пробы по  $20,00 \text{ см}^3$  поместили в колбы вместимостью  $50,00 \text{ см}^3$ . В одну колбу добавили раствор, содержащий  $0,50 \text{ мг}$  железа. В обе колбы добавили  $1 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3 (1:1)$ ,  $5 \text{ см}^3 10\%$ -ной сульфосалициловой кислоты и довели водой до метки. Вычислить содержание железа во мхе в  $\text{мкг/г}$  сухого вещества, если при фотометрировании растворов при  $\lambda = 510 \text{ нм}$  в кювете с толщиной слоя  $2 \text{ см}$  получили следующие данные:  $A_x = 0,28$ , а  $A_{x+cm} = 0,50$ .

36. При определении алюминия в питьевой воде в две мерные колбы вместимостью  $50,00 \text{ см}^3$  поместили  $25,00 \text{ см}^3$  водопроводной воды. В одну колбу добавили  $5,00 \text{ см}^3$  раствора с  $T_{Al} = 1,0 \text{ мкг/см}^3$ , после добавления реакционной смеси и отстаивания измерили оптические плотности обоих растворов. При этом  $A_x = 0,26$ ,  $A_{x+cm} = 0,51$ . Вычислить содержание алюминия в питьевой воде в  $\text{мг/дм}^3$ .

37. Навеску нефти  $9,5874 \text{ г}$  сожгли в платиновой чашке до минерального остатка, золу растворили в соляной кислоте и перенесли в колбу на  $50,00 \text{ см}^3$ . В две колбы на  $50,00 \text{ см}^3$  перенесли по  $20,00 \text{ см}^3$  анализируемого раствора. В одну из колб внесли  $3,00 \text{ см}^3 5 \cdot 10^{-5} \text{ М NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Затем добавили азотную кислоту и фосфорно-ванадиевый реактив согласно методике. Вычислить содержание ванадия (%), если были получены следующие результаты:  $A_x = 0,12$  и  $A_{x+cm} = 0,27$ .

38. Навеску почвы (горизонт А)  $5,1054 \text{ г}$  анализировали на содержание марганца. Для этого пробу троекратно обработали  $0,1 \text{ М BaCl}_2$ , водные экстракты собрали в колбу на  $100,0 \text{ см}^3$  и довели до метки раствором хлорида бария. В 2 мерные колбы на  $50,00 \text{ см}^3$  поместили по  $20,00 \text{ см}^3$  водно-солевой вытяжки, в одну из которых добавили  $5,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора марганца с  $T_{Mn} = 0,001512 \text{ мг/см}^3$ . После добавления  $6 \text{ см}^3 3 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и  $3 \text{ мг KIO}_4$  растворы поместили в водяную баню до появления малинового окрашивания. Оптическая плотность анализируемого раствора и раствора с добавкой составила соответственно  $A_x = 0,11$  и  $A_{x+cm} = 0,24$ .

39. Навеску стали массой  $0,7468 \text{ г}$  растворили в колбе вместимостью  $50,00 \text{ см}^3$ . Две пробы по  $20,00 \text{ см}^3$  поместили в колбы вместимостью  $50,00 \text{ см}^3$ . В одну колбу добавили раствор, содержащий  $0,0030 \text{ г}$  ванадия. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели водой до метки. Вычислить массовую долю ванадия в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности:  $A_x = 0,25$ ;  $A_{x+cm} = 0,53$ .

40. Анализируемый аммиачный раствор объемом  $50,00 \text{ см}^3$  содержит соли кобальта (II) и никеля (II). К этому раствору прибавили раствор диэтилдитиокарбамината натрия в количестве, достаточном для полного пе-

ревода кобальта и никеля в комплексы, которые затем полностью экстрагировали четыреххлористым углеродом и получили  $10 \text{ см}^3$  экстракта, содержащего диэтилдитиокарбаминаты кобальта и никеля. Измерили светопоглощение экстракта при двух длинах волн ( $328$  и  $367 \text{ нм}$ ) в кювете с толщиной поглощающего слоя  $1 \text{ см}$  по отношению к чистому растворителю и получили следующие значения оптической плотности:  $A_{328} = 0,698$  и  $A_{367} = 0,737$ . Молярные коэффициенты поглощения в этих условиях: для комплексов кобальта  $\epsilon_{328} = 3910$ ,  $\epsilon_{367} = 14340$ ; для комплексов никеля  $\epsilon_{328} = 35210$ ,  $\epsilon_{367} = 21820$ . Рассчитайте молярные концентрации и массу никеля и кобальта в анализируемом растворе.

41. Навеску  $0,1000 \text{ г}$  порошка растертых таблеток, содержащего амидопирин ( $M = 231,3 \text{ г/моль}$ ) и кофеин ( $M = 194,2 \text{ г/моль}$ ), растворили в разбавленной серной кислоте и получили  $100,0 \text{ см}^3$  анализируемого раствора. Отобрали  $2,00 \text{ см}^3$  этого раствора, прибавили к нему  $98 \text{ см}^3$  разбавленной серной кислоты и получили  $100,0 \text{ см}^3$  измеряемого раствора. Определили оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя  $1 \text{ см}$  при двух длинах волн ( $255 \text{ нм}$  и  $272 \text{ нм}$ ) и нашли  $A_{255} = 0,646$  и  $A_{272} = 0,430$ . Рассчитайте содержание амидопирин и кофеина в  $\text{мг}$ , приходящееся на одну таблетку массой  $0,4100 \text{ г}$ , если молярные коэффициенты поглощения амидопирин и кофеина в растворе равны соответственно: при длине волны  $255 \text{ нм}$  —  $9021$  и  $4758$ ; при длине волны  $272 \text{ нм}$  —  $4742$  и  $9516$ .

42. Анализируемый раствор объемом  $100,0 \text{ см}^3$  содержит  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Требуется определить концентрацию этих ионов, а также массу марганца и хрома в анализируемом растворе, если измеренная оптическая плотность в кювете с толщиной слоя  $1 \text{ см}$  при  $364 \text{ нм}$  и  $540 \text{ нм}$  соответственно равна:  $A_{364} = 0,47$ ,  $A_{540} = 0,28$ . Молярные коэффициенты поглощения при этих условиях составили: для раствора перманганата калия  $\epsilon_{364} = 1100$ ,  $\epsilon_{540} = 1900$ ; для раствора бихромата калия  $\epsilon_{364} = 3000$ ,  $\epsilon_{540} = 0$ .

43. Навеску стали  $0,0532 \text{ г}$  растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до  $100,0 \text{ см}^3$ . Раствор фотометрировали при  $328$  и  $368 \text{ нм}$  в кювете с толщиной слоя  $2 \text{ см}$ , при этом были получены следующие результаты: при  $\lambda = 328 \text{ нм}$   $A = 0,67$ ; при  $\lambda = 368 \text{ нм}$   $A = 0,45$ . Определить содержание (%) никеля и кобальта в стали, если при  $328 \text{ нм}$   $\epsilon_{Ni} = 35210$ ,  $\epsilon_{Co} = 3910$ , а при  $368 \text{ нм}$   $\epsilon_{Ni} = 21820$ ,  $\epsilon_{Co} = 14340$ .

44. При фотометрическом исследовании красильной ванны после 100-кратного разбавления были получены следующие значения оптических плотностей в кювете с толщиной слоя  $5 \text{ см}$  при двух длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ : до крашения  $A_1 = 2,2$  и  $A_2 = 1,6$ ; после крашения  $A_1 = 0,40$  и  $A_2 = 0,25$ . Определить степень извлечения красителей из ванны, если для красителя А  $\epsilon_1 = 3400$ ,  $\epsilon_2 = 1500$ , а для красителя В  $\epsilon_1 = 1300$ ,  $\epsilon_2 = 2500$ .

45. Оптическая плотность  $0,0010 \text{ М}$  раствора бихромата калия в кювете с толщиной слоя  $1 \text{ см}$  при  $410 \text{ нм}$  равна  $1,15$ , а при  $675 \text{ нм}$  —  $0,11$ . Оптические плотности сульфата меди при тех же условиях соответственно равны

0,15 и 1,40. Навеску 4,4500 г, содержащую эти соли, растворили в колбе на 500,0 см<sup>3</sup> и из 10,00 см<sup>3</sup> раствора после разбавления до 100,0 см<sup>3</sup> получили раствор, оптические плотности которого при тех же условиях соответственно составили 2,40 и 0,65. Определить содержание (%) солей в смеси.

46. Измеренная при определенном светофильтре оптическая плотность раствора фурацилина (198 г/моль) неизвестной концентрации составила 0,32, а величина оптической плотности стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,0100 мг/см<sup>3</sup> — 0,56. Рассчитать массу фурацилина в 50,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора.

$\lambda$ , нм	360	400	440	490	540	590	670	750	870
$A_{см}$	0,10	0,17	0,25	0,56	0,30	0,24	0,18	0,11	0,06

Построить кривую светопоглощения в координатах  $A = f(\lambda)$ .

47. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор  $KMnO_4$  с концентрацией 0,04 мг/см<sup>3</sup>. Определить концентрацию  $KMnO_4$  по методу калибровочного графика и рассчитать его массу в 100,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, если его относительная оптическая плотность  $A_{отн}$  равна 0,43. Построить график зависимости  $A_{отн} = f(T_{KMnO_4})$ .

$T_{KMnO_4}$ , мг/см <sup>3</sup>	0,02	0,06	0,08	0,10
$A_{отн}$	-0,60	0,30	0,60	0,90

48. Оптические плотности стандартных растворов левомицетина, содержащих в 25,00 см<sup>3</sup> 0,15 мг, 0,30 мг, 0,45 мг, 0,60 мг и 0,75 мг препарата, при  $\lambda = 280$  нм и  $l = 1$  см равны 0,127, 0,245, 0,378, 0,510 и 0,630 соответственно. По методу калибровочного графика определить концентрацию левомицетина и рассчитать его массу в 100,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора при тех же условиях равна 0,498. Построить калибровочный график и графическим способом определить массовый коэффициент поглощения левомицетина.

49. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор  $KMnO_4$  с концентрацией 0,06 мг/см<sup>3</sup>. Определить концентрацию  $KMnO_4$  по методу калибровочного графика и рассчитать его массу в 100,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, если относительная оптическая плотность  $A_{отн}$  этого раствора равна 0,43. Построить график зависимости  $A_{отн} = f(C_{KMnO_4})$ .

$T_{KMnO_4}$ , мг/см <sup>3</sup>	0,02	0,04	0,08	0,10
$A_{отн}$	-0,60	-0,30	0,30	0,60

50. При фотоколориметрическом определении  $Fe^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см<sup>3</sup>

приготовили ряд стандартных растворов в мерных колбах вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, измерили оптическую плотность полученных растворов и получили следующие данные:

$V_{Fe^{3+}}$ , см <sup>3</sup>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62

Построить калибровочный график, определить концентрацию  $Fe^{3+}$  и рассчитать его массу в 250,0 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора равна 0,30.

51. Для определения фосфора в зерне провели озоление 2,000 г зерна, и после охлаждения золу перенесли в мерную колбу на 200,0 см<sup>3</sup>. Аликвоту 25,00 см<sup>3</sup> отобрали в колбу на 100,0 см<sup>3</sup>, добавили молибденово-ванадиевый реактив и концентрированную серную кислоту. Оптическая плотность этого раствора 0,285. Стандартный раствор дигидрофосфата калия готовили растворением 0,2194 г соли в мерной колбе на 500,0 см<sup>3</sup>. В 5 колб объемом 50,00 см<sup>3</sup> отобрали соответствующие объемы стандартного раствора, добавили необходимые реагенты и определили оптическую плотность.

$V_{KH_2PO_4}$ , см <sup>3</sup>	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A	0,185	0,225	0,238	0,275	0,305

Определить содержание (%) фосфора в зерне.

52. Для фотометрического определения в минерале молибдена с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1000 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  в 500,0 см<sup>3</sup>. Согласно таблице разбавлением стандартного раствора в колбе на 50,00 см<sup>3</sup> приготовлена серия.

$V_{(NH_4)_6Mo_7O_{24}}$ , см <sup>3</sup>	0,5	1,0	1,5	2,0
A	0,231	0,465	0,690	0,940

Определить содержание  $MoO_3$  в минерале, если для анализа взята навеска 0,4500 г и растворена в колбе на 100,0 см<sup>3</sup>. Отобрали аликвоту 10,00 см<sup>3</sup>, добавили тот же реактив, и объем довели до 50,00 см<sup>3</sup>. Оптическая плотность этого раствора равна 0,570.

53. Для фотометрического определения серебра дитизином (ацетоновый раствор) безэкстракционным методом приготовили серию стандартных растворов. Для этого из раствора серебра с концентрацией 0,001 моль/дм<sup>3</sup> согласно таблице взяли аликвоты и разбавили до 50,00 мл ацетоном.

$V_{Ag^+}$ , см <sup>3</sup>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,10	0,18	0,22	0,26	0,33

Построить зависимость оптической плотности от концентрации серебра и определить содержание металла в сточной воде гальванического производства, если для анализа взяли 500,0 см<sup>3</sup> воды упарили ее, а оставшееся



количество поместили в колбу на 50,00 см<sup>3</sup>, добавили такое же количества дитизона в ацетоне, как и при приготовлении серии. Оптическая плотность полученного раствора  $A = 0,24$ .

54. По приведенным ниже значениям молярной концентрации и оптической плотности водных сернокислых растворов, содержащих дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , рассчитайте средний молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon$  дихромат-иона в водном сернокислом растворе при длине волны  $\lambda = 350$  нм и толщине поглощающего слоя  $l = 1$  см.

$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot 10^4$ , моль/дм <sup>3</sup>	1,5	2	2,5	3	3,5	4
A	0,225	0,298	0,378	0,447	0,527	0,598

55. Приготовили серию эталонных растворов, содержащих аммиачный комплекс меди (II), с точно известной концентрацией меди, измерили оптическую плотность при  $\lambda = 610$  нм в кювете с  $l = 2$  см, получили следующие результаты:

$T_{\text{Cu}^{2+}}$ , мг/см <sup>3</sup>	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Из анализируемого раствора объемом 100,0 см<sup>3</sup>, содержащего окрашенный аммиачный комплекс меди (II), отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность при тех же условиях. Оптическая плотность анализируемого раствора составила  $A = 0,500$ . Рассчитайте концентрацию и массу меди в анализируемом растворе.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Электрохимические методы анализа основаны на электрохимических процессах, протекающих на границе двух фаз электрод-раствор. Электрохимические измерения проводят прямыми и косвенными методами. В прямых методах физическое свойство исследуемой системы является критерием содержания определяемого вещества. В косвенных методах определенные свойства подобно индикатору служат указателем конца реакции взаимодействия анализируемого вещества или его заместителя с титрантом.

Одним из важнейших электрохимических методов является потенциометрия. В основе потенциометрии лежит определение концентрации вещества, основанное на измерении электродвижущей силы обратимых равновесных электрохимических систем, когда индикаторный электрод имеет равновесный (или близкий к равновесному) потенциал. Индикаторный электрод должен быть обратим к определяемому иону, а в случае исследования окислительно-восстановительных систем он должен быть электронообратимым и изготавливаться из инертного материала (платина, графит,

стеклографит). Измерения проводятся относительно электрода сравнения с помощью потенциометра постоянного тока с большим входным сопротивлением, благодаря чему исключаются электродные электрохимические реакции и возникновение тока в системе.

**Пример.** Выбрать индикаторный электрод для титрования ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  роданидом аммония. Рассчитать величину скачка титрования 0,1 М ( $1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ) 0,1 М раствором  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в пределах между недостатком и избытком титранта  $\pm 0,1$  % от эквивалентного количества.

Поскольку в процессе титрования измеряется концентрация ионов ртути (I), то электрод, на котором протекает электродная реакция, должен быть из металлической ртути:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg}$ .

Для этой системы уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{HgO}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}]; E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 = +0,79 \text{ В}.$$

В начале скачка титрования концентрация определяемого иона составляет 0,1 % от его исходной концентрации (без учета разбавления):

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3;$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 1 \cdot 10^{-4} = 0,674 \text{ В}.$$

После точки эквивалентности концентрация ионов ртути (I) определяется величиной произведения растворимости образующегося в результате реакции осадка роданида ртути (I)  $K_{S(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2)} = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2$  и избыточной концентрации роданид-ионов.

Из справочника величина  $K_{S(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2)} = 3 \cdot 10^{-20}$ .

В конце скачка титрования избыточная концентрация ионов  $\text{SCN}^-$  составляет 0,1 % от концентрации рабочего раствора (без учета разбавления):

$$[\text{SCN}^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Тогда

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 + \frac{0,059}{2} \lg 3 \cdot 10^{-12} = 0,452 \text{ В}.$$

Величина скачка титрования составляет:  $\Delta E = 0,674 - 0,452 = 0,222 \text{ В}$ .

**Пример.** Проведено потенциометрическое титрование 50,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора хлорида калия стандартным раствором нитрата серебра с молярной концентрацией 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>. Получены следующие результаты:

$V_{AgNO_3}, \text{ см}^3$	23,50	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,50
$E, \text{ мВ}$	146	165	194	233	316	340	373	385

Построить кривые потенциометрического титрования — интегральную ( $E-V$ ), дифференциальную ( $dE/dV-V$ ), по методу Грана ( $dV/dE-V$ ). Определить молярную концентрацию  $KCl$  и массу хлорид-ионов в анализируемом растворе.

Графический метод: Рассчитаем величины, требующиеся для построения кривых титрования в разных координатах.

$dE, \text{ мВ}$	19	29	39	83	24	33	12
$dV, \text{ мл}$	0,50	0,20	0,10	0,10	0,10	0,50	0,50
$dV/dE$	0,0263	0,0069	0,0026	0,0012	0,0042	0,0152	0,0417
$dE/dV$	38	145	385	833	238	66	24

По данным, приведенным в таблице, строим кривые титрования (рис. 1). В точке эквивалентности объем титранта составляет  $24,34 \text{ см}^3$ .

$$C_{KCl} = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}}{V_{KCl}} = \frac{0,1000 \cdot 24,34}{50,00} = 0,0487 \text{ моль/дм}^3,$$

$$m_{Cl^-} = C_{KCl} \cdot M_{Cl^-} \cdot V_{KCl} = 0,0487 \cdot 35,45 \cdot 0,05 = 0,0863 \text{ г.}$$

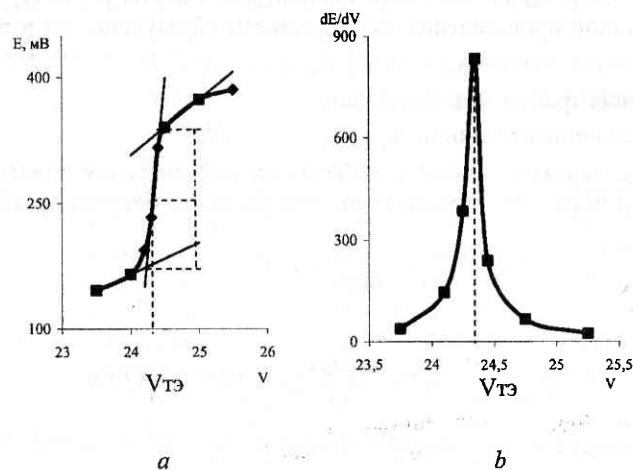


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования хлорид-иона  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  раствором нитрата серебра:  $a$  — интегральная кривая,  $b$  — дифференциальная кривая;  $c$  — кривая по методу Грана (начало; окончание см. на с. 17)

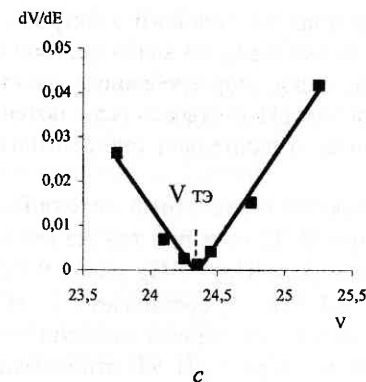


Рис. 1. Окончание (начало см. на с. 16)

Расчетный способ:

$$V_{TЭ} = V_1 + (V_2 - V_1) \cdot \frac{A_1}{A_1 - A_2}, \text{ где } A = d(dE/dV).$$

$$V_{TЭ} = 24,30 + (24,40 - 24,30) \frac{448}{448 + 595} = 24,34 \text{ см}^3.$$

56. Рассчитать потенциал индикаторного хлорсеребряного электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду сравнения ( $t = 25^\circ \text{C}$ ) в цепи:  $Ag, AgCl | 5 \cdot 10^{-3} \text{ M KCl} \parallel \text{насыщ. KCl} | Hg_2Cl_2, Hg$ .

57. Рассчитать скачок потенциала водородного электрода относительно  $1 \text{ M}$  хлорсеребряного электрода сравнения ( $t = 25^\circ \text{C}$ ) при титровании  $0,1000 \text{ M}$  раствора уксусной кислоты  $0,1000 \text{ M}$  раствором гидроксида калия.

58. Рассчитать потенциал серебряного электрода в точке эквивалентности при определении хлорид-ионов методом потенциометрического титрования раствором нитрата серебра. Электрод сравнения —  $0,1 \text{ н. каломельный}$  ( $t = 25^\circ \text{C}$ ).

59. Рассчитайте условный реальный потенциал серебряного электрода  $Ag^+|Ag$  при комнатной температуре, если концентрация и коэффициент активности катионов серебра равны  $C_{Ag^+} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ ,  $f_{Ag^+} = 0,75$ ; условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре равен  $E^0 = 0,7994 \text{ В}$ .

60. Рассчитайте условный реальный потенциал насыщенного по  $KCl$  каломельного электрода  $Hg | Hg_2Cl_2, KCl$  при комнатной температуре, если стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре составляет  $E^0 = 0,2682 \text{ В}$ , растворимость  $KCl$  в  $100 \text{ г}$  воды при этой температуре равна  $35,5 \text{ г}$ , плотность насыщенного раствора  $KCl$   $1,1623 \text{ г/см}^3$ , коэффициент активности хлорид-ионов  $f_{Cl^-} = 0,694$ .

61. Рассчитать потенциал платинового электрода, помещенного в оттитрованный на 99 % перманганатом калия раствор сульфата железа (II), по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду сравнения.

62. Рассчитать значение pH раствора, если потенциал индикаторного хингидронного электрода относительно стандартного водородного электрода равен +0,463 В.

63. Рассчитайте условный стандартный потенциал каломельного электрода  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$  при 25 °С, если при той же температуре стандартный потенциал ртутного электрода  $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$  равен 0,792 В, а произведение растворимости каломели  $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$  составляет  $1,3 \cdot 10^{-18}$ .

64. Рассчитайте значение потенциала стеклянного электрода ( $\text{const} = 0,350 \text{ В}$ ) в буферном растворе с pH 5,0 относительно хлорсеребряного электрода сравнения,  $E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}$ ,  $t = 25 \text{ °С}$ .

65. Рассчитайте условный реальный потенциал хингидронного электрода при комнатной температуре и pH 3,0, если его стандартный потенциал при этой температуре равен  $E^0 = 0,699 \text{ В}$ .

66. Оттитровали pH-метрическим методом 1/5 часть раствора, содержащего хлороводородную и фосфорную кислоты 0,1053 М раствором гидроксида натрия. При этом на кривой титрования наблюдали два скачка значений pH: при  $V_1 = 13,94 \text{ см}^3$  и  $V_2 = 17,65 \text{ см}^3$ . Рассчитать массу обеих кислот в анализируемом растворе.

67. Анализируемый раствор хлороводородной кислоты объемом  $25,00 \text{ см}^3$  разбавили дистиллированной водой до  $100,0 \text{ см}^3$ . Из полученного раствора отобрали  $20,00 \text{ см}^3$  и провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,1000 М раствором гидроксида натрия, получив следующие результаты:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определить молярную концентрацию соляной кислоты.

68. При pH-метрическом титровании смеси малых количеств NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,0100 М раствором соляной кислоты были получены следующие результаты:

$V_{\text{HCl}}, \text{ см}^3$	1,00	3,00	10,60	11,00
pH	11,25	11,12	4,00	3,80

Рассчитать содержание NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси, если известно, что объем титруемого раствора составляет  $50,00 \text{ см}^3$ , а концентрация  $\text{C}(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)$  в нем не превышает  $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

69. Анализируемый раствор HCl разбавили в мерной колбе до  $100,0 \text{ см}^3$  и аликвоту объемом  $20,00 \text{ см}^3$  оттитровали потенциометрически 0,1000 М

NaOH. Построить кривые титрования в координатах pH — V и  $dpH/dV$  — V и определить массу (мг) HCl в растворе по следующим данным:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	1,50	1,80	1,90	1,95	1,98	2,00	2,02	2,05	2,10
pH	2,64	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,53	10,65

70. Смесь хлороводородной и борной кислот оттитровали потенциометрически 0,1000 М NaOH последовательно: сначала оттитровали HCl (израсходовав объем титранта  $V_1$ ), затем прибавили к раствору глицерин и оттитровали  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по первой ступени (получив суммарный объем титранта  $V_2$ ). Построить кривые титрования в координатах pH — V и  $dpH/dV$  — V. Определить концентрацию (г/дм<sup>3</sup>) HCl и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , если для анализа было взято  $20,00 \text{ см}^3$  смеси кислот и при титровании получены следующие данные:

$V_1, \text{ см}^3$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,46	0,50	0,55	0,60
pH	2,60	2,84	3,02	3,40	3,95	5,58	7,03	7,38

После добавления глицерина:

$V_2, \text{ см}^3$	0,80	1,00	1,20	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,70
pH	5,95	6,25	6,55	7,04	7,28	7,73	8,55	9,10	9,55

71. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде, и объем довели до  $100,0 \text{ см}^3$ , измеренный потенциал калий-селективного электрода в полученном растворе равен 60 мВ. Вычислить массовую долю калия в образце, если для построения градуировочного графика в координатах  $E - pC(K^+)$  с помощью калий-селективного электрода относительно хлорсеребряного были получены следующие электродные потенциалы:

$C_{K^+}, \text{ моль/дм}^3$	0,1	0,01	0,001	0,0001
E, мВ	100	46,0	-7,00	-60,0

72. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах  $E - V$ , рассчитать концентрацию  $\text{CaCl}_2$  в растворе (г/дм<sup>3</sup>), если при титровании  $20,00 \text{ см}^3$  анализируемого раствора 0,0500 М ( $1/2 \text{ Hg}_2\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> получили:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}, \text{ см}^3$	10,00	15,00	17,00	17,50	17,90	18,00	18,10	18,50	19,00
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

73. Навеску препарата, содержащего железо (II), массой 1,2000 г растворили в воде и потенциометрически оттитровали 1,000 М раствором сульфата церия (IV) с платиновым электродом. Рассчитать массовую долю железа в препарате по следующим результатам потенциометрического титрования:

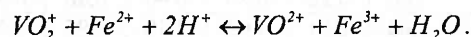
$V_{Ce(SO_4)_2}, \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования.

74. Рассчитать концентрацию (г/дм<sup>3</sup>) хлорида натрия в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,00 см<sup>3</sup> этого раствора 0,2000 М раствором нитрата серебра получены следующие результаты:

$V_{AgNO_3}, \text{ см}^3$	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	488	517	606	646

75. Из навески стали массой 2,0000 г ванадий перевели в раствор и потенциометрически оттитровали 0,1000 М раствором сульфата железа (II):



Рассчитать массовую долю ванадия в образце по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_{FeSO_4}, \text{ см}^3$	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, мВ	1058	999	940	901	885	841	830

76. Построить кривые титрования в координатах  $E - V$  и  $dE/dV - V$ , рассчитать концентрацию хлорида кальция в анализируемом растворе (г/дм<sup>3</sup>), если при потенциометрическом титровании 20,00 см<sup>3</sup> этого раствора 0,1000 М (1/2Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) получили следующие данные:

$V_{Hg_2(NO_3)_2}, \text{ см}^3$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

77. Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в 0,5 М серной кислоте, провели потенциометрическое титрование железа (II) стандартным раствором сульфата церия (IV) с молярной концентрации эквивалента 0,0500 М и получили следующие результаты:

$V_{Ce(SO_4)_2}, \text{ см}^3$	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E, мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Определить массовую долю железа (II) в анализируемом образце графическим и расчетным методами.

78. Пробу серебряного сплава массой 2,157 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100,0 см<sup>3</sup>. Построить кривые титрования в координатах  $E - V$  и  $dE/dV - V$  и определить массовую долю (%) серебра в сплаве, если при титровании 25,00 см<sup>3</sup> приготовленного раствора 0,1200 М NaCl получили:

$V_{NaCl}, \text{ см}^3$	16,00	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
E, мВ	689	670	652	634	594	518	440	401	383

79. Навеску дифенилгуанидина C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> 0,4003 г растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 см<sup>3</sup> и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,00 см<sup>3</sup> полученного раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

$V_{HClO_4}, \text{ см}^3$	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,40	2,60	2,80
E, мВ	382	389	402	419	173	594	622	636	644

Построить кривые потенциометрического титрования в координатах  $E - V$  и  $dE/dV - V$  и вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты по дифенилгуанидину.

80. В колбе на 100,0 см<sup>3</sup> навеску сульфамидного препарата растворили 10 см<sup>3</sup> разбавленной хлороводородной кислоты и затем довели до метки дистиллированной водой. Провели потенциометрическое титрование анализируемого раствора стандартным 0,0500 М раствором нитрита натрия и получили следующие результаты:

$V_{NaNO_2}, \text{ см}^3$	15,00	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
E, мВ	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфамидного препарата в анализируемом растворе.

## КУЛОНОМЕТРИЯ И КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод основан на измерении количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления определяемого вещества, и расчете его количества на основе закона Фарадея. Наиболее широко используются на практике два вида кулонометрии — прямая кулонометрия при постоянном потенциале и кулонометрическое титрование при постоянной силе тока. Первый из них применим для электрохимически активных веществ и основан на измерении количества электричества, необходимого для полного электропревращения определяемого вещества. Второй предполагает образование на электроде промежуточного вещества, которое химически взаимодействует с находящимся в растворе определяемым веществом. Количество электричества определяется по времени, затраченному на генерирование промежуточного вещества от начала электролиза до окончания химической реакции в растворе.

Характерной особенностью кулонометрии является то, что этот метод не требует для своего осуществления стандартных или титрованных растворов, так как здесь измеряется количество электричества, а не какое-либо свойство, связанное функциональной зависимостью с концентрацией вещества. Главными моментами в прямой кулонометрии при постоянном потенциале являются выбор потенциала электрода, определение момента окончания электролиза и способ определения количества электричества. Основным в кулонометрическом титровании являются способ установления момента окончания химической реакции в растворе, для чего применяют как визуальные индикаторы, так и различные физико-химические методы.

**Пример.** На кулонометрическое титрование раствора аскорбиновой кислоты йодом, генерируемым из йодида калия током силой 5,00 мА, потребовалось 520 с. Рассчитать массу аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе.

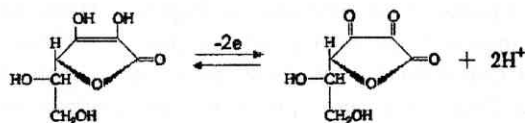
Количество электричества, затраченное на окисление йодида и, соответственно, аскорбиновой кислоты:

$$Q = i \cdot t = 5,00 \cdot 520 = 2600 \text{ мКл}.$$

По закону Фарадея масса определяемого вещества рассчитывается по формуле

$$m(X) = \frac{Q \cdot M(X)}{F \cdot n},$$

где  $Q$  — количество электричества, затраченное на электролиз, Кл;  $M$  — молярная масса определяемого вещества, г/моль;  $F$  — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;  $n$  — число электронов, участвующих в электрохимической реакции.



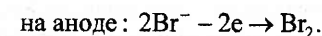
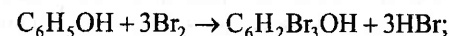
Аскорбиновая кислота окисляется йодом до дегидроаскорбиновой кислоты с отдачей двух электронов, следовательно, ее масса в растворе равна

$$m = \frac{2600 \cdot 176,13}{96500 \cdot 2} = 2,37 \text{ мг}.$$

**Рассчитайте один из неизвестных параметров кулонометрического определения:**

№	Анализируемый объект	Определяемое вещество А	W (А), %	m (А), г	I, А	T, мин	Выход по току, %
81	Сплав, m = 0,1221 г	Pb	?	—	0,15	3,8	90
82	Раствор, содержащий ионы $\text{Me}^{3+}$	?	—	0,3772	1,0	35	100
83	Раствор $\text{CuSO}_4$	Cu	—	10,0	10,0	?	100
84	20,00 мл 0,05 М $\text{CuSO}_4$	Cu	—	—	0,1	?	100
85	20,00 мл 0,0622 М $\text{CdSO}_4$	Cd	99,9	—	0,1	?	100
86	Сплав, m = 0,7235 г	Cu	?	—	0,18	22	80
87	Руда, m = 1,2500 г	ZnO	?	?	1,0	10	100
88	Сплав, m = 0,6578 г	Cu	?	—	0,2	20	80
89	Сплав, m = 0,1000 г	Ni	?	—	0,5	12	100
90	Раствор $\text{ZnSO}_4$	Zn	—	0,12	?	13,1	90
91	Раствор $\text{FeCl}_3$	Fe	—	0,1	4,0	?	70
92	Раствор, содержащий ионы $\text{Me}^{3+}$	?	—	0,5815	3,0	35	100
93	30,00 мл 0,1 М $(1/3\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$	Bi	—	—	?	30	100
94	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{O}_2$	—	?	2,5	15	85
95	50,00 мл 20%-ного $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ( $\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$ )	Ni	—	—	0,3	?	90

96. Для определения фенола в промышленных стоках используют реакцию бромирования. Для выполнения определения в 100,0 см<sup>3</sup> пробы сточной воды при pH 4 ввели избыток КВг и оттитровали фенол на платиновом аноде при силе тока 0,0515 А.



На титрование затрачено 7 мин 35 с. Рассчитать содержание фенола в мкг/см<sup>3</sup> в воде.

97. Рассчитать массу фенола, если на титрование его раствора электрогенерируемым бромом (продукт реакции — трибромфенол) потребовалось 612 с при силе тока 10 мА.

98. На колбе с раствором стерлась надпись. Это мог быть раствор соли магния или алюминия с концентрацией 30 мкг/см<sup>3</sup>. Из 5,00 см<sup>3</sup> раствора осадили ионы металла 8-оксихинолином, осадок промыли, растворили в



соляной кислоте и 8-оксихинолин оттитровывали электрогенерированным бромом, затратив 5 мин 22 с при силе тока 20 мА. Выход по току 100 %. Какой это раствор — соли магния или соли алюминия? Напишите уравнения реакции взаимодействия 8-оксихинолина с бромом, а также с катионами магния и алюминия с образованием соответствующих хелатов.

99. Кулонометрическое титрование 10,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора HCl электрогенерированными ионами OH<sup>-</sup> провели при постоянном токе  $I = 3$  мА в присутствии индикатора фенолфталеина. Окраска раствора изменилась через 3 мин 30 с. На холостое титрование в тех же условиях потребовалось 10 с. Рассчитайте титр анализируемого раствора соляной кислоты в мг/см<sup>3</sup>.

100. Для получения амальгамы кадмия через ячейку, содержащую водный раствор соли кадмия и 10 г металлической ртути, служащей катодом, пропускают постоянный ток 500 мА. Рассчитайте массовую долю (%) кадмия в амальгаме в зависимости от времени электролиза и время, необходимое для получения точно 10 % амальгамы.

101. Бихромат калия массой 0,74 мг, содержащийся в 20,00 см<sup>3</sup>, оттитровывали электролитически генерируемыми ионами железа (II) при силе тока 0,2 А в течение 15 мин. Определить молярную концентрацию эквивалента бихромата калия.

102. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH<sup>-</sup> при постоянном токе 10 мА. Точка эквивалентности при титровании 5,00 см<sup>3</sup> исследуемого раствора достигается за 3 мин 10 с. Рассчитать титр исследуемого раствора соляной кислоты по гидроксиду натрия.

103. На титрование 25,00 см<sup>3</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> электрогенерированными ионами Fe<sup>2+</sup> из Fe<sup>3+</sup> затрачено 1800 с при силе тока 200 мА. Рассчитайте молярную концентрацию K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Напишите уравнения реакций титрования и генерации титранта.

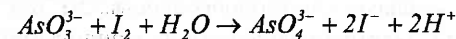
104. На титрование 8,10 мг Г электрогенерированными ионами MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> затрачено 5 мин при силе тока 25 мА. Рассчитайте выход по току.

105. Кулонометрическое титрование 4,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора перманганата калия провели электрогенерированным железом (II) при постоянном токе 50 мА в присутствии индикатора ферроина. Окраска раствора изменилась через 386 с. Рассчитайте молярную концентрацию перманганата калия в анализируемом растворе.

106. Рассчитайте, при какой величине постоянного тока следует проводить кулонометрическое титрование 3,16 мг тиосульфата натрия электрогенерированным йодом в присутствии крахмала, чтобы для появления синей окраски раствора потребовалось пропустить ток в течение 100 с.

107. Провели кулонометрическое титрование арсенит-иона AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> в слабощелочном анализируемом растворе электрогенерированным йодом I<sub>2</sub>

при постоянном токе  $I = 2,5 \cdot 10^{-3}$  мА в присутствии индикатора — крахмала. При титровании протекает реакция



Раствор окрасился в синий цвет через 6 мин 26 с после начала титрования. Определить содержание арсенит-иона.

108. Содержание аскорбиновой кислоты (M=176,13 г/моль) в лекарственном препарате определяли методом кулонометрического титрования. Для этого таблетку препарата растворили в воде в мерной колбе на 200,0 см<sup>3</sup>, довели объем раствора до метки дистиллированной водой. Отбрали 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора, перенесли в кулонометрическую ячейку и прибавили к нему 10,00 см<sup>3</sup> 0,1000 М КВг. Затем провели кулонометрическое титрование аскорбиновой кислоты электрогенерированным бромом в течение 6 мин 26 с при постоянном токе  $I = 70$  мА. Аскорбиновая кислота окисляется бромом до дегидроаскорбиновой кислоты. Рассчитайте содержание (г) аскорбиновой кислоты в препарате.

109. Навеску сурьмы массой 0,5346 г перевели в раствор и содержащийся в качестве примеси алюминий выделили в виде оксихинолината. После промывания и растворения осадка в хлороводородной кислоте провели кулонометрическое титрование оксихинолина бромом, генерируемым из КВг при постоянной силе тока 8,5 мА. Точка эквивалентности, найденная биамперометрически, соответствовала времени электролиза 102 с.

110. Раствор 8-оксихинолина титровали бромом, генерируемым КВг в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при постоянной силе тока 7 с. Конец реакции определили биамперометрически. Определить массу (мг) 8-оксихинолина, если время электролиза составило 112 с, а для окисления 1 моль оксихинолина требуется 2 моль Br<sub>2</sub>.

## ПРЯМАЯ КОНДУКТOMETРИЯ И КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрический анализ основан на использовании зависимости между электропроводностью растворов электролитов и их концентрацией.

Электропроводностью  $\omega$  называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Единицей измерения является сименс (См).

Об электропроводности растворов электролитов судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке.

$$R = \frac{l}{\omega}; \quad R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\chi S},$$



где  $R$  — электрическое сопротивление, Ом;  $S$  — площадь поверхности электродов, см<sup>2</sup>;  $l$  — толщина слоя раствора, см;  $\rho$  — удельное сопротивление, Ом·см;  $\chi$  — удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (или См·см<sup>-1</sup>).

Кроме удельной электропроводности в кондуктометрии используют эквивалентную электропроводность  $\lambda$ , Ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup> или (См·моль<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>):

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C},$$

где  $C$  — молярная концентрация эквивалента.

**Пример.** Сопротивление 5%-ного раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в ячейке с электродами площадью 2,54 см<sup>2</sup> и расстоянием между ними 0,65 см равно 5,61 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

$$\chi = \frac{l}{RS} = \frac{0,65}{5,61 \cdot 2,54} = 0,046 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1};$$

$$C_{K_2SO_4} = \frac{5}{0,1 \cdot 87,13} = 0,574 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\lambda = \frac{1000 \cdot 0,046}{0,574} = 80,16 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

111. Анализируемую смесь HCl и CH<sub>3</sub>COOH поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 см<sup>3</sup> и довели водой до метки, 10,00 см<sup>3</sup> раствора смеси оттитровали раствором 0,1 М NaOH ( $K = 1,104$ ). Построить кривые титрования. Вычислить массу (г) HCl и CH<sub>3</sub>COOH в растворе.

$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\chi \cdot 10^3, \text{ м/см}$	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

112. По условию задачи №111 и результатам кондуктометрического титрования построить зависимость  $\chi = f(V)$ . Вычислить титры соляной и уксусной кислот в растворе.

$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\chi \cdot 10^3, \text{ См/см}$	2,62	2,35	2,08	1,96	2,00	2,03	2,06	2,38	2,74	3,10

113. По условию задачи №111 и результатам кондуктометрического титрования построить зависимость  $\chi = f(V)$ . Вычислить титры соляной и уксусной кислот по гидроксиду натрия.

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

114. При титровании 50,00 см<sup>3</sup> смеси NaOH и NH<sub>3</sub> 0,0100 М HCl получили следующие данные:

$V_{HCl}, \text{ см}^3$	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
$\chi \cdot 10^3, \text{ См/см}$	6,30	5,41	4,52	3,62	3,71	4,79	5385	6,93	9,00	12,08	15,13

Построить кривую титрования и вычислить содержание (г/дм<sup>3</sup>) NaOH и NH<sub>3</sub> в растворе.

115. При титровании 50,00 мл соляной кислоты раствором 0,6230 М NaOH получили следующие данные:

$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$\omega \cdot 10^3, \text{ См/см}$	4,49	3,00	1,52	1,50	2,25	3,04

Построить кривую титрования. Определить точку эквивалентности. Рассчитать молярную концентрацию соляной кислоты.

116. Анализируемую смесь H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 см<sup>3</sup>. При титровании аликвоты 10,00 см<sup>3</sup> раствором NaOH получили следующие результаты:

$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
$\omega \cdot 10^3, \text{ См/см}$	7,0	6,0	5,1	4,2	3,0	3,0	3,0	3,5	4,0	4,5

Построить кривую титрования и вычислить массу H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> (г) в смеси, если  $T_{NaOH} = 0,0003854 \text{ г/см}^3$ .

117. Удельная и эквивалентная электропроводности водного раствора хлорида бария при 25 °С равны соответственно  $1,191 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  (электропроводность воды учтена) и  $119,1 \text{ см/см}^2 \cdot \text{моль}$ . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию хлорида бария в анализируемом растворе.

118. Удельная и эквивалентная электропроводность водного раствора уксусной кислоты (за вычетом электропроводности чистой воды) при 25 °С равна соответственно  $\chi = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$  и  $\lambda = 42,215 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ .

119. Определить удельную электропроводность 0,01 М HIO<sub>3</sub>, если  $K_{\text{дисс}}$  кислоты равна 0,16.

120. Определить константу диссоциации гидроксида аммония, если эквивалентная электропроводность  $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствора NH<sub>4</sub>OH равна  $12,43 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ .

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

### Полярография

Метод основан на измерении силы тока, возникающего при электролизе растворов, с применением микроэлектрода (чаще всего ртутного капающего).

При изменении потенциала микроэлектрода меняется сила тока, проходящего через раствор. Зависимость силы тока от потенциала электрода, регистрируемая полярографом, называется полярограммой. При достижении определенного для каждого вещества значения потенциала происходит электровосстановление или окисление его, сопровождающееся увеличением силы тока в цепи, который приобретает практически постоянное значение, называемое предельным (диффузионным) током или высотой волны. Потенциал, при котором ток равен половине диффузионного, называется потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ). По потенциалам полуволн определяют качественный состав раствора. Для количественных определений используют величину диффузионного тока  $I_d$  (высоту волны  $h$ ), которая прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества:

$$I_d = k \cdot C.$$

Основой количественного полярографического анализа является уравнение Ильковича, выражающее связь диффузионного тока с концентрацией вещества, природой электрохимической реакции и характеристиками электрода.

$$I_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C,$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в электрохимической реакции;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $m$  — скорость вытекания ртути,  $\text{мг}/\text{с}$ ;  $t$  — время жизни капли,  $\text{с}$ ;  $C$  — концентрация,  $\text{моль}/\text{л}$ ;  $I$  — ток,  $\text{мкА}$ .

На основании этого уравнения проводится количественный анализ одним из обычных методов — методом калибровочного графика, стандартного раствора или добавок.

**Пример.** Вычислить молярную концентрацию меди в растворе, если при анализе  $10,00 \text{ см}^3$  исследуемого раствора методом добавок была получена волна высотой  $10,5 \text{ см}$ , а после добавления  $2,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора с концентрацией  $\text{Cu}^{2+} 0,05 \text{ моль}/\text{дм}^3$  высота волны увеличилась до  $24 \text{ см}$ .

Воспользуемся уравнением

$$C_x = \frac{C_{cm}}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{V_{cm} + V_x}{V_{cm}} - \frac{V_x}{V_{cm}}},$$

$$C_x = \frac{0,05}{\frac{24}{10,5} \cdot \frac{2+10}{2} - \frac{10}{2}} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{дм}^3.$$

**Рассчитайте один из неизвестных параметров полярографического определения:**

№	Ион или соединение	n	Концентрация C	$I_d$ , мкА	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$m$ , $\text{мг}/\text{с}$	$t$ , с
121	?	2	$0,225 \text{ мг}/\text{см}^3$	8,10	$7,0 \cdot 10^{-6}$	1,0	4
122	Cd	2	0,005 М	3,96	?	2,5	3,02
123	кетон	?	0,001 М	6,80	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2	5
124	Cd	2	0,002 М	?	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,67	3
125	Pb	2	?	1,84	$9,8 \cdot 10^{-6}$	2,15	4,08
126	Cu	2	0,001 М	5,60	$19,8 \cdot 10^{-6}$	0,75	?
127	Tl	2	$0,250 \text{ г}/\text{дм}^3$	5,80	?	0,58	4,5
128	Zn	2	$0,065 \text{ мг}/\text{см}^3$	2,80	$6,9 \cdot 10^{-6}$	?	4,8
129	?	2	$0,083 \text{ г}/\text{дм}^3$	6,58	$19,8 \cdot 10^{-6}$	0,70	3,0
130	Cd	2	?	3,73	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	3,8

131. Потенциалы полуволн восстановления  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}$ ,  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$  на ртутном капающем электроде соответственно равны  $-0,48 \text{ В}$ ,  $-0,62 \text{ В}$  и  $-1,34 \text{ В}$ . Рассчитать диффузионные токи восстановления катионов при их равных концентрациях и коэффициентах Ильковича, если суммарный диффузионный ток при  $E = -1,5 \text{ В}$  равен  $7,5 \text{ мкА}$ .

132. Предельный диффузионный ток восстановления  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$   $\text{TeO}_3^{2-}$  на ртутном капающем электроде равен  $61,9 \text{ мкА}$ . Масса 20 капель  $\text{Hg}$ , вытекающих за  $63 \text{ с}$ , равна  $0,0945 \text{ г}$ . Коэффициенты диффузии  $\text{TeO}_3^{2-}$   $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции

134. Навеску  $0,4500 \text{ г}$  латуни растворили в азотной кислоте, и после отделения олова, железа и свинца разбавили фильтрат до  $250,0 \text{ см}^3$ . К  $20,00 \text{ см}^3$  раствора добавили равный объем фонового электролита (аммонийный буфер и желатин), затем полярографировали. Диффузионный ток при  $E = -0,6 \text{ В}$  соответствует восстановлению меди  $I_{d, \text{Cu}} = 53,40$ , а при  $E = -1,4 \text{ В}$  — восстановлению цинка и никеля  $I_{d, \text{Zn+Ni}} = 21,18$ . К другим  $20,00 \text{ см}^3$  добавили растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KCN}$ , желатин, аммонийный буфер общим объемом  $20,00 \text{ мл}$ . Полярограмма этого раствора дает только волну никеля  $I_{d, \text{Ni}} = 0,79$ . Рассчитать массовую долю  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  в латуни, если при выбранных условиях измерений константы диффузионного тока  $k_{\text{Cu}} = 6,54$ ,  $k_{\text{Zn, Ni}} = 4,23$ ,  $k_{\text{Ni}} = 4,85$ .

135. Волна восстановления  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  имеет  $E_{1/2} = -0,3 \text{ В}$ , а для волны восстановления  $\text{Cr}^{3+}$  до  $\text{Cr}(0)$   $E_{1/2} = -1,4 \text{ В}$ . На полярограмме сточной воды предельный ток при  $-0,7 \text{ В}$  равен  $10,5 \text{ мкА}$ , а при  $-0,8 \text{ В}$  —

42,0 мкА. Каково соотношение концентраций  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в анализируемой воде? Нарисуйте полярограмму.

136. При полярографировании  $10,00 \text{ см}^3$  раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору  $1,50 \text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего  $2,00 \text{ мг/см}^3$  никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Рассчитать содержание препарата ( $\text{мг/см}^3$ ) в анализируемом растворе.

137. Растворяют 0,1000 г металлического цинка, содержащего примесь кадмия, в  $50 \text{ см}^3$  6 М соляной кислоты и разбавляют раствор до  $250,0 \text{ см}^3$ . Переносят в электролизер  $25,00 \text{ см}^3$  полученного раствора и снимают переменного-токовую полярограмму в диапазоне  $-0,3 \div -1,0 \text{ В}$  относительно донной ртути. При потенциале  $-0,65 \text{ В}$  высота пика кадмия составляла 60,0 мм. К этому раствору добавляют  $5,00 \text{ см}^3$   $0,00005 \text{ М}$  ( $1/2 \text{ CdCl}_2$ ), после чего высота пика увеличивается до 140,0 мм. Определить содержание кадмия (%).

138. В анализируемом растворе объемом  $10,00 \text{ см}^3$  высота волны восстановления ионов свинца равна 53,5 мм. После добавления к этому раствору  $2,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора нитрата свинца с концентрацией  $\text{Pb}^{2+}$   $1,20 \text{ мг/см}^3$  высота волны увеличилась до 102,0 мм. Рассчитать массу ионов свинца в анализируемом растворе.

139. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента ионов меди в растворе, если при анализе  $15,00 \text{ см}^3$  этого раствора высота полярографической волны восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  составила 20,0 мм, а после добавления  $2,00 \text{ см}^3$  стандартного  $0,0530 \text{ М}$  ( $1/2 \text{ CuCl}_2$ ) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

140. При определении свинца в сточной воде на переменного-токовой полярограмме наблюдали пик  $\text{Pb}$  (II) высотой 75 мм. После добавления  $0,50 \text{ см}^3$  стандартного  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствора  $\text{Pb}$  (II) высота пика выросла до 163 мм. Объем анализируемого раствора в ячейке  $10,00 \text{ мл}$ . На полярограмме фона ( $0,1 \text{ М HNO}_3$ ) наблюдается пик высотой 11,0 мм. Рассчитайте содержание свинца ( $\text{мг/дм}^3$ ) в сточной воде.

141. Для определения свинца в цинковой руде навеску руды массой 2,266 г растворили в смеси кислот, восстановили железо (III), добавили желатин и разбавили раствор до  $200,0 \text{ см}^3$ . Аликвоту объемом  $20,00 \text{ см}^3$  поместили в электролизер и измерили высоту полярографической волны при  $E = -0,45 \text{ В}$  (нас. к. э.), она составила 25,0 мм. При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  объемом  $5,00 \text{ см}^3$  и концентрацией  $0,0020 \text{ М}$  получили высоту волны 35,0 мм. Рассчитайте массовую долю (%) свинца в руде.

142. Для определения кадмия в сплаве навеску сплава массой 3,746 г растворили в смеси кислот и разбавили раствор до  $250,0 \text{ см}^3$ . Аликвоту объемом  $20,00 \text{ см}^3$  полярографировали, высота полярографической волны

составила 18,5 мм. Другие компоненты сплава в этих условиях не мешали определению кадмия. После добавления в электролизер стандартного раствора  $\text{CdSO}_4$  объемом  $5,00 \text{ см}^3$  и концентрацией  $0,0300 \text{ М}$  высота волны увеличилась до 23,5 мм. Определите массовую долю (%) кадмия в сплаве.

143. Для определения марганца в стали методом добавок навеску стали 1,290 г растворили в смеси кислот и после отделения мешающих ионов разбавили раствор до  $200,0 \text{ см}^3$ . Аликвоту  $20,00 \text{ см}^3$  поместили в электролизер и измерили высоту полярографической волны, которая составила 18,5 мм при  $E = -1,55 \text{ В}$ . После добавления в электролизер  $10,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора  $0,0500 \text{ М MnSO}_4$  высота волны стала равной 43,5 мм. Вычислить массовую долю марганца в стали.

144. Вычислить молярную концентрацию мышьяка в растворе, если при анализе  $25,00 \text{ см}^3$  анализируемого раствора была получена волна 22,0 мм, а после добавления  $4,00 \text{ см}^3$  стандартного раствора с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$  высота волны увеличилась до 26,5 мм.

145. Навеску минерала 0,5655 г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до  $200,0 \text{ см}^3$ . При полярографировании  $10,00 \text{ см}^3$  раствора, содержащего  $\text{Ti}$  (IV), высота волны оказалась равной 11,0 мм, после прибавления  $0,25 \text{ см}^3$  раствора  $\text{TiCl}_4$  с концентрацией  $0,0000350 \text{ г/см}^3$  высота волны увеличилась до 12,5 мм. Определить содержание  $\text{TiO}_2$  (%) в минерале.

146. Навеску 0,1000 г стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора довели водой до  $25,00 \text{ см}^3$ . Аликвоту  $5,00 \text{ мл}$  разбавили фоном до  $25,00 \text{ см}^3$ . При полярографировании высота волны меди оказалась равной 37,5 мм. Вычислить содержание меди в образце (%), если при полярографировании  $0,50 \text{ см}^3$  стандартного раствора, содержащего медь с титром  $0,000064 \text{ г/см}^3$  в  $25,00 \text{ см}^3$  фона, была получена волна высотой 30,0 мм.

147. Навеску сплава массой 0,8325 г, содержащего примесь сурьмы, растворили в азотной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отделили и растворили в  $25,00 \text{ см}^3$   $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Аликвоту  $10,00 \text{ см}^3$  поместили в ячейку и зарегистрировали переменного-токовую полярограмму. Высота пика  $\text{Sb}$  (III) 28 мм. На полярограмме стандартного  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  раствора  $\text{Sb}$  (III) в аналогичных условиях получили пик 75 мм. Рассчитайте массовую долю (%) сурьмы в сплаве.

148. Для полярографического определения катионов цинка  $\text{Zn}$  (II) в анализируемом растворе сульфата цинка объемом  $50,00 \text{ см}^3$ , содержащем добавки желатина и хлорида калия, отобрали  $20,00 \text{ см}^3$  этого раствора, поместили в термостатируемую полярографическую ячейку и пропустили через ток газообразного водорода. Провели полярографирование и получили полярографическую волну высотой 12 мм. Приготовили стандартный раствор. Для этого к  $10,00 \text{ см}^3$  раствора сульфата цинка с титром  $T_{\text{Zn}} = 0,5000 \text{ мг/см}^3$  добавили несколько капель раствора желатина и довели

объем раствора до 50,00 см<sup>3</sup> прибавлением раствора хлорида калия. Провели полярографирование 20,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора в тех же условиях и получили полярограмму с высотой полярографической волны, равной 10 мм. Рассчитайте массу цинка в анализируемом растворе.

149. Сточную воду, содержащую фенол, объемом 50,00 см<sup>3</sup> разбавили водой до 250,0 см<sup>3</sup> и полярографировали. Высота волны фенола оказалась равной 24,5 мм. Определить концентрацию фенола в сточной воде в мг/дм<sup>3</sup>, если при полярографировании стандартного раствора фенола, содержащего 26,5 мг фенола в 250,0 см<sup>3</sup>, высота волны составила 38,5 мм.

150. При анализе полупроводникового сплава, содержащего сурьму, навеску 4,8 мг растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 10,00 см<sup>3</sup>. Разбавили 1,00 см<sup>3</sup> исследуемого раствора фоном до 25,00 см<sup>3</sup> и при полярографировании его получили высоту волны сурьмы 117 мм. При полярографировании 0,50 см<sup>3</sup> стандартного раствора сурьмы с концентрацией  $1,75 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> высота волны составила 91 мм. Определить содержание (%) сурьмы в сплаве.

151. Висмут в минеральном сырье определяют в 1,2 М НСl в присутствии NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,  $E_{1/2} = -0,10$  В относительно нас. к. э. При полярографировании раствора висмута получена высота волны 120 мм, а полярографирование в тех же условиях двух стандартных растворов с титрами 0,000125 и 0,000202 г/см<sup>3</sup> дало соответственно волны 85 и 153 мм. Определить концентрацию висмута (г/см<sup>3</sup>) в растворе.

152. Определение мышьяка в сточной воде проводят в сернокислой среде. Определить молярную концентрацию раствора мышьяка, высота волны которого составила 31,5 мм, если при полярографировании двух его стандартных растворов с молярными концентрациями 0,001106 и 0,001625 М были получены соответственно волны высотой 27,0 и 33,0 мм.

153. Для определения сурьмы в кварце на фоне смеси 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 КСl и 10<sup>-5</sup> М метиленового синего при  $E_{1/2} = -0,14$  В относительно нас. к. э. по двум стандартным растворам сурьмы с концентрацией 0,1565 и 0,1205 мг/дм<sup>3</sup> получили две полярографические волны высотой 15,4 и 12,0 мм. Определить содержание сурьмы (в мг) в 25,00 см<sup>3</sup> исследуемого раствора, если высота волны составила 12,5 мм.

154. При анализе металлического сплава, содержащего индий, навеску 0,003215 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 25,00 см<sup>3</sup>. Разбавили 5,00 см<sup>3</sup> исследуемого раствора фоновым электролитом до 25,00 см<sup>3</sup> и полярографировали его. Высота волны индия составила 95 мм. При полярографировании 0,50 см<sup>3</sup> стандартного раствора индия с молярной концентрацией 0,001542 М высота волны составила 93 мм. Определить содержание (%) индия в сплаве.

155. Для полярографического определения фолиевой кислоты (%) в лекарственном препарате навеску препарата 0,0570 г растворили в 50,00 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора карбоната натрия, отобрали 5,00 см<sup>3</sup> полученного раство-

ра, добавили к нему 5,00 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10,00 см<sup>3</sup> 0,1 М NH<sub>4</sub>Cl в 30%-ном спирте и получили 20,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора. Этот раствор поместили в термостатируемую полярографическую ячейку, для удаления кислорода пропустили газообразный азот. При полярографировании получили высоту волны 28 мм. Навеску 0,0500 г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50,00 см<sup>3</sup> 0,05 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Отобрали из этого раствора по 3,00 и 8,00 см<sup>3</sup> в разные колбы и довели объем до 20,00 см<sup>3</sup> карбонатом натрия и хлоридом аммония. Высота полярографической волны для двух растворов составила соответственно: 15,0 и 40,0 мм.

156. Полярографическое количественное определение фолиевой кислоты проводится методом калибровочного графика на ртутном каплющем электроде на фоне 0,05 М карбоната натрия с добавлением сульфита натрия и 0,1%-ного раствора желатина. Определить массу фолиевой кислоты в 100,0 см<sup>3</sup> раствора, используя данные таблицы, если высота ее полярографической волны в анализируемом растворе ( $h_x$ ) равна 110 мм:

$C_{ф.к.}$ , мг/см <sup>3</sup>	0,125	0,250	0,375	0,500
$h_x$ , мм	48	96	144	192

Построить график  $h = f(C)$ .

157. Для построения градуировочного графика растворили одинаковые навески четырех стандартных образцов стали, содержащих хром, сняли их полярограммы и измерили высоту полярографической волны.

Образец	1	2	3	4
$w_{Cr}$ , %	0,30	0,42	0,96	1,40
$h$ , мм	6,0	8,4	19,4	28,0

Определить массовую долю (%) хрома в анализируемом образце, если при полярографировании раствора, полученного в аналогичных условиях, высота волны оказалась равной 12,0 мм.

158. Для построения градуировочного графика при определении кадмия использовали 0,0001 М (1/2 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), аликвотные части которого разбавляли аммиачным буферным раствором до 25,00 см<sup>3</sup>. При полярографировании были получены следующие данные:

$V_{Cd(NO_3)_2}$ , см <sup>3</sup>	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
$h$ , мм	9,0	16,0	26,5	35,0	41,0	54,0

Навеску сплава 0,2568 г растворили в азотной кислоте и разбавили буферным раствором до 50,00 см<sup>3</sup>. При полярографировании 5,00 см<sup>3</sup> этого раствора получили высоту волны, равную 22,5 мм. Рассчитать содержание (%) кадмия в сплаве.

159. При осциллографическом полярографировании унитол дает следующие пики:

$C_{\text{унитол}}, \text{ моль/дм}^3$	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00
$h, \text{ мм}$	17,0	36,0	56,0	70,0	91,0

Унитол с цинком дает прочный полярографически неактивный комплекс состава унитол-цинк (2:1). Определить концентрацию цинка, если высота пика унитол была 78 мм, а после добавления 2,50 см<sup>3</sup> исследуемого раствора цинка к 10,00 см<sup>3</sup> раствора унитол она уменьшилась до 42,5 мм.

160. Для построения градуировочного графика при определении марганца использовали 10<sup>-4</sup> М раствор соли марганца (II), аликвотные части которого разбавляли буферным раствором до 25,00 см<sup>3</sup> и полярографировали. Были получены следующие данные:

$V_{\text{Mn}^{2+}}, \text{ см}^3$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
$h, \text{ мм}$	9,0	16,0	26,5	35,0	41,0	54,0

Массу содержащего марганец сплава 0,5000 г растворили в 100,0 см<sup>3</sup> азотной кислоты, отобрали 5,00 см<sup>3</sup> и разбавили тем же буферным раствором до 25,00 см<sup>3</sup>. При полярографировании получили волну высотой 32,7 мм. Рассчитать массовую долю марганца в сплаве.

### Амперометрическое титрование

Метод имеет те же теоретические основы, что и метод полярографии. Поскольку предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации электроактивного вещества, то по его изменению в процессе титрования можно судить об изменении содержания в растворе определяемого вещества, титранта или продукта реакции. Точка эквивалентности находится графически по кривой титрования, отражающей изменение диффузионного тока в зависимости от объема титранта. Форма кривой титрования и характер перегиба на ней, соответствующего точке эквивалентности, зависит прежде всего от потенциала микроэлектрода.

161. Рассчитать концентрацию свинца в растворе, если при титровании 50,00 см<sup>3</sup> 0,01М раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при  $E = 1,0 \text{ В}$  нас. к. э. были получены следующие данные:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \text{ см}^3$	0	2,00	4,00	6,00	7,00	8,00
$I_d, \text{ мкА}$	80	45	12	25	60	93

162. Рассчитать концентрацию ионов никеля (мг/см<sup>3</sup>) в анализируемом растворе, если при амперометрическом титровании 20,00 см<sup>3</sup> этого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима (ДМГ) с титром по никелю 0,002030 г/см<sup>3</sup> при потенциале -1,70 В получили следующие результаты:

$V_{\text{ДМГ}}, \text{ см}^3$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$I_d, \text{ мкА}$	260	235	191	158	124	100	148	171	270

Построить кривую амперометрического титрования.

163. При амперометрическом титровании при потенциале -0,80 В 50,00 см<sup>3</sup> раствора, содержащего ионы бария и свинца, 0,0500 М раствором хромата калия получены следующие результаты:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}, \text{ см}^3$	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
$I_d, \text{ мкА}$	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65	80

Построить кривую амперометрического титрования и указать участки кривой, соответствующие электроактивности компонентов реакции. Рассчитать массу свинца и бария в анализируемом растворе и их титры.

164. При амперометрическом титровании 50,00 см<sup>3</sup> раствора ацетальдегида 2,4-динитро-фенилгидразином (ДФГ) при потенциале -1,40 В были получены следующие данные:

$V_{\text{ДФГ}}, \text{ см}^3$	0,20	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,90
$I_d, \text{ мкА}$	86	78	63	48	36	30	39	60

Построить кривую амперометрического титрования. Рассчитать массу ацетальдегида в анализируемом растворе, если титр ДФГ по ацетальдегиду равен  $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .

165. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента мышьяковистой кислоты в растворе, если при амперометрическом титровании 20,00 см<sup>3</sup> этого раствора 0,00500 М (1/2 I<sub>2</sub>) получены следующие данные:

$V_{\text{I}_2}, \text{ см}^3$	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$I_d, \text{ мкА}$	7,1	5,6	4,1	2,6	1,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Нарисовать кривую амперометрического титрования.

166. Амперометрически оттитровали 10,00 см<sup>3</sup> раствора хлорида калия 0,00100 М (1/2 Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и получили следующие данные:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}, \text{ см}^3$	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
$I_d, \text{ мкА}$	-11	-8,8	-6,5	-4,5	-2,2	0	+0,5	+1,1	+1,6	+2,1

Построить кривую титрования и рассчитать массу соли в анализируемом растворе.

167. Анализируемый раствор, содержащий никель, довели до метки в колбе вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> 0,1 М раствором ацетата натрия. В электролизер поместили 20,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора и с помощью 0,0020 М раствора диметилглиоксима провели амперометрическое титрование при потенциале 1,7 В. Построить кривую титрования, определить объем реактива в точке эквивалентности и произвести расчет содержания никеля (в мг) в пробе по следующим данным:



$V_{\text{ДМГ}}, \text{ см}^3$	1,00	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00
$I, \text{ мкА}$	37	28	20,5	18	30	41,5

ДМГ и никель реагируют в молярном соотношении 2:1.

168. Рассчитать концентрацию мышьяка (III) в растворе, если при амперометрическом титровании 100,0 мл этого раствора (в присутствии  $\text{KBr}$  и  $\text{HCl}$ ) 0,01 М ( $1/2 \text{ KBrO}_3$ ) ( $E = 0,3 \text{ В нас. к. э.}$ ) были получены следующие данные:

$V_{\text{KBrO}_3}, \text{ см}^3$	5,00	9,00	9,30	6,60	9,90
$I, \text{ мкА}$	0	0	1,4	4,1	7,0

Ток возникает в результате реакции  $\text{Br}^0 + e \rightarrow \text{Br}^-$ .

169. При амперометрическом титровании 10,00 см<sup>3</sup> раствора цинка свежеприготовленным раствором  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  с титром по цинку 0,002445 г/см<sup>3</sup> при  $E = -1,46 \text{ В}$  получены следующие данные:

$V_{\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6}, \text{ см}^3$	0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$I, \text{ мкА}$	60	60	60	61	61	120	176	230	285

Построить график и определить молярную концентрацию цинка в исследуемом растворе.

170. Определить концентрацию свинца (мг/см<sup>3</sup>), если при амперометрическом титровании 10,00 см<sup>3</sup> этого раствора раствором сульфата натрия с  $T(\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Pb}) = 0,00640 \text{ г/см}^3$  получили следующие данные:

$V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \text{ см}^3$	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$I, \text{ мкА}$	105	72	40	30	30	29

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография представляет собой физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении веществ между двумя фазами в условиях направленного движения подвижной фазы относительно неподвижной. Качественной характеристикой в хроматографии является какой-либо параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования (цвет пятна, наличие сигнала селективного детектора и др.). При хроматографическом анализе применяются методы внешнего стандарта, калибровки, внутреннего стандарта, абсолютной калибровки, добавок, внутренней нормализации.

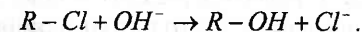
## Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен между ионами анализируемого раствора и ионогенными группами сорбента (ионита). Иониты представляют собой полимерные органические соединения, содержащие функциональные группы, способные к обмену ионов. Иониты, способные к обмену катионов, называют *катионитами* (содержат сульфо-, карбоксильные, оксифенильные и другие аналогичные группировки). *Аниониты* — это ароматические или алифатические амины, а также четвертичные аммониевые основания, привитые к полимерной основе. Катионит, содержащий обменные ионы водорода, называют Н-формой катионита. Если катионит находится в солевой форме, он содержит способные к обмену катионы металлов. Анионит может находиться в ОН-форме или в форме, называемой хлоридной, карбонатной и т. д.

Важным понятием в ионном обмене является *обменная емкость*, которая выражается максимальным количеством миллимоль эквивалентов ионов, которое может быть поглощено одним граммом ионита (измеряется в ммоль/г). Различают динамическую и статическую обменную емкость. Последнюю определяют путем настаивания ионита с известным количеством кислоты или щелочи.

**Пример.** Рассчитать статическую обменную емкость анионита, если навеска его 1,054 г была залита 100,0 см<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$  0,09567 М раствора, а на титрование 25,00 см<sup>3</sup> раствора после установления равновесия потребовалось 17,80 мл 0,09051 М раствора  $\text{HCl}$ .

Реакцию ионного обмена можно представить себе, например, так:



Тогда статическая обменная емкость

$$E = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{m_{\text{ионита}}} \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = \frac{100,0 \cdot 0,09567 - 17,80 \cdot 0,09051}{1,054} \cdot \frac{100,0}{25,0} = 2,963 \text{ ммоль/г}.$$

171. Для определения динамической емкости катионита через колонку, содержащую 5,000 г катионита, пропустили 500 см<sup>3</sup> 0,05 М ( $1/2 \text{ CaCl}_2$ ). При определении кальция в элюате в порциях по 50,00 см<sup>3</sup> были получены следующие концентрации: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050; 0,050. Определить динамическую емкость катионита по кальцию.

172. Сколько граммов сухого катионита КУ-2 в Н-форме следует взять для выделения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из 1 л 0,1000 М ( $1/2 \text{ CaCl}_2$ )? Статическая обменная емкость ионита по 0,1 М ( $1/2 \text{ CaCl}_2$ ) равна 49 ммоль/г. Пересчитать получен-



ный результат на объем набухшего ионита, если удельный объем КУ-2 равен  $3,0 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ г}$  сухого катионита. Написать уравнение ионного обмена.

173. Определить статическую обменную емкость катионита по NaCl, если  $1,025 \text{ г}$  воздушно-сухого катионита в Н-форме с влажностью  $0,05 \%$  залило  $100,0 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ М}$  NaCl и на титрование  $25,00 \text{ см}^3$  раствора, полученного после ионного обмена, израсходовано  $11,40 \text{ см}^3$   $0,1000 \text{ М}$  NaOH ( $K = 1,015$ ).

174. Через колонку, заполненную  $5,000 \text{ г}$  катионита, было пропущено  $500,0 \text{ см}^3$  раствора соли меди. Выходящие порции раствора по  $50,00 \text{ см}^3$  титровали йодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование 3-й, 4-й, 5-й, 6-й, 7-й, 8-й, 9-й, 10-й порций израсходовано соответственно  $5,00$ ;  $12,00$ ;  $17,60$ ;  $20,00$ ;  $26,20$ ;  $30,50$ ;  $39,20$ ;  $39,22 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ М}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Рассчитать полную динамическую емкость катионита.

175. Сколько мл  $0,1 \text{ М}$  NaCl можно пропустить через  $500 \text{ см}^3$  набухшего катионита КУ-2, если его динамическая обменная емкость  $1,5 \text{ ммоль/см}^3$ ? Написать уравнение ионного обмена.

176. Раствор смеси, содержащей  $0,2567 \text{ г}$  хлорида натрия и бромида натрия, пропустили через колонку с катионитом в Н-форме. На титрование элюата израсходовали  $34,56 \text{ см}^3$   $0,1023 \text{ М}$  раствора NaOH. Рассчитать массовую долю солей в смеси. Написать реакции ионного обмена.

177. Рассчитать объем  $0,05 \text{ М}$  раствора хлорида натрия, который можно пропустить через  $50 \text{ см}^3$  набухшего катионита КУ-2 до момента проскока ионов  $\text{Na}^+$ . Динамическая обменная емкость катионита равна  $1,2 \text{ ммоль/см}^3$ . Написать реакцию ионного обмена.

178. Сколько граммов кальция поглотится в колонке со  $100 \text{ см}^3$  катионита в  $\text{NH}_4$ -форме при пропускании через нее раствора хлорида кальция, если динамическая обменная емкость катионита  $4,6 \text{ ммоль/г}$ , а его удельный объем равен  $2,9 \text{ см}^3/\text{г}$ . Написать реакцию ионного обмена.

179. Навеску образца, содержащего нитрат натрия и различные органические вещества в молекулярной форме, массой  $2,000 \text{ г}$  растворили в  $100,0 \text{ см}^3$  воды.  $10,00 \text{ см}^3$  полученного раствора пропустили через колонку с катионитом в Н-форме и элюат оттитровали  $15,00 \text{ см}^3$   $0,1110 \text{ М}$  раствора гидроксида натрия. Рассчитать массовую долю нитрата натрия в образце. Написать реакцию ионного обмена.

180. Рассчитать статическую обменную емкость анионита в Cl-форме (ммоль/г), если навеска его массой  $0,9810 \text{ г}$  была залита  $100,0 \text{ см}^3$   $0,1070 \text{ М}$  раствора NaOH, а на титрование  $20,00 \text{ см}^3$  раствора после установления равновесия потребовалось  $12,50 \text{ см}^3$   $0,0904 \text{ М}$  раствора HCl. Написать реакцию ионного обмена.

### Газовая хроматография

Газовая хроматография применяется для разделения и анализа газов, жидкостей и твердых веществ с молярными массами приблизительно до

$400\text{—}500 \text{ г/моль}$ . При выходе из колонки детектором фиксируется какое-либо физическое или физико-химическое свойство элюата, зависящее от наличия в нем анализируемых веществ, которое записывается в виде хроматограммы, в большинстве случаев имеющей вид пиков.

Качественной характеристикой в газовой хроматографии является время удерживания, относительное время удерживания, объем удерживания, относительный объем удерживания и др. (рис. 2).

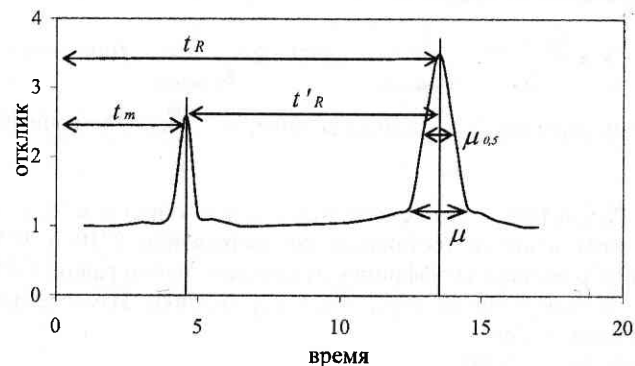


Рис. 2. Хроматографические параметры:

$\mu$  — ширина пика;  $\mu_{0,5}$  — ширина пика на полувысоте;  $t_R$  — время удерживания;

$t_R = t_m + t_s$ ;  $t_m$ ,  $t_s$  — время пребывания в подвижной и неподвижной фазах;

$t'_R = t_R - t_m$  — исправленное время удерживания

**Пример.** Скорость потока несорбирующегося газа — носителя аргона составляет  $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Вычислить удерживаемый объем и исправленный удерживаемый объем соединения X на данной хроматографической колонке, если время удерживания составляет  $4 \text{ мин}$ . Время удерживания аргона  $30 \text{ с}$ .

$$V_R(X) = F \cdot t_R = 40 \cdot 4 = 160 \text{ см}^3;$$

$$V_R(\text{Ar}) = F \cdot t_s = 40 \cdot 0,5 = 20 \text{ см}^3;$$

$$V'_R = V_R(\text{Ar}) - V_R(X) = 160 - 20 = 140 \text{ см}^3.$$

Для количественного анализа применяются несколько различных приемов: метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки, метод внутренней нормировки. Все они основаны на измерении какого-либо параметра (площади пика, высоты пика, произве-

дения времени удерживания на высоту пика и т. д.), пропорционального концентрации.

$$\text{Метод нормировки: } \omega(\%) = \frac{S_i \cdot f_i}{\sum_i S_i \cdot f_i} \cdot 100,$$

где  $f$  — поправочный коэффициент.

Метод внешнего стандарта:  $\omega(\%) = S_x \cdot k$ .

Метод внутреннего стандарта:

$$k = \frac{S_{\text{внутр.ст.}}}{S_x} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{внутр.ст.}}}; \quad \omega(\%) = k \cdot \frac{S_x}{S_{\text{внутр.ст.}}} \cdot 100,$$

где  $C$  — концентрация;  $S$  — площадь пика;  $k$  — калибровочный коэффициент.

**Пример.** Рассчитать состав смеси толуола и  $m$ -ксилола в %, если площади пиков этих веществ составляют соответственно 2810 и 3050 мм<sup>2</sup>. Массовые калибровочные коэффициенты соответственно равны 1 и 0,98.

В задаче применен метод внутренней нормировки. Измеряемые параметры — площади пиков.

Процентное содержание:

$$\omega(\%) = \frac{S_i \cdot f_i}{\sum_i S_i \cdot f_i} \cdot 100;$$

$$\omega_{\text{толуола}} = \frac{2810 \cdot 1}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 48,5 \%;$$

$$\omega_{m\text{-ксилола}} = \frac{3050 \cdot 0,98}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 51,5 \%.$$

**Пример.** Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки, если расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см.

Число теоретических тарелок, или эффективность хроматографии, можно вычислить по формуле

$$N = 16 \cdot \left[ \frac{t_R}{\mu} \right]^2 = 16 \cdot \left[ \frac{14}{1,2} \right]^2 = 2178 \text{ тарелок}.$$

181. Нарисовать хроматограмму смеси, содержащей гексан, гептан и октан, если их время удерживания составляет 60 с, 1 мин 45 с и 3 мин 31 с

соответственно. Рассчитать массовую долю этих компонентов в смеси по методу внутренней нормировки, если площади их пиков на хроматограмме равны 305, 508 и 122 мм<sup>2</sup> соответственно. Относительные поправочные коэффициенты для веществ равны:  $f_{\text{гексана}} = 0,96$ ;  $f_{\text{гептана}} = 1,00$  и  $f_{\text{октана}} = 1,05$ .

182. Определить методом внутреннего стандарта массу толуола в смеси после нитрования, если при хроматографировании были получены следующие данные при калибровке:  $m_{\text{толуола}} = 0,00375$  г,  $S_{\text{толуола}} = 6,38$  см<sup>2</sup>,  $m_{\text{этилбензола}} = 0,00869$  г,  $S_{\text{этилбензола}} = 8,47$  см<sup>2</sup>. При анализе:  $S_{\text{толуола}} = 9,38$  см<sup>2</sup>,  $m_{\text{этилбензола}} = 0,00465$  г,  $S_{\text{этилбензола}} = 4,61$  см<sup>2</sup>.

183. Рассчитать состав смеси  $n$ -пентана,  $n$ -гептана и  $n$ -октана в %, если площади пиков этих углеводородов составляют соответственно 3120, 4280 и 7542 мм<sup>2</sup>. Относительные массовые поправочные коэффициенты к площади пиков соответственно равны 0,69; 0,70; 0,71.

184. Удерживаемые объемы при скорости газа-носителя 45 см<sup>3</sup>/мин составляют для пентана 27 см<sup>3</sup>, для гептана 51 см<sup>3</sup>, для октана 72 см<sup>3</sup>. Какие из указанных углеводородов присутствуют в анализируемой смеси, если при хроматографировании ее получены два пика: через 36 с и 96 с после введения пробы?

185. Рассчитать удерживаемые объемы для веществ А и В, если при скорости газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин вещество А проявилось на хроматограмме через 80 с, вещество В — через 120 с после введения пробы.

186. Вычислить высоту, эквивалентную теоретической тарелке, если время удерживания некоторого компонента составляет 4 мин 40 с, а ширина пика на половине его высоты 34 с, длина колонки: а) 3 м, б) 15 см. В каком случае реализован вариант высокоэффективной хроматографии?

187. При определении содержания этилового спирта к 2,00 см<sup>3</sup> анализируемого раствора добавили 1,00 см<sup>3</sup> раствора пропанола, 1,00 см<sup>3</sup> раствора трихлоруксусной кислоты и после герметизации флакона ввели 2 см<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub>. После установления равновесия во флаконе провели паровфазный газохроматографический анализ и на хроматограмме обнаружили пики этилнитрита  $h = 152$  мм и пропилнитрита  $h = 97$  мм. Аналогично при тех же условиях провели анализ стандартного раствора, содержащего 0,10 % этанола, и получили соответствующие пики высотой 138 и 73 мм. Рассчитать содержание этанола в анализируемом растворе в процентах.

188. При анализе масла терпентинного методом ГЖХ получили пик  $\alpha$ -пинена высотой 1272 мм и полушириной 8,35 мм,  $\beta$ -пинена высотой 83 мм и полушириной 8,47 мм, а также ряд пиков других терпеновых углеводородов общей площадью 713 мм<sup>2</sup>. Рассчитать массовые доли терпенов, если предположить, что коэффициенты чувствительности детектора ко всем углеводородам одинаковы.

189. Раствор диметилсульфоксида (ДМСО) в метаноле объемом  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup> с содержанием ДМСО 1,2 мг/см<sup>3</sup> ввели в газовый хроматограф и получили пик со временем удерживания 20 мин, высотой 312 мм и шириной

10 мм. Аналогично при тех же условиях ввели  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$  исследуемого раствора и получили пик высотой 257 мм. Рассчитать содержание ДМСО в исследуемом растворе и число теоретических тарелок  $N$  колонки.

190. В газовых смесях содержатся пары этанола и метанола. Определить степень разделения этих соединений ( $R$ ) на различных хроматограммах. Форма пиков близка к кривой нормального распределения. Характеристики пиков представлены в таблице.

Номер смеси	Пик метанола		Пик этанола	
	Время удержания $t_R$ , с	Ширина пика $\mu_{0,5}$ , с	Время удержания $t_R$ , с	Ширина пика $\mu_{0,5}$ , с
1	225	19	250	21
2	210	18	280	25
3	214	19	270	30

### Плоскостная хроматография

Различают два вида плоскостной хроматографии: бумажную и тонкослойную. Тонкослойная хроматография проводится в тонком слое какого-либо сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку. Применяется для быстрого разделения веществ, которое может быть основано на адсорбции, абсорбции или ионном обмене в зависимости от характера сорбента и растворителей. Разделение веществ методом распределительной хроматографии на бумаге основано на различии коэффициентов распределения этих веществ между двумя несмешивающимися жидкостями, одна из которых (чаще всего вода) находится в виде неподвижной фазы в порах бумаги.

Качественной характеристикой в плоскостной хроматографии является фактор удерживания  $R_f$ , который определяется как отношение расстояния на бумаге (пластинке) от стартовой линии до центра пятна компонента к расстоянию от старта до фронта растворителя. Чем сильнее взаимодействует вещество с сорбентом, тем меньше значение  $R_f$ . Полуколичественные определения проводят на основании интенсивности пятен или их площади на бумаге или пластине.

**Пример.** При хроматографировании на бумаге величины  $R_f$  составили для вещества А – 0,42, для вещества В – 0,34, для вещества С – 0,76. Какое из указанных веществ присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробеге растворителя 9,5 см пятно оказалось на расстоянии 3,2 см от старта?

Рассчитываем величины фактора удерживания в анализируемой смеси:

$$R_f = \frac{3,2}{9,5} = 0,337.$$

Наиболее близкое значение  $R_f = 0,34$  имеет вещество В, следовательно исследуемый раствор содержит только В.

191. При хроматографировании на пластинках «Силуфол» и при использовании в качестве подвижной фазы смеси хлороформ-метанол (9:1) амидопирин, бутадиион и димедрол имеют величины  $R_f$ , равные 0,60; 0,05; 0,95 соответственно. Какие из перечисленных лекарственных веществ содержатся в неизвестной смеси, если при ее хроматографировании в тех же условиях получено два пятна на расстоянии 4,8 см и 4 мм от стартовой линии, а растворитель прошел 8,0 см. Нарисовать вид хроматограммы.

192. При анализе салициловой кислоты (*о*-оксибензойная) на чистоту в тонком слое окиси алюминия в системе растворителей петролейный эфир-этилацетат-уксусная кислота (85:10:5) и при проявлении в парах йода было получено два пятна с  $R_f$ , равным 0,63 и 0,72, и относительной интенсивностью 20:1. Определить, какое вещество и в каком количестве (в %) содержит салициловая кислота в виде примеси, если для данной системы имеем:

Вещество	$R_f$
Салициловая кислота	0,63
Эфир салициловой кислоты	0,72
<i>м</i> -Оксибензойная кислота	0,82
<i>п</i> -Оксибензойная кислота	0,90

193. Для стандартных растворов кофеина, теобромина, теофиллина рассчитали значения факторов удерживания:  $R_{f \text{ кофеина}} = 0,873$ ;  $R_{f \text{ теобромина}} = 0,653$ ;  $R_{f \text{ теофиллина}} = 0,461$ . Определить качественный состав анализируемой смеси, если на ее хроматограмме растворитель прошел расстояние 4,5 см, а также имеются два пятна на расстоянии 3,93 см и 2,1 см от линии старта.

194. При хроматографировании на бумаге величины  $R_f$  составили: для фенобарбитала – 0,5, для барбитала – 0,7, для этаминала-На – 0,95. Какой из указанных барбитуратов присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробеге растворителя 12 см пятно оказалось на расстоянии 8,2 см от старта?

195. При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбоксилирования бутадиена методом бумажной хроматографии полученные пятна проявили метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для стандартных смесей с различным содержанием адипиновой кислоты получили следующие данные:

Масса кислоты, мкг	5	10	15	20
Масса бумаги с пятном, мкг	61	106	146	186

Навеску анализируемого образца массой 150 мг растворили в 20,00 см<sup>3</sup> воды и пробу полученного раствора 0,05 см<sup>3</sup> хроматографировали. Масса полученного пятна составила 107 мкг. Определить массовую долю адипиновой кислоты в анализируемом продукте.

196. При хроматографировании на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, стандартных растворов никеля, содержащих в 50,00 см<sup>3</sup> раствора 0,0372 г, 0,0744 г и 0,1116 г NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, получили соответствующие пики высотой 38,0, 50,5 и 76,0 мм. Для анализируемого раствора, содержащего ионы никеля, получили высоту пика 59,0 мм. Методом калибровочного графика определить концентрацию никеля в анализируемом растворе и рассчитать его массу в 100,0 см<sup>3</sup> этого раствора.

197. Для определения содержания красителя кислотного фиолетового приготовили стандартные растворы: в мерные колбы вместимостью 100,0 см<sup>3</sup> поместили 0,50; 1,00; 2,00; 3,00 см<sup>3</sup> стандартного раствора красителя с  $T = 0,0003$  г/см<sup>3</sup>, довели до метки дистиллированной водой, измерили оптическую плотность и получили следующие данные:

$V$ , см <sup>3</sup>	0,50	1,00	2,00	3,00
$A$	0,07	0,12	0,23	0,35

Пробу анализируемого раствора чернил объемом 0,004 поместили на хроматографическую бумагу. После разделения на красный и фиолетовый компоненты зону красителя кислотного фиолетового вырезали, экстрагировали, разбавили в мерной колбе вместимостью 50,00 см<sup>3</sup> и измерили оптическую плотность полученного раствора. Определить концентрацию (мг/см<sup>3</sup>), если оптическая плотность раствора составила 0,28.

198. Для хроматографического определения меди на бумаге, пропитанной раствором диэтилдитиокабамината натрия и импрегнированной 1%-ным раствором желатина, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску медного купороса массой 0,3540 г растворили в мерной колбе на 50,00 см<sup>3</sup>. Затем из этой колбы взяли 5,00; 10,00; 20,00 см<sup>3</sup>, разбавили в колбах на 50,00 см<sup>3</sup>, исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50,00 см<sup>3</sup>. Построить градуировочный график  $h = f(C_N)$  и определить содержание никеля в исследуемом растворе (мг), если высота пиков стандартных растворов равна 38,0; 50,5 и 76,0 мм, а высота пика исследуемого раствора равна 59,0 мм. Нарисовать хроматограмму.

199. При проявлении стероидных гормонов прогестерона, гидрокортизона и тестостерона на пластинах «Силуфол» парами йода при использовании в качестве подвижной фазы смеси бензол-диоксан (2:1) коэффициент распределения  $R_f$  соответственно составил 0,65; 0,57 и 0. При использовании смеси бензол-ацетон (4:1) — 0,67; 0; 0,48. Определить состав анализируемой пробы, если при использовании смеси бензол-диоксан пробег растворителя  $L = 95$  мм, а расстояние от линии старта до пятна составило 62 мм. При использовании смеси бензол-ацетон  $L = 86$  мм, а пятна обнаружались на расстоянии 41 и 58 мм.

200. При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбоксилирования бутадиена методом бумажной хроматографии пятна, проявленные метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для искусствен-

ных смесей при различном содержании адипиновой кислоты были получены следующие данные:

$m_{\text{адип. к-ты}}$ , мкг	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00
$m_{\text{пятна}}$ , мг	78	123	154	172	191

Навеску анализируемого вещества 100 мг растворили в 10,00 см<sup>3</sup> воды, и три аликвоты по 0,02 см<sup>3</sup> хроматографировали. Масса полученных пятен была 105, 98, 109. Определить среднее содержание (%) адипиновой кислоты.

## ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ

Вариант	Номера задач
1	1, 31, 56, 66, 81, 96, 111, 121, 141, 161, 171, 181, 191
2	2, 32, 57, 67, 82, 97, 112, 122, 142, 162, 172, 182, 192
3	3, 33, 58, 68, 83, 98, 113, 123, 143, 163, 173, 183, 193
4	4, 34, 59, 69, 84, 99, 114, 124, 144, 164, 174, 184, 194
5	5, 35, 60, 70, 85, 100, 115, 125, 145, 165, 175, 185, 195
6	6, 36, 61, 71, 86, 101, 116, 126, 146, 166, 176, 186, 196
7	7, 37, 62, 72, 87, 102, 117, 127, 147, 167, 177, 187, 197
8	8, 38, 63, 73, 88, 103, 118, 128, 148, 168, 178, 188, 198
9	9, 39, 64, 74, 89, 104, 119, 129, 149, 169, 179, 189, 199
10	10, 40, 65, 75, 90, 105, 120, 130, 150, 170, 180, 190, 200
11	11, 41, 56, 76, 91, 106, 111, 131, 151, 161, 171, 181, 191
12	12, 42, 57, 77, 92, 107, 112, 132, 152, 162, 172, 182, 192
13	13, 43, 58, 78, 93, 108, 113, 133, 153, 163, 173, 183, 193
14	14, 44, 59, 79, 94, 109, 114, 134, 154, 164, 174, 184, 194
15	15, 45, 60, 80, 95, 110, 115, 135, 155, 165, 175, 185, 195
16	16, 46, 61, 66, 81, 111, 116, 136, 156, 166, 176, 186, 196
17	17, 47, 62, 67, 82, 112, 117, 137, 157, 167, 177, 187, 197
18	18, 48, 63, 68, 83, 113, 118, 138, 158, 168, 178, 188, 198
19	19, 49, 64, 69, 84, 114, 119, 139, 159, 169, 179, 189, 199
20	20, 50, 65, 70, 85, 115, 120, 140, 160, 170, 180, 190, 200
21	21, 51, 56, 71, 86, 116, 111, 121, 141, 161, 171, 181, 191
22	22, 52, 57, 72, 87, 117, 112, 122, 142, 162, 172, 182, 192
23	23, 53, 58, 73, 88, 118, 113, 123, 143, 163, 173, 183, 193
24	24, 54, 59, 74, 89, 119, 114, 124, 144, 164, 174, 184, 194
25	25, 55, 60, 75, 90, 120, 115, 125, 145, 165, 175, 185, 195
26	26, 56, 61, 76, 91, 121, 116, 126, 146, 166, 176, 186, 196
27	27, 57, 62, 77, 92, 122, 117, 127, 147, 167, 177, 187, 197
28	28, 58, 63, 78, 93, 123, 118, 128, 148, 168, 178, 188, 198
29	29, 59, 64, 79, 94, 124, 119, 129, 149, 169, 179, 189, 199
30	30, 60, 65, 80, 95, 125, 120, 130, 150, 170, 180, 190, 200

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2002.
2. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 1996.
3. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
4. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. М.: Дрофа, 2003.
5. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.Г. Гармаш; Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2002.
6. *Клецев Н.Ф., Алферова Е.А.* Задачник по аналитической химии. М.: Химия, 1993.

## СОДЕРЖАНИЕ

Фотометрический анализ .....	3
Потенциометрия и потенциметрическое титрование .....	14
Кулонометрия и кулонометрическое титрование .....	21
Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование .....	25
Вольтамперометрические методы .....	28
Полярография .....	28
Амперометрическое титрование .....	34
Хроматографические методы анализа .....	36
Ионообменная хроматография .....	37
Газовая хроматография .....	38
Плоскостная хроматография .....	42
Варианты задач .....	45
Список рекомендуемой литературы .....	46

Учебное издание

**СБОРНИК ЗАДАЧ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Часть III

Составитель  
Юлия Владимировна Королева

Редактор Д.А. Малеваная. Корректор С.В. Ильина  
Оригинал-макет подготовлен Е.В. Мироновой

Подписано в печать 31.07.2006 г.  
Бумага для множительных аппаратов. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Таймс». Ризограф. Усл. печ. л. 3,2. Уч.-изд. л. 2,3.  
Тираж 120 экз. Заказ 148 .

Издательство Российского государственного университета им. Иммануила Канта  
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14