

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа

Практикум



Белгород
2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа

Практикум

*Утверждено ученым советом университета
в качестве учебного пособия для студентов направлений
18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии,
20.03.02 – Благоустройство и водопользование*

Белгород
2014

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

П53

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат биологических наук, доцент Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Н.Г. Габрук*

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова *С. В. Свергузова*

Полуэктова, В. А.

- П53 Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: практикум: учеб. пособие / В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – 155 с.

В данном издании рассмотрены методики выполнения лабораторных работ, охватывающие основные разделы дисциплин «Аналитическая химия» и «Физико-химические методы анализа». Приведены примеры решения задач, контрольные вопросы и задания для самостоятельной подготовки. В пособии также представлены вопросы и задания для подготовки к коллоквиумам и итоговые тесты для подготовки к дифференцированному зачету.

Практикум предназначен для студентов очной и заочной форм обучения направлений 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 20.03.02 – Природообустройство и водопользование.

Данное учебное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 543 (07)

ББК 24.4 я 7

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Аналитической химией называют науку о методах определения качественного и количественного состава веществ или их смесей по интенсивности аналитического сигнала. Наряду с другими химическими дисциплинами, аналитическая химия составляет основу специальных знаний, необходимых современному технологю.

Задача качественного анализа – обнаружение компонентов, содержащихся в анализируемом веществе. Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей сложного материала.

В настоящее время аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами, которые подразделяют на: химические, физические и физико-химические.

Химические методы анализа основаны на превращениях, протекающих в растворах с образованием осадков, окрашенных соединений или газообразных веществ. Многие химические методы стали классическими и хорошо проверены. Тем не менее, они не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты вещества. Поэтому широкое применение получили физико-химические методы анализа.

В настоящее пособие включен лабораторный практикум по химическим методам анализа (титриметрическому анализу), и физико-химическим методам анализа (оптическим, электрохимическим, хроматографическим методам анализа).

В каждом разделе представлены описания лабораторных работ, которые следует выполнить студенту по индивидуальному графику для закрепления теоретических знаний и приобретения практических навыков исследования.

В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы и задания для самостоятельной подготовки. Рассмотрены примеры решения типовых задач, что дополняет теоретический материал, полученный в лекционном курсе, и способствует лучшему его усвоению.

В пособии представлены вопросы и задания для подготовки к коллоквиумам, пример итоговых тестов для подготовки к дифференцированному зачету. Практикум подготовлен для бакалавров дневной и заочной форм обучения направлений 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 20.03.02 – Природообустройство и водопользование.

1. Основные правила и организация работы в лаборатории аналитической химии

От правильной организации работы и рабочих мест в аналитической лаборатории, использования современных аналитических приборов, высококачественных химических реактивов и новейших методик анализа, а также от профессиональной подготовки аналитика во многом зависит качество проводимых анализов. Необходимо отметить, что химик-аналитик в своей работе каждый день сталкивается с различным оборудованием, дорогостоящими приборами, лабораторной посудой, с обширным ассортиментом химических реактивов. Все это заставляет его постоянно совершенствовать организацию своей работы в лаборатории, строго соблюдать правила техники безопасности. Особенно это касается работы с разнообразными химическими реактивами, подавляющее большинство которых ядовито.

Поэтому вопросам организации безопасности труда химиков-аналитиков должно уделяться особое внимание.

1.1. Правила работы и техника безопасности в аналитической лаборатории

1. Перед началом каждой лабораторной работы следует изучить относящийся к ней теоретический материал. Необходимо ясно понимать сущность каждой аналитической реакции.

2. Работать одному в лаборатории строго запрещается.

3. Работа без халата в лаборатории запрещена. Он должен быть сшит только из хлопчатобумажной ткани.

4. На лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (портфель, сумку, головной убор, одежду, книги и т. д.). Для них отведено специальное место.

5. Во избежание отравлений в лаборатории категорически запрещается пить, принимать пищу, жевать резинку.

6. При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать соответствующие методики.

7. Концентрированные кислоты, щёлочи и дурно пахнущие реактивы должны находиться в вытяжном шкафу. Там же должны выполняться и работы с данными веществами.

8. Запрещается засасывать ртом в пипетку растворы; для отбора проб необходимо пользоваться резиновой грушей.

9. Для приготовления растворов кислот необходимо вливать кислоту в воду тонкой струей при осторожном помешивании. Растворение

концентрированных кислот и твердых щелочей необходимо проводить в термостойкой посуде.

10. Нельзя держать горючие, легко воспламеняющиеся и летучие вещества вблизи пламени или сильно нагретых приборов.

11. При определении прозрачности раствора или полноты разложения пробы запрещается держать колбу с раствором над головой.

12. Запрещается прибавлять холодные растворы реактивов в кипящий раствор пробы, так как это может привести к выбросу жидкости в лицо экспериментатора.

13. Студентам категорически запрещается включать в лаборатории какие-либо приборы, не имеющие непосредственного отношения к выполняемой работе.

14. При работе с электрическими приборами необходимо проверить наличие заземления. Работа с незаземленными электроприборами запрещена!

15. Бережно и аккуратно обращайтесь с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Старайтесь разумно экономить реактивы, воду, газ и электроэнергию.

16. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли вода, газ и электроэнергия на вашем рабочем месте.

17. Уходя из лаборатории, необходимо тщательно вымыть руки.

1.2. Правила поведения при несчастных случаях

1. При ожоге концентрированными кислотами необходимо промыть обожженное место струей воды, а затем 2-3%-ным раствором соды.

2. При ожоге едкими щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щелочи, а затем 2-3%-ным раствором борной или уксусной кислоты.

3. При попадании химических реактивов в глаза необходимо промыть их водой и немедленно вызвать скорую помощь по телефону «03».

4. При термических ожогах необходимо обработать обожженное место мазью или 7%-ным раствором перманганата калия и наложить повязку. При необходимости отправить пострадавшего в медпункт.

5. При порезах стеклом место пореза осторожно протереть ватой, смоченной йодистой настойкой (предварительно убедитесь в том, что в ране нет осколков стекла), а затем, приложив к ране вату, забинтовать.

6. При серьезных травмах пострадавшего отправить в медпункт.

7. В случае воспламенения одежды необходимо немедленно набросить на пострадавшего халат или одеяло, сбив пламя.

8. При возникновении пожара в лаборатории необходимо сразу же отключить вентиляцию и электроэнергию. Принять все меры к ликвидации очага загорания. При необходимости воспользоваться огнетушителями или вызвать пожарную команду (телефон «01»).

1.3. Техника взвешивания и основные правила работы на аналитических весах

Основным и наиболее точным измерительным инструментом лаборатории химических методов анализа являются аналитические весы. Они позволяют взвешивать вещества с точностью до 0,0001 – 0,0002 г (при максимальной нагрузке весов 200 г).

Аналитические весы – сложный, точный и довольно тонкий инструмент. Поэтому они требуют к себе особого внимания. Необходимо строго соблюдать правила работы с весами. Только твердо, усвоив их, студенты и сотрудники допускаются к работе с аналитическими весами.

1. Приступая к взвешиванию, постарайтесь удобно сесть перед весами. От этого во многом зависит точность взвешивания. Сидеть нужно строго напротив весов, но, не напрягаясь, иначе вы быстро устанете. Не опирайтесь на весовой столик, старайтесь оберегать весы от случайных толчков и смещений.

2. Следует убедиться в том, что понижающий трансформатор правильно включен в электрическую сеть.

3. Проверьте техническое состояние весов. Это означает, что лимбы приспособления для автоматической накладки гирь находятся в нулевом положении, а чаши весов – чистые и свободные. Граммовый аналитический разновес (рис. 1.1) должен находиться в футляре, оклеенном изнутри мягким материалом.

4. Перед взвешиванием проверьте нулевую точку. Для этого плавным поворотом ручки арретира назад осторожно включите подвесную систему. Через 30 с проверьте положение нулевой точки; если такого совпадения нет, то осторожным вращением ручки регулировки нуля вправо или влево следует попытаться получить такое совпадение (если это не удастся, то обратитесь к преподавателю).

5. После проверки нулевой точки плавным поворотом лимба арретира в обратную сторону следует арретировать весы.

6. Нельзя взвешивать влажные и загрязненные предметы, летучие и агрессивные вещества в недостаточно надежно герметизированных сосудах.

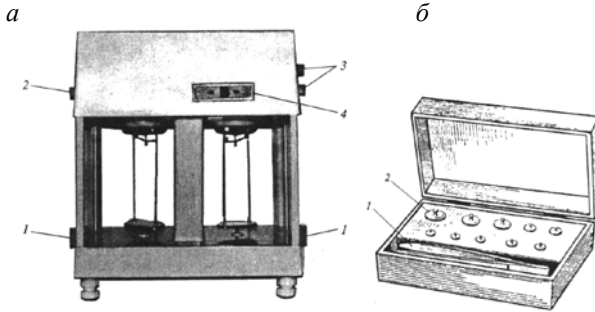


Рис. 1.1. Общий вид аналитических весов модели ВЛР-200 (а):
 1 – арретир, 2 – ручка регулировки нуля, 3 – лимб автоматической накладки
 гирь, 4 – экран весового отсчета;
 аналитический разновес (б): 1 – пинцет, 2 – гири

7. Взвешиваемый предмет, образец (в пробирке, бюксе или на часовом стекле, но не на бумаге) помещают на левую чашку весов в центре чашки. Граммовый разновес – на правую чашку. При этом граммовый разновес подбирают не беспорядочно, а руководствуясь предварительным результатом взвешивания на технических весах, либо – следующей системой. Сначала на глаз грубо оценивают массу взвешиваемого предмета и помещают на правую чашку весов гирьку заведомо большей массы. Слегка приоткрыв арретир, убеждаются, что гирька действительно перевешивает. В этом случае ее заменяют следующей по порядку гирькой меньшей массы. Так поступают до тех пор, пока гирька не окажется легче взвешиваемого предмета. Тогда к ней добавляют следующую меньшую гирьку. Операцию повторяют, не пропуская ни одной гирьки. Когда предмет будет почти уравновешен, арретир открывают полностью и наблюдают за показанием отсчетной линии.

8. Помните: размещение взвешиваемых предметов и граммowych разновесов на чашках разрешается при арретированных весах (закрытом арретире). Несоблюдение этого правила может привести к поломке весов.

9. Вращайте лимб арретира плавно и осторожно, без резких движений. Закрывайте арретир в тот момент, когда отчетная линия находится рядом с нулем шкалы.

10. Прикосновение пальцами к гирям не допускается. Их берут только при помощи пинцета, который находится в футляре для аналитического разновеса. Нельзя трогать руками также и другие части ме-

ханизма весов (кроме лимба арретира, ручки регулировки нуля и лимба механизма автоматической накладки гирь).

11. Во время взвешивания дверцы шкафа весов должны быть закрыты.

12. Взвешивание следует проводить всегда на одних и тех же весах, используя одни и те же разновесы.

13. Закончив взвешивание, арретируйте весы, уберите с чашек весов взвешиваемый предмет и разновесы, при этом каждую гирьку следует класть в соответствующее гнездо аналитического разновеса. Лимб приспособления для автоматической накладки гирь поставьте в нулевое положение.

14. При обнаружении неисправностей в весах необходимо сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

15. Результаты всех взвешиваний своевременно и аккуратно записывайте в лабораторный журнал.

1.4. Правила ведения лабораторного журнала

При выполнении лабораторных работ по аналитической химии студент обязан вести лабораторный журнал. Никакие заметки на черновиках не допускаются. Порядок оформления следующий:

1. Дата, номер и название выполняемой лабораторной работы.
2. Подробная методика хода анализа.
3. Химизм работы: уравнения всех протекающих при анализе химических реакций в молекулярной и ионной формах.
4. Протокол анализа, включающий результаты взвешивания и титрования, экспериментальные данные, полученные при использовании приборов.
5. Расчетная формула, с указанием всех данных для анализа: значений концентраций, поправочного коэффициента, объемов мерной колбы и пипетки, а также эквивалентной массы определяемого вещества.
6. Построение калибровочного графика (если он предусмотрен методикой анализа).
7. Полный расчет и результат анализа.

1.5. Подготовка химической посуды к выполнению лабораторных работ

Мытье химической посуды. Используемая для анализа химическая посуда должна быть совершенно чистой. Поэтому следует научиться мыть посуду так, чтобы была полная уверенность в ее чи-

стоте. Для мытья посуды можно использовать химические методы, например, с помощью хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Однако хромовая смесь очень сильно действует на кожу и одежду, поэтому обращаться с ней следует осторожно. Если на стенках посуды имеется налет соли, посуду моют ершиком или щеткой (механическая очистка). В тех случаях, когда посуда не загрязнена жировыми и другими трудно отмываемыми веществами, ее моют теплой водой с применением веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами (мыло, синтетические моющие средства и пр.). Хорошо вымытую посуду перед выполнением анализа дважды ополаскивают дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в водопроводной воде.

Стеклопосуда считается чистой, если на стенках ее не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тончайшую пленку.

Подготовка бюретки к титрованию. Чистую бюретку, закрепленную в лапке лабораторного штатива, ополаскивают 2-3 раза раствором титранта. Затем наливают в бюретку через воронку раствор титранта до уровня на 2-3 см выше отметки "0" и заполняют им носик бюретки. Для этого перегибают резиновую трубку, соединяющую бюретку с носиком так, чтобы его конец был направлен вверх, и как бы сощипывают резинку кончиками большого и указательного пальцев со стеклянного шарика, находящегося внутри трубки. При этом раствор титранта, вытесняя воздух, заполняет носик бюретки. После этого вынимают из бюретки воронку (не забывать!) и сливают по каплям титрант в стакан для слива до тех пор, пока нижний край мениска раствора не коснется нулевой отметки бюретки (глаза должны быть на уровне отметки).

Титрование. Коническую колбу с титруемым раствором точно измеренного объема (аликвотной частью) подставляют под носик бюретки так, чтобы конец носика находился в конической части колбы. Кончиками большого и указательного пальцев другой руки, немного сощипывают резинку с запорного стеклянного шарика, и по каплям приливают раствор титранта до момента, указанного в методике. Во время титрования раствор в колбе для титрования непрерывно перемешивается легким круговым движением колбы.

Результаты титрования записывают в рабочий журнал. Параллельно титруют не менее трех проб и находят средний расход титранта; при этом разность параллельных титрований не должна превышать 0,10 мл (т.е. результаты должны быть сходимыми).

Все измерения проводят с необходимой степенью точности:

- массу на технических весах можно определить с точностью до 0,005, а на аналитических весах – до 0,00005 г;
- объем по бюретке вместимостью 25 мл – с точностью до 0,01 мл;
- определяемую концентрацию (нормальность, титр) рассчитывают до четвертой значащей цифры;
- результат анализа, выраженный в %, до 0,01.

2. Математическая обработка результатов измерений

Физико-химические и физические методы анализа применяют для количественного определения элементов в широких пределах относительных содержаний: основных (100-1 %), неосновных (1,0-0,01 %) и следовых (< 0,01 %) компонентов. При выборе и описании метода или методики анализа решающее значение имеют метрологические характеристики (интервал определяемых содержаний, правильность, воспроизводимость, сходимость, нижняя граница определяемых содержаний, предел обнаружения).

Интервал определяемых содержаний – это предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний.

Нижняя граница определяемых содержаний (C_n) – это наименьшее значение определяемого содержания, ограничивающее интервал определяемых содержаний. C_n обычно представляет собой массовую долю определяемого компонента в анализируемом веществе (а не в растворе).

Предел обнаружения ($C_{\min, P}$ или $C_{\min, k}$) – наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие определяемого компонента с заданной доверительной вероятностью P или при коэффициенте достоверности k , численное значение которого выбирается в соответствии с уровнем доверительной вероятности. Обычно $P=99,9\%$, $k=3$.

Математическую обработку результатов измерения проводят следующим образом: для переменных величин $x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_n$ находят следующие основные характеристики: m – математическое ожидание; S_x^2, S_y^2 – дисперсия; \bar{x}, \bar{y} – средние значения. Расчет дисперсии и среднего значения проводят по формулам:

$$S_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum (\bar{x} - x_i)^2;$$

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1} \sum (\bar{y} - y_i)^2;$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum (x_i);$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum (y_i);$$

где $(N-1)=f$ – число степеней свободы; N – число опытов.

По данным средних значений и дисперсий можно провести расчет интервальных оценок, учитывая, что математическое ожидание m_x – истинное значение определяемой величины – находится в интервале:

$$\bar{x} - \frac{S_x t_q}{\sqrt{N}} \leq m_x \leq \bar{x} + \frac{S_x t_q}{\sqrt{N}},$$

где \bar{x} – среднее значение, S_x – корень квадратный из дисперсии, t_q – процентная точка распределения Стьюдента (табл. 1).

Таблица 1

Процентные точки распределения Стьюдента

N-1	q				N-1	q			
	0,90	0,95	0,98	0,99		0,90	0,95	0,98	0,99
1	6,31	12,71	31,82	61,86	6	1,94	2,45	3,14	3,71
2	2,92	4,3	6,96	9,92	7	1,89	2,36	3,00	3,50
3	2,35	3,18	4,54	5,84	8	1,86	2,31	2,90	3,36
4	2,13	2,78	3,95	4,6	9	1,83	2,26	2,82	3,25
5	2,06	2,57	3,36	4,03	10	1,81	2,23	2,76	3,17

Стандартное отклонение: $S_x = \sqrt{S_x^2}$.

Относительное стандартное отклонение: $\frac{S_x}{\bar{x}} = S_r$.

Точность прямого измерения: $\varepsilon_x = t_q \frac{S_x}{\sqrt{N}}$.

Относительная точность прямого измерения: $\varepsilon = \frac{\varepsilon_x}{\bar{x}}$

Исключение аномальных значений проводят несколькими методами:

1. По интервалу измерения.
2. По стандартным отклонениям.
3. Исключение аномальных значений по критерию Стьюдента.

Для любого из вышеперечисленных методов измеряется максимальное отклонение от среднего: $\Delta_{\max} = x - \bar{x}$.

Определяют интервал измерения и сопоставляют отклонение от среднего значения. Если $\Delta_{\max} > E\sqrt{2}$, где E – интервал, в котором находится измеряемая величина, то полученное значение отбрасывают, считая его ошибочным.

По стандартным отклонениям при соблюдении условия $\Delta_{\max} > 3S_x/\sqrt{N}$ полученное значение отбрасывается, как ошибочное.

По критерию Стьюдента необходимо определить коэффициент C и при выполнении условия $\Delta_{\max} > C \cdot S_x$ исключить аномальное значение.

$$\left[\frac{C^2 N(f-1)}{f(f - \frac{C^2 N}{f})} \right]^{\frac{1}{2}} = t_q^{f-1}.$$

Здесь t_q – критерий Стьюдента.

В физико-химических методах анализа применяют калибровочный график, связывающий измеряемую величину y с искомым содержанием определяемого вещества x . Прямолинейная зависимость выражается уравнением:

$$y = ax + b.$$

Параметры a и b вычисляют методом наименьших квадратов с использованием современных компьютерных программ. Для этого анализируют серию эталонов.

При проведении анализов приходится делать немало разнообразных расчетов, поэтому приведем некоторые практические указания, касающиеся методики расчетов:

- все расчеты следует выполнять последовательными этапами, оформляя их, по возможности, в виде таблиц;
- особое внимание нужно уделять знакам перед числами (положительные, отрицательные), правильному отделению запятых и необходимой точности вычисления;

– во время выполнения расчетов нельзя спешить. Внимательность и аккуратность избавит от ошибок.

I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К химическим методам анализа относят газовольомерический, гравиметрический, титриметрический анализы.

Газовольомерический анализ применяется в контроле технологических процессов. Его принцип состоит в определении объема отдельных компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы.

Гравиметрический анализ – наиболее старый, классический, но достаточно точный метод. Сущность его состоит в том, что навеску анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определённого состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. По массе осадка вычисляют массовую долю (%) данного компонента в веществе.

Титриметрический анализ – такой же старый классический метод. Он основан на измерении объемов реагирующих растворов, причем концентрация раствора реактива должна быть точно известна. Этот анализ включает в себя большую группу методов анализа и имеет большое практическое значение, поэтому рассмотрим его более подробно.

Титриметрические методы анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, затрачиваемого на реакцию с определяемым веществом. Метод использует растворы точно известной концентрации. Раствор, содержание растворенного вещества в котором точно известно, называется *стандартным раствором* или *титрантом* (обозначают B). Вещество, содержание которого определяют в анализируемом образце, называют *определяемым* (обозначают A).

При анализе стандартный раствор чаще всего помещают в бюретку и осторожно, малыми порциями, приливают его к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности.

Процесс медленного прибавления по каплям раствора титранта к раствору определяемого вещества называется *титрованием*. Момент титрования, когда количество прибавленного титранта B становится эквивалентным количеству определяемого вещества A , называется *точкой эквивалентности* или эквивалентной точкой титрования. Точ-

ку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора или при помощи измерения физико-химических характеристик раствора (электропроводность, оптическая плотность анализируемого раствора или изменение потенциала индикаторного электрода). Момент, когда индикатор изменяет свою окраску, называют *конечной точкой титрования*. При правильном выборе индикатора окраска титруемого раствора изменяется практически в точке эквивалентности, что соответствует концу титрования. Иногда точку эквивалентности устанавливают по изменению окраски раствора реагирующих веществ в момент окончания реакции, например, в перманганатометрии.

Более точно точка эквивалентности фиксируется с помощью индикаторов инструментального типа. В этом случае используются приборы, фиксирующие рН, электропроводность раствора, окислительно-восстановительный потенциал и другие свойства среды.

Для титрования выбирают реакции, которые идут с большой скоростью и окончание которых можно точно определить. Реакции должны быть необратимыми и прибавляемый стандартный раствор должен расходоваться только на реакцию с определяемым компонентом.

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяются на три группы:

- 1) методы, основанные на реакциях соединения ионов;
- 2) методы, основанные на реакциях окисления-восстановления;
- 3) методы, основанные на реакциях комплексообразования.

К первой группе относят методы кислотно – основного и осадительного титрования, ко второй – различные методы окислительно-восстановленного титрования и к третьей – методы комплексонометрического (хелатометрического) титрования.

По способу титрования в химическом анализе используются следующие методы: метод прямого, обратного и косвенного титрования.

При прямом титровании раствор исследуемого вещества непосредственно титруют эквивалентным количеством стандартного раствора.

При обратном титровании к исследуемому раствору добавляют в избытке определенный объем реагента известной концентрации, реагирующего с исследуемым веществом в эквивалентном количестве. Избыток этого реагента, не вошедшего в реакцию с анализируемым веществом, титруют затем стандартным раствором другого реагента, а содержание анализируемого вещества находят по разности между общим количеством прибавленного реагента и оставшимся в растворе после того, как реагент полностью прореагирует с определяемым веществом.

Косвенное титрование (титрование по заместителю) применяют, если определяемые компоненты не взаимодействуют со стандартным раствором или не реагируют в стехиометрическом отношении. В этом случае вместо определяемого вещества титруют его заместитель, который должен реагировать как с определяемым веществом, так и с реагентом – титрантом.

В основе расчетов результатов титриметрических определений лежит *закон эквивалентов*, в соответствии с которым вещества, реагирующие друг с другом, взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам:

$$n_1 = n_2,$$

где n_1, n_2 – количество моль-эквивалентов анализируемого вещества и титранта.

Из закона эквивалентов следует *правило пропорциональности*: растворы с одинаковой нормальной концентрацией реагируют друг с другом в равных объемах:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где V_1 – объем раствора анализируемого вещества, нормальная концентрация которого равна N_1 (моль-экв/л) неизвестна; V_2 – объем рабочего титрованного раствора с концентрацией N_2 (моль-экв/ л).

1.1. Метод нейтрализации (кисотно-основное титрование)

Метод нейтрализации основан на взаимодействии кислот с основаниями или, иначе говоря, на соединении протонов с гидроксид-ионами:



Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или оснований, но также и концентрацию гидролизующихся солей.

Для определения в растворах концентрации оснований и солей, дающих при протолитической реакции, используют титрованные растворы кислот. Эти определения называют *ацидиметрией* (от лат. acidum – кислота). Концентрацию кислот или гидролитически кислых солей определяют с помощью титрованных растворов сильных оснований. Такие определения относятся к *алкалометрии* (от лат. alkali – щёлочь).

Поскольку реакция нейтрализации не сопровождается каким-либо внешним эффектом, например изменением окраски раствора, точку эквивалентности определяют по изменению окраски индикатора (метилового оранжевого, фенолфталеина). Но даже при правильном выборе индикатора конечная точка титрования (изменение окраски индикатора) не всегда совпадает с точкой эквивалентности, т.е. допускается погрешность, называемая *индикаторной ошибкой титрования*. Неправильный выбор индикатора может сильно исказить результаты анализа. Индикаторы подбирают по предварительно построенной кривой титрования.

Работа 1. Приготовление титрованного раствора щелочи и установка его титра

Цель работы: знакомство с техникой приготовления растворов, правилами взвешивания на технических весах и установкой титра способом пипетирования.

Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетка, бюретка, колба для титрования, технические весы, гранулированная щелочь (KOH), раствор HCl концентрации 0,1 моль-экв/л, индикатор метиловый оранжевый.

Ход анализа. Рассчитывают навеску щелочи (a), необходимую для приготовления раствора концентрации 0,1 моль-экв/л (N), по формуле:

$$a_{\text{расч}} = \frac{N \cdot V \cdot M_f}{1000},$$

где V – объем мерной колбы, взятой для приготовления раствора, мл; M_f – молярная масса эквивалента KOH, г/моль-экв.

Рассчитанную навеску щелочи необходимо увеличить на содержание примесей (влаги и карбонатов, образующихся в результате поглощения CO_2):

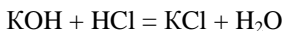
$$a = a_{\text{расч.}} + a_{\text{примесей}}.$$

Содержание примесей по массе в щелочи условно считают равным 0,1 или 10%.

Навеску щелочи взвешивают на часовом стекле на технических весах с точностью до 0,01 г, переносят в мерную колбу и растворяют в произвольном количестве дистиллированной воды (не более половины объема колбы), после чего доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Далее устанавливают титр щелочи методом пипетирования. Для этого отбирают аликвотную часть приготовленного раствора щелочи с помощью пипетки объемом 10-20 мл, переносят в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и титруют содержимое колбы из бюретки по каплям стандартным раствором хлористоводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль-экв/л до изменения окраски от одной капли из желтой в оранжевую. Фиксируют объем HCl, пошедший на титрование аликвотной части приготовленного раствора щелочи. Титрование выполняют не менее трех раз до получения сходимых результатов (отличающихся не более чем на 0,10 мл). Вычисляют среднее значение V_{HCl} .

Химизм анализа. Уравнение реакции нейтрализации:



Полученные и необходимые для расчета значения заносят в протокол анализа (в лабораторный журнал) и вычисляют определяемые величины нормальности, титра и поправочного коэффициента раствора щелочи по формулам:

Ошибка! Закладка не определена. $N_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}}}$,

Ошибка! Закладка не определена. $T_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot M_{f(\text{KOH})}}{1000}$,

$$K_{\text{KOH}} = \frac{N_{\text{практ}}}{N_{\text{теор}}}$$

где $N_{\text{KOH}}, V_{\text{KOH}}, T_{\text{KOH}}, M_{f(\text{KOH})}$ – соответственно нормальность, объем, титр и молярная масса эквивалента KOH; $N_{\text{HCl}}, V_{\text{HCl}}, K_{\text{HCl}}$ – соответственно нормальность, объем и поправочный коэффициент раствора HCl; $K_{\text{KOH}}, N_{\text{практ}}, N_{\text{теор}}$ – соответственно поправочный коэффициент, нормальность приготовленного раствора щелочи и теоретическая нормальность щелочи (0,1 моль-экв/л).

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, протокол анализа. По результатам титрования рассчитывают $N_{\text{KOH}}, T_{\text{KOH}}$ и K_{KOH} .

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. В чем сущность титриметрического анализа?
2. Что называется: а) определяемым веществом? б) реагентом?
3. Какой метод анализа используют для определения концентрации кислот и оснований? Привести уравнение реакции, отражающее химизм определения.
4. Что называется точкой эквивалентности, конечной точкой титрования?
5. Как формулируется правило пропорциональности? Какой формулой оно выражается?
6. Какие индикаторы используют в кислотно-основном титровании? Какую окраску они имеют в точке эквивалентности, в кислой и щелочной средах?
7. Как устанавливают концентрацию вещества методом пипетирования, методом отдельных навесок?
8. Как рассчитать точную навеску щелочи? Какие примеси содержит щелочь?
9. Что показывает поправочный коэффициент, в чем его смысл?
10. Приведите формулы для расчета навески по известной нормальности (N), титру (T), титру реагента по определяемому веществу ($T_{B/A}$).
11. Приведите формулы для расчета нормальности по правилу пропорциональности, нормальности по титру реагента T_B , титру реагента по определяемому веществу $T_{B/A}$.
12. Какова нормальность серной кислоты, если в 500 мл раствора содержится 4,9 г H_2SO_4 ?
13. Чему равен титр раствора NaOH, если в 250 мл раствора содержится 10,0 г этого вещества?
14. Какая навеска NaOH необходима для приготовления 200 мл 0,1 моль-эquiv/л раствора?
15. Нормальность раствора H_2SO_4 равна 0,1 моль-эquiv/л. Чему равен титр этого раствора?
16. Какой объем 0,1 н. щелочи взят на титрование, если расход хлористоводородной кислоты составил 10 мл 0,1250 моль-эquiv/л?
17. Чему равен поправочный коэффициент, если титр раствора NaOH равен 0,004036, а $N_{теор} = 0,1$ моль-эquiv/л?
18. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора шавелевой кислоты, приготовленного растворением 3,122 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в мерной колбе вместимостью 250 мл.

19. На титрование 10,00 мл раствора щелочи пошло 9,25 мл 0,1 моль/л раствора HCl. Какова нормальность щелочи?
20. Рассчитайте навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы на ее титрование пошло 10 мл 0,1 н раствора HCl с $K = 1,0789$.

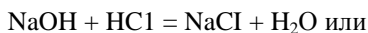
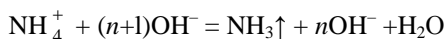
Работа 2. Определение содержания аммиака в солях аммония способом обратного титрования

Цель работы: научиться определять содержание анализируемого вещества в пробе методом нейтрализации с использованием обратного способа титрования; знакомство с правилами взвешивания на аналитических весах.

Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетка, бюретка, колба для титрования, технические и аналитические весы, песчаная баня, покрывное стекло, навеска пробы (NH_4Cl), раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль-экв/л, раствор HCl с концентрацией 0,1 моль-экв/л, лакмусовая бумага, метиловый оранжевый.

Ход анализа. Навеску пробы массой около трех граммов взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу. Затем приливают дистиллированную воду для растворения навески и доводят объем до метки, после чего содержимое колбы тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора (в зависимости от объема пипетки 10-20 мл) переносят в стакан и прибавляют избыток (15-25 мл) титрованного раствора щелочи. Содержимое колбы нагревают на песчаной бане, не доводя до сильного кипения. Продолжают нагревание до тех пор, пока красная лакмусовая бумажка, смоченная дистиллированной водой, в парах выделяющегося аммиака перестанет синеть. Затем колбу накрывают покрывным стеклом и охлаждают под краном водопроводной водой до комнатной температуры. Содержимое колбы титруют по каплям раствором хлороводородной кислоты в присутствии 2-3 капель раствора метилоранжа до изменения окраски из желтой в оранжевую.

Химизм анализа:



Расчет результатов анализа проводят по формуле:

$$\omega_{\text{NH}_3(\%)} = \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{f(\text{NH}_3)} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{а}} \cdot a},$$

где N_{NaOH} , K_{NaOH} , V_{NaOH} – соответственно нормальность, поправочный коэффициент и объем основного реагента (NaOH), добавленного к анализируемому раствору в избытке; N_{HCl} , K_{HCl} , V_{HCl} – соответственно нормальность, поправочный коэффициент и объем вспомогательного реагента (HCl), пошедший на титрование непрореагировавшей щелочи; $M_{f(\text{NH}_3)}$ – молярная масса эквивалента NH_3 , равная 17 г/моль-экв; $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{а}}$ – аликвотная часть анализируемого раствора, взятая для анализа (объем пипетки), мл; a – масса навески NH_4Cl , г.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, протокол анализа. По результатам титрования рассчитывают процентное содержания аммиака в соли аммония.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Какой метод анализа лежит в основе определения аммиака? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
2. Какой способ титрования используется в данной работе? В чем его сущность?
3. Что является определяемым веществом (A) в данной работе?
4. Какой раствор в данной работе является основным реагентом (B), а какой вспомогательным реагентом (B_1)?
5. Приведите уравнения реакций, протекающих в растворе при определении аммиака этим способом?
6. Какой реагент и почему прибавляют в избытке к анализируемому раствору?
7. Каким раствором титруют оставшуюся после выпаривания аммиака щелочь?
8. Как определяют момент окончания реакции анализируемой соли с щелочью?
9. При какой температуре титруют раствор после выделения аммиака?
10. Чему равна молярная масса эквивалента аммиака?
11. Какой индикатор используют при титровании, какой цвет он имеет в начале титрования и в точке эквивалентности?

12. В чем отличие метода пипетирования от метода отдельных навесок? Какой метод используют в данной работе?

13. Что означают выражение:

$$а) \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{f(\text{NH}_3)} \cdot 100}{1000 \cdot a},$$

$$б) \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{f(\text{NH}_3)} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{а}} \cdot a}.$$

14. По каким формулам можно рассчитать содержания NH_3 в солях аммония: а) в моль-экв; б) в г; в) в %?

15. Что означают выражение:

$$а) \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{1000},$$

$$б) \frac{(N_{\text{NaOH}} \cdot K_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot K_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) \cdot M_{f(\text{NH}_3)}}{1000}.$$

16. Навеска мрамора 0,5668 г растворена в 30,00 мл HCl ($T = 0,02871$). На титрование избытка HCl израсходовано 14,10 мл 0,8818 н NaOH . Определить массовое содержание примесей в образце (в %).

17. Навеску 0,5500 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в 500 мл, затем отобрали 50 мл добавили 20,00 мл раствора KOH , а избыток последнего оттитровали 15,14 мл 0,1 н раствора HCl . Найти титр KOH .

18. К 25,00 мл раствора KOH неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора H_2SO_4 ($K=0,9500$, 0,1 н). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH ($K = 0,8570$, 0,1 н). Какова нормальность раствора KOH ?

19. К 20,00 мл раствора HCl неизвестной концентрации прилито 25,00 мл раствора KOH ($K=0,8000$, 0,1 н). Для обратного титрования избытка щелочи пришлось израсходовать 1,55 мл раствора H_2SO_4 ($K=1,200$, 0,1 н). Определить $K(\text{HCl})$ к 0,1 н.

20. Навеску 1,5 г технического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл; 25,00 мл этого раствора прокипятили с концентрированной щелочью. Выделившейся при этом аммиак поглощен 40,00 мл 0,1040 н. раствора серной кислоты, а на обратное титрование израсходовано 25,00 мл 0,0970 М раствора NaOH . Вычислить массовую долю аммиака в навеске $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитать навеску гидроксида натрия, содержащего 8 % индифферентных примесей, необходимую для приготовления 250,0 мл 0,1 моль/л раствора.

Решение. Для приготовления 250,0 мл 0,1 моль/л раствора щелочи необходимо взять чистого NaOH (если бы препарат не содержал примеси):

$$a_{\text{расч}} = \frac{N \cdot V \cdot M_f}{1000},$$

$$a = 0,1 \cdot 250 \cdot 40 / 1000 = 1,000 \text{ г.}$$

Однако необходимо учесть примеси, содержащиеся в щелочи, следовательно, навеска должна быть увеличена на 8 %, поэтому для приготовления указанного раствора берут навеску:

$$a = a_{\text{расч.}} + a_{\text{примесей}}$$

$$a(\text{NaOH}) = 1,00 + 0,08 = 1,08 \text{ г.}$$

Ответ: 1,08 г.

Задача 2. Чему равен титр раствора H_2SO_4 , если в 250 мл раствора содержится 2,5 г этого вещества?

Решение. Титром раствора называется масса вещества, содержащегося в 1 см³ (или в 1 мл) раствора и вычисляется по формуле:

$$T = \frac{a}{V}, \text{ г/мл}$$

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2,5}{250,0} = 0,0100 \text{ г/мл}$$

Ответ: 0,0100 г/мл.

Задача 3. На титрование 25,00 мл NaOH пошло 20,00 мл 0,1000 н. раствора HCl. Какова нормальность NaOH?

Решение. Воспользуемся правилом пропорциональности:

$$N_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}, \quad \text{отсюда}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 20,00}{25,00} = 0,08 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,08 моль-экв/л.

Задача 4. К раствору, содержащему 0,7500 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прибавили 25,00 мл раствора KOH, а затем избыток последнего оттитровали 4,02 мл раствора HCl с концентрацией 0,1250 моль-экв/л. Рассчитать молярную концентрацию раствора KOH.

Решение. Используем расчетную формулу для обратного титрования, в которой содержание определяемого вещества находят по разности между количеством прибавленного реагента и оставшимся в растворе после того, как это вещество прореагирует с прибавленным реагентом:

$$a_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} \cdot M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

$$M_{f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 126,06 / 2 = 63,03 \text{ г/моль-экв}$$

Отсюда находим значение N_{KOH} после подстановки соответствующих значений и преобразований:

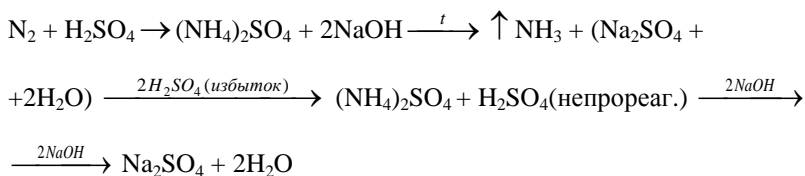
$$N_{\text{KOH}} = \left(\frac{0,7500 \cdot 1000}{63,03} + 0,1250 \cdot 4,02 \right) / 25,00 = 0,4962 \text{ моль-экв/л}$$

$$M_{\text{KOH}} = N_{\text{KOH}} = 0,4962 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,4962 моль/л

Задача 5. Из навески органического вещества массой 0,5254 г азот перевели с помощью концентрированной серной кислоты в соответствующую соль. При кипячении полученной соли с концентрированной щелочью выделившийся аммиак поглощен 23,72 мл раствором серной кислоты с концентрацией 0,1086 моль-экв/л, а оставшуюся после реакции кислоту оттитровали раствором гидроксида натрия концентрации 0,09682 моль/л; на титрование израсходовано 14,34 мл щелочи. Вычислить массовую долю азота в навеске.

Решение. Для определения азота в органическом соединении используют метод нейтрализации по остатку (обратное титрование).



В этом случае количество моль-эквивалентов азота в органическом соединении будет равно:

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{NH}_3} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - n_{\text{NaOH}},$$

$$\text{где } n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$$

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$$

Для вычисления массовой доли азота в органическом соединении в процентах используем формулу, где разность определяет количество прореагировавшей с аммиаком H_2SO_4 с образованием в ходе анализа эквивалентного количества соли, содержащей такое же количество моль-эквивалентов азота:

$$\omega_{\text{N}_2(\%)} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot M_{f(\text{N}_2)} \cdot \frac{100}{a}$$

$$\omega_{\text{N}_2(\%)} = \frac{23,72 \cdot 0,1086 - 0,09682 \cdot 14,34}{1000} \cdot 4,66 \cdot \frac{100}{0,5254} = 1,05\%$$

Ответ: 1,05%

1.2. Методы редоксиметрии (окислительно-восстановительное титрование)

В редоксиметрии используют окислительно-восстановительные реакции между анализируемым веществом и титрованным раствором. В качестве стандартных растворов применяют растворы окислителей и восстановителей.

Название отдельных редоксиметрических методов происходит от наименований титрованных растворов. Наиболее распространены из них следующие:

– *Перманганатометрическое титрование*. Титрантом в этом методе является перманганат калия, играющий роль окислителя.

– *Иодометрическое титрование*. Метод основан на том, что свободный иод I_2 ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- – как восстановитель. Индикатором служит крахмал.

– *Дихроматометрическое титрование*. В основе его лежат процессы окисления веществ титрованным раствором $K_2Cr_2O_7$.

Существуют и другие редоксиметрические методы, такие как бромометрия, ванадатометрия, титанометрия и т.п.

Методы редоксиметрии используют для определения прямым титрованием веществ, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, а также, используя обратное и косвенное титрование по заместителю, для других веществ, не обладающих этими свойствами.

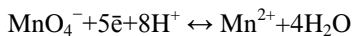
Точку эквивалентности фиксируют с помощью редокс-индикатора, или применяется безиндикаторное титрование.

Молярная масса эквивалентов в окислительно-восстановительных реакциях часто отличается от ее значения в реакциях обмена. Молярная масса эквивалентов окислителя или восстановителя зависит от числа отданных или присоединенных молекулой данного вещества электронов.

1.2.1. Метод перманганатометрии

В перманганатометрии стандартным раствором является раствор перманганата калия $KMnO_4$. Являясь сильным окислителем, перманганат калия окисляет многие вещества, причем окисление можно проводить как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде.

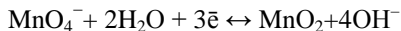
Окисление перманганатом калия в кислой среде:



В кислой среде перманганат-ион присоединяет пять электронов, поэтому молярная масса эквивалента

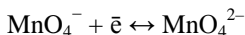
$$M_{f(KMnO_4)} = \frac{M_{(KMnO_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль-экв.}$$

Окисление перманганатом калия в нейтральной среде:



$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль-экв.}$$

Окисление перманганатом калия в щелочной среде:



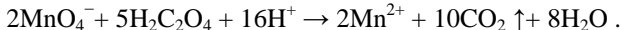
$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{1} = \frac{158,04}{1} = 158,04 \text{ г/моль-экв.}$$

Водные растворы KMnO_4 неустойчивы вследствие протекания реакции:



Эта реакция ускоряется при действии света, поэтому раствор KMnO_4 хранят в склянках из темного стекла.

Стандартизацию раствора KMnO_4 проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основе реакции:



Условия титрования:

– сильноокислая среда (используется только серная кислота, так как азотная кислота является сильным окислителем и сама может окислять вещества – восстановители. Расход перманганата калия на окисление восстановителя при этом уменьшается, и результат анализа будет неверным. Соляная кислота является по отношению к перманганату калия восстановителем, поэтому она будет в процессе анализа окисляться и расход KMnO_4 будет больше, чем требуется на окисление определяемого компонента);

– нагревание (около 80°C), так как при более низкой температуре реакция MnO_4^- с оксалат-ионами практически не идет до конца;

– медленное титрование (особенно в начале, так как это реакция автокаталитическая, катализатором служат ионы Mn^{2+});

– безиндикаторный метод (в процессе титрования ионы MnO_4^- восстанавливаются в почти бесцветные катионы Mn^{2+} , что позволяет, не используя индикатор, установить точку эквивалентности по появлению розовой окраски от одной избыточной капли перманганат-иона).

Работа 3. Определение оксида кальция в известняке методом перманганатометрии

Цель работы: научиться определять содержание анализируемого вещества в пробе методом редоксиметрии косвенным способом титрования по заместителю; ознакомление с техникой осаждения и фильтрования.

Оборудование и реактивы: мерная колба, пипетки; соляная кислота (разбавленная, 1:1); раствор KMnO_4 с концентрацией 0,1 моль-экв/л; 5%-ный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 10%-ный раствор H_2SO_4 ; 5%-ный раствор аммиака; 0,1%-ный раствор метилового оранжевого; фильтр беззольный «синяя лента»; бюретка, колба для титрования (2 шт); воронка фильтровальная; стеклянная палочка; водяная баня; весы аналитические.

Ход анализа. Определяемое вещество (CaO) непосредственно не реагирует с титрантом (KMnO_4), поэтому определение проводят методом косвенного титрования по заместителю $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, обладающему восстановительными свойствами.

Навеску известняка массой около 2 г, взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу, смывая с горлышка минимальным количеством дистиллированной воды. Ионы кальция переводят в раствор, растворяя анализируемую пробу в минимальном количестве разбавленной 1:1 соляной кислоты, добавляя кислоту небольшими порциями до полного растворения навески известняка. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора, переносят в термостойкую колбу, прибавляют избыток осадителя (10 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты), 60-70 мл дистиллированной воды и две капли метилового оранжевого. Колбу с раствором ставят на водяную баню и нагревают до 80°C . После того как раствор нагреется до нужной температуры, добавляют небольшими порциями 5%-ный раствор аммиака до появления желтой окраски.

Раствор с осадком оставляют на водяной бане на 1 - 2 часа с целью созревания осадка (можно оставить до следующего занятия). Если осаждение выполнено правильно, то выпадают довольно крупные кристаллы оксалата кальция и раствор над осадком становится прозрачным.

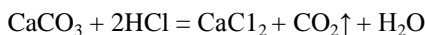
Выпавший осадок отфильтровывают через беззольный фильтр «синяя лента» для мелкокристаллических осадков. Фильтрование проводят способом декантации, то есть аккуратно, не взмучивая осадок, сливают раствор с осадка через фильтр, затем количественно перено-

сят осадок на фильтр. Промывают осадок на фильтре холодной дистиллированной водой (приблизительно 3 раза) до отрицательной реакции промывных вод на ион Cl^- (проба с AgNO_3). ПР оксалата кальция в воде равно $2 \cdot 10^{-9}$, поэтому промывать осадок надо малыми порциями воды. Фильтрат и промывную жидкость отбрасывают, а воронку с осадком на фильтре помещают в ту же колбу, где проводилось осаждение. Осадок на фильтре растворяют в горячей 10%-ной H_2SO_4 (конус фильтра прокалывают стеклянной палочкой), после чего промывают фильтр кипящей дистиллированной водой.

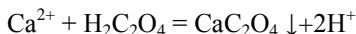
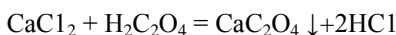
Содержимое колбы (выделившаяся $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в количестве эквивалентном количеству определяемого вещества) перемешивают, нагревают до 80°C и титруют раствором KMnO_4 с концентрацией 0,1 моль-экв/л до появления устойчивой слабо-розовой окраски раствора.

Химизм анализа.

1. Известняк (мел) переводят в раствор:

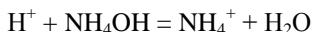
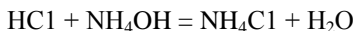


2. Ионы кальция осаждают щавелевой кислотой:

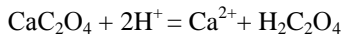
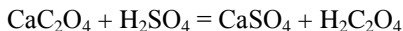


Избыток осадителя необходим для уменьшения растворимости CaC_2O_4 . Обычно берут полуторный избыток осадителя. Растворимость оксалата как соли слабой кислоты увеличивается в кислой среде. Границей кислотности, при которой не происходит еще заметного растворения осадка, является $\text{pH}=4$. При $\text{pH} < 4$ происходит неполное осаждение оксалата кальция, так как осадок растворим в соляной кислоте, выделяющейся в этой реакции.

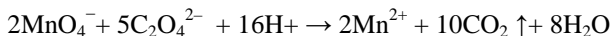
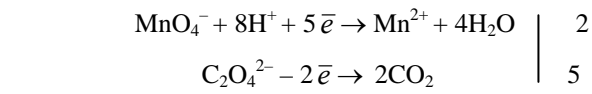
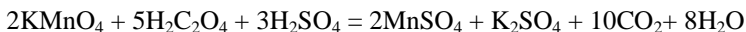
3. Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции осаждения вправо (см. предыдущее уравнение реакции) и добиться количественного осаждения, свободную кислоту нейтрализуют гидроксидом аммония в присутствии индикатора метилового оранжевого, который меняет розовую окраску на желтую при $\text{pH}=4$



4. Осадок оксалата кальция отфильтровывают, отмывают от хлорид-ионов (они могут окисляться перманганатом калия, что приведет к завышенному результату) и растворяют в серной кислоте:



5. Выделившуюся щавелевую кислоту, количество которой эквивалентно содержанию оксида кальция, титруют раствором KMnO_4 .



Массовую долю оксида кальция в известняке рассчитывают по формуле:

$$\omega_{\text{CaO}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot K_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_f(\text{CaO})}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \cdot \frac{100}{a},$$

где N_{KMnO_4} – нормальность рабочего раствора KMnO_4 , моль-экв/л; K_{KMnO_4} – поправочный коэффициент к нормальности рабочего раствора KMnO_4 ; V_{KMnO_4} – объем рабочего раствора (титранта) KMnO_4 , израсходованный на титрование щавелевой кислоты (заместителя); M_f – молярная масса эквивалента CaO , г/моль-экв; V_k – вместимость мерной колбы, мл; V_a – объем аликвоты, мл; a – навеска вещества, взятого на анализ, г.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, протокол анализа. По результатам титрования рассчитывают процентное содержания оксида кальция в известняке.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

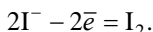
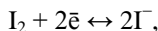
1. Какой метод анализа используют для определения оксида кальция в известняке? Какие реакции лежат в основе этого методом?
2. Основы перманганатометрии: характеристика метода, рабочие растворы?

3. Какие вещества можно определять перманганатометрическим методом? Какие для этого используются способы титрования?
4. Какой способ титрования используют в данной работе? В чем его сущность?
5. Назовите, что является определяемым веществом, реагентом титрантом, заместителем в данной работе?
6. С какой целью в ходе анализа прибавляют щавелевую кислоту? С какой целью при осаждении оксалата кальция добавляется раствор аммиака?
7. Какой способ фильтрования и почему используют для отделения осадка от маточного раствора?
8. С какой целью промывают осадок? Ответ обоснуйте и подтвердите уравнением реакции?
9. Можно ли для растворения осадка оксалата кальция перед определением перманганатометрическим методом взять азотную кислоту? Ответ обоснуйте и подтвердите уравнением реакции?
10. Как определяют точку эквивалентности в перманганатометрии? Приведите уравнение реакции, которое протекает в процессе титрования?
11. Почему первые капли перманганата калия при титровании обесцвечиваются медленно? Что ускоряет данную реакцию? Зачем перед титрованием титруемый раствор нагревают?
12. Какой метод анализ используют в данной работе: метод пипетирования или метод отдельных навесок? Охарактеризуйте сущность каждого метода?
13. Как определяют молярную массу эквивалента KMnO_4 при титровании в кислой, нейтральной и щелочной средах?
14. Чему равен фактор эквивалентности щавелевой кислоты в реакции, лежащей в основе стандартизации перманганата калия?
15. По какой формуле проводят расчет содержания оксида кальция в известняке? Чему равна молярная масса эквивалента CaO ?
16. На титрование 10 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты пошло 9,80 мл раствора KMnO_4 . Вычислите нормальность и титр раствора KMnO_4 .
17. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 25 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией 0,05 моль-экв/л?
18. Для 0,1005 н. раствора KMnO_4 используемого для титрования в кислой среде, найти: а) молярную концентрацию; б) титр по железу.
19. На титрование раствора щавелевой кислоты израсходовано 20,15 мл раствора перманганата калия с титром по щавелевой кис-

- лоте, равным 0,003320 г/мл. Рассчитайте массу щавелевой кислоты.
20. Навеску известняка массой 0,2041 г растворили в соляной кислоте и осадили кальций, израсходовав 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалата кальция отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 26,50 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю кальция в анализируемом известняке.

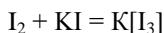
1.2.2. Метод иодометрии

В основе иодометрического метода лежит полуреакция восстановления йода до иодид-ионов или окисления иодид-ионов в иод:

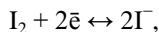


Значение окислительного потенциала ($E^0 = 0,53\text{В}$) занимает промежуточное положение между значениями потенциала для сильных окислителей и сильных восстановителей, поэтому методом иодометрии ведут определение как восстановителей, так и окислителей.

При определении восстановителей анализируемый раствор титруют раствором иода. Поскольку иод мало растворим в воде, его растворяют в 10 - 15%-ном растворе иодида калия. При этом образуется комплексное соединение, легко диссоциирующее с образованием иода:



При титровании комплексным соединением раствора, содержащего восстановитель, йод восстанавливается в иодид-ионы:

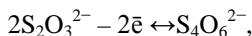


Молярная масса эквивалента иода равна

$$M_{f(\text{I}_2)} = \frac{M_{(\text{I}_2)}}{2} = \frac{253,8}{2} = 126,9 \text{ г/моль-экв.}$$

Титрование иодом можно вести как в кислой, так и в нейтральной или щелочной среде в зависимости от восстановителя.

При определении окислителей к анализируемому раствору прибавляют избыток KI и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Молярная масса эквивалента тиосульфата натрия, согласно полуреакции равна

$$M_{f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}}{2} = 248,19 \text{ г/моль-экв.}$$

Известно, что свободный иод окрашивает крахмал в синий цвет. 5% раствор крахмала является индикатором (специфическим) в методе иодометрии. Если к раствору какого-нибудь восстановителя прибавить крахмал и титровать иодом, то после достижения точки эквивалентности избыточная капля иода вызовет не исчезающую синюю окраску. Можно и наоборот, к раствору иода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель (тиосульфат натрия). В этом случае точку эквивалентности устанавливают по обесцвечиванию раствора.

Условия титрования:

– при титровании иода раствором тиосульфата индикатор – крахмал – прибавляется в самом конце титрования, когда раствор приобретает соломенно-желтую окраску, т. е. иода остается очень мало. Это необходимо потому, что крахмал может частично восстанавливать некоторые окислители, которые определяют иодометрически.

– крахмал применяется как индикатор только при титровании холодных растворов, так как чувствительность иодокрахмальной реакции значительно понижается с увеличением температуры.

Иодометрический метод анализа широко используют для определения многих веществ с помощью обратного или косвенного титрования. Высокая точность этого метода, наряду с широким диапазоном использования в анализе, делают иодометрию незаменимым методом анализа.

Работа 4. Иодометрическое определение Fe_2O_3 в силикатных материалах

Цель работы: овладеть методикой редоксметрического титрования методом косвенного титрования, определить содержание Fe_2O_3 в силикатных материалах иодометрическим методом.

Оборудование и реактивы: коническая колба на 250 мл, бюретка, электрическая плитка, покровное стекло, иодокрахмальная бумага, навеска силикатного материала, раствор HCl с концентрациями 1:4 и

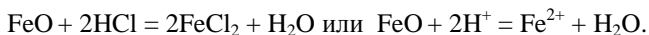
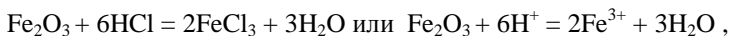
1:1, HNO_3 (конц.), 25%-ный раствор аммиака, кристаллический KI , раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствор крахмала.

Ход анализа. Определение проводят методом косвенного титрования по заместителю I_2 , который образуется при добавлении к анализируемому раствору, содержащему ионы Fe^{3+} , иодида калия. Железо предварительно окисляют HNO_3 . Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения темно-синей окраски раствора (в точке эквивалентности раствор становится бесцветным).

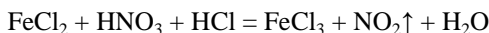
Навеску пробы массой около 0,5 г взвешивают на аналитических весах и переносят в коническую колбу. Туда же прибавляют 40 мл HCl , разбавленной 1:1, и нагревают на электрической плитке до полного разложения пробы, пока в пробе не останется черных крупинок. Затем в колбу прибавляют 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и слабо кипятят раствор до удаления оксида азота NO_2 – иодокрахмальная бумага в парах не должна синеть. Нельзя допускать сильного выпаривания раствора, поэтому нужно в процессе нагревания добавлять небольшими порциями дистиллированную воду (осторожно, чтобы не лопнула колба). После этого прибавляют 25%-ный раствор аммиака небольшими порциями до начала образования исчезающих при перемешивании бурых хлопьев гидроксида железа Fe_2O_3 . Выпавшие хлопья растворяют в нескольких каплях HCl концентрации 1:4, после чего для слабого подкисления прибавляют ещё 2 мл HCl той же концентрации. Колбу с полученным раствором охлаждают водой под краном и прибавляют туда 2 г кристаллического иодида калия KI . После этого немедленно закрывают колбу покровным стеклом и ставят в темное место на 5 мин. Затем быстро смывают дистиллированной водой внутрь колбы покровное стекло и стенки колбы во избежание потери иода. Содержимое колбы перемешивают и быстро титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до соломенно-желтой окраски без индикатора, а затем прибавляют 2 мл раствора крахмала и заканчивают титрование, когда произойдет обесцвечивание раствора от одной капли прибавляемого раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Химизм анализа.

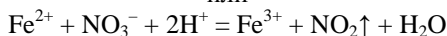
1. Хлористоводородной кислотой проводят разложение пробы (цемента, глины или другого материала). В осадке останется только песок, если проба – силикатный материал:



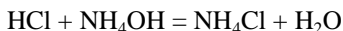
2. Азотной кислотой окисляют Fe^{2+} в Fe^{3+} :



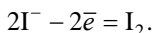
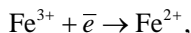
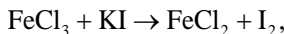
или



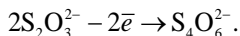
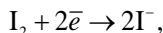
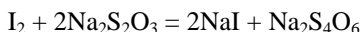
3. С помощью NH_4OH и HCl создают слабокислую среду ($\text{pH} \sim 3$):



4. Для образования заместителя I_2 (замещающего ионы Fe^{3+} в эквивалентном соотношении) к анализируемому раствору добавляют вспомогательный реагент KI .



5. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата:



Расчет процентного содержания определяемого вещества в силикатном материале проводят по формуле:

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)}}{1000} \cdot \frac{100}{a},$$

где $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, $K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – соответственно нормальность, поправочный коэффициент и объем пошедший на титрование раствора тиосульфата натрия; a – навеска силикатного материала; $M_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – молярная масса эквивалента оксида железа (III), равная 80 моль-экв/л.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, протокол анализа. По результатам титрования рассчитывают процентное содержание оксида железа в силикатном материале.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Какая реакция лежит в основе любого редоксметрического метода анализа? Какие редоксметрические методы анализа Вы знаете?
2. В чем сущность иодометрического определения? Какая реакция лежит в основе иодометрии?
3. Какие вещества определяются иодометрическим методом? Какие рабочие растворы используют в иодометрии?
4. Какое вещество используют в качестве титранта в методе иодометрии?
5. Как готовят рабочий раствор иода? Как устанавливают его титр?
6. Как готовят рабочий раствор тиосульфата натрия? Как устанавливают титр тиосульфата натрия?
7. Какой способ титрования применяют при определении Fe_2O_3 . В чем его сущность?
8. Что является в данной работе: определяемым веществом, реагентом-титрантом, заместителем.
9. В какой цвет и почему окрашивается анализируемый раствор при добавлении KI ? Какой цвет приобретает раствор в конце титрования?
10. Как определяют точку эквивалентности в иодометрии? Какое вещество служит индикатором? Приведите уравнение реакции, которое протекает в процессе титрования?
11. Какой метод анализа используют в данной работе: метод пипетирования или метод отдельных навесок? Охарактеризуйте сущность каждого метода?
12. Как определяют молярную массу эквивалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в реакции, соответствующей процессу титрования в данной работе?
13. Приведите реакции, лежащие в основе метода иодометрии. Как определяют молярную массу эквивалента иода?
14. По какой формуле проводят расчет содержания оксида железа в силикатном материале? Чему равна молярная масса эквивалента Fe_2O_3 ?
15. Определить титр раствора иода, если 20 мл его оттитрованы 21,55 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль-экв/л.
16. Рассчитайте навеску тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 250 мл раствора с концентрацией: а) 0,05 моль-экв/л; б) с $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,01000 \text{ г/см}^3$
17. К подкисленному серной кислотой раствору иодида калия добавили 20,00 мл 0,1085 н. раствора KMnO_4 . На титрование выделившие

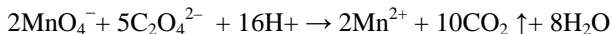
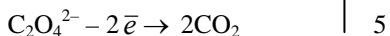
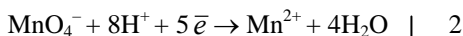
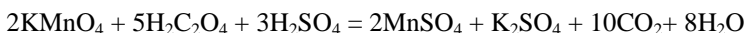
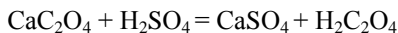
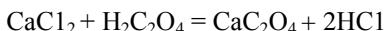
гося йода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

18. Сколько железа содержалось в глине, если на титрование выделившегося после прибавления в хале анализа йодида калия идет 10,00 мл 0,05 моль-экв/л раствора тиосульфата натрия, а для анализа взята навеска массой 0,5000 г?
19. Рассчитайте нормальность тиосульфата натрия, если его титр равен 0,002484 г/мл.
20. Навеска кристаллического йода 1,2287 г, очищенного возгонкой, раствора в колбе вместимостью 250 мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора и его титр по тиосульфату натрия.

Примеры решения задач

Задача 1. Навеска 0,1602 г известняка была растворена в соляной кислоте, после чего ионы кальция осадили в виде оксалата кальция, который затем растворили в разбавленной серной кислоте и оттитровали 20,75 мл раствора перманганата калия, титр которого по CaCO_3 равен 0,006020. Рассчитать массовую долю CaCO_3 в известняке.

Решение. В перманганатометрии при анализе известняка протекают следующие реакции:



В косвенном титровании по заместителю количество определяемого вещества – карбоната кальция – эквивалентно количеству его заместителя – щавелевой кислоты (оксалат-ионов), которое, в свою очередь, эквивалентно затраченному на титрование количеству перманганата калия. Поэтому находим массу известняка по формуле:

$$m_{\text{CaCO}_3} = T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = 0,006020 \cdot 20,75 = 0,1249 \text{ г}$$

Массовая доля CaCO_3 в известняке:

$$\omega_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaCO}_3} \cdot \frac{100}{a} = 0,1249 \cdot \frac{100}{0,1602} = 77,97\%$$

Ответ: 77,97%

Задача 2. Какую навеску перманганата калия необходимо взять для приготовления 200 мл раствора с концентрацией 0,05 моль-экв/л, если титрование проводить: а) в сильнокислой среде: б) в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде?

Решение. KMnO_4 проявляет окислительные свойства, восстанавливаясь в зависимости от среды до Mn^{2+} (кислая среда) или Mn^{+4} (MnO_2) в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде с участием соответственно пяти или трех электронов по ранее приведенным уравнениям реакций.

Молярную массу эквивалента находят по формуле:

$$M_{f(\text{KMnO}_4)} = M \cdot f,$$

где $M = 158,04$ г/моль, а f – фактор эквивалентности, зависящий от числа присоединенных электронов, поэтому:

$$\text{а) } M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ г/моль-экв};$$

$$\text{б) } M_{f(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{(\text{KMnO}_4)}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г/моль-экв}.$$

Расчет навески вещества проводят по формуле:

$$a_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{f(\text{KMnO}_4)}}{1000},$$

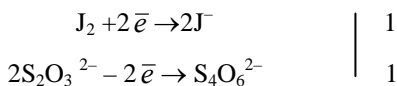
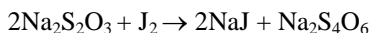
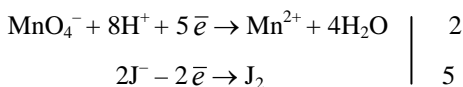
$$\text{а) } a_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,05 \cdot 200 \cdot 31,61}{1000} = 0,3161 \text{ г};$$

$$\text{б) } a_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,05 \cdot 200 \cdot 52,68}{1000} = 0,5268 \text{ г}.$$

Ответ: а) 0,3161 г; б) 0,5268 г.

Задача 3. К подкисленному серной кислотой раствору KI добавили 20 мл раствора KMnO_4 с концентрацией 0,1085 моль-экв/л. На титрование выделившегося иода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия.

Решение. При решении подобных задач необходимо привести соответствующие окислительно-восстановительные реакции:



По закону эквивалентов $n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{I}_2} = n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

Далее, используя правило пропорциональности, найдем нормальность раствора тиосульфата натрия

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4},$$

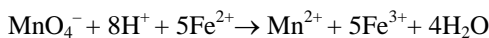
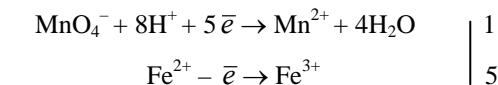
$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{0,1085 \cdot 20}{23,45} = 0,09254,$$

т.к. $M_{f(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{2M}{2}$, то $C_M = C_H = 0,09254$ моль/л.

Ответ: 0,09254 моль/л.

Задача 4. Навеску образца массой 0,1000 г с массовой долей (ω) железа 99,98 % растворили в серной кислоте без доступа воздуха и оттитровали раствором KMnO_4 концентрации 0,1 моль-экв/л. Определить объем KMnO_4 , израсходованный на титрование.

Решение. При решении подобных задач необходимо привести соответствующие окислительно-восстановительные реакции:



$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{f(\text{Fe})}}{1000} \cdot \frac{100}{a},$$

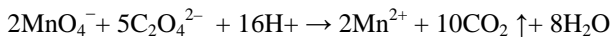
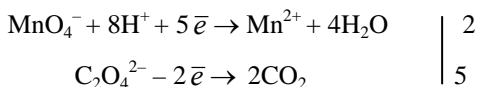
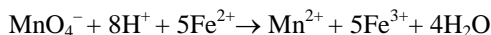
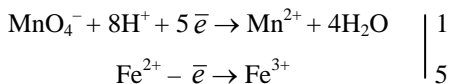
$$99,98 = \frac{0,1 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot 56}{1000} \cdot \frac{100}{0,1},$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 17,85 \text{ мл}$$

Ответ: 17,85 мл.

Задача 5. Навеску сплава массой 1,0000 г, содержащего железо, обработали раствором серной кислоты. К раствору добавили 25 см³ 0,2 н. раствора KMnO₄, на титрование избытка которого израсходовали 5 см³ 0,1 н. раствора H₂C₂O₄. Рассчитайте содержание Fe (ω, %) в образце.

Решение. При решении подобных задач необходимо привести соответствующие окислительно-восстановительные реакции:



Содержание Fe (ω, %) в образце рассчитываем по формуле для обратного титрования:

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000} \cdot M_{f(\text{Fe})} \cdot \frac{100}{a},$$

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{0,2 \cdot 25 - 0,1 \cdot 5}{1000} \cdot 56 \cdot \frac{100}{1} = 25,2\%$$

Ответ: 25,2%

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физико-химические методы анализа – группа специальных инструментальных методов определения химических соединений, установление их строения и свойств.

Физико-химические методы исследования основаны на количественном и качественном определении изменений физических свойств системы, таких, как электропроводность, светопоглощение, интенсивность излучения и так далее, которые происходят в результате химических процессов. Химические превращения могут осуществляться в самом технологическом производстве или вызываться специальными методами, например, химической обработкой исследуемого образца для извлечения нужных элементов. Регистрация физических сигналов, возникающих при химических превращениях, происходит с помощью различных приборов, инструментов. Поэтому физико-химические методы относят к группе инструментальных методов.

Физико-химические методы анализа подразделяют на следующие группы: спектроскопические, электрохимические, хроматографические и др.

Спектроскопические методы анализа – совокупность методов определения качественного и количественного составов веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения, поглощенного (испущенного, отраженного или рассеянного) веществом. Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр. Спектр – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Свет имеет двойственную природу: волновую и корпускулярную, поэтому основные характеристики электромагнитного излучения можно разделить: волновые характеристики – это частота колебаний, длина волны и волновое число, квантовая характеристика – это энергия квантов. Частота колебаний (ν) показывает число колебаний в одну секунду и измеряется герцах [Гц], мегагерцах [МГц]. Длина волны (λ) показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Измеряется в метрах [м], нанометрах [нм]. Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$\nu = c / \lambda ,$$

где c – скорость света.

Величина, обратная длине волны, называется волновым числом ($\bar{\nu}$) и выражается в обратных сантиметрах [см^{-1}].

Энергия электромагнитного излучения [Дж/моль] определяется соотношением

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Хроматографические методы анализа основаны на процессе многократного повторения актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Сорбцией (от лат – *sorbeo* – поглощаю) называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) газообразного или растворенного вещества (сорбата), обратный процесс называют *десорбцией*. Сорбцию подразделяют на *адсорбцию* – поглощение вещества (адсорбата) поверхностью твердого или жидкого адсорбента и *абсорбцию* – поглощение вещества (абсорбата) объемом абсорбента.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке. Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз может происходить электродная реакция между компонентами этих фаз, в результате которой электрический заряд переходит из одной фазы в другую, и на межфазной границе устанавливается потенциал.

Электрические параметры (сила тока, напряжение, сопротивление) могут служить аналитическими сигналами, если они измерены с достаточной точностью. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал – состав», либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

2.1. Спектроскопические методы анализа

В группе спектроскопических методов важное место занимают оптические, колебательные и резонансные методы анализа:

Оптические методы анализа – основаны на использовании явлений испускания или поглощения электромагнитного излучения атома-

ми (эмиссионная и абсорбционная спектроскопии, люминесценция) или молекулами (спектрофотометрия) исследуемого вещества при взаимодействии этого излучения с веществом. Из-за различий в процессе и механизме поглощения молекулами электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне отдельно рассматривают:

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) – один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра, что обусловлено колебаниями атомов в молекуле.

Важное значение имеют методы радиоспектроскопии (резонансные):

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) основан на использовании резонансного поглощения электромагнитных волн радиочастотного диапазона исследуемым веществом в постоянном магнитном поле, обусловленного ядерным магнетизмом.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на использовании явления резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными частицами (электронами) в постоянном магнитном поле.

2.1.1. Оптические методы анализа

К группе оптических методов анализа относятся следующие методы (рис. 2.1).

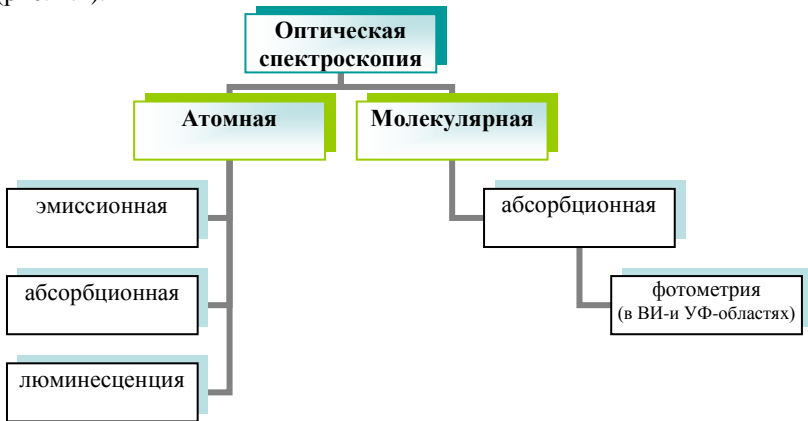


Рис. 2.1. Классификация оптических методов анализа

Эмиссионный спектральный анализ – физический метод, основанный на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества (спектров испускания или излучения), возникающих под влиянием источников возбуждений (электрической дуги, высоковольтной искры, пламя); этот метод дает возможность определять элементный состав вещества. *Фотометрия пламени* – один из методов эмиссионной спектроскопии, в этом методе анализируемый раствор распыляют в пламени, что позволяет определять в анализируемом образце главным образом щелочные и щелочноземельные металлы, а также ионы некоторых других элементов, например, галлия, индия, таллия, свинца, марганца, меди, фосфора.

Атомно-абсорбционный метод основан на способности атомов металлов в газовой фазе пламени поглощать световую энергию при определенном значении длины волны. Атомно-абсорбционный метод позволяет определять примеси до 10^{-12} %. Около 70 % элементов периодической системы Д.И. Менделеева можно определить этим методом (сурьму, висмут, селен, цинк, ртуть и некоторые другие элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени).

Люминесцентный, или флуоресцентный метод анализа основан на измерении интенсивности излучаемого веществами видимого света (флуоресценции) при облучении их ультрафиолетовыми лучами.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении молекулами веществ электромагнитного излучения светового потока. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов она подразделяется на абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой, инфракрасной, микроволновой и рентгеновской областях. Спектроскопия в видимой и УФ-областях называется спектрофотометрией. Спектроскопия в видимой области называется фотокolorиметрией.

Основной закон светопоглощения (*закон Бугера-Ламберта-Бера*) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой вещества, с толщиной слоя и концентрацией этого вещества:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Cl} \quad \text{или} \quad A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где I – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность падающего на раствор света; ε – молярный коэффициент поглощения; C – концентрация окрашенного вещества, моль/л; l – толщина слоя поглощающего раствора, см; A – оптическая плотность раствора.

Физический смысл ε – это оптическая плотность одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Отношение I/I_0 называют пропусканием или коэффициентом про-

пускания и обозначают буквой *T*.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества. В турбидиметрии интенсивность света, поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотокolorиметрии окрашенных растворов.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

К оптическим методам анализа также относятся *рефрактометрический метод*, основанный на измерении коэффициента преломления, и *поляриметрический*, основанный на изучении вращения плоскости поляризации.

Работа 5. Фотометрическое определение содержания железа методом добавок

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения элементов в строительных материалах; определить содержание железа в растворе методом добавок.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; мерные колбы на 100 мл (4 шт.); пипетки на 10 мл (2 шт.); стандартный раствор железа (0,864 г неветренных железоммонийных квасцов растворяют в воде, приливают 5 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 л. Раствор содержит железа 0,1 мг/мл); 10%-й раствор сульфосалициловой кислоты; 25%-й раствор аммиака; исследуемый раствор, содержащий Fe^{3+} .

Ход анализа. Определяют содержание железа в исследуемом растворе, используя метод добавок. Этот метод позволяет исключить влияние состава анализируемого раствора.

Берут четыре одинаковые мерные колбы. Пипеткой отбирают по 3 мл анализируемого раствора железа и помещают в первые 3 мерные колбы на 100 мл. Во вторую колбу приливают 2,5 мл стандартного раствора, в третью – 5 мл стандартного раствора. Затем в каждую из трех колб приливают по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 мл раствора аммиака. Водой заполняют колбы до метки и перемешивают растворы. В четвертую колбу помещают по 5 мл растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, водой доводят до метки и перемешивают.

Сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфобензойная кислота) с ионами Fe^{3+} образует ряд комплексных соединений. При $\text{pH} = 8-11$ образуется окрашенный комплексный анион, содержащий железо.

На фотоэлектроколориметре, используя фиолетовый светофильтр, определяют оптическую плотность раствора первой колбы A_x , второй A_{x+a_1} и третьей колбы A_{x+a_2} относительно четвертого раствора. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не менее 3 раз и находят среднее значение.

Содержание вещества расчетным путем определяют по формулам

$$C_x = \frac{C_{a_1} \cdot A_x}{A_{x+a_1} - A_x}, \quad C_x = \frac{C_{a_2} \cdot A_x}{A_{x+a_2} - A_x},$$

где C_{a_1} и C_{a_2} – концентрация стандартного раствора во второй и третьей колбах соответственно, мг/мл.

При графическом определении строят график зависимости оптической плотности от концентрации стандартного раствора (рис. 2.2). Через полученные три точки проводят прямую до пересечения ее с осью концентрации. По абсолютному значению отрезка OC_x на оси концентраций определяют концентрацию исследуемого раствора.

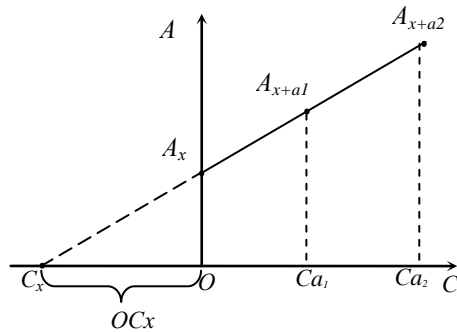


Рис. 2.2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации исследуемого вещества

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход работы. По данным опыта расчетным и графическим способом находят концентрацию железа в анализируемом растворе. Сравнивают результаты. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Какие методы анализа относятся к физико-химическим (инструментальным)? Назовите их преимущества и недостатки по сравнению с классическими химическими методами анализа.
2. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод калибровочного графика; метод добавок; метод стандартов.
3. Какие методы анализа входят в группу спектроскопических методов? Кратко охарактеризуйте их.
4. Какие методы относятся к оптическим методам анализа?
5. Что называется оптической плотностью исследуемого раствора? Как связана оптическая плотность с коэффициентом пропускания?
6. Для чего в фотометрическом анализе применяют светофильтры?
7. Приведите и объясните общую схему фотоэлектроколориметра.
8. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Основной закон светопоглощения (закон Ламберта-Бугера-Бера).
9. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы влияют на его величину?
10. Что называется спектром поглощения и в каких координатах его представляют?
11. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют? Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?
12. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС). Закон БЛБ в ААС.
13. Какова природа и происхождение атомных эмиссионных спектров? Почему атомные спектры имеют линейный характер?
14. Что называется люминесценцией, какие виды люминесценции вы знаете?
15. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,001000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).
16. Определите концентрацию меди в растворе (мг/дм^3), если при прохождении светового потока через его слой в 5 см, оптическая плотность составила 0,025 ($\epsilon = 31600$).
17. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

18. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа (III) 10 мг/см^3 приготовили ряд рабочих градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили

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

Определите концентрацию ионов Fe^{3+} , если оптическая плотность исследуемого раствора 0,44.

19. Свет проходит через кювету толщиной 10 мм, содержащую $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора бензола. Интенсивность света уменьшается на 16% от её начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
20. Определите процент пропускания $0,002 \text{ М}$ комплексного соединения при толщине поглощаемого слоя 5 мм и $\epsilon = 1000$.

Работа 6. Фотометрическое определение железа (III) в силикатных материалах методом стандартов

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения различных элементов в строительных материалах; определить содержание железа (III) методом стандартов.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; электроплитка; мерные колбы (250 мл – 1 шт., 50 мл – 2 шт.); пипетки градуированные (2 мл, 10 мл); термостойкий стакан (250-300 мл); фильтры, воронка, растертый силикатный кирпич; раствор HCl (10%-й); раствор азотной кислоты (4 моль/л); раствор перманганата калия (0,1 моль/л); раствор роданида калия (6 моль/л); стандартный раствор железа (0,1 мг железа в 1 мл раствора).

Ход анализа. Для определения содержания железа в мерную колбу на 50 мл помещают 2-5 мл стандартного раствора железа (III), добавляют 10 мл раствора азотной кислоты, 1-2 капли раствора перманганата калия (раствор добавляют для окисления небольших количеств железа (II), которое может образовываться при растворении навески в соляной кислоте) и 5 мл роданида калия. Объем колбы доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и сразу определяют оптическую плотность (не менее 3 раз) с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя 1 см.

Навеску силикатного кирпича массой 1-2 г, предварительно высушенного до постоянной массы в шкафу при температуре $105\text{...}110^\circ\text{C}$,

помещают в термостойкий стакан объемом 250-300 мл, приливают в стакан 30 мл 10%-го раствора HCl и кипятят 3-4 мин. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл через воронку с фильтром. Фильтр и стакан тщательно промывают дистиллированной водой, промывные воды переливают в мерную колбу. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Далее аликвотную часть раствора (5 мл), полученного в результате растворения силикатного кирпича, помещают в мерную колбу на 50 мл и готовят раствор для фотометрирования, выполняя все операции, которые проводили при приготовлении стандартного раствора.

Измерив оптические плотности стандартного $A_{ст}$ и исследуемого A_x окрашенных растворов при одной и той же толщине поглощающего слоя (1 см), определяют концентрацию железа в исследуемом растворе по методу стандартов. Измерения проводят не менее 3-х раз. Расчет ведут по формуле:

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}.$$

Рассчитывают содержание оксида железа в силикатном кирпиче, %:

$$\omega_{Fe_2O_3} = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где C – концентрация Fe_2O_3 , найденная по формуле, мг/мл; V – объем исследуемого раствора (250 мл); m – навеска кирпича, г.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, расчетную формулу, результаты опыта, конечный результат. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Диапазоны электромагнитного излучения (ЭМИ) и их характеристика. Оптическая область спектра.
2. Какое электромагнитное излучение (какая длина волны, частота излучения) и почему используют в фотометрических и спектрофотометрических методах анализа?
3. Какие методы оптического анализа и почему называются абсорбционными?

4. Охарактеризуйте основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: метод калибровочного графика, метод добавок, метод стандартов.
5. Основные законы светопоглощения: закон БЛБ (Бугера-Ламберта-Бера), закон аддитивности оптических плотностей.
6. Молярный коэффициент светопоглощения, его физический смысл, единицы измерения.
7. Что называется коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяется их величина?
8. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?
9. Приведите и охарактеризуйте применяемое в эмиссионном анализе уравнение Ломакина-Шайбе.
10. В чем сущность атомно-абсорбционного спектрального анализа.
11. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? Чем различаются эти методы?
12. Люминесцентный метод. Типы и виды люминесценции.
13. Как связаны интенсивность флуоресценции с концентрацией флуоресцирующего вещества?
14. Математическая обработка результатов эксперимента. Исключение аномальных значений.
15. Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^3$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1$ см).
16. Оптическая плотность раствора вещества в кювете с $l = 3$ см равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм³ этого же вещества, имеет $A_{ст} = 0,550$ в кювете с $l = 5$ см. Определите концентрацию раствора (мг/дм³).
17. Определите концентрацию суперпластификатора в 100 мл раствора, если известно, что его оптическая плотность равна 0,4. Фотоколориметрическое определение ряда рабочих растворов с содержанием суперпластификатора 15 мг/мл, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, дало следующие результаты:

A	0,10	0,22	0,35	0,47	0,60	0,72
V, мл	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

18. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Вели-

чина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\varepsilon = 103$.

19. При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана $0,45 \text{ мкг/см}^3$ световой поток ослабляется в 1,72 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.
20. Определите концентрацию рутина (витамин Р) (моль/дм^3 и мг/дм^3), если оптическая плотность анализируемого раствора $A=0,780$, а оптическая плотность стандартного раствора $A_{\text{ст}}=0,550$ при длине волны 258 нм ($M_{\text{рутин}} = 610 \text{ г/моль}$), $C_{\text{ст}}=5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Работа 7. Фотометрическое определение алюминия в силикатных материалах методом калибровочного графика

Цель работы: овладеть методиками фотометрического определения различных элементов в строительных материалах; определить содержание алюминия в растворе методом калибровочного графика.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр ФЭК-56, КФК-2 или другой фотоэлектроколориметр; электроплитка; мерные колбы (250 мл – 1 шт., 50 мл – 6 шт.); пипетки градуированные (2 мл, 10 мл); термостойкий стакан (250-300 мл); фильтры, воронка, растертый силикатный кирпич; растворы HCl (10%-й и 0,5 моль/л); алюминона (0,2%-й раствор); ацетатный буферный раствор (смесь ацетата натрия с уксусной кислотой в соотношении 1:1); раствор аскорбиновой кислоты (0,005 моль/л.); метиловый оранжевый индикатор, аммиак (10%-й раствор); стандартный раствор алюминия (0,05 мг алюминия в 1 мл раствора).

Ход анализа. Алюминий образует с некоторыми органическими соединениями окрашенные лаки. Один из реактивов для определения алюминия – аурилтрикарбоксилат аммония (алюминон). В слабокислой или нейтральной среде этот реактив образует с алюминием внутримолекулярное соединение, интенсивно окрашенное в красный цвет. Поэтому необходимо постоянно поддерживать pH среды 4,4 с помощью ацетатного буферного раствора. Образование соединения ускоряется при нагревании.

Определению алюминия мешают многие ионы, особенно ионы железа (III), образующие с алюминином интенсивно окрашенное соединение. Для устранения влияния железа (III) его связывают в прочное комплексное соединение. В качестве маскирующего средства используют разбавленный раствор (0,005 моль/л) аскорбиновой кислоты.

Содержание алюминия в исследуемых материалах определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам.

В мерные колбы вместимостью 50 мл последовательно вносят 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора алюминия, содержащего в 1 мл 0,05 мг алюминия. В каждую колбу приливают по 1 мл 0,005 моль/л раствора аскорбиновой кислоты и по 1 капле метилового оранжевого и осторожно нейтрализуют аммиаком до перехода окраски в желтую. Избыток аммиака нейтрализуют 0,5 моль/л раствором HCl до перехода окраски в розовую и добавляют еще 1 мл кислоты. Затем во все колбы приливают до 5 мл алюминона и через 3-5 мин добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора. Объем растворов доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 15-20 мин до развития окраски, затем определяют оптическую плотность растворов с зеленым светофильтром. По значениям оптической плотности и концентрации строят калибровочный график (рис. 2.3).

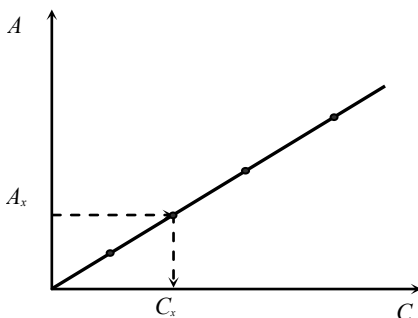


Рис. 2.3. Калибровочный график

Далее аликвотную часть (5 мл) исследуемого раствора (вытяжка из силикатного кирпича, см. работу 5), помещают в мерную колбу на 50 мл и готовят раствор для фотометрирования, выполняя все операции, которые проводили при приготовлении раствора для построения калибровочного графика. Находят оптическую плотность исследуемого раствора A_x (измерения проводят не менее 3 раз). По калибровочному графику, зная оптическую плотность A_x , находят концентрацию исследуемого раствора C_x (см. рис. 2.3).

Рассчитывают содержание оксида алюминия в силикатном кирпиче, %:

$$\omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где C – концентрация Al_2O_3 , найденная по калибровочному графику, мг/мл; V – объем исследуемого раствора (250 мл); m – навеска кирпича, г.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, калибровочный график, конечный результат. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину до-

верительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что представляют собой метод стандартов, метод добавок, метод калибровочного графика?
2. Что является аналитическим сигналом при фотометрическом определении алюминия.
3. Что называется оптической плотностью A раствора, коэффициентом пропускания T ? Приведите размерность данных величин и формулу, выражающую их взаимосвязь?
4. Приведите и проанализируйте уравнение Бугера-Ламберта-Бера.
5. Что называется спектром поглощения, в каких координатах его представляют?
6. Назовите основные этапы спектрофотометрического анализа. Какие проблемы возникают фотометрических измерениях?
7. На чем основан нефелометрический метод анализа? Приведите уравнение Релея.
8. Назовите основные типы спектрофотометрических приборов. Приведите блок-схему спектрофотометра.
9. Охарактеризуйте метод атомно-абсорбционного спектрального анализа. В чем отличие атомных спектров от молекулярных?
10. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Уравнение Ломакина-Шайбе.
11. Эмиссионная фотометрия пламени. Теоретические основы метода.
12. Дайте определение явлению люминесценции. В каких областях спектра ЭМИ возникает люминесценция.
13. Объясните принцип работы спектрофлуориметра.
14. Охарактеризуйте качественный и количественный люминесцентный анализ.
15. Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 30 мм его раствора с концентрацией $8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ интенсивность света была ослаблена в 2 раза.
16. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм³), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
17. Определите содержание меди (%) в образце, 0,9 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³. Оптическая плотность

полученного раствора в кювете толщиной слоя 2 см составила 0,675, а $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^4$.

18. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/дм³ и мг/дм³), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l = 2$ см составляет 0,430, а молярный коэффициент поглощения 423,3.
19. Определите концентрацию раствора (мг/дм³) анализируемого вещества, если его оптическая плотность в кювете с $l = 10$ мм равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм³ этого вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 50$ мм.
20. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл. Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у. е.

Работа 8. Фотометрическое определение марганца и хрома при совместном присутствии в растворе

Цель работы: методом калибровочного графика определить концентрацию марганца и хрома при совместном их присутствии в исследуемом растворе.

Оборудование и реактивы: спектрофотометры или фотоэлектроколориметр, пипетки (1 и 10 мл), бюретка (5мл), мерные колбы (50 мл – 11 шт.); стандартный раствор KMnO_4 (0,1 мг марганца в 1 мл); стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 мг хрома в 1 мл); серная кислота 1:1; исследуемый раствор.

Ход анализа. Для определения концентрации хрома и марганца при совместном присутствии их подкисляют, соответственно, до бихромата и перманганата. Кривые поглощения водных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ представлены на рис. 2.4.

При $\lambda = 550$ нм раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ незначительно поглощает световые лучи. Оптическая плотность исследуемого раствора A_{550} обусловлена только KMnO_4 . При $\lambda = 430$ нм оптическая плотность исследуемого раствора A_{430} аддитивно складывается из оптической плотности, обусловленной KMnO_4 , и оптической плотности, обусловленной $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Для построения калибровочного графика готовят серии стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Для приготовления серии стандартных растворов перманганата калия при помощи бюретки помещают, соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора KMnO_4 (0,1 мг/мл) в мерные колбы емкостью 50 мл, в каждую колбу

добавляют по 5 мл серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Аналогичным способом готовят стандартные растворы бихромата калия.

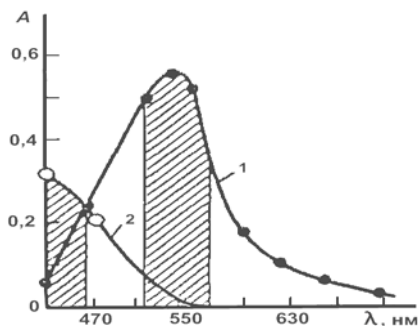


Рис. 2.4. Кривые поглощения водных растворов: 1 – KMnO_4 , 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

На фотоэлектроколориметре измеряют оптические плотности стандартных растворов KMnO_4 при 550 и 430 нм и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 430 нм в кюветках с толщиной слоя 1 см. Полученные данные записывают в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Стандартный раствор	№ эталона	Объем эталона в растворе, мл	C, мг/мл		A													
			Mn	Cr	при 550 нм				при 430 нм									
					A_1	A_2	A_3	A_{cp}	A_1	A_2	A_3	A_{cp}						
KMnO_4	1	1,0	0,1															
	2	2,5	0,25															
	3	5,0	0,5															
	4	7,5	0,75															
	5	10,0	1,0															
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1	1,0		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	2,5		0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	5,0		0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	7,5		0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	10,0		1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Далее 5 мл исследуемого раствора помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты, доводят до метки дистиллиро-

ванной водой, перемешивают и определяют оптическую плотность при 550 и 430 нм. Измерения проводят не менее 3-х раз.

По данным табл. 2.1 строят три калибровочные кривые в координатах $A_{550} = f(C_{\text{KMnO}_4})$, $A_{430} = f(C_{\text{KMnO}_4})$ и $A_{430} = f(C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7})$.

Зная величину оптической плотности исследуемого раствора $A_{550\text{иссл}}$, с помощью соответствующего калибровочного графика находят содержание марганца в пробе. Затем определяют величину оптической плотности $A_{430(\text{Mn})}$, используя значение содержания марганца в пробе и соответствующий калибровочный график для марганца при длине волны 430 нм. Оптическую плотность, соответствующую поглощению света бихроматом калия $A_{430(\text{Cr})}$, рассчитывают по формуле:

$$A_{430(\text{Cr})} = A_{430\text{иссл}} - A_{430(\text{Mn})}$$

С помощью калибровочного графика для хрома и величины $A_{430(\text{Cr})}$ определяют содержание хрома в пробе.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, таблицу результатов опыта, калибровочные графики, концентрации марганца и хрома. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Приведите классификацию спектроскопических методов анализа. Кратко охарактеризуйте каждый метод.
2. Как происходит процесс поглощения веществом электромагнитного излучения (ЭМИ) в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях?
3. Фотометрическое определение нескольких окрашенных компонентов в растворе.
4. Как происходит испускание веществом ЭМИ?
5. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?
6. Сущность метода фотометрии пламени.
7. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют?
8. Как выбирают длину волны и светофильтры при фотометрическом методе анализа?
9. Абсорбционная спектроскопия. Спектры поглощения.

10. Закон аддитивности оптических плотностей.
11. Основной закон светопоглощения (закон Ламберта-Бугера-Бера). Отклонения от закона Ламберта-Бугера-Бера.
12. Молярный коэффициент светопоглощения, от чего он зависит, в чем его физический смысл?
13. Приведите блок-схему спектрофотометра. Назовите основные типы спектрофотометрических приборов.
14. Приведите примеры люминесцентного анализа для качественных и количественных определений.
15. Вычислите молярный коэффициент поглощения раствора сульфата меди (II), содержащего $9,6 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, если его оптическая плотность в кювете толщиной 2 см равна 0,127.
16. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм^3), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
17. Определите содержание меди (%) в образце, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной слоя 3 см составила 0,675, а $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$.
18. Интенсивность света с длиной волны 256 нм прошедшего через кювету толщиной 1 см, содержащую $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора бензола уменьшается на 16 % от ее начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
19. Фотокolorиметрическое определение серии стандартных растворов с содержанием суперпластификатора 20 мг/мл, приготовленных в мерных колбах на 100 мл, дало следующие результаты:

A	0,10	0,22	0,35	0,47	0,60	0,72
V, мл	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0

Определите концентрацию суперпластификатора в 100 мл раствора, если известно, что его оптическая плотность равна 0,35.

20. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если при фотометрировании растворов получили оптические плотности $A_x = 0,27$; $A_{x+a} = 0,52$.

Работа 9. Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом

Цель работы: овладеть методиками оптического анализа суспензий; определить концентрацию хлорид-ионов в исследуемом растворе турбидиметрическим методом.

Оборудование и реактивы: нефелометр или фотоэлектроколориметр КФК-2, КФК-3; аналитические весы; пипетка (5 мл); мерные колбы (1 шт. вместимостью 500 мл, 5 шт. вместимостью 50 мл); 0,5 %-ный раствор желатина (не содержащий хлорид-ионов, полученный путем растворения при нагревании 0,5 г желатина в 100 мл воды), отфильтрованный и охлажденный до комнатной температуры; раствор азотной кислоты (0,1 моль/л); раствор нитрата серебра (0,005 моль/л); навеску 0,8495 г (хч) нитрата серебра растворяют в колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде, доводят до метки, раствор хранят в темной склянке; стандартный раствор хлорида калия: навеску 0,10 г KCl, взвешенную на аналитических весах, растворяют в мерной колбе емкостью 500 мл и объем раствора доводят до метки; 1 мл такого раствора соответствует приблизительно 0,1 мг хлора (в каждом случае рассчитывают по величине взятой навески KCl), анализируемый раствор KCl.

Ход анализа. Турбидиметрическое определение хлорид-иона основано на осаждении его нитратом серебра. Хлорид серебра выделяется в виде коллоидного раствора.

Готовят стандартный раствор KCl, как указано выше, рассчитывают концентрацию ионов хлора в растворе. В мерные колбы последовательно помещают 2, 4, 5, 6 и 7 мл стандартного раствора, в каждую добавляют 10 мл HNO_3 , 2 мл желатина и 10 мл AgNO_3 , доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Через 5 мин растворы, начиная с наименьшей концентрации, поочередно переносят в кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность не менее 3 раз. По полученным результатам находят среднее значение оптической плотности для каждого раствора и строят калибровочный график. По оси абсцисс откладывают концентрацию хлорид-иона (мг/мл), а по оси ординат – показания фотоэлектроколориметра.

Аналогично проводят опыт с исследуемым раствором. Для этого определенное количество анализируемого раствора KCl (2-5 мл по указанию преподавателя) помещают в колбу, выполняют все вышеперечисленные операции (как для стандартного раствора). Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора не менее 3 раз и по калибровочному графику определяют содержание хлорид-иона.

Следует измерения проводить так, чтобы от приготовления до измерения оптической плотности каждого раствора, в том числе и исследуемого, прошло одинаковое время.

Требования к отчету. В отчете приводят название, цель и ход анализа, результаты опыта, калибровочный график, конечный результат. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что представляют собой метод стандартов, метод добавок, метод калибровочного графика?
2. Что применяют в спектрофотометрах в качестве монохроматоров?
3. Для каких сред применяют нефелометрический и турбидиметрический методы анализа? Чем различаются эти методы?
4. В чем сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа?
5. Приведите основной закон светорассеяния (уравнение Рэлея). Охарактеризуйте величины, входящие в это уравнение.
6. Что характеризует молярный коэффициент мутности?
7. С какой целью при приготовлении суспензии в рабочие растворы вводят стабилизирующие агенты? Какое вещество используют для стабилизации суспензии AgCl ?
8. Для анализа, каких суспензий используют турбидиметрический и нефелометрический методы анализа?
9. Какие приборы используют для проведения нефелометрического и турбидиметрического анализов? Охарактеризуйте принцип их действия.
10. Какие методы относятся к оптическим методам анализа? Какие методы оптического анализа и почему называются абсорбционными?
11. Что применяют в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа в качестве источников возбуждения вещества? Что применяют в качестве диспергирующих элементов?
12. Что называется оптической плотностью исследуемого раствора? Как связана оптическая плотность с коэффициентом пропускания?
13. Что называется люминесценцией, какие виды люминесценции вы знаете?
14. Охарактеризуйте метод спектрофотометрии. Приведите и проанализируйте уравнение Бугера-Ламберта-Бера.

15. Оптическая плотность окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, равна $A=0,61$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора, если концентрация раствора равна $C=4 \text{ мг/дм}^3$, а толщина слоя 1 см.
16. Известно, что оптическая плотность стандартного раствора KMnO_4 , содержащего $C=1,2 \text{ мг/дм}^3$ ионов MnO_4^- равна $A_1=0,2$. Определите содержание MnO_4^- , мг/дм^3 , в исследуемом растворе, если его оптическая плотность, измеренная в тех же условиях, равна $A_2=0,4$.
17. Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 3 см его раствора с концентрацией $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ интенсивность света ослабла в 2 раза.
18. Определите процент пропускания исследуемого вещества с концентрацией $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ при толщине поглощаемого слоя 3 мм и $\epsilon = 1000$.
19. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/дм^3 и мг/дм^3), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l = 2 \text{ см}$ составляет 0,44, а молярный коэффициент поглощения 630.
20. Навеску меди 0,50 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическая плотность полученного раствора в кювете с толщиной слоя 2 см составила 0,675, а $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$. Определите содержание меди (%) в образце.

Примеры решения задач

Задача 1. Толщина слоя окрашенного раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой, содержащего $8 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ равна 1 см. Рассчитать молярный коэффициент поглощения, если оптическая плотность составляет 0,56.

Решение. Рассчитываем молярную концентрацию ионов Fe^{3+} в растворе C_x :

$$C_x = \frac{C, \text{г/дм}^3}{M, \text{г/моль}} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{56} = 14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)}.$$

Из закона Бугера-Ламберта-Бера выразим коэффициент поглощения:

$$\epsilon = \frac{A}{lC} = \frac{0,56}{1 \cdot 14 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Ответ: $4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Задача 2. Оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 5 мг/дм^3 , равна $0,43$. Определить содержание Fe^{3+} , мг/дм^3 , если оптическая плотность раствора соли Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в кювете толщиной 2 см равна $0,9$.

Решение. Содержание Fe^{3+} рассчитываем по формуле:

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = \frac{A_x}{A_{\text{ст}}};$$

$$C_x = \frac{0,9 \cdot 5}{0,43} = 10,47 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ: $10,47 \text{ мг/дм}^3$.

Задача 3. При определении биогенного микроэлемента в пищевом объекте фотоэлектроколориметрическим методом величина оптической плотности раствора, полученного после соответствующей обработки исследуемого объекта, оказалась равной $1,25$. Объем полученного раствора составил 500 см^3 . Толщина исследуемого слоя раствора равна 20 мм . Молярный коэффициент поглощения равен 928 . Определить содержание микроэлемента в полученном растворе в моль/л.

Решение. Для решения необходимо применить объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon Cl,$$

$$\text{отсюда } C = \frac{A}{\varepsilon l} \text{ (моль/л),}$$

$$l = 20 \text{ мм} = 2 \text{ см},$$

$$C = \frac{1,25}{928 \cdot 2} = 6,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $6,73 \cdot 10^{-4}$.

Задача 4. Для определения меди в сточной воде в две мерные колбы на 100 мл внесли по 40 мл сточной воды, потом в каждую, согласно методике, добавили аммиак и рубеановодородную кислоту. Далее в одну из колб добавили 10 мл стандартного раствора CuSO_4 с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$. Содержимое обеих колб довели до метки дистиллированной водой. После фильтрования растворы фотометрировали, получив значение оптических плотностей $A_x=0,32$ и $A_{x+a}=0,49$. Определить содержание меди в сточной воде.

Решение. Концентрацию стандартного раствора CuSO_4 в 100 мл находим по формуле:

$$C_a = \frac{0,1 \cdot 10}{100} = 0,01 \text{ моль/л},$$

Для нахождения C_x используем формулу:

$$C_x = \frac{C_a \cdot A_x}{A_{x+a} - A_x} = \frac{0,01 \cdot 0,25}{0,35 - 0,25} = 0,025 \text{ моль/л}.$$

Теперь найдем, сколько меди содержится в 10 мл сточной воды

$$C_x = \frac{0,25 \cdot 100}{10} = 0,25 \text{ моль/л}$$

Ответ: 0,25 моль/л.

Задача 5. При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана $0,25 \text{ мг/см}^3$ световой поток ослабляется в 1,32 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.

Решение. Для решения необходимо применить объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

Выразим величину молярного коэффициента светопоглощения из правой части равенства:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0/I}{C \cdot l}.$$

Рассчитываем молярную концентрацию ионов Ti в растворе C_{Ti} и подставляем в предыдущее равенство:

$$C_{\text{Ti}} = \frac{C, \text{г/дм}^3}{M_{\text{Ti}}, \text{г/моль}} = \frac{0,25 \cdot 10^{-3}}{80} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)},$$

$$\varepsilon = \frac{\lg 1,32}{3 \cdot 10^{-6} \cdot 3} = 13 \cdot 10^3.$$

Ответ: $13 \cdot 10^3$.

2.1.2. Резонансные методы магнитной спектроскопии

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – два метода радиоспектроскопии, позволяющие изучать структуру и динамику молекул, радикалов, ионов в конденсированных и газовой фазах вещества.

Методы ЯМР- и ЭПР-спектроскопии имеют много общего. Оба основаны на явлении магнитного резонанса – избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне, и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе ЭПР и ядер в ЯМР).

Спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопию) по своему распространению можно сравнивать, пожалуй, только с ИК-спектроскопией (будет рассмотрена позднее), хотя круг исследуемых методом ЯМР объектов несколько ограничен, так как не все ядра обладают магнитным моментом. Спектры ЯМР высоко характеристичны и по своей неповторимости, сравниваются, как и колебательные спектры, с отпечатками пальцев. Это связано с тем, что вид и характеристики спектра ЯМР зависят от взаимодействия ядер и электронов, т. е. от структуры всей молекулы.

Существует много различных ядер, которые можно наблюдать методом ЯМР-спектроскопии: ^1H (протон), ^{13}C (углерод 13), ^{15}N (азот 15), ^{19}F (фтор 19) и многие другие. ^1H и ^{13}C используют чаще всего. Мы рассмотрим **метод ПМР** для ^1H (*протонно-магнитный резонанс*), поскольку именно в этом случае наглядно проявляются свойства ЯМР-спектроскопии.

Пики на изображении ПМР-спектра (рис. 2.5) – это сигналы поглощения энергии внешнего прикладываемого магнитного поля ядрами вещества.

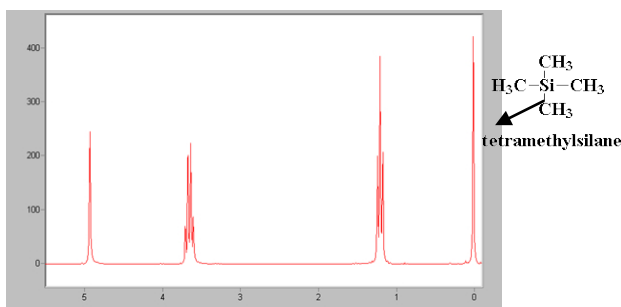


Рис. 2.5. Образец ПМР-спектра

Прежде, чем определить, какой из пиков соответствует определенному ядру, необходимо задать масштаб для химических сдвигов (пиков) спектров. Для того чтобы проградуировать шкалу спектра, необходим некий стандарт. В ПМР-спектроскопии в качестве эталона чаще всего используют тетраметилсилан ($\text{CH}_3)_4\text{Si}$ или ТМС. Справа на рис. 2.5 представлена его структура. ТМС используется потому, что это одна из наиболее сильно экранированных молекул, а все ее протоны эквивалентны. Поэтому эта молекула должна проявиться в спектре как единственный пик, который может потом быть использован для задания точки отсчета в спектре. Этот пик находится в нулевой точке графика.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения называется **химическим сдвигом (δ)**, т.е. это расстояние между резонансными сигналами различных протонов. Химический сдвиг (δ) сигнала атомов водорода, входящих в состав ТМС, по определению равен нулю: $\delta=0,00$ ppm (м.д. – миллионных долей).

Величина химического сдвига каждого типа атомов водорода лежит в определенном интервале (рис. 2.6).

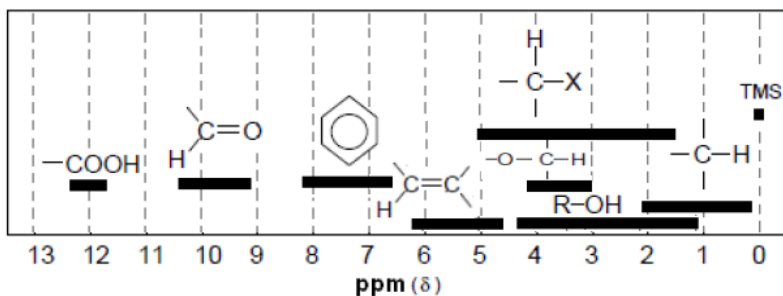
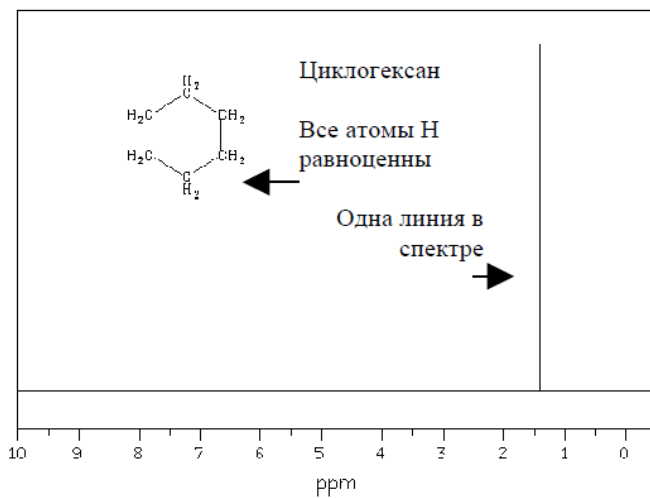


Рис. 2.6. Химические сдвиги различных атомов водорода

В спектрах ЯМР низкого разрешения, каждой группе идентичных атомов ^1H соответствует один сигнал. В спектрах ЯМР высокого разрешения обнаруживаются более тонкие эффекты. При практически том же химическом сдвиге, при котором в спектре низкого разрешения наблюдается одиночный пик (синглет), в спектре высокого разрешения может находиться мультиплет – группа пиков, расположенных очень близко друг возле друга. Пример – спектры для бромэтана низкого разрешения (см. рис. 2.7a) и высокого разрешения (рис. 2.8).

а)



б)



Рис. 2.7. ПМР-спектры циклогексана (а) и бромэтана (б)

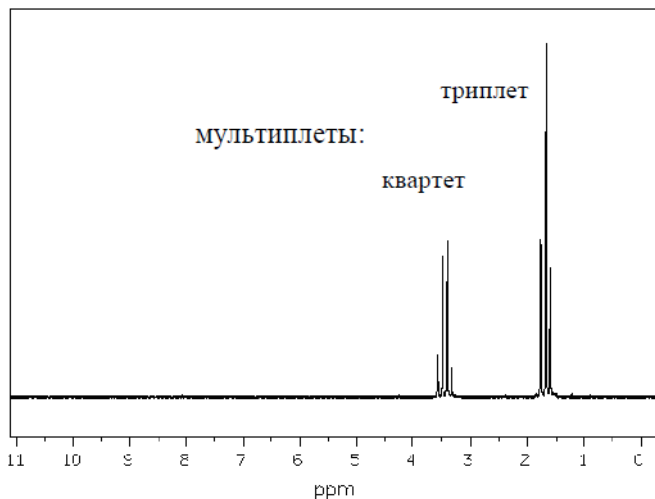


Рис. 2.8. ПМР-спектр высокого разрешения для бромэтана

Мультиплет появляется от того, что на энергетическое состояние данного протона влияют магнитные моменты иных близко расположенных протонов – происходит расщепление энергетических уровней. Поскольку энергия таких взаимодействий очень мала, этот эффект можно обнаружить только в спектре высокого разрешения. Химически одинаковые протоны не расщепляют энергетические уровни друг у друга.

Расщепление происходит согласно правилу, которое называется «**правило $n + 1$** », оно заключается в том, что количество пиков в мультиплете, которое мы видим для каждого типа водорода равно количеству (n) атомов водорода на соседних ядрах (химически иных протонов) плюс единица.

Работа 10. Определение органических соединений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса

Цель работы: ознакомиться с работой ПМР-спектрометра, научиться анализировать спектры ПМР. Пользуясь спектром ПМР, справочными значениями химических сдвигов, установить состав и строение предложенного вещества.

Оборудование и реактивы: спектры ПМР для различных веществ.

Ход анализа. При растворении образца в качестве растворителя используют дейтерированую воду. Т.е. часть атомов водорода в моле-

куле растворителя заменена атомами дейтерия. У атома водорода ядро состоит из единственного протона, а у дейтерия – из протона и нейтрона. Это необходимо, чтобы "привязать" ЯМР к фиксированной частоте, и избежать систематической ошибки.

Резонанс можно наблюдать, если варьировать частоту электрического поля в постоянном магнитном поле или при постоянной частоте изменять напряженность магнитного поля.

Образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишенные электронного оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем выводится на компьютер. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Используемый в работе спектрометр «Tesla BS» 467 А работает на фиксированной частоте 60 МГц с постоянным магнитным полем с индукцией 14092 Гс (Гаус). Все необходимые частоты для записи спектра создаются с помощью модуляции магнитного поля.

Подготовка спектрометра к работе и снятие спектров различных веществ требует много времени, поэтому после общего знакомства с работой спектрометра студентам поручают расшифровку заранее снятых спектров ПМР (прил. 1). Анализируют полученный спектр, пользуясь данными о площадях пиков, таблицами химических сдвигов (рис. 2.6, прил. 2), характером спин-спинового взаимодействия, и устанавливают строение вещества.

Требования к отчету. Указывают название работы, изображение спектра ПМР (в общем виде), площади пиков, химические сдвиги протонных групп. Изображают структурную формулу вещества.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Теоретические основы ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
2. ЯМР-спектроскопия. Принципы и условия ЯМР.
3. Химический сдвиг сигналов ЯМР.
4. Принцип действия ЯМР-спектрометра.
5. Качественный и количественный анализ ЯМР.
6. Протонный магнитный резонанс (ПМР).

7. Что используют в качестве растворителя при подготовке к снятию ПМР-спектра, почему?
8. Что представляет собой математическая операция, именуемая преобразованием Фурье.
9. Основные характеристики ПМР-спектров.
10. Химический сдвиг различных атомов водорода. Что можно сказать о химическом сдвиге эквивалентных протонов?
11. Что используют в качестве стандарта в ПМР-спектроскопии? Приведите формулу этого соединения и укажите величину его химического сдвига.
12. Спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность сигналов.
13. В чем сущность правила « $n+1$ »
14. Расшифровка структуры соединений методом ПМР.
15. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.
16. Определите структуру соединения, проведите отнесение сигналов и объясните их форму в представленном на рис. 2.9. спектре.

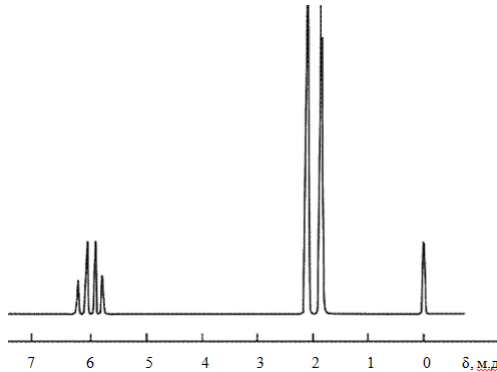


Рис. 2.9. Спектре ПМР 1,1-дихлорэтана

17. Напряженность поля H_0 равна $19,0 \cdot 10^{-4}$ Т. Чему равна частота электромагнитного излучения в ЯМР, если коэффициент пропорциональности, характеризующий ядро, равен $8,4 \cdot 10^{10}$ А·с/кг?
18. Чему равно расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, если химический сдвиг равен 6,8, а частота радиочастотного источника 55 МГц?
19. Чему равно число полос в спектре ЯМР ядра A вследствие взаимодействия с двумя соседними ядрами атомов B , если его спин равен $\frac{1}{2}$?

20. На спектрах ЭПР для образца и эталона величина площади под кривыми равна соответственно 33 и 51(усл. ед.). Чему равна концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце, если концентрация их в эталоне равна 0,01 моль/л?

Примеры решения задач

Задача 1. Соединение 1,1,2-трихлорэтан имеет спектр, приведенные на рис. 2.10. Определите структуру этого соединения, проведите отнесение сигналов в спектрах и объясните форму сигналов в спектре ^1H ЯМР.

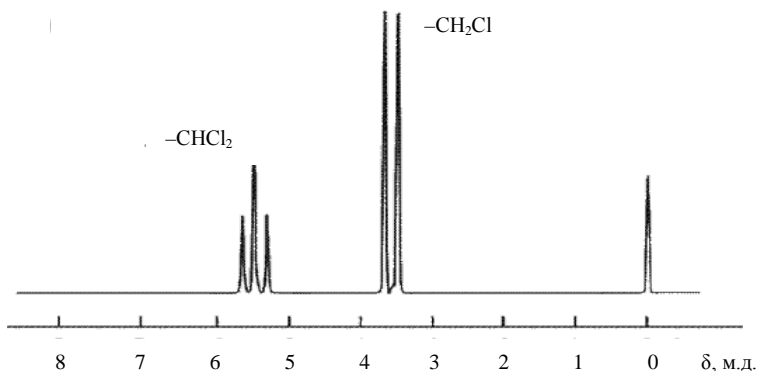


Рис. 2.10. Спектр ПМР 1,1,2-трихлорэтана

Решение. 1,1,2-Трихлорэтан $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два типа протонов – метиленовые (в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$) и метиновый (в группе $-\text{CHCl}_2$), которые характеризуются в спектре двумя сигналами: $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}) = 3,5$ м. д. и $\delta(\text{CHCl}_2) = 5,5$ м. д., как показано на рис. 2.10.

Спин-спиновое расщепление резонанса $-\text{CH}_2\text{Cl}$ характеризует соседство с группой CHCl_2- , потому сигнал от $-\text{CH}_2\text{Cl}$ по правилу « $n+1$ » имеет два пика (дублет), сигнал от $-\text{CHCl}_2$ – три пика (триплет), что объясняется наличием в соседней группе 2-х атомов водорода.

Задача 2. Изобразите схематично ПМР-спектр соединения 1,2-дихлорэтана $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, если значение химического сдвига $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=3,69$ м. д.

Решение. Важной особенностью спин-спинового взаимодействия является то, что протоны с одинаковым химическим сдвигом (эквива-

лентные протоны) не расщепляют сигналы друг от друга. В 1,2-дихлорэтано $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ все протоны эквивалентны, в спектре будет один сигнал в виде синглета (рис. 2.11).

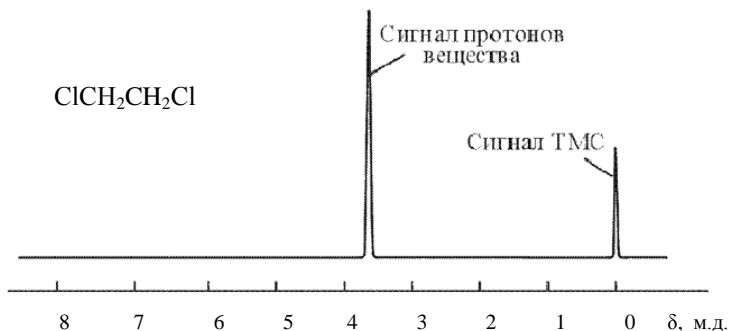


Рис. 2.11. Спектр ПМР 1,2-дихлорэтана

Задача 3. По уравнению ядерного магнитного резонанса определите величину напряженности поля, если величина поглощаемой энергии ΔE равна $4,8 \cdot 10^{-26}$ Дж, коэффициент пропорциональности γ , характеризующий ядро, равен $7,8 \cdot 10^{10}$ А·с/кг.

Решение. Для расчета запишем основное уравнение ЯМР:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot H_0,$$

где h – постоянная Планка

$$\text{Выразим отсюда } H_0 = \frac{2\pi\Delta E}{\gamma h} = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 4,8 \cdot 10^{-26}}{7,8 \cdot 10^{10} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34}} = 58 \cdot 10^{-4} \text{ Т}$$

Ответ: $58 \cdot 10^{-4}$ Т

Задача 4. Определите величину СВЧ энергии поглощения, если фактор спектроскопического расщепления равен 2,4, а центр спектра ЭПР приходится на 0,305 Т.

Решение. Для решения запишем основное уравнение электронного парамагнитного резонанса:

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H,$$

где μ_B – единица атомного магнетизма (магнетон Бора)

$$\Delta E = 2,4 \cdot 9,27 \cdot 10^{-24} \cdot 0,305 = 6,78 \cdot 10^{-24} \text{ Дж.}$$

Ответ: $6,78 \cdot 10^{-24}$ Дж

Задача 5. Расстояние между максимумами сигналов исследуемого образца и стандарта равно 430 Гц, чему равна величина химического сдвига, если частота радиочастотного источника равна 70 МГц?

Решение. Химический сдвиг δ определяют следующим образом: положение линии стандартного вещества принимают за нуль и δ вычисляют по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0}, [\text{м. д.}]$$

где Δ – расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, Гц; ν_0 – фиксированная частота радиочастотного источника, Гц.

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 10^6}{\nu_0} = \frac{430 \cdot 10^6}{70 \cdot 10^6} = 6,14 \text{ м.д.}$$

Ответ: 6,14 м.д.

2.1.3. Колебательные методы анализа

Поглощение света веществом в ИК-области спектра связано с возбуждением колебаний атомов. В результате атомы, связанные друг с другом в молекуле, начинают более интенсивно колебаться относительно некоторых исходных положений. Если рассматривать молекулу как систему из атомов – шариков, сцепленных между собой пружинками – связями, то пружинки сжимаются, растягиваются и изгибаются. ИК-спектры являются вращательно-колебательными.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) – один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно поглощать энергию электромагнитного излучения в инфракрасной области спектра.

Спектр поглощения представляет собой зависимость от волнового числа $\bar{\nu}$ [см⁻¹] оптической плотности A или пропускания T . Волновое число определяет число длин волн (в вакууме), укладываемых в 1 см

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

ИК-излучение с частотой (волновым числом) менее 100 см^{-1} поглощается и преобразуется молекулой в энергию вращения. Поглощение квантовано, и вращательный спектр состоит из набора линий.

ИК-излучение в интервале $10\,000\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ при поглощении преобразуется молекулой в энергию колебания. Это поглощение также квантовано, но колебательный спектр состоит не из линий, а из полос, поскольку каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями многочисленных дискретных состояний энергии вращения.

Каждое вещество имеет свой колебательный спектр. Число полос поглощения в спектре, ширина, форма, интенсивность определяются структурой и химическим составом вещества. Это дает возможность по ИК-спектрам проводить качественный и количественный анализы вещества во всех агрегатных состояниях.

ИК-спектр является характеристикой всей молекулы, но некоторые группы атомов имеют полосы поглощения при определенной частоте независимо от структуры остальной части молекулы. Эти полосы, которые называют характеристическими, несут информацию о структурных элементах молекулы.

Имеются таблицы характеристических частот, по которым многие полосы ИК-спектра могут быть связаны с определенными функциональными группами, входящими в состав молекулы (прил. 3). Характеристическими будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (C–H, O–H, N–H), колебания групп с кратными связями (C=C, C=N, C=O) и т. д. Такие функциональные группы проявляются в диапазоне спектра от 4000 до 1600 см^{-1} .

В ряде случаев можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей (валентные колебания) или углы между связями (деформационные колебания).

Качественный анализ по инфракрасным спектрам веществ в настоящее время проводится двумя методами: выявлением характеристических частот и сравнением спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений.

Метод характеристических частот. Расшифровка инфракрасного спектра производится следующим образом: идентификацию полос поглощения начинают с наиболее сильных и высокочастотных полос в области валентных колебаний ОН-связи. По таблицам характеристических частот полосу поглощения относят к колебанию конкретной связи. Наличие той или иной связи подтверждают деформационной полосой поглощения, относящейся к данной связи.

Область спектра от 1300 до 625 см⁻¹ известна как область «отпечатков пальцев». Сюда попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп C–C, C–O, C–N, а также деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям невозможно. Однако весь набор полос поглощения в этой области является индивидуальной характеристикой соединения. Совпадение всех полос неизвестного (исследуемого) вещества со спектром заведомо известного эталона является прекрасным доказательством их идентичности.

Метод сравнения. Идентификация неизвестного соединения по инфракрасному спектру осуществляется сравнением его спектра с эталонными спектрами. Для этого необходима обширная картотека эталонных спектров; при этом важнейшим фактором является стандартность условий их регистрации. В настоящее время имеются многочисленные атласы органических и неорганических соединений.

Работа 11. Определение органических соединений методом инфракрасной спектроскопии

Цель работы: ознакомиться с работой ИК-спектрометра, научиться анализировать ИК-спектры. Пользуясь ИК-спектром, справочными значениями характеристических частот поглощения, установить состав и строение предложенного вещества методом характеристических частот.

Оборудование и реактивы: ИК-Фурье-спектрометр, ИК-спектры для различных веществ.

Ход анализа. ИК-спектроскопия включает следующие стадии:

1. Подготовка исследуемого образца.
2. Регистрация (снятие) спектра с помощью прибора.
3. Интерпретация (анализ спектра, отнесение полос поглощения к определенным функциональным группам (ФГ), связям, фрагментам структур).
4. Решение аналитической задачи.

ИК-спектры могут быть получены для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы.

Существуют различные способы подготовки исследуемого образца в ИК-спектрофотометрии:

1. Растворы веществ наиболее удобны для получения спектров, так как в этом случае отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. В связи с тем, что в ИК-области поглощает любое вещество, в качестве растворителей используют соединения простейшей структуры, спек-

тры которых состоят из минимального числа полос, и наиболее часто – CCl_4 и CS_2 .

2. Тонкие пленки ($< 0,01$ мм) жидкого вещества, помещенные между солевыми пластинами.

3. Пасты, приготовляемые тщательным растиранием твердого образца с вазелиновым маслом и помещаемые в виде тонкого слоя между солевыми пластинами. Само вазелиновое масло поглощает в области 2900 и 1400 см^{-1} . Методика получения пасты с вазелиновым маслом наиболее проста.

4. Твердые вещества в виде тонкого порошка $0,5-1$ г тщательно перемешанные с порошком бромид калия ≈ 100 мг и затем спрессованные в специальном устройстве под давлением в тонкую пластину (таблетку).

В работе используется ИК-Фурье-спектрометр Vertex 70. В приборах с Фурье-преобразованием применяется интерферометр Майкельсона. Принцип их работы основан на анализе интерферограммы, которая компьютером преобразуется в спектр путем сложного математического преобразования (Фурье-преобразование) рис. 2.12.



Рис. 2.12. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца.

При интерпретации спектров молекул важнейшим оказывается понятие характеристичности колебаний. Экспериментальные исследования большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что, независимо от изменений в осталь-

ной части молекулы, эти одинаковые группы поглощают в узком интервале частот и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются *характеристическими* или групповыми.

Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

При расшифровке спектров необходимо учитывать следующие моменты:

а) отсутствие характеристической полосы поглощения является более надежным доказательством отсутствия структурной группы, чем доказательство ее наличия на основании появления полосы поглощения;

б) не все полосы можно интерпретировать;

в) выводы, получаемые из спектров, часто остаются более или менее обоснованными предположениями; точным доказательством спектры становятся тогда, когда имеются надежные данные для сравнения и спектр идентифицируемого вещества во всех деталях совпадают со спектром проанализированного соединения.

Для структурного анализа часто рекомендуют следующую схему:

– определение класса соединения (для алифатических соединений частота валентных колебаний группы $\equiv\text{C-H} < 3000 \text{ см}^{-1}$, для ненасыщенных и ароматических соединений частота валентных колебаний группы $>\text{C-H} > 3000 \text{ см}^{-1}$);

– обнаружение функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $-\text{CN}$, $>\text{C=O}$) целесообразно начинать с области высоких частот;

– установление типа заместителей в ароматических соединениях, положения и характера двойных связей, влияния стерических факторов.

Полученная таким образом информация в большинстве случаев достаточна для выбора некоторых возможных вариантов.

После общего знакомства с работой спектрометра студентам поручают расшифровку заранее снятых ИК-спектров (прил. 4). Анализируют полученный спектр пользуясь прил. 3, а также знаниями в области общей и органической химии; делают вывод о структуре и устанавливают строение исследуемого вещества.

Требования к отчету: указывают название работы, принцип действия ИК-спектрометра, ИК-спектр (в общем виде), расшифровку частот поглощения валентных и других колебаний атомов в молекулах вещества, изображают структурную формулу вещества.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Теоретические основы ИК-спектроскопии.
2. Приведите основной закон, используемый для количественного анализа в ИК – спектроскопии.
3. Как получают молекулярные спектры?
4. Что такое характеристические частоты?
5. Принцип действия ИК-спектрометра.
6. Каково назначение дифракционной решетки в спектральном приборе.
7. Качественный и количественный анализ в ИК-спектроскопии.
8. Почему ИК-спектроскопию ограничено используют для количественного определения веществ?
9. Охарактеризуйте метод характеристических частот и метод сравнения.
10. Расшифровка структуры соединений методом ИК-спектроскопии.
11. Фурье-спектроскопия и ее особенности.
12. Какие требования предъявляются к растворителям?
13. Какие растворители наиболее часто используются в инфракрасной спектроскопии?
14. Каков принцип работы двухлучевого спектрофотометра? Почему двухлучевые спектрофотометры более предпочтительны, чем однолучевые?
15. Объясните, можно ли на основании расшифровки полученного ИК-спектра сделать окончательный вывод о строении анализируемого вещества?
16. Как связано волновое число с длиной волны.
17. Переходы между колебательными состояниями молекул проявляются в области примерно от 50 до 4000 см^{-1} . Какова энергия этих переходов, какова спектральная область этих переходов в мкм.
18. Какие колебания атомов могут происходить в молекуле SO_2 при поглощении фотона с энергией менее 80 кДж/моль ?
19. Сделайте вывод о возможном строении органического соединения, если в ИК-спектре нашли полосы при следующих частотах поглощения (см^{-1}) – 3040-2960 (средняя интенсивность); 2874; 1613 (слабая); 1595(сильная); 1488 (сильная); 1450(слабая); 1395(слабая); 1215 (слабая); 1110 (слабая); 1072 (сильная); 1013 (сильная); 801(сильная).

20. На рис. 2.13 представлены ИК-спектры гексанола-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и гексанола-2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Охарактеризуйте оба спектра и соотнесите вещество и его спектр

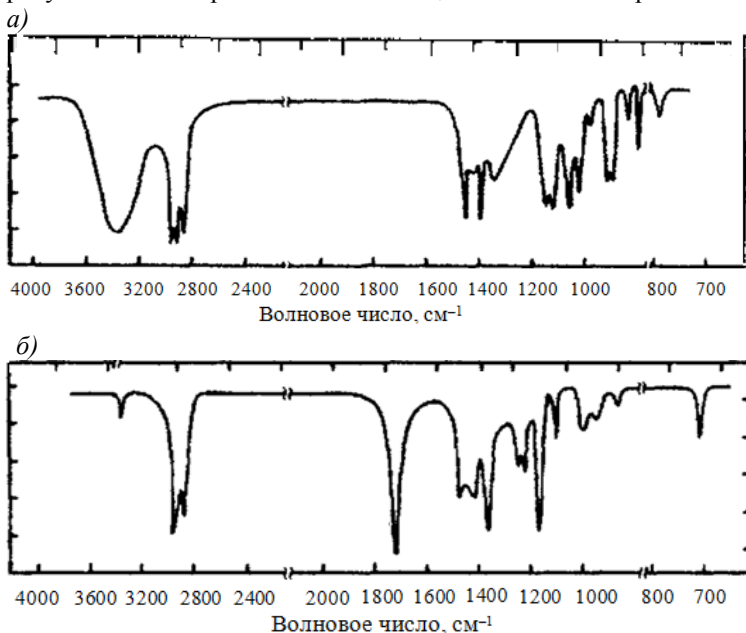


Рис. 2.13 ИК-спектры гексанола-2 (а) и гексанола-2 (б)

Примеры решения задач

- Задача 1.** Проанализируйте влияния строения молекулы гексена-1 на ИК-спектр (рис. 2.14).

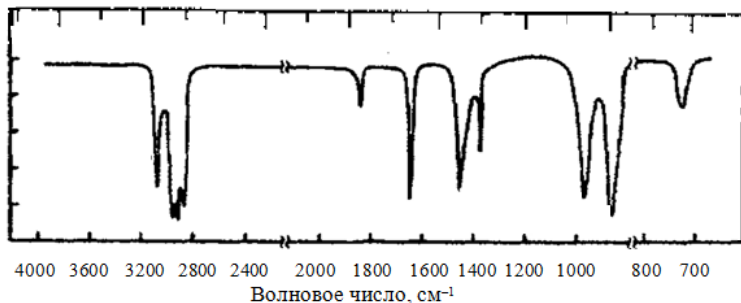


Рис. 2.14. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Решение. Почти все органические соединения обнаруживают пик или группу пиков близ 3000 см^{-1} . Поглощение в этой области обусловлено валентными колебаниями С–Н (рис. 2.15).

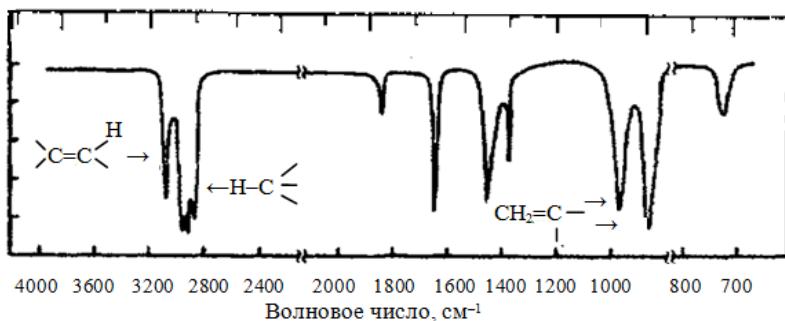


Рис. 2.15. ИК-спектр гексена-1 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ с указанием ФГ

В районе валентных колебаний С–Н гексена-1 наблюдается пик при 3095 см^{-1} . Пик поглощения выше 3000 см^{-1} обусловлен атомами водорода при sp^2 – гибридованном атоме углерода. ИК-спектр гексена-1 содержит также полосу поглощения при 1640 см^{-1} , связанную с валентными колебаниями кратной связи С=C. Пики около 1000 и 900 см^{-1} в спектре гексена-1, относятся к деформационным колебаниям атомов водорода при двойной связи С=C.

Задача 2. Напишите все возможные структурные формулы соединения $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ исходя из его ИК-спектра, приведенного на рис. 2.16.

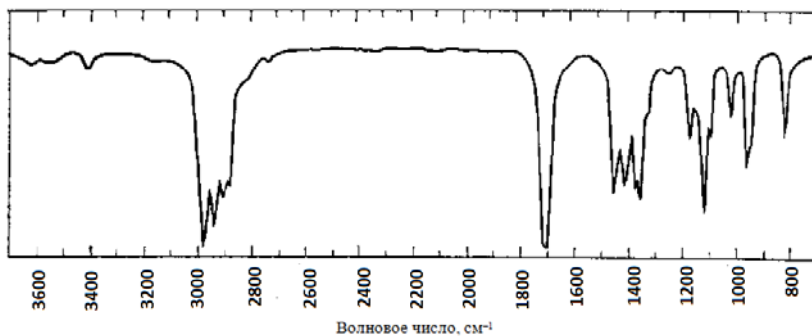


Рис. 2.16. ИК-спектр $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

Решение. Присутствие полос поглощения 1720 см^{-1} (валентные колебания) и 1100 см^{-1} (деформационные колебания карбонильной группы в алифатических кетонах) позволяет сделать заключение о том, что исследуемое соединение относится к алифатическим кетонам. 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; расщепление полосы позволяет сделать заключение о наличии гем-диметильной группы. 1460 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы. $2850\text{--}2980\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильной и метиленовой групп.

Суммируя все вышесказанное, можно предположить, что искомым соединением является метиизопропилкетон $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Задача 3. Что можно сказать о строении соединения $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}$ на основании его ИК-спектра (рис. 2.17)

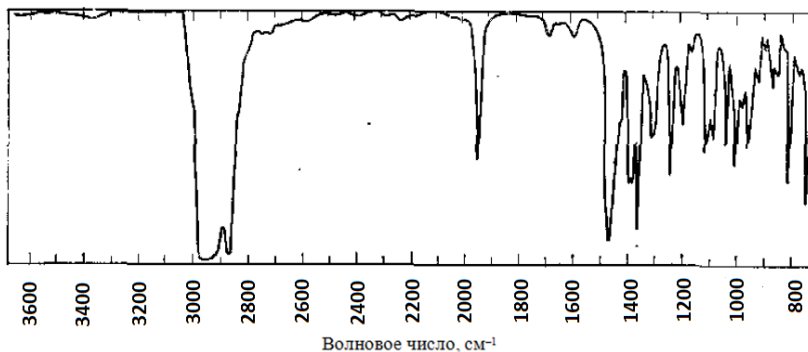


Рис. 2.17. ИК-спектр соединения $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}$

Решение. $2850\text{--}2980\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильной и метиленовой групп; плечо на фронте полосы около $3000\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями ненасыщенного $\text{C}=\text{H}$ фрагмента; 1950 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний алленового фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}$; 1470 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы; 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; расщепление полосы позволяет сделать заключение о наличии гем-диметильной группы; 850 см^{-1} – полоса поглощения деформационных колебаний алленового фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}$; 750 см^{-1} – полоса поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ группы.

Таким образом, исследуемое соединение имеет в своей структуре метильные, метиленовые и гем-метильные группы, кумулированную (алленовую) двойную связь и $\text{C}-\text{Cl}$ группу, и, с учетом брутто форму-

лы, вероятно, является 5-хлор-2,2-диметил-3-изопропилнонадиеном-3,4 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)=\text{C}=\text{CCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (брутто формула $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}$).

Задача 4. Каким веществам принадлежат ИК-спектры, изображенные на рис. 2.18, если известно, что молекулярная масса соединения *A* не превышает 100, а соединение *B* имеет молекулярную массу около 60.

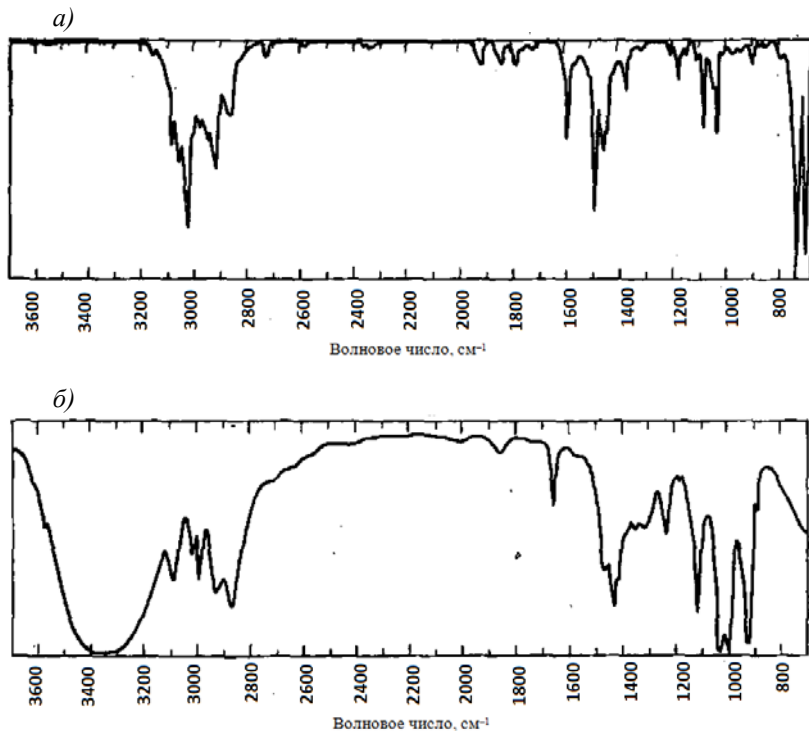


Рис. 2.18. ИК-спектры соединения *A* (а), соединение *B* (б)

Решение. Соединение *A*: 3040 cm^{-1} – валентное колебание С-Н групп ароматического кольца; 2850 и 2930 cm^{-1} – валентное колебание метильной группы; 1610 и 1510 cm^{-1} – скелетное колебание бензольного кольца; 1380 cm^{-1} – деформационное колебание метильной группы; 690 и 730 cm^{-1} – неплоские деформационные колебания пяти смежных атомов водорода ароматического кольца.

Таким образом, очевидно, что соединение *A* представляет собой моно-метильное производное бензола – толуол $C_6H_5CH_3$ (молярная масса 92).

Соединение *B*: 3300 см^{-1} – валентное колебание связанной гидроксильной группы; 3100 см^{-1} – валентное колебание ненасыщенной $C-H$ группы; 2860 и 2810 см^{-1} – валентное колебание насыщенной метиленовой группы; 1650 см^{-1} – валентное колебание $C=C$ связи; 1030 см^{-1} – валентное колебание $C-O$ связи первичной спиртовой группы; 990 и 920 см^{-1} – неплоские деформационные колебания концевой метиленовой группы.

Таким образом, исследуемое соединение *B* имеет в своей структуре гидроксильную группу, двойную связь и насыщенную и ненасыщенную (концевую) метиленовые группы, и, очевидно, является аллиловым спиртом $CH_2=CH-CH_2-OH$ (молярная масса 58).

Задача 5. Что можно сказать по ИК-спектру (рис. 2.19) о структуре вещества, содержащего 54,53% углерода и 9,15% водорода.

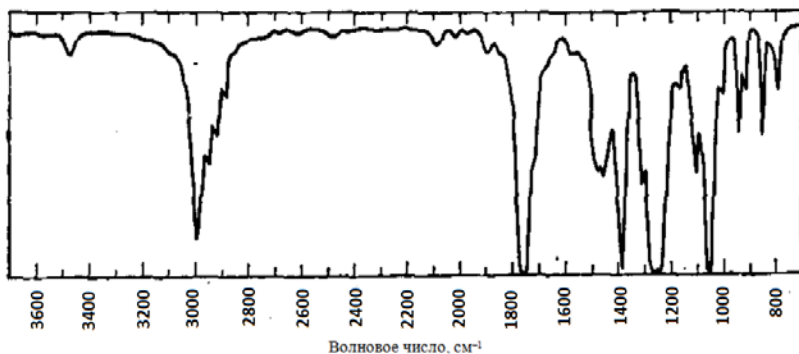


Рис. 2.19. ИК-спектр соединения $C_xH_yO_z$

Решение. $285-2980\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания метильной и метиленовой групп; 1760 см^{-1} (валентные колебания), 1270 и 1070 см^{-1} (деформационные колебания) карбонильной группы в сложных эфирах; 1460 см^{-1} – деформационное колебание метиленовой группы; 1380 см^{-1} – деформационное колебание метильной группы; отсутствие полос поглощения в области $1500-1600\text{ см}^{-1}$ говорит об отсутствии ненасыщенных и ароматических связей в молекуле. Наличие узкой синглетной полосы около 3450 см^{-1} , очевидно, определено примесью алифатического спирта.

Таким образом, исследуемое соединение относится к алифатическим сложным эфирам.

Процентное содержание кислорода в молекуле исследуемого соединения составляет 36,32% ($100 - (54,53 + 9,15)$), что соответствует двум атомам (или молярной массе 32). Решая простую пропорцию, находим, что 1% соответствует 0,874 у.е. Отсюда, легко найти, что исследуемое соединение содержит $54,53 \cdot 0,874 / 12 = 4$ атома углерода и $9,15 \cdot 0,874 / 1 = 8$ атомов водорода; т.е. имеет брутто-формулу $C_4H_8O_2$ и является либо этилацетатом $CH_3CH_2-OC(O)CH_3$, либо метилпропионатом $CH_3-O-C(O)CH_2CH_3$.

2.2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, электрический ток, количество электричества и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом: 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия при низких и высоких частотах); 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов кислот, оснований, солей. Электрическая проводимость растворов электролитов является результатом диссоциации веществ и движения ионов под действием внешнего источника напряжения. Электрическая проводимость раствора зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, от размеров и расположения электродов.

Чтобы можно было сравнивать между собой результаты измерений, проведенных с разными электродами, вводят понятие удельной электрической проводимости.

Удельная электрическая проводимость (κ , $См^{-1} \cdot см^{-1}$) равна электрической проводимости $1 см^3$ раствора, находящегося между электродами с площадью поверхности $1 см^2$, удаленными друг от друга на расстояние $1 см$.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ , См·см²/моль-экв) – это проводимость раствора, содержащего 1 моль-экв вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см.

Удельная и эквивалентная проводимости взаимосвязаны соотношением:

$$\lambda = 1000 \cdot \kappa / C_n,$$

где C_n – нормальная концентрация раствора, моль-экв/л.

Различают прямую кондуктометрию и косвенную (или кондуктометрическое титрование).

Прямую кондуктометрию используют в том случае, если необходимо определить суммарное содержание ионов в растворе, так как электрическая проводимость является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямая кондуктометрия основана на построении калибровочного графика. Прямые кондуктометрические измерения проводят для контроля качества воды, для анализа водных вытяжек из почв.

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет проводить измерение концентрации электролита с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах. Кондуктометрическое титрование основано на использовании химических реакций, в результате которых происходит заметное изменение электрической проводимости раствора вследствие образования малодиссоциирующих и малорастворимых соединений. Точку эквивалентности находят строя график зависимости электрической проводимости от объема израсходованного титранта.

Потенциометрия основана на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, изменяющегося в результате химических реакций и зависящего от температуры и концентрации раствора.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}},$$

где E° – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль · К); T_1 – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} –

активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называется вольтамперограммой. Для регистрации вольтамперограмм используют индикаторный электрод и электрод сравнения. В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию.

Полярографический метод анализа основан на измерении силы тока, изменяющейся в зависимости от величины напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов (катод) имеет очень малую поверхность (поляризующийся электрод), а другой (анод) – большую (неполяризующийся электрод).

В вольтамперометрии в качестве электрода можно использовать любой электрод, кроме капающего ртутного, который применяют в полярографии.

Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Амперометрическое титрование представляет собой разновидность классического титриметрического анализа, в котором эквивалентная точка в процессе титрования определяется по изменению тока в процессе титрования. Этот метод применим к тем реакциям, в которых одно из реагирующих веществ способно окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде.

Кулонометрия основана на измерении количества электричества, израсходованного в ходе электролиза.

Связь между массой вещества m и количеством электричества q устанавливают законы Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , образовавшегося в электрохимической системе, пропорциональна количеству электричества Q , пройденного через нее:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot \tau,$$

где I – сила тока, А; τ – время электролиза, с.

Второй закон Фарадея устанавливает взаимосвязь между коэффициентом пропорциональности k , который называют электрохимическим эквивалентом, и эквивалентной массой:

$$k = \frac{M}{nF},$$

где k – электрохимический эквивалент; M – молярная масса; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; $\frac{M}{n}$ – молярная масса эквивалента; $F = 96484,55$ Кл/моль-экв.

Физический смысл числа Фарадея: F – количество электричества, которое нужно пропустить через систему, чтобы выделился 1 моль-экв вещества.

Кулонометрические методы анализа делят на прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке. В методе кулонометрического титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Работа 12. Кондуктометрическое определение содержания растворимых солей в строительных материалах

Цель работы: овладеть методикой электрохимического анализа; определить содержание солей в водных вытяжках мела или в технической воде методом прямой кондуктометрии.

Оборудование и реактивы: прибор для измерения электрической проводимости (кондуктометр «Эксперт – 002», анализатор «Экотест – 01» и т.д.), стакан (100 мл), мерные колбы (6 шт. по 50 мл), пипетка (5 мл), мерная колба (100 мл); исследуемый раствор (готовится по заданию преподавателя), стандартные растворы KCl с концентрацией 0,1 моль-экв/л и 0,02 моль-экв/л.

Ход анализа. В воде хорошо растворимые соли (электролиты) диссоциируют на ионы, которые находятся в беспорядочном движении. Когда в растворе создается электрическое поле, ионы начинают двигаться в определенном направлении, перенося электрические заряды. Чем больше ионов участвует в переносе зарядов, тем больше электролитическая проводимость раствора (до определенной концентрации солей в растворе). Прямым кондуктометрическим измерением определяется суммарное содержание ионов в водной вытяжке мела или в технической воде.

Перед началом измерений определяют константу кондуктометрической ячейки. Для этого измеряют сопротивление стандартного рас-

твора хлорида калия (0,02 моль-экв/л). Константу рассчитывают по формуле:

$$k = \kappa_{\text{КС1}} \cdot R_{\text{КС1}},$$

где $\kappa_{\text{КС1}}$ – удельная электропроводность раствора КС1 при соответствующей температуре (табл. 2.2); $R_{\text{КС1}}$ – сопротивление раствора КС1.

Таблица 2.2

Зависимость удельной электропроводности от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{СмМ}^{-1}$
16	0,2294	21	0,2553
17	0,2345	22	0,2606
18	0,2397	23	0,2659
19	0,2445	24	0,2712
20	0,2501	25	0,2765

При работе с прибором, позволяющим определять непосредственно значение электропроводности κ , константу ячейки определяют в соответствии с формулой

$$k = \kappa_{\text{КС1}} / \kappa'_{\text{КС1}},$$

где $\kappa'_{\text{КС1}}$ – измеренная на приборе электропроводность раствора КС1 концентрации 0,02 моль-экв/л, $\kappa_{\text{КС1}}$ – удельная электропроводность стандартного раствора КС1 при соответствующей температуре (табл. 2.2).

Для построения калибровочного графика в мерных колбах вместимостью 50 мл методом разбавления 0,1 моль-экв/л стандартного раствора КС1 готовят растворы КС1 с концентрациями 0,01; 0,005, 0,001; 0,0005; 0,0001 моль-экв/л. Так, например, для получения 50 мл раствора 0,01 моль-экв/л отмеряют пипеткой 5 мл исходного раствора КС1, помещают его в мерную колбу на 50 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Растворы с концентрациями 0,01 и 0,005 моль/л рекомендуется получать на основе раствора с концентрациями 0,1 моль/л, а растворы с концентрациями 0,001 и 0,0005 моль/л – из раствора с концентрацией 0,01 моль/л и т.п.

По результатам измерений строят калибровочный график $R = f(C)$ или $\kappa = f(C)$.

В соответствии с заданием преподавателя берут пробу технической воды (водопроводной воды) или готовят водную вытяжку суспензии вещества: навеску (2-5 г) помещают в стакан, содержащий 40 мл дистиллированной воды, перемешивают в течение 10-20 мин, отделяют твердую фазу фильтрацией или центрифугированием, фильтрат помещают в колбу объемом 50 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Затем измеряют сопротивление или электропроводность полученного исследуемого раствора и рассчитывают удельную электропроводность $[\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}]$ с учетом константы ячейки по одной из формул:

$$\kappa = k / R \text{ или } \kappa = k \cdot \kappa',$$

где R – значение сопротивления по показаниям прибора;
 κ' – значения электропроводности по показаниям прибора.

По калибровочному графику определяют концентрацию исследуемого раствора и рассчитывают эквивалентную электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль-экв}^{-1}$

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

где C – концентрация исследуемого раствора, моль-экв/л.

Требования к отчету. В отчете указывают название, цель и ход анализа, приводят калибровочный график, удельную и эквивалентную электропроводность исследуемого раствора, концентрацию, расчет содержания растворимых солей в исследуемом веществе.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Приведите классификацию электрохимических методов анализа
2. Какие явления лежат в основе кондуктометрии?
3. Дайте определение понятиям: а) удельная электрическая проводимость раствора; б) эквивалентная электрическая проводимость раствора. Приведите уравнение, связывающее удельную и эквивалентную электрические проводимости.
4. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
5. Как влияют на электрическую проводимость растворов следующие факторы: а) природа электролита и растворителя; б) концентрация электролита (сильного, слабого); в) температура?
6. Что собой представляет электролитическая ячейка? Как определяют постоянную электролитической ячейки? Почему в случае кондуктометрического титрования надобность в постоянной электролитической ячейке отпадает?

7. Назовите области применения, достоинства и недостатки прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.
8. Можно ли для упрощения расчетов при построении кривой кондуктометрического титрования вместо удельной электрической проводимости взять обратную ей величину – сопротивление раствора?
9. Какие реакции можно использовать в кондуктометрическом титровании?
10. Приведите примеры кривых кондуктометрического титрования.
11. Как определяется точка эквивалентности при кондуктометрическом титровании? Как производится расчет концентрации анализируемого вещества?
12. В чем заключаются особенности высокочастотного кондуктометрического титрования?
13. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?
14. Какие методы анализа называют вольтамперметрическими?
15. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
16. При титровании 50 мл HCl раствором KOH с концентрацией 2 моль-экв/л были получены результаты:

Объем раствора KOH, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,4
Удельная электропроводность, См·см ⁻¹	3,1	2,6	1,8	1,6	2,4	2,9

Постройте кривую титрования и вычислите нормальность соляной кислоты.

17. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита AgNO₃, находящегося в ячейке с электродами площадью $S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ и расстоянием между ними $l = 10^{-2} \text{ м}$, если сопротивление и концентрация раствора равны соответственно $R = 47 \text{ Ом}$ и $C = 0,05 \text{ моль/л}$.
18. При электролизе в течение некоторого времени $\tau = 10 \text{ мин}$ выделяется $m = 0,365 \text{ г}$ вещества, электрохимический эквивалент которого равен $k = 1,97 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$. Определите силу тока.
19. Определите концентрацию исследуемого раствора, если для стандартного раствора с известной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ значение предельного диффузионного тока равно $I_d = 25 \text{ мкА}$, а для исследуемого $I_x = 50 \text{ мкА}$.
20. Используя уравнение Кольрауша для водного раствора сильного электролита с известной концентрацией $C = 0,5 \text{ кмоль-экв/м}^3$, определите эквивалентную электропроводность при бесконечном раз-

ведении, если эмпирическая постоянная уравнения $a = 0,508$, эквивалентная электропроводность $\lambda = 9,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Работа 13. Определение концентрации кислоты методом кулонометрии при постоянном токе

Цель работы: овладеть кулонометрическим методом анализа при постоянном токе; определить концентрацию кислоты методом кулонометрии.

Оборудование и реактивы: источник питания типа «Электролизер», магазин сопротивлений МСР-65, миллиамперметр, магнитная мешалка, секундомер, ячейка (стакан 100 мл), мерный цилиндр (50 мл), пипетка (10 мл), труба с диафрагмой (анодная емкость), угольные электроды (2 шт.); раствор сульфата натрия 0,1-0,2 моль/л, фенолфталеин, исследуемый раствор кислоты.

Ход анализа. В электрохимической ячейке, заполненной нейтральным водным раствором сульфата натрия, происходит электролиз воды.

Собирают установку согласно схеме (рис. 2.20) и проводят контрольный опыт. Наливают в стакан 30-40 мл раствора сульфата натрия, заполняют сосуд с диафрагмой на 2/3 объема сульфатом натрия. Ставят стакан на магнитную мешалку. Опускают катод в стакан на 1-1,5 см от дна, анод помещают в трубку с диафрагмой. Включают магнитную мешалку, добавляют в стакан 2-3 капли фенолфталеина и включают тумблер, расположенный на панели источника питания. Устанавливают величину тока в пределах 30-60 мА. Если установка собрана верно, то при электролизе окрашивание раствора появляется через

несколько секунд после включения источника питания. Убедившись в исправности установки, выключают питание тумблером, вынимают сосуд с диафрагмой и катод из стакана. Содержимое стакана выливают. Катод промывают дистиллированной водой.

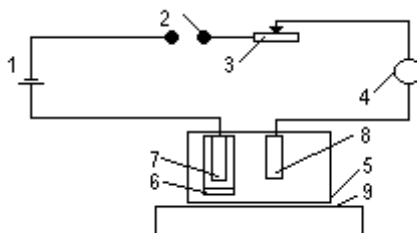


Рис. 2.20. Схема установки для электролиза при постоянной силе тока: 1 – источник тока; 2 – выключатель; 3 – высокоомное сопротивление; 4 – миллиамперметр; 5 – ячейка; 6 – сосуд с диафрагмой; 7, 8 – электроды; 9 – магнитная мешалка

Далее проводят опыт по определению содержания кислоты в пробе. Установку подготавливают к работе, как описано выше. В стакан наливают 30-40 мл раствора сульфата натрия, который служит электролитом, помещают в стакан пробу кислоты и две-три капли фенолфталеина. Включают секундомер одновременно с включением тумблера, отмечают начало электролиза. Электролизер и секундомер выключают, как только в стакане появится малиновая окраска. Время электролиза находят, вычитая из общего времени время контрольного опыта.

Зная силу тока I , А, и время электролиза, с, рассчитывают количество электричества Q , Кл:

$$Q = I \cdot \tau.$$

Отсюда содержание кислоты в пробе C , моль-экв/л, по закону Фарадея:

$$C = \frac{Q}{96500}.$$

Проводят три параллельных опыта и находят средний результат.

Требования к отчету. Указывают название, цель и ход анализа. Рассчитывают концентрацию кислоты. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Аналитический сигнал.
2. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?
3. В каких случаях при электролизе применяют кулонометр?
4. Объясните принцип работы кулонометра.
5. Какие параметры измеряют при кулонометрическом титровании и как определяют точку эквивалентности?
6. Какие типы реакций применяют при кулонометрическом титровании?
7. Чем отличается кулонометрический метод анализа от электрогравиметрического?
8. Виды кулонометрии. Аппаратура и техника выполнения анализа.
9. Приведите схему определения прямой потенциостатической кулонометрии.

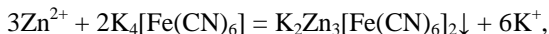
10. Какой принцип лежит в основе потенциометрического метода анализа? Приведите уравнение Нернста и объясните смысл входящих в него величин.
11. Чем потенциометрическое титрование отличается от обычного титрования?
12. На чем основаны методы кондуктометрического анализа?
13. Какие методы анализа называют вольтамперометрическими? В чем отличие вольтамперометрии от полярографии?
14. Что представляет собой амперометрическое титрование?
15. Качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича.
16. Какое количество электричества расходуется в ходе кулонометрического анализа, если масса вещества равна 0,25 г, а электрохимический эквивалент равен $2 \cdot 10^{-3}$ г/А·с.
17. Пользуясь законом Фарадея, определите электрохимический эквивалент вещества, если химический эквивалент равен 8,97 г/моль-экв.
18. Чему равна концентрация ионов в массе раствора, если диффузионный ток равен 15 мкА, а коэффициент пропорциональности k_M равен $7,5 \cdot 10^{-6}$.
19. При полярографировании 10,0 мл раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору 1,50 мл стандартного раствора, содержащего 2,00 мг/мл никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Используя графический метод, рассчитать содержание препарата (мг/мл) в анализируемом растворе.
20. В ходе кондуктометрического анализа была определена удельная электропроводность, равная $1,15 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м⁻¹. Какова концентрация исследуемого раствора, если молярная электропроводность равна $8,5$ Ом⁻¹·м²·моль⁻¹?

Работа 14. Амперометрическое определение ионов цинка

Цель работы: освоить метод амперометрического титрования; определить содержание ионов Zn^{2+} в анализируемом растворе.

Оборудование и реактивы: амперометрическая установка; платиновый микроэлектрод; насыщенный каломельный электрод; мерная колба (50 мл); пипетка (5 мл); мерный цилиндр (50 мл); микробюретка (5 мл); стаканы (50 мл), раствор K_2SO_4 (0,5 моль/л), раствор гексацианоферрата (II) калия (0,03 моль/л), анализируемый раствор $ZnSO_4$ ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Ход анализа. При титровании используют реакцию взаимодействия



сопровождающуюся выпадением в осадок продукта взаимодействия. Избыток титранта окисляется на платиновом электроде



Перед титрованием выбирают потенциал электрохимического окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, для чего необходимо зарегистрировать вольт-амперную кривую. Очищают поверхность платинового электрода погружением его в водный раствор HNO_3 (1:1), затем несколько раз рабочую поверхность электрода промывают дистиллированной водой. Вводят в электролизер 1 мл раствора титранта, добавляют 30 мл фонового электролита, замыкают цепь и, постепенно изменяя внешнюю ЭДС в интервале 0-2 В, через каждые 0,2 В регистрируют показания микроамперметра. Строят функциональную зависимость $I = f(E)$ и выбирают значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Анализируемый исходный раствор ZnSO_4 (1-10 мл) помещают в мерную колбу на 50 мл, раствор доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. В электролизер пипеткой вносят 5 мл этого раствора, 30 мл раствора фонового электролита, погружают электроды, устанавливают потенциал, соответствующий предельному току окисления титранта. Микробюретку заполняют титрантом – раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и титруют исследуемый раствор, прибавляя $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по 0,1 мл и регистрируя показания микроамперметра. Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах $I = f(V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]})$, по излому на этой кривой определяют объем раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соответствующий точке эквивалентности, и рассчитывают содержание Zn, г:

$$m_A = \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_f \cdot V_K}{1000 \cdot V_A},$$

где m_A – масса определяемого вещества в исходном растворе, г; C_T , V_T – концентрация (моль-экв/л) и объем титранта, мл; M_f – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль-экв; V_K – объем колбы, 50 мл; V_A – объем раствора определяемого вещества, помещенного в электролизер, 5 мл.

Требования к отчету. Указывают название, цель и ход анализа, приводят график зависимости $I = f(E)$ и значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $K_4[Fe(CN)_6]$, кривую титрования в координатах $I = f(V_{K_4[Fe(CN)_6]})$, расчет содержания цинка в растворе.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Классификация электрохимических методов анализа. Что является аналитическим сигналом в каждом из методов?
2. Какие методы анализа называют вольтамперометрическими? В чем отличие вольтамперометрии от полярографии?
3. Что называют потенциалом полуволны в полярографии? Что представляет собой предельный диффузионный ток?
4. Какова роль фонового электролита в полярографии? Какие электроды используют в полярографии и почему?
5. Что представляет собой амперометрическое титрование?
6. Какие типы реакций можно использовать при амперометрическом титровании и почему?
7. От чего зависит вид кривых при амперометрическом титровании? Приведите примеры.
8. На чем основаны методы потенциометрического анализа?
9. Что представляет собой потенциометрическое титрование, на какие виды делят потенциометрическое титрование?
10. Какие электроды в потенциометрии называются индикаторными, какие электродами сравнения?
11. Какие электроды и почему следует применять для определения значений рН среды?
12. Какие законы положены в основу кулонометрических методов анализа?
13. Какие параметры измеряют при кулонометрическом титровании и как определяют точку эквивалентности?
14. Напишите и проанализируйте уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, применяемого в потенциометрии.
15. На чем основаны методы кондуктометрического анализа?
16. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $\varphi - V$. Рассчитать концентрацию $CaCl_2$ в растворе (г/л), если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора раствором $Hg_2(NO_3)_2$ с концентрацией 0,0500 моль-экв/л получили:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}, \text{мл}$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$\varphi, \text{мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

17. Определите величину предельного тока меди, если концентрация вещества равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, масса ртути, вытекающая из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли $\tau = 4 \text{ с}$.
18. Определите константу диссоциации 0,0218 моль-экв/л раствора NH_4OH , если удельная электропроводность раствора равна $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ равна $281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$.
19. Определите время образования одной капли ртути, если масса ртути, равна 3 мг/с, коэффициент диффузии ионов двухвалентного металла равен $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, предельный ток металла $I_d = 30 \text{ мкА}$, концентрация ионов металла $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
20. Определите электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в процессе электролиза за 3,5 минуты выделилось 0,2752 г металла при силе тока 3 А.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитать удельную κ и эквивалентную λ электропроводности раствора KCl с концентрацией 1 моль/л, если сопротивление ячейки $R = 7,35 \text{ Ом}$. Площадь электродов $S = 2 \text{ см}^2$, расстояние между ними $l = 15 \text{ мм}$.

Решение. Определяем электропроводность раствора KCl

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{7,35} = 0,136 \text{ Ом}^{-1}.$$

Определяем удельную электропроводность раствора

$$W = \frac{\kappa \cdot S}{l};$$

$$\kappa = \frac{W \cdot l}{S} = \frac{0,136 \cdot 1,5}{2} = 0,102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 0,102}{1} = 102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$$

Ответ: $\kappa_{\text{KCl}} = 0,102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\lambda_{\text{KCl}} = 102 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$.

Задача 2. Сколько вещества выделится при электролизе соли серебра в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 А, а электрохимический эквивалент равен 4,025 г/А·ч?

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = I \cdot \tau = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

При прохождении 1 А·ч выделяется 4,025 г вещества, при прохождении 0,625 А·ч выделится

$$m = k \cdot Q = 0,625 \cdot 4,025 = 2,52 \text{ г}$$

Ответ: $m = 2,52 \text{ г}$.

Задача 3. Определите величину предельного диффузионного тока цинка, если концентрация вещества равна $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $D = 0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, масса ртути, вытекающей из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли 4 с.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение Ильковича

$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_M,$$

где I_d – диффузионный ток; C_M – концентрация иона; z – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – масса ртути, вытекающей из капилляра в 1 с, мг; t – время образования капли (период капания).

Получаем:

$$I_d = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} = 25,4 \text{ мкА}.$$

Ответ: $I_d = 25,4 \text{ мкА}$.

Задача 4. Рассчитайте содержание вещества (мг/мл) в анализируемом растворе, если при полярографировании 10,0 мл получена волна высотой 38 мм. После добавления к анализируемому раствору 1,50 мл стандартного раствора, содержащего 2,00 мг/мл этого же вещества, волна увеличилась до 80,5 мм.

Решение. Высота волны в анализируемом растворе h_x в соответствии с уравнением Ильковича равна:

$$h_x = kC_x,$$

а после добавки стандартного раствора (h_{x+a}):

$$h_{x+a} = kC_{x+a},$$

Если первое уравнение разделить на второе, то получим:

$$\frac{h_x}{h_{x+a}} = \frac{kC_x}{kC_{x+a}}, \quad \text{где} \quad C_{x+a} = \frac{C_x V_x + C_a V_a}{V_x + V_a},$$

Решая уравнение относительно C_x , и подставив значения величин из условия задачи:

$$C_x = \frac{C_a V_a}{\frac{h_{x+a}}{h_x} (V_x + V_a) - V_x} = \frac{2,00 \cdot 1,5}{\frac{80,5}{38,0} (10,0 + 1,50) - 10,0} = 0,208 \text{ мг/мл},$$

Ответ: $C_x = 0,208$ мг/мл.

Задача 5. Потенциал металлического кадмиевого электрода в анализируемом растворе соли кадмия при 250°C равен -470 мВ, а в стандартном $0,025$ М растворе сульфата кадмия -450 мВ. Рассчитать концентрацию кадмия в анализируемом растворе.

Решение. Потенциал кадмиевого электрода в анализируемом растворе (E_x) в соответствии с уравнением Нернста равен:

$$E_x = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_x = E^\circ + 0,0295 \lg C_x,$$

а в стандартном растворе ($E_{\text{ст}}$):

$$E_{\text{ст}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{ст}} = E^\circ + 0,0295 \lg C_{\text{ст}},$$

Если из первого уравнения вычесть второе, получим:

$$E_x - E_{\text{ст}} = 0,0295 \lg \frac{C_x}{C_{\text{ст}}},$$

$$\frac{C_x}{C_{\text{ст}}} = 10^{\frac{E_x - E_{\text{ст}}}{0,0295}},$$

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot 10^{\frac{E_x - E_{\text{ст}}}{0,0295}} = 0,025 \cdot 10^{\frac{-0,470 - (-0,450)}{0,0295}} = 0,00525 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_x = 0,00525$ моль/л

2.3. Хроматографические методы анализа

Хроматографический метод анализа основан на хроматографическом разделении сложных смесей на отдельные компоненты с последующим определением компонентов химическими или инструментальными методами.

Анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами, т. е. в любом из вариантов хроматографического метода обязательно наличие двухфазной системы. Подвижной фазой может быть жидкость (раствор анализируемой смеси компонентов) или газ (смесь газов или паров веществ). Неподвижной фазой служит твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе – носителе. Неподвижную фазу называют сорбентом. Сорбция, происходящая на поверхности сорбента, называется *адсорбцией*.

Хроматографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Вещества могут сорбироваться в виде ионов, молекул и образовывать с сорбентом соединения различной прочности.

Основной закон хроматографии: любая жидкая или газообразная смесь веществ разделяется в процессе движения ее через слой сорбента, если существуют различия в сорбционном взаимодействии между компонентами смеси и сорбентом. Чем сильнее сродство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше удерживается сорбентом, а, следовательно, его продвижение в подвижной фазе происходит медленнее, чем в случае слабоадсорбирующегося вещества.

Различают несколько видов хроматографии, основанных на различных принципах классификации. Методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и т.д. По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы обычно классифицируют следующим образом (табл. 2.3).

Жидкостно-адсорбционная хроматография основана на избирательной адсорбции (поглощении) отдельных компонентов анализируемой смеси в жидкой среде.

Газо-адсорбционная хроматография основана на использовании различия в адсорбируемости газов и паров.

Тонкослойная хроматография основана на использовании различия в распределении отдельных компонентов анализируемой смеси

между подвижным и неподвижным растворителями.

Таблица 2.3

Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография	Жидкостно-адсорбционная колоночная, тонкослойная, ионообменная, осадочная
Жидкая	Газо-жидкостная распределительная хроматография	Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография

Ионообменная хроматография основана на ионообменных процессах, протекающих между подвижными ионами адсорбента и ионами электролита, содержащимися в анализируемом растворе.

Синтетические органические ионообменники по знаку заряда обмениваемых ионов делятся на две группы: на катиониты и аниониты (существуют также амфотерные иониты – амфолиты, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов).

Осадочная хроматография основана на использовании химических реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых веществ (осадков).

Распределительная хроматография основана на различии в коэффициентах распределения компонентов разделяемой смеси между двумя фазами. Коэффициент распределения для определенного вещества и определенной системы фаз есть величина постоянная, не зависящая от концентрации вещества:

$$K = C_1/C_2,$$

где C_1 и C_2 – молярные концентрации вещества в обеих фазах.

В зависимости от природы твердого носителя жидкой неподвижной фазы и способа проведения эксперимента жидкостно-жидкостную распределительную хроматографию (ЖЖРХ) делят на бумажную и колоночную.

Работа 15. Разделение красителей на бумаге

Цель работы: освоить методы хроматографии на бумаге, разделить и определить красители на бумаге.

Оборудование и реактивы: исследуемая смесь красителей, смесь растворителей, раствор аммиака, концентрированная соляная кислота; хроматографическая бумага, разделительная камера.

Ход анализа. Хроматография на бумаге применяется для разделения макроколичеств смеси веществ. В качестве носителя неподвижной жидкой фазы в бумажной хроматографии применяется специальная фильтровальная бумага, способная удерживать в своих порах значительные количества жидкости, являющейся неподвижной фазой. Неподвижной фазой обычно служит вода. Подвижной фазой является органический растворитель или смесь органических жидкостей и воды разных соотношениях, Подвижная и неподвижная фазы не должны смешиваться.

Вырезают полоску хроматографической бумаги шириной 1,5 см и длиной 20 см. На полоске бумаги проводят стартовую линию на расстоянии приблизительно 2 см от края, на которую в центре наносят каплю исследуемого раствора так, чтобы диаметр пятна не превышал трех миллиметров. Пятно обводят простым карандашом и высушивают на воздухе. Опускают полоску в камеру со смесью растворителей так, чтобы пятно не касалось растворителя. Дают подняться растворителю на 15-17 см. Затем полоску вынимают, отмечают карандашом фронт растворителя, высушивают в сушильном шкафу. Проявляют над парами соляной кислоты и аммиака для уточнения состава смеси.

Рассчитывают величину скорости движения компонентов R_f (хроматографическая подвижность):

$$R_f = l_1/L,$$

где l_1 – расстояние, пройденное 1-м компонентом; L – расстояние, пройденное фронтом растворителя (рис. 2.21). Аналогично рассчитывают хроматографическую подвижность второго компонента. Опыт проводят не менее 2 раз.

По полученным значениям R_f , пользуясь справочными данными, определяют качественный состав смеси красителей.

Требования к отчету. Указывают название, цель и ход анализа, рассчитывают величину скорости движения компонентов и находят среднее значение. Указывают качественный состав исследуемой смеси.

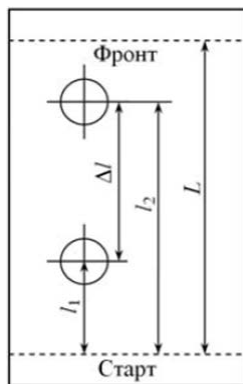


Рис. 2.21. Графическое изображение бумажной хроматографии

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. В чем сущность методов хроматографии?
2. Что представляет собой распределительная хроматография?
3. Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
4. Какие требования предъявляются к бумаге, используемой в бумажной хроматографии?
5. Как выполняется качественный и количественный анализы методом распределительной жидкостной хроматографии на бумаге?
6. Какое свойство разделяемых веществ характеризуется показателем R_f ? Какие факторы влияют на величину R_f ?
7. Как рассчитать подвижность R_f в тонкослойной хроматографии?
8. Охарактеризуйте восходящие, нисходящие и круговые хроматограммы, полученные при хроматографировании веществ на бумаге.
9. Для каких целей применяют двумерную бумажную хроматографию?
10. Как происходит разделение веществ в осадочной хроматографии?
11. Основные элементы хроматографической установки.
12. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной, газовой и тонкослойной хроматографии?
13. Дать определение понятий: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) удерживаемый объем; г) время выхода компонента.
14. В чем сущность качественного хроматографического анализа по времени выхода компонента?
15. Газовая хроматография. Качественный и количественный анализ.
16. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn, Al; б) Cd, Zn; в) Bi, Al?
17. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 54 мм, а смещение фронта растворителя равно 61 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?
18. Определите расстояние, пройденное растворителем в тонкослойной хроматографии, если хроматографическая подвижность равна 0,96, а расстояние от стартовой линии до центра зоны равно 68 мм.
19. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией 0,06 моль-экв/л. В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите мас-

су катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_b моль-экв/л	0,018	0,022	0,031	0,043	0,060	0,060

20. Для количественного определения аминокислотной кислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислотной кислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм ²	14,1	23,6	36,2

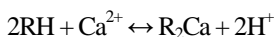
Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислотной кислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью 18,6 мм². Определите массовую долю аминокислотной кислоты в анализируемой навеске.

Работа 16. Определение концентрации ионов кальция методом ионообменной хроматографии

Цель работы: определить методом ионообменной хроматографии концентрацию ионов кальция.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка (200×10 мм), рН-метр, бюретка (100 мл), стакан (50 мл), стеклянная палочка, пипетки (25 мл и 10 мл), колбы (250 мл – 1 шт, 50 мл – 3 шт) соляная кислота (раствор с концентрацией 6 моль/л), гидроксид натрия (раствор с концентрацией 0,1 моль/л), катионит КУ-2, исследуемый раствор соли кальция.

Ход анализа. Определение концентрации ионов кальция с помощью катионообменника основано на реакции обмена между катионами раствора и ионами водорода сильнокислотного катионообменника:



Выделившуюся кислоту титруют щелочью.

Навеску 5 г катионообменника КУ-2 переносят в стакан, заливают для набухания дистиллированной водой (~ 30 мл). Помещают катионообменник

в колонку и промывают его водой до значения рН, которое имеет вода. Опускают уровень воды в колонке до верхнего уровня катионообменника, пипеткой вносят в колонку 20-25 мл анализируемой пробы раствора соли кальция и пропускают этот раствор через колонку со скоростью 1,5-2,5 мл/мин. Элюат собирают в мерную колбу на 250 мл. Добавляют в колонку по 2-3 мл воды и пропускают с той же скоростью (всего 20-30 мл воды). Затем пропускают через колонку воду (75-100 мл) со скоростью 5-8 мл/мин до получения в вытекающем растворе рН, равного рН воды. Аликвотную часть полученного раствора титруют щелочью в присутствии 3-4 капель индикатора фенолфталеина до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титрование выполняют не менее 3 раз.

Расчет концентрации кальция C , моль-экв/л, проводят по формуле

$$C = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{2V_{\text{ан}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{а}}},$$

где V_{NaOH} – объем NaOH, пошедший на титрование, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH, моль-экв/л; $V_{\text{ан}}$ – объем анализируемой пробы, мл; $V_{\text{к}}$ – объем мерной колбы, мл; $V_{\text{а}}$ – объем аликвоты анализируемого раствора (элюата), мл.

Требования к отчету: указывают название, цель и сущность анализа, расчет концентрации ионов кальция. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Дайте определение процессам сорбции, десорбции, охарактеризуйте процессы адсорбции, абсорбции и хемосорбции.
2. Что такое сорбент, сорбат, элюент, элюат?
3. Виды хроматографии: внешняя и внутренняя. Охарактеризуйте принцип действия колоночной и плоскостной хроматографии.
4. Методы колоночной хроматографии.
5. Основы ионообменной хроматографии.
6. Классификация и примеры ионообменников.
7. Что такое обменная емкость, статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость ионита?
8. Принцип действия хроматографа.
9. Колоночная хроматография. Виды хроматографических колонок, их конструкция.

10. Тонкослойная хроматография. Качественный и количественный анализ.
11. Классификация хроматографических методов по способу получения хроматограмм: элюентная, вытеснительная, фронтальная.
12. Что представляет собой распределительная хроматография?
13. Охарактеризуйте бумажную хроматографию как разновидность распределительной хроматографии.
14. Хроматограммы и их основные характеристики.
15. Приведите примеры использования хроматографических методов в промышленности строительных материалов.
16. Через колонку с катионитом пропустили 250 мл раствора кальция с концентрацией 0,05 моль-экв/л. В порциях элюата по 20 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_i , моль-экв/л	0,018	0,020	0,031	0,043	0,050	0,050

17. Скорость потока газа-носителя гелия составляет 30 см³/мин. Определите удерживаемый объем оксида углерода СО на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.
18. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 62 мм, а смещение фронта растворителя равно 73 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?
19. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

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

20. Определите расстояние, пройденное растворителем в тонкослойной хроматографии, если хроматографическая подвижность равна 0,86, а расстояние от стартовой линии до центра зоны равно 75 мм.

Работа 17. Определение динамической обменной емкости и полной обменной емкости катионообменников

Цель работы: определить динамическую обменную емкость и полную динамическую обменную емкость катионообменников.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка (20×10 мм), фотоэлектроколориметр, стакан (50 мл), стеклянная палочка, мерные колбы (25 мл – 8 шт.), коническая колба, пипетки (1 и 10 мл), бюретка (50 мл), сульфат меди (0,25 моль/л раствор), серная кислота (1 моль/л раствор), йодид калия (20%-й раствор), крахмал (1 %-й раствор).

Ход анализа. Емкость слоя катионообменника до проскока в динамических условиях определяется количеством ионов, поглощенных в колонке при заданных условиях, до обнаружения их в элюате (рис. 2.22). Емкость до проскока может быть выражена в миллиэквивалентах, миллимолях и миллиграммах вещества, поглощенных 1 г или 1 см³ ионообменника. Полная обменная емкость ионообменника в динамических условиях выражается в тех же единицах и соответствует полному насыщению ионогенных групп ионообменника в данных условиях.

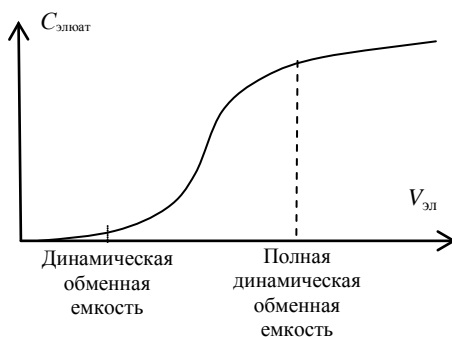


Рис. 2.22. Зависимость концентрации иона в элюате от объема элюента

Навеску катионообменника (2,5 г) помещают в химический стакан, заливают водой для набухания и оставляют на 30 мин. Хроматографическую колонку укрепляют вертикально, наполовину заполняют дистиллированной водой. Катионообменник в виде густой взвеси добавляют порциями по стеклянной палочке к внутренней стенке колонки, не дожидаясь полного оседания предыдущей порции. При этом

кран открыт, и жидкость вытекает через нижнее отверстие колонки. После заполнения колонки ионообменник промывают водой до прекращения усадки слоя. Необходимо следить за тем, чтобы воздух не попадал в колонку с ионообменником, а уровень жидкости в колонке не опускался ниже верхнего уровня сорбента. Наличие пузырьков воздуха в колонке нарушает однородность потока жидкости и снижает эффективность использования ионообменника.

Через подготовленную колонку пропускают раствор CuSO_4 концентрации 0,25 моль-экв/л со скоростью 1 капля в секунду. Вытекающий из колонки раствор (элюат) собирают в мерные колбы по 25 мл (первые 1-2 мл отбрасывают). В каждой порции вытекающего раствора определяют количество меди фотоколориметрическим методом при помощи калибровочного графика (см. работу 6), для построения которого готовят серию растворов CuSO_4 (5-8 концентраций).

Раствор CuSO_4 пропускают через колонку до тех пор, пока концентрация вытекающего из колонки раствора (C) не станет практически равной концентрации исходного раствора (C_0). Результаты анализа элюата записывают в форме следующей таблицы (табл. 2.4).

На основании данных табл. 2.4 вычисляют содержание меди, поглощенной катионообменником и строят кривую зависимости C / C_0 от общего объема элюента. На графике отмечают площади, соответствующие динамической обменной емкости и полной динамической емкости.

Таблица 2.4

№ колбы	Фотометрическое определение		
	Оптическая плотность A	Найдено Cu	
		в элюате	в сорбенте
1.			
2.			
...			

Требования к отчету: указывают название, цель и сущность анализа, таблицу результатов опыта, кривую зависимости C / C_0 от общего объема элюента.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что положено в основу хроматографии?
2. Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию фаз.

3. Классификация хроматографических методов анализа по механизму процессов разделения.
4. Дайте определение процессам сорбции, десорбции, охарактеризуйте процессы адсорбции, абсорбции и хемосорбции.
5. Что такое сорбент, сорбат, элюент, элюат?
6. Как определяют: а) статическую обменную емкость ионита; б) динамическую емкость ионита?
7. Что называют полной и рабочей динамической обменной емкостью ионита?
8. Что представляет собой хроматографическая колонка?
9. Основы ионообменной хроматографии
10. Что представляют собой ионообменные адсорбенты? Их классификация.
11. На чем основана жидкостная адсорбционная хроматография?
12. Что представляет собой распределительная хроматография?
13. В чем сущность распределительной хроматографии на бумаге? Дайте определение R_f .
14. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной, газовой и тонкослойной хроматографии?
15. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?
16. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

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

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

17. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{фурфурола}}$ сравнивали с площадью пика *o*-ксилола $S_{\text{ксилола}}$, который вводили в качестве стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца получены следующие результаты:

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

- Принять k равным единице для обоих компонентов. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследуемом образце.
18. Через колонку с катионитом пропустили 250 мл раствора кальция с концентрацией 0,05 моль-экв/л. В порциях элюата по 20 мл получили ряд значений концентраций C_i , моль-экв/л: 1) 0,018; 2) 0,020; 3) 0,031; 4) 0,043; 5) 0,050; 6) 0,050. Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,51 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.
 19. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 59 мм, а смещение фронта растворителя равно 69 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?
 20. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола.

Работа 18. Определение общей обменной емкости глин

Цель работы: определить статистическим методом общую обменную емкость глин.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, мерные колбы (100 мл – 8 шт), стаканы (100 мл – 3 шт), пипетки (1 и 10 мл), фильтры, соляная кислота (0,1 моль-экв/л раствор) сульфосалициловая кислота (25 %-й раствор), NH_4OH (10 %-й раствор), стандартный раствор железа с содержанием 0,5 мг Fe^{3+} в 1 мл, измельченная глина.

Ход анализа. При обработке глины раствором FeCl_3 происходит замещение катионов, содержащихся в глине на ионы Fe^{3+} . Величина емкости обмена эквивалентна количеству вступивших в обмен ионов Fe^{3+} , которое определяют по разности их содержания в растворе до и после обмена сульфосалициловым методом.

Готовят стандартный раствор железа для чего растворяют 0,249 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды и фильтруют.

Три навески анализируемой глины (0,3-0,5 г), высушенной при температуре 105°C, помещают в стаканы вместимостью 100 мл, приливают по 20 мл раствора соляной кислоты взбалтывают и фильтруют. Этими же растворами (фильтратом) смывают глину со стенок стакана и дают растворам стечь. Подсушивают фильтры в сушильном шкафу. Фильтраты в дальнейшем анализе не участвуют, а глину вместе с фильтром переносят в чистые стаканы, в которые добавляют пипеткой по 25 мл раствора FeCl_3 с содержанием 0,5 мг/мл Fe^{3+} , перемешивают, чтобы не было комочков глины. Через 7-10 минут фильтруют.

Содержание железа определяют фотоколориметрическим методом. Для этого в восемь мерных колб на 100 мл помещают 1; 0,8; 0,4; 0,6; 0,2 мл стандартного раствора FeCl_3 и по 1 мл из трех полученных фильтратов. Добавляют по 10 мл 25%-го раствора сульфосалициловой кислоты, 20-30 мл воды и 10 %-й раствор NH_4OH до появления желтой окраски. Добавляют еще 4-5 капель NH_4OH , доводят объем раствора до метки водой и, перемешав, измеряют оптическую плотность на длине волны 415-430 нм. В качестве нулевого раствора используют холостую пробу, содержащую сульфосалициловую кислоту и аммиак в тех же количествах, что и в исследуемой пробе. Строят калибровочный график $A = f(C)$. Определяют концентрацию железа в фильтратах.

Обменную емкость E , моль-экв/г, вычисляют по формуле:

$$E = \frac{25(a - b)}{18,7 \cdot m}$$

где a – содержание Fe^{3+} в 1 мл исходного раствора, г; b – содержание Fe^{3+} в 1 мл фильтрата, г; m – навеска глины, г; 18,7 – молярная масса эквивалента железа, г/моль-экв.

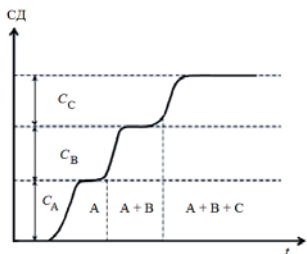
По данным трех определений проводят математическую обработку результатов измерения.

Требования к отчету: указывают название, цель и сущность анализа, калибровочный график, величину обменной емкости. Проводят математическую обработку результатов измерения: вычисляют величину доверительного интервала, стандартного отклонения и относительной точности прямого измерения.

Контрольные вопросы и задачи для самоподготовки

1. Что положено в основу хроматографии?
2. Как разделяют хроматографические методы анализа по агрегатному состоянию фаз?
3. Классификация хроматографических методов по способу получения хроматограмм: элюентная, вытеснительная, фронтальная.
4. Для чего предназначен детектор хроматографа? Какие виды детекторов применяют в хроматографах?
5. Качественный и количественный хроматографический анализ. Основные характеристики метода.
6. Какие виды хроматографических методов анализа вы знаете?
7. Что представляет собой хроматографическая колонка?
8. Как рассчитать хроматографическую подвижность R_f ?

9. Что положено в основу ионообменной хроматографии?
10. Как происходит разделение веществ в осадочной хроматографии?
11. Приведите и охарактеризуйте общий вид хроматограммы. Основные характеристики хроматограммы.
12. Какой вариант хроматографического анализа изображен на рисунке?



13. В чем сущность тонкослойной хроматографии? Каковы преимущества тонкослойной хроматографии перед другими хроматографическими методами?
14. Что представляет собой изотерма адсорбции? Какие типы изотерм адсорбции Вы знаете, изобразите их графически.
15. Основы газовой хроматографии. Приведите блок-схему аппаратурного оформления ГХ
16. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

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

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

17. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{ЭКВ}} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет $M(1/2 \text{Cu}^{2+})$.

18. Отношение смещения фронта растворителя к смещению зоны компонента, найденное по методу бумажной хроматографии равно 1,10. Определите величину хроматографической подвижности.
19. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией $C=0,04$ моль-экв/л. В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций $C_i = 0,05; 0,013; 0,019; 0,028; 0,040; 0,049$. Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $K = 0,95 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.
20. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке.

Примеры решения задач

Задача 1. Определите величину хроматографической подвижности в бумажной распределительной хроматографии, если смещение фронта растворителя равно 71 мм, а смещение зоны компонента равно 59 мм.

Решение. Для расчета воспользуемся формулой

$$R_f = \frac{l_x}{L} = \frac{59}{77} = 0,77$$

Ответ: 0,77.

Задача 2. Через колонку, содержащую 5,0 г катионита, пропустили 250,0 мл 0,050 М $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50,0 мл, в каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентрации (моль/л): 1 – 0,008; 2 – 0,029; 3 – 0,038; 4 – 0,050; 5 – 0,050. Определить полную динамическую емкость (ммоль-экв/г) катионита.

Решение. 1. Вычисляем количество эквивалента Zn^{2+} , поглощенное катионитом из каждой порции раствора, принимая молярную массу эквивалента равной $M(1/2 Zn^{2+})$:

$$\frac{(C_{исх} - C_{эл})V_{эл}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль - экв} =$$

$$= 4,20 \text{ ммоль - экв } (1/2 Zn^{2+})$$

$$\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 2,10 \text{ ммоль - экв (1/2 Zn}^{2+}\text{)}$$

$$\frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{эл}})V_{\text{эл}}}{1000} = \frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50}{1000} = 1,20 \text{ ммоль - экв (1/2 Zn}^{2+}\text{)}$$

Из двух последних порций поглощения не наблюдалось. Всего было поглощено $4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,50$ ммоль-экв ($1/2 \text{ Zn}^{2+}$).

Динамическая емкость ионита для ионов цинка равна

$$K = \frac{7,5}{5} = 1,50 \text{ ммоль - экв/г}$$

Ответ: 1,50 ммоль-экв/г.

Задача 3. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компоненты смеси	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S_i, \text{мм}^2$	175	203	182	35
k_i	0,68	0,68	0,69	0,85

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

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum_1^n S_i k_i} \cdot 100\%,$$

где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i – площадь пика i -го компонента; k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора хроматографа к i -му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\sum_1^n S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна:

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

Аналогично находим массовые доли (%) остальных компонентов смеси:

ω (бутана) = 33,46%, ω (пентана) = 30,46%, ω (циклогексана) = 7,22%.

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

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot k_i}{S_{cm} \cdot k_{cm}} R \cdot 100\%,$$

где S_{cm} – площадь пика вещества, введенного в качестве внутреннего стандарта; k_{cm} – его поправочный коэффициент; R – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой пробы.

Задача 4. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $0,2480 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл. Затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0 и 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл.

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

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

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

Составляем соответствующие пропорции и находим содержание никеля в каждой колбе:

- 1) 0,0615 г – 50 мл
 x г – 5 мл
 $x = C$ (содержание никеля в первой колбе) = 0,00615 г/50мл;
- 2) 0,0615 г – 50 мл
 x г – 10 мл
 $x = C$ (содержание никеля во второй колбе) = 0,0123 г/50мл;
- 3) 0,0615 г – 50 мл
 x г – 20 мл
 $x = C$ (содержание никеля в третьей колбе) = 0,0246 г/50 мл.

На основании проведенных расчетов строим график в координатах

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

Ответ: 18,45 мг.

Задача 5. Ширина основания хроматографического пика (μ) метанола составляет 16 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика метанола (l) составляет 8 см. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки.

Решение. Число теоретических тарелок вычисляем по формуле:

$$n = 16 (l/\mu)^2$$

где l – расстояние удерживания вещества в единицах длины диаграммной ленты; μ – ширина основания хроматографического пика.

Подставляем числовые значения и получаем:

$$n = 16 (80/16)^2 = 400.$$

Ответ: 400.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КОЛЛОКВИУМАМ

Коллоквиум 1. Химические методы анализа

1. Общая характеристика и классификация методов количественного анализа, его значение.
2. Закон действующих масс в аналитической химии, границы применимости. Константа равновесия в кажущейся и термодинамической формах.
3. Константа диссоциации как частный случай константы равновесия (на конкретных примерах с использованием справочных данных).
4. Основы теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности, ионная сила раствора: вычисление, связь с коэффициентом активности (формула Дебая - Хюккеля).
5. Сущность титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии, их типы.
6. Молярная масса эквивалента вещества: понятие и вычисление. Зависимость величины эквивалента от характера реакции, в которую вступает вещество.

7. Закон эквивалентов и правило пропорциональности. Точка эквивалентности и конечная точка титрования, методы установления.
8. Способы выражения концентрации растворов: молярность, нормальность, титр стандартного раствора, титр по определяемому веществу; их вычисление.
9. Точность определений в объемном анализе. Роль поправочного коэффициента в расчетах. Стандартные растворы.
10. Способы титрования: их сущность, примеры.
11. Приготовление титрованного раствора щелочи по точной навеске и установка его титра методом пипетирования и методом отдельных навесок.
12. Расчеты в титриметрическом анализе: расчет навески, содержания определяемого вещества в зависимости от способа титрования.
13. Общая характеристика метода нейтрализации, рабочие растворы и определяемые вещества.
14. Кислотно-основные индикаторы (примеры). Основные характеристики кислотно-основных индикаторов: интервал перехода и показатель титрования, связь с константой диссоциации индикатора.
15. Выбор индикаторов по ΔpH , pT и кривой титрования с использованием справочных таблиц.
16. Ионное произведение воды. Понятия pH , pOH , pK .
17. Буферные растворы и их роль в анализе, примеры буферных растворов.
18. Общая характеристика кривых кислотно-основного титрования.
19. Классификация методов редоксиметрии, их краткая характеристика.
20. Основы редоксиметрии (перманганатометрия, иодометрия), рабочие растворы и определяемые вещества.

Задачи к коллоквиуму для самостоятельного решения

1. Какова нормальность серной кислоты, если в 500 мл раствора содержится 4,9 г H_2SO_4 ?
2. Чему равен титр раствора $NaOH$, если в 250 мл раствора содержится 10,0 г этого вещества?
3. Какая навеска $NaOH$ необходима для приготовления 200 мл 0,1 моль-экв/л раствора?

4. Нормальность раствора H_2SO_4 равна 0,1 моль-экв/л. Чему равен титр этого раствора?
5. Какой объем 0,1 н. щелочи взят на титрование, если расход хлористоводородной кислоты составил 10 мл 0,1250 моль-экв/л?
6. Чему равен поправочный коэффициент, если титр раствора NaOH равен 0,004036, а $N_{\text{теор}} = 0,1$ моль-экв/л?
7. Рассчитать нормальную концентрацию раствора щавелевой кислоты, приготовленного растворением 3,122 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе вместимостью 250 мл.
8. На титрование 10,00 мл раствора щелочи пошло 9,25 мл 0,1 моль/л раствора HCl . Какова нормальность щелочи?
9. Рассчитать навеску буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, чтобы на ее титрование пошло 10 мл 0,1 н раствора HCl с $K = 1,0789$.
10. Навеска мрамора 0,5668 г растворена в 30,00 мл HCl ($T = 0,02871$). На титрование избытка HCl израсходовано 14,10 мл 0,8818 н NaOH . Определить массовое содержание примесей в образце (в %).
11. Навеску 0,5500 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворили в 500 мл, затем отобрали 50 мл добавили 20,00 мл раствора KOH , а избыток последнего оттитровали 15,14 мл 0,1 н раствора HCl . Найти титр KOH .
12. К 25,00 мл раствора KOH неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора H_2SO_4 ($K=0,9500$, 0,1 н). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH ($K = 0,8570$, 0,1 н). Какова нормальность раствора KOH ?
13. К 20,00 мл раствора HCl неизвестной концентрации прилито 25,00 мл раствора KOH ($K=0,8000$, 0,1 н). Для обратного титрования избытка щелочи пришлось израсходовать 1,55 мл раствора H_2SO_4 ($K=1,200$, 0,1 н). Определить $K(\text{HCl})$ к 0,1 н.
14. Навеску 1,5 г технического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл; 25,00 мл этого раствора прокипятили с концентрированной щелочью. Выделившейся при этом аммиак поглощен 40,00 мл 0,1040 н. раствора серной кислоты, а на обратное титрование израсходовано 25,00 мл 0,0970 М раствора NaOH . Вычислить массовую долю аммиака в навеске $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
15. На титрование 10 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты пошло 9,80 мл раствора KMnO_4 . Вычислите нормальность и титр раствора KMnO_4 .
16. Какую навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует взять для приготовления 25 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией 0,05 моль-экв/л?
17. Для 0,1005 н. раствора KMnO_4 используемого для титрования в кислой среде, найти: а) молярную концентрацию; б) титр по железу.

18. На титрование раствора щавелевой кислоты израсходовано 20,15 мл раствора перманганата калия с титром по щавелевой кислоте, равным 0,003320 г/мл. Рассчитайте массу щавелевой кислоты.
19. Навеску известняка массой 0,2041 г растворили в соляной кислоте и осадили кальций, израсходовав 50 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалата кальция отфильтровали. На титрование фильтрата израсходовали 26,50 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 . Рассчитайте массовую долю кальция в анализируемом известняке.
20. Определить титр раствора йода, если 20 мл его оттитрованы 21,55 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль-экв/л.
21. Рассчитайте навеску тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 250 мл раствора с концентрацией: а) 0,05 моль-экв/л; б) с $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,01000 \text{ г/см}^3$.
22. К подкисленному серной кислотой раствору иодида калия добавили 20,00 мл 0,1085 н. раствора KMnO_4 . На титрование выделившегося йода пошло 23,45 мл раствора тиосульфата натрия. Вычислить молярную концентрацию раствора тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
23. Сколько железа содержалось в глине, если на титрование выделившегося после прибавления в холе анализа иодида калия идет 10,00 мл 0,05 моль-экв/л раствора тиосульфата натрия, а для анализа взята навеска массой 0,5000 г?
24. Рассчитайте нормальность тиосульфата натрия, если его титр равен 0,002484 г/мл.
25. Навеска кристаллического йода 1,2287 г, очищенного возгонкой, раствора в колбе вместимостью 250 мл. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора и его титр по тиосульфату натрия.

Коллоквиум 2. Спектроскопические (оптические) методы анализа

1. Спектр и его характеристики. Энергетические диаграммы. Взаимодействия вещества с электромагнитным излучением (ЭМИ).
2. Диапазоны ЭМИ и их характеристика. Оптическая область спектра.
3. Спектроскопия, методы спектроскопии, атомные и молекулярные спектры.
4. Оптическая спектроскопия. Основные законы светопоглощения.
5. Основные приемы количественного анализа, используемые в спектроскопии.
6. Спектрофотометрия. Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярный коэффициент поглощения. Отклонения от закона БЛБ.

7. Аппаратура и техника выполнения спектрометрического анализа. Качественный и количественный анализ. Достоинства и недостатки.
8. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. Законы рассеивания света.
9. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС). Стадии анализа, термическая подготовка пробы. Закон БЛБ в ААС.
10. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС). Уравнение Ломакина-Шайбе. Источники возбуждения в АЭС
11. Эмиссионная фотометрия пламени. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
12. Люминесцентный метод. Типы и виды люминесценции.
13. Люминофоры. Блок-схема спектрофлуориметра.
14. Качественный и количественный люминесцентный анализ. Флуориметрия и фосфориметрия. Достоинства и недостатки.
15. ИК-спектроскопия. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
16. ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ.
17. ИК-спектры, принципы их расшифровки. Достоинства и недостатки ИК-спектроскопии.
18. ЯМР- спектроскопия. Теоретические основы метода ЯМР.
19. Устройство спектрометра. Достоинства и недостатки ЯМР-спектроскопии.
20. Основные характеристики и принципы расшифровки спектров ПМР.

Задачи к коллоквиуму для самостоятельного решения

1. Вычислите оптическую плотность раствора хлорида меди (II) с концентрацией 0,001000 моль/л с толщиной поглощающего слоя 1 см ($\epsilon = 100$).
2. Определите концентрацию меди в растворе (мг/дм^3), если при прохождении светового потока через его слой в 5 см, оптическая плотность составила 0,025 ($\epsilon = 31600$)
3. Вычислите молярный коэффициент светопоглощения раствора окрашенного соединения железа (III) с концентрацией 0,1 мг в 50 мл раствора, если оптическая плотность раствора составила 0,410 при толщине поглощающего слоя 3 см.

4. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили ряд рабочих градуировочных растворов в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили

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

Определите концентрацию ионов Fe^{3+} , если оптическая плотность исследуемого раствора 0,44.

- Свет проходит через кювету толщиной 10 мм, содержащую $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора бензола. Интенсивность света уменьшается на 16% от её начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
- Определите процент пропускания $0,002 \text{ М}$ комплексного соединения при толщине поглощаемого слоя 5 мм и $\epsilon = 1000$.
- Вычислите молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^3$), оптическая плотность которого равна 0,31 ($l = 1 \text{ см}$).
- Оптическая плотность раствора вещества в кювете с $l = 3 \text{ см}$ равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм^3 этого же вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 5 \text{ см}$. Определите концентрацию раствора (мг/дм^3).
- Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора сульфата меди (II), содержащего 5 мг соли в 50 мл раствора. Величина оптической плотности составляет 0,610, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 103$.
- При прохождении света через слой в 3 см раствора с содержанием титана $0,45 \text{ мкг/см}^3$ световой поток ослабляется в 1,72 раза. Определите величину молярного коэффициента светопоглощения.
- Определите концентрацию рутина (витамин Р) (моль/дм^3 и мг/дм^3), если оптическая плотность анализируемого раствора $A = 0,780$, а оптическая плотность стандартного раствора $A_{\text{ст}} = 0,550$ при длине волны 258 нм ($M_{\text{рутина}} = 610 \text{ г/моль}$), $C_{\text{ст}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
- Определите молярный коэффициент поглощения вещества, если при прохождении светового потока через слой в 30 мм его раствора с концентрацией $8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ интенсивность света была ослаблена в 2 раза.

13. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм^3), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
14. Определите концентрацию Cu^{2+} (моль/дм^3 и мг/дм^3), если оптическая плотность раствора сульфата меди в кювете с $l=2\text{см}$ составляет 0,430, а молярный коэффициент поглощения 423,3.
15. Определите концентрацию раствора (мг/дм^3) анализируемого вещества, если его оптическая плотность в кювете с $l = 10$ мм равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм^3 этого вещества, имеет $A_{\text{ст}} = 0,550$ в кювете с $l = 50$ мм.
16. Для количественного определения калия методом пламенной фотометрии приготовили его водные растворы с концентрациями 5, 10, 15, 20 мкг/мл . Интенсивность излучения калия в этих растворах составила 6, 12, 17, 26 у.е. (условные единицы). Определите содержание калия (мкг) в колбе вместимостью 100 мл, если интенсивность излучения калия в исследуемом растворе равна 14 у. е.
17. Вычислите молярный коэффициент поглощения раствора сульфата меди (II), содержащего 9,6 мг/дм^3 Cu^{2+} , если его оптическая плотность в кювете толщиной 2 см равна 0,127.
18. Определите содержание Fe^{3+} (мг/дм^3), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой равна 0,45 в кювете толщиной 2 см, а $\epsilon = 4 \cdot 10^3$.
19. Определите содержание меди (%) в образце, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Оптическая плотность полученного раствора в кювете толщиной слоя 3 см составила 0,675, а $\epsilon=4,5 \cdot 10^4$.
20. Интенсивность света с длиной волны 256 нм прошедшего через кювету толщиной 1 см, содержащую 0,05 моль/дм^3 раствора бензола уменьшается на 16 % от ее начальной величины. Рассчитайте оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения образца.
21. Образец стальной проволоки массой 0,4400 г растворили в колбе вместимостью 50 мл. Аликвотные части раствора по 20 мл поместили в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В колбы добавили раствор пероксида водорода. В одну из колб добавили раствор, содержащий 0,00100 г титана. В обеих колбах довели раствор до метки. Вычислите массовую долю титана в стальной проволоке, если при фотометрировании растворов получили оптические плотности $A_x = 0,27$; $A_{x+a} = 0,52$.

22. Напряженность поля H_0 равна $19,0 \cdot 10^{-4}$ Т. Чему равна частота электромагнитного излучения в ЯМР, если коэффициент пропорциональности, характеризующий ядро, равен $8,4 \cdot 10^{10}$ А·с/кг?
23. Чему равно расстояние между максимумами сигналов образца и стандарта, если химический сдвиг равен 6,8, а частота радиочастотного источника 55 МГц?
24. Чему равно число полос в спектре ЯМР ядра A вследствие взаимодействия с двумя соседними ядрами атомов B , если его спин равен $\frac{1}{2}$?
25. На спектрах ЭПР для образца и эталона величина площади под кривыми равна соответственно 33 и 51(усл. ед.). Чему равна концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце, если концентрация их в эталоне равна 0,01 моль/л?

Коллоквиум 3. Электрохимические и хроматографические методы анализа

Электрохимические методы анализа

1. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Аналитический сигнал.
2. Потенциометрия. Уравнение Нернста. Схема потенциометрической установки. Виды электродов.
3. Теоретические основы потенциометрического анализа. Виды потенциометрии. Потенциометрическое титрование.
4. Вольтамперометрия. Виды вольтамперометрии. Амперометрическое титрование.
5. Принципы полярографии. Общий вид полярограммы. Полярографическая волна.
6. Качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича.
7. Основы кулонометрии. Законы Фарадея.
8. Виды кулонометрии. Аппаратура и техника выполнения анализа.
9. Кондуктометрический анализ, виды кондуктометрии.
10. Кондуктометрическое титрование, виды кривых кондуктометрического титрования.

Хроматографические методы анализа

11. Теоретические основы хроматографических методов анализа. Классификация хроматографических методов анализа.

12. Элюентная, фронтальная и вытеснительная хроматография: кривые выхода веществ при анализе.
13. Газовая хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газо-адсорбционной и газожидкостной хроматографии.
14. Жидкостная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной.
15. Ионообменная хроматография, классификация ионитов, схема ионного хроматографа.
16. Распределительная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии.
17. Адсорбционная хроматография. Виды адсорбционной хроматографии.
18. Хроматограммы, основные характеристики.
19. Качественный и количественный анализ в колоночной хроматографии.
20. Плоскостная хроматография, её виды. Тонкослойная и бумажная хроматография. Хроматографическая подвижность.

Задачи к коллоквиуму для самостоятельного решения

1. При титровании 50 мл HCl раствором KOH с концентрацией 2 моль-экв/л были получены результаты:

Объем раствора KOH, мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,4
Удельная электропроводность, См·см ⁻¹	3,1	2,6	1,8	1,6	2,4	2,9

Постройте кривую титрования и вычислите нормальность соляной кислоты.

2. Определите эквивалентную электропроводность раствора электролита AgNO₃, находящегося в ячейке с электродами площадью $S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ и расстоянием между ними $l = 10^{-2} \text{ м}$, если сопротивление и концентрация раствора равны соответственно $R = 4,7 \text{ Ом}$ и $C = 0,05 \text{ моль/л}$.
3. При электролизе в течение некоторого времени $\tau = 10 \text{ мин}$ выделяется $m = 0,365 \text{ г}$ вещества, электрохимический эквивалент которого равен $k = 1,97 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$. Определите силу тока.
4. Определите концентрацию исследуемого раствора, если для стандартного раствора с известной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

значение предельного диффузионного тока равно $I_d = 25$ мкА, а для исследуемого $I_x = 50$ мкА.

5. Определите время образования одной капли ртути, если масса ртути, равна 3 мг/с, коэффициент диффузии ионов двухвалентного металла равен $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, предельный ток металла $I_d = 30$ мкА, концентрация ионов металла $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
6. Используя уравнение Кольрауша для водного раствора сильного электролита с известной концентрацией $C = 0,5$ кмоль-экв/м³, определите эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении, если эмпирическая постоянная уравнения $a = 0,508$, эквивалентная электропроводность равна $\lambda = 9,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.
7. Какое количество электричества расходуется в ходе кулонометрического анализа, если масса вещества равна 0,25 г, а электрохимический эквивалент равен $2 \cdot 10^{-3}$ г/А·с.
8. Пользуясь законом Фарадея, определите электрохимический эквивалент вещества, если химический эквивалент равен 8,97 г/моль-экв.
9. Чему равна концентрация ионов в массе раствора, если диффузионный ток равен 15 мкА, а коэффициент пропорциональности k_M равен $7,5 \cdot 10^{-6}$.
10. При полярографировании 10,0 мл раствора никотинамида получена волна высотой 38 мм. После добавления к этому раствору 1,50 мл стандартного раствора, содержащего 2,00 мг/мл никотинамида, волна увеличилась до 80,5 мм. Рассчитать содержание препарата (мг/мл) в анализируемом растворе.
11. В ходе кондуктометрического анализа была определена удельная электропроводность, равная $1,15 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Какова концентрация исследуемого раствора, если молярная электропроводность равна $8,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$?
12. Построить кривую потенциометрического титрования в координатах $\varphi - V$. Рассчитать концентрацию CaCl_2 в растворе (г/л), если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,0500 моль-экв/л получили:

$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}, \text{мл}$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
$\varphi, \text{мВ}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

13. Определите величину предельного тока меди, если концентрация вещества равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, коэффициент диффузии $D = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, масса ртути, вытекающая из капилляра 3 мг/с, время образования одной капли $\tau = 4$ с.

14. Определите константу диссоциации 0,0218 моль-экв/л раствора NH_4OH , если удельная электропроводность раствора равна $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении λ_∞ равна $281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль-экв}^{-1} \text{ см}^2$.
15. Определите электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в процессе электролиза за 3,5 минуты выделилось 0,2752 г металла при силе тока 3 А.
16. Значения R_f при хроматографическом разделении ионов на бумаге в среде бутанола, насыщенного 2 М раствором HCl составляют: $\text{Cd} - 0,6$; $\text{Zn} - 0,6$; $\text{Bi} - 0,5$; $\text{Al} - 0,1$. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси: а) Zn , Al ; б) Cd , Zn ; в) Bi , Al ?
17. Смещение зоны компонента в бумажной хроматографии равно 54 мм, а смещение фронта растворителя равно 61 мм. Чему равна хроматографическая подвижность?
18. Известно, что через колонку с катионитом пропустили 400 мл раствора кальция с концентрацией 0,06 моль-экв/л. В порциях элюата по 50 мл получили ряд значений концентраций C_i . Определите массу катионита, если его динамическая емкость равна $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль-экв/г.

Проба элюата	1	2	3	4	5	6
C_i , моль-экв/л	0,018	0,022	0,031	0,043	0,060	0,060

19. Для количественного определения аминокислоты в анализируемом образце использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация аминокислоты, мкг/0,01 мл	5,0	10,0	15,0
Площадь пятна, мм^2	14,1	23,6	36,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость площади пятна от концентрации аминокислоты. Навеску массой 1,008 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Затем 0,01 мл раствора хроматографировали методом ТСХ и получили пятно площадью $18,6 \text{ мм}^2$. Определите массовую долю аминокислоты в анализируемой навеске.

20. Скорость потока газа-носителя гелия составляет $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Определите удерживаемый объем оксида углерода CO на данной колонке, если время удерживания гелия 40 с, оксида углерода – 6 мин. Гелий на данной колонке практически не сорбируется.

21. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

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

22. Ширина основания хроматографического пика этанола составляет 20 мм. Число теоретических тарелок для этанола на данной колонке равно 2000. Скорость движения диаграммной ленты самописца 1200 мм/ч. Вычислить время удерживания этанола.
23. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии измерили высоту пиков в зависимости от массы спирта и получили следующие данные:

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

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

24. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250,0 мл. Выходящие из колонки порции раствора по 50,0 мл титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{ЭКВ}} = 1$) и получили следующие результаты:

Порция раствора	1	2	3	4	5
Расход тиосульфата на титрование, мл	0	12,00	25,00	39,20	39,20

Вычислить динамическую емкость (ммоль/г) катионита по меди, если молярная масса эквивалента составляет $M(1/2 \text{Cu}^{2+})$.

25. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см. Вычислить число теоретических тарелок в данной колонке.

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМУ ЗАЧЕТУ

1. Общая характеристика и классификация методов количественного анализа, его значение.

2. Закон действующих масс в аналитической химии, границы применимости. Константа равновесия в кажущейся и термодинамической формах.
3. Константа диссоциации как частный случай константы равновесия (на конкретных примерах с использованием справочных данных).
4. Основы теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности, ионная сила раствора: вычисление, связь с коэффициентом активности (формула Дебая - Хюккеля).
5. Сущность титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии, их типы.
6. Молярная масса эквивалента вещества: понятие и вычисление. Зависимость величины эквивалента от характера реакции, в которую вступает вещество.
7. Закон эквивалентов и правило пропорциональности. Точка эквивалентности и конечная точка титрования, методы установления.
8. Способы выражения концентрации растворов: молярность, нормальность, титр стандартного раствора, титр по определяемому веществу; их вычисление.
9. Точность определений в объемном анализе. Роль поправочного коэффициента в расчетах. Стандартные растворы.
10. Способы титрования: их сущность, примеры.
11. Приготовление титрованного раствора щелочи по точной навеске и установка его титра методом пипетирования и методом отдельных навесок.
12. Расчеты в титриметрическом анализе: расчет навески, содержания определяемого вещества в зависимости от способа титрования.
13. Общая характеристика метода нейтрализации, рабочие растворы и определяемые вещества.
14. Кислотно-основные индикаторы (примеры). Основные характеристики кислотно-основных индикаторов: интервал перехода и показатель титрования, связь с константой диссоциации индикатора.
15. Выбор индикаторов по ΔpH , pT и кривой титрования с использованием справочных таблиц.
16. Ионное произведение воды. Понятия pH , pOH , pK .
17. Буферные растворы и их роль в анализе, примеры буферных растворов.
18. Общая характеристика кривых кислотно-основного титрования.

19. Классификация методов редоксиметрии, их краткая характеристика.
20. Основы редоксиметрии (перманганатометрия, иодометрия), рабочие растворы и определяемые вещества.
21. Спектр и его характеристики. Энергетические диаграммы. Взаимодействия вещества с ЭМИ.
22. Диапазоны ЭМИ и их характеристика. Оптическая область спектра.
23. Спектроскопия, методы спектроскопии, атомные и молекулярные спектры.
24. Оптическая спектроскопия. Основные законы светопоглощения.
25. Основные приемы количественного анализа, используемые в спектроскопии.
26. Спектрофотометрия. Закон Бугера-Ламберта-Бера, молярный коэффициент поглощения. Отклонения от закона БЛБ.
27. Аппаратура и техника выполнения спектрометрического анализа. Качественный и количественный анализ. Достоинства и недостатки.
28. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. Законы рассеивания света.
29. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС). Стадии анализа, термическая подготовка пробы. Закон БЛБ в ААС.
30. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС). Уравнение Ломакина-Шайбе. Источники возбуждения в АЭС.
31. Эмиссионная фотометрия пламени. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
32. Люминесцентный метод. Типы и виды люминесценции.
33. Люминофоры. Блок-схема спектрофлуориметра.
34. Качественный и количественный люминесцентный анализ. Флуориметрия и фосфориметрия. Достоинства и недостатки.
35. ИК-спектроскопия. Теоретические основы метода. Аппаратура и техника выполнения.
36. ИК-спектроскопия. Качественный и количественный анализ.
37. ИК-спектры, принципы их расшифровки. Достоинства и недостатки ИК-спектроскопии.
38. ЯМР- спектроскопия. Теоретические основы метода ЯМР.
39. Устройство спектрометра. Достоинства и недостатки ЯМР-спектроскопии.

40. Основные характеристики и принципы расшифровки спектров ПМР.
41. Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Аналитический сигнал.
42. Потенциометрия. Уравнение Нернста. Схема потенциометрической установки. Виды электродов.
43. Теоретические основы потенциометрического анализа. Виды потенциометрии. Потенциометрическое титрование.
44. Вольтамперометрия. Виды вольтамперометрии. Амперометрическое титрование.
45. Принципы полярографии. Общий вид полярограммы. Полярографическая волна.
46. Качественный и количественный полярографический анализ. Уравнение Ильковича.
47. Основы кулонометрии. Законы Фарадея.
48. Виды кулонометрии. Аппаратура и техника выполнения анализа.
49. Кондуктометрический анализ, виды кондуктометрии.
50. Кондуктометрическое титрование, виды кривых кондуктометрического титрования.
51. Теоретические основы хроматографического метода анализа. Классификация хроматографических методов анализа.
52. Элюентная, фронтальная и вытеснительная хроматография: кривые выхода веществ при анализе.
53. Газовая хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии.
54. Жидкостная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной.
55. Ионообменная хроматография, классификация ионитов, схема ионного хроматографа.
56. Распределительная хроматография, ее виды. Принципы и характеристики газожидкостной и жидкостно-жидкостной хроматографии.
57. Адсорбционная хроматография. Виды адсорбционной хроматографии.
58. Хроматограммы, основные характеристики.
59. Качественный и количественный анализ в колоночной хроматографии.
60. Плоскостная хроматография, её виды. Тонкослойная и бумажная хроматография. Хроматографическая подвижность.

ИТОГОВЫЕ ТЕСТЫ

- | | |
|--|---|
| 1. Эффективная или действующая концентрация, имеющая размерность моль/л, которую можно найти по формуле $a = f \cdot C$, называется ... | 1) активностью;
2) молярностью;
3) моляльностью;
4) нормальностью. |
| 2. Момент титрования, в котором некоторое свойство раствора (например, его окраска) претерпевает заметное изменение, называется... | 1) конечная точка титрования;
2) точка эквивалентности;
3) скачок титрования;
4) интервал перехода индикатора. |
| 3. Водородный показатель 0,01 M раствора хлороводородной кислоты равен: | 1) 2;
2) 12;
3) 7;
4) 5,5. |
| 4. Для стандартизации раствора HCl используют буру. Это –... | 1) стандартный образец;
2) вторичный стандарт;
3) первичный стандарт;
4) химический реагент. |
| 5. На титрование 20 мл 0,01 н раствора $KMnO_4$ было израсходовано 10 мл раствора Na_2SO_4 . Вычислите нормальность раствора Na_2SO_4 (моль-экв/л). | 1) 0,01;
2) 0,02;
3) 0,03;
4) 0,04. |
| 6. Титрование, сущность которого заключается в следующем: к определяемому веществу A прибавляют какой-либо вспомогательный реагент C , реагирующий с ним с выделением эквивалентного количества нового вещества A , которое оттитровывают стандартным раствором основного реагента B , это.... | 1) прямое титрование;
2) косвенное титрование;
3) обратное титрование;
4) реверсивное титрование. |

7. Какое вещество является определяемым?
- 1) вещество, содержание которого определяют в данном образце анализируемого продукта;
 - 2) раствор с точно выраженной концентрацией;
 - 3) вещество, которое изменяет окраску в ходе титрования;
 - 4) объем вещества, пошедший на титрование.
8. Что называется стандартным или титрованным раствором?
- 1) раствор реагента B точно известной концентрации;
 - 2) применяемый для титрования раствор индикатора;
 - 3) применяемый при титровании раствор, в котором содержится определяемое вещество;
 - 4) применяемое для растворения определяемого вещества.
9. Молярность и нормальность раствора численно совпадают, если фактор эквивалентности f равен:
- 1) $f = 1$;
 - 2) $f = 0$;
 - 3) $f > 1$;
 - 4) $f < 1$.
10. 200 мл раствора NaOH содержат 2,000 г вещества. Рассчитайте титр и нормальность этого раствора?
- 1) 0,0100 и 0,2500;
 - 2) 0,0300 и 0,02500;
 - 3) 0,0250 и 0,0100;
 - 4) 0,250 и 0,0100.

11. Предельное количество кислоты или щелочи определенной концентрации (молярной, нормальной), которое можно добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы значение рН его изменилось только на единицу – это:
- 1) буферная емкость;
 - 2) буферное действие;
 - 3) буферный раствор;
 - 4) ацетатный буфер.
12. В каком из перечисленных титрований точка эквивалентности соответствует рН = 7?
- 1) $\text{HCl} + \text{NaOH}$;
 - 2) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$;
 - 3) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$;
 - 4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$.
13. В растворе карбоната натрия лакмус окрашивается в цвет...
- 1) зеленый;
 - 2) красный;
 - 3) синий;
 - 4) фиолетовый.
14. Метилоранж окрашивается в розовый цвет в растворе...
- 1) Na_2SO_4 ;
 - 2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
 - 3) BaSO_4 ;
 - 4) K_2CO_3 .
15. Фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет в водном растворе...
- 1) FeCl_3 ;
 - 2) NaNO_3 ;
 - 3) Na_2CO_3 ;
 - 4) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;
16. Ионы калия окрашивают пламя в _____ цвет...
- 1) фиолетовый;
 - 2) красный;
 - 3) зеленый;
 - 4) желтый.
17. Ионы натрия окрашивают пламя в _____ цвет...
- 1) красный;
 - 2) желтый;
 - 3) фиолетовый;
 - 4) зеленый.

18. Признаком протекания качественной реакции между иодом и крахмалом...
- 1) образование синей окраски;
 - 2) выпадение бурого осадка;
 - 3) образование бурой окраски;
 - 4) выделение бурого газа.
19. Различная способность веществ к адсорбции используется в...
- 1) хроматографии;
 - 2) полярографии;
 - 3) томографии;
 - 4) рентгенографии.
20. Вещество, на поверхности которого происходит разделение и концентрирование анализируемых веществ в методе хроматографии, называется...
- 1) сорбент;
 - 2) сорбтив;
 - 3) сорбат;
 - 4) элюент.
21. Хроматографические методы анализа основаны на различной _____ способности определяемых веществ.
- 1) электрохимической;
 - 2) окислительно-восстановительной;
 - 3) сорбционной;
 - 4) фотохимической.
22. Вещество, обладающее поглощательной способностью, называется...
- 1) адсорбат;
 - 2) адсорбтив;
 - 3) адсорбер;
 - 4) адсорбент.
23. Вещество, адсорбированное на поверхности раздела фаз, называется...
- 1) сорбент;
 - 2) адсорбат;
 - 3) адсорбент;
 - 4) элюент.
24. Для непрерывной регистрации концентраций компонентов, выходящих из хроматографической колонки, используется...
- 1) детектор;
 - 2) колориметр;
 - 3) монохроматор;
 - 4) хромофор.

25. Методы анализа, основанные на способности вещества поглощать свет определенной длины волны, называются ...
- 1) потенциометрическими;
 - 2) спектрофотометрическими;
 - 3) фотоэмиссионными;
 - 4) радиометрическими.
26. Величина, зависящая от концентрации анализируемого вещества в методе спектрофотометрии, называется...
- 1) оптическая плотность;
 - 2) интенсивность излучения;
 - 3) длина волны;
 - 4) интенсивность окраски.
27. Метод анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений постоянного состава, называется...
- 1) колориметрическим;
 - 2) физическим;
 - 3) гравиметрическим;
 - 4) титриметрическим.
28. Метод количественного анализа, основанный на измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом, называется...
- 1) гравиметрическим;
 - 2) колориметрическим;
 - 3) титриметрическим;
 - 4) физическим.
29. Атомно-эмиссионные методы анализа основаны на способности возбужденных атомов вещества _____ электромагнитное излучение...
- 1) поглощать;
 - 2) отклонять;
 - 3) испускать;
 - 4) преломлять.
30. Интенсивность излучения при прохождении через образец в методе атомно-адсорбционной спектроскопии...
- 1) увеличивается;
 - 2) изменяется неоднозначно;
 - 3) уменьшается;
 - 4) не изменяется.
31. Метод анализа, основанный на зависимости электропроводности раствора от концентрации электролита, называется...
- 1) потенциметрией;
 - 2) кондуктометрией;
 - 3) кулонометрией;
 - 4) полярографией.

32. Метод анализа, основанный на зависимости массы преобразованного вещества от количества электричества, называется...
- 1) полярография;
 - 2) потенциометрия;
 - 3) кондуктометрия;
 - 4) кулонометрия.
33. Метод анализа, основанный на зависимости потенциала электрода от концентрации ионов, называется...
- 1) полярография;
 - 2) потенциометрия;
 - 3) кулонометрия;
 - 4) кондуктометрия.
34. Ядерно-химические методы анализа основаны на самопроизвольном распаде ядер некоторых изотопов, который называется...
- 1) электрохимическим;
 - 2) фотометрическим;
 - 3) люминесцентным;
 - 4) радиоактивным.
35. Вещество, изменяющее свою окраску в зависимости от pH среды, называется....
- 1) красителем;
 - 2) индикатором;
 - 3) электролитом;
 - 4) реагентом.
36. Для определения pH растворов потенциометрическим методом наиболее часто используется _____ электрод.
- 1) стеклянный;
 - 2) окислительно-восстановительный;
 - 3) газовый;
 - 4) металлический.
37. Метод анализа, основанный на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества, называется...
- 1) турбидиметрией;
 - 2) фотометрией пламени;
 - 3) нефелометрией;
 - 4) рефрактометрией.
38. Хроматография, основанная на ионообменных процессах, протекающих между ионами адсорбента и ионами электролита, содержащимися в анализируемом растворе, называется...
- 1) адсорбционной газовой;
 - 2) осадочной;
 - 3) тонкослойной;
 - 4) ионообменной.

39. Метод анализа, основанный на избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне и обусловленный магнитными свойствами ядер, называется...
- 1) спектроскопией ядерного магнитного резонанса;
 - 2) спектроскопией электронного парамагнитного резонанса;
 - 3) термическим анализом;
 - 4) рентгеноструктурным анализом.
40. Метод анализа, основанный на изучении фазовых превращений, совершающихся в системах или индивидуальных соединениях, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам, называется
- 1) спектроскопией ЯМР;
 - 2) спектроскопией ЭПР;
 - 3) термическим анализом;
 - 4) рентгеноструктурным анализом.
41. Как формулируется правило эквивалентности? Один моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним ...
- 1) граммом другого вещества;
 - 2) моль эквивалентов другого вещества;
 - 3) миллилитром другого вещества;
 - 4) моль другого вещества.
42. Сущность _____ титрования заключается в том, что: к определенному объему анализируемого раствора приливают избыток стандартного раствора реагента, после чего избыток этого реагента титруют стандартным раствором другого реагента;
- 1) обратного;
 - 2) косвенного;
 - 3) прямого;
 - 4) реверсивного;
43. Металлоиндикаторы изменяют свою окраску в результате изменения...
- 1) рН раствора;
 - 2) концентрации титранта;
 - 3) редокс-потенциала системы;
 - 4) концентрации ионов металлов.

44. Правило пропорциональности формулируется так: нормальные концентрации реагирующих веществ обратно пропорциональны их
- 1) массам;
 - 2) титрам;
 - 3) эквивалентам;
 - 4) объемам.
45. Жесткость воды определяют методом...
- 1) нейтрализацией;
 - 2) редоксиметрии;
 - 3) комплексонометрии;
 - 4) хроматографии.
46. В хроматографии измерение высоты или площади хроматографического пика является основной...
- 1) качественного анализа;
 - 2) количественного анализа;
 - 3) общего анализа;
 - 4) предварительного анализа.
47. Точку эквивалентности в методе нейтрализации устанавливают с помощью...
- 1) кислотно-основных индикаторов;
 - 2) металлоиндикаторов;
 - 3) редокс-индикаторов;
 - 4) лакмусовой бумажки.
48. Расстояние между резонансными сигналами различных протонов в методе ядерного магнитного резонанса называется...
- 1) ядерным смещением;
 - 2) магнитным сдвигом;
 - 3) химическим сдвигом;
 - 4) ядерным взаимодействием.
49. В йодометрии в качестве заместителя определяемого вещества используют...
- 1) Fe^{3+} ;
 - 2) J^- ;
 - 3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
 - 4) J_2 .
50. Качественный анализ в бумажной хроматографии основан на определении численного значения...
- 1) хроматографической подвижности R_f ;
 - 2) константы адсорбции K ;
 - 3) площади хроматографического пика S ;
 - 4) смещения зоны компонента x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особую актуальность аналитическая химия приобрела в настоящее время, поскольку основным фактором неблагоприятного антропогенного воздействия на природу являются химические загрязнения. Определение их концентрации в различных природных объектах становится важнейшей задачей. Знания основ аналитической химии одинаково необходимо современному студенту, инженеру, преподавателю, предпринимателю.

В учебно-методическом пособии «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практикум» принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем всех реактивов, оборудования и приборов, необходимых при выполнении эксперимента. В учебно-методическом пособии, по мнению авторов, предложены наиболее наглядные и интересные работы. В конце каждого раздела приведены контрольные вопросы и задания для подготовки к защите, рассмотрены примеры решения типовых задач, представлены вопросы и задания для подготовки к коллоквиумам, вопросы и пример итоговых тестов для подготовки к дифференцированному зачету.

Суммарное количество баллов, набранных по всем видам учебной нагрузки (работа на лекциях, выполнение и защита лабораторных работ, коллоквиумы, тестирование) по той или иной теме, является показателем знаний студента, уровень которых можно оценить в предлагаемой рейтинговой системе.

Шкала перевода баллов в международные буквенные оценки и их числовые эквиваленты

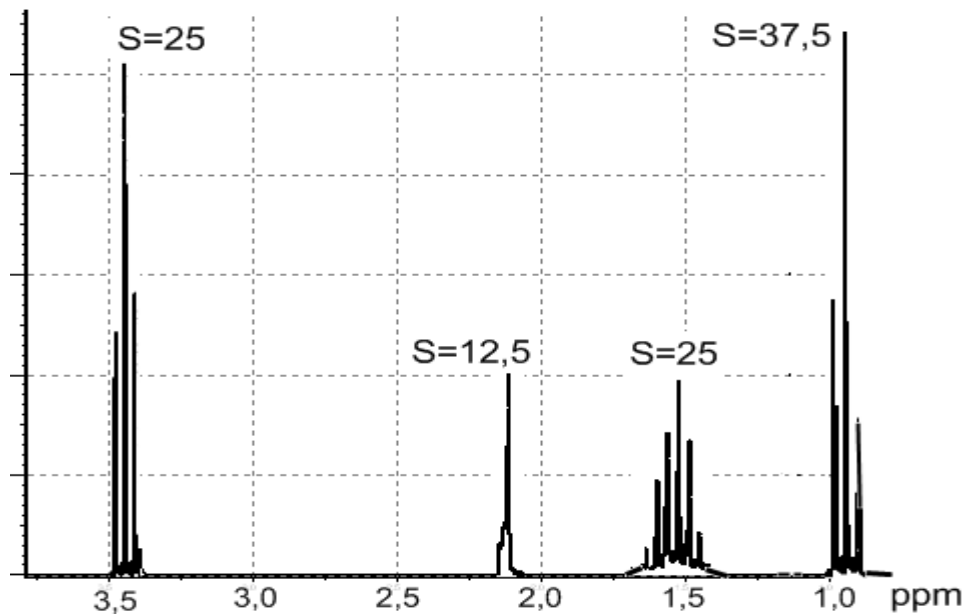
Название	Сумма баллов	Числовой эквивалент	Буквенное обозначение
отлично	91-100	5	A
очень хорошо	84-90	4	B
хорошо	74-83	4	C
удовлетворительно	68-73	3	D
посредственно	61-67	3	E
неудовлетворительно	0-60	2	F

ПРИЛОЖЕНИЯ

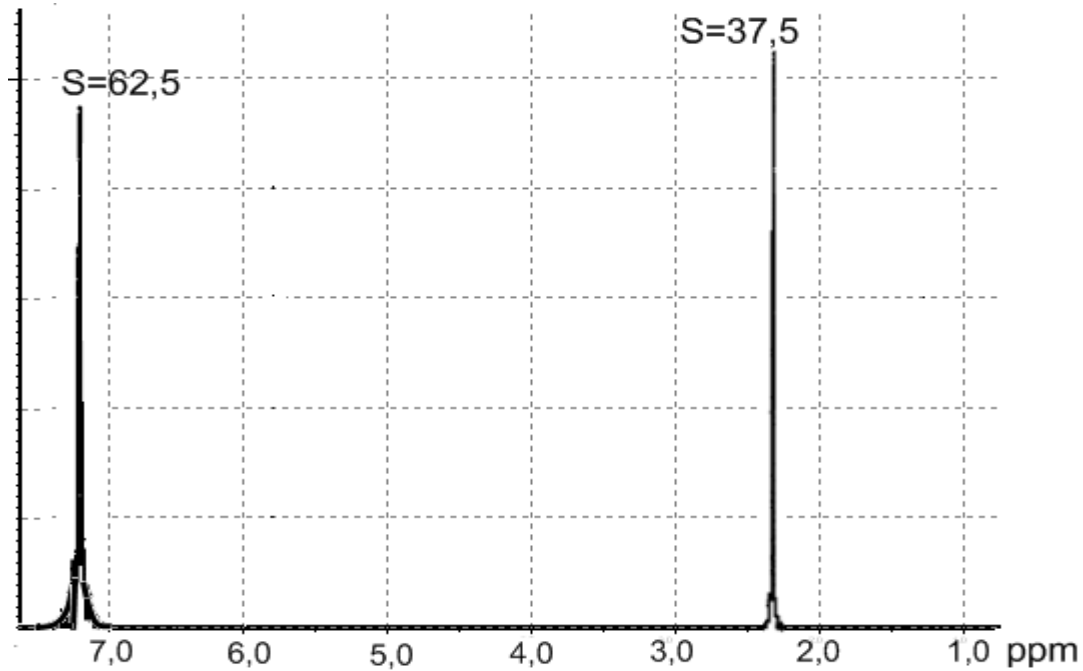
Приложение 1

ПМР-спектры органических веществ для расшифровки
(S – площадь пиков, %)

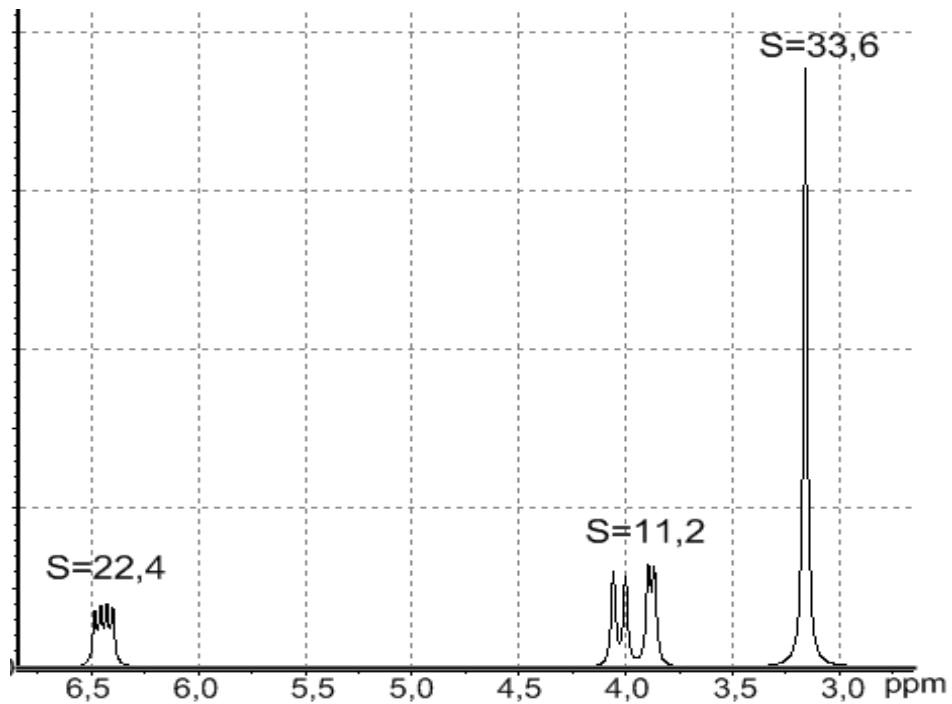
a)



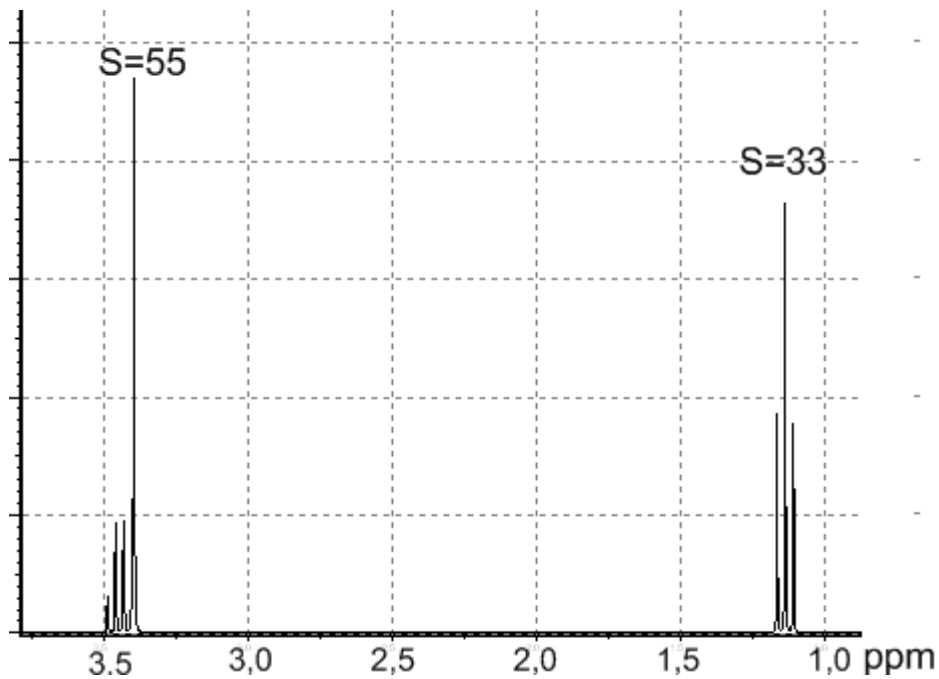
б)



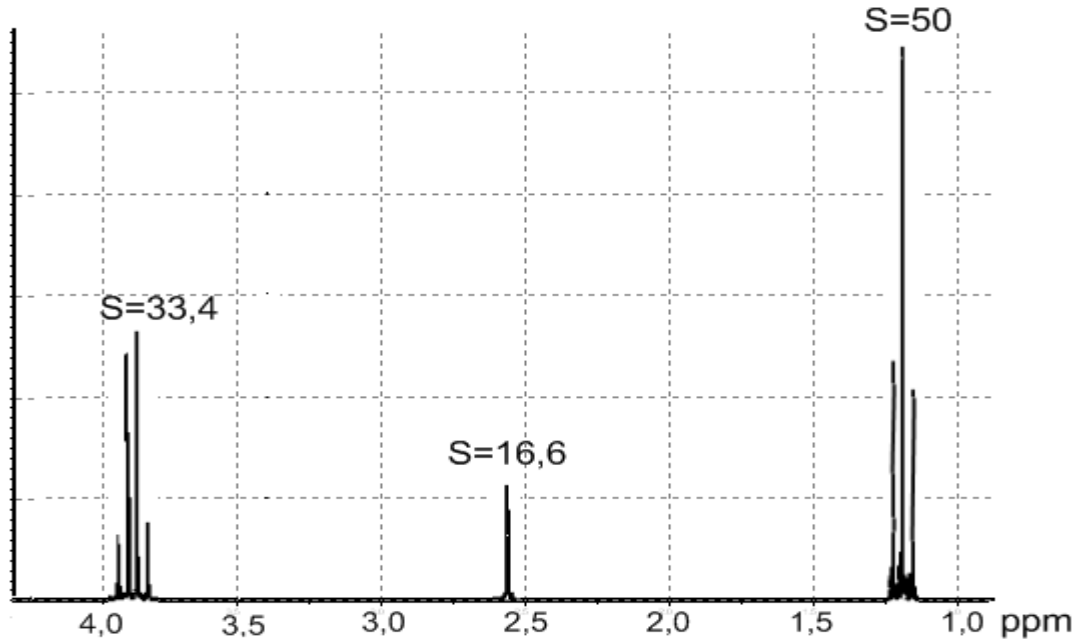
в)



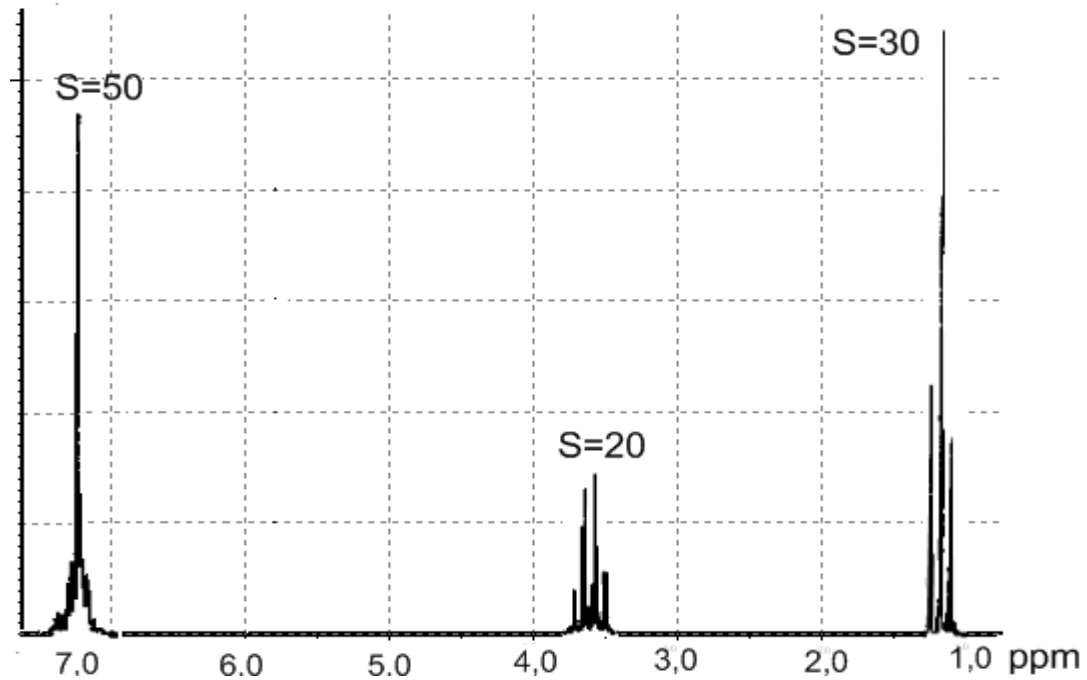
а)



д)



e)



Химические сдвиги для некоторых структурных фрагментов

Метильная группа	σ , ppm (м.д.)	Метиленовая группа	σ , ppm (м.д.)
$\text{CH}_3\text{-C-}$	0,8-1,9	CH_2 трехчленный цикл	0,3-0,9
$\text{CH}_3\text{-C=}$	1,6-2,7	CH_2 другие циклы	1,2-2,5
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv$	1,8-2,1	$\text{-CH}_2\text{-}$	1,2-1,4
$\text{CH}_3\text{-S-}$	2,0-2,6	$\text{-CH}_2\text{-Hal}$ (кроме F)	1,3-1,9
$\text{CH}_3\text{-Ag}$	2,1-2,8	$\text{-CH}_2\text{-CO}$	2,1-2,4
$\text{CH}_3\text{-N}$	2,7-3,1	$\text{-CH}_2\text{-N}$	2,1-2,8
$\text{CH}_3\text{-O-}$	3,2-4,0	$\text{-CH}_2\text{-Ar}$	2,6-3,0
		$\text{-CH}_2\text{-O-}$	3,4-4,4
		$\text{CH}_2=\text{C-}$ (несопряж.)	4,6-5,0
		$\text{CH}_2=\text{C-}$ (сопряж.)	5,3-5,7
Метизовый протон	σ , ppm (м.д.)	Протоны при гетероатомах	σ , ppm (м.д.)
$=\text{CH-}$	1,4-1,9	R-OH	1,0-4,5
$=\text{CH-CO}$	2,4-2,7	Ar-OH	4,3-8,0
$\text{CH}\equiv\text{C-}$	2,4-3,1	Енолы	15-19
-CH- Ag	2,8-3,1	R-SH	1,2-2,1
$=\text{CH- S-}$	3,1-3,2	Ar-SH	3,0-3,6
$=\text{CH-O-}$	3,8-5,1	R-NH- (амины)	0,5-3,3
$=\text{CH-Hal}$	4,0-4,2	Ar-NH-	2,9-4,7
-CH= (несопряж.)	5,2-5,7	-NH- (амиды)	5,4-8,1
-CH= (сопряж.)	5,7-6,7	RN^+H_3	7,7-8,8
-CH= (аромат.)	6,1-9,3	R-COOH	9,2-13,2
-CH=O	9,3-10,1		
$=\text{CH-}$ мостиковый	2,1-2,5		

**Характеристические полосы поглощения
некоторых групп атомов**

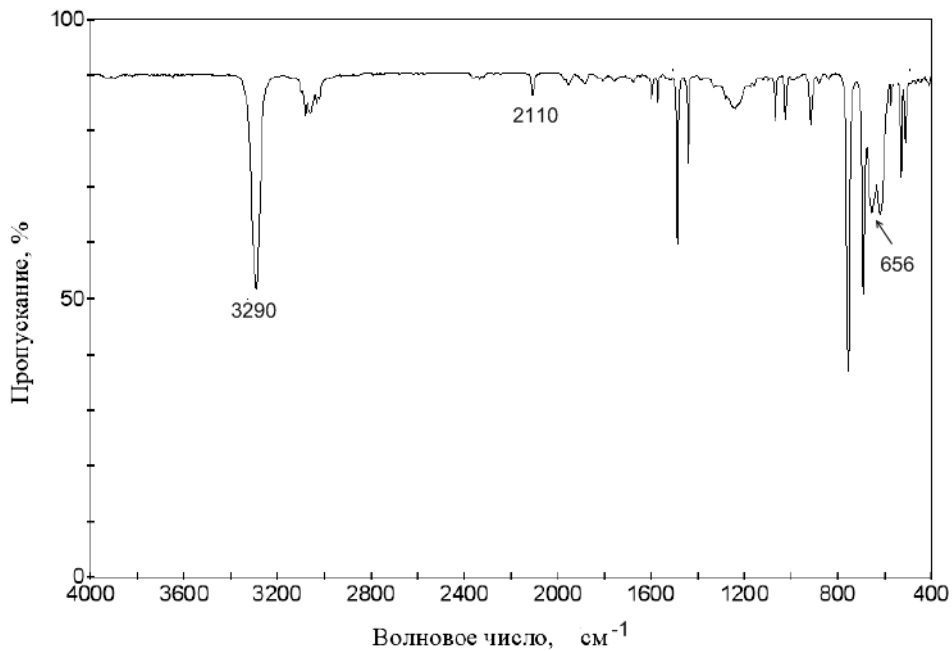
Структурная единица	Частота, см ⁻¹	Структурная единица	Частота, см ⁻¹
1	2	3	4
<i>Валентные колебания</i>			
О–Н (спирты)	3600–3200	$>C=C<$ алкены	1680–1620
О–Н (карбоновые кислоты)	3600–2500	$>C=O$ карбонильные соединения	
$>N-H$	3500–3350	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array} \quad RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown R_1 \end{array}$ альдегиды и кетоны	1750–1710
$sp^3 C-H$	3320–3310	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ карбоновые кислоты	1725–1700
$sp^2 C-H$	3100–3000		
$sp^3 C-H$	2950–2850	$\left\{ RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \right\}_n O$ ангидриды кислот	1850–1800 и 1790–1740
$sp^2 C-O$	1200	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Hal \end{array}$ ацилгалогениды	1815–1770
$sp^3 C-O$	1200–1025	$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OR_1 \end{array}$ сложные эфиры	1750–1730
		$RC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ амиды	1700–1680
$C \equiv C$	2200–2100	$-C \equiv N$	2280–2240
<i>Деформационные колебания с определенным положением в спектре</i>			
Алкены		Производные бензола	
$-CH=CH_2$	990, 910	монозамещенные	770–730 и 710–690
$>C=CH_2$	890	о-дизамещенные	770–735
<i>цис</i> - $RCH=CHR'$	730–665	<i>м</i> -дизамещенные	810–750 и 730–680
<i>транс</i> - $RCH=CHR'$	980–960	<i>п</i> -дизамещенные	840–790

Окончание прил. 3

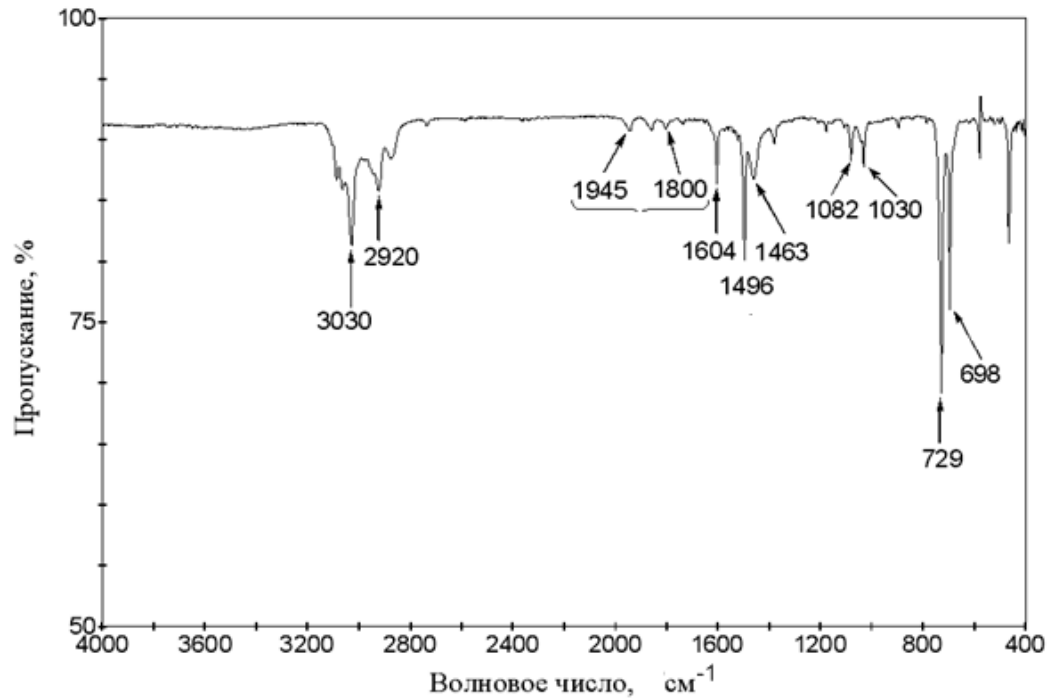
Связь, группа	Вид колебаний	Интенсивность	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	λ , мкм
C-H	Валентные	Большая	2700-3300	3,0-3,7
		Средняя	5600-6300	1,6-1,8
		Слабая	8300-9000	1,1-1,2
	Деформ-ые	Средняя	4200-5000	2,0-2,4
		Средняя	1300-1500	6,8-7,7
		Слабая	800-830	12,0-12,5
O-H	Валентные	Большая	3000-3700	2,7-3,3
		Большая	6700-7100	1,4-1,5
	Деформ-ые	Средняя	1200-1500	6,9-8,3
N-H	Валентные	Средняя	3000-3700	2,7-3,3
		Большая	6300-7100	1,4-1,6
	Деформ-ые	Слабая	9000-10000	1,0-1,1
		Большая	1500-1700	6,1-6,7
C-C	Валентные	Средняя	800-1200	8,3-12,5
		Средняя	900-1300	7,7-11,1
	C=C	Средняя	1600-1700	5,9-6,3
		Средняя	3300-3600	2,8-3,0
	C=O	Слабая	5000-5300	1,9-2,0
		Средняя	1600-1700	5,9-6,3
	C≡C	Слабая	2100-2400	4,2-4,8
		Средняя	2100-2400	4,2-4,8
C-F	Валентные	Большая	1000-1350	7,4-10,0
		Средняя	710-770	13-14
		Средняя	500-670	15-20
		Средняя	480-600	17-21
Карбонаты	Валентные	Большая	1400-1450	6,9-7,1
		Средняя	860-880	11,4-11,6
Сульфаты	Валентные	Большая	1080-1120	8,9-9,3
		Средняя	610-680	14,7-16,4
Нитраты	Валентные	Большая	1350-1390	7,2-7,4
		Средняя	820-840	11,9-12,3
Фосфаты	Валентные	Слабая	1000-1100	9,0-10,0
		Слабая	900-1100	9,0-11,1
Силикаты	Валентные	Слабая	900-1100	9,0-11,1

ИК-спектры органических веществ для расшифровки

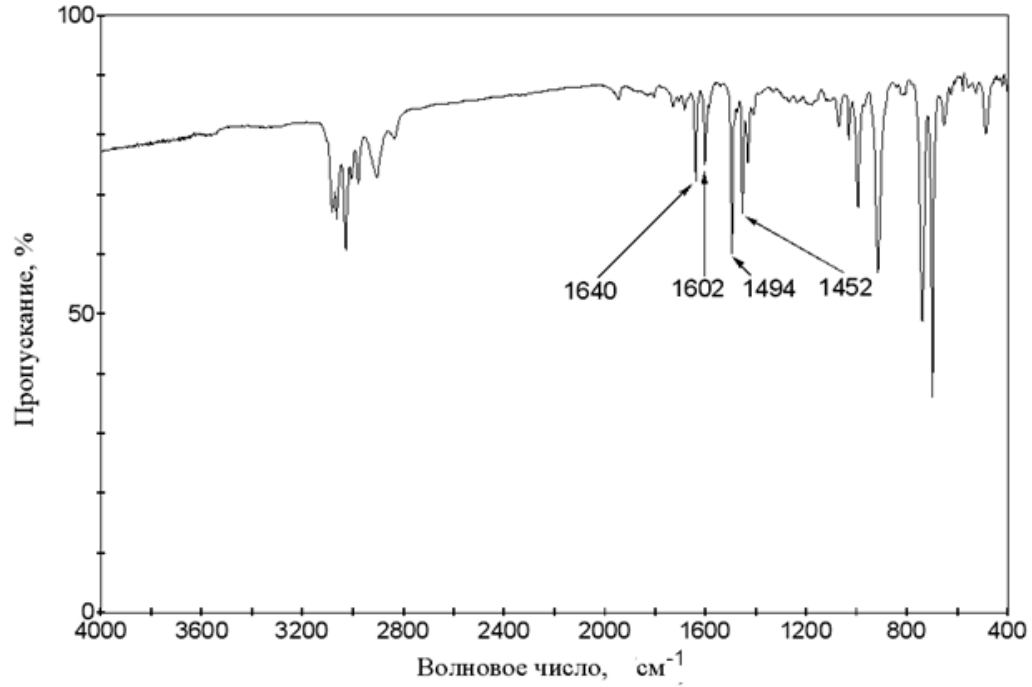
a)



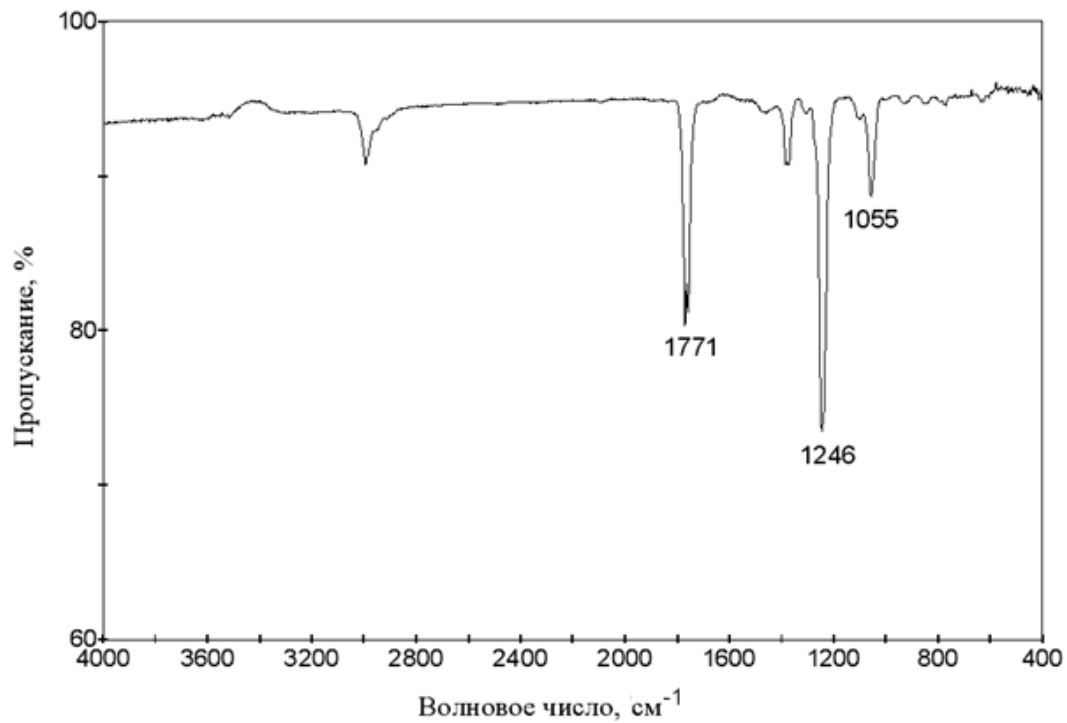
б)




в)



з)



		Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева						VII (H)		VIII		
		Д. И. Менделеева						(H)		VIII		
		II	III	IV	V	VI						
1	1	H 1,00794 водород							2	He 4,002602 гелий	 Периодический закон открыт Д.И. Менделеевым в 1869 г.	
2	2	Li 6,941 литий	Be 9,01218 бериллий	B 10,811 бор	C 12,011 углерод	N 14,0067 азот	O 15,9994 кислород	F 18,998403 фтор	Ne 20,179 неон			
3	3	Na 22,98977 натрий	Mg 24,305 магний	Al 26,98154 алюминий	Si 28,0855 кремний	P 30,97376 фосфор	S 32,066 сера	Cl 35,453 хлор	Ar 39,948 аргон			
4	4	K 39,0983 калий	Ca 40,078 кальций	Sc 44,95591 скандий	Ti 47,88 титан	V 50,9415 ванадий	Cr 51,9961 хром	Mn 54,9380 марганец	Fe 55,847 железо	Co 58,9332 кобальт		
	5	Cu 63,546 медь	Zn 65,39 цинк	Ga 69,723 галлий	Ge 72,59 германий	As 74,9216 мышьяк	Se 78,96 селен	Br 79,904 бром	Kr 83,80 криптон			
	6	Rb 85,4678 рубидий	Sr 87,62 стронций	Y 88,9059 иттрий	Zr 91,224 цирконий	Nb 92,9064 ниобий	Mo 95,94 молибден	Tc [98] технеций	Ru 101,07 рутений	Rh 102,9055 родий	Pd 106,42 палладий	
	7	Ag 107,8682 серебро	Cd 112,41 кадмий	In 114,82 индий	Sn 118,710 олово	Sb 121,75 сурьма	Te 127,60 теллур	I 126,9045 йод	Xe 131,29 ксенон			
	8	Cs 132,9054 цезий	Ba 137,33 барий	La* 138,9055 лантан	Hf 178,49 гафний	Ta 180,9479 тантал	W 183,85 вольфрам	Re 186,207 рений	Os 190,2 осмий	Ir 192,22 иридий	Pt 195,08 платина	
	9	Au 196,9665 золото	Hg 200,59 ртуть	Tl 204,383 таллий	Pb 207,2 свинец	Bi 208,9804 висмут	Po [209] полоний	At [210] астат	Rn [222] радон			
	10	Fr [223] франций	Ra [226] радий	Ac** [227] актиний	Rf [261] резерфордий	Db [262] дубний	Sg [263] сигборгий	Bh [262] борий	Hs [265] гасий	Mt [266] майтнерий	Ds [271] дармштадтий	
	11	Rg [283] рентгений	Uub [283] унубий	(Uut) [] унунтий	(Uuq) [287] унунквадий	(Uup) [] унунпентий	(Uuh) [292] унунгексий	(Uus) [] унунсептий	Uuo [293] унуноктий			

* Лантаноиды

Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,9077 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,36 самарий	Eu 63 151,96 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,9254 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,9304 гольмий	Er 68 167,26 эрий	Tm 69 168,9342 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,967 лютеций
---------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

** Актиноиды

Th 90 232,0381 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,0289 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний	Am 95 [243] америй	Cm 96 [247] курий	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калифорний	Es 99 [252] эйбштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [288] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [260] лоуренсий
-----------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Целое число в скобках – массовое число наиболее устойчивого изотопа

ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)

Cs	K	Na	Ca	Mg	Al	B	P	H	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	2,0	2,1	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	—	P	M	M	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	—	M	M	H	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	—	H	H	P	—	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	—	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	—	H	—	—	—	M	—	—	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	—	—	H	—	—	H	H	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	H	—	—	—	H	—	—	—
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ →

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
2. *Васильев, В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 2: Физико-химические методы анализа: Учеб. Для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.
3. Аналитическая химия / Под ред. А.А. Ищенко – М., Высшая школа, 2004.
4. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии. Т.2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков – М., Химия, 1976.
5. *Алексеев, В.Н.* Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М., Химия, 1975.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1979.
7. *Барковский, В.Ф.* Основы физико-химических методов анализа: Учебник для техникумов / Под ред В.Ф. Барковского. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.
8. *Ляликов, Ю.С.* Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1978. – 536 с.
9. *Тикунова, И.В.* Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: Учеб. пособие / И.В. Тикунова, Н.А. Шаповалов, А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 2006. – 208 с.
10. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1997. – 248 с.
11. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 367с.
12. *Лопанов, А.Н.* Физико-химические методы анализа: учеб. пособие / А.Н. Лопанов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2006. – 160 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Основные правила и организация работы в лаборатории аналитической химии.....	4
1.1. Правила работы и техника безопасности в аналитической лаборатории	4
1.2. Правила поведения при несчастных случаях.....	5
1.3. Техника взвешивания и основные правила работы на аналитических весах.....	6
1.4. Правила ведения лабораторного журнала.....	8
1.5. Подготовка химической посуды к выполнению лабораторных работ.....	8
2. Математическая обработка результатов измерений.....	10
I. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	13
1.1. Метод нейтрализации (кислотно-основное титрование).....	15
Работа 1. Приготовление титрованного раствора щелочи и установка его титра.....	16
Работа 2. Определение содержания аммиака в солях аммония способом обратного титрования.....	19
Примеры решения задач	22
1.2. Методы редоксиметрии (окислительно-восстановительное титрование).....	24
Работа 3. Определение оксида кальция в известняке методом перманганат метрии.....	27
Работа 4. Иодометрическое определение Fe_2O_3 в силикатных материалах.....	32
Примеры решения задач	36
II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	40
2.1. Спектроскопические методы анализа.....	41
2.1.1. Оптические методы анализа.....	42
Работа 5. Фотометрическое определение содержания железа методом добавок.....	44
Работа 6. Фотометрическое определение железа в силикатных материалах методом стандартов.....	47
Работа 7. Фотометрическое определение алюминия в силикатных материалах методом калибровочного графика.....	50
Работа 8. Фотометрическое определение марганца и хрома при совместном присутствии в растворе.....	53

Работа 9. Определение концентрации хлорид-ионов турбидиметрическим методом.....	57
Примеры решения задач	59
2.1.2. Резонансные методы магнитной спектроскопии.....	62
Работа 10. Определение органических соединений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса.....	65
Примеры решения задач	68
2.1.3. Колебательные методы анализа.....	70
Работа 11. Определение органических соединений методом инфракрасной спектроскопии.....	72
Примеры решения задач	76
2.2. Электрохимические методы анализа.....	81
Работа 12. Кондуктометрическое определение содержания растворимых солей в строительных материалах.....	84
Работа 13. Определение концентрации кислоты методом кулонометрии при постоянном токе.....	88
Работа 14. Амперометрическое определение ионов цинка.....	90
Примеры решения задач	93
2.3. Хроматографические методы анализа.....	96
Работа 15. Разделение красителей на бумаге.....	97
Работа 16. Определение концентрации ионов кальция методом ионообменной хроматографии.....	100
Работа 17. Определение динамической обменной емкости и полной обменной емкости катионообменников.....	103
Работа 18. Определение общей обменной емкости глин.....	106
Примеры решения задач	109
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К КОЛЛОКВИУМАМ	112
Коллоквиум 1. Химические методы анализа.....	112
Коллоквиум 2. Спектроскопические (оптические) методы анализа.....	116
Коллоквиум 3. Электрохимические и хроматографические методы анализа.....	119
ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОМУ ЗАЧЕТУ	123
ИТОГОВЫЕ ТЕСТЫ	127
Заключение	135
Приложения	136
Приложение 1. ПМР-спектры органических веществ для расшифровки....	136
Приложение 2. Химические сдвиги для некоторых структурных фрагментов.....	142
Приложение 3. Характеристические полосы поглощения	

некоторых групп атомов.....	143
Приложение 4. ИК-спектры органических веществ для расшифровки.....	145
Приложение 5. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.....	149
Приложение 6. Шкала относительной электроотрицательности. Растворимость кислот, солей и оснований в воде.....	150
Библиографический список.....	151

Учебное издание

Полужктова Валентина Анатольевна
Мухачева Валентина Дмитриевна

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ПРАКТИКУМ**

Подписано в печать 05.09.14. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 9,1 Уч.-изд. л. 9,8.
Тираж 100 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46