

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

**В.Ф. Торосян**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**  
*МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ  
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ  
«ИНЖЕНЕРНАЯ ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»*

Издательство  
Юргинского технологического института (филиала)  
Томского политехнического университета  
Юрга 2009

**ББК 74.202.5**

**УДК 546**

**Т 61**

**Торосян В.Ф.**

**Т 61** Аналитическая химия и Физико-химические методы анализа. Методические указания и задания для самостоятельной работы студентов – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2009. – 83 с.

В методических указаниях по всем разделам курса имеются задачи, упражнения и примеры их решения. Задания составлены с использованием известной учебной и учебно-методической литературы и предназначены для самостоятельного выполнения и для подготовки к экзамену.

**УДК 546**

*Рецензент:*

*Доктор химических наук, профессор Еремин Л.П.*

© Юргинский технологический институт (филиал)  
Томского политехнического университета, 2009

© Оформление. Издательство Юргинского технологического института (филиала)  
Томского политехнического университета, 2009

## I. ВВЕДЕНИЕ

Курс аналитической химии дает теоретическую и практическую подготовку студента, предполагает получение им знаний и навыков, необходимых для решения задач по установке качественного, количественного и структурного состава веществ. Аналитическая химия как наука в последнее время претерпела существенные изменения. Значительно расширился круг объектов исследования, среди которых многочисленны органические вещества, соединения тяжелых металлов и др.. Цель преподавания дисциплины заключается в обучении студентов теоретическим основам аналитической химии и приобретению ими навыков практического применения методов качественного и количественного анализа, активному использованию этих методов, правильной оценке полученных результатов. Изучение курса "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" основывается на базе курса «Общая и неорганическая химия». Предполагается, что студент умеет выполнять частные реакции открытия катионов и анионов, может рассчитать концентрации  $H^+$ ,  $OH^-$  – ионов имеет представление о гидролизе солей различного типа, о комплексных соединениях, о малорастворимых соединениях и может на основании ПР вычислить концентрации ионов в растворе (и наоборот); умеет уравнивать окислительно-восстановительные реакции и т.д.

Студент должен знать:

1. Теоретические основы аналитической химии.
2. Принципы и методы химического качественного анализа (дробный и систематический).
3. Принципы и методы химического количественного анализа (гравиметрия и титриметрия).
4. Теоретические основы физико-химических (инструментальных) методов анализа, их применение для определения качественного и количественного состава анализируемых объектов.

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной, справочной и методической литературой по аналитической химии.
2. Правильно выбирать метод анализа в соответствии с поставленной аналитической задачей и заданной точностью определения.
3. Владеть техникой и осуществлять различные гравиметрические и титриметрические определения.

4. Правильно выполнять расчеты результатов анализа и оценивать их с помощью методов математической обработки.

5. Работать с приборами – аналитическими весами, рН-метрами, иономерами, установками для электрохимических методов анализа, фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами, газожидкостными и жидкостными хроматографами.

Студент выполняет ИДЗ в установленный срок. ИДЗ №1 включает качественный анализ, идз №2 количественный анализ (методы кислотно-основного титрования, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования и гравиметрии), идз№3 инструментальные методы анализа.

### 1.ОФОРМЛЕНИЕ ИДЗ

1. На обложке тетради написать:

Аналитическая химия

ИДЗ № . . . студента гр....

факультета Экономики и Менеджмента ЮТИ ТПУ

Фамилия, имя, отчество

Дата

Номер варианта ИДЗ определяется порядковым номером студента в журнале Например: №1 выполнение заданий с 1 по 10, №2 с 11 по 20 – задания с 11 по 20, №3 – задания с 21 по30 и т.д.

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

## Тема 1. Качественный анализ – дробный и систематический

При выполнении задания по этой теме необходимо знать сероводородную (сульфидную) и кислотно-основную классификации катионов на аналитические группы и групповые реагенты, уметь писать уравнения реакций в ионном виде катионов металлов соответствующих групп с этими реагентами. При написании реакций обнаружения катионов обратить особое внимание на условия их выполнения и мешающее действие других ионов. В данных методических указаниях и методических указаниях изучение свойств катионов основано на сульфидной классификации катионов, согласно которой необходимо выполнять задание по составлению хода анализа.

Таблица 1

Сульфидная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$	нет	Сульфиды, карбонаты, хлориды растворимы в воде
II	$Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$ , pH=9,2	Карбонаты не растворимы в воде
III	$Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$	$(NH_4)_2S$ , pH=9,2	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах
IV	$Cu^{2+}$ , $Bi^{3+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$ , $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$ , $AsO_4^{3-}$ , $AsO_3^{3-}$	$H_2S$ , pH=0,5	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах

V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
---	---	-----	---

Таблица 2

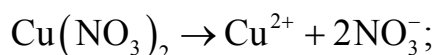
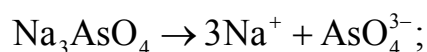
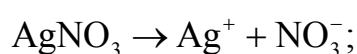
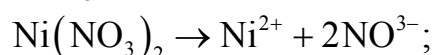
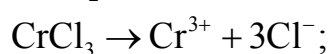
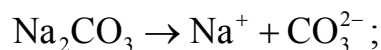
## Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Растворимость соединений
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфаты нерастворимы в воде и кислотах
IV	$\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{AsO}_4^{3-},$ $\text{AsO}_3^{3-}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке щелочей
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+},$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+},$ $\text{Sb}^{5+}$	NaOH ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочей и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$ (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака

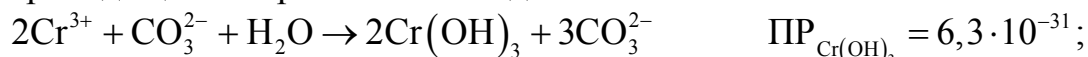
Пример: Смесь сухих солей: карбонат натрия (избыток), хлорид бария, хлорид хрома(III), нитрат никеля, нитрат серебра, арсенат натрия, нитрат меди, хлорид калия растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему анализа.

Решение:

Рассмотрим, какие ионы находятся в растворе при диссоциации взятых солей:



Рассмотрим возможные взаимодействия между ионами, приводящие к образованию осадков:



Выпадение в осадок  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  маловероятно, так как растворимость  $\text{AgCl}$  меньше (см. пример к теме 3). В осадке могут быть также  $\text{NiCO}_3$  и  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . После составления схемы анализа необходимо написать реакции разделения, реакции перевода осадков в раствор и реакции обнаружения в ионном виде присутствующих в смеси катионов. Окислительно-восстановительные реакции необходимо составлять электронно-ионным методом.

**Тема 2. Гомогенные равновесия. Теория электролитической диссоциации. Расчет рН в растворах сильных и слабых кислот и оснований. Химическое равновесие Закон действующих масс.**

**Буферные растворы, расчет рН в буферных растворах**

При выполнении задания по этой теме важно правильно применять основные положения теории электролитической диссоциации для

написания уравнений диссоциации сильных и слабых электролитов. Используя константы кислотности ( $K_a$ ) и основности ( $K_b$ ) необходимо уметь выводить формулы для расчета  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  и рН, рОН в растворах слабых кислот и оснований, а также в присутствии их солей. Следует изучить механизм действия буферных растворов и использование их в систематическом ходе анализа.

Пример 1. Рассчитать рН в 0,025 М растворе хлороводородной кислоты.

Решение:



$$[H^+] = c(HCl) = 0,025 \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,025 = 1,6.$$

Пример 2. Рассчитать рН 0,015 М раствора муравьиной кислоты. Как изменится рН, если к 20 мл этого раствора прибавить 25 мл 0,01 М раствора формиата натрия?

Решение:



$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}.$$

До добавления формиата натрия  $[H^+] = [HCOO^-]$ ;

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HCOOH]};$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c(HCOOH)} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,015} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 2,79.$$

Рассчитаем концентрации муравьиной кислоты и формиата натрия после смешивания растворов

$$c(HCOOH) = \frac{0,015 \cdot 20}{20 + 25} = 0,0067 \text{ моль/л.}$$

$$c(HCOO^-) = \frac{25 \cdot 0,01}{20 + 25} = 0,0055 \text{ моль/л.}$$

При добавлении формиата натрия диссоциация муравьиной кислоты подавлена, следовательно  $[HCOO^-] = c(HCOONa) = 0,0055 \text{ моль/л}$ , рН=3,67.



$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{K}_a][\text{НСООН}]}{[\text{НСОО}^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0067}{0,0055} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

При добавлении формиата натрия рН раствора повышается за счет подавления диссоциации муравьиной кислоты в присутствии одноименного иона.

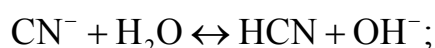
### **Тема 3. Протолитические равновесия в растворах солей. Степень и константа гидролиза. Расчет рН в растворах гидролизующихся солей**

В водных растворах соли, содержащие катионы слабых оснований, и анионы слабых кислот подвергаются гидролизу, то есть взаимодействуют с протонами или гидроксильными группами нейтральных молекул воды. В растворах устанавливается гидролитическое равновесие, которое характеризуется константой гидролиза ( $K_h$ ). При изучении этой темы необходимо обратить внимание на правильное написание уравнений реакций гидролиза в ионном виде и выражение константы гидролиза. Уметь выводить расчетные формулы степени гидролиза ( $h$ ) и рН растворов гидролизующихся солей, знать факторы, влияющие на гидролиз. Особое внимание обратить на реакции гидролиза карбоната аммония и сульфида аммония, которые являются групповыми реагентами и используются для отделения катионов II и III аналитических групп.

Пример 1.

Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,05 М раствора цианида калия ( $K_a = 7,9 \cdot 10^{-10}$ ).

Решение:



$$K_p = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]},$$

$$K_h = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7,9 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-].$$

Если степень гидролиза соли меньше 10%, то можно принять, что  $[\text{CN}^-] = c(\text{KCN})$ . Подставим значения равновесных концентраций в уравнение константы гидролиза:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(\text{KCN})};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_a c(\text{KCN})} = \sqrt{1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 8 \cdot 10^{-4} = 3,1;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,1 = 10,9;$$

$$h = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,05} \cdot 100 = 1,6\%.$$

Степень гидролиза меньше 10%, следовательно, наше допущение справедливо.

**Тема 4. Гетерогенные равновесия в аналитической химии. Произведение растворимости (константа растворимости). Условия образования осадков. Влияние на полноту осаждения одноименного иона, pH раствора, постороннего электролита ("солевой эффект")**

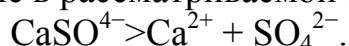
Гетерогенные равновесия устанавливаются на границе раздела фаз (осадок – насыщенный раствор над осадком). Данное равновесие характеризует константа растворимости (Ks) или произведение растворимости (ПР). Используя значения ПР (Ks) необходимо уметь рассчитывать молярные (моль/л) и массовые (г/л) концентрации ионов в растворе малорастворимого соединения в воде и в присутствии одноименных ионов. Следует знать условие образования осадков и уметь решать вопрос о возможности их образования при смешивании растворов.

Пример 1.

Рассчитать молярную (моль/л) и массовую (г/л) растворимость сульфата кальция, если  $\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .

Решение:

Запишем равновесие в рассматриваемой системе:



Обозначим молярную концентрацию соли в насыщенном растворе (растворимость) – s (моль/л), тогда  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s$ .

Запишем выражение ПР

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s^2, \quad s = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Массовая растворимость сульфата кальция будет равна:

$$S(\text{г/л}) = s(\text{моль/л}) \cdot M(\text{CaSO}_4) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 0,68 \text{ г/л}.$$

Пример 2.

Смешали 500 мл 0,002 М раствора хлорида бария и 500 мл 0,001 М раствора сульфата калия. Выпадет ли в этих условиях осадок сульфата бария?  $PP(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$ . Условие образования осадков: произведение концентрации ионов должно быть больше произведения растворимости ПКИ  $> PP$ .

$$PKI = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}).$$

При смешивании равных объемов растворов, концентрации ионов уменьшаются в 2 раза, следовательно  $[\text{Ba}^{2+}] = c(\text{BaCl}_2) = 0,001$  моль/л  $[\text{SO}_4^{2-}] = c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,0005$  моль/л.

$PKI = 0,001 \cdot 0,0005 = 5 \cdot 10^{-5}$ .  $PKI > PP$ , осадок выпадает.

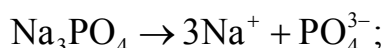
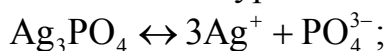
Пример 3.

Рассчитать растворимость фосфата серебра в 0,02 М растворе фосфата натрия.

$$PP(\text{Ag}_3\text{PO}_4)=1,3 \cdot 10^{-20}.$$

Решение:

Запишем уравнения равновесий для данной системы



$$PP(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}]^3 [\text{PO}_4^{3-}].$$

Обозначим растворимость фосфата серебра в насыщенном растворе через  $s$ , тогда  $[\text{Ag}^+] = 3s$ , в присутствии одноименного иона растворимость фосфата серебра понижается, поэтому равновесная концентрация фосфат-иона будет определяться концентрацией фосфата натрия  $[\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,02$  моль/л. Подставим эти обозначения в выражение  $PP$

$$PP(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = s^3 \cdot c(\text{Na}_3\text{PO}_4);$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{PP(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{9 \cdot c(\text{Na}_3\text{PO}_4)}} = \sqrt[3]{\frac{1,3 \cdot 10^{-20}}{9 \cdot 0,02}} = 4,16 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

### Тема 5. Равновесия в растворах комплексных соединений.

#### Константы устойчивости и нестойкости. Влияние избытка лиганда, разрушение комплексных соединений

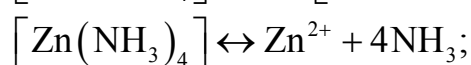
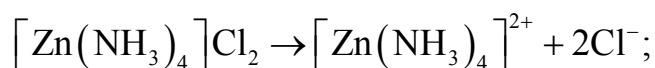
В водных растворах комплексных соединений устанавливается равновесие, которое характеризуется константой устойчивости ( $K_{уст}$ ) или величиной обратной ей, константой нестойкости ( $K_{н}$ ). Пользуясь величиной соответствующей константы необходимо уметь рассчитывать равновесные концентрации ионов в растворе комплексных соединений в присутствии избытка лиганда и без избытка

лиганда. Следует знать способы разрушения комплексов и уметь проводить расчеты, связанные с разрушением комплексов за счет образования малорастворимых соединений.

Пример 1.

Рассчитать равновесную концентрацию ионов  $Zn^{2+}$  в 1М растворе  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ ,  $lgK_{уст.}=8,7$ .

Решение:



$$K_{уст} = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}; \quad K_{уст} = 10^{8,7} = 2,0 \cdot 10^9.$$

Обозначим  $[Zn^{2+}] = x$  моль/л, тогда  $[NH_3] = 4x$  моль/л. Величина  $x \ll 1$ , ею можно пренебречь, поэтому равновесная концентрация  $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = c([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 1$  моль/л. Подставим равновесные концентрации ионов в выражение константы устойчивости

$$2 \cdot 10^9 = \frac{1}{x \cdot (4x)^4} = \frac{1}{256x^5};$$

$$x = \sqrt[5]{\frac{1}{2 \cdot 10^9 \cdot 256}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 2.

Будет ли выпадать осадок оксалата цинка при добавлении к 0,001 М раствору  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  0,1 моль/л оксалата натрия, если равновесная концентрация аммиака в растворе составляет 0,1 моль/л.

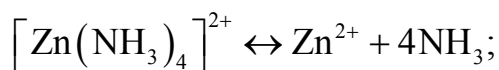
$$IP(ZnC_2O_4) = 2,75 \cdot 10^{-8}, \quad K_{уст}([Zn(NH_3)_4]^{2+}) = 2,0 \cdot 10^9.$$

Решение:

Осадок будет образовываться, если выполняется условие:  $PKI > IP$ .  $PKI = c(Zn^{2+}) \cdot c(C_2O_4^{2-})$ ;

$$C(C_2O_4) = c(Na_2C_2O_4) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Равновесную концентрацию ионов цинка рассчитаем из константы устойчивости аммиакатного комплекса цинка.



$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}.$$

В растворе присутствует избыток аммиака, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования комплекса, диссоциация комплекса подавлена  $[\text{NH}_3] = 0,1$  моль/л.

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{K_{\text{уст}} [\text{NH}_3]^4} = \frac{0,001}{2,0 \cdot 10^9 \cdot 0,1^4} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

ПКИ < ПР, осадок в данных условиях не образуется.

## **Тема 6. Окислительно-восстановительные системы.**

### **Стандартный и реальный окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Влияние рН комплексообразования и осаждения на величину окислительно-восстановительного потенциала. Направление, последовательность протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.**

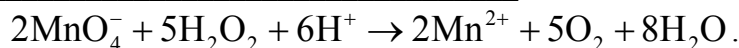
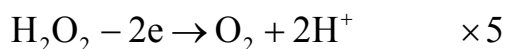
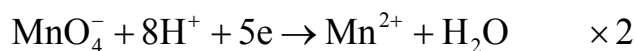
Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности редокс-пары являются значения стандартного и реального окислительно-восстановительного потенциала. Реальный окислительно-восстановительный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста. При изучении этой темы следует обратить внимание на правильное написание уравнения Нернста для различных случаев окислительно-восстановительных систем: с участием твердых веществ, с участием ионов водорода и гидроксид-ионов и т. д., а также на расчет потенциала с учетом равновесных концентраций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций необходимо составлять электронно-ионным методом. Молекулярные уравнения составлять не следует. На основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов уметь определять направление протекания реакций. Обратить особое внимание как меняется величина потенциала системы при образовании комплексного и малорастворимого соединения.

#### **Пример 1.**

Составить уравнение реакции между перманганат-ионом и пероксидом водорода в кислой среде электронно-ионным методом и

записать уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем.

Решение:



Составляем уравнения Нернста для окислительно-восстановительных систем:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]};$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}.$$

Пример 2.

Можно ли в кислой среде действием дихромата калия окислить: а)  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ; б)  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ ?

Решение:

Для решения вопроса необходимо сравнить стандартные окислительно-восстановительные потенциалы окислительно-восстановительных систем. Более сильным окислителем будет окисленная форма той системы стандартный окислительно-восстановительный потенциал, которой больше.

$$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ в}; \quad E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ в}; \quad E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ в}.$$

Потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ , больше, чем потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и меньше, чем потенциал системы  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , следовательно,  $\text{Fe}^{2+}$  можно окислить до  $\text{Fe}^{3+}$  действием дихромата калия, а  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  не окисляется.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

по теме:

"Теоретические основы аналитической химии и качественный анализ"

1. На раствор, содержащий нитрит и нитрат ионы подействовали а) алюминиевой пылью в присутствии гидроксида натрия, б) иодидом калия в присутствии уксусной кислоты. Составить уравнения

окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом.

2. Смесь сухих солей: нитрат серебра, арсенат натрия, хлорид калия, хлорид аммония растворили в воде. В виде какого соединения выпадет в осадок ион серебра? Составьте схему хода анализа, напишите уравнения реакций в ионном виде разделения, растворения, образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в растворе катионов.

3. Рассчитать рН и степень диссоциации 1М раствора гидроксида аммония. Как изменится рН и степень гидролиза этого раствора после добавления к нему сухого хлорида аммония до концентрации 0,2 моль/л?

4. Сколько грамм формиата калия нужно прибавить к 1 литру 2н раствора муравьиной кислоты, чтобы получилась буферная смесь с рН равным 2.

5. Рассчитать значение рН в растворе, полученном при сливании 40 мл 0,05 М раствора уксусной кислоты и 20 мл 0,1М раствора гидроксида калия. Какова степень гидролиза соли в полученном растворе?

6. Рассчитать растворимость фосфата серебра в 0,05 М растворе нитрата калия.

7. Образуется ли осадок сульфата стронция, если к 0,2 М раствору хлорида стронция прибавить равный объем насыщенного раствора сульфата кальция.

8. Написать уравнения диссоциации комплексных ионов и рассчитать равновесную концентрацию ионов цинка в 0,01 М растворе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и в 0,1М растворе  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2+}$ . В каком растворе концентрация ионов цинка будет больше?

9. Рассчитать концентрацию бромид-ионов в 0,002 М растворе аммиачного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , содержащем 0,005 моль/л аммиака, которую надо создать, чтобы образовался осадок бромида серебра.

10. Рассчитать, как изменится потенциал системы  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ , если к раствору, содержащему 0,1 моль/л ионов ртути (II), добавить твердый иодид калия до концентрации 0,015 моль/л.

11. При анализе на раствор, содержащий  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  действовали избытком гидроксида калия в присутствии пероксида водорода. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом.

12. Составить схему хода анализа, напишите уравнения реакций в ионном виде разделения, растворения образующихся осадков и

обнаружения катионов в растворе, содержащем  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

13. К 20 мл 0,1 М раствору аммиака прибавили 10 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Рассчитать рН полученного раствора.

14. Буферный раствор содержит 0,5 моль/л уксусной кислоты и 0,25 моль/л ацетата натрия. Рассчитать рН раствора. Как изменится рН при добавлении к 1 литру этого раствора 0,25 моль хлороводородной кислоты?

15. Рассчитать степень гидролиза и рН 0,06 М раствора карбоната натрия.

16. Рассчитать молярную (моль/л) и массовую (г/л) растворимость сульфата кальция.

17. Образуется ли осадок гидроксида магния, если к 20 мл 0,05 М раствору хлорида магния прибавить аммиак до концентрации 0,3 моль/л и 8 г хлорида аммония.

18. Рассчитать равновесную концентрацию ионов меди, если в 100 мл раствора содержится 0,16 г сульфата меди(II) 0,6 г аммиака.

19. При какой концентрации гидроксид-ионов будет образовываться осадок гидроксида меди (II) из 0,001 М раствора  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

20. К 0,1 М раствору нитрата серебра, являющемуся одним из электролитов в гальваническом элементе, который состоит из пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  и стандартного водородного электрода, прибавили эквивалентное количество сульфида аммония. Учитывая  $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S})$ , решите, будет ли происходить изменение направления тока в элементе?

21. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом, если на раствор содержащий а) ионы  $\text{Cr}^{3+}$  подействовать пероксидом водорода в щелочной среде, б) ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  подействовать пероксидом водорода в кислой среде.

22. Смесь сухих солей: нитрат марганца(II), нитрат висмута, хлорид калия, нитрат ртути (I), нитрат стронция растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа, напишите уравнения реакций в ионном виде для разделения, растворения, образующихся осадков и обнаружения катионов в смеси.

23. К 0,5 М раствору уксусной кислоты добавлена хлороводородная кислота до рН=0,5. Рассчитать степень диссоциации уксусной кислоты и концентрацию ацетат-ионов в полученном растворе.

24. Буферный раствор содержит 0,5 моль/л гидроксида аммония и 0,25 моль/л нитрата аммония. Рассчитать рН раствора. Как изменится



pH этого раствора при добавлении 1 л а) 0,2 моль хлороводородной кислоты, б) 0,25 моль гидроксида натрия?

25. Рассчитать для 0,1 М раствора бензоата натрия константу гидролиза, pH и степень гидролиза.

26. Рассчитать сколько молей серебра находится в 500 мл насыщенного раствора хромата серебра.

27. Выпадет ли осадок сульфата бария, если смешать 0,15 мл 0,1 М раствора сульфата натрия и 2 мл 0,001 М раствора хлорида бария.

28. Сколько моль/л аммиака необходимо добавить к 1 л 0,02 М раствору нитрата серебра, чтобы понизить равновесную концентрацию ионов серебра до  $10^{-7}$  моль/л.

29. При какой концентрации сульфид-иона начнется выпадение осадка сульфида кадмия из раствора, содержащего 0,05 моль/л  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и 0,1 моль/л цианида калия.

30. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  при концентрации ионов водорода, равной а) 1 моль/л, б) 0,1 моль/л. Возможно ли окислить хлорид-ион и бромид-ион до свободных галогенов при этих значениях кислотности?

31. На сульфид ртути подействовали: а) смесью концентрированных азотной и соляной кислот, б) сульфидом натрия. Составьте уравнения реакций в ионном виде.

32. Смесью сухих солей: нитрат серебра, хлорид бария, нитрат хрома(III), хлорид сурьмы(III) растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде для разделения, растворения, образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в смеси катионов.

33. Рассчитать pH раствора, полученного при добавлении к 500 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты 8,2 г кристаллического ацетата натрия.

34. Рассчитать pH буферного раствора, полученного при сливании 1 л 0,5 М раствора гидроксида аммония и 1 л 0,5 М раствора хлорида аммония. Как изменится pH раствора при добавлении 5 мл 0,5 М раствора хлороводородной кислоты к 50 мл буферной смеси.

35. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH в 0,09 М растворе бромид-иона аммония. Выведите формулы для расчета.

36. Рассчитать молярную растворимость (моль/л) и массовую растворимость (г/л) фосфата бария в 0,025 М растворе фосфата натрия.

37. Образуется ли осадок сульфата свинца, если к насыщенному раствору хлорида свинца прибавить равный объем 0,2 М раствора серной кислоты.

38. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра в растворе, содержащем 0,001 моль/л нитрата серебра и 0,102 цианида калия.

39. Будет ли образовываться осадок иодида серебра при добавлении твердого иодида калия до концентрации 0,25 моль/л к 0,002 М раствору цианидного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , если равновесная концентрация цианид-иона 0,01 моль/л.

40. Рассчитать равновесный потенциал системы  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$  при концентрации гидроксид-ионов а) 10 моль/л, б) 10 моль/л. Для расчета принять  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_3^{2-}]$ . Как влияет на восстановительные свойства сульфита увеличение концентрации гидроксид-ионов.

41. Составьте уравнения реакций в ионном виде, происходящие при действии иодида калия на раствор, содержащий: а)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , б)  $\text{CuCl}_2$ , в)  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ .

42. Смесь сухих солей: нитрат серебра, нитрат ртути (II), хлорид хрома(III), нитрат марганца(II), нитрат свинца растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде для разделения, растворения, образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в смеси катионов.

43. К 50 мл 0,4 М раствора гидроксида аммония добавили 50 мл 0,6 М раствора нитрата аммония. Рассчитать pH раствора и степень диссоциации гидроксида аммония.

44. Как изменится pH 0,1 М формиатной буферной смеси при добавлении к 1 л этого раствора а) 0,05 моль HCl, б) 0,05 моль KOH.

45. К 20 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты добавили 40 мл 0,05 М раствора гидроксида аммония. Рассчитать pH полученного раствора.

46. В насыщенном растворе иодида свинца концентрацию иодид-ионов увеличили в 10 раз. Рассчитать концентрацию ионов свинца в полученном растворе.

47. В 12 л воды растворили 0,01 г бромиды калия и прибавили 1 мл 0,1 раствора нитрата серебра. Будет ли образовываться осадок бромида серебра?

48. Смешаны равные объемы 0,02 М раствора нитрата серебра и 0,04 М раствора аммиака. Рассчитать равновесную концентрацию ионов серебра в полученном растворе.

49. При какой концентрации гидроксид-ионов будет образовываться осадок гидроксида кадмия в 0,005 М растворе  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , если равновесная концентрация аммиака равна 0,1 моль/л.

50. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$  при концентрации ионов водорода равной: а) 1

моль/л, б) 0,001 моль/л. Для расчета принять  $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-]$ . Возможно ли окислить хлорид-ионы броматом до свободного хлора при этих концентрациях ионов водорода?

51. Составьте уравнения реакций в ионном виде, если на раствор, содержащий ионы:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  подействовали: а) избытком гидроксида натрия, б) избытком раствора аммиака.

52. Переведите в раствор осадок из сульфидов висмута, мышьяка (III), кобальта (II), железа (III). Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде разделения, растворения осадков, и обнаружения присутствующих в растворе катионов.

53. Рассчитать значения pH раствора, полученного при сливании 40 мл 0,2 М раствора уксусной кислоты и 20 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

54. Смешаны равные объемы 0,4 М раствора гидроксида аммония и 0,4 М раствора нитрата аммония. Рассчитать pH этого раствора. Как изменится pH раствора после добавления к нему 0,05 моль/л хлороводородной кислоты.

55. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора ацетата аммония. Выведите формулы для расчета.

56. Рассчитать концентрацию ионов магния в растворе, если к 100 мл насыщенного раствора гидроксида магния добавлено 10 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия.

57. При какой концентрации хромат-ионов начнется образование осадка хромата свинца из 0,08 М раствора нитрата свинца.

58. Рассчитать равновесную концентрацию ионов меди в 0,01 М растворе  $[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{2-}$ , содержащего избыток роданид-ионов 1 моль/л.

59. Рассчитать концентрацию тиосульфат-ионов, которую необходимо создать в растворе для маскировки ионов серебра в 0,001 М растворе нитрата серебра, в который добавлен 0,1 моль/л хлорид калия. В указанных условиях может образоваться комплекс  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

60. Чему равен окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$  при: а)  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л, б)  $\text{pH} = 8$ . Для расчета принять  $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = [\text{HAsO}_2]$ . В каком случае пойдет реакция окисления иодид-ионов до свободного иода, и в каком - восстановления свободного иода.

61. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом, если на раствор, содержащий ион марганца (II), подействовали: а) висмутатом натрия в присутствии азотной кислоты, б) пероксидисульфатом аммония, в) оксидом свинца (IV).

62. Смесь сухих солей: нитрат ртути (I), хлорид хрома (III), нитрат цинка растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы

будут в растворе? Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде для разделения, растворения, образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в растворе катионов.

63. Рассчитать концентрацию ионов водорода, рН, степень диссоциации в растворе: а) 0,2 М уксусной кислоты, б) 0,2 М уксусной кислоты в присутствии 1 М ацетата натрия.

64. Рассчитать рН раствора, содержащего 0,015 моль/л гидроксида натрия и 0,01 моль/л хлорида аммония. Как изменится рН этого раствора, если к 1 л его прибавить 0,001 моль гидроксида натрия.

65. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,2 М раствора формиата натрия. Выведите формулы для расчета.

66. Рассчитать молярную (моль/л) и массовую (г/л) растворимость хлорида серебра в 0,15 М растворе хлорида калия.

67. При каком значении рН начнет выпадать осадок гидроксида магния из 0,02 М раствора хлорида магния.

68. К 25 мл 0,02 М раствору хлорида ртути (II) добавили 0,73 г хлорида натрия. Рассчитать равновесную концентрацию ионов ртути в растворе.

69. Сколько граммов бромида калия необходимо добавить к 100 мл 0,002 М раствору  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , в котором равновесная концентрация аммиака равна 0,5 моль/л, чтобы образовался осадок бромида серебра.

70. К раствору, содержащему ионы  $\text{AsO}_4^{3-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  в кислой среде добавили пероксид водорода. Какой из этих анионов будет окисляться в первую очередь? Написать реакции окисления-восстановления и уравнять их электронно-ионным методом.

71. Составьте уравнения реакций в ионном виде, если на смесь, содержащую  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , подействовали: а) избытком соли аммония, б) избытком гидроксида натрия.

72. Смесь сухих солей: хлорид сурьмы (III), нитрат висмута, нитрат свинца (II), хлорид марганца (II), хлорид никеля растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа и уравнения реакций в ионном виде для разделения, растворения образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в смеси катионов.

73. Какова должна быть концентрация хлорида аммония в растворе, содержащем 0,5 моль/л аммиака, чтобы концентрация гидроксид-ионов стала 0,0005 моль/л? Концентрацию хлорида аммония выразите в моль/л и г/л.

74. Как изменится рН при добавлении к 1 л буферной смеси, состоящей из 0,2 М раствора ацетата натрия и 0,2 М раствора уксусной

кислоты: а) 0,02 моль хлороводородной кислоты, б) 0,02 моль гидроксида натрия, в) при разбавлении водой в 100 раз.

75. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза, рН в 0,3 М растворе сульфита натрия. Выведите расчетные формулы.

76. Рассчитать растворимость роданида серебра в 0,02 М растворе роданида аммония. Во сколько раз растворимость этой соли по сравнению с растворимостью в воде.

77. Образуется ли осадок гидроксида железа (II), если к 20 мл 0,005 М раствору сульфата железа (II) прибавить 10 мл 0,5 М раствора аммиака.

78. Рассчитать равновесную концентрацию ионов никеля, если к 0,02 М раствору сульфата никеля добавить равный объем 3 М раствора аммиака. Считать, что в растворе образуются ионы  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

79. Будет ли выпадать осадок сульфида ртути (II), если к 0,01 М раствору  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ , в котором равновесная концентрация иодид-ионов равна 1 моль/л, добавить 0,1 моль/л сульфида натрия.

80. Рассчитать константу равновесия окислительно-восстановительной реакции. Решите вопрос о возможности течения реакции  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4^+ = \text{N}_2 + \text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

81. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом, если на раствор, содержащий ионы хрома (III), подействовали: а) раствором перманганата калия в кислой среде, б) бромом в щелочной среде.

82. Смесь сухих солей: карбонат натрия (избыток), хлорид хрома (III), нитрат никеля, хлорид железа (III), сульфат калия растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде разделения, растворения, образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в смеси катионов.

83. Чему равна концентрация ионов водорода в 0,05 М бензойной кислоты? Во сколько раз присутствие 0,1 М бензоата натрия понижает эту концентрацию.

84. Сколько граммов хлорида аммония нужно добавить к 500 мл 0,137 М раствора гидроксида натрия, чтобы получить раствор с рН 10,3?

85. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,05 М раствора ацетата натрия. Выведите формулы для расчета.

86. Сколько граммов фосфата бария растворится в 100 мл 0,2 М раствора фосфата натрия.

87. Будет ли образовываться осадок сульфата кальция, если к 0,1 М раствору хлорида кальция добавить равный объем 0,1 М раствора серной кислоты.

88. Рассчитать равновесную концентрацию ионов висмута в растворе комплекса  $[\text{BiI}_6]^{3-}$  с концентрацией 0,1 моль/л, содержащем иодид калия с концентрацией 0,1 моль/л.

89. При какой концентрации аммиака не будет образовываться осадок хлорида серебра, если к 0,005 М раствору нитрата серебра добавить 0,1 моль/л хлорида калия.

90. Можно ли действием дихромата калия в кислой среде окислить  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{AsO}_2^{2-}$  до  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Написать уравнения протекающих реакций с помощью электронно-ионного метода.

91. На смесь, состоящую из  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ , подействовали 2 М раствором хлороводородной кислоты при нагревании. Определите, в каких случаях произойдет растворение осадков. Составьте уравнения реакций в ионном виде. Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения реакций электронно-ионным методом.

92. Смесь сухих солей: сульфат калия (недостаток), хлорид аммония, нитрат стронция, хлорид кальция, хлорид бария растворили в воде. Какие соединения будут в осадке, какие ионы будут в растворе? Составьте схему хода анализа, уравнения реакций в ионном виде разделения, растворения образующихся осадков, и обнаружения присутствующих в смеси катионов.

93. Какова должна быть концентрация ацетата натрия в растворе, содержащем 2 моль/л уксусной кислоты, чтобы рН этого раствора был равен 4.

94. Раствор содержит 0,056 моль/л гидроксида аммония и 0,1 моль/л хлорида аммония. Рассчитать рН раствора. Как изменится рН, если 1 л этого раствора прибавить 0,001 моль гидроксида натрия.

95. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,075 М раствора цианида калия.

96. В 1 л воды растворяется 0,04892 г иодата серебра. Рассчитать ПР иодата серебра.

97. Образуется ли осадок гидроксида кадмия в растворе, содержащем 0,0015 моль/л хлорида кадмия и  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л гидроксида натрия.

98. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в 0,1 М растворе комплекса  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , если к этому раствору добавить цианид калия до концентрации 0,1 моль/л.

99. Образуется ли осадок сульфата свинца, если к 0,002 М раствору нитрата свинца, содержащему 1 моль/л ацетата натрия, добавить 0,1

моль/л сульфата натрия. В указанных условиях существует комплекс состава  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ .

100. В каком направлении будет протекать реакция между арсенатом натрия и иодидом калия: а) при концентрации ионов водорода 10 моль/л, б) при рН равном 8,3. Концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### **Тема 1. Классификация методов анализа. Метрологические характеристики методов анализа. Погрешности: абсолютная и относительная, их классификация. Правильность, сходимость, воспроизводимость и точность результатов анализа**

При аналитических определениях исследователь всегда допускает определенные погрешности. Случайные и систематические погрешности можно объяснить следующими причинами:

1. Исследуемые вещества неоднородны. Отдельные небольшие части пробы могут иметь неодинаковый состав. Следует уметь правильно взять среднюю пробу.

2. Все необходимые для анализа величины, например, массу осадка, объем титранта, оптическую плотность и т. д. можно измерить только с ограниченной точностью.

3. В процессе анализа исследуемые пробы подвергаются химической обработке. Как правило, все химические реакции считаются равновесными и несмотря на то, что исследователи стараются выбрать реакции, практически смещенные в сторону продуктов, все же всегда имеют место явления, создающие случайные и систематические погрешности. Например, это могут быть различные солевые эффекты, явления соосаждения и другие, препятствующие полноте протекания реакций. Существует два фактора, по которым аналитик судит о своих результатах:

- 1) воспроизводимость полученных результатов;
- 2) соответствие их содержанию в пробе (правильность результатов).

Воспроизводимость зависит от случайной погрешности, правильность – от систематической погрешности.

Погрешность титриметрического метода анализа определяется в основном погрешностью измерения объема и непосредственно зависит от величины капли, объем которой составляет в среднем 0,04 мл. При тщательном титровании можно снимать доли капли, например

половину, тогда абсолютная погрешность измерения объема составит  $\pm 0,02$  мл, а относительная (при объеме, пошедшем на титрование, 20 мл):  $\frac{0,02 \cdot 100}{20} = 0,1 \%$ . Поэтому, чтобы не снижать точность результатов,

расчеты следует производить с ошибкой, не превышающей 0,1 %. Для этого все численные величины при расчетах (объемы раствора, молекулярные массы, эквиваленты, навески и т. д.) должны быть выражены четырьмя значащими цифрами.

Например:

1)  $V = 19,53$ , а не 19,5 мл.

2)  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1010$ , а не 0,101 моль/л.

3)  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004900$ , а не 0,0049 г/мл.

4)  $1/2M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,04$ , а не 49 г/моль.

Цель всех аналитических исследований – нахождение результата, наиболее близкого к истинному содержанию в пробе. Общую погрешность метода можно оценить только с привлечением методов математической статистики. Эти методы исходят из идеализированного представления о бесконечно большом числе измерений. Исследователь же имеет дело с небольшим числом измерений, они называются выборкой. При оценке результатов анализа часто пользуются средним арифметическим значением. Прежде чем рассчитать среднее арифметическое значение результатов, они должны быть оценены на предмет выявления промахов, т. е. грубых отклонений. Нельзя без предварительной оценки отбросить кажущиеся неподходящими значения. Промахи или грубые отклонения устанавливаются по "размаху варьирования". Размах варьирования – это разница между двумя крайними значениями – максимальным и минимальным. Далее вычисляют  $Q$  критерий, который определяется отношением:

$$Q = \frac{X_1 - X_2}{X_{\max} - X_{\min}},$$

где  $X_1$  – подозрительно выделяющееся значение,

$X_2$  – значение, ближайшее по величине к подозрительному.

Вычисленную величину  $Q$  сопоставляют с табличным значением (таблицы обычно приведены в учебниках). Наличие грубого промаха доказано, если  $Q > Q_{\text{табл}}$ , при данном числе определений  $n$  и выбранной доверительной вероятности  $P$ . Доверительная вероятность ( $P$ ) – это соответствие экспериментального результата истинной



величине и обычно принимается равной 95 %. Для систематической обработки определяют ряд метрологических характеристик:

1. Среднее арифметическое –  $\bar{X}$ . Эта величина при большом числе определений наиболее соответствует истинному значению.

2. Доверительный интервал. Для ограниченного числа измерений истинное значение определяемой величины находится в пределах определенного интервала от среднего арифметического  $\Delta X$ , т.е. в пределах  $\bar{X} \pm \Delta X$ . Этот интервал называют доверительным и рассчитывают по методу, известному как метод Стьюдента. Им предложено простое уравнение, связывающее доверительную вероятность (P) и число определений (n) с доверительным интервалом.  $\Delta X = t \cdot S(\bar{X})$ , где: t – коэффициент Стьюдента для заданных n и P. Эта величина берется из справочных таблиц.  $S(\bar{X})$  – функция от среднего арифметического значения, – среднее квадратичное отклонение среднего арифметического.

3. Среднее квадратичное отклонение среднего арифметического. Эта метрологическая характеристика, используемая для расчета доверительного интервала, связана со средним квадратичным отклонением отдельного результата и числом определений n соотношением:  $S(\bar{X}) = \frac{S(X)}{\sqrt{n}}$ , где: S(X) – среднее квадратичное отклонение отдельного результата n – число определений.

4. Среднее квадратичное отклонение отдельного результата

рассчитывают по формуле:  $S(X) = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$ , где:  $X_i$  – отдельный

результат  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение n определений n – число определений. Пример расчета. Данные определения действующей субстанции в пробе лекарственного препарата представлены в таблице.

Таблица

№	X(%)	$X_i - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
1	96,6	+0,6	0,36
2	95,4	-0,6	0,36
3	95,5	-0,5	0,25
4	96,5	+0,5	0,25

5	96,1	+0,1	0,01
6	95,9	-0,1	0,01
7	94,1		

$$\bar{X} = \frac{575,0}{6} = 96,00 \quad \sum (X - \bar{X})^2 = 1,24$$

Проверим на промах величину, наиболее отличающуюся от результатов всей серии – 94,1%.

$$Q = \frac{94,1 - 95,4}{94,1 - 96,6} = 0,520.$$

Табличные значения Q для n = 7 и P = 95 % – 0,480, следовательно это значение является промахом и не включается в расчет среднего арифметического значения.

$$S(X) = \sqrt{\frac{1,24}{6-1}} = \sqrt{0,248} = 0,498;$$

$$S(\bar{X}) = \frac{S(X)}{\sqrt{n}} = \frac{0,498}{\sqrt{6}} = 0,2033;$$

$$\Delta X = 0,2033 \cdot 2,571 = 0,52;$$

$$\omega(\%) = 96,00 \pm 0,52.$$

## **Тема 2. Титриметрический анализ. Классификация методов. Способы выражения концентрации растворов и их взаимосвязь.**

**Приемы и способы титрования: прямое, по остатку, обратное.**

**Закон эквивалентов. Расчеты в титриметрическом методе анализа**

При изучении данной темы основное внимание следует обратить на классификацию методов объемного анализа по типу химической реакции, лежащей в основе титрования, не путать реакцию, определяющую титрование и лежащую в основе пробоподготовки. Так как в титриметрии используют стандартные растворы титрантов с известной концентрацией, важно твердо знать способы выражения концентраций и уметь делать пересчеты концентраций и расчеты, связанные с приготовлением стандартных растворов и их разбавлением. В аналитической химии используют следующие способы выражения концентраций: молярная, молярная концентрация эквивалента, титр и титр по определяемому веществу. В таблице 1 приведены основные

способы выражения концентраций, их обозначения и пересчеты одной концентрации в другую.

**СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ В  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ**  
(объем раствора V в мл; масса вещества m в г)

Наименование концентрации	Обозначение	Ед. измерения	Формула для расчета концентрации	Расчет количества вещества эквивалента, моль
Массовая доля	$\omega_A$	%	$\omega(A) = \frac{m(A)}{m_p} \cdot 100$	$n(f_{\text{экв}}A) = \frac{\omega(A) \cdot m_p}{M(f_{\text{экв}}A) \cdot 100}$
Молярная	$C(A)$	моль/л (ммоль/мл)	$C(A) = \frac{n(A) \cdot 1000}{V(A)_{\text{мл}}} = \frac{m(A)}{M(A)}$	$n(f_{\text{экв}}A) = \frac{C(A) \cdot V(A)_{\text{мл}}}{f_{\text{экв}}(A) \cdot 1000}$
Молярная концентрация эквивалента	$C(f_{\text{экв}}A)$	моль/л	$n(f_{\text{экв}}A) = \frac{C(f_{\text{экв}}A) \cdot 1000}{V(A)} = \frac{m(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}A) \cdot V(A)}$	$n(f_{\text{экв}}A) = \frac{C(f_{\text{экв}}A) \cdot V(A)}{1000}$
Титр	$T(A)$	г/мл	$T(A) = \frac{m(A)}{V(A)_{\text{мл}}}$	$n(f_{\text{экв}}A) = \frac{T(A) \cdot V(A)_{\text{мл}}}{M(f_{\text{экв}}A)}$
Титр по определяемому веществу	$T(A/B)$	г/мл	$T(A/B) = \frac{m(B)}{V(A)}$	$n(f_{\text{экв}}B) = \frac{T(A/B) \cdot V(A)}{M(f_{\text{экв}}B)} = n(f_{\text{экв}}A)$

$$C(f_{\text{экв}}A) = \frac{C(A)}{f_{\text{экв}}(A)} = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega(A)}{M(f_{\text{экв}}A)} = \frac{T(A) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}A)} = \frac{T(A/B) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}B)} = \frac{T(A/C) \cdot 1000}{M(f_{\text{экв}}C)}$$

В основе всех количественных расчетов результатов анализа лежит закон эквивалентов. Число молей эквивалентов определяемого вещества равно числу молей эквивалентов титранта. Важно правильно определять фактор эквивалентности веществ, реагирующих в процессе

титрования, так как условия титрования могут быть различными. Например, в кислотно-основном методе фактор эквивалентности может определяться используемым индикатором. Следует различать какой метод - прямого титрования или титрования по избытку используется в данном определении. В прямом титровании всегда используют один стандартный раствор – титрант, в методе обратного титрования - два титранта. Определив способ титрования, соответствующим образом составляется выражение закона эквивалентов. Число молей эквивалентов титранта целесообразно определять, используя заданную концентрацию титранта, титр или титр по определяемому веществу, не проводя лишних пересчетов от одной концентрации к другой. Все расчеты в объемном анализе проводят с точностью в четыре значащие цифры.

Пример 1.

Из 2,500 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приготовили 500,0 мл раствора. Рассчитать для этого раствора: а) молярную концентрацию, б) молярную концентрацию эквивалента, в) титр, г) титр по  $\text{HCl}$ .

Решение:

а) Молярная концентрация это количество молей вещества, содержащееся в 1 литре раствора.  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  в 500 мл  
Тогда, в 1 литре или в 1000 мл содержится:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500 \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 500} = 0,04717 \text{ моль/л.}$$

Таким образом,  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,04717$  моль/л.

б) Если не оговорено особо, то в основе титрования предполагается реакция  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$  и фактор эквивалентности равен  $1/2$ . Молярная масса эквивалента, следовательно, равна  $1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ .

$$1/2 M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106,0}{2} = 53,00.$$

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500 \cdot 1000}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{2,500 \cdot 1000}{500 \cdot 53,00} = 0,09934 \text{ или}$$

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{f} = \frac{0,04717}{1/2} = 0,04717 \cdot 2 = 0,09434.$$

в) По определению: титр – это масса вещества в граммах, содержащаяся в 1 мл раствора. Тогда,  $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{2,500}{500,0} = 0,005000$

г/мл.

г) Титр по определяемому веществу – это количество граммов определяемого вещества, которое эквивалентно 1 мл раствора соды. Если 2,5/500 – масса соды, содержащаяся в 1 мл раствора, то число молей-эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1 мл раствора равно  $\frac{2,500}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$ . По

закону эквивалентов, столько же молей эквивалентов  $\text{HCl}$  соответствует 1 мл раствора соды. Тогда масса  $\text{HCl}$ , соответствующая одному мл раствора соды, равна:  $\frac{2,500 \cdot M_{\text{HCl}}}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$ . Это и есть по определению титр

раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по  $\text{HCl}$ .

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{2,500 \cdot M_{\text{HCl}}}{500 \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{2,500 \cdot 36,47}{500,0 \cdot 53,00} = 0,003441 \text{ г/мл. Титр}$$

раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по  $\text{HCl}$  можно рассчитать и другим способом. Например, исходя из молярной концентрации эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$  – число молей эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1 литре или 1000 мл раствора  $C(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)/1000$  – число молей эквивалентов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1 мл раствора. По закону эквивалентов столько же эквивалентов  $\text{HCl}$  соответствует 1 мл раствора соды.  $[C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)/1000] \cdot M(\text{HCl})$  – масса  $\text{HCl}$  в граммах, соответствующая 1 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , т. е.

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = \frac{C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,09434 \cdot 36,47}{1000} = 0,003441 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Определить массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 250,0 мл раствора, если на титрование 25,00 мл этого раствора с индикатором метиловым оранжевым израсходовано 20,20 мл раствора  $\text{HCl}$  с концентрацией 0,1010 моль/л.

Решение:

Прямое титрование. Навеска определяемого вещества или аликвотная часть анализируемого раствора титруется непосредственно титрантом. Определяем молярную массу эквивалента  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С данным индикатором титрование идет по реакции:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{г})$ . Фактор эквивалентности  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равен 1/2.

Закон эквивалентов в этом случае имеет вид:  $n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$  и  $M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53,00 \text{ г/моль}$ .  $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1/2M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ . Количество вещества эквивалентов  $\text{HCl}$  равно  $n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$ . Объем титранта переводится в литры и учитывая, что

на титрование взята аликвотная часть исследуемого раствора равная отношению  $V_{\text{колбы}}/V_{\text{пипетки}} = 250/25$ , получаем:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} \cdot 1/2 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{250}{25} = \\ = 0,1010 \cdot 20,20 \cdot 10^{-3} \cdot 52,99 \cdot 10 = 1,081 \text{ г.}$$

Пример 3. Титрование по остатку (обратное)

Образец аммония хлорида массой 0,1500 г растворили в воде, добавили 30,00 мл 0,1150 моль/л раствора KOH и полученный раствор прокипятили до полного удаления аммиака. На титрование остатка избытка щелочи израсходовано 6,30 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1050 моль/л. Определить массовую долю аммиака в образце.

Решение:

В данном способе титрования к определяемому раствору добавляется известный избыток титранта (I). Затем избыток непрореагировавшего титранта (I) оттитровывают титрантом (II). Закон эквивалентов для обратного титрования имеет вид:

$$n(1/fT_1) = n(1/fX) + n(1/fT_{II}).$$

Фактор эквивалентности аммиака в реакциях кислотно-основного взаимодействия равен единице.

$$M(\text{NH}_3) = 17,03 \text{ г/моль.}$$

Записываем закон эквивалентов

$$n(\text{KOH}) = n(\text{NH}_3) + n(1/2\text{H}_2\text{SO}_4);$$

$$n(\text{NH}_3) = C(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH}) \cdot 10^{-3} - C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10^{-3};$$

$10^{-3}$  – пересчет объемов титрантов в литры.

$$m(\text{NH}_3) = (0,1150 \text{ моль/л} \cdot 30,00 \cdot 10^{-3} \text{ л} - 0,1050 \text{ моль/л} \cdot 6,30 \cdot 10) \cdot 17,03 \\ \text{г/моль} = 0,04748 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\% = \frac{0,04748}{0,1500} \cdot 100\% = 31,66\%.$$

**Тема 3. Кислотно-основное титрование. Определение точки эквивалентности. Расчет кривых титрования сильных и слабых кислот и оснований. Титрование солей. Индикаторы, применяемые в методе кислотно-основного титрования, их выбор.**

#### **Количественные расчеты**

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации и в процессе титрования изменяется pH раствора. Поэтому при изучении данной темы необходимо уметь правильно

определять состав раствора и рассчитывать рН в ходе титрования. Для правильного выбора индикатора важно знать, что такое точка эквивалентности, скачок рН, точка начала скачка и конца, чем определяется величина скачка рН, и, что такое интервал перехода окраски индикатора и его показатель титрования – рТ.

Пример 1. Рассчитать скачок титрования 10,00 мл 0,2 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl. Скачок титрования определяется в пределах 0,1 % между недостатком и избытком титранта от эквивалентного количества. В точке начала скачка раствор NaOH недотитрован на 0,1 %, т. е. нейтрализация проведена на 99,9 %. Рассчитаем добавленный объем HCl в точке начала скачка. Эквивалентный объем HCl равен

$$V(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,2 \cdot 10}{0,1} = 20 \text{ мл.}$$

20 мл – 100 %,  
 V(HCl) – 99,9 %.

$$V(\text{HCl}) = \frac{20 \cdot 99,9}{100} = 19,98 \text{ мл.}$$

Концентрация неоттитрованного количества NaOH

$$C(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = \frac{0,2 \cdot 10 - 0,1 \cdot 19,98}{10 + 19,98} = \frac{2 - 1,998}{29,98} = 6,7 \cdot 10^{-5}.$$

pOH = -lg[OH<sup>-</sup>] = 4,17,

pH = 14 - 4,17 = 9,83.

В точке конца скачка титрования раствор перетитрован на 0,1 %. Объем добавленной HCl, очевидно, равен 20,02 мл.

$$C(\text{HCl}) = \frac{0,1 \cdot 20,02 - 0,2 \cdot 10}{20,02 + 10} = 6,7 \cdot 10^{-5}.$$

pH = 4,17.

Ответ: скачок титрования лежит в пределах от 9,83 до 4,17.

Пример 2.

Рассчитать рН в точке эквивалентности и скачок титрования 20 мл 0,1 М раствора муравьиной кислоты ( $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ) 0,2 М раствором KOH. Подобрать индикатор.

Решение:

Напишем уравнение реакции:  $\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{HCOOK} + \text{H}_2\text{O}$   
 рН в точке эквивалентности определяется гидролизом соли.  $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{OH}^-$ , рН > 7.

$$K_h = \frac{[\text{НСООН}] \cdot [\text{ОН}^-]}{[\text{НСОО}^-]} = \frac{[\text{ОН}^-]^2}{[\text{НСОО}^-] - [\text{ОН}^-]} \approx \frac{[\text{ОН}^-]^2}{C_{\text{соли}}}$$

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{НСООН}}} \quad [\text{ОН}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{НСООН}}}}$$

$$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{НСООН}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{p}K_{\text{НСООН}} = -\lg K_{\text{НСООН}} = 3,75.$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \text{p}K_{\text{НСООН}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

В точке эквивалентности объем титранта (KOH) равен

$$\frac{0,1 \cdot 20}{0,2} = 10 \text{ мл.}$$

$$C_{\text{соли}} = \frac{C_{\text{к}} \cdot M_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{осн.}}} = \frac{0,1 \cdot 20}{20 + 10} = 0,067 \text{ моль л}^{-1};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \lg 0,067 = 7 + 1,88 + \frac{1}{2} (2,83) = 8,88 + \frac{1}{2} (-1,17) =$$

$$8,88 - 0,59 = 8,29.$$

Точка начала скачка соответствует pH нейтрализации на 99,9 %, т. е. раствор кислоты недотитрован на 0,1 %. Если 10 мл составляют 100 % x - 99,9 % x = 9,99 мл

Было кислоты 0,1 ? 20 = 2 ммоль-экв.

Было добавлено щелочи 0,2 ? 9,99 = 1,998 ммоль-экв.

Осталось кислоты 2 - 1,998 = 0,002 ммоль-экв.

Образовалось соли 1,998 ммоль-экв.

В данной точке титрования раствор представляет собой буферную систему: слабая кислота и соль этой кислоты.

Расчет pH проводим, исходя из константы кислотности.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{НСООН}]}{[\text{НСОО}^-]} = K_a \cdot \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$



$$pH = pK - \lg \frac{C_k}{C_{\text{соли}}}$$

$$C_k = \frac{0,002}{20 + 9,99}, \quad C_{\text{соли}} = \frac{1,998}{20 + 9,99}$$

Так как объемы сокращаются, то вместо концентрации можно подставлять количество вещества эквивалентов кислоты и соли.

$$pH = 3,75 - \lg \frac{0,002}{1,998} = 3,75 + 3 = 6,75.$$

Концентрацию кислоты и соли можно заменить прямо процентом оттитровки.

$$pH = 3,75 - \lg \frac{0,1\%}{9,99\%} = 6,75.$$

В точке конца скачка раствор перетитрован на 0,1 %, т. е. добавлено 10,01 мл 0,2н КОН:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= C_{\text{КОН}} = \frac{C_{\text{осн}} \cdot V_{\text{осн}} - C_k \cdot C_k}{V_{\text{осн}} + V_k} = \\ &= \frac{0,2 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 20}{10,01 + 20} = \frac{20,02 - 2}{30,01} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30} = 6,7 \cdot 10^{-5}; \end{aligned}$$

$$pOH = -\lg 6,7 \cdot 10^{-5} = 4,17; \quad pH = 14 - 4,17 = 9,83.$$

Таким образом, при титровании муравьиной кислоты раствором гидроксида калия рН в точке эквивалентности равен 8,29, область скачка лежит в интервалах рН от 6,75 до 9,83. Индикатор – фенолфталеин (рТинд = 9). При проведении количественных расчетов в методе кислотно-основного титрования используется закон эквивалентов. Особое внимание следует обратить на используемые индикаторы, с тем, чтобы правильно определить фактор эквивалентности реагирующих веществ.

### Пример 3.

Вычислить содержание КОН и  $K_2CO_3$  в растворе технического едкого калия, если этот раствор протитрован раствором НСІ ( $T(\text{НСІ}/\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005300$ ) с применением двух индикаторов. Показания бюретки при титровании по фенолфталеину – 21,36 мл ( $V_1$ ), показания бюретки при продолжении титрования из той же бюретки по метиловому оранжевому – 25,76 мл ( $V_2$ ).

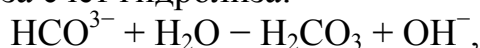
Решение:

При решении этой задачи следует вспомнить, что при титровании сильного основания КОН сильной кислотой скачок титрования

большой, лежит в интервалах рН приблизительно от 10,0 до 4,0; рТм-о = 4, рТф-ф = 9, следовательно, раствор КОН можно титровать как с м-о, так и с ф-ф.  $K_2CO_3$  реагирует с HCl в две стадии:

- 1)  $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$  ;
- 2)  $HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$ .

На кривой титрования  $K_2CO_3$  наблюдается 2 скачка рН, рН в 1-ой т. экв. слабо щелочной за счет гидролиза:



во второй т. экв. – слабокислый. С фенолфталеином  $K_2CO_3$  титруется до  $KHCO_3$ , следовательно, фактор эквивалентности  $K_2CO_3$  равен единице.

С метиловым оранжевым  $K_2CO_3$  титруется до  $H_2CO_3$  и фактор эквивалентности равен 1/2. Следовательно, при титровании смеси КОН и  $K_2CO_3$  с фенолфталеином – титруется КОН и  $K_2CO_3$  до  $KHCO_3$ , с метилоранжем – КОН и  $K_2CO_3$  до  $H_2CO_3$ .

Продолжая титрование с метиловым оранжевым титрант расходуется только на дотитровку иона  $HCO_3^-$  до  $H_2CO_3$ . Таким образом, массу  $K_2CO_3$  легко определить, используя разность  $V_2 - V_1$  и фактор эквивалентности  $K_2CO_3$  равный единице. Количество вещества эквивалентов HCl можно рассчитать прямо по данной концентрации  $T(HCl/Na_2CO_3)$ . Тогда:

$$n_1(HCl) = \frac{T(HCl/Na_2CO_3) \cdot (V_2 - V_1)}{1/2M_{Na_2CO_3}} = n(K_2CO_3).$$

$$m(K_2CO_3) = \frac{T(HCl/Na_2CO_3) \cdot (V_1 - V_2)}{1/2M_{Na_2CO_3}} \times M_{K_2CO_3}.$$

$$m(K_2CO_3) = \frac{0,005300 \cdot (25,76 - 21,36)}{53,00} \times 138,2 = 0,06081.$$

Объем титранта, пошедшего на оттитровку КОН вычисляем как разность  $V_2$  и  $(V_2 - V_1) \cdot 2$ , так как, очевидно, что если на дотитровку иона  $HCO_3^-$  до  $H_2CO_3$  затрачивается  $(V_2 - V_1)$  мл титранта, то на титрование  $CO_3^{2-}$  – иона до  $H_2CO_3$  пойдет объем в два раза больший. Тогда,  $V(HCl)$ , пошедшее на титрование КОН равно:

$$V(HCl) = V_2 - 2 \cdot (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2.$$

$$n_2(HCl) = \frac{T(HCl/Na_2CO_3) \cdot (2V_1 - V_2)}{1/2M_{Na_2CO_3}} = n(KOH).$$

$$m(KOH) = \frac{T(HCl/Na_2CO_3) \cdot (2V_1 - V_2)}{1/2M_{Na_2CO_3}} \times M_{KOH}.$$

**Тема 4. Окислительно-восстановительное титрование.  
Классификация методов по титранту. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Основные индикаторы.**

**Количественные расчеты**

Для усвоения данной темы нужно вспомнить теорию окисления-восстановления, написание окислительно-восстановительных реакций, электронно-ионных полуреакций, уметь рассчитывать эквивалентные массы веществ, участвующих в окислении-восстановлении, определять направление реакций, делать расчеты по уравнению Нернста, понимать влияние концентрации и рН среды на направление реакций, знать факторы, влияющие на скорость окислительно-восстановительного титрования.

При построении кривой титрования в данном методе рассчитывают равновесный окислительно-восстановительный потенциал по уравнению Нернста в каждой точке кривой. При этом до точки эквивалентности расчет удобнее проводить по системе определяемого вещества, а после точки эквивалентности по системе титранта. Методы окисления-восстановления классифицируют по используемому титранту. Следует знать важнейшие из них такие как: перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, хроматометрия. Особое внимание надо обратить на приготовление рабочих растворов, их стандартизацию, используемые в каждом методе индикаторы.

Пример 1. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала (по отношению к водородному электроду) в растворе, полученном при приливании к 50 мл 0,2 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  20 мл 0,2 н раствора  $\text{I}_2$ :  $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,09 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{I}_2 | \text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$ .

Решение:

Пишем уравнение реакции:  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- + 2\text{e}^- - 2\text{I}^-$ ;  $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- - f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1$ ,  $f(\text{I}_2) = 1/2$ ,  $f(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 1/2$ . В данной точке значение потенциала рассчитывают по системе  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , так как она лежит до точки эквивалентности. Согласно уравнению Нернста:

$$E(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

Рассчитываем  $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$  и  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ : Было  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $0,1 \cdot 50 = 5$  ммоль-экв. Добавлено  $\text{I}_2$   $0,2 \cdot 20 = 4$  ммоль-экв. Осталось  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $5 - 4 = 1$  ммоль-экв. Образовалось  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  4 ммоль-экв. Так как в уравнении Нернста входят молярные концентрации ионов, число ммоль  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} = 1/2 \cdot 4 = 2$  ммоль.

$$C(S_4O_6^{2-}) = \frac{2}{70} = 0,028 \text{ моль/л.}$$

$$C(S_2O_3^{2-}) = \frac{0,1 \cdot 50 - 0,2 \cdot 20}{20 + 50} = \frac{1}{70} = 0,014 \text{ моль ?л}^{-1}.$$

$$E^0(S_4O_6^{2-} | 2S_2O_3^{2-}) = 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{(1,4 \cdot 10^{-2})^2} = 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{2,96 \cdot 10^{-4}} =$$

$$= 0,09 + 0,0285 \lg 97 = 0,09 + 0,056 = 0,146 \text{ В.}$$

При проведении количественных расчетов следует особое внимание обратить на окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в процессе титрования. Решая конкретную задачу, обязательно пишут уравнение реакции, и по ней определяют фактор эквивалентности. В данном методе помимо методов прямого и обратного титрования часто используют метод косвенного титрования (метод замещения).

Пример 2.

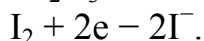
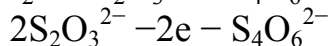
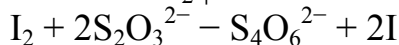
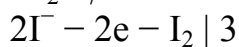
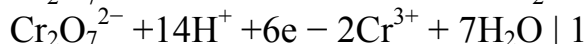
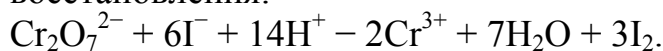
Из 5,00 г сплава, содержащего свинец, последний рядом операций перевели в  $PbCrO_4$ . Действием на этот осадок кислоты и  $KI$  был выделен  $I_2$ , на титрование которого пошло 10,20 мл 0,1031 н раствора  $Na_2S_2O_3$ . Рассчитать процентное содержание свинца в сплаве.

Решение:

В задаче использован метод замещения.

Схема определения:

$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 + H^+ \rightarrow Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightarrow Cr^{3+} +$   
 $+I_2 \rightarrow I_2 + S_2O_4^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ . Уравнения реакций окисления-восстановления:



Фактор эквивалентности определяемого вещества – свинца, в данном случае находят по иону  $CrO_4^{2-}$ , а для данного иона он равен  $1/3$   
 $CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$ .

Записываем закон эквивалентов:

$$n(Na_2S_2O_3) = n(1/2 I_2) = n(1/3 CrO_4^{2-}) = n(1/3 Pb).$$

$$n(1/3 \text{ Pb}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} = \frac{0,1031 \cdot 10,20}{1000}$$

$$m(\text{Pb}) = n(1/3\text{Pb}) \times 1/3 M_{\text{pb}} = \frac{0,1031 \cdot 10,20}{1000} \times 69,03.$$

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m_n} \times 100\% = \frac{0,1031 \cdot 10,20 \cdot 69,03 \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 1,45\%.$$

**Тема 5. Методы комплексообразования в титриметрическом анализе. Комплексонометрическое титрование. Индикаторы, механизм их действия. Условия титрования.**

**Количественные расчеты**

Методы комплексообразования используют прежде всего для определения ионов металлов-комплексообразователей. Необходимо знать важнейшие комплексоны, правильно писать их формулы, уравнения реакций с ионами металлов различной степени окисления. Одним из методов, основанных на реакции комплексообразования, является метод меркуриметрического титрования. Необходимо знать как готовят рабочий раствор, его стандартизацию, индикаторы, примеры определения ионов. Важнейшим методом определения содержания ионов металлов является метод комплексонометрии. Наиболее часто используется комплексон III трилон Б. Следует знать его структурную формулу, уметь писать реакции комплексообразования с трилоном Б и структуру его комплексов с различными ионами. С различной прочностью комплексов связаны условия титрования. Поэтому важно обратить внимание на роль кислотности среды при образовании комплексов и, следовательно, на роль буферных растворов при проведении титрования.

Необходимо помнить важнейшие индикаторы, используемые в методе комплексонометрии, понимать механизм действия металл-индикаторов. Для количественных определений в данном методе используются как обычные методы – прямого титрования и по остатку, так и особый метод – заместительное титрование с применением комплексоната магния.

Следует знать примеры определения ряда ионов: кальция, магния, алюминия, кобальта, меди, кальция и магния при совместном присутствии. Так как при комплексообразовании выделяется два иона  $\text{H}^+$ , фактор эквивалентности трилона Б принимают равным 1/2. Поэтому и любой ион металла, определяемый комплексонометрически, имеет фактор эквивалентности равный 1/2. При решении задач в методе

комплексометрического титрования иногда целесообразнее расчет вести через моли, помня, что всегда 1 молекула трилона Б реагирует с одним ионом металла, независимо от его степени окисления.

Пример 1.

Определить содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в граммах на литр, если к 10,00 мл этого раствора добавлено 50,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , избыток  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  оттитрован 10,00 мл 0,09000 М раствора комплексона III.

Задача на титрование по остатку. Закон эквивалентов в этом случае можно записать с использованием молярной концентрации трилона Б, и учесть, что это косвенный метод и сульфат натрия определяется по осадку  $\text{PbSO}_4$ . Тогда:  $n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Тр.Б})$  Учитывая аликвоту равную 1000/10 получаем:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \text{ г/л} = \frac{150,00 \cdot 0,1000 - 10,00 \cdot 0,09000}{1000} \times \frac{1000}{10} \times 322,3 = 132,1 \text{ г/л.}$$

## **Тема 6. Осадительное титрование. Требования к реакциям. Индикаторы. Кривые титрования. Аргентометрия. Характеристика методов**

При изучении данной темы следует обратить внимание на требования, предъявляемые к реакциям осаждения, используемым в объемном анализе, на причины сравнительно ограниченного числа ионов, определяемых данным методом. Следует различать, что в зависимости от иона-осадителя методы осаждения подразделяют на аргентометрию, роданометрию, меркурометрию. Особо важным является вопрос о способах фиксирования конца титрования. В осадительном титровании используют индикаторы, действующие по разному принципу:

- а) образующие с титрантом цветной комплекс (метод Фольгарда);
- б) образующие с титрантом цветной осадок (метод Мора);
- в) адсорбционные индикаторы (метод Фаянса) и т. д.

При рассмотрении отдельных методов осадительного титрования рекомендуется отметить достоинства и недостатки каждого из них. Следует знать важнейшие титранты осадительного титрования ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ), знать, как готовят их растворы, определяют точную концентрацию, какие ионы можно определить с каждым из них. Знать индикаторы и уметь объяснить принцип их действия в различных случаях титрования. Уметь писать уравнения реакций, знать условия их

выполнения. Расчет кривых титрования в методах осаждения проводится, исходя из константы соответствующего гетерогенного равновесия  $K_s$  (ПР).

Пример 1.

Вычислить  $pBr$  и  $pAg$  при титровании 100 мл 0,1 н. раствора  $KBr$  0,1 н. раствором  $AgNO_3$ , если добавлено а) 99 мл; б) 100 мл; в) 110 мл титранта. ПР  $AgBr = 7,7 \cdot 10^{-13}$ .

Решение:

Титрование основано на реакции:  $KBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr + KNO_3$  или в ионном виде  $Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr$ . В растворе над осадком в любой момент титрования имеются ионы  $Ag^+$  и  $Br^-$ . Раствор над осадком является насыщенным, поэтому, зная ПР образующейся соли  $AgBr$  и концентрацию реагирующих веществ, можно вычислить изменения концентраций ионов  $Ag^+$  и  $Br^-$  в различные моменты титрования.

а) в данной точке в избытке остается 1 мл 0,1 н раствора  $KBr$ , т. е.  $0,1 \cdot 1$  ммоль-экв. Общий объем раствора равен  $100 + 99 = 199$  мл. Концентрация  $Br^-$  составит ммоль/мл или моль/л, т. к. концентрация  $Br^-$  из  $AgBr$  пренебрегается.

$$pBr = -\lg[Br^-] = -\lg \frac{0,1}{199} = 3,3.$$

Концентрацию  $Ag^+$  вычисляется из ПР  $AgBr$  как

$$[Ag^+] = \frac{PР AgBr}{[Br^-]} = \frac{7,7 \cdot 10^{-13} \cdot 199}{0,1} = 1,53 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л. Тогда } pAg = 8,8.$$

б) В точке эквивалентности  $PР AgBr = [Ag^+] \cdot [Br^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$ . Отсюда:  $[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{PР} = 8,7 \cdot 10^{-7}$  моль/л.  $pAg = pBr = 6,1$ .

в) В присутствии избытка  $AgNO_3$  концентрацию  $Br^-$ -ионов находим из ПР  $AgBr$  как

$$[Br^-] = \frac{PР AgBr}{[Ag^+]}, \text{ где } [Ag^+] = \frac{10 \text{ мл} \cdot 0,1}{210} = \frac{1}{210} \text{ моль/л.}$$

$$[Br^-] = \frac{7,7 \cdot 10^{-13} \cdot 210}{1}.$$

$$pBr = -\lg[Br^-] = 9,8, \quad pAg = -\lg[Ag^+] = -\lg \frac{1}{210} = 2,3.$$

Принцип решения задач в методах осадительного титрования аналогичен другим методам титриметрического анализа. Наиболее рациональный способ расчета результатов анализа состоит в нахождении количества вещества эквивалентов веществ с

последующим пересчетом на содержание веществ в граммах или в процентах.

Пример 2.

0,5020 г анализируемого вещества, содержащего бром, растворили в воде и прибавили 50,00 мл 0,1101 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Избыток  $\text{AgNO}_3$  оттитровали 10,40 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  концентрации 0,1158 моль/л. Рассчитать процентное содержание брома в анализируемом веществе.

Решение:

В задаче использован метод argentометрии (Фольгарда), обратное титрование. Закон эквивалентов записывается как

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Br}) + n(\text{NH}_4\text{CNS}),$$

$$n(\text{Br}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{CNS}).$$

$$n(\text{Br}) = \frac{0,1101 \cdot 50}{1000} - \frac{0,1158 \cdot 10,40}{1000} = 0,004301 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Br}) = n(\text{Br}) \times M_{\text{Br}} = 0,004301 \cdot 79,92,$$

$$\text{а } \omega(\text{Br}) = \frac{0,004301 \cdot 79,92 \cdot 100}{0,5020} = 68,48\%.$$

## Тема 7. Гравиметрический анализ. Образование осадков.

### Понятие весовой формы и формы осаждения.

#### Расчеты в гравиметрическом анализе

Основной задачей гравиметрического анализа, как и титриметрических методов, является определение количественного состава вещества или смеси веществ. Изучая особенности гравиметрического анализа, следует хорошо усвоить общую схему проведения анализа, в основе которого лежит превращение исследуемого вещества в какое-либо другое вещество определенного химического состава, которое легко отделить и, взвесив, установить его вес. При рассмотрении методики и техники анализа следует особое внимание обратить на взятие средней пробы и подготовку вещества к анализу, взятие правильной и с достаточной точностью навески исследуемого вещества, выбор осадителя. Приступая к выполнению анализа, нужно предварительно ознакомиться с аналитическими весами – важнейшим прибором, применяемым в весовом анализе, поэтому следует хорошо знать устройство весов и правила работы на них. Наиболее важной операцией в гравиметрическом анализе является получение осадка, а затем гравиметрической формы. Надо хорошо



понимать и усвоить вопросы теории осаждения и растворения осадков, уметь применить данные о произведении растворимости, о способах уменьшения растворимости, иметь представление о явлении соосаждения. В связи с этим следует знать требования, которым должны удовлетворять осадки, получаемые в гравиметрическом анализе, изучить методики анализа при получении кристаллических и аморфных осадков. Завершением гравиметрического анализа является вычисление результатов определений.

Пример 1.

Предложить гравиметрический метод определения кальция в известняке и вычислить объем осадителя, если масса образца равна 0,2000 г. Определить массовую долю кальция в образце.

Необходимо гравиметрическим методом определить процентное содержание кальция в образце известняка, содержащем различные примеси. Одним из методов является осаждение кальция виде оксалата -  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Для проведения анализа точно отвешивают на аналитических весах определенное количество известняка, растворяют его в соляной кислоте, из раствора осаждают ионы кальция рассчитанным количеством раствора оксалата аммония. Полученный осадок оксалата отделяют фильтрованием, промывают, высушивают, прокаливают в муфельной печи при температуре  $5000^\circ\text{C}$  и после охлаждения взвешивают. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  – осаждаемая форма, прокаливанием при  $5000^\circ\text{C}$  превращается в  $\text{CaCO}_3$ , который в данном примере будет гравиметрической формой. Таким образом, с содержащимся в известняке кальцием происходят следующие превращения:  $\text{CaCO}_3 > \text{Ca}^{2+} > \text{CaC}_2\text{O}_4 > \text{CaCO}_3$  растворение осаждение прокаливание.

Пусть в качестве осадителя использован раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  концентрации  $18,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ . Количество оксалата аммония, которое необходимо для осаждения оксалата кальция из раствора, рассчитываем по уравнению реакции:  $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{CaC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

$M_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = 100$ ,  $M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 124 \text{ г/моль}$ .

Количество молей  $\text{CaCO}_3$ , взятого для анализа, равно  $m/M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  или  $0,2/100$ . Столько же нужно молей  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Следовательно, количество оксалата аммония в граммах будет равно

$$\frac{0,2000}{100} \times M_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,2000}{100,0} \times 124 = 0,248 \text{ г, и, учитывая, что}$$

необходимо применять полуторное количество осадителя, рассчитываем:  $m(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,248 \cdot 1,5 = 0,372 \text{ г}$ . Так как для осаждения используют раствор оксалата аммония, содержащий  $18,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ , то такого раствора необходимо:

в 1000 мл – 18,0 г

в V мл – 0,372 г.

$$V = \frac{0,372 \cdot 1000}{18,0} = 20,70 \text{ мл.}$$

Такого рода расчеты достаточно проводить с точностью 2-3 значащие цифры. В то время как расчеты результатов анализа всегда проводят с точностью в 4 значащие цифры. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  – осаждаемая форма – при прокаливании при температуре  $5000^\circ\text{C}$  превращается в  $\text{CaCO}_3$ . Масса осадка  $\text{CaCO}_3$  оказалась равной 0,1860 г. Определяем количество кальция в полученном осадке  $\text{CaCO}_3$  – число молей  $\text{CaCO}_3$  равно числу молей кальция. Это же количество кальция содержалось в навеске известняка. Вычисляем % кальция в известняке:

$$m_{\text{Ca,г}} = \frac{0,1860 \cdot 40,08}{10061} = 0,07447 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Ca}) = \frac{0,07447 \cdot 100}{0,2000} = 37,24.$$

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

по теме "Количественный анализ" (работа № 2)

1. Рассчитайте: а) титр; б) молярную концентрацию; в) молярную концентрацию эквивалента; г) титр по йоду раствора, для приготовления 500,0 мл которого было взято 2,600 г дихромата калия.

2. Рассчитайте величину и относительную ошибку взвешивания на аналитических весах навески: а) щавелевой кислоты ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); б) бифталата калия ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), необходимой для определения молярной концентрации 0,01 М раствора гидроксида калия из расчета, чтобы на титрование пошло 20 мл последнего. Какое из этих веществ следует предпочесть?

3. Образец окиси цинка весом 2,036 г растворили в 50,00 мл раствора серной кислоты, избыток которой оттитровали 10,30 мл 1,020 М раствора гидроксида натрия. Найти процентное содержание оксида цинка в образце, если 1,00 мл раствора серной кислоты эквивалентен 1,185 мл раствора гидроксида натрия.

4. К 2,500 мл хлората калия было прибавлено 25,00 мл 0,1200 н. раствора сульфата железа (II), избыток которого оттитровали 5,00 мл 0,1100 н раствора перманганата калия. Рассчитать процентное содержание хлората калия в растворе, если плотность его равна 1,020.

5. Рассчитать pH раствора, полученного при титровании 20 мл 0,1 н раствора муравьиной кислоты 0,1 н раствором NaOH ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ) в точках, соответствующих 99,9 %, 100 % и 100,1 % оттитровки. Установить вид и знак индикаторной ошибки при использовании индикатора метилового красного ( $pT = 5,3$ ).

6. На 50,00 мл раствора щавелевой кислоты при титровании расходуется 21,16 мл раствора KOH ( $T(\text{KOH}) = 0,01234$ ). На 20 мл этого же раствора щавелевой кислоты требуется 19,67 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{KMnO}_4$ .

7. К 20,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{NiSO}_4$  прибавили 20,00 мл исследуемого раствора NaCN. Определить молярную концентрацию его, если на титрование избытка  $\text{NiSO}_4$  израсходовали 10,24 мл 0,05000 М раствора трилона Б. Продукт реакции –  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ .

8. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100 мл. На титрование 20,00 мл этого раствора с эриохромом черным Т израсходовали 18,45 мл 0,02040 н комплексона III, а на титрование такой же аликвоты с мурексидом затратили 8,22 мл комплексона III. Определить содержание (в г) кальция и магния в исходном растворе.

9. Сколько граммов KCl содержится в 250 мл раствора, если на титрование 25,0 мл его израсходовали 34,00 мл 0,01000 н раствора  $\text{AgNO}_3$ . Вычислить  $p\text{Cl}$  и  $p\text{Ag}$  0,1 н раствора KCl, оттитрованного на 85% 0,1 н раствором  $\text{AgNO}_3$ .

10. При анализе карбоната магния было определено 17,39 % магния и 39,13% кристаллизационной воды. Сколько процентов магния содержится в абсолютно сухом образце?

11. Какого объема мерную колбу следует взять для приготовления раствора иода, 10,00 мл которого соответствуют 0,04945 г  $\text{As}_2\text{O}_3$ , из фиксаля, содержащего в ампуле 0,01 м-экв иода?

12. 1,500 г образца, состоящего из смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ , растворен в мерной колбе на 250 мл. На титрование 50,00 мл этого раствора с фенолфталеином затрачено 5,70 мл 0,2000 н раствора HCl. На дальнейшее титрование того же раствора с метиловым оранжевым затрачено 20,80 мл 0,2000 н раствора HCl. Рассчитать процентное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в образце.

13. 0,1 н раствор уксусной кислоты ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) был нейтрализован 0,1 н раствором NaOH на 80 %. Рассчитать pH полученного раствора.

14. 25,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с титром по кислороду ( $\text{O}_2$ ), равным 0,008112 г/мл прибавили к раствору, содержащему избыток KI и

кислоту. Выделившийся йод оттитровали 24,14 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте  $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2)$ .

15. К 2,00 мл раствора бромата калия прибавлено 25,00 мл раствора сульфата железа (II) с  $T = 0,01824$  г/мл, избыток раствора сульфата железа (II) оттитровали 6,00 мл 0,1100 н раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитать процентное содержание бромата калия в растворе, если плотность его равна 1,120.

16. Какую навеску силиката, содержащего около 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  следует взять для анализа, чтобы после сплавления и соответствующей обработки пробы, алюминий был отделен и оттитрован 10 мл 0,1 н раствора трилона Б.

17. Вычислите истинную молярную концентрацию эквивалента, молярность, титр и титр по гидроксиду натрия 0,1 н и серной кислоты, если коэффициент нормальности  $K = 0,9808$ .

18. Для титрования 50 мл воды при определении ее жесткости потребовалось 4,08 мл 0,01000 М раствора трилона Б. Вычислить жесткость воды в  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$  карбоната кальция и относительную ошибку измерения при абсолютной ошибке измерения объема  $\pm 0,01$  мл.

19. Навеску 10,05 г  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворили в мерной колбе емкостью 250 мл. На титрование 20,00 мл раствора пошло 16,10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  ( $T(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0,007092$ ). Вычислить процентное содержание  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в образце.

20. Вычислить, какой объем раствора нитрата серебра концентрации  $40 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$  потребуется для полного осаждения хлорид-иона, содержащегося в 1 г чистого хлорида натрия.

21. Сколько % оксида калия содержится в навеске массой 0,8500 г, если на титрование ее ушло 20,00 мл  $\text{HCl}$  с титром равным 0,003650 г/мл.

22. 5,00 мл раствора, содержащего  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавили водой в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора в присутствии метилового оранжевого ( $\text{pT} = 4$ ) расходуется 15,80 мл 0,09740 н раствора  $\text{NaOH}$ . На титрование 20,00 мл того же раствора в присутствии фенолфталеина расходуется 24,4 мл того же раствора  $\text{NaOH}$ . Рассчитать процентное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в г/мл.

23. При каком  $\text{pH}$  следует закончить титрование 0,02 н раствора муравьиной кислоты 0,04 н раствором  $\text{KOH}$ . Выбрать индикатор. ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ).

24. К раствору арсенита натрия добавлен  $\text{NaHCO}_3$  до  $\text{pH} = 9$  и 25,00 мл 0,0500 н раствора йода. Остаток йода после тщательного перемешивания оттитрован 10,20 мл раствора тиосульфата с титром по

дихромату  $0,002496 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ . Какое количество граммов мышьяка находилось в исследуемом растворе?

25. Рассчитать область скачка на кривой титрования  $\text{Fe}^{3+}$  раствором  $\text{Sn}^{2+}$  при недостатке и избытке рабочего раствора в  $0,1\%$ . Молярные концентрации эквивалента растворов солей железа и олова равны между собой и составляют  $0,1$ .

26. Какую навеску цинковой руды, содержащей  $15\%$   $\text{Zn}$ , следует взять для анализа, чтобы после растворения и отделения мешающих примесей цинк в ней оттитровался  $20 \text{ мл } 0,1 \text{ М}$  раствора трилона Б.

27. Для определения титра раствора  $\text{KMnO}_4$  навеску оксалата натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  массой  $1,3444 \text{ г}$  поместили в мерную колбу на  $200,0 \text{ мл}$ . На титрование  $20,00 \text{ мл}$  этого раствора затрачено  $20,04 \text{ мл}$  раствора  $\text{KMnO}_4$ . Рассчитайте: а) молярную концентрацию эквивалента  $\text{KMnO}_4$ ; б) титр  $\text{KMnO}_4$ ; в) титр  $\text{KMnO}_4$  по  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; г) поправочный коэффициент раствора  $\text{KMnO}_4$ .

28.  $0,3326 \text{ г}$  частично выветрившегося магнезия сульфата гептагидрата растворили в воде и оттитровали  $17,29 \text{ мл}$  раствора ЭДТА с молярной концентрацией  $0,1000 \text{ моль/л}$ . Рассчитать сколько молекул воды приходится на  $1$  молекулу магнезия сульфата в анализируемом кристаллогидрате и массовую долю магнезия в образце в  $\%$ .

29. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра, если на титрование  $36,48 \text{ мл}$  его затрачено  $25,63 \text{ мл}$  раствора хлорида натрия, содержащего  $58,00 \text{ г NaCl}$  в  $500 \text{ мл}$  раствора. Рассчитать  $\rho_{\text{Ag}}$  и  $\rho_{\text{Cl}}$  в момент эквивалентности.

30. Рассчитать минимальную навеску технического хлорида бария, содержащего  $10\%$   $\text{Ba}$ , для определения его в виде  $\text{BaSO}_4$ .

31. Сколько надо добавить раствора азотной кислоты с титром  $0,006497 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$  к  $500 \text{ мл}$  раствора этой же кислоты с титром  $0,005601 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ , чтобы получить точно  $0,1000 \text{ н.}$  раствор?

32. К пробе, содержащей уксусную кислоту, прибавлено  $40,00 \text{ мл}$  раствора гидроксида натрия ( $T(\text{NaOH}) = 0,003901 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ ). Избыток щелочи оттитрован  $19,98 \text{ мл}$  раствора серной кислоты ( $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004903 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$ ). Рассчитать количество граммов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в пробе.

33. Постройте кривую титрования  $25 \text{ мл } 0,2 \text{ н}$  раствора бензойной кислоты  $0,2 \text{ н}$  раствором гидроксида калия, если прибавлено  $24,95$ ;  $25,05$ ;  $25,00 \text{ мл}$  щелочи. Подберите индикатор.

34. Сколько  $\%$  железа содержится в сидерите, если навеска его равна  $2,000 \text{ г}$ . После растворения в кислоте раствор разбавлен в мерной колбе до  $200 \text{ мл}$ . На титрование железа (II) на  $50,00 \text{ мл}$  этого раствора затрачивается  $22,50 \text{ мл } 0,1 \text{ н}$  раствора перманганата калия с  $K_n = 1,922$ . ( $K_n$  – поправочный коэффициент).

35. Сколько мл 0,05 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  потребуется на титрование йода, выделившегося после прибавления избытка  $\text{KI}$  к 50 мл раствора, взятого из мерной колбы на 500 мл, где было растворено 2 г сплава, содержащего 60 % меди?

36. К 25 мл хлорида кальция прибавили 40,00 мл 0,1005 н раствора оксалата аммония. Полученный осадок отфильтровали, промыли ледяной водой, а избыток оксалата оттитровали раствором  $\text{KMnO}_4$ , затратив 15,00 мл 0,02000 н этого раствора. Определить содержание хлорида кальция в граммах.

37. Рассчитать скачок потенциала при титровании 0,1 М раствора церия (IV) сульфата раствором сульфата железа (II) концентрации 0,1 моль/л. (99,9 % и 100,1 % оттитровки).

38. Вычислить процентное содержание  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  в известняке, если после растворения 1,000 г пробы и соответствующей обработки объем раствора довели до 100,0 мл и на титрование 20,00 мл его для определения суммы  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  затратили 19,25 мл 0,05140 М трилона Б, а на титрование  $\text{Mg}$  израсходовали 6,26 мл того же раствора трилона Б.

39. Какого объема мерную колбу следует взять для растворения 4,000 г сплава, содержащего 25 % серебра, чтобы на титрование ионов серебра из 20,00 мл этого раствора затрачивалось 16,50 мл 0,1 н раствора роданида с  $T = 0,4492$ ?

40. Сколько надо взять 8,4 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для осаждения бария из 0,4859 г двуводного гидрата хлорида бария?

41. Из навески 0,7124 г хлорида аммония при кипячении с концентрированным раствором щелочи выделен аммиак и поглощен 50,00 мл 0,5120 н раствора серной кислоты. Полученный раствор перенесен в мерную колбу и разбавлен до 250 мл. 25,00 мл этого раствора оттитровали 25,7 мл 0,05122 н раствором гидроксида натрия. Вычислить % содержание хлорида аммония в навеске.

42. Смесь фосфорной кислоты и натрия хлорида массой 2,000 г растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной части объемом 10,00 мл было затрачено в присутствии фенолфталеина 15,66 мл раствора  $\text{NaOH}$  с молярной концентрацией 0,1637 моль/л. Вычислить массовую долю фосфорной кислоты в смеси в %.

43. Рассчитать рН при титровании 0,1 н раствора бутиламина ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) ( $K = 4 \cdot 10^{-4}$ ) 0,1 н раствором хлороводородной кислоты в точке эквивалентности и в пределах между недостатком и избытком титранта 0,1 % от эквивалентного количества. С каким индикатором следует проводить титрование бутиламина?

44. Определить процентное содержание фенола, если к навеске 0,5032 г добавлено 25,00 мл 0,2052 н раствора бромата калия, содержащего бромид калия. В результате реакции образуется  $C_6H_2Br_3OH$ . После стояния добавлен иодид калия, выделившийся иод оттитровали 24,56 мл 0,1006 н.  $Na_2S_2O_3$ .

45. До какого объема следует разбавить 750,0 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  для получения раствора с титром по железу (II) равным 0,003839 г/мл.

46. Вычислить значение окислительно-восстановительного потенциала системы  $AsO_4^{3-} | AsO_3^{3-}$  при  $pH = 7$ , если к 25 мл 0,25 н раствора  $NaHAsO_3$  добавлено 20 мл 0,2 н раствора  $I_2$ .  $E_0(AsO_4^{3-} | AsO_3^{3-}) = 0,56$  В.  $E_0(I_2 | 2I^-) = 0,54$  В.

47. Навеска известняка массой 0,1585 г растворена в кислоте, обработана избытком щавелевой кислоты. Полученный осадок отделен, промыт и растворен в серной кислоте. Раствор оттитрован 28,75 мл раствора  $KMnO_4$  с  $T = 0,002850$  г/мл. Рассчитать массовую долю в %  $CaCO_3$  и  $CaO$ .

48. Раствор солей кальция и магния разбавили водой до 100 мл. На титрование аликвоты в 20,00 мл с эриохромом черным Т израсходовано 18,45 мл 0,02040 н. комплексона III, а на титрование такой же аликвоты с мурексидом затратили 8,22 мл комплексона III. Определить содержание (в г) кальция и магния в исходном растворе.

49. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора нитрата серебра, если на титрование 36,48 мл его затрачено 25,63 мл раствора бромида натрия, содержащего 103,0 г в 500 мл раствора. Рассчитать  $pBr$  и  $pAg$  раствора  $AgNO_3$ , оттитрованного на 99 % и 101 % раствором  $NaBr$ , если молярные концентрации эквивалента обоих растворов равны 0,1 моль/л.

50. Рассчитать % магния в сплаве, если навеска его 0,5892 г. В результате анализа получено 0,0672 г пирофосфата магния.

51. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и титр по аммиаку раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 20,00 мл углекислого калия, полученного растворением навески 1,380 г в мерной колбе на 200 мл, расходуется 25,00 мл раствора хлороводородной кислоты.

52. Азот из навески образца 0,5000 г восстановлен до аммиака, который пропущен через 50,00 мл раствора хлороводородной кислоты с титром по аммиаку  $0,003400$  г · мл<sup>-1</sup>. Избыток кислоты оттитрован 12,00 мл раствора гидроксида калия ( $T(KOH/H_2SO_4) = 0.01470$  г · мл<sup>-1</sup>). Сколько процентов азота содержит образец?

53. Раствор 0,05 н муравьиной кислоты нейтрализован 0,05 н. раствором гидроксида калия на 90 %. Рассчитать рН полученного раствора.

54. Какую навеску вещества, содержащего 75 %  $\text{MnO}_2$ , надо взять для анализа, чтобы после взаимодействия ее с 30,00 мл 0,1075 н раствора щавелевой кислоты избыток  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  мог быть оттитрован 5,00 мл раствора перманганата калия (1 мл раствора перманганата калия эквивалентен 1,325 мл раствора щавелевой кислоты).

55. Сколько мл 23,13 % раствора гидроксида калия плотности 1,22 нужно прибавить к 1 л 0,980 н раствора гидроксида калия, чтобы получить 1,00 н раствор?

56. Вычислить величину окислительно-восстановительного потенциала, если к 20 мл 0,1 н раствора сульфата железа (II) добавлен 0,1 н раствор перманганата калия в количестве

а) 19 мл; б) 21 мл  $[\text{H}^+] = 1$ ,  $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$ ,  $E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$ .

57. На титрование 10,00 мл раствора йода с молярной концентрацией 0,0500 моль/л было затрачено 12,40 мл раствора натрия тиосульфата. Вычислить титр раствора натрия тиосульфата.

58. Определить процентное содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , если после растворения навески 0,2265 г к раствору добавлено 25,00 мл 0,1000 М раствора  $\text{CaCl}_2$ , избыток соли кальция оттитрован 18,50 мл раствора комплексона III с титром по кальцию 0,002004.

59. К 0,2266 г хлористой соли прилили 30,00 мл 0,1121 н раствора  $\text{AgNO}_3$ , избыток которого оттитровали 15,00 мл 0,1158 н  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Вычислить % содержание хлора в образце.

60. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в количестве 1,253 промыли на фильтре 500 мл 0,001 н раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Рассчитать, сколько граммов  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  перешло в раствор за счет его растворимости и какова относительная погрешность определения.

61. Сколько надо взять дихромата калия для приготовления 1 л раствора, каждый миллилитр которого соответствовал бы 0,01 г железа?

62. Пробу соли аммония в 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора гидроксида натрия. Выделившийся аммиак был поглощен 50,00 мл 1,072 н  $\text{HCl}$ . Избыток кислоты был оттитрован 25,40 мл раствора гидроксида натрия ( $T(\text{NaOH}) = 0,004120 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ ). Вычислить процентное содержание  $\text{NH}_3$  в образце.

63. Навеску  $\text{NaOH}$ , загрязненного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворили в воде и получили 100,0 мл раствора. На титрование аликвотной части объемом 10,00 мл было израсходовано в присутствии фенолфталеина 20,87 мл  $\text{HCl}$  с концентрацией 0,1373 моль/л. На титрование той же аликвоты в



присутствии метил-оранжевого затрачено 21,54 мл. Вычислить  $m$  NaOH и  $m$  Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в навеске.

64. Рассчитайте pH в точке эквивалентности и скачок титрования при титровании 20 мл 0,1 н. раствора аммиака ( $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ) 0,2 н раствором HCl, в пределах между недостатком и избытком HCl, равным 0,1 % от его эквивалентного количества.

65. Из 3,206 г сплава осадил свинец в виде PbCrO<sub>4</sub>. Действием на осадок кислоты и йодида калия выделили йод, на титрование которого израсходовано 9,150 мл 0,1028 н раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассчитайте % содержание свинца в сплаве. Напишите уравнения реакций.

66. Вычислить массу навески H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, если при броматометрическом титровании было израсходовано 20,05 мл раствора KBrO<sub>3</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,07000 моль/л.

67. Рассчитать окислительно-восстановительный потенциал (по отношению к водородному электроду) системы в растворе, если к 20 мл 0,1 н раствора Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> добавили 18 мл 0,1 н. раствора I<sub>2</sub> при pH = 9.

68. Исследуемый раствор хлорида никеля разбавлен в колбе до 250 мл. К 10,00 мл этого раствора прибавлено 15,00 мл 0,0100 М трилона Б, избыток которого оттитрован 4,50 мл 0,0100 М сульфата магния. Рассчитать граммовое содержание никеля в исследуемом образце (в растворе).

69. Рассчитать титр раствора азотнокислого серебра по бромид- и цианид-ионам, если известно, что на титрование 20,00 мл этого раствора израсходовано 16,40 мл 0,1000 н хлорида калия.

70. Сколько граммов оксалата магния растворится при промывании его а) 100 мл воды, б) раствором, 200 мл которого содержат 0,2 г щавелевой кислоты?

71. Смешаны следующие растворы дихромата калия: 200 мл раствора, содержащего в этом объеме 1,06 г K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 400 мл 0,0365 М раствора и 250 мл 0,213 н раствора; после этого смесь разбавлена до 1 л. Какова молярная концентрация полученного раствора в реакции окисления?

72. Исследуемое вещество может быть или KOH или NaOH. Для нейтрализации 1,10 г этого вещества потребовалось 31,4 мл 0,860 н раствора HCl. Что это за вещество и сколько оно содержит примесей?

73. Рассчитать процентное содержание NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в каустической соде по следующим данным: из 20,05 г каустической соды было приготовлено 500,0 мл раствора, 20,00 мл этого раствора титровали в присутствии метилового оранжевого 1,020 н раствором HCl, которого пошло 18,25 мл; в другой колбе к 20,00 мл того же исходного раствора прибавили раствор BaCl<sub>2</sub>(>BaCO<sub>3</sub>), а затем

полученную смесь протитровали в присутствии фенолфталеина раствором HCl, которого пошло 15,45 мл.

74. Подберите индикатор для определения конца титрования 0,1 н раствора бензойной кислоты ( $K_{\text{к}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ) 0,1 н раствором гидроксида натрия.

75. К 20,00 мл 0,05000 моль/л раствора олова (II) сульфата прибавили а) 8,00 мл, б) 10,00 мл, в) 12,00 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  с молярной концентрацией 0,04000 моль/л. Рассчитать реальные окислительно-восстановительные потенциалы полученных растворов, если концентрация ионов водорода в этих растворах равна 1 моль/л.

76. Вычислить процентное содержание свинца, если после растворения навески 0,5433 г к раствору добавлено 25,00 мл  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Осадок отфильтрован, промыт. К фильтрату добавлен KI, выделившийся йод оттитрован 15,20 мл 0,1000 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 1,00 мл хромата калия эквивалентен 1,20 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

77. Определить процентное содержание фенола, если к навеске 0,5000 г добавлено 25,00 мл раствора 0,2000 н  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KBr}$  (0,2000 н). В результате реакции образуется  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$ . После стояния добавлен KI. Выделившийся йод оттитрован 24,50 мл 0,1000 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

78. Сколько граммов меди обнаружено в растворе, если на титрование 10,00 мл уходит 18,90 мл 0,0200 М раствора трилона Б в присутствии индикатора мурексида? Чему равен титр этого раствора по кадмию?

79. Навеску 4,856 г KCNS растворили в мерной колбе ёмкостью 500 мл. На титрование 25,00 мл раствора израсходовано 24,95 мл раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Определить молярную концентрацию эквивалента, поправочный коэффициент и титр раствора.

80. Из навески глины 0,5340 г после соответствующей обработки получено 0,2345 г CaO и 0,0235 г MgO. Рассчитать процентное содержание в глине  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ .

81. К раствору сульфата аммония было добавлено 25,00 мл раствора гидроксида натрия,  $T(\text{NaOH}) = 0,009021 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ . После удаления  $\text{NH}_3$  на титрование избытка гидроксида натрия пошло 6,30 мл раствора хлороводородной кислоты,  $T(\text{HCl}) = 0,007860 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Вычислить содержание  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в растворе.

82. Навеску натрия гидроксида, загрязненного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и индифферентными примесями, массой 0,6000 г растворили в 100,0 мл воды. Аликвотную часть 10 мл оттитровали раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с молярной концентрацией 0,05220 моль/л. В присутствии фенолфталеина было затрачено 11,89 мл титранта, а в присутствии метилового

оранжевого 12,79 мл. Вычислить массовые доли NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в образце.

83. Рассчитать pH в точке эквивалентности и скачок титрования 20 мл 0,1 н раствора CH<sub>3</sub>COOH ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) 0,2 н раствором KOH. Рассчитать индикаторную погрешность титрования с а) фенолфталеином, pT = 9, б) бромтимоловым красным, pT = 7.

84. На титрование навески оксалата натрия 0,1230 г израсходовано 18,00 мл раствора перманганата. Рассчитайте  $c(1/5KMnO_4)$  и  $T(KMnO_4/H_2O_2)$ .

85. До какого объема следует разбавить 350,0 мл раствора KMnO<sub>4</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,2083 моль/л для получения раствора с титром по H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> равным 0,002174 г/мл.

86. К сернокислому раствору KClO прибавили 30,00 мл раствора FeSO<sub>4</sub> с молярной концентрацией 0,08425 моль/л, избыток которого оттитровали 10,13 мл раствора KMnO<sub>4</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,09826 моль/л. Вычислить массу KClO в растворе.

87. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора серной кислоты, если к 10,00 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавлен избыток BaCl<sub>2</sub>. Осадок отфильтрован, промыт. К осадку добавлено 50,00 мл 0,05000 М раствора комплексона III, избыток последнего оттитрован 20,50 мл 0,04500 М раствора MgSO<sub>4</sub>.

88. Рассчитать навеску стали, содержащей около 10 % никеля, чтобы при комплексонометрическом определении его, после отделения с помощью реактива Чугаева, затратилось не более 20 мл 0,05 М раствора комплексона III.

89. Какая масса BaCl<sub>2</sub> содержится в 250,0 мл раствора, если после прибавления к 25,00 мл его 40,00 мл 0,1020 М AgNO<sub>3</sub> израсходовано 15 мл 0,09800 М NH<sub>4</sub>SCN?

90. Сколько надо взять 1 %-го раствора диметилглиоксима для осаждения никеля из навески 0,9531 г сплава, содержащего 0,5 % никеля?

91. До какого объема следует разбавить 500,0 мл 0,1000 н. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> для получения раствора с титром по железу 0,005000?

92. Вычислить содержание KOH и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе технического едкого калия, если этот раствор протитрован 0,0950 н раствором HCl с применением двух индикаторов. Показания бюретки при титровании по фенолфталеину – 22,40 мл, показания бюретки при продолжении титрования из той же бюретки по метилоранжу – 25,80 мл.

93. К 50,00 мл 0,1012 н сульфата магния прибавили 25,00 мл 0,2514 н гидроксида натрия и смесь разбавили водой в мерной колбе до

100 мл. Затем 50,00 мл фильтрата оттитровали 0,1046 н HCl. Сколько мл кислоты израсходовано на титрование?

94. Вычислить pH растворов, когда к 20 мл 0,1 н. раствора  $\text{HNO}_2$  ( $pK_{\text{HNO}_2} = 3,4$ ) прибавлено 0,1 н раствора KOH: а) 19,98 мл, б) 20,00 мл, в) 20,02 мл.

95. Сколько мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приготовленного разбавлением 25 мл 3 %- го раствора до 250 мл, следует взять, чтобы на титрование полученного раствора после обработки его HCl и KI израсходовать 25,00 мл 0,1500 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ? (принять  $d_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1$ ).

96. К 25,00 мл раствора  $\text{H}_2\text{S}$  прибавили 25,00 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,04873 моль/л, избыток которого оттитровали 5,17 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  концентрации 0,07543 моль/л. Рассчитать массу  $\text{H}_2\text{S}$  в 750,0 мл исходного раствора.

97. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал системы при титровании 20 мл соли двухвалентного олова раствором  $\text{KBrO}_3$ , молярная концентрация эквивалента обоих растворов равны 0,1 моль/л: а) 19,98 мл, б) 20,02 мл?  $E_0(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ В}$ ,  $E_0(\text{BrO}_3^-|\text{Br}^-) = 1,45 \text{ В}$ ,  $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$ .

98. К анализируемому раствору соединения свинца добавили избыток комплекса ЭДТА с магнием и полученный раствор оттитровали 17,00 мл ЭДТА с молярной концентрацией 0,1000 моль/л. ( $K = 1,105$ ). Вычислить массу свинца в анализируемом растворе.

99. В мерной колбе вместимостью 250,0 мл растворили 2,002 г технического KBr. К 25,00 мл раствора прибавили 50,00 мл 0,05560 н  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ ). На титрование избытка  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  израсходовали 21,02 мл раствора NaCl ( $T = 0,003522$ ). Вычислить массовую долю (%) KBr в образце.

100. При анализе хлорида бария было определено 56,22 % бария и 14,73 % кристаллизационной воды. Сколько процентов бария содержится в абсолютно сухом образце?

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

### ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### Тема 1. Электрохимические методы анализа.

#### Потенциометрия и потенциометрическое титрование

Электрохимические методы анализа основаны на электрохимических процессах, протекающих на границе двух фаз

(электрод-раствор). Электрохимические измерения проводят прямыми и косвенными методами. В прямых методах физическое свойство исследуемой системы является критерием содержания определяемого вещества. В косвенных методах (титрование) определенные свойства служат указателем (подобно индикатору) конца реакции взаимодействия анализируемого вещества или его заместителя с титрантом. Классифицируются электрохимические методы на основе физических свойств системы, интенсивность которых измеряется. Одним из важнейших электрохимических методов является потенциометрия. В основе потенциометрии лежит определение активности (концентрации) вещества (иона), основанное на измерении электродвижущей силы (ЭДС) обратимых равновесных электрохимических систем, когда индикаторный электрод имеет равновесный (или близкий к равновесному) потенциал. Индикаторный электрод должен быть обратим к определяемому иону, а в случае исследования окислительно-восстановительных систем он должен быть электронообратимым и изготавливаться из инертного материала (платина, графит, стеклографит). Измерения проводятся относительно электрода сравнения с помощью потенциометра постоянного тока с большим входным сопротивлением, благодаря чему исключаются электродные электрохимические реакции и возникновение тока в системе.

Пример.

Выбрать индикаторный электрод для титрования ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$  роданидом аммония. Рассчитать величину скачка титрования 0,1 н Раствора нитрата ртути (I) 0,1 М раствором роданида аммония в пределах между недостатком и избытком титранта  $\pm 0,1\%$  от эквивалентного количества.

Решение:

Поскольку в процессе титрования измеряется концентрация ионов ртути(I), то электрод должен быть из металлической ртути, на котором протекает электродная реакция:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}^0$ . Для этой системы  $E_0(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0) = +0,79$  В (из справочника) и уравнение Нернста имеет вид:  $E(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0) = E_0(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0) + (0,059/2)\lg[\text{Hg}_2^{2+}]$ . В начале скачка титрования концентрация определяемого иона составляет 0,1% от его исходной концентрации (без учета разбавления):

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

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

После точки эквивалентности концентрация ионов ртути (I) определяется величиной произведения растворимости образующегося в результате реакции осадка роданида ртути(I)  $K_s(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2) = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^2$  и избыточной концентрации роданид-ионов. Из справочника величина  $K_s(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2) = 3 \cdot 10^{-20}$ .

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

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

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2)}{[\text{SCN}^-]^2} = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{(1 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

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

Величина скачка титрования

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

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s(\text{Hg}_2(\text{SCN})_2)}{[\text{SCN}^-]^2} = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{(1 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

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

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

## Тема 2. Полярография

Метод основан на измерении силы тока, возникающего при электролизе растворов, с применением рабочего электрода очень маленького размера, чаще всего ртутного капающего; раствор должен содержать избыток индифферентного электролита (фон). При изменении потенциала микроэлектрода меняется сила тока, проходящего через раствор. Зависимость силы тока от потенциала электрода, регистрируемая полярографом, называется полярограммой. При достижении определенного для каждого вещества значения потенциала происходит электровосстановление (или окисление) его, сопровождающееся увеличением силы тока в цепи, который приобретает практически постоянное значение, называемое предельным

(диффузионным) током или высотой волны. Потенциал, при котором ток равен половине диффузионного, называется потенциалом полуволны ( $E_{1/2}$ ). По потенциалам полуволн определяют качественный состав раствора. Для количественных определений используют величину диффузионного тока  $i_d$  (высоту волны,  $h$ ), которая прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества  $i_d = k \cdot C$ . Основой количественного полярографического анализа является уравнение Ильковича, выражающее связь диффузионного тока с концентрацией вещества, природой электрохимической реакции и характеристиками электрода. На основании этого уравнения проводится количественный анализ одним из обычных методов - калибровочного графика, стандартного раствора, добавок.

Пример.

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.

Решение:

Пусть взят для анализа объем анализируемого раствора  $V_x$  (мл) с определяемой концентрацией  $C_x$  (мг/мл), а высота волны, полученная при полярографировании этого раствора, равна  $h_x$  (мм). После добавления к анализируемому раствору точно известного объема стандартного раствора  $V_{ст}$  (мл) с точно известной концентрацией  $C_{ст}$  (мг/мл) высота волны увеличилась до  $h_{x+ст}$ . Тогда концентрация вещества в растворе после добавки  $C_{x+ст}$  можно выразить следующим образом:

$$C_{x+ст} = \frac{C_x \cdot V_x + C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x + V_{ст}}$$

В соответствии с уравнением Ильковича  $h_x = k \cdot C_x$  и  $h_{x+ст} = k \cdot C_{x+ст}$ . Подставив выражение для  $C_{x+ст}$  и решив совместно оба уравнения получим формулу для расчета концентрации определяемого вещества:

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

### Тема 3. Амперометрическое титрование с одним индикаторным электродом

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

Основным моментом является выбор потенциала для титрования, который должен соответствовать предельному току одного или двух участников химической реакции. Для этого необходимо четко представлять себе (уметь нарисовать) полярограммы определяемого вещества, титранта и продуктов реакции, если они электроактивны. Следует заметить, что в амперометрии наряду с ртутным каплющим электродом, используемым в области отрицательных потенциалов (процессы восстановления), широко применяется вращающийся платиновый микроэлектрод, позволяющий работать при достаточно больших положительных значениях потенциала и исследовать процессы окисления.

Пример. Препарат фитин количественно осаждается ионами свинца. На этой реакции основано амперометрическое определение фитина титрованием раствором нитрата свинца. На ртутном каплющем электроде на фоне хлорида лития восстанавливаются и фитин ( $E_{1/2} = -1,50$  В) и ион свинца ( $E_{1/2} = -0,43$  В). Оценить возможность амперометрического титрования фитина раствором нитрата свинца при потенциалах  $-0,10$  В,  $-0,80$  В и  $-1,70$  В. Какую форму имеют кривые титрования при этих потенциалах? Нарисовать кривые титрования.

Решение.

Предельный диффузионный ток восстановления имеет место при потенциалах более отрицательных, чем потенциал полуволны. Поэтому при потенциале  $-0,10$  В не восстанавливается и, следовательно, не дает ток ни одно из веществ, участвующих в реакции, что делает титрование при этом потенциале невозможным. При потенциале  $-0,80$  В электроактивным является ион свинца и имеет место диффузионный ток, обусловленный восстановлением этого иона (но не фитина). Поэтому при амперометрическом титровании до точки эквивалентности, пока в растворе отсутствуют ионы  $Pb^{2+}$ , ток отсутствует; после точки эквивалентности ток возрастает пропорционально увеличению концентрации ионов свинца,



накапливающихся в растворе при добавлении избытка титранта. Кривая амперометрического титрования при  $E = -0,80$  В приведена на рис.1. При потенциале  $-1,70$  В восстанавливается не только ион свинца, но и фитин, имеющий при этом потенциале предельное значение тока. В процессе титрования величина этого тока уменьшается пропорционально уменьшению концентрации фитина и становится практически равной нулю в точке эквивалентности. После точки эквивалентности в растворе появляются избыточные ионы свинца, концентрация которых возрастает по мере добавления титранта, что приводит к возрастанию силы тока. Кривая амперометрического титрования при  $E = -1,70$  В приведена на рис.2.

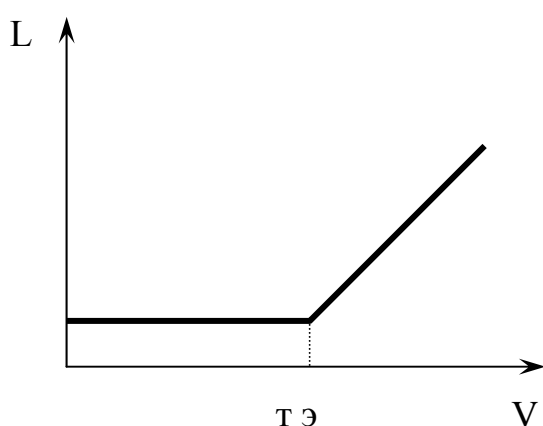


Рис.1

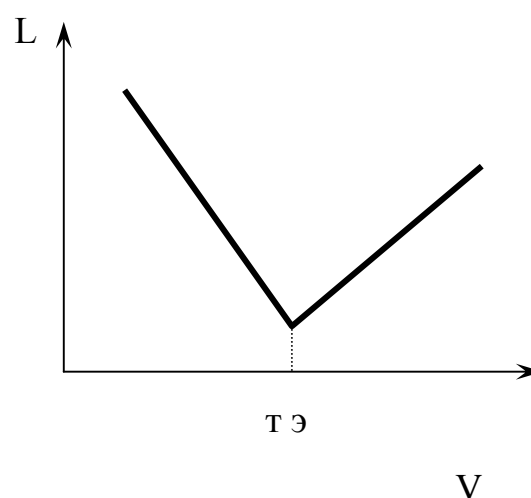


Рис.2

#### Тема 4. Кулонометрия

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

вещества (титранта) от начала электролиза до окончания химической реакции в растворе.

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

**Пример.** На кулонометрическое титрование раствора аскорбиновой кислоты иодом, генерируемым из иодида калия током силой 5,00 мА, потребовалось 520 с. Рассчитать массу аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе. Предложить способ фиксирования конечной точки титрования.

**Решение:** Количество электричества, затраченное на окисление иодида и, соответственно, аскорбиновой кислоты  $Q = i \cdot t = 5,00 \cdot 520 = 2600$  мКл. По закону Фарадея масса определяемого вещества рассчитывается по формуле  $m(X) = Q \cdot M(X) / F \cdot n$ , где:  $Q$  – количество электричества, затраченное на электролиз, Кл;  $M$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;  $F$  – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции. Аскорбиновая кислота окисляется иодом до дигидроаскорбиновой кислоты с отдачей двух электронов, следовательно, её масса в растворе равна  $m = 2600 \cdot 176,13 / 96500 \cdot 2 = 2,37$  мг. Конечная точка титрования определяется по появлению избытка иода в растворе. Следовательно, фиксировать её можно визуально с помощью крахмала, добавленного в анализируемый раствор (появление синей окраски), амперометрически с ртутным капаящим или платиновым микроэлектродом по появлению предельного тока иода, потенциометрически по резкому увеличению потенциала платинового электрода.

## **Тема 5. Хроматографические методы анализа**

Хроматография представляет собой метод разделения смеси веществ, основанный на различиях их физических или химических

свойств, влияющих на распределение веществ между двумя фазами в условиях направленного движения одной (подвижной) фазы относительно другой (неподвижной). Хроматография может быть использована в аналитических, для установления качественного и (или) количественного состава смесей, или препаративных, для очистки или концентрирования веществ, целях. Существует ряд классификаций хроматографии в зависимости от используемых подвижных и неподвижных фаз, целей (препаративная, аналитическая, количественная, качественная), механизмов удерживания (адсорбционная, распределительная, ионообменная, эксклюзионная), вариантов проведения (колоночная, насадочная, капиллярная, плоскостная) и т. д., например:

Таблица

фаза		название	
подвижная	неподвижная	по агрегатному состоянию	по механизму удерживания
газ	твердая	газо-адсорбционная	адсорбционная
жидкость	твердая	жидкостно-адсорбционная	
газ	жидкая	газо-жидкостная	распределительная или абсорбционная
жидкость	жидкая	жидкость-жидкостная	распределительная или абсорбционная
жидкость	ионит	ионообменная	

Качественной характеристикой в хроматографии является какой-либо параметр удерживания (время, объем, расстояние, фактор удерживания) или специфический отклик в процессе детектирования (цвет пятна, наличие сигнала селективного детектора и др.). В большинстве практически используемых количественных определений наблюдается линейная зависимость сигнала детектора от количества определяемого вещества в пробе. При хроматографическом анализе применяются методы внешнего стандарта, калибровки, внутреннего стандарта, абсолютной калибровки, метод добавок, внутренней нормализации.

### Плоскостная (тонкослойная и бумажная) хроматография

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

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

Пример. 1.

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

Решение:

Рассчитываем величины фактора удерживания в анализируемой смеси  $R_f = \frac{3,2}{9,5} = 0,337$ .

Наиболее близкое значение  $R_f = 0,34$  имеет вещество В, следовательно исследуемый раствор содержит только В. Ионообменная хроматография. В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен между ионами анализируемого раствора и ионогенными группами сорбента (ионита). Иониты представляют собой, как правило, полимерные органические соединения, содержащие функциональные группы, способные к обмену ионов. Иониты, способные к обмену катионов называют катиониты (содержат сульфо-, карбоксильные, оксифенильные и другие аналогичные группировки). Аниониты – это ароматические или алифатические амины, а также четвертичные аммониевые основания, привитые к полимерной основе. Катионит, содержащий обменные ионы водорода, называют Н-формой катионита. Может быть катионит в солевой форме, когда он содержит

способные к обмену катионы металлов. Анионит может находиться в ОН-форме или в форме, называемой хлоридной, карбонатной и др. Важным понятием в ионном обмене является обменная емкость, которая выражается максимальным количеством миллимоль эквивалентов ионов, которое может быть поглощено одним граммом ионита (измеряется ммоль/г). Различают динамическую и статическую обменную емкость. Последнюю определяют путем настаивания ионита с известным количеством кислоты или щелочи.

#### Пример 2.

Рассчитать статическую обменную емкость анионита, если навеска его 1,054 г была залита 100,0 мл NaOH 0,09567 н раствора, а на титрование 25,00 мл раствора после установления равновесия потребовалось 17,80 мл 0,09051 н раствора HCl.

#### Решение

Реакцию ионного обмена можно представить себе, например, так:  $R-NH_3^+Cl^- + OH^- \rightarrow R-NH_3^+OH^- + Cl^-$ . Для определения обменной емкости было всего добавлено  $100,0 \cdot 0,09567$  ммоль NaOH. По окончании реакции в 25,00 мл раствора осталось  $17,80 \cdot 0,09051$  ммоль щелочи, а в 100,0 мл –  $17,80 \cdot 0,09051 \cdot 4$  ммоль. Вступило в реакцию обмена  $(100,0 \cdot 0,09567 - 17,80 - 0,09051 \cdot 4)$  ммоль щелочи. Тогда статическая обменная емкость:

$$\frac{100,0 \cdot 0,09567 - 17,80 \cdot 0,09051 \cdot 4}{1,054} = 2,963 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}.$$

#### Газовая хроматография

Газовая хроматография применяется для разделения и анализа газов, жидкостей и твердых веществ с молярными массами приблизительно до 400-500 г/моль. В отличие от других видов хроматографии, ГХ проводится при строго контролируемой температуре от  $+300^\circ\text{C}$  до отрицательных значений. При выходе из колонки детектором фиксируется какое-либо физической или физико-химическое свойство элюата, зависящее от наличия в нем анализируемых веществ и записывается в виде хроматограммы, которая имеет вид пиков (в большинстве случаев).

Качественной характеристикой в газовой хроматографии является время удерживания, относительное время удерживания, объем удерживания, относительный объем удерживания, расстояние удерживания на хроматограмме, индекс удерживания и др. Для количественного анализа применяются несколько различных приемов:

метод абсолютной калибровки, метод внутреннего стандарта, метод простой нормировки, метод внутренней нормировки. Все они основаны на измерении какого-либо параметра (площади пика, высоты пика, произведения времени удерживания на высоту пика и т. д.), пропорционального концентрации.

Пример 3.

Рассчитать состав смеси толуола и м-ксилола в %, если площади пиков этих веществ (в мм<sup>2</sup>) составляют соответственно 2810 и 3050. Массовые поправочные (калибровочные) коэффициенты соответственно равны 1 и 0,98. Решение. Поскольку здесь даны поправочные коэффициенты, речь идет о методе внутренней нормировки. Измеряемые параметром здесь являются площади пиков. Суммарное содержание обоих компонентов тогда:  $2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98$ . Процентное содержание:

$$\begin{aligned} \text{толуола} & \frac{2810 \cdot 1}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 48,5\%, \\ \text{м - ксилола} & \frac{3050 \cdot 0,98}{2810 \cdot 1 + 3050 \cdot 0,98} \cdot 100 = 51,5\%. \end{aligned}$$

### Тема 6. Фотометрические методы анализа

Фотометрические методы анализа основаны на способности веществ селективно (т.е. при определенных длинах волн) поглощать электромагнитное излучение (ЭМИ) в видимой (400-750 нм) и ультрафиолетовой (УФ) области (185-400 нм) спектра. Причиной поглощения (абсорбции) ЭМИ является переход молекул в возбужденное состояние за счет изменения энергии электронов. Зависимость интенсивности поглощения, которая характеризуется величинами оптической плотности  $A = \lg(I_0/I)$  и пропускания  $T = (I/I_0) \cdot 100\%$ , и длиной волны ЭМИ ( $\lambda$ , нм) называется электронным спектром поглощения (ЭСП). Максимум на кривой  $A = f(\lambda)$  и минимум на кривой  $T = f(\lambda)$  соответствует длинам волн собственного (характеристического) поглощения анализируемого вещества. Методы фотометрического анализа подразделяются на две группы: 1) спектрофотометрия – метод основан на измерении поглощения монохроматического излучения с определенной длиной волны (получают с помощью монохроматора); 2) фотоколориметрия – метод основан на измерении поглощения полихроматического излучения, т.е. пучка света с близкими длинами волн (получают с помощью светофильтров).

Спектрофотометрия является наиболее строгим и точным методом, фотоколориметрия применяется в основном для анализа окрашенных растворов. Основой количественного фотометрического анализа является основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бееера (БЛБ), который связывает интенсивность поглощения с концентрацией вещества в анализируемом растворе (С) и толщиной поглощающего слоя (кюветы, l в см). В логарифмической форме этот закон имеет вид  $-A = k \cdot C \cdot l$ , где k – коэффициент поглощения, характерный для данного вещества при определенной длине волны. Если концентрация выражена в моль/л, то k называется молярным коэффициентом поглощения ( $\epsilon$ , моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>), если в г/л – массовым ( $a$ , г<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>). Как видно из закона БЛБ, непосредственно измеряемая на приборе величина оптической плотности при определенной длине волны (светофильтре) и толщине кюветы прямо пропорциональна концентрации, что позволяет применять при количественном фотометрическом анализе методы калибровочного графика, стандартного раствора и добавок. При количественных измерениях величина оптической плотности анализируемых и стандартных растворов должна находиться в интервале от 0,2 до 0,8, что обеспечивает наибольшую точность определений.

Пример 1.

Во сколько раз уменьшится интенсивность света при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен  $2 \cdot 10^3$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>?

Решение:

В соответствии с законом БЛБ  $A = \lg(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l = 2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \times 1 = 1$ , следовательно  $I_0/I = 10^1 = 10$ , т.е. интенсивность света уменьшится в 10 раз.

Пример 2.

При фотометрировании стандартного раствора вещества (M = 289 г/моль) с концентрацией  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л получена величина оптической плотности 0,392. Рассчитать величины молярного и массового коэффициентов поглощения вещества и определить концентрацию этого вещества в анализируемом растворе, оптическая плотность которого равна 0,568.

Решение:

Исходя из основного закона светопоглощения  $\epsilon = A_{ст}/(C_{ст} \cdot l) = 0,392/(2 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 980$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>. Тогда  $a = \epsilon/M = 980/289 = 3,39$  г<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>. Рассчитать концентрацию вещества в анализируемом растворе можно непосредственно по закону БЛБ  $C_x = A_x/(\epsilon \cdot l) =$

$=0,568/(980 \cdot 2) = 2,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л, либо по методу стандартного раствора (стандарта)  $C_x = C_{ст} \cdot A_x / A_{ст} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,568 / 0,392 = 2,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Пример 3.

При фотоколориметрическом определении  $Fe^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/мл приготовили ряд стандартных растворов в мерных колбах вместимостью 100 мл, измерили оптическую плотность полученных растворов и получили следующие данные:

Таблица

$V_{ст}$ , мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62

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

Решение:

Строим калибровочный график  $A = f(C, \text{мг/мл})$  и по нему находим концентрацию ионов железа 0,24 мг/мл, а затем рассчитываем массу железа в анализируемом растворе  $m(Fe^{3+}) = C(Fe^{3+}) \cdot V_{р-ра} \cdot M(Fe^{3+}) = 0,24 \cdot 0,250 = 60 \text{ мг} = 0,060 \text{ г}$ .

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

по теме "Инструментальные методы анализа" (работа № 3)

1. Рассчитать потенциал индикаторного хлорсеребряного электрода по отношению к насыщенному каломельному электроду сравнения ( $t = 25$ ) в цепи: Ag, AgCl I  $5 \cdot 10^{-3}$  М KCl II насыщ. KCl I  $Hg_2Cl_2$ , HgO.

2. Полярнографическое количественное определение фолиевой кислоты проводится методом калибровочного графика на ртутном каплющем электроде на фоне 0,05 М карбоната натрия с добавлением сульфита натрия и 0,1% раствора желатина. Определить массу фолиевой кислоты в 100 мл раствора, используя данные таблицы, если высота её полярнографической волны в анализируемом растворе ( $h_x$ ) равна 110 мм:



Таблица

№п/п		Высота полярнографической волны h, мм
1	0,125	48
2	0,250	96
3	0,375	144
4	0,500	192

Начертить калибровочный график  $h = f(C)$ .

3. На кулонометрическое титрование 10,0 мл раствора тиосульфата натрия йодом, генерируемым в кулонометрической ячейке из иодида калия, потребовалось 22 мин при силе тока 300 мА. Рассчитать количество затраченного электричества и концентрацию раствора тиосульфата натрия. Написать уравнения электрохимических реакций и предложить способ фиксирования конечной точки титрования.

4. Потенциал полуволны иона свинца(II) на фоне хлорида калия равен  $-0,43$  В. Нарисовать кривую амперометрического титрования нитрата свинца раствором сульфата натрия (электро неактивен) при потенциале  $-1,00$  В. Можно ли в данном случае определить свинец при потенциале  $+0,60$  В?

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

6. Нарисовать хроматограмму смеси, содержащей гексан, гептан и октан, если их времена удерживания составляют 60 с, 1 мин 45 с и 3 мин 31 с соответственно. Рассчитать массовую долю этих компонентов в смеси по методу внутренней нормализации (нормировки), если площади их пиков на хроматограмме равны 305, 508 и 122 мм<sup>2</sup> соответственно. Относительные поправочные коэффициенты для веществ равны:  $f_{\text{гексана}} = 0,96$ ;  $f_{\text{гептана}} = 1,00$  и  $f_{\text{октана}} = 1,05$ .

7. Как отделить примесь бензойной кислоты от бензоата натрия с помощью ионнообменной хроматографии. Выбрать ионит и написать уравнения ионнообменных реакций.

8. Для определения меди в препарате из навески его массой 0,325 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 20 мм при  $\lambda = 620$  нм равна 0,254. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен  $423 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ .

9. Измеренная на фотоэлектроколориметре при определенном светофильтре оптическая плотность раствора фурацилина неизвестной концентрации составила 0,32, а величина оптической плотности стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,010 мг/мл – 0,56. Рассчитать массу фурацилина в 50 мл анализируемого раствора и по данным таблицы определить светофильтр, выбранный для данного определения.

Таблица

№ свето-фильтра (l, нм)	1(360)	2(400)	3(440)	4(490)	5(540)	6(590)	7(670)	8(750)	9(870)
Аст	0,10	0,17	0,25	0,56	0,30	0,24	0,18	0,11	0,06

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

10. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,04 мг/мл. Определить концентрацию  $\text{KMnO}_4$  по методу калибровочного графика и рассчитать его массу в 100 мл анализируемого раствора, если его относительная оптическая плотность ( $A_{\text{отн}}$ ) равна 0,43. Данные для построения калибровочного графика приведены в таблице. Построить график зависимости  $A_{\text{отн}} = f[C(\text{KMnO}_4)]$ .

Таблица

$C(\text{KMnO}_4)$ , мг/мл	0,02	0,06	0,08	0,10
$A_{\text{отн}}$	–0,60	0,30	0,60	0,90

11. Рассчитать скачок ( $\pm 0,1\%$ ) потенциала водородного электрода относительно 1 М хлорсеребряного электрода сравнения ( $t = 250^\circ\text{C}$ ) при титровании 0,10 М раствора уксусной кислоты 0,10 М раствором гидроксида калия.

12. Какой электрод (ртутный капающий или твердый платиновый) следует использовать в качестве рабочего при определении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E_{1/2} = +0,63 \text{ В}$ ),  $\text{IO}_3^{3-}$  ( $E_{1/2} = -0,05 \text{ В}$ ) и  $\text{Cd}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,70 \text{ В}$ )? Какими процессами обусловлены пределы применения этих электродов в полярографии?

13. Кулонометрическое определение малых количеств хлороводородной кислоты в 10,0 мл раствора ведут с помощью генерируемых в катодном пространстве кулонометрической ячейки гидроксильных ионов. При силе тока 8 мА время электролиза составляет 3 мин 47 с. Рассчитать массу  $\text{HCl}$  в 100 мл анализируемого раствора. Написать уравнения электрохимических реакций и предложить способ фиксирования конечной точки титрования.

14. Перманганат калия восстанавливается на платиновом электроде при потенциале полуволны  $+0,70 \text{ В}$ , а аскорбиновая кислота окисляется при  $E_{1/2} = +0,20 \text{ В}$  на фоне серной кислоты. Нарисовать полярограммы и кривую амперометрического титрования аскорбиновой кислоты перманганатом калия при потенциале  $+0,45 \text{ В}$ .

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

Таблица

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

16. Сколько граммов сухого катионита КУ-2 в Н-форме следует взять для выделения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из 1 л 0,1000 н раствора  $\text{CaCl}_2$ . Статическая обменная емкость ионита по 0,1 н раствору  $\text{CaCl}_2$  равна 49 ммоль/г. Пересчитать полученный результат на объем набухшего

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

17. Определить методом внутреннего стандарта массу толуола в смеси после нитрования, если при хроматографировании были получены следующие данные: а) при калибровке –  $m_{\text{толуола}} = 0,00375 \text{ г}$ ,  $S_{\text{толуола}} = 6,38 \text{ см}^2$ ,  $m_{\text{этидбензола}} = 0,00869 \text{ г}$ ,  $S_{\text{этилбензола}} = 8,47 \text{ см}^2$ ; б) при анализе –  $S_{\text{толуола}} = 9,38 \text{ см}^2$ ,  $m_{\text{этидбензола}} = 0,00465 \text{ г}$ ,  $S_{\text{этилбензола}} = 4,61 \text{ см}^2$ .

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

19. Границы пропускания растворителей ( $\lambda_{\text{пр}}$ ) при толщине слоя (кюветы) 1 см составляют:

Таблица

Растворитель	вода	хлороформ	толуол	этанол	ацетон
$\lambda_{\text{пр}}$ , нм	185	245	280	210	320

Какие из этих растворителей нельзя применять при анализе левомицетина, в спектре которого имеется полоса поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ нм}$ ? Величина пропускания водного раствора левомицетина с концентрацией 0,0159 мг/мл, измеренная в кювете с  $l = 10 \text{ мм}$ , равна 21,6%. Рассчитать массовый и молярный коэффициент поглощения левомицетина ( $M = 323 \text{ г/моль}$ ).

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

21. Рассчитать потенциал серебряного электрода в точке эквивалентности при определении ионов хлора методом потенциометрического титрования раствором нитрата серебра. Электрод сравнения – 0,1 н каломельный ( $t = 250\text{С}$ ).

22. Качественный полярографический анализ смеси неорганических ионов проводится на фоне 1 М аммонийной буферной смеси с добавлением кристаллического сульфита натрия и 0,1% раствора желатина. При этом ионы меди, кадмия, никеля, цинка и марганца дают отдельные полярографические волны при следующих потенциалах полуволн ( $E_{1/2}$ ):

Таблица

Вещество	$E_{1/2}, В$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	-0,54
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	-0,81
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	-1,06
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	-1,33

На полярограмме раствора, содержащего неизвестные ионы, имеются две волны с  $E_{1/2}$  равными -0,54 В и -1,33 В. Какие ионы присутствуют в анализируемом растворе? Нарисовать полярограмму анализируемого раствора.

23. Рассчитать массу железа(III) в 100,0 мл анализируемого раствора, если на полное восстановление его до железа(II) в 10,00 мл этого раствора при постоянном потенциале потребовалось такое же количество электричества, какое необходимо для выделения в медном кулонометре 0,1658 г меди.

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

Таблица

V(ДМГО), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$i_d$ , мкА	260	235	191	158	124	100	148	171	270

Построить кривую амперометрического титрования.

25. Определить статическую обменную емкость катионита по NaCl, если 1,025 г воздушно-сухого катионита в Н-форме с влажностью 0,05% залито 100 мл 0,1 М NaCl и на титрование 25 мл раствора, полученного после ионного обмена, израсходовано 11,40 мл 0,1 М NaOH ( $K = 1,015$ ).

26. Для стандартных растворов кофеина, теобромина, теофиллина рассчитали значения факторов удерживания –  $R_f$  кофеина = 0,873,  $R_f$  теобромина = 0,653,  $R_f$  теофиллина = 0,461. Определить качественный состав анализируемой смеси, если на её хроматограмме растворитель прошел расстояние 4,5 см, а также имеются два пятна на расстоянии 3,93 см и 2,1 см от линии старта.

27. Распределительная хроматография. Возможно ли разделение уротропина и формальдегида с применением в качестве неподвижной фазы воды, а подвижной – диэтилового эфира, если коэффициенты распределения составляют 4000 для уротропина и 9,1 для формальдегида? Для какого из этих веществ скорость продвижения вдоль хроматограммы больше?

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

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

30. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией 0,06 мг/мл. Определить концентрацию  $\text{KMnO}_4$  по методу калибровочного графика и рассчитать его массу в 100 мл анализируемого раствора, если относительная оптическая плотность ( $A_{\text{отн}}$ ) этого раствора равна 0,43. Данные для построения калибровочного графика приведены в таблице. Построить график зависимости  $A_{\text{отн}} = f[C(\text{KMnO}_4)]$ .

Таблица

$C(\text{KMnO}_4)$ , мг/мл	0,02	0,04	0,08	0,10
$A_{\text{отн}}$	–0,60	–0,30	0,30	0,60

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

Таблица

V(Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), мл	2,0	10,0	18,0	19/8	20,0	20,2	22,0
E, мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования.

32. Потенциалы полуволн восстановления Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup> → Cd<sup>0</sup>, Zn<sup>2+</sup> → Zn<sup>0</sup> на ртутном каплющем электроде соответственно равны -0,48 В, -0,62 В и -1,34 В. Рассчитать диффузионные токи восстановления катионов при их равных концентрациях и коэффициентах Ильковича, если суммарный диффузионный ток при E = -1,5 В равен 7,5 мкА.

33. При кулонометрическом определении цинка за время его полного восстановления в газовом кулонометре выделилось 22,40 мл смеси водорода и кислорода. Рассчитать массу цинка в анализируемом растворе.

34. При амперометрическом титровании при потенциале -0,80 В 50 мл раствора, содержащего ионы бария и свинца, 0,050 М раствором хромата калия получены следующие результаты:

Таблица

V(K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ), мл	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
id, мкА	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65	80

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

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

36. Написать уравнения реакций ионного обмена между: а) катионитом в Н-форме и ионами K<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup>; б) катионитом в Na-форме и

ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ; в) анионитом в  $\text{OH}$ -форме и ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ; г) анионитом в  $\text{Cl}$ -форме и ионами  $\text{NO}_3^-$ .

37. В таблице даны коэффициенты распределения анализируемых веществ в системе вода/растворитель. Какой из указанных растворителей следует предпочесть для разделения смеси этих веществ?

Таблица

Вещества	Хлороформ	Бензол
Кофеин	0,045	0,15
Амидопирин	0,035	1,43
Антипирин	0,040	11,1

38. Определить область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения калибровочных графиков при анализе раствора левомецетина ( $M = 323$  г/моль), если его молярный коэффициент поглощения при  $\lambda = 280$  нм равен  $10660$  моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$  при: а)  $l = 1$  см, б)  $l = 5$  см. Изменится ли угол наклона калибровочного графика с изменением толщины кюветы? Построить калибровочные графики с использованием рассчитанных величин.

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

40. Рассчитать массу рутина (витамин Р,  $M = 610$  г/моль), которая содержится в 250 мл раствора, если оптическая плотность этого раствора при  $\lambda = 258$  нм и толщине кюветы 50 мм равна 0,780, а стандартного  $6,1 \cdot 10^{-5}$  М раствора – 0,650. Чему равны значения молярного и массового коэффициентов поглощения рутина?

41. 1/5 часть раствора, содержащего хлороводородную и фосфорную кислоты, оттитровали рН-метрическим методом 0,1053 М раствором гидроксида натрия. При этом на кривой титрования наблюдали два скачка значений рН – при  $V_1(\text{NaOH}) = 13,94$  мл и  $V_2(\text{NaOH}) = 17,65$  мл. Рассчитать массу обеих кислот в анализируемом растворе. Какой индикаторный электрод и электрод сравнения могут быть применены для данного потенциометрического титрования?

42. Рассчитать величину диффузионного тока восстановления ионов цинка на ртутном каплюющем электроде в  $3 \cdot 10^{-3}$  М растворе



хлорида цинка, если  $D = 7,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $m = 3$ ,  $t = 4$ . Назвать выше указанные величины и привести их размерность.

43. При кулонометрическом титровании 10,0 мл раствора дихромата калия электрогенерируемым железом(II) потребовалось 12,5 с при силе тока 200 мкА. Написать уравнения электрохимических реакций и рассчитать молярную концентрацию эквивалента дихромата калия в анализируемом растворе.

44. При амперометрическом титровании 50 мл раствора ацетальдегида 2,4-динитро-фенилгидразином (ДФГ) при потенциале  $-1,40$  В были получены следующие данные:

Таблица

V(ДФГ), мл	0,20	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,90
i <sub>d</sub> , мкА	86	78	63	48	36	30	39	60

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

45. Сколько мл 0,1 М NaCl можно пропустить через 500 см<sup>3</sup> набухшего катионита КУ-2, если его динамическая обменная емкость 1,5 ммоль/см<sup>3</sup>? Написать уравнение ионного обмена.

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

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

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

49. Определить область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения калибровочных графиков при анализе раствора рибофлавина ( $M = 376$  г/моль), если его молярный коэффициент

поглощения при  $\lambda = 315$  нм равен  $4875 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$  при: а)  $l = 10$  мм, б)  $l = 20$  мм. Изменится ли угол наклона калибровочного графика с изменением толщины кюветы? Построить калибровочные графики с использованием рассчитанных величин.

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

51. Рассчитать концентрацию (г/л) хлорида натрия в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,00 мл этого раствора 0,2000 М раствором нитрата серебра получены следующие результаты:

Таблица

V(AgNO <sub>3</sub> ), мл	15,0	20,0	22,0	24,0	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	488	517	606	646

Какой индикаторный электрод и электрод сравнения могут быть применены для дан ного потенциометрического титрования?

52. Вольтамперная кривая восстановления ионов кадмия на ртутном каплющем электроде на фоне аммонийной буферной смеси относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения характеризуется следующими данными:

Таблица

E, В	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9	-1,0	-1,1
h, мм	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,5	28,0	30,0	30,0	30,0

Нарисовать вольтамперную кривую и определить потенциал полуволны восстановления  $\text{Cd}^{2+}$  в данных условиях. Пересчитать полученный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

53. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора перманганата калия, если на кулонометрическое титрование 10,0 мл этого раствора электрогенерируемыми ионами железа(II) потребовалось 28 мин при силе тока 30 мА.

54. Рассчитать концентрацию ионов никеля (мг/мл) в анализируемом растворе, если при амперометрическом титровании 20,00 мл этого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима

(ДМГО) с титром по никелю 0,002030 г/мл при потенциале  $-1,70$  В получили следующие результаты:

Таблица

V(ДМГО), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
id, мкА	240	190	93	41	76	110	130	145	180

Построить кривую амперометрического титрования.

55. Рассчитать удерживаемые объемы для веществ А и В, если при скорости газа-носителя 30 мл/мин вещество А проявилось на хроматограмме через 80 с, вещество В – через 120 с после введения пробы.

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

Таблица

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

Навеску анализируемого образца массой 150 мг растворили в 20 мл воды и пробу полученного раствора 0,05 мл хроматографировали. Масса полученного пятна составила 107 мг. Определить массовую долю адипиновой кислоты в анализируемом продукте.

57. Раствор смеси, содержащей 0,2567 г хлорида натрия и бромиды натрия, пропустили через колонку с катионитом в Н-форме. На титрование элюата израсходовали 34,56 мл 0,1023 М раствора NaOH. Рассчитать массовую долю солей в смеси. Написать реакции ионного обмена.

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

59. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если 1 г препарата растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл в присутствии избытка 8-оксихинолина и оптическая плотность

полученного раствора при  $l = 410$  нм и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 0,675. Молярный коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен  $5,2 \cdot 10^3$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>.

60. Определить область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения калибровочных графиков при анализе раствора рутина (витамин Р,  $M = 610$  г/моль), если его молярный коэффициент поглощения при  $l = 260$  нм равен  $2130$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup> при: а)  $l = 1$  см, б)  $l = 50$  мм. Изменится ли угол наклона калибровочного графика с изменением толщины кюветы? Построить калибровочные графики с использованием рассчитанных величин.

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

62. Диффузионный ток восстановления аниона  $\text{CrO}_4^{2-}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  равен 9,0 мкА, а анион  $\text{BrO}_3^-$  в той же концентрации дает  $i_d = 18,0$  мкА. Сколько электронов присоединяет при восстановлении бромат-ион и какая электродная реакция протекает при этом?

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

64. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента мышьяковистой кислоты в растворе, если при амперометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,00500 н раствором иода получены следующие данные:

Таблица

$V(\text{I}_2)$ , мл	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$i_d$ , мкА	7,1	5,6	4,1	2,6	1,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Нарисовать кривую амперометрического титрования.

65. Навеску природного продукта массой 0,780 г растворили в 100 мл спирта и 0,05 мл раствора нанесли на бумагу. После хроматографического разделения и соответствующей обработки полученных пятен уридиловой кислоты ( $M =$  г/моль), рибозо-1,5-дифосфата ( $M =$  г/моль) и адениловой кислоты ( $M =$  г/моль) получили растворы, в которых фотометрически определили фосфор, получив значения оптической плотности  $A_{\text{урид}} = 0,450$ ,  $A_{\text{риб}} = 0,630$  и  $A_{\text{аденил}} = 0,180$  соответственно. При фотометрировании стандартного раствора фосфата, содержащего 20 мкг фосфора в 1мл, получили оптическую

плотность  $A_{ст} = 0,850$ . Определить массовую долю компонентов смеси в природном продукте.

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

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

68. Неизвестное количество ионов свинца в растворе объемом 15 мл в присутствии избытка металлохромного индикатора 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) спектрофотометрически титруют 0,001 М раствором трилона Б при  $pH = 9,5$  и длине волны  $\lambda = 516$  нм до постоянного значения оптической плотности  $A_0 = 0,15$ . Величины оптических плотностей растворов, соответствующих добавленным объемам рабочего раствора  $V_1 = 2,5$  мл и  $V_2 = 3,5$  мл, равны соответственно  $A_1 = 0,65$  и  $A_2 = 0,25$ . Построить кривую данного спектрофотометрического титрования и рассчитать массу свинца в анализируемом растворе, если при  $\lambda = 516$  нм поглощает только комплекс  $Pb^{2+}$  с ПАР.

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

70. Оптическая плотность анализируемого раствора рутина (витамин Р) при толщине кюветы 10 мм равна 0,275. После добавления к 5,0 мл этого раствора 1,5 мл стандартного раствора рутина с концентрацией 0,10 мг/мл величина  $A$  увеличилась до 0,345. Рассчитать концентрацию и массу рутина в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рутина ( $M = 610$  г/моль)?

71. Из навески стали массой 2,0000 г ванадий перевели в раствор и потенциометрически оттитровали 0,1000 М раствором сульфата железа(II):  $VO^{2+} + Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$ . Рассчитать массовую долю ванадия в образце по следующим результатам потенциометрического титрования:

Таблица

V(FeSO <sub>4</sub> ), мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
E, мВ	1058	999	940	901	885	841	830

Какой индикаторный электрод и электрод сравнения могут быть применены для данного потенциометрического титрования?

72. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента ионов меди в растворе, если при анализе 15,0 мл этого раствора высота полярографической волны восстановления Cu<sup>2+</sup> составила 20,0 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного 0,0530 н раствора хлорида меди(II) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

73. Рассчитать массу фенола в анализируемом растворе, если на кулонометрическое титрование его электрогенерированным бромом при силе тока 10 мА потребовалось 612 с. Молярная масса эквивалента фенола равна 15,69 г/моль.

74. 10,0 мл раствора хлорида калия амперометрически оттитровали 0,00100 н раствором нитрата ртути(I) и получили следующие данные:

Таблица

V(Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
id, мкА	-11	-8,8	-6,5	-4,5	-2,2	0	+0,5	+1,1	+1,6	+2,1

Построить кривую титрования и рассчитать массу соли в анализируемом растворе.

75. При определении содержания этилового спирта к 2 мл анализируемого раствора добавили 1 мл раствора пропанола, 1 мл раствора трихлоруксусной кислоты и после герметизации флакона ввели 2 мл NaNO<sub>2</sub>. После установления равновесия во флаконе провели парофазный газохроматографический анализ и на хроматограмме обнаружили пики, соответствующие этилнитриту (высота 152 мм) и пропилнитриту (высота 97 мм). Аналогично при тех же условиях провели анализ стандартного раствора, содержащего 0,10% этанола и получили соответствующие пики высотой 138 и 73 мм. Рассчитать содержание этанола в анализируемом растворе в процентах.

76. Рассчитать статическую обменную емкость анионита в Cl<sup>-</sup> форме (ммоль/г), если навеска его массой 0,9810 г была залита 100,0 мл 0,1070 М раствора NaOH, а на титрование 20,00 мл раствора после

установления равновесия потребовалось 12,50 мл 0,0904 М раствора HCl. Написать реакцию ионного обмена.

77. При хроматографировании на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, стандартных растворов никеля, содержащих в 50 мл раствора 0,0372 г, 0,0744 г и 0,1116 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , получили соответствующие пики высотой 38,0, 50,5 и 76,0 мм. Для анализируемого раствора, содержащего ионы никеля, получили высоту пика 59,0 мм. Методом калибровочного графика определить концентрацию никеля в анализируемом растворе и рассчитать его массу в 100 мл этого раствора.

78. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $5 \cdot 10^{-5}$  М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества  $4500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ? Рассчитать величины оптического плотности и пропускания исследуемого раствора.

79. Величина пропускания анализируемого раствора рибофлавина при толщине кюветы 10 мм равна 53,1%. После добавления к 10,0 мл этого раствора 1,0 мл стандартного раствора рибофлавина с концентрацией  $2,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л величина T уменьшилась до 42,7%. Рассчитать концентрацию и массу рибофлавина в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения массового и молярного коэффициентов поглощения рибофлавина ( $M = 376 \text{ г/моль}$ )?

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

81. Построить кривые титрования в координатах  $E = f(V)$  и  $DE/DV = f(V)$ , рассчитать концентрацию хлорида кальция в анализируемом растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20,0 мл этого раствора 0,1000 н раствором нитрата ртути(I) получили следующие данные:

Таблица

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

82. Нарисовать полную полярограмму раствора, содержащего на фоне KCl восстанавливающиеся на ртутном каплющем электроде до металла ионы  $\text{T}^{1+}$  ( $E_{1/2} = -0,46 \text{ В}$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,00 \text{ В}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $E_{1/2} =$

=-1,70 В) в равных молярных концентрациях. Какими процессами обусловлено применение данного электрода в полярографии?

83. Рассчитать массу  $K_4[Fe(CN)_6]$  в анализируемом растворе, если за время его полного окисления в медном кулонометре выделилось 0,0562 г меди.

84. В сернокислом растворе потенциал полуволны окисления мышьяковистой кислоты равен +0,3 В, а потенциал полуволны восстановления перманганатного иона равен +0,7 В. Нарисовать полярограммы реагирующих веществ и кривые амперометрического титрования раствора мышьяковистой кислоты раствором перманганата калия при потенциалах: а) +0,05 В, б) +0,50 В, в) +1,0 В.

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

86. Сколько граммов кальция поглотится в колонке со 100 см<sup>3</sup> катионита в  $NH_4^+$  форме при пропускании через неё раствора хлорида кальция, если динамическая обменная емкость катионита 4,6 ммоль/г, а его удельный объем равен 2,9 см<sup>3</sup>/г. Написать реакцию ионного обмена.

87. При хроматографировании на бумаге величины  $R_f$  составили для фенобарбитала 0,3, для барбитала 0,6, для этаминала-На 0,85. Какой из указанных барбитуратов присутствует в исследуемом растворе, если в тех же условиях при пробеге растворителя 14 см пятно оказалось на расстоянии 11,8 см от старта?

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

89. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа в кювете толщиной 50 мм получили относительную оптическую плотность равную 0,29. Раствор сравнения содержит 0,0576 мг Fe в 50,0 мл раствора. Рассчитать концентрацию железа и его массу в 250 мл анализируемого раствора, если молярный коэффициент поглощения комплекса в этих условиях равен  $3000$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>.

90. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М раствор вещества в



кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества  $5000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ? Рассчитать величины оптического плотности и пропускания исследуемого раствора.

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

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

93. Рассчитать массу нитроглицерина в анализируемом растворе, если за время его полного восстановления в серебряном кулонометре выделилось 0,0815 г серебра. Фактор эквивалентности нитроглицерина равен 1/6.

94. В слабокислой среде аскорбиновая кислота окисляется на платиновом микроэлектроде при потенциале полуволны +0,5 В. Дихромат-ион в этих условиях не восстанавливается. Нарисовать кривую амперометрического титрования аскорбиновой кислоты при  $E = +0,9 \text{ В}$ .

95. 2 мкл раствора диметилсульфоксида (ДМСО) в метаноле с содержанием 1,2 мг/мл ввели в газовый хроматограф и получили пик со временем удерживания 20 мин, высотой 312 мм и шириной 10 мм. Аналогично при тех же условиях ввели 2 мкл исследуемого раствора и получили пик высотой 257 мм. Рассчитать содержание ДМСО в исследуемом растворе и эффективность (число теоретических тарелок  $N$ ) колонки.

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

97. На пластинке силуфола после элюирования получили 3 пятна на расстоянии 24, 37 и 49 мм. Растворитель "ушел" на 61 мм. Нарисовать хроматограмму полученную на фотоденситометре.

98. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через  $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  раствор вещества в кювете толщиной 20 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества  $5000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ ? Рассчитать величины оптического плотности и пропускания исследуемого раствора.

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

100. Границы пропускания растворителей ( $\lambda_{пр}$ ) при толщине слоя (кюветы) 1 см составляют:

Таблица

Растворитель	вода	хлороформ	толуол	этанол	ацетон
$\lambda_{пр}$ , нм	185	245	280	210	320

Какие из этих растворителей нельзя применять при анализе 2-аминопиримидина, в спектре которого имеется полоса поглощения с  $\lambda_{max} = 225$  нм? Величина пропускания водного раствора 2-аминопиримидина с концентрацией 0,010 мг/мл, измеренная в кювете с  $l = 10$  мм, равна 21,6%. Рассчитать массовый и молярный коэффициент поглощения 2-аминопиримидина ( $M = 95$  г/моль).

## ЛИТЕРАТУРА ОСНОВНАЯ

1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. Книги 1 и 2. "Высшая школа", М., 2001.
2. Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Книги 1 и 2. "Высшая школа", М., 1982.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. "Химия" 4-е изд. М., 1971.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

4. Шемякин Ф. М. и др. Аналитическая химия. "Высшая школа", М., 1965.
5. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. "Химия", М., 1979.
6. Алексеев В. Н. Количественный анализ. "Химия", М., 1972.
7. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Книги 1,2,3. "Химия", М., 1976.
8. Задачник по аналитической химии. "Химия", М., 1993..

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания и  
задания для ИДЗ самостоятельной работы студентов специальности  
«инженерная защита окружающей среды»

Составитель

В.Ф. Торосян

Подписано к печати

Формат 60×84/16. Бумага офсетная

Плоская печать. Усл. печ. лист 0,93 Уч.-изд. 0,84

Тираж 50 экз. Заказ Цена свободная.

ИПЛ ЮТИ ТПУ Ризограф ЮТИ ТПУ

652000, Юрга, ул. Московская, 17.