

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Химический факультет

543(07)
И749

И.В. Иняев, Е.И. Данилина

**РАСЧЕТЫ
В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

Учебное пособие

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2016

УДК 543(075.8)
И749

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты:

Толчев А.В., д-р хим. наук, профессор кафедры химической технологии и вычислительной химии Челябинского государственного университета;

Бирюков А.И., канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета.

И749 **Иняев, И.В**

Расчеты в физико-химическом анализе: учебное пособие / И.В. Иняев, Е.И. Данилина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 115 с.

Учебное пособие предназначено для использования при изучении базовой дисциплины "Аналитическая химия". В нем даны правила расчета результатов определений по ряду методов физико-химического анализа, с их специфичными аналитическими сигналами и уравнениями связи. Основное внимание обращено на алгоритмы и пошаговое описание расчетов. Приложены необходимые справочные данные и приведены задачи для самостоятельного решения.

УДК 543(075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, используемые на практике методы анализа делят на химические, инструментальные (включающие физические и физико-химические) и биологические, в зависимости от того, какие аналитические свойства лежат в основе определения.

В инструментальных методах применяют специальные аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ. Если измеряются свойства сами по себе, методы относят к *физическим*. Если наблюдаются изменения физических свойств, происходящие в ходе химической реакции, то это уже *физико-химические* методы. Другими словами, изменение оптических, электрохимических или других свойств, измеряемое приборами, применяют для фиксирования окончания химической реакции (то, что в химических методах делается визуально). Такие свойства, а также данные, полученные в ходе их измерения, называются *аналитическими сигналами*.

Аналитический сигнал, как правило, имеет определенную интенсивность, то есть количественно зависит от концентрации или содержания определяемого вещества (аналита). Благодаря этому возможен количественный анализ. Вид зависимости называется *функцией отклика* (или *уравнением связи*) и в обобщенной форме выражается как $y = f(x)$, где x – независимая переменная, характеристика содержания или концентрации аналита. Функция y может быть линейной, логарифмической и т.д. – в зависимости от особенностей самого аналитического сигнала. Это может быть и теоретически обоснованная зависимость, и эмпирически найденное соотношение между интенсивностью сигнала и содержанием анализируемого компонента.

Инструментальные методы имеют свои особенности. Одна из них – необходимость калибровки шкалы прибора с помощью эталонов (стандартов), т.е. образцов, состав которых точно известен.

Прежде чем определять неизвестное содержание аналита в пробе, необходимо провести *градуировочный эксперимент*. Содержание аналита $x_{ст}$ в градуировочном эксперименте известно (чаще всего стандартный образец или раствор известного состава создается искусственно). Кроме аналита, в стандартном образце или стандартном растворе находятся и сопутствующие вещества – *фон*. Сюда входят *матрица*, т.е. среда, в которой аналит распределен в анализируемой пробе, и компоненты системы, необходимые для получения аналитического сигнала: реагенты в реакции определения, маскирующие реагенты, буферный раствор и проч.

При измерении обязательно учитывать наличие полезного аналитического сигнала, являющегося функцией содержания аналита, и аналитического сигнала фона, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в реактивах, растворителе и матрице образца, а также "шумами", возникающими в самих измерительных приборах. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал

фона учитывают при проведении контрольного (холостого) опыта, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности суммарного измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

Алгоритм анализа, при котором используют внешние стандарты (эталон), т.е. образцы или растворы с точно установленным содержанием аналита, наиболее распространен. Безэталонных методов в аналитической химии немного: например, методы гравиметрии, прямой кулонометрии, некоторые варианты радиохимических методов. В большинстве случаев находят соответствие между известной концентрацией аналита $C_{ст}$ и интенсивностью аналитического сигнала, полученного в ходе градуировочного эксперимента, $Y_{ст}$. Для увеличения точности градуировки можно провести несколько параллельных измерений, усреднив их. Часто стремятся получить целый ряд аналитических сигналов ($Y_{ст1}$, $Y_{ст2}$, $Y_{ст3}$...) при различных, но известных, концентрациях аналита ($C_{ст1}$, $C_{ст2}$, $C_{ст3}$...).

Определение неизвестного содержания аналита в пробе может быть проведено несколькими методами.

1. Метод сравнения (метод стандартов).

Он предполагает сравнение аналитических сигналов стандартного ($Y_{ст}$) и исследуемого (Y_x) растворов. Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора после пробоподготовки, добавляют все необходимые реактивы и измеряют аналитический сигнал выбранным методом. Затем аналогично исследуемому раствору приготавливают стандартный раствор определяемого вещества известной концентрации и измеряют его аналитический сигнал. Принципиально важно, чтобы приготовление растворов и измерение Y_x и $Y_{ст}$ проводилось в одинаковых условиях. Сравнивая значения аналитических сигналов исследуемого и стандартного растворов, находят неизвестную концентрацию аналита.

Дальнейший расчет зависит от вида функции отклика. Предположим, имеется прямо пропорциональная (линейная) зависимость, уравнение связи: $y = kx$. Не все функции отклика прямолинейны по своей природе, но аналитики стремятся (например, логарифмируя или используя другие математические функции) преобразовать уравнение связи так, чтобы какая-нибудь величина, связанная с интенсивностью аналитического сигнала, зависела бы от содержания или концентрации аналита прямо пропорционально. Например, в фотометрии измеряют свет, прошедший через раствор светопоглощающего вещества (светопропускание). Очевидно, чем аналита больше, тем меньше света пройдет через раствор, но в качестве функции отклика используют линейную зависимость от концентрации аналита так называемой "оптической плотности" – логарифма величины, обратной пропусканию.

Значения аналитических сигналов сравниваемых растворов будут равны: для исследуемого раствора $Y_x = k \cdot C_x$, а для стандартного раствора $Y_{ст} = k \cdot C_{ст}$.

При этом важно, что коэффициент пропорциональности k одинаков в обоих выражениях, поскольку определение проводили в одних и тех же условиях.

Разделив одно выражение на другое, получим:

$$\frac{Y_x}{Y_{ст}} = \frac{k \cdot C_x}{k \cdot C_{ст}} = \frac{C_x}{C_{ст}}.$$

Следовательно, неизвестную концентрацию можно выразить как:

$$C_x = C_{ст} \frac{Y_x}{Y_{ст}}.$$

Метод сравнения применяется при однократных анализах и требует обязательного соблюдения линейности функции отклика. Во избежание больших погрешностей, концентрации исследуемого и стандартных растворов должны приготавливаться почти одинаковыми, что обеспечивается получением достаточно близких значений аналитических сигналов сравниваемых растворов. Поэтому сначала измеряют аналитический сигнал исследуемого раствора и лишь после этого подбирают концентрацию стандартного раствора так, чтобы получить значение аналитического сигнала, близкое к его значению у исследуемого раствора. Для каждой пробы исследуемого раствора целесообразно приготовить два-три стандартных раствора с тем, чтобы определить среднее значение.

2. Метод градуировочного графика.

Для определения содержания вещества методом градуировочного графика при выбранных оптимальных условиях готовят серию из 5–8 стандартных растворов разных концентраций. При выборе интервала концентраций стандартных растворов стремятся к тому, чтобы он охватывал область возможных изменений концентраций исследуемого раствора, но в пределах прямолинейности функции отклика. Затем измеряют аналитические сигналы стандартных растворов и строят график зависимости $Y = f(C)$. Полученная зависимость называется градуировочной (градуировочным графиком). Определив аналитический сигнал исследуемого раствора Y_x , находят его значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс – соответствующее ему значение концентрации C_x . Концентрация может быть выражена в любых единицах измерения – и моль/л, и мкг/мл; можно также использовать единицы массы. Важно, что C_x будет получена в тех же единицах.

В общем случае, когда аналитический сигнал фона в условиях построения градуировочного графика значим по сравнению с аналитическим сигналом растворов, содержащих аналит, за $Y_{ст}$ и Y_x принимают результат вычитания сигнала фона из измеренных значений. Впрочем, в некоторых аналитических методах предусматривается инструментальное вычитание аналитического сигнала фона (например, на фотоэлектроколориметре вручную выставляется 100% пропускания для раствора сравнения, даже если он сам интенсивно поглощает свет).

Несмотря на простоту и удобство, практическое использование градуировочных графиков в ряде случаев вносит дополнительную погрешность при

определении концентрации растворов, как за счет субъективного построения графической зависимости, так и за счет несоответствия графических (масштабных) погрешностей и погрешностей измерений аналитических сигналов. Поэтому для получения более объективных результатов анализа часто получают аналитическую зависимость, обрабатывая экспериментальные результаты методом наименьших квадратов.

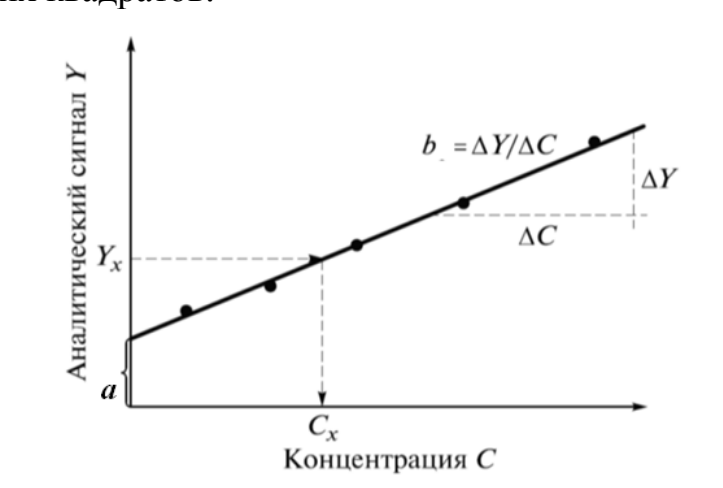


Рис. 1. Градуировочный график и определение неизвестной концентрации

Прямая линия описывается уравнением вида $y = a + bx$. На графике зависимости коэффициент "a" соответствует отрезку, отсекаемому по оси ординат; если $a = 0$, то прямая проходит через начало координат (в этом случае уравнение вырождается в вид $y = bx$). Коэффициент "b" называется угловым коэффициентом и характеризует угол наклона прямой. Неизвестную концентрацию аналита в исследуемом растворе находят из уравнения линейной регрессии:

$$C_x = \frac{Y_x - a}{b}.$$

В некоторых методах физико-химического анализа коэффициент "a" в оптимальных условиях равен нулю (типичный пример: фотометрия), для некоторых методов он обязательно значим, и градуировочный график не может проходить через начало координат даже теоретически (прямая потенциометрия); в некоторых методах это зависит от исследуемой системы (кинетический анализ).

3. Метод добавок.

Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения. Определение концентрации раствора этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок обычно применяют для упрощения работы, для устранения мешающего влияния посторонних примесей, в ряде случаев для оценки правильности методики определения. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для получения аналитического сигнала исследуемого и стандартного (с добавкой) растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в

присутствии больших количеств посторонних веществ. Неизвестную концентрацию находят расчетным или графическим способами.

Как и в методе сравнения, отношение аналитических сигналов исследуемого раствора (Y_x) и исследуемого раствора с добавкой (Y_{x+a}) будет равно отношению их концентраций:

$$\frac{Y_x}{Y_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}, \text{ откуда } C_x = C_a \frac{Y_x}{Y_{x+a} - Y_x}.$$

Ведь разность аналитических сигналов растворов с добавкой и без соответствует аналитическому сигналу, полученному только от добавленного количества аналита. При этом C_a соответствует концентрации добавки непосредственно в анализируемом растворе, с учетом разбавления.

При определении неизвестной концентрации графическим способом на оси ординат откладывают значение аналитического сигнала исследуемого раствора Y_x , а на оси абсцисс из точек C_{a1} и C_{a2} (C_{a3} и т.д.), отвечающих концентрациям добавленного вещества в растворе, восстанавливают перпендикуляры. На этих перпендикулярах откладывают соответствующие значения аналитических сигналов Y_{x+a1} , Y_{x+a2} растворов с добавками. Через полученные точки проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке C_x . Абсолютное значение отрезка OC_x выражает неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

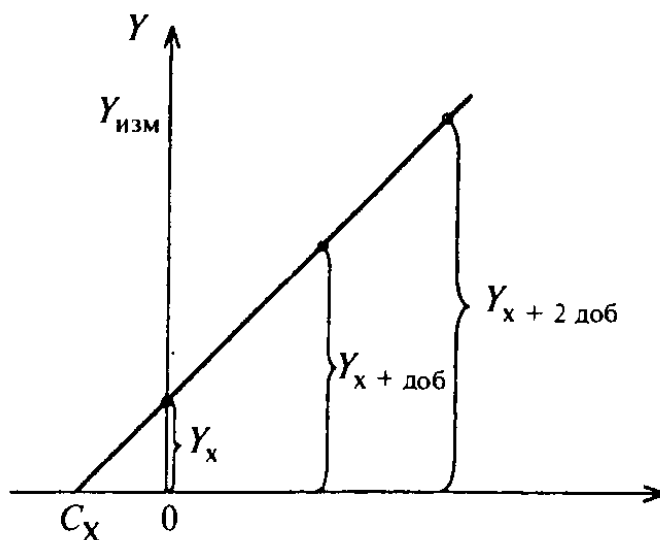


Рис. 2. Определение неизвестной концентрации по методу добавок

При выполнении указанных условий все эти способы могут использоваться для подавляющего большинства физико-химических методов анализа независимо от физической природы аналитического сигнала. Таким образом, нахождение неизвестной концентрации аналита сводится к одному из простых алгоритмов, в зависимости от приведенных в задаче экспериментальных данных.

Если же физико-химические методы используют для определения точки конца титрования, расчеты в данном случае ничем не отличаются от расчетов в классических титриметрических методах.

1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Аналитическим сигналом этой группы методов является потенциал, а точнее, разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения (ЭДС гальванического элемента). Особенностью уравнения связи является логарифмическая зависимость сигнала от концентрации (активности) аналита. Она описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·град);

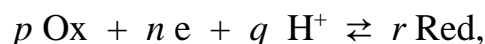
T – абсолютная температура, К;

F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в полуреакции (элементарном процессе).

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для ряда распространенных систем приведены в табл. П1 приложения.

Если в полуреакции окисления либо восстановления участвуют ионы водорода, а также если полуреакция протекает с изменением числа частиц окисленной и восстановленной форм:



то активность ионов водорода и стехиометрические коэффициенты также учитываются в уравнении Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^p a_{\text{H}^+}^q}{a_{\text{Red}}^r}.$$

Если в реакции участвует твердое или жидкое вещество (не раствор!), то их активность принято принимать за единицу. Например, для металлического электрода, погруженного в раствор соли металла:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Me}^{n+}}),$$

поскольку при стандартной температуре металлы (кроме ртути) – твердые вещества, и константа равновесия определяется только активностью соли металла, находящейся в растворе.

Если подставить численные значения констант и перейти от натурального к десятичному логарифму, то при 25 °С уравнение Нернста принимает вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Помимо металлических электродов, в прямой потенциометрии применяются в качестве индикаторных мембранные электроды. Важнейшей составной частью большинства этих электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого и обладающая способностью пропускать преимущественно ионы только одного вида. Если мембрана контактирует с двумя растворами иона A^+ с активностями a_1 (анализируемый раствор) и a_2 (внутренний раствор), то из-за различия активностей на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 . С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, можно измерить разность E_1 и E_2 , или так называемый мембранный потенциал E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2},$$

а поскольку активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, то

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1.$$

Потенциал мембранного электрода линейно зависит от логарифма активности аналита в анализируемом растворе.

Потенциал индикаторного электрода измеряют либо как функцию концентрации определяемого иона, погружая электрод в анализируемый раствор (прямая потенциометрия), либо как функцию объема титранта, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом (потенциометрическое титрование).

Зная состав смеси, в которую погружены электроды, можно определить потенциал индикаторного электрода в растворе данного состава.

Пример 1.1. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, если в 150 мл раствора содержится 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu равен 0,345 В. Потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода $E_{\text{ХС}}$ равен 0,201 В. Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, его потенциал зависит от природы потенциалопределяющей пары и концентрации катиона Cu^{2+} (окисленной формы):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Молярную концентрацию иона Cu^{2+} определяют из соотношения

$$C = n/V = m/(MV),$$

где m – масса соли, г; M – молярная масса соли (241,6 г/моль); V – объем, в котором растворена навеска (0,150 л).

Следовательно, $C(\text{Cu}^{2+}) = 24,2 / (241,6 \cdot 0,150) = 0,668$ моль/л.

Подставляем значение найденное значение молярной концентрации иона меди $C(\text{Cu}^{2+})$ в уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 0,668 = 0,345 - 0,0051 = 0,340 \text{ В.}$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих электродов, измеренных относительно нормального водородного, при этом всегда от большей величины отнимают меньшую. Следовательно, ЭДС элемента, составленного из медного и насыщенного хлорсеребряного электродов,

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{ХС}} = 0,340 - 0,201 = 0,139 \text{ В.}$$

Разумеется, чаще всего аналитика интересует решение обратной задачи – по экспериментально найденному потенциалу индикаторного электрода найти концентрацию аналита или хотя бы соотношение концентраций окисленной и восстановленной формы по уравнению Нернста.

Пример 1.2. ЭДС гальванического элемента из платинового электрода в растворе, содержащем Fe(III) и Fe(II), и насыщенного каломельного электрода (НКЭ) равна 0,558 В. Каково соотношение Fe(III)/Fe(II)?

Решение. Поскольку $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = 0,771 \text{ В}$, а $E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода, то в данной ячейке индикаторный платиновый электрод является катодом, а НКЭ – анодом. ЭДС определяется как разность потенциалов катода и анода, соответственно:

$$E_{\text{к}} = 0,558 + 0,242 = 0,805 \text{ В.}$$

Зависимость потенциала катода от соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ определяется уравнением Нернста:

$$0,805 = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

следовательно,

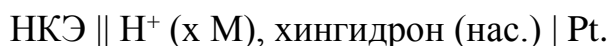
$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,805 - 0,771}{0,059} = 0,491.$$

Находя антилогарифм, получаем, что $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 3,1$.

Поскольку в уравнение Нернста заложена зависимость от логарифма концентрации, с его помощью просто вычислять показатели концентрации, например, такие как рН, т.е. показатель активности (равновесной концентрации) ионов водорода в растворе: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

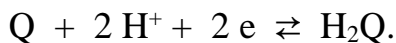
В кислых растворах погрешность измерения рН с помощью хингидронного электрода значительно ниже погрешности измерений стеклянным электродом, поэтому хингидронный электрод часто используют в лаборатории.

Пример 1.3. Электрохимическая ячейка, использованная для измерения рН кислого раствора:



В условиях эксперимента (25 °С) ЭДС ячейки равна 0,313 В. Каково значение рН анализируемого раствора, если $E_{\text{НКЭ}} = 0,246$ В, а $E_{\text{хин}}^0 = 0,699$ В?

Решение. Индикаторный электрод в ячейке, как следует из схемы, является катодом. Полу реакция, определяющая его потенциал, соответствует восстановлению хинона (Q) в гидрохинон (H_2Q):



Уравнение Нернста для этой полуреакции:

$$E = E_{\text{Q}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}} = E_{\text{хин}}^0 - 0,059 \text{pH}.$$

Подставляя значения в уравнение Нернста, получаем

$$E = 0,699 - 0,059 \text{pH}.$$

Поскольку ЭДС электрохимической ячейки равна разности потенциалов катода (в данном случае хингидронного электрода) и анода (НКЭ):

$$\begin{aligned} E_{\text{яч}} &= E_{\text{хин}} - E_{\text{НКЭ}}; \\ 0,313 &= (0,699 - 0,059 \text{pH}) - 0,246; \\ 0,059 \text{pH} &= 0,140; \\ \text{pH} &= 2,37. \end{aligned}$$

Таким образом, в описанных условиях кислый раствор имел рН 2,37.

Однако чаще всего при аналитическом определении используют не единственное (пусть даже с 2-3 параллельными опытами) измерение аналитического сигнала, а градуировочный график, который позволяет повысить точность определения, да и подтвердить линейность функции отклика в изученном интервале концентраций.

Пример 1.4. В стандартных растворах NaF были измерены электродные потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода и получены следующие данные:

$a_{\text{F}}, \text{ моль/л}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$E, \text{ мВ}$	100	140	190	230	275

Исследуемый раствор, содержащий фторид-ион, объемом 10,00 мл, разбавили водой до 50,00 мл и измерили электродный потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе: $E_x = 210$ мВ. Определить активность (моль/л) фторид-иона в исследуемом растворе.

Решение. Помня о том, что значение потенциала в уравнении Нернста прямо пропорционально логарифму концентрации, строим градуировочный график в координатах $E - \text{p}a_{\text{F}}$, где $\text{p}a_{\text{F}} = -\lg a_{\text{F}}$, другими словами, $\text{p}a_{\text{F}}$ – показатель активности фторид-иона.

В соответствии с записью уравнения Нернста, это будет линейная зависимость вида $y = a + bx$, где $a \neq 0$.

По графику (рис. 3) находим величину pa_F , соответствующую $E_x = 210$ мВ, она равна 3,5. Затем рассчитываем активность фторид-иона в непосредственно измеряемом растворе:

$$a_F = 10^{-pa} = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Тогда активность фторид-иона в исследуемом растворе, который был разбавлен для измерения в 5 раз, если сопоставить конечный и начальный объемы ($f = V_{\text{кон}} / V_{\text{нач}} = 50,00 / 10,00$):

$$(a_F)_{\text{иссл}} = a_F \cdot f = 5 \cdot 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

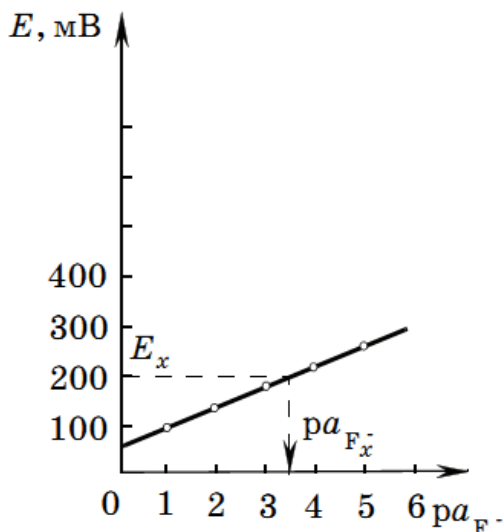


Рис. 3. Градуировочный график для определения фторида

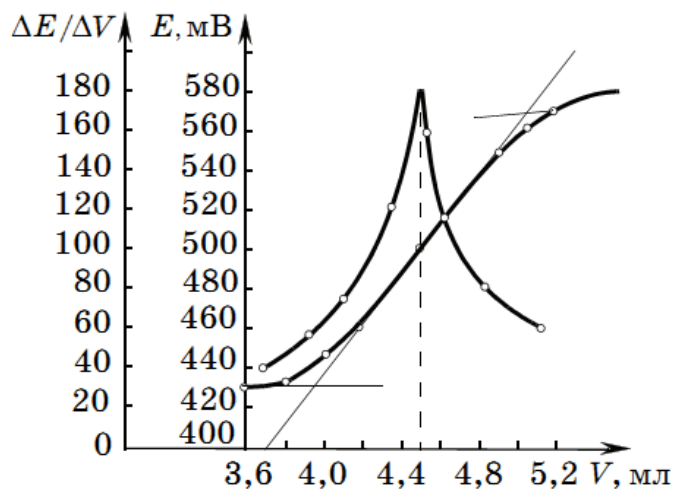


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования карбоната натрия $HClO_4$

При экспериментальном определении концентрации аналита методом прямой потенциометрии широко пользуются также методом добавок. Особенностью проведения анализа является то, что добавку стандартного раствора аналита вводят непосредственно в стакан, куда погружен датчик; следовательно, необходимо точно контролировать объемы растворов.

Пример 1.5. Концентрацию Ca^{2+} в пробе морской воды определяли с использованием кальций-селективного электрода. Образец объемом 10,00 мл был переведен в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавлен до метки. Аликвоту этого раствора объемом 50,00 мл поместили в химический стакан, опустили туда кальций-селективный электрод и электрод сравнения. Измеренный потенциал составил $-0,05290$ В. Затем в тот же стакан ввели 1,00 мл стандартного раствора Ca^{2+} с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-2}$ М и тщательно перемешали. Значение потенциала оказалось равным $-0,04417$ В. Какова концентрация Ca^{2+} в пробе морской воды?

Решение. Сначала запишем уравнение Нернста для обоих замеренных потенциалов. Оно отличается только концентрацией Ca^{2+} , все прочие величины (например, стандартный потенциал системы Ca^{2+}/Ca) одинаковы. Важно пра-

вильно учесть, как изменилась концентрация Ca^{2+} с введением добавки. Во-первых, меняется суммарный объем раствора (становится равным 51,00 мл); во-вторых, суммарная концентрация Ca^{2+} складывается из немного разбавленного (с 50,00 до 51,00 мл) ранее измеренного раствора и разбавленного с 1,00 до 51,00 мл стандартного раствора с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-2}$ М.

$$E_1 = \text{const} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ca}^{2+}]_1 = \text{const} + \frac{0,059}{2} \lg C_x;$$

$$E_2 = \text{const} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Ca}^{2+}]_2 = \text{const} + \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{50,00}{51,00} C_x + \frac{1,00}{51,00} \cdot 5,00 \cdot 10^{-2} \right).$$

Понятно, что изменение потенциала $\Delta E = E_2 - E_1 = 0,00873$ В вызвано исключительно введением добавки и соответствующим изменением равновесной концентрации Ca^{2+} . Подставив выражения для E_1 и E_2 , получаем формулу:

$$\frac{2 \cdot 0,00873}{0,059} = \lg \left(\frac{50,00}{51,00} + \frac{1,00}{51,00 \cdot C_x} \cdot 5,00 \cdot 10^{-2} \right).$$

$$0,2951 = \lg \left(0,9804 + \frac{9,804 \cdot 10^{-4}}{C_x} \right).$$

Вычисление антилогарифма приводит к выражению:

$$\left(0,9804 + \frac{9,804 \cdot 10^{-4}}{C_x} \right) = 10^{0,2951} = 1,973.$$

Отсюда $C_x = 9,88 \cdot 10^{-4}$ М. Однако это концентрация Ca^{2+} в растворе, который был разбавлен по сравнению с исходной пробой морской воды в 10 раз (с 10,00 мл до 100 мл), следовательно, концентрация иона кальция в морской воде в эти 10 раз выше, т.е. составляет $9,88 \cdot 10^{-3}$ М.

Ионоселективные электроды не являются в полной мере селективными, поскольку могут давать определенный аналитический сигнал не только на аналит, но и на другие ионы, присутствующие в растворе, особенно если они достаточно близки по свойствам к аналиту. Понятно, что чувствительность определения мешающих ионов меньше, но во сколько раз меньше? Для учета этой особенности вводится специальная величина, называемая "коэффициент селективности электрода". Например, если кальций-селективный электрод дает аналитический сигнал не только на кальций, но и на магний, однако при эквимоллярной кальцию концентрации магния значение потенциала меньше в $1,4 \cdot 10^{-2}$ раза, это записывают как $k_{\text{Ca},\text{Mg}}^{\text{пот}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$. Сравнение с коэффициентом селективности того же электрода по натрию $k_{\text{Ca},\text{Na}}^{\text{пот}} = 3 \cdot 10^{-3}$ показывает, что кальций-селективный электрод заметно лучше различает ионы Ca^{2+} и Na^+ , чем Ca^{2+} и Mg^{2+} , так как коэффициент селективности в случае натрия заметно ниже.

Понятно, что мешающий ион также вносит свой вклад в общий потенциал системы, но с учетом коэффициента селективности. Зависимость потенциала

ионоселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнением Никольского), и суммарный потенциал будет найден в соответствии с выражением:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_{\text{Ca}}} \lg([\text{Ca}^{2+}] + k_{\text{Ca,Mg}}^{\text{пот}} \cdot [\text{Mg}^{2+}]^{z_{\text{Ca}}/z_{\text{Mg}}}).$$

Пример 1.6. Потенциал магний-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М MgCl_2 при 30°C равен 20 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-3}$ М MgCl_2 и $1,0 \cdot 10^{-1}$ М KCl , 22 мВ. Вычислите $k_{\text{Mg,K}}^{\text{пот}}$, пренебрегая ионной силой.

Решение. Запишем уравнение Никольского с учетом того, что при 30°C для двухзарядного катиона предлогарифмический коэффициент равен 30 мВ

$$E = \text{const} + 30 \lg([\text{Mg}^{2+}] + k_{\text{Mg,K}}^{\text{пот}} \cdot [\text{K}^+]^2).$$

Найдем величину const по данным задачи при отсутствии в растворе посторонних ионов из потенциала раствора, в котором присутствует только магний:

$$20 = \text{const} + 30 \lg 0,001; \text{отсюда const} = 110 \text{ мВ.}$$

Находим $k_{\text{Mg,K}}^{\text{пот}}$ по значению потенциала в растворе, содержащем ионы магния и калия при совместном присутствии:

$$22 = 110 + 30 \lg(0,001 + k_{\text{Mg,K}}^{\text{пот}} \cdot 0,1^2);$$

$$k_{\text{Mg,K}}^{\text{пот}} = 1,7 \cdot 10^{-2}.$$

В инструментальных методах анализа, где конечная точка титрования определяется не переходом окраски индикатора, а резким изменением свойств системы, возможно более точное определение точки эквивалентности по сравнению с классическими титриметрическими методами, поэтому применение физико-химических методов для косвенного определения аналита очень распространено. При потенциометрическом титровании возможны несколько вариантов определения: например, по точке перегиба S-образной интегральной кривой титрования, либо – что даст еще большую точность – по максимуму производной кривой титрования (первой производной).

Пример 1.7. Навеску установочного вещества Na_2CO_3 массой 0,2792 г растворили в мерной колбе вместимостью 50,00 мл и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании 5,00 мл этого раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте были получены следующие результаты:

$V_{\text{титр}}$, мл	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
E, мВ	431	439	450	465	490	523	550	566	573	576

Вычислить молярную концентрацию эквивалента HClO_4 .

Решение. Строим кривые потенциометрического титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 4). Находим положение точки эквивалентности, которое составляет $V(\text{HClO}_4)_{\text{ТЭ}} = 4,42$ мл. Вычисляем молярную концентрацию эквивалента HClO_4 , в соответствии с законом эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{ал}}}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{к}}} = C(\text{HClO}_4)V(\text{HClO}_4)_{\text{ТЭ}}.$$

Тогда молярная концентрация эквивалента хлорной кислоты равна:

$$C(\text{HClO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{ал}}}{M(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{к}} \cdot V(\text{HClO}_4)_{\text{ТЭ}}} = \frac{279,2 \cdot 5,00}{52,9942 \cdot 50,00 \cdot 4,42} = 0,1192 \text{ моль / л.}$$

1.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Аналитический сигнал – зависимость силы тока от внешнего наложенного напряжения в ячейке с поляризуемым микроэлектродом (индикаторный электрод) и неполяризуемым электродом с большой поверхностью (электрод сравнения). Если в качестве индикаторного используется ртутный капаящий электрод (РКЭ), такая разновидность метода носит название полярографии.

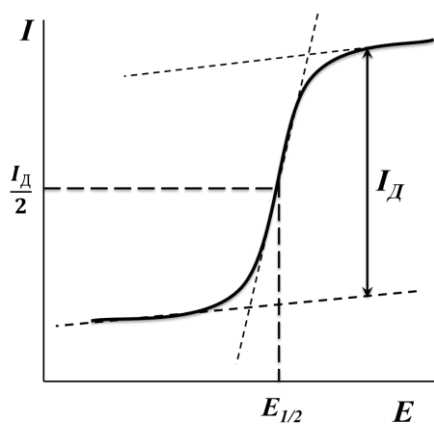


Рис. 5. Вольтамперная кривая

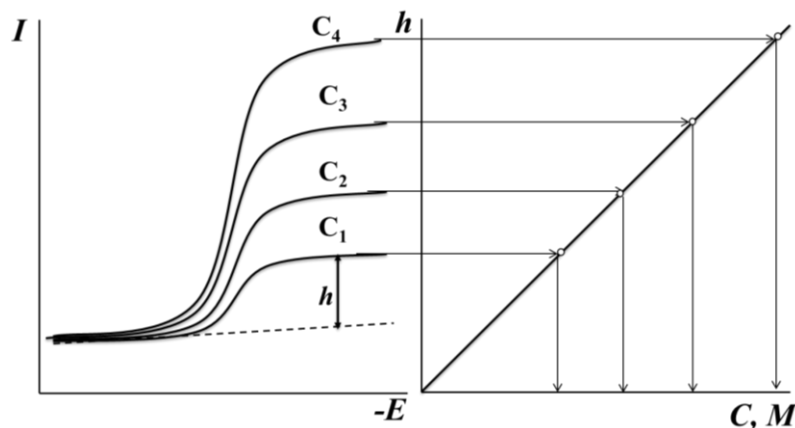


Рис. 6. Зависимость предельного тока от концентрации (градуировочный график)

Классическая вольтамперная кривая (полярограмма) имеет S-образную форму (рис. 5) и характеризуется следующими параметрами: потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В), предельный ток (I_D , мкА) или высота волны (h , мм). Для количественного определения используют зависимость высоты волны (предельного тока) от концентрации – она является линейной (рис. 6).

В случае быстрого переноса электронов (обратимый электродный процесс) зависимость силы тока от потенциала в любой точке волны выражается как:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I},$$

где E – потенциал в данной точке восходящей части полярограммы; $E_{1/2}$ – потенциал в точке при $I = 1/2 I_d$; I_d – предельный диффузионный ток.

Графическое решение этого уравнения выражается прямой в координатах

$$\lg \frac{I}{I_d - I} - E$$

и позволяет получить следующие сведения об электродном процессе:

1) более точно, чем по S-образной полярограмме, найти значение $E_{1/2}$ по отрезку, отсекаемому прямой на оси E (абсциссе);

2) найти число электронов (n), участвующих в электродном процессе по величине котангенса угла наклона прямой, если известно, что электродный процесс обратим;

3) оценить обратимость электродного процесса в случае известного числа электронов сравнением экспериментальной величины котангенса с теоретической ($59/n$ мВ при 25°C) при данном числе электронов.

Полярограмма в этих координатах приведена на рис. 7.

Пример 2.1. Для восходящей части полярограммы обратимого восстановления $\text{Ox} + n e \rightleftharpoons \text{Red}$ при 25°C получены следующие экспериментальные данные:

$E, \text{В}$	-0,406	-0,415	-0,431	-0,445
$I, \text{мкА}$	0,97	4,46	2,43	2,92

Предельный диффузионный ток (I_d) равен 3,24 мкА. Что можно найти из этих данных?

Решение. Поскольку известно, что электродный процесс протекает обратимо, по приведенному выше уравнению можно найти потенциал полуволны $E_{1/2}$ и число электронов, перешедших между окисленной и восстановленной формой n . Экспериментальные данные следует обработать для получения прямой линии в логарифмических координатах.

$E, \text{В}$	$\frac{I}{I_d - I}$	$\lg \frac{I}{I_d - I}$	$E, \text{В}$	$\frac{I}{I_d - I}$	$\lg \frac{I}{I_d - I}$
-0,406	$\frac{0,97}{3,24 - 0,97}$	-0,458	-0,431	$\frac{2,43}{3,24 - 2,43}$	0,447
-0,415	$\frac{1,46}{3,24 - 1,46}$	-0,086	-0,445	$\frac{2,92}{3,24 - 2,92}$	0,960

Графическое решение представлено на рис. 8.

По отрезку, отсекаемому прямой на оси E , находим, что $E_{1/2} = -0,418$ В. Котангенс угла наклона равен 28 мВ, что при обратимом (по условию задачи) восстановлении соответствует $n = 2$ (теоретический котангенс при $n = 2$ составляет 29 мВ – см. рис. 7).

Число электронов можно найти, сравнивая два выражения при различных I (обычно берут крайние точки восходящей части полярограммы).

$$E_1 = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_1}{I_d - I_1}, \text{ соответственно, } E_2 = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_2}{I_d - I_2},$$

из чего получаем выражение для n :

$$n = \frac{0,059}{E_2 - E_1} \lg \frac{I_1(I_d - I_2)}{I_2(I_d - I_1)} = \frac{0,059}{-0,445 - (-0,406)} \lg \frac{0,97(3,24 - 2,92)}{2,92(3,24 - 0,97)} = 2,13 \approx 2.$$

Результаты совпадают, и это совпадение указывает на правильность вычислений.

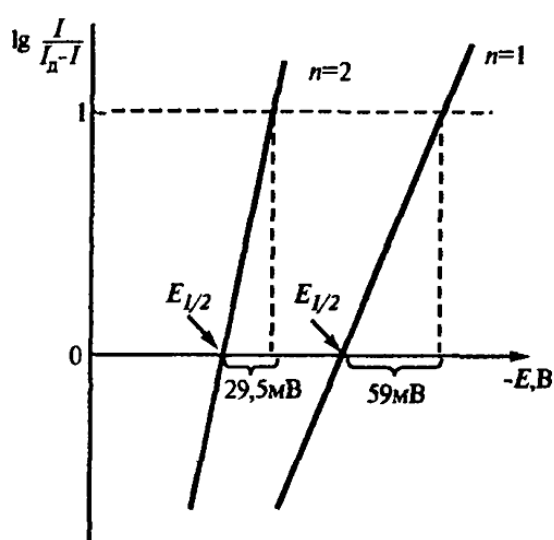


Рис. 7. Линеаризованная вольтамперная кривая.

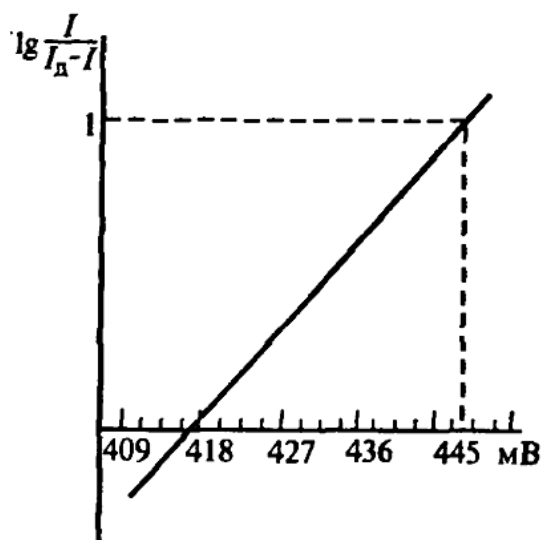


Рис. 8. Графическое нахождение $E_{1/2}$ и $ctg\alpha$.

Потенциал полуволны используют в качественном полярографическом анализе. Потенциалы полуволн различных веществ, расположенные в порядке убывания, составляют так называемый полярографический спектр (таблицы значений $E_{1/2}$). Поскольку $E_{1/2}$ существенно зависит от состава раствора (среды), в полярографических таблицах всегда указывается фон.

Вольтамперметрические методы позволяют различить между собой растворы свободных и закомплексованных ионов, что очень важно при описании аналитической системы и состояния аналита. При обратимом восстановлении металла из комплекса величина $E_{1/2}$ сдвигается в сторону более отрицательных значений потенциалов, что описывается уравнением:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{n} \lg \beta_m - 0,059 \frac{m}{n} \lg [L],$$

где $\Delta E_{1/2}$ описывает разность потенциалов полуволн в отсутствии и в присутствии лиганда L ; $\lg \beta_m$ – константа устойчивости комплекса ML_m ; $[L]$ – равновесная концентрация лиганда (поскольку обычно $C_L \gg C_M$, можно считать ее равной общей концентрации лиганда).

Это уравнение справедливо для случаев, когда: а) все ионы M присутствуют в виде комплексов одного типа, например, ML_m ; б) комплексы ML_m достаточно устойчивы; в) имеется достаточно большой избыток свободного лиганда.

Графическое решение этого уравнения, приведенное в общем виде на рис. 9, позволяет найти: 1) число координированных лигандов (m) по угловому коэффициенту (должно быть известно число n); 2) значение общей константы устойчивости комплекса β_m (кроме того, значение β_m можно получить и алгебраическим решением уравнения).

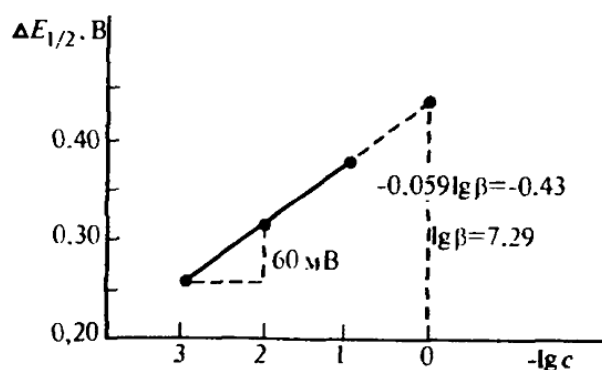
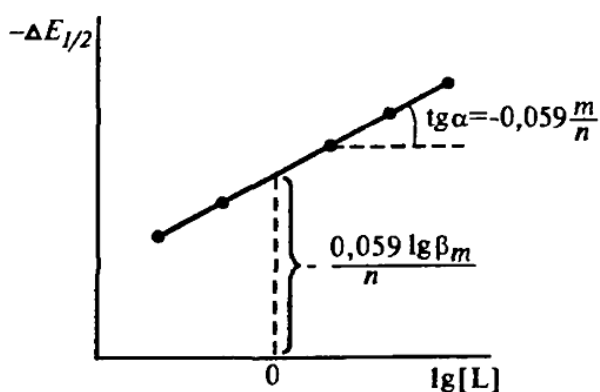


Рис. 9. Графическое решение уравнения зависимости $\Delta E_{1/2}$ от $\lg[L]$

Рис. 10. Зависимость $\Delta E_{1/2}$ от логарифма концентрации краун-эфира

Пример 2.2. Ион A восстанавливается на РКЭ на фоне $0,1 \text{ M } (\text{CH}_3)_4\text{NBr}$. В $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворе незакомплексованного иона A потенциал полуволны $E_{1/2} = -1,90 \text{ В}$, котангенс угла наклона $\text{ctg} \alpha = 60,5 \text{ мВ}$, предельный диффузионный ток $I_d = 2,15 \text{ мкА}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. После добавления краун-эфира получены следующие данные:

$C_{\text{кэ}}, \text{ M}$	$E_{1/2}, \text{ В}$	$\text{ctg} \alpha, \text{ мВ}$	$I_d, \text{ мкА}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	-2,15	60,3	2,03
$1,0 \cdot 10^{-2}$	-2,21	59,8	2,02
$1,0 \cdot 10^{-1}$	-2,27	59,8	2,04

Как можно интерпретировать полученные данные? Можно ли охарактеризовать природу иона A ?

Решение. Сравним характеристики полярограммы A до и после прибавления краун-эфира. Сдвиг $E_{1/2}$ к более отрицательным потенциалам при добавлении краун-эфира указывает на то, что ион A образует с ним комплекс. Вследствие увеличения размера диффундирующей к электроду частицы уменьшается коэффициент диффузии, и поэтому I_d снижается от $2,15$ до $2,03 \text{ мкА}$. Восста-

новление иона из комплекса протекает более обратимо, на это указывает уменьшение величины $\text{ctg}\alpha$ (угла наклона полярограммы) с 60,5 до 59,8 мВ и приближение ее к теоретической для $n = 1$ (59 мВ). На основании этого можно сделать вывод, что А – это ион щелочного металла ($n = 1$, образует комплекс с краун-эфиром и восстанавливается при очень отрицательных потенциалах).

Построим график зависимости $\Delta E_{1/2}$ от $\lg C_{\text{кэ}}$ (рис. 10), по наклону прямой найдем число координированных лигандов, используя ранее найденное число электронов, участвующих в восстановлении иона А. Из графика видно, что число координированных лигандов $m = 1$.

Теперь можно рассчитать $\lg\beta$.

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{1} \lg\beta - 0,059 \frac{1}{1} \lg C_{\text{кэ}};$$

$$\lg\beta = -\frac{\Delta E_{1/2}}{0,059} - \lg C_{\text{кэ}}.$$

При расчете для всех трех концентраций среднее значение $\lg\beta = 7,25$; соответственно $\beta = 10^{7,25} = 1,78 \cdot 10^7$.

В количественном полярографическом анализе используют высоту полярографической волны h (другими словами, значение предельного диффузионного тока I_d). Функция связи аналитического сигнала с концентрацией деполяризатора описывается уравнением Ильковича:

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C,$$

где n – число электронов, D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; m – скорость вытекания ртути из капилляра, $\text{мг}/\text{с}$; t – время жизни капли, с .

Коэффициент 605 не следует применять бездумно, такое его значение получилось при подстановке в уравнение Ильковича указанных единиц измерения. При решении задач следует обращать пристальное внимание на правильное использование единиц измерения, поскольку их изменение (например, молей ртути, а не миллиграммов) приведет к изменению и коэффициента.

Величину $m^{2/3}t^{1/6}$ называют характеристикой капилляра. Ее можно использовать для пересчета величины I_d в случае вынужденной замены одного капилляра другим. Если известны коэффициенты диффузии D и характеристика капилляра, из которого вытекает ртуть, то концентрацию C определяемого элемента можно вычислить расчетным методом, используя уравнение Ильковича.

Пример 2.3. Определить характеристику капилляра при $E = -0,6$ В относительно донной ртути, если 100 капель ртути весят 990 мг, а время образования 10 капель составляет 45 секунд.

Решение: Характеристика капилляра $k = m^{2/3}t^{1/6}$. Находим массу ртути, вытекающей из капилляра за 1 с:

$$m = \frac{990 \cdot 10}{100 \cdot 45} = 2,2 \text{ мг/с}$$

Период капания $t = 45 / 10 = 4,5 \text{ с}$.

Тогда

$$k = 2,2^{2/3} \cdot 4,5^{1/6} = 1,692 \cdot 1,285 = 2,174.$$

Пример 2.4. Предельный диффузионный ток на полярограмме $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора Cd^{2+} равен $8,10 \text{ мкА}$. Из капилляра в течение 1 мин вытекает 15 капель, а масса 25 капель ртути 100 мг . Каков коэффициент диффузии иона Cd^{2+} в условиях эксперимента ($0,1 \text{ М KNO}_3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)?

Решение. Для того чтобы воспользоваться уравнением Ильковича из данных задачи, рассчитаем

$$m = (100 : 25) (15 : 60) = 1 \text{ мг/с},$$

$$t = 60 : 15 = 4 \text{ с}.$$

Из уравнения Ильковича находим:

$$D = \left(\frac{I_d}{605 \text{ нм}^{2/3} t^{1/6} \text{ с}} \right)^2 = \left(\frac{8,10}{605 \cdot 2 \cdot 1^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 2} \right)^2 = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Порядок величины коэффициента диффузии также следует пристально контролировать. Если в результате расчета D получена величина, выходящая за пределы интервала значений с порядком $10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ (или если единицы измерения совершенно другие) – ищите ошибки в расчетах!

При определении концентраций или содержаний веществ в вольтамперометрическом анализе используют один из четырех способов: метод градуировочного графика; метод добавок; метод сравнения; расчетный метод.

При работе по методу градуировочного графика снимают полярограммы ряда стандартных растворов, устанавливают высоты волн (h) и строят градуировочный график в координатах высота волны – концентрация. Используя данный график по высоте волны (h_x), определяют искомую концентрацию (C_x).

Пример 2.5. При полярографировании стандартных растворов свинца получили следующие результаты:

$C_{\text{рв}} \cdot 10^6, \text{ г/мл}$	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
$h, \text{ мм}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Навеску алюминиевого сплава массой $4,848 \text{ г}$ растворили и раствор разбавили до $50,00 \text{ мл}$. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной $h_x = 7,0 \text{ мм}$. Вычислить массовую долю (%) свинца в образце.

Решение. По экспериментальным данным строим градуировочный график в координатах $h - C_{Pb}$. По графику находим концентрацию, соответствующую высоте 7,0 мм, $C_x = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл, и рассчитываем массовую долю (%) свинца в пробе сплава:

$$\omega(Pb) = \frac{C_x \cdot V_k \cdot 100\%}{m_{\text{спл}}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100\%}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4}\%.$$

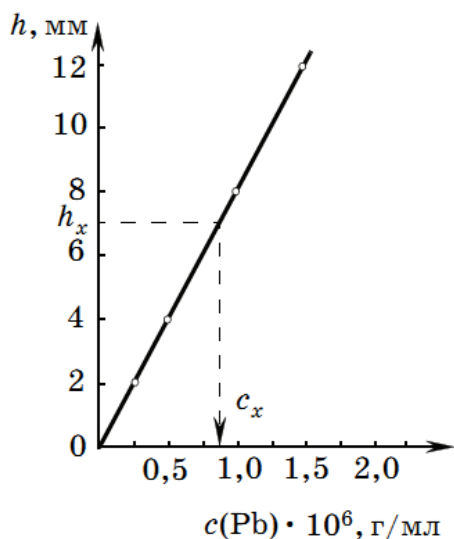


Рис. 11. Градуировочный график для определения свинца

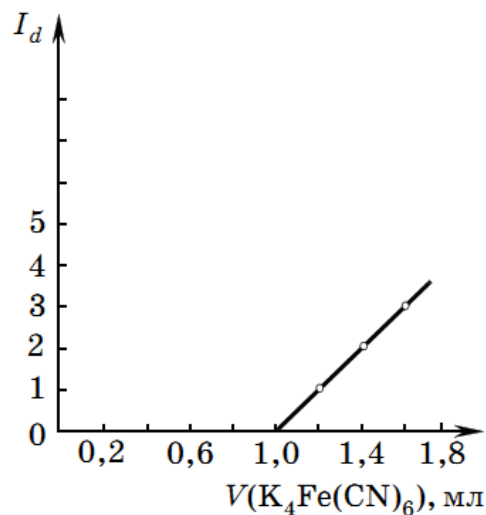


Рис. 12. Кривая амперометрического титрования цинка

В методе добавок измеряют высоту волны для исследуемого раствора h_1 , затем к нему добавляют строго определенное количество стандартного раствора $C_{\text{ст}}$ и снова определяют высоту волны h_2 . Концентрацию определяемого элемента C_x находят, решая систему уравнений:

$$\begin{aligned} h_1 &= KC_x; \\ h_2 &= K(C_x + C_{\text{ст}}), \end{aligned}$$

где $(C_x + C_{\text{ст}})$ – концентрация после добавления стандартного раствора; K – коэффициент пропорциональности.

Пример 2.6. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15,0 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , методом добавок высота полярографической волны составила 20,5 мм, а после добавления 2,0 мл стандартного раствора $CdCl_2$ с концентрацией 0,05300 М ($f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$) высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение. Записывая систему уравнений, помним, что концентрация зависит от объема, и учитываем, что после добавления 2,0 мл стандартного раствора суммарный объем изменился, соответственно этому изменилась и концентрация стандартного раствора, которая дает увеличение волны.

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_x}{h_{x+\text{ст}} (V_x + V_{\text{ст}}) - h_x \cdot V_x} = \frac{0,05300 \cdot 2 \cdot 20,5}{24,3 (15 + 2) - 20,5 \cdot 15} = 0,02058 \text{ моль экв/л}$$

Амперометрическое титрование является разновидностью титриметрического анализа в котором точку эквивалентности устанавливают полярографически. Конечная точка титрования фиксируется по изменению тока восстановления (окисления) титруемого вещества, титранта или продуктов их взаимодействия в процессе титрования при постоянном потенциале индикаторного электрода. В зависимости от того, какой участник реакции, лежащей в основе титрования, является электрохимически активным, форма кривой титрования может различаться, но во всех случаях точку эквивалентности находят как точку пересечения линейных участков.

При амперометрическом титровании необходимо предварительно установить, при каком потенциале происходит электрохимическая реакция окисления либо восстановления определяемой частицы. Затем достаточно добавить три раза определенное количество титранта до точки эквивалентности и три раза после нее и измерить каждый раз величину тока. По этим данным строят кривую зависимости величины тока от объема добавляемого титранта. Из точки пересечения прямых (из вершины угла) опускают перпендикуляр на ось абсцисс, где и отмечают эквивалентный объем титранта.

Пример 2.7. При амперометрическом титровании 10,00 мл раствора сульфата цинка с титром $T(\text{ZnSO}_4/\text{Zn}) = 3,00 \cdot 10^{-4}$ мг/мл поместили в мерную колбу вместимостью 50,00 мл и довели водой до метки. Аликвоту полученного раствора (10,00 мл) оттитровали раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Результаты титрования:

$V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
I_d , мА	0	0	0	0	0	0	1	2	3

Вычислить условный титр раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ по цинку.

Решение. Строим кривую амперометрического титрования (рис. 12) в координатах $I_d - V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)$, находим точку пересечения линейных участков. Она соответствует объему титранта $V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 1,0$ мл. Для того, чтобы найти титр по цинку, необходимо учесть, что раствор цинка был разбавлен в 5 раз, и для дальнейшего титрования была отобрана аликвота, составляющая 1/5 от объема разбавленного раствора.

$$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Zn}) = \frac{T(\text{ZnSO}_4/\text{Zn}) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{V(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)_{\text{т. экв.}}} \cdot \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{к}}}$$

$$T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Zn}) = \frac{3,00 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 10}{1,0 \cdot 50} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл.}$$

1.3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Аналитический сигнал – количество электричества, затраченного либо на электрохимическую реакцию (окисление или восстановление) определяемого электроактивного вещества (прямая кулонометрия), либо на электрогенерацию титранта для титрования аналита (кулонометрическое титрование).

Особенностью кулонометрических методов является то, что они не требуют калибровки с помощью внешнего стандарта, т.е. являются безэталонными. Точнее, эталон в данном случае – теоретическая величина, а именно число Фарадея (количество электричества, соответствующее одному молю электронов).

Согласно закону Фарадея количество вещества, выделяющееся на электроде при электролизе, пропорционально силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества. Для выделения одной молярной массы эквивалента вещества требуется 96500 Кл электричества (число Фарадея). Кулон (Кл) - количество электричества, протекшее через проводник в течение 1 с при силе тока в 1 А. Между массой выделившегося на электролизе вещества, силой тока и продолжительностью электролиза существует зависимость, которую можно выразить уравнением:

$$m = \frac{M_3}{F} I \cdot t,$$

где m – масса вещества, выделяющегося на электроде; M_3 – молярная масса эквивалента вещества; $I \cdot t$ – количество электричества: I – сила тока, А, t – время, с; F – число Фарадея.

Пример 3.1. Сколько граммов меди выделится за 50 мин электролиза при силе тока в 0,5 А? Принять выход по току 100%.

Решение. По методу молярного свойства один эквивалент меди выделится при прохождении через раствор 96500 Кл электричества. Найдем количество электричества, прошедшего через раствор, выразив время электролиза (50 мин) в секундах:

$$Q = I (A) \cdot t (c) = 0,5 \cdot 50 \cdot 60 = 1500 \text{ Кл.}$$

В процессе электролиза на катоде протекает реакция восстановления ионов меди, переходит 2 электрона, следовательно, молярная масса эквивалента меди $M(1/2 \text{ Cu}) = 63,54 / 2 = 31,77$ г/моль экв.

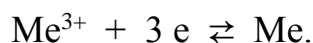
Найдем массу выделившейся меди:

$$m = Q \cdot M(1/2 \text{ Cu}) / F = 1500 \cdot 31,77 / 96500 = 0,5 \text{ г.}$$

По этой же формуле, кроме массы определяемого вещества, можно рассчитать и другие величины. Так, если известна масса вещества, выделившегося при прохождении через раствор определенного количества электричества, можно рассчитать молярную массу эквивалента вещества, а если известен еще и фактор эквивалентности, можно найти молярную массу.

Пример 3.2. При электролизе раствора, содержащего трехзарядные ионы $\text{Me}(\text{III})$, при силе тока 1,0 А за 35 мин на катоде выделено 0,3772 г металла. Приняв выход по току равным 100%, определите, какой это металл.

Решение. В условии задачи есть все данные для определения молярной массы металла, выделенного на электроде в результате реакции:



Преобразуя расчетную формулу и подставляя данные условия, получаем:

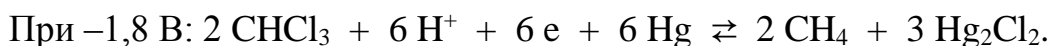
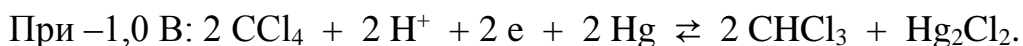
$$M(\text{Me}) = \frac{3 \cdot m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{3 \cdot 0,3772 \cdot 96500}{1,0 \cdot (35 \cdot 60)} = 51,99 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, искомый металл, образующий трехзарядный катион, – хром.

Методы прямой кулонометрии также позволяют в ходе одного эксперимента определять различные электроактивные вещества при совместном присутствии в смеси, если их окислительно-восстановительные свойства заметно различаются.

Пример 3.3. При потенциале $-1,0$ В (относительно НКЭ) на ртутном электроде происходит восстановление CCl_4 до CHCl_3 . При $-1,8$ В происходит дальнейшее восстановление CHCl_3 до CH_4 . Навеску 0,8010 г, содержащую CCl_4 , CHCl_3 и электронеактивные органические соединения, растворили в метаноле и провели электролиз при $-1,0$ В до заданного значения остаточного тока, затратив 9,17 Кл. Затем электролиз продолжили при $-1,8$ В, дополнительно израсходовав 59,65 Кл. Рассчитайте массовую долю (%) CCl_4 и CHCl_3 в смеси, предполагая, что выход по току 100%. (Молярные массы веществ: $M(\text{CCl}_4) = 153,8$ г/моль; $M(\text{CHCl}_3) = 119,35$ г/моль).

Решение. Запишем уравнения реакций восстановления аналитов в смеси.



На электролиз при $-1,0$ В израсходовано 9,17 Кл, следовательно, в смеси сохранилось

$$m(\text{CCl}_4) = \frac{9,17 \cdot 2 \cdot 153,8}{2 \cdot 96500} = 0,0146 \text{ г}.$$

В соответствии с уравнением реакции восстановления CCl_4 рассчитаем массу CHCl_3 , образовавшегося из этого количества CCl_4 :

$$m(\text{CHCl}_3)_p = \frac{119,35 \cdot 0,0146}{153,8} = 0,0113 \text{ г}.$$

На восстановление суммарного содержания CHCl_3 , как содержащегося в исходной смеси, так и образовавшегося в результате восстановления CCl_4 в ходе первой реакции, пошло 59,65 Кл электричества, поэтому общее содержание:

$$m(\text{CHCl}_3)_{\text{общ}} = \frac{59,65 \cdot 2 \cdot 119,35}{6 \cdot 96500} = 0,0246 \text{ г}.$$

Таким образом, в исходной смеси содержится (кроме 0,0146 г CCl_4 и индифферентных примесей) CHCl_3 в количестве

$$m(\text{CHCl}_3)_{\text{исх}} = 0,0246 - 0,0113 = 0,0133 \text{ г.}$$

Массовая доля компонентов в 0,8010 г анализируемой смеси составила:

$$\omega(\text{CCl}_4) = \frac{0,0146 \cdot 100\%}{0,8010} = 1,82\%;$$

$$\omega(\text{CHCl}_3) = \frac{0,0133 \cdot 100\%}{0,8010} = 1,66\%.$$

В рассмотренных примерах выход по току принимали равным 100%. Однако так бывает не всегда, поскольку течение главной реакции может осложняться целым рядом побочных процессов (разложение воды, реакции с участием примесей).

Выход по току – это частный случай процентного выхода реакции: отношение практически полученного количества электропревращенного вещества к теоретически вычисленному по закону Фарадея. Следовательно, если выход по току меньше 100%, это необходимо учитывать.

Пример 3.4. Сколько граммов кадмия выделится на электроде при токе 0,1 А и продолжительности электролиза 1 час, если выход по току составляет 93%?

Решение. По закону Фарадея при 100 %-м выходе по току

$$M(\text{Cd}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{112,4 \cdot 0,1(60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \text{ г.}$$

С учетом неполного выхода по току

$$m(\text{Cd}) = \frac{112,4 \cdot 0,1(60 \cdot 60)}{2 \cdot 96500} \cdot \frac{93}{100} = 0,195 \text{ г.}$$

Кулонометрическое титрование используется для определения аналитов, не являющихся электроактивными. Проводят электрохимическую реакцию на генераторном электроде, которая ведет к появлению из вспомогательного реагента титранта, реагирующего с находящимся в том же растворе аналитом. Для обеспечения 100%-го выхода по току необходим большой избыток вспомогательного реагента. Иногда в его качестве выступает растворитель или материал генераторного электрода.

Электрогенерированный титрант сразу вступает в реакцию с определяемым веществом. Если есть возможность зафиксировать конечную точку титрования, то по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно рассчитать число эквивалентов (а также массу либо концентрацию) титруемого вещества. Разумеется, как во всех методах титрования, реакция титранта с аналитом должна быть стехиометрической.

Пример 3.5. При кулонометрическом титровании 20,0 мл раствора бихромата калия электрохимически генерируемым железом(II) на восстановление ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 мА. Конец реакции фиксировался фотометрически. Определить молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{эKB}} = 1/6$).

Решение. Через раствор прошло количество электричества

$$Q = I \cdot t = 25 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300 \text{ Кл.}$$

Поскольку при прохождении 96500 Кл восстанавливается 1 моль эквивалентов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то при прохождении 300 Кл восстанавливается

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 300 / 96500 = 0,0032 \text{ моль экв.}$$

В 20,0 мл раствора находится 0,0032 моль экв бихромата калия. Следовательно, для расчета молярной концентрации эквивалента (количества молей эквивалента в одном литре раствора) следует учесть фактор аликвотирования:

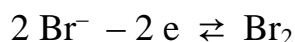
$$C(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \frac{1000}{V_a} = \frac{0,0032 \cdot 1000}{20,0} = 0,160 \text{ М.}$$

Пример 3.6. Для определения содержания фенола в очищенных промстоках часто используют кулонометрическое титрование по реакции бромирования. Для выполнения определения 100,0 мл пробы подкислили до pH 4,00, ввели избыток KBr и оттитровали фенол электрогенерированным на платиновом аноде Br_2 . При силе тока 0,0515 А на титрование затрачено 7 мин 35 с. Рассчитайте содержание фенола (мкг/мл) в сточной воде. $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,12 \text{ г/моль}$.

Решение. При взаимодействии фенола с бромом образуется трибромфенол:



Записав уравнение генерации Br_2 из KBr на платиновом аноде



видим, что на 1 молекулу фенола приходится 6 электронов, именно столько необходимо для получения трех молекул брома. Соответственно, фактор эквивалентности составляет $f_{\text{эKB}} = 1/6$, а $M_3 = 1/6 M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{0,0515 \cdot (7 \cdot 60 + 35) \cdot 94,12}{6 \cdot 96500} = 0,0038 \text{ г.}$$

Это количество фенола содержится в пробе 100,0 мл. Чтобы найти содержание фенола в сточной воде в мкг/мл, необходимо разделить массу на этот объем и привести единицы измерения к требуемым:

$$T(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3,8 \cdot 10^{-3} \text{ г}}{100,0 \text{ мл}} = \frac{3,8 \cdot 10^3 \text{ мкг}}{100,0 \text{ мл}} = 38 \text{ мкг / мл.}$$

1.4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Аналитическим сигналом этой группы методов является удельная электропроводность анализируемого раствора. Электропроводностью называется величина, обратная электрическому сопротивлению, с размерностью Ом^{-1} . В системе единиц СИ эта единица получила название сименс (См).

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho d} S = \kappa \frac{S}{d},$$

где ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{см}$); d – расстояние между электродами (см); S – площадь электродов (см^2); κ – удельная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$).

Таким образом удельная электропроводность (κ) равна электропроводности раствора, заключенного между плоскими электродами площадью 1 см^2 каждый, находящихся друг от друга на расстоянии 1 см .

Для конкретной пары электродов при неизменном расстоянии между ними отношение S/d является постоянной величиной. Тогда

$$W = K \cdot \kappa.$$

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (концентрации), числа элементарных зарядов (зарядов ионов), и от скорости движения одинаково заряженных ионов под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуются эквивалентной электропроводностью (подвижностью). Эквивалентной электропроводностью (λ) называют электропроводность раствора содержащего 1 моль эквивалента вещества, заключенного между двумя электродами площадью 1 см^2 , находящийся друг от друга на расстоянии 1 см , и имеющую размерность $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль-экв}$. Под эквивалентом здесь подразумевается частица с единичным зарядом, например K^+ , Cl^- , $1/2 \text{ Mg}^{2+}$, $1/3 \text{ Al}^{3+}$.

Так как при концентрации электролита C моль-экв/л в 1 см^3 содержится $1 \cdot 10^{-3} C$ моль-экв ионов, то удельная и эквивалентная электропроводность связаны соотношением:

$$\kappa = \frac{C \cdot \lambda}{1 \cdot 10^3}.$$

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) равна сумме подвижностей катиона U и аниона V .

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty(+)} + \lambda_{\infty(-)}.$$

Пример 4.1. Сопротивление $0,5 \text{ М}$ раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $1,35 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,45 \text{ см}$ равно $4,86 \text{ Ом}$. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

Решение. Электропроводность раствора равна

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{4,86} = 0,206 \text{ См}.$$

Находим удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = W \frac{d}{S} = \frac{0,206 \cdot 0,45}{1,36} = 0,0682 \frac{\text{См}}{\text{см}}$$

Фактор эквивалентности K_2SO_4 составляет $f_{\text{эКВ}} = 1/2$; следовательно, данный 0,5 М раствор соответствует $C(1/2 \text{K}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/см}^3$.

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C(1/2 \text{K}_2\text{SO}_4)} = \frac{1000 \cdot 0,0682}{1} = 68,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$$

При описании равновесий между ионами и молекулами в растворах электролитов важно помнить, что отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к эквивалентной электропроводности этого электролита при бесконечном разбавлении равна степени диссоциации α этого электролита:

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$$

Пример 4.2. Удельная электропроводность 0,0109 М раствора аммиака равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$. Определить константу диссоциации аммиака.

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора:

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

По табличным значениям подвижности ионов NH_4^+ и OH^- (табл. П2 Приложения) рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль экв}$$

Тогда степень диссоциации аммиака в растворе указанной концентрации

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

В соответствии с законом разбавления Оствальда:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{(0,0334)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}$$

Как и в других физико-химических методах анализа, возможно применение аналитического сигнала для непосредственного определения концентрации веществ в растворе (прямая кондуктометрия) и для нахождения точки эквивалентности при стехиометрической реакции с титрантом (кондуктометрическое титрование).

Пример 4.3. В навеске органического соединения массой 2,299 г кислород количественно перевели в CO_2 . Диоксид углерода растворили в электролитической ячейке, наполненной разбавленным раствором щелочи, и определили $\Delta\lambda_x$ – уменьшение электрической проводимости поглотительного раствора, которое оказалось равным $300 \cdot 10^{-6} \text{ См}$. Таким же превращениям подвергли стандартные

вещества, содержащие от 200 до 1000 мкг кислорода, и измерили соответствующие величины $\Delta\lambda$. Результаты измерений представлены ниже:

Содержание кислорода в образце, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta\lambda \cdot 10^6$, См	80	150	220	285	355

Требуется построить градуировочный график и вычислить массовую долю кислорода (%) в органическом соединении.

Решение. Строим градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание кислорода в образце (мкг), а на оси ординат – значения уменьшения электрической проводимости. Получаем прямолинейную зависимость, проходящую через начало координат. Точке $(300 \cdot 10^6)$ на оси ординат соответствует значение 840 мкг.

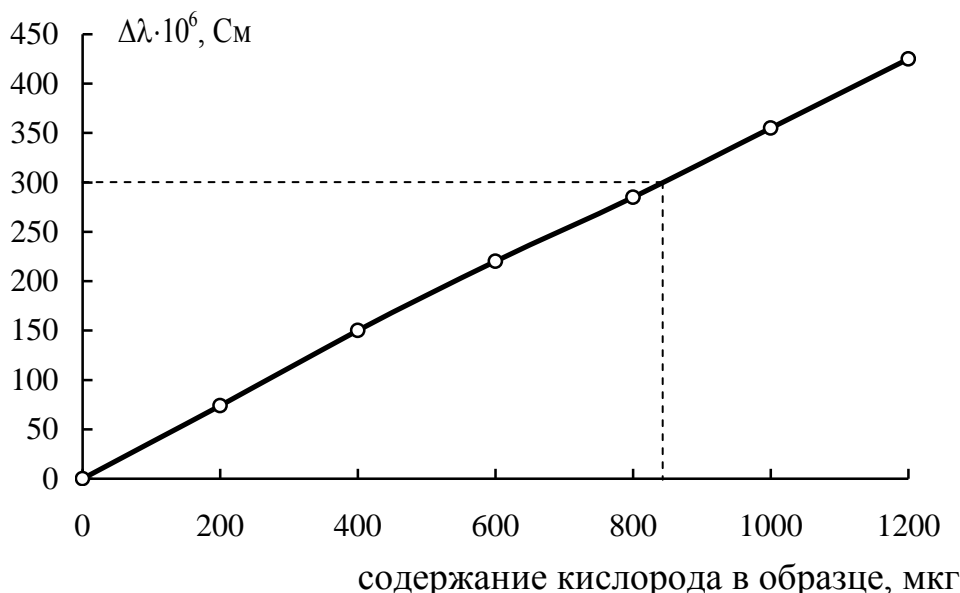


Рис. 13. Градуировочный график для кондуктометрического определения кислорода

Находим массовую долю (%) кислорода в образце:

$$\omega = 840 / 2299 = 0,365 = 36,5\%.$$

При кондуктометрическом определении возможно использование в качестве аналитического сигнала не только проводимости, но и непосредственно измеряемого (с помощью мостика Уитстона) сопротивления раствора.

Пример 4.4. Навеску органического соединения массой 1,021 мг подвергли пиролизу в условиях, когда находящаяся в веществе сера переходит в сероводород. Газообразные продукты распада после хроматографического отделения циана пропустили в кондуктометрическую ячейку, содержащую раствор нитра-

та ртути. Сопротивление раствора в ячейке в результате этого выросло на $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6 \text{ Ом}$.

Таким же превращениям подвергли стандартные образцы, измерили величины ΔR и получили следующие данные:

Масса серы m_S , мг	0,250	0,270	0,290	0,310
$\Delta R \cdot 10^6$, Ом	460	495	525	555

Вычислить массовую долю (%) серы в органическом соединении.

Решение. Строим градуировочный график в координатах $\Delta R - m_S$ (рис. 14). По графику находим, что масса серы в исследуемом образце $m_x = 0,305$ мг. Тогда массовая доля серы (%) в навеске органического вещества:

$$\omega(S) = \frac{m_x \cdot 100\%}{m_{\text{нав}}} = \frac{0,305 \cdot 100\%}{1,021} = 29,87\%.$$

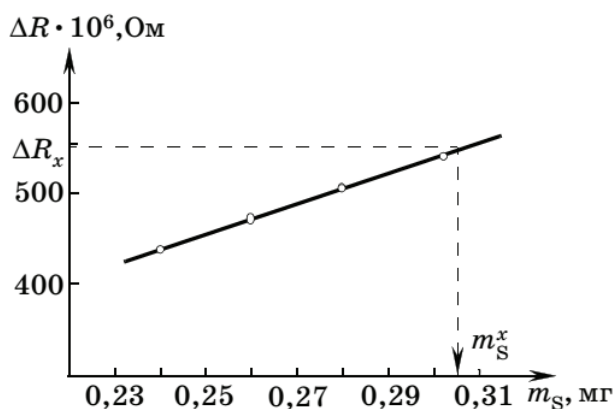


Рис. 14. Градуировочный график для определения серы

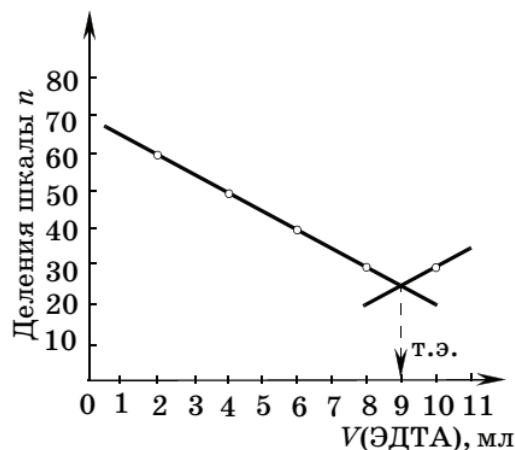


Рис. 15. Кривая высокочастотного титрования никеля

Одной из разновидностей кондуктометрического титрования является высокочастотное титрование, при котором ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинками конденсатора, или внутри индукционной катушки. В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода. Конечная точка титрования, как и при низкочастотном титровании, определяется как точка пересечения линейных участков зависимости электропроводности от добавленного объема титранта.

Пример 4.5. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1389 г растворили в воде и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора комплексом III (ЭДТА) получили следующие результаты:

V(ЭДТА), мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
Показания прибора	61,0	51,5	42,0	32,0	31,5	40,0

Построить кривую титрования и вычислить титр ЭДТА по никелю.

Решение. Строим кривую титрования в координатах "показания прибора – V(ЭДТА)" (рис. 15). Точка пересечения линейных участков соответствует объему добавленного титранта $V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}} = 9,00$ мл. Следует помнить, что этот объем затрачен на титрование аликвоты раствора соли никеля, а не на всю пробу, т.е. при расчете следует учесть фактор аликвотирования.

Вычисляем условный титр раствора ЭДТА по никелю.

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot V_{\text{п}}}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}} \cdot V(\text{ЭДТА})_{\text{т.э.}}};$$

$$T(\text{ЭДТА}/\text{Ni}) = \frac{0,1389 \cdot 58,70 \cdot 10,00}{280,87 \cdot 50,00 \cdot 9,00} = 0,0006451 \text{ г/мл.}$$

1.5. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При воздействии на анализируемое вещество высокой температуры и электрического поля (дугового или искрового разряда) происходят испарение и диссоциация исследуемого вещества на атомы и ионы. Они могут находиться в нормальном и возбужденном состояниях. В нормальном состоянии атомы (ионы) обладают минимальной энергией E_0 . В этом состоянии они не излучают. При возбуждении происходит переход валентных электронов с нормального уровня на один из более высоких уровней $E_1, E_2, \dots E$.

По истечении $\approx 10^{-8}$ с возбужденный атом возвращается в нормальное или какое-либо промежуточное возбужденное состояние. Освобождаемая при этом энергия излучается в виде кванта света:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = h\nu,$$

где E_2, E_1 – энергия исследуемого и возбужденного состояний; h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; λ – длина волны излучения; ν – частота излучения.

Число энергетических переходов определяется строением электронных уровней каждого элемента. Каждому переходу соответствует определенная линия в спектре излучения.

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивно-

сти линии. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико, порядка тысяч. Нет необходимости, конечно, определять длины волн всех спектральных линий в спектре пробы. Для целей качественного анализа необходимо установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических, или последних линий. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристику интенсивности можно найти в специальных таблицах и атласах спектральных линий.

Для расшифровки спектра и определения длины волны анализируемой линии пользуются спектрами сравнения, в которых длины волн отдельных линий хорошо известны. Чаще всего для этой цели используют спектр железа, имеющий характерные группы линий в разных областях длин волн. Для определения длины волны заданной линии λ_x измеряют расстояние a_1 от этой линии до ближайшей к ней линии спектра железа, длина волны которой λ_1 точно известна, и расстояние a_2 от линии λ_x до другой линии с известной длиной волны λ_2 . В небольшом спектральном интервале дисперсия прибора остается постоянной, поэтому можно записать пропорцию

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_x}{a_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{a_2}.$$

После простых преобразований получаем формулу для расчета длины волны неизвестной линии:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{a_1}{a_1 + a_2} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Пример 5.1. Для определения длины волны интересующей линии λ_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 373,71$ и $\lambda_2 = 374,56$ нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: $b_1 = 5,18$; $b_2 = 6,24$; $b_x = 5,62$ мм. Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

Решение. Измерительная шкала представлена на рис. 16. Так как выбранные линии железа – λ_1 и λ_2 – находятся соответственно слева и справа от интересующей нас линии, для расчета λ_x используем уравнение

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{a_1}{a_1 + a_2} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Сначала находим значения a_1 и a_2 по данным отчета:

$$a_1 = b_x - b_1 = (5,62 - 5,08) = 0,54 \text{ мм};$$

$$a_2 = b_2 - b_x = (6,14 - 5,62) = 0,52 \text{ мм}.$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 373,71 + \frac{0,54}{0,54 + 0,52} (374,56 - 373,71) = 374,14 \text{ нм}.$$

Сравнивая интенсивность спектральных линий эталонов с интенсивностями тех же линий анализируемого вещества, определяют содержание элемента, т.е. выполняют количественный спектральный анализ.

Интенсивность спектральных линий (I) зависит от концентрации элемента в пробе (C) в соответствии с уравнением Ломакина:

$$I = ac^b \text{ или } \lg I = \lg a + b \lg c,$$

где a и b – константы.

При фотографической регистрации эмиссионных спектров непосредственно измеряемой величиной является почернение фотоэмульсии (S):

$$S = \lg (\Phi_0/\Phi),$$

где Φ_0 и Φ – мощности световых потоков одного и того же источника света, прошедших через незасвеченные и засвеченные участки фотоэмульсии.

В определенном интервале почернений фотоэмульсии величина S линейно зависит от логарифма интенсивности спектральной линии. Это позволяет использовать для аналитических целей линейную функцию, связывающую почернение фотоэмульсии и логарифм концентрации определяемого элемента в образце (уравнение Шварцшильда):

$$S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a - \gamma \lg j,$$

где γ и j – постоянные для данной фотоэмульсии.

В атомно-эмиссионном анализе, как правило, измеряют не интенсивность отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Это позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации эмиссионных спектров. Линию определяемого элемента называют аналитической, а линию второго элемента – линией сравнения. При выборе пары линий руководствуются рядом требований, которые сводятся к тому, чтобы линии были бы достаточно близки по расположению в спектре и интенсивности. Так, энергии возбуждения E должны отличаться не более чем на 1 эВ, а потенциалы ионизации – не более чем на 1 В. Отвечающие этим условиям линии должны также находиться вблизи друг от друга, с расхождением не более чем на 10 нм. Интенсивность одной линии не должна превышать интенсивность другой более чем в 10 раз, то есть

$$0,1 \leq I/I_{\text{очн}} \leq 10.$$

Такую пару линий называют *гомологической*. Сравнение проводят по одному эталону, либо по нескольким (минимум трем).

При анализе образцов, содержащих большие количества какого-либо элемента, в качестве линии сравнения обычно выступает линия основы. Относительная интенсивность гомологической пары определяется разностью почернений: $\Delta S = S - S_{\text{очн}} = \gamma \lg(I/I_{\text{очн}})$, что в сочетании с приведенным выше уравнением дает основное уравнение для количественного спектрографического анализа

$$\Delta S = \gamma b \lg C + \gamma \lg a'.$$

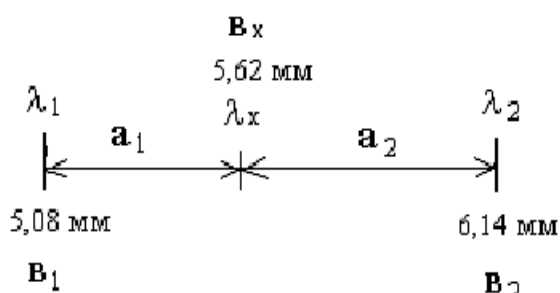


Рис. 16. Отсчеты на измерительной шкале микроскопа

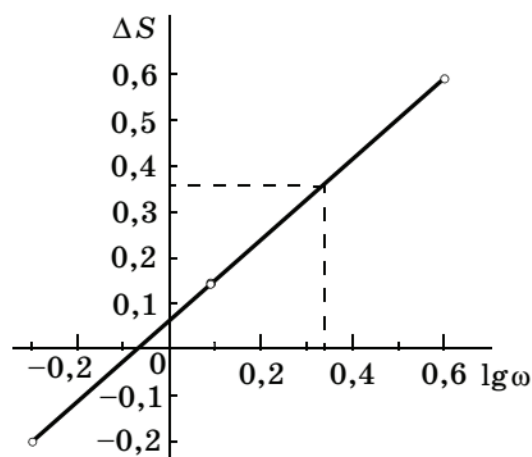


Рис. 17. Определение массовой доли хрома методом трех эталонов

Пример 5.2. При анализе стали на хром по методу трех эталонов было измерено почернение S линий гомологической пары ($\lambda_{Cr} = 279,216$ нм и $\lambda_{Fe} = 279,388$ нм) в спектрах эталонов и в исследуемом спектре. Рассчитать массовую долю (%) хрома по следующим данным:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(Cr), \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86	0,61
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27	0,25

Решение. В методе трех эталонов используется зависимость разности почернения ΔS линий гомологической пары от логарифма концентрации определяемого элемента.

По показателям измерительной шкалы микрофотометра находим значения ΔS ($\Delta S = S_{Cr} - S_{Fe}$) для трех эталонов:

$$\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20;$$

$$\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14;$$

$$\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Определяем логарифма массовых долей (%) хрома в эталонах:

$$\text{эталон 1: } \lg \omega_1 = -0,30;$$

$$\text{эталон 2: } \lg \omega_2 = 0,09;$$

$$\text{эталон 3: } \lg \omega_3 = 0,62.$$

Используя полученные данные, строим градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ (рис. 17).

Находим на оси ординат значение ΔS для анализируемого образца:

$$\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$$

и по градуировочному графику определяем $\lg \omega_{Cr} = 0,35$. Тогда значение массовой доли (%) хрома находим по антилогарифму: $\omega_{Cr} = 2,24\%$.

Пример 5.3. При анализе алюминиевого сплава на кремний по методу одного эталона получили почернение S линий гомологической пары в спектрах эталона при $\omega_{Si} = 0,95\%$: $S_{Al} = 0,37$ и $S_{Si} = 1,09$. Для анализируемого образца получили $S_{Al} = 0,34$ и $S_{Si} = 0,86$. Определить массовую долю кремния в образце, если $\Delta S = 0$ при $\omega_{Si}^0 = 0,45\%$.

Решение. В методе одного эталона градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ строят лишь по двум точкам, одна из которых известна заранее: $\Delta S = 0$ при $\lg \omega_{Si}^0 = \lg 0,45 = -0,35$.

По данным условия находим координаты второй точки:

$$\Delta S_1 = S_{Si} - S_{Al} = 1,09 - 0,37 = 0,72;$$

$$\lg \omega_1 = \lg 0,95 = -0,02.$$

Наносим вторую точку на координатную плоскость и соединяем две точки прямой линией (рис. 18). Определяем ΔS для анализируемого образца

$$\Delta S_x = 0,86 - 0,34 = 0,52$$

и по графику находим соответствующее значение $\lg \omega_x = -0,11$. Таким образом, массовая доля (%) кремния в образце составляет $\omega_x = 0,78\%$.

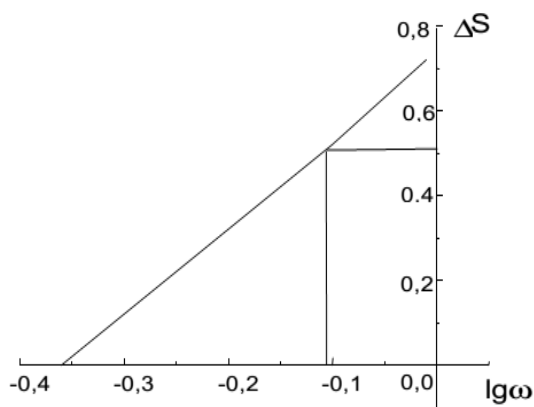


Рис. 18. Определение массовой доли кремния методом одного эталона

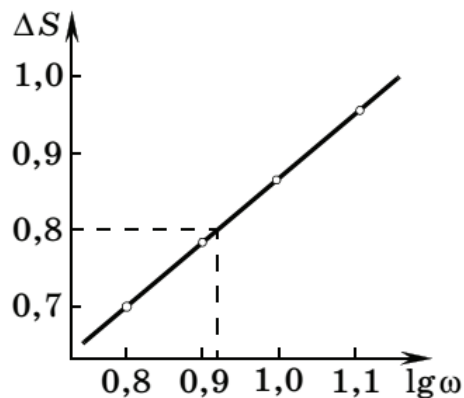


Рис. 19. Определение массовой доли олова методом твердого графика

Опыт показал, что неконтролируемые изменения условий возбуждения вызывают сдвиг градуировочного графика. Так как сдвинутый график, как правило, оказывается параллельным первоначальному, то для учета сдвига одновременно со спектром образца фотографируют спектр контрольного эталона. Через точку, соответствующую этому эталону, проводят прямую, параллельную первоначальному графику, которая и будет истинным градуировочным графиком для образцов на данной пластинке. Это твердый график, и метод называют методом твердого (постоянного) графика или контрольного эталона.

Постоянный график можно использовать для анализа образцов, спектры которых получены на разных пластинах, используя переводной множитель k :

$$k = \frac{\Delta S'}{\Delta S''} = \frac{\gamma'}{\gamma''},$$

где γ' и γ'' – коэффициенты контрастности пластинок со спектрами эталонов и анализируемого образца соответственно.

Пример 5.4. Для построения твердого графика при определении олова в бронзе на одной пластине были сфотографированы спектры четырех эталонов и получены следующие результаты:

Эталон	1	2	3	4
$\Delta S = S_{\text{Sn}} - S_{\text{Cu}}$	0,690	0,772	0,831	0,910
$\omega_{\text{Sn}}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63

Спектр одного из эталонов был снят через трехступенчатый ослабитель; при этом для линии Sn с длиной волны 286,332 нм разность почернений двух ступеней ($\Delta S_{\text{ступ}}$) оказалась равной 1,065. Спектр анализируемого образца был снят на другой пластинке также через трехступенчатый ослабитель, и получили следующие результаты: разность почернений двух ступеней линии Sn: $\Delta S'_{\text{ступ}} = 0,925$; разность почернений пары Sn – Cu: $\Delta S'_x = 0,695$. Определить массовую долю (%) олова в образце.

Решение. Находим логарифм массовой доли олова для всех четырех эталонов: $\lg \omega_1 = 0,795$; $\lg \omega_2 = 0,904$; $\lg \omega_3 = 0,970$; $\lg \omega_4 = 1,005$. Строим градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ (рис. 19).

Определяем переводной множитель $k = 1,065 / 0,925 = 1,151$. Соответственно, и разность почернений линий гомологической пары анализируемого образца следует пересчитать с учетом переводного множителя:

$$\Delta S_x = k \cdot \Delta S'_x = 1,151 \cdot 0,695 = 0,800.$$

По градуировочному графику находим $\lg \omega_x = 0,933$. Тогда массовая доля олова в образце $\omega_x = 8,57\%$.

Атомно-абсорбционный метод анализа основан на поглощении электромагнитного излучения определенной частоты атомами определяемого элемента, находящегося в газовой фазе. Электромагнитное излучение необходимой частоты получают при помощи специальных ламп: катод этих ламп выполнен из металла, концентрацию которого необходимо определить. Таким образом достигается избирательность анализа.

Понятно, что ослабление излучения вследствие его поглощения пропорционально концентрации определяемого элемента. Результат анализа рассчитывают, используя зависимость величины атомного поглощения (A_x) от концентрации определяемого элемента (C_x). Эта зависимость описывается основным законом светопоглощения:

$$A_x = \lg \frac{I_0}{I} = kC_x l,$$

где A_x – абсорбция поглощающего слоя плазмы; k – атомный коэффициент абсорбции; l – толщина поглощающего слоя плазмы; I_0 – интенсивность исходного излучения; I – интенсивность ослабленного излучения.

Для определения концентрации элементов атомно-абсорбционным методом используют все три способа, описанных во введении: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок. Однако заметная невоспроизводимость условий в пламени приводит к тому, что аналитический сигнал для стандартных растворов может существенно меняться в разных пламёнах, поэтому предпочтительно измерять градуировочную зависимость и поглощение исследуемого раствора в ходе одного эксперимента либо пользоваться методом добавок.

Пример 5.5. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000 г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили равные объемы стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл марганца.

На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили абсорбцию поглощающего слоя плазмы, получили соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислить массовую долю марганца (%) в сплаве.

Решение. Для построения градуировочного графика принимаем концентрацию исследуемого раствора за C_x . Тогда концентрации измеряемых растворов равны: $C_x/2$; $(C_x/2)+1$; $(C_x/2)+2$; $(C_x/2)+3$ мкг/мл. На оси абсцисс произвольно выбираем точку $(C_x/2)$ и откладываем от нее точки $(C_x/2)+1$; $(C_x/2)+2$; $(C_x/2)+3$. На оси ординат откладываем соответствующие точкам значения оптической плотности A .

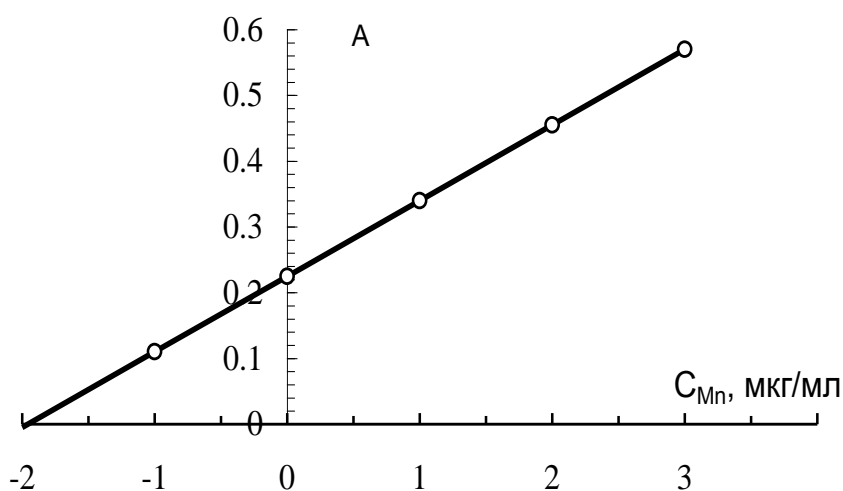


Рис. 20. Атомно-абсорбционное определение марганца методом добавок

Считая, что зависимость $A - C$ линейна, находим положение начала координат, экстраполируя построенную по четырем точкам прямую до пересечения с

осью абсцисс. Длина отрезка $0 - (C_x/2)$ соответствует величине 1,96 мкг/мл. Следовательно, $C_x = 3,91$ мкг/мл.

Вычисляем массовую долю (%) марганца в сплаве:

$$\omega = 3,91 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100\% / 0,5000 = 0,156\% \text{ Mn.}$$

1.6. МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Группа методов аналитической химии, основанных на измерении поглощения электромагнитного излучения в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра растворами анализируемых веществ (фотометрия – "измерение света"). Понижение интенсивности монохроматического излучения зависит от концентрации поглощающего вещества и толщины слоя раствора. Количественное определение одного вещества методом абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ- и видимой области спектра основано на использовании основного закона светопоглощения (закона Бугера-Ламберта-Бера).

Связь между мощностями монохроматического падающего светового потока Φ_0 и светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества Φ , определяется следующим образом:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-k l C},$$

где k – коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя вещества, C – концентрация светопоглощающего вещества.

Если концентрация вещества выражена в моль/л, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения (погашения) и обозначают ϵ (л/(моль·см)). толщиной слоя 1 см. Величина ϵ зависит от длины волны проходящего света (поэтому часто используют обозначение ϵ_λ), температуры раствора и природы вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Молярный коэффициент погашения является индивидуальной характеристикой светопоглощающего вещества или комплекса и определяет чувствительность метода. Его значения могут варьировать в пределах $10^2 - 10^5$ в зависимости от природы вещества.

При регистрации поглощения вещества измеряемый световой поток обычно пересчитывают в оптическую плотность $A = \lg(I_0/I)$:

$$A = \epsilon_\lambda C l.$$

Это общепринятая запись основного закона светопоглощения.

Иногда, особенно в области высоких поглощений, бывает неудобно пользоваться логарифмической величиной A , тогда прибегают к пропусканию $T = I/I_0$ (таким образом, $A = -\lg T$); пропускание довольно часто выражают и в процен-

тах $T\% = T \cdot 100\%$. Как правило, шкала фотометрических приборов градуируется и в единицах оптической плотности, и в единицах пропускания.

Пример 6.1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение. Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097.$$

Пример 6.2. Рассчитать минимально определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Условия определения: кювета с толщиной слоя $l = 5$ см, объем окрашенного раствора равен 5 мл, молярный коэффициент поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение. Минимально определяемую молярную концентрацию C_{\min} можно определить из основного закона светопоглощения, подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,01}{4000 \cdot 5} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Минимальную навеску железа находят по уравнению:

$$m = \frac{C \cdot V}{1000} M,$$

где C – минимальная концентрация сульфосалицилатного комплекса железа, моль/л; V – объем окрашенного раствора, мл; M – молярная масса определяемого вещества, г/моль.

$$m(\text{Fe}^{3+}) = \frac{5,0 \cdot 10^{-7} \cdot 5}{1000} \cdot 55,85 = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Использование такой величины, как оптическая плотность, в уравнении связи очень удобно. Нет лучше, чем прямо пропорциональная зависимость, позволяющая непосредственно применять метод сравнения: измерили $A_{\text{ст}}$ стандартного раствора с известной концентрацией, измерили $A_{\text{х}}$ раствора с неизвестной концентрацией и тут же пересчитали $C_{\text{ст}}$ в $C_{\text{х}}$.

Пример 6.3. При фотометрическом определении ионов Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой стандартный раствор концентрации 2,00 мг/л имеет оптическую плотность 0,285 (при толщине светопоглощающего слоя 1 см), а для раствора с концентрацией 4,00 мг/л $A = 0,56$. Оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,45. Рассчитать молярный коэффициент поглощения и концентрацию ионов Fe^{3+} (мг/л) в исследуемом растворе.

Решение. По основному закону светопоглощения молярный коэффициент поглощения равен: $\varepsilon = A / (C \cdot l)$, причем, поскольку требуется найти молярный

коэффициент погашения, принципиально важно, чтобы концентрация была выражена в моль/л. Рассчитаем концентрацию ионов Fe^{3+} в моль/л:

$$C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} / 55,85 \text{ г/моль} = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\varepsilon = A / C \cdot l = 0,285 / 3,57 \cdot 10^{-5} = 4000.$$

Рассчитаем концентрацию ионов Fe^{3+} по первому и второму стандартным растворам:

$$2,00 : C_x = 0,285 : 0,45; C_x = 2,00 \cdot 0,45 / 0,285 = 3,16 \text{ (мг/л).}$$

$$4,00 : C_x = 0,56 : 0,45; C_x = 4,00 \cdot 0,45 / 0,56 = 3,21 \text{ (мг/л).}$$

Среднее значение:

$$C_x (\text{Fe}^{3+}) = (3,16 + 3,21) / 2 = 3,18 \text{ мг/л.}$$

Другие приемы определения неизвестной концентрации (градуировочный график, метод добавок) также широко применяются в фотометрическом анализе. При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянной величине l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических ошибок. Помимо графического решения, возможно применение расчетного способа: нахождения уравнения линейной регрессии и подстановка аналитического сигнала в эту формулу.

Пример 6.4. При спектрофотометрическом определении меди получена экспериментальная градуировочная зависимость по ряду стандартных растворов с указанными концентрациями:

x_{Cu} , мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
$y = A$	0,081	0,154	0,233	0,320	0,474	0,788

Требуется, рассчитав параметры линейной градуировочной зависимости, найти концентрацию раствора меди, оптическая плотность которого составила в тех же условиях $A_x = 0,435$.

Решение. Рассчитываем параметры градуировочной зависимости $y = a + bx$ (с их доверительными интервалами) по методу наименьших квадратов. Они составляют, соответственно, $a = -0,0003 \pm 0,0073$; $b = 0,158 \pm 0,003$. Сравнивая значения коэффициента a и его доверительного интервала, приходим к выводу, что величина a незначимо отличается от нуля, и в действительности зависимость оптической плотности от концентрации меди проходит через начало координат, а уравнение линейной регрессии имеет вид: $y = 0,158 \cdot x$. Здесь "у" – оптическая плотность фотометрируемого раствора, а "х" – его концентрация. Обратите внимание, что концентрацию нет необходимости выражать непременно в моль/л, но и неизвестная концентрация будет найдена в тех же величинах (в данном случае мкг/мл).

Подставляем в найденное уравнение величину оптической плотности 0,435.

$$C_{\text{Cu}} = A / 0,158 = 0,435 / 0,158 = 2,75 \text{ мкг/мл.}$$

Пример 6.5. При определении ванадия по методу добавок навеску стали 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50,0 мл. В две мерные колбы на 50 мл отобрали аликвоты раствора по 20,0 мл; в одну из этих колб добавили стандартный раствор, содержащий 0,003 г ванадия, затем в обе колбы – перекись водорода. Растворы в колбах довели до метки, профотометрировали и получили: $A_x = 0,20$ и $A_{x+ст} = 0,48$. Рассчитать процентное содержание ванадия в стали.

Решение. Находим концентрацию стандартного раствора ванадия ($C_{ст}$) с учетом разбавления:

$$C_{ст} = \frac{m_{V(ст)}}{V} = \frac{0,003}{50,0} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл},$$

где $m_{V(ст)}$ – количество ванадия в стандартном растворе, г; V – объем раствора, мл.

Вычисляем концентрацию ванадия в растворе (C_x):

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} = 6 \cdot 10^{-5} \frac{0,20}{0,48 - 0,20} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}.$$

Определяем количество ванадия в навеске с учетом разбавления растворов:

$$m_v = 4,3 \cdot 10^{-5} \frac{50 \cdot 20}{20} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

а процентное содержания ванадия в стали равно

$$\omega(V), \% = \frac{m_v}{m_{нав}} 100\% = \frac{5,4 \cdot 10^{-3}}{0,5036} 100\% = 1,1\%.$$

Более общий метод фотометрического анализа – дифференциальная спектрофотометрия. Он может применяться для компенсации влияния светопоглощающих примесей в сложных системах. Заключается он в том, что в раствор сравнения вносят один или несколько компонентов, составляющих примесь, в тех же концентрациях, в которых они содержатся в анализируемой пробе. В этом случае поглощение этих компонентов взаимно вычитается и не входит в записываемый разностный спектр. Кроме того, он используется также для беспримесных систем – с целью снижения погрешностей и расширения пределов спектрофотометрического измерения. В этом случае в раствор сравнения вносят известное количество аналита.

Пример 6.6. Из навески стали 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100,0 мл окрашенного раствора окисленного диметилглиоксимины никеля. Оптическая плотность этого раствора $A_{отн}(x)$ относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг Ni в 100,0 мл, оказалась 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием никеля 4,00; 8,00 и 10,00 мг Ni в 100 мл, профотометрировали их и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно –0,240, 0,240 и 0,460. Вычислить массовую долю (%) никеля в стали.

Решение. Строим градуировочный график, откладывая на оси ординат значения относительных оптических плотностей, а на оси абсцисс — концентрации растворов никеля в мг/100 мл (рис. 21). Если концентрация измеряемого раствора $C_{\text{изм}} > C_{\text{срав}}$, то $A_{\text{отн}} = A_{\text{изм}} - A_{\text{срав}}$ положительна. При $C_{\text{изм}} < C_{\text{срав}}$, $A_{\text{отн}}$ отрицательна. Раствор сравнения дает четвертую точку графика, лежащую непосредственно на оси абсцисс ($A_{\text{отн}} = 0$). Откладываем на графике $A_{\text{отн}}(x)=0,440$ и находим соответствующую ей величину $C_x = 9,80$ мг Ni/100 мл. Следовательно, массовая доля никеля в анализируемом образце стали:

$$\omega(\text{Ni}), \% = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{нав}}} 100\% = \frac{9,80 \cdot 10^{-3}}{0,2542} 100\% = 3,86\%.$$

Фотометрический метод анализа позволяет определять несложные смеси светопоглощающих веществ, находящихся в одной пробе. Это возможно благодаря тому, что оптические плотности аддитивны (принцип Фирордта). Если в растворе содержится n светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона светопоглощения, оптическая плотность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей, отвечающих поглощению света каждым из соединений:

$$A = \varepsilon_1 C_1 l_1 + \varepsilon_2 C_2 l_2 + \dots + \varepsilon_n C_n l_n$$

Это выражение справедливо для каждой длины волны монохроматического излучения. Количественный анализ смеси двух веществ проводится путем измерения оптической плотности смеси при двух длинах волн и решения системы уравнений. Ответственным моментом при использовании метода Фирордта является выбор длин волн, при которых вклады компонентов смеси в общее светопоглощение должны максимально различаться.

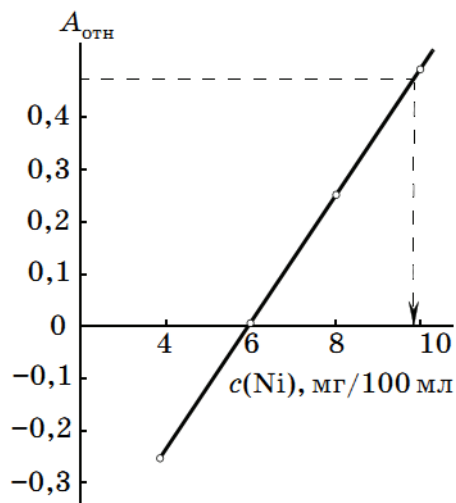


Рис. 21. Определение никеля методом дифференциальной фотометрии

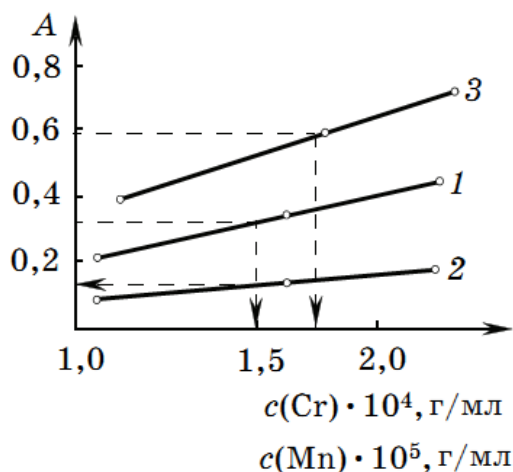


Рис. 22. Определение хрома и марганца при совместном присутствии

Пример 6.7. Навеску стали 0,2025 г растворили, отделили мешающие ионы, окислили марганец до MnO_4^- и хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Объем раствора довели до 100,0 мл и измерили его оптическую плотность при двух выбранных светофильтрах: $\lambda_{\text{эфф}} = 533$ нм и $\lambda_{\text{эфф}} = 432$ нм. При построении градуировочных графиков использовали стандартные растворы перманганата ($T(\text{Mn}) = 0,0001090$) и бихромата ($T(\text{Cr}) = 0,001210$), а именно 10,00, 15,00 и 20,00 мл каждого стандартного раствора разбавляли водой до метки в колбах на 100,0 мл и фотометрировали с теми же светофильтрами. Определить процентное содержание марганца и хрома в стали по следующим данным:

Параметр	Стандартные растворы						Исслед. раствор
	KMnO_4			$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			
V, мл	10,00	15,00	20,00	10,00	15,00	20,00	–
A_{533}	0,230	0,350	0,470	0	0	0	0,320
A_{432}	0,100	0,140	0,180	0,430	0,600	0,760	0,720

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления до 100,0 мл:

$$c_1(\text{Mn}) = \frac{TV_1}{100} = \frac{0,0001090 \cdot 10,00}{100,0} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_2(\text{Mn}) = \frac{0,0001090 \cdot 15,00}{100,0} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_3(\text{Mn}) = \frac{0,0001090 \cdot 20,00}{100,0} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_1(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 10,00}{100,0} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_2(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 15,00}{100,0} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3(\text{Cr}) = \frac{0,001210 \cdot 20,00}{100,0} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Строим градуировочные графики в координатах А – С, используя данные по светопоглощению перманганата при 533 и 432 нм и бихромата (не поглощающего излучение длиной волны 533 нм) только при 432 нм (рис. 22).

Так как при 533 нм $A_{\text{см}} = A_{\text{Mn}}$, то по градуировочному графику (кривая 1) находим $C(\text{Mn}) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Массовая доля (%) марганца в стали равна:

$$\omega_{\text{Mn}} = \frac{1,50 \cdot 10^{-5} \cdot 100,0 \cdot 100,0}{0,2025} = 0,74\%.$$

При 432 нм $A_{\text{см}} = A_{\text{Cr}} + A_{\text{Mn}}$. По градуировочному графику (кривая 2) находим A_{Mn} при данной длине волны, используя значение $C(\text{Mn}) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Оно составило 0,130. Вычисляем

$$A_{\text{Cr}} = A_{\text{см}} - A_{\text{Mn}} = 0,720 - 0,130 = 0,590.$$

По градуировочному графику для бихромата (кривая 3) находим концентрацию хрома $C(\text{Cr}) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ г/мл и рассчитываем массовую долю (%) хрома:

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2025} = 8,74\%.$$

Как и во многих других методах физико-химического анализа, измерение светопоглощения можно использовать для нахождения точки эквивалентности в ходе реакции титрования по пересечению линейных участков зависимости. Фотометрическое титрование можно проводить как с индикатором, так и без него. Если хоть один из компонентов реакции, используемой при титровании, обладает избирательным светопоглощением, то титрование можно проводить без индикатора. В тех случаях, когда все компоненты реакции оказываются индифферентными к светопоглощению на выбранном участке спектра, применяют специальные индикаторы.

Пример 6.8. Известно, что Bi^{3+} и Pb^{2+} и их комплексы с ЭДТА бесцветны. Однако они хорошо поглощают излучение в ультрафиолетовой области. Максимумы поглощения для Pb -ЭДТА – при 240 нм, а для Bi -ЭДТА — при 265 нм. Так как Bi^{3+} дает значительно более устойчивый комплекс с ЭДТА, чем Pb^{2+} , то можно производить одновременное количественное определение каждого из ионов. Титрование ведут при $\lambda = 240$ нм, т. е. при λ_{max} для Pb -ЭДТА. При этом в первую очередь Bi^{3+} реагирует с ЭДТА (рис. 23). Оптическая плотность раствора увеличивается медленно, по мере образования комплекса Bi -ЭДТА, так как данный комплекс при этой длине волны поглощает излучение несколько сильнее, чем сам катион Bi^{3+} . После того как практически весь Bi^{3+} прореагирует, начинает образовываться менее стойкий комплекс Pb -ЭДТА, и оптическая плотность раствора изменяется более резко, так как Pb -ЭДТА при $\lambda = 240$ нм поглощает излучение значительно сильнее, чем Bi -ЭДТА. Наконец, за точкой эквивалентности для свинца оптическая плотность не изменяется, так как ЭДТА не поглощает излучения с $\lambda = 240$ нм. Какова концентрация $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (мкг/мл), если 100,0 мл раствора их смеси в азотной кислоте с pH 2 оттитровали 0,0100 М ЭДТА?

Решение. По кривой титрования (рис. 23) находим точки эквивалентности: на титрование Bi^{3+} было израсходовано 2,0 мл ЭДТА; после продолжения титрования на реакцию с Pb^{2+} было затрачено $(4,0 - 2,0) = 2,0$ мл ЭДТА. Таким образом, растворы эквимоллярны, и концентрация каждого из них, рассчитанная по закону эквивалентов, составляет:

$$C = \frac{V_{\text{ЭДТА}} \cdot C_{\text{ЭДТА}}}{V_{\text{пр}}} = \frac{2,0 \cdot 0,0100}{100} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Найдем концентрацию каждой из солей в мкг/мл:

$$C(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = C \cdot M(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 394,995 = 79,0 \text{ мкг/мл;}$$

$$C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = C \cdot M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 331,20 = 66,2 \text{ мкг/мл.}$$

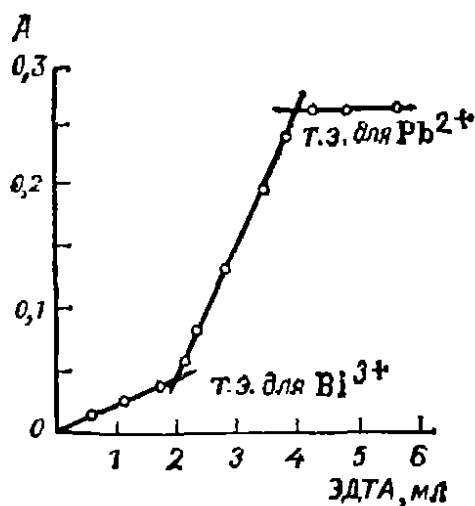


Рис. 23. Кривая фотометрического титрования висмута и свинца

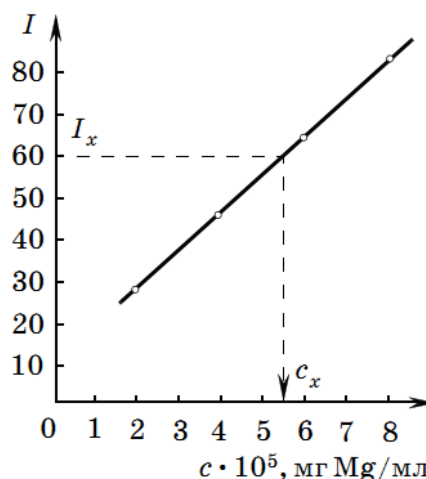


Рис. 24. Градуировочный график для определения магния

Еще одним видом взаимодействия излучения с веществом является люминесценция. В количественном варианте наиболее часто применяется флуориметрия (т.е. метод измерения люминесценции, вызываемой электромагнитным излучением - на практике ультрафиолетом, гораздо реже видимым светом). При поглощении излучения молекулы вещества (люминофора) переходят в возбужденное состояние, а затем быстро (10^{-8} с) возвращаются в основное состояние, испуская флуоресцентное излучение (меньшей энергии, следовательно, большей длины волны).

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе выражается формулой:

$$I = \varphi_x I_0 (1 - T) = \varphi_x I_0 (1 - 10^{-kIc}),$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего излучения; T – пропускание люминофора при длине волны возбуждения; k – коэффициент поглощения при длине волны возбуждения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ($kIc \ll 0,05$), то уравнение упрощается:

$$I = 2,303 \varphi_x I_0 kIc.$$

Таким образом, зависимость люминесценции от концентрации люминофора является прямо пропорциональной $I = K \cdot C$, правда, только при постоянстве интенсивности возбуждающего света и других факторов. Весьма существенным является также, чтобы концентрация флуоресцирующего вещества была низкой (не более 10^{-3} - 10^{-4} моль/л), потому что при достаточно большой концентрации интенсивность люминесценции может уменьшаться (так называемое концентрационное тушение люминесценции). Отрицательное влияние на интенсивность люминесценции оказывают многие примеси. На основе тушения люминесценции разработаны методики определения – именно этих примесей.

Пример 6.9. Для построения градуировочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА 0,09981 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе емкостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл раствора разбавили в колбе на 100,0 мл (раствор А). Для приготовления четырех стандартных растворов в мерные колбы на 50,00 мл внесли 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл раствора А и раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 28, 45, 62, 79 соответственно. Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствора люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б). Интенсивность флуоресценции раствора Б равна $I_x = 60$.

Построить градуировочный график в координатах $I - C_{\text{Mg}}$ (мг/мл) и определить концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе.

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов с учетом всех разбавлений:

$$c_i = \frac{m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Mg}) \cdot V_{\text{п}_1} \cdot V_i}{M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}_1} \cdot V_{\text{к}_2} \cdot V_{\text{к}_3}};$$

они получаются равными $1,89 \cdot 10^{-5}$; $3,78 \cdot 10^{-5}$; $5,68 \cdot 10^{-5}$; $7,57 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, соответственно.

Строим градуировочный график в координатах $I - c$ (рис. 24). По графику находим $c_x = 5,5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, соответствующую $I_x = 60$, и рассчитываем концентрацию магния в анализируемом растворе:

$$c_{\text{анал}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 50}{10,0 \cdot 5,0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Пример 6.10. Для определения рибофлавина (витамина B_2) методом добавок навеску пищевого продукта массой 0,2000 г растворили и после соответствующей обработки измерили интенсивность люминесценции раствора: $I_x = 30$. После добавления стандартного раствора, содержащего 40 мкг витамина B_2 , интенсивность люминесценции увеличилась до $I_{x+\text{ст}} = 80$. Определить массовую долю витамина B_2 в продукте, если интенсивность люминесценции холостого раствора равна 5.

Решение. Подставляя значения в формулу для аналитического расчета по методу добавок, получим массу рибофлавина в анализируемом растворе. Необходимо также учесть, что люминесценция определяемого вещества представляет собой разность между измеренным значением I_x и люминесценцией холостого опыта, т.е. $I = 30 - 5 = 25$.

$$m_x = m_{\text{ст}} I / (I_{x+\text{ст}} - I_x) = 40 \cdot 25 / (80 - 30) = 20 \text{ мкг.}$$

Найдем массовую долю (%) рибофлавина в пищевом продукте, выразив массу аналита в граммах, как и массу навески продукта:

$$\omega = 20 \cdot 10^{-6} / 0,2000 = 1 \cdot 10^{-4} = 0,01\%.$$

1.7. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В кинетических (каталиметрических) методах анализа (КМА) измерение концентрации анализируемого вещества (катализатора или ингибитора) выполняется по скорости каталитической реакции, зависящей от концентрации катализатора. При постоянных концентрациях реагирующих веществ для расчетов в КМА используется уравнение:

$$dx/dt = K \cdot C \cdot \tau,$$

где dx/dt – скорость реакции; C – определяемая концентрация катализатора; τ – время; K – константа скорости.

Скорость реакции можно контролировать по изменению различных экспериментально измеряемых физико-химических свойств, связанных линейной зависимостью с концентрацией продукта реакции: оптической плотности раствора, показателя преломления, электропроводности, силы диффузионного тока, высоты полярографической волны, люминесценции, потенциала индикаторного электрода и т.д.

Для измерения концентрации определяемых веществ в каталиметрии используют следующие методы:

1. "Метод тангенсов" – определение концентрации по тангенсу угла наклона прямой

2. Метод фиксированного времени – определение концентрации по глубине протекания реакции за определенный промежуток времени.

3. Метод фиксированной концентрации (фиксированного свойства) – определение концентрации по времени, которое требуется для достижения заданного значения концентрации одного из реагирующих веществ (определяется по значению аналитического свойства). Градуировочный график строят в координатах $1/\tau = f(C)$; либо $1/\tau = f(\lg C_{\text{кат}})$ для быстрых реакций.

4. "Метод непосредственного дифференцирования" – определение концентрации по скорости реакции, которую проводят в двух реакторах при одинаковых условиях и одной и той же концентрации катализатора, но со сдвигом во времени ($\Delta\tau$), что при спектрофотометрических наблюдениях обуславливает разность оптических плотностей A раствора в реакторах, пропорциональную концентрации катализатора C . Градуировочный график строят в координатах $\Delta A - C$.

Пример 7.1. Для определения молибдена кинетическим методом использовали реакцию окисления иодид-ионов перекисью водорода, катализируемую соединениями молибдена. Применен метод тангенсов. В три колбы вместимостью 50,00 мл было прибавлено 1,0; 3,0 и 5,0 мл стандартного раствора молибдата аммония, содержащего $4,454 \cdot 10^{-5}$ мг Мо/мл. В четвертую колбу помещен исследуемый раствор. Поочередно в каждую колбу прибавлены необходимые реагенты (KI , HCl , H_2O_2 и крахмал) и после доведения объема раствора до мет-

ки измерена зависимость оптической плотности A от времени τ . Определить содержание Mo в растворе по нижеприведенным экспериментальным данным.

τ , мин	Оптическая плотность				τ , мин	Оптическая плотность			
	$A_{ст}$			A_x		$A_{ст}$			A_x
	1,0	3,0	5,0			1,0	3,0	5,0	
2,0	–	–	0,025	–	5,5	0,090	0,265	0,408	0,192
2,5	–	0,020	0,073	–	6,0	0,120	0,304	0,446	0,234
3,0	–	0,052	0,135	0,020	6,5	0,145	0,340	0,477	0,270
3,5	–	0,094	0,198	0,050	7,0	0,175	0,374	0,509	0,301
4,0	0,012	0,140	0,248	0,090	7,5	0,205	0,402	–	0,335
4,5	0,030	0,181	0,300	0,119	8,0	0,232	0,428	–	0,366
5,0	0,057	0,225	0,365	0,164					

Решение. Строим графики зависимости оптической плотности всех исследованных растворов от времени. При этом необходимо учитывать, что точки, соответствующие начальному и конечному периодам измерений, могут не располагаться на прямой линии. В первом случае это связано с недостаточной точностью измерений оптической плотности при малых значениях A , во втором случае – с отклонением зависимости $A - \tau$ от линейной при достаточно глубоком протекании индикаторной реакции. Поэтому эти точки на практике отбрасываются.

Определяем концентрации Mo в стандартных растворах:

$$C_1 = \frac{4,454 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0}{50,0} = 0,891 \cdot 10^{-6} \text{ мг/мл};$$

$$C_2 = \frac{4,454 \cdot 10^{-5} \cdot 3,0}{50,0} = 2,670 \cdot 10^{-6} \text{ мг/мл};$$

$$C_3 = \frac{4,454 \cdot 10^{-5} \cdot 5,0}{50,0} = 4,454 \cdot 10^{-6} \text{ мг/мл}.$$

Найдем значения тангенсов угла наклона всех четырех прямых. Это можно сделать графически, выбрав достаточно большой прямолинейный участок и разделив разность значений ординаты на его концах на разность значений абсциссы тех же точек ($\Delta y / \Delta x$), либо аналитически, обработав прямые методом наименьших квадратов и приняв угловой коэффициент b за $tg\alpha$:

$C(Mo)$, мкг/мл	$0,891 \cdot 10^{-6}$	$2,670 \cdot 10^{-6}$	$4,454 \cdot 10^{-6}$	C_x
$tg\alpha$	0,0583	0,0850	0,1147	0,0725

Строим градуировочный график в координатах $tg\alpha - C(Mo)$, приведенный на рис. 25 по данным для стандартных растворов. С помощью градуировочного графика по значению $tg\alpha$ находим концентрацию молибдена в исследуемом растворе, $C(Mo) = 1,8 \cdot 10^{-6}$ мг/мл, а затем и его количество:

$$m(\text{Mo}) = C \cdot V = 1,8 \cdot 10^{-6} \cdot 50,0 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ мг.}$$

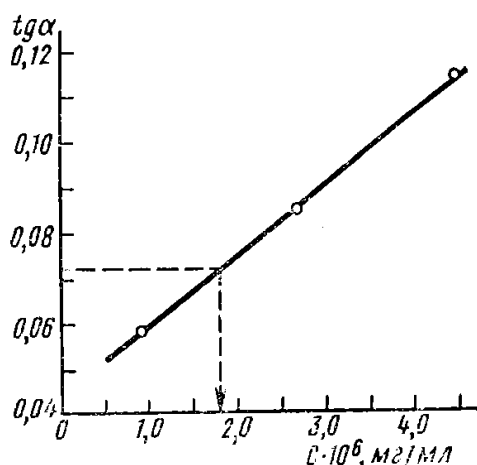


Рис. 25. Градуировочный график для определения молибдена

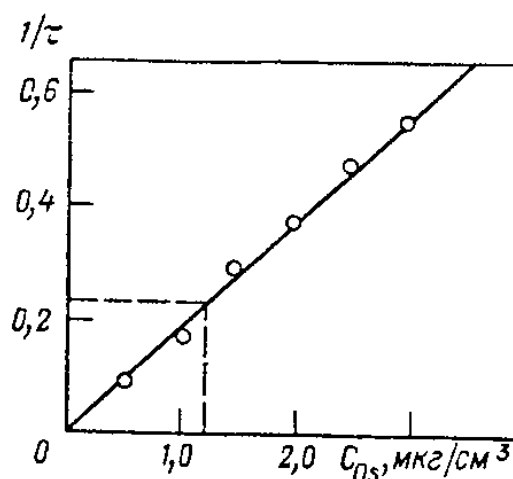


Рис. 26. Градуировочный график для определения осмия

Пример 7.2. Цианид-ионы CN^- – ингибиторы люминесценции люминола с гипобромитом BrO^- . Концентрации ионов CN^- определяют по интенсивности свечения раствора люминола. Для серии растворов люминола с известной концентрацией ионов CN^- определили интенсивность свечения (I):

$C(\text{CN}^-), \text{ мкг/100 мл}$	0	0,1	0,3	0,5	0,7
Люминесценция I	170	155	120	85	55

Для раствора люминола с неизвестной концентрацией ионов CN^- была получена интенсивность свечения, равная 90. Определить концентрацию цианид-ионов в исследуемом растворе.

Решение. По экспериментальным данным, полученным для серии стандартных растворов цианид-ионов, строим градуировочный график зависимости интенсивности люминесценции I от концентрации цианид-ионов. По графику находим, что интенсивности люминесценции 90 единиц соответствует концентрация $C(\text{CN}^-) = 0,47 \text{ мкг/100 мл}$.

Пример 7.3. Осмий катализирует реакцию окисления люцигенина пероксидом водорода, сопровождающуюся уменьшением люминесценции раствора. Люминесценция стандартных растворов достигает 25 ед. отсчета по шкале люминесцентного фотометра за следующие промежутки времени:

$C_{\text{Os}}, \text{ мкг/см}^3$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
время τ , мин	11,2	6,25	3,55	2,7	2,17	1,83
пересчет $1/\tau$	0,90	0,160	0,285	0,370	0,475	0,545

Определить концентрацию осмия в растворе, если 25 делений по шкале фотометра достигаются за 4,42 мин.

Решение. По методу фиксированной концентрации градуировочный график строят в координатах: $1/\tau = f(C_{\text{кат}})$ – для медленных реакций; $1/\tau = f(\lg C_{\text{кат}})$ – для быстрых реакций. Строим график в системе координат $1/\tau - C_{\text{Os}}$. Полученный график (рис.26) – прямая линия. По графику определяем концентрацию Os для значения $\tau = 4,42$ мин, которому соответствует $1/\tau = 0,226$ и концентрация $C_{\text{Os}} = 1,25 \text{ мкг/см}^3$.

2. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Рассчитать рН раствора по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Электрохимическая цепь (элемент)	ЭДС, В	°С
1	Pt, H ₂ (1 атм) CH ₃ COOH (x, M) 0,1 М КСl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,498	30
2	Хингидронный электрод NH ₄ OH (x, M) нас. КСl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,004	18
3	Хингидронный электрод NH ₄ OH, NH ₄ Cl (x, M) нас. КСl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,016	18
4	Pt, H ₂ (1 атм) N ₂ H ₄ + H ₂ O (x M) нас. КСl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,772	20
5	Pt, H ₂ (1 атм) LiOH (x, M) 3 М КСl, AgCl Ag	0,526	25
6	Хингидронный электрод H ₃ BO ₃ (x, M) 1 М КСl, AgCl Ag	0,104	20
7	Pt, H ₂ (1 атм) NH ₄ Cl (x, M) 0,1 М КСl, AgCl Ag	0,642	20
8	Хингидронный электрод HCOONa (x, M) 1 М КСl, AgCl Ag	0,006	20
9	Pt, H ₂ (1 атм) Акриловая кислота (x, M) 1 М КСl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,142	25
10	Hg Hg ₂ Cl ₂ , нас. КСl H ⁺ (x, M) Хингидронный электрод	0,313	25

2. Рассчитать концентрацию соли в растворе по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Электрохимическая цепь (элемент)	ЭДС, В	°С
1	Ni NiCl ₂ (x, M) нас. KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,553	25
2	Fe FeSO ₄ (FeSO ₄ ·7H ₂ O x, г/100 мл) 0,1 M KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,842	20
3	Zn ZnSO ₄ (x, M) 0,1 M KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,982	25
4	СВЭ CuSO ₄ (x, г/л) Cu	0,364	25
5	Cd Cd(NO ₃) ₂ (x, г/л) СВЭ	0,452	25
6	Ag AgCl, 3 M KCl AgNO ₃ (x, M) Ag	0,774	30
7	Ag AgNO ₃ (x, M) 0,1 M KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg	0,350	18
8	Hg Hg ₂ Cl ₂ , нас. KCl Fe ³⁺ , Fe ²⁺ ([Fe ³⁺]/[Fe ²⁺] = ?) Pt	0,558	25
9	СВЭ Ag ⁺ (x, г/л) Ag	0,434	25
10	Hg Hg ₂ Cl ₂ , нас. KCl SCN ⁻ (x, M), CuSCN(нас) Cu	0,076	25
11	Hg Hg ₂ Cl ₂ , нас. KCl VO ²⁺ , VO ₂ ⁺ , 0,01 M HCl ([VO ²⁺]/[VO ₂ ⁺] = ?) Pt	0,640	25

3. Рассчитать константу равновесия по следующим экспериментальным данным:

Вариант	Электрохимическая цепь (элемент)	ЭДС, В	°С
1	Ag AgCl, 0,1 M HCl Ni(OH) ₂ нас. Ni (Вычислить ПР(Ni(OH) ₂))	0,659	20
2	Хингидронный электрод 0,01 M HAsO ₂ нас. KCl, Hg ₂ Cl ₂ Hg (Вычислить K(HAsO ₂))	0,027	25
3	Pt, H ₂ (1 атм) (CH ₃) ₂ NH (5,4·10 ⁻² M), (CH ₃) ₂ NH ₂ Cl (7,2·10 ⁻² M) СВЭ (Рассчитать K((CH ₃) ₂ NH))	0,626	25
4	Pt, H ₂ (1 атм) C ₆ H ₅ COOH (0,150 M), C ₆ H ₅ COO ⁻ (0,250 M) СВЭ (Рассчитать K(C ₆ H ₅ COOH))	0,358	25
5	СВЭ 0,1 M HCl, AgCl(нас.) Ag (Вычислить ПР(AgCl))	0,281	25
6	СВЭ Ag(SCN) ₂ ⁻ (2,5·10 ⁻³ M), KSCN (5,0·10 ⁻² M) Ag (Рассчитать β ₂ (Ag(SCN) ₂ ⁻))	0,605	25
7	Pb PbOHBr (нас.), KBr (2,0·10 ⁻² M), pH 8,00 СВЭ (Рассчитать ПР(PbOHBr))	0,303	25
8	Zn ZnL ₄ ²⁻ (6,0·10 ⁻² M), L ⁻ (0,15 M) СВЭ (Рассчитать β ₄ (ZnL ₄ ²⁻))	1,072	25

4. Рассчитайте теоретический потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 0,2 М Fe (III) и 0,1 М Fe (II): а) относительно СВЭ; б) относительно НКЭ. Коэффициенты активности принять равными единице, $t = 25^\circ\text{C}$, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В относительно СВЭ.

5. Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем VO^{2+} , VO_2^+ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ М HCl, равен 0,640 В относительно НКЭ. Рассчитайте соотношение $[\text{VO}^{2+}]/[\text{VO}_2^+]$; $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В.

6. Рассчитайте концентрации Zn (II), Fe (II) и Pb (II), при которых погрешность определения $1,0 \cdot 10^{-4}$ М Ca (II) с помощью Ca-селективного электрода не превышает: а) 1,0%, б) 5%, в) 10,0%. Величины $k_{\text{Ca, M}}^{\text{пот}} = 3,2; 0,80$ и $0,63$ для $M = \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}$ и Pb(II) соответственно.

7. Потенциал F-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF при 25°C равен 100 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF и $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Na_2SiO_3 , 93 мВ. Вычислите $k_{\text{F, SiO}_3}^{\text{пот}}$, приняв $I = 0$.

8. В растворе (25,0 мл) с неизвестным содержанием ионов меди потенциал Cu-селективного электрода при 25°C равен 190 мВ. После добавки 0,50 мл 0,1500 М раствора Cu^{2+} он вырос до 205 мВ. Известно, что крутизна электродной функции электрода на 3 мВ ниже теоретической. Сколько мг Cu содержится в растворе?

9. Для определения F^- в зубной пасте из навески 0,2000 г фтор извлекли 50,00 мл 1 М KNO_3 и разбавили водой до 100,0 мл. При 25°C потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,00 мл этого раствора, равен $-155,3$ мВ. После добавки 0,10 мл раствора, содержащего 0,5 мг/мл F^- , потенциал электрода стал равен $-176,2$ мВ. Рассчитайте массовую долю (%) фтора в зубной пасте.

10. Потенциал стеклянного электрода в буферном растворе с pH 4,00 равен 0,209 В при 25°C . В растворах с неизвестными pH потенциал был равным: а) 0,301 В; б) 0,070 В. Каков pH растворов а и б?

11. В стандартных растворах соли калия с концентрацией $C(\text{K}^+)$ были измерены электродные потенциалы калий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода:

$C(\text{K}^+)$, моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E , мВ	100	46,0	-7,00	-60,0.

По этим данным построили градуировочный график в координатах $E - pC(\text{K}^+)$. Навеску образца массой 0,2000 г, содержащего калий, растворили в воде, и объем довели до V мл. Затем измерили электродный потенциал E_x :

Вариант:	1	2	3	4.
V , мл	100,0	25,00	500,0	1000
E_x , мВ	60,0	34,0	10,0	-30,0.

Вычислить массовую долю (%) K в образце.

12. В стандартных растворах CdSO_4 с различной активностью Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы кадмий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода:

$a(\text{Cd}^{2+})$, моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$-E$, мВ	75,0	100	122	146	170

Исследуемый раствор соли кадмия объемом 10,0 мл разбавили водой до 50 мл в мерной колбе и измерили электродный потенциал:

Вариант:	1	2	3	4
$-E_x$, мВ	94,0	116	130	159

Определить активность исследуемого раствора соли кадмия, моль/л.

13. С помощью нитрат-селективного электрода определяли содержание NO_3^- в растворе. Стандартный раствор KNO_3 приготовили растворением точной навески его массой m г в 100 мл воды. Из этого раствора приготовили серию более разбавленных растворов с концентрацией $C(\text{KNO}_3)$ моль/л, для чего каждый предыдущий раствор разбавляли в 10 раз водой в мерной колбе. При измерении электродных потенциалов стандартных растворов получили следующие данные:

Вариант I: $m(\text{KNO}_3) = 1,0003$ г

$C(\text{KNO}_3)$, моль/л	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$
E , мВ	63	111	164	215

$E_x = 155$ мВ.

Вариант II: $m(\text{KNO}_3) = 0,4964$ г

$C(\text{KNO}_3)$, моль/л	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$n \cdot 10^{-5}$
E , мВ	76,7	130,4	184,3	234,1

$E_x = 166,8$ мВ.

Исследуемый раствор с концентрацией C_x довели до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл и измерили E_x (указано в таблице). Рассчитать точную концентрацию стандартных растворов KNO_3 , построить градуировочный график и определить массу нитрат-иона в исследуемом растворе, г.

14. Из навески 0,6000 г сплава титан перевели в TiO^{2+} и оттитровали 0,1000 М CrCl_2 : $\text{TiO}^{2+} + \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

Вычислить массовую долю титана в сплаве по результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{CrCl}_2)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
E , мВ	159	100	41	-18	-155	-292	-351	-375.

15. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $\text{pH}-V$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$. Определить концентрацию HCl , если при титровании 20,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,1000 М NaOH получили следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22,0	25,0
pH	1,48	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68	12,00.

16. В навеске 2,5000 г стали, хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и оттитровали 0,1030 М раствором FeSO_4 . Вычислить массовую долю Cr в стали по результатам титрования:

$V(\text{FeSO}_4)$, мл	10	20	30	35	36	37	37,5
E, мВ	800	820	860	879	885	887	887
$V(\text{FeSO}_4)$, мл	38	38,3	38,4	39	43	45	
E, мВ	885	884	505	495	480	470.	

17. Построить кривые потенциометрического титрования в координатах $\text{pH}-V$ и $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$. и определить концентрацию CH_3COOH , если при титровании 10,0 мл анализируемого раствора кислоты 0,1000 М КОН получили следующие результаты:

Вариант 1:

$V_{\text{КОН}}$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0	25,0
pH	4,76	5,71	6,04	6,35	7,06	8,79	10,52	11,22	11,51	12,00.

Вариант 2:

$V_{\text{КОН}}$, мл	10,0	13,0	14,0	14,5	14,9	15,0	15,1	15,5	16,0
pH	5,0	5,56	5,88	6,19	6,92	8,82	10,59	11,29	11,58.

18. Определить концентрацию NH_4Cl в растворе, г/л, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора раствором 0,0500 М ($1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) получили следующие результаты:

$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0	21,0
E, мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709	720.

19. Определить концентрацию NaCl в растворе, г/л, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл его раствором 0,1000 М ($1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) получили следующие результаты:

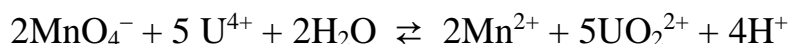
$V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$, мл	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	22,0
E, мВ	501	552	570	589	629	704	737	757	775.

20. Из навески сплава массой 1,2000 г железо перевели в Fe (II) и оттитровали 0,1000 М раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$.

Вычислить массовую долю железа в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{CeSO}_4)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	25,0
E, мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391	1440.

21. Из навески руды массой 0,0800 г уран перевели в U^{4+} и оттитровали раствором 0,0100 М ($1/5 \text{KMnO}_4$):



Вычислить массовую долю урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

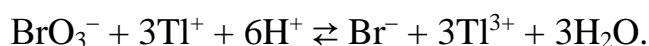
$V(\text{KMnO}_4)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	24,0
E, мВ	301	330	359	415	1173	1486	1498	1556.

22. Навеску медного сплава массой 0,7500 г растворили, объем раствора довели до 250,0 мл и 20,00 мл приготовленного раствора оттитровали потенциометрически после добавления KI раствором тиосульфата натрия с титром по меди $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}) = 0,01664$.

Построить кривые титрования в координатах $E - V$ и $\Delta E/\Delta V - V$ и рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве по следующим данным:

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл	1,50	1,90	2,00	2,05	2,08	2,10	2,12	2,15	2,20	2,40
E , мВ	475	445	424	405	382	305	232	186	162	147.

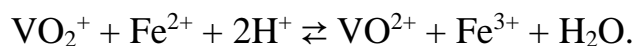
23. Из навески образца массой 2,0400 г таллий перевели в $\text{Tl}(\text{I})$ и оттитровали раствором 0,1000 М ($1/6 \text{KBrO}_3$) в солянокислой среде:



Вычислить массовую долю таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{KBrO}_3)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	24,0
E , мВ	1251	1280	1309	1339	1407	1430	1451	1468.

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



Вычислить массовую долю ванадия в стали по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V(\text{FeSO}_4)$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	25,0
E , мВ	1058	999	940	901	885	841	828	816.

25. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и H_3BO_3 , оттитровали потенциометрически в присутствии глицерина. Для этого раствор поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели до метки водой. Аликвоту 20,0 мл полученного раствора отобрали для титрования 0,09789 М раствором NaOH . Получили следующие результаты:

Вариант 1:

$V(\text{NaOH})$, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6 + глицерин
pH	2,36	2,41	2,46	2,56	3,01	6,07	7,85	8,33	8,50
$V(\text{NaOH})$, мл	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2 3,4
pH	6,42	6,58	7,09	8,91	9,76	10,06	10,30	10,45	10,57 10,69.

Вариант 2:

$V(\text{NaOH})$, мл	0,00	0,40	0,60	0,80	1,00	1,05	1,10	1,20	1,60+ глицерин
pH	2,45	2,61	2,72	2,85	3,42	5,82	6,98	7,32	7,61
$V(\text{NaOH})$, мл	1,60	1,80	2,00	2,10	2,15	2,20	2,25	2,40	2,60
pH	5,88	6,26	6,70	7,28	7,67	8,10	9,03	9,75	10,28

Построить кривую титрования и рассчитать массу каждой кислоты в растворе в миллиграммах.

26. Аликвоту раствора, содержащего смесь хлорид- и иодид-ионов, оттитровывали потенциометрически раствором AgNO_3 с серебряным электродом. Для этого исследуемый раствор довели водой до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл и 10,0 мл полученного раствора перенесли в ячейку для титрования. Получили следующие результаты:

I вариант: $C(\text{AgNO}_3) = 0,01954 \text{ M}$

$V(\text{AgNO}_3)$, мл 0,6	0,66	0,73	0,76	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00	
E, мВ	-180	-155	-125	-75	25	170	200	220	240
$V(\text{AgNO}_3)$, мл 1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,45	
E, мВ	255	265	285	305	330	360	375	380	385.

II вариант: $C(\text{AgNO}_3) = 0,01970 \text{ M}$

$V(\text{AgNO}_3)$, мл 0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,80	
E, мВ	-106	-100	-95	-86	-72	-30	41	103	121
$V(\text{AgNO}_3)$, мл 0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,45	1,50	1,60	1,70
E, мВ	128	139	156	176	200	275	315	332	348 355

Построить кривую титрования и рассчитать массу хлорид- и иодид-ионов в исследуемом растворе в миллиграммах.

27. Для определения Cl^- -иона в красителе точную навеску последнего массой m , г поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворили в воде и довели раствор до метки водой. Аликвоту 10,0 мл раствора перенесли в ячейку и оттитровывали потенциометрически 0,0197 M раствором AgNO_3 . Получили следующие результаты:

I вариант: $m = 0,0502 \text{ г}$

$V(\text{AgNO}_3)$, мл 0,1	0,3	0,6	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	
E, мВ	-85	-70	-55	-35	-15	5	10	30	50	80
$V(\text{AgNO}_3)$, мл	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,3	2,5		
E, мВ	105	165	255	305	330	345	356	364.		

II вариант: $m = 0,0565 \text{ г}$

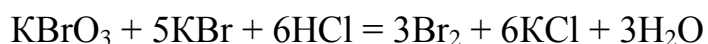
$V(\text{AgNO}_3)$, мл	0,5	0,6	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	
E, мВ	-45	-35	-25	0	15	30	45	70	
$V(\text{AgNO}_3)$, мл	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2		
E, мВ	105	180	240	301	330	354	373.		

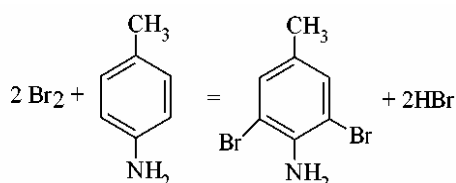
III вариант: $m = 0,0415 \text{ г}$

$V(\text{AgNO}_3)$, мл 0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6
E, мВ	-65	-55	-35	-20	0	25	100	290	335	350 368

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю хлорид-иона в красителе.

28. Для потенциометрического определения *p*-толуидина исследуемый раствор довели до метки водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и 10,0 мл полученного раствора оттитровывали раствором 0,1999 M ($1/6 \text{ KBrO}_3$):





Получили следующие результаты:

I вариант:

V(KBrO ₃), мл	0,50	1,00	1,50	1,58	1,62	1,64	1,68	1,72	1,82	2,00
E, мВ	695	695	698	717	731	737	742	744	750	748.

II вариант:

V(KBrO ₃), мл	0,50	0,78	0,82	0,85	0,88	0,92	0,96	1,00	1,10
E, мВ	642	656	724	735	740	745	748	750	754.

III вариант:

V(KBrO ₃), мл	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
E, мВ	700	703	706	709	716	754	775	781	783	785.

Построить кривую титрования и рассчитать массу п-толуидина в исследуемой пробе в граммах, если $M(1/4 \text{C}_7\text{H}_9\text{N}) = 26,79 \text{ г/моль}$.

29. Навеску смеси двух аминокислот – аланина и фенилаланина массой 0,3702 г растворили в ледяной уксусной кислоте и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Аликвоту 5,0 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,0881 М раствором HClO₄ в ледяной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V(HClO ₄), мл	2,0	2,2	2,6	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,6
E, мВ	401	405	416	434	445	470	556	596	612	624	639

Построить кривую титрования в интегральном и дифференциальном виде и рассчитать массовую долю аланина ($M = 89,09 \text{ г/моль}$) и фенилаланина ($M = 165,19 \text{ г/моль}$) в анализируемой смеси.

30. Для проверки качества салицилата натрия точную навеску препарата массой 0,0446 г поместили в ячейку для титрования, растворили в 30,0 мл ледяной уксусной кислоты и оттитровали потенциометрически 0,0881 М раствором HClO₄ в ледяной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V(HClO ₄), мл	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0
E, мВ	419	427	436	451	488	602	630	643	650	655

Построить кривую титрования в интегральном и дифференциальном виде и вычислить массовую долю салицилата натрия ($M = 161,12 \text{ г/моль}$) в препарате.

31. Точную навеску установочного вещества массой $m \text{ г}$ растворили в мерной колбе вместимостью 50 мл и довели раствор до метки ледяной уксусной кислотой. При потенциометрическом титровании аликвоты 5,0 мл полученного раствора хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте получили следующие результаты:

V(HClO ₄), мл		1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
E, мВ	m(KHC ₈ H ₄ O ₄) = 0,39962 г	383	389	398	420	509	547	562	568	–
	m(C ₁₃ H ₁₃ N ₃) = 0,4003 г	382	389	402	419	473	594	622	636	644
V(HClO ₄), мл		3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
E, мВ	m(Na ₂ CO ₃) = 0,2500 г	431	439	450	465	486	523	550	566	575

Построить кривые титрования в координатах E–V и ΔE/ΔV–V и вычислить нормальную концентрацию HClO₄ а) по бифталату калия KHC₈H₄O₄; б) дифенилгуанидину C₁₃H₁₃N₃; в) по соде Na₂CO₃.

32. Навеску технического салицилата натрия NaHSal массой 0,8008г растворили в мерной колбе вместимостью 50 мл и раствор довели до метки ледяной уксусной кислотой. Аликвоту 5,0 мл полученного раствора перенесли в ячейку для титрования и оттитровали потенциометрически 0,1 М (K = 1,030) раствором HClO₄ в ледяной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V(HClO ₄), мл	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6
E, мВ	440	447	458	474	512	595	615	625	632.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю индифферентных примесей в анализируемом препарате.

33. Точную навеску пролина марки "ч" массой 0,0480 г растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровали потенциометрически 0,1 М раствором (K = 1,035) HClO₄ в безводной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V(HClO ₄), мл	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4
E, мВ	136	145	157	176	268	325	339	345.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю основного вещества в образце (M (пролина) = 115,13 г/моль).

2.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. При снятии вольтамперной кривой раствора при 25 °С, содержащего неизвестный ион, были получены следующие данные. Построить графическую зависимость, соответствующую уравнению полярографической волны, и определить величину предельно диффузионного тока, число электронов, участвующих в электродном процессе, и потенциал полуволны.

Вариант 1

–E, В	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,325	0,40	0,50	0,60;
I, мкА	4,9	5,0	5,3	9,0	15,0	26,5	27,0	29,0	29,0.

Вариант 2

–E, В	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40;
I, мкА	7,0	7,5	12,5	22,6	30,0	30,8	31,3	31,3.

Вариант 3

–E, В	0,025	0,15	0,25	0,30	0,35	0,45	0,60	0,70;
I, мкА	4,8	5,05	9,0	18,0	22,5	27,0	27,5	27,5.

Вариант 4

–E, В	0,05	0,10	0,125	0,145	0,175	0,20	0,25	0,30;
I, мкА	5,8	6,2	12,5	19,8	28,0	32,2	32,5	32,5.

Вариант 5

–E, В	0,025	0,05	0,10	0,15	0,175	0,25	0,35	0,50;
I, мкА	4,8	4,9	7,0	13,0	22,0	32,5	35,5	35,5.

Вариант 6

–E, В	0,075	0,15	0,23	0,25	0,30	0,35	0,45	0,58	0,70;
I, мкА	5,0	5,0	6,1	9,0	21,0	25,5	27,0	27,3	27,4.

Вариант 7

–E, В	0,45	0,55	0,60	0,67	0,71	0,80	0,85	0,90	1,00;
I, мкА	6,75	6,8	7,0	12,5	20,0	30,7	32,5	32,8	32,8.

Вариант 8

–E, В	0,2	0,28	0,4	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80	1,0;
I, мкА	6,5	7,0	9,5	19,4	27,5	37,7	39,2	39,5	39,5.

Вариант 9

–E, В	0,248	0,325	0,375	0,430	0,487	0,575	0,675	0,750;
I, мкА	1,48	2,00	3,51	10,0	22,7	29,8	30,0	30,1.

Вариант 10

–E, В	0,350	0,450	0,500	0,550	0,600	0,675	0,750	0,825	0,900;
I, мкА	3,1	4,3	5,0	15,0	30,0	34,8	35,5	35,6	35,6.

Вариант 11

–E, В	0,22	0,32	0,42	0,50	0,53	0,56	0,6	0,72	0,80;
I, мкА	13,0	13,5	14,5	20,0	25,5	36,5	39,6	40,0	40,1.

Вариант 12

–E, В	0,17	0,22	0,27	0,33	0,42	0,47	0,55	0,62	0,70;
I, мкА	3,0	3,5	4,0	12,5	32,5	37,2	39,2	40,0	40,1.

Вариант 13

–E, В 0,0 0,025 0,05 0,08 0,13 0,20 0,27 0,35 0,45;

I, мкА 11,0 11,5 12,0 15,0 22,5 35,0 40,5 41,0 41,5.

2. Используя зависимость $\lg(I_d - I) - E$, вычислить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в катодном процессе, по следующим данным:

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
Pb(NO ₃) ₂ в 1 М NaOH		TiNO ₃ в растворе ЭДТА		Бензальдегид C ₆ H ₅ CHO в фосфатном буферном растворе, pH 2,75		InCl ₃ в 1М KCl	
–E, В	I, мкА	–E, В	I, мкА	–E, В	I, мкА	–E, В	I, мкА
0,645	0,30	0,500	0	0,800	0	0,550	0
0,695	0,30	0,650	1,00	0,900	0	0,562	0,64
0,720	0,46	0,675	2,70	0,950	0,35	0,575	2,36
0,745	1,14	0,700	6,90	1,000	1,26	0,587	8,41
0,770	2,35	0,725	15,0	1,050	2,20	0,600	20,5
0,795	2,89	0,750	26,8	1,100	2,44	0,612	30,2
0,820	3,00	0,775	35,8	1,150	2,50	0,625	33,7
0,870	3,00	0,800	41,0	1,200	2,50	0,650	35,0
0,920	3,00	0,850	45,0	–	–	0,675	35,0
–	–	0,900	45,0	–	–	–	–

3. Для восходящей части обратимой полярографической волны ($C = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М) при 25 °С получены следующие данные:

E, В –0,395 –0,406 –0,422 0,445

I, мкА –56 1,13 2,20 3,40

Предельный диффузионный ток 3,78 мкА, $m = 1$ мг/с, $t = 1$ с. Какую информацию можно получить из этих данных?

4. На фоне 0,1 М KNO₃ Pb (II) образует на РКЭ волну с $E_{1/2} = -0,405$ В (НКЭ). В присутствии органического лиганда A[–] получены следующие данные:

C_A, М 0,020 0,060 0,100 0,300

E_{1/2}, В –0,473 –0,507 –0,516 –0,547.

Каково соотношение металл: лиганд в комплексе, какова константа его устойчивости?

4. На фоне 0,1 М KNO₃ Pb(II) обратимо восстанавливается на РКЭ, образуя волну с $E_{1/2} = -0,405$ В. При добавлении аниона A[–] до концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ М образуется комплекс PbA₂, дающий волну с $E_{1/2} = -0,456$ В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса.

5. Диффузионный ток, измеренный при $t = 5$ с, равен 6,0 мкА. Какова будет его величина при $t = 3$ с?

6. Диффузионный ток в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе М (II) равен 6,20 мкА. Характеристики капилляра: $m = 2$ мг/с, $t = 5$ с. Рассчитайте коэффициент диффузии М (II).

7. На фоне 1 М НСl Cd(II) образует волну с $E_{1/2} = -0,64$ В (НКЭ). В $5,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе предельный диффузионный ток равен 3,96 мкА ($m = 2,5$ мг/с, $t = 3,02$ с). Рассчитайте константу диффузионного тока (K_d) и коэффициент диффузии.

8. Рассчитать величину предельного диффузионного тока указанных ионов по данным, приведенным в таблице.

Вариант	Ион	Масса 100 капель, мг	Время образования 25 капель, с	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}$	Концентрация
1	Pb^{2+}	215	102	0,98	0,005 г/мл
2	Cd^{2+}	200	75	0,72	$2 \cdot 10^{-3}$ М
3	Cu^{2+}	300	100	1,98	0,0020 н.
4	Pb^{2+}	260	112,5	2,00	0,250 г/л
5	Zn^{2+}	310	120	0,72	$3 \cdot 10^{-4}$ М
6	Zn^{2+}	280	120	0,69	0,0065 г/мл
7	Cu^{2+}	210	75	1,98	0,001 н.
8	Cd^{2+}	285	95	0,72	0,002 М

9. Определить характеристику капилляра при потенциале $-0,6$ В относительно донной ртути, если 20 капель ртути весят 0,1760 г, а время их образования 88 сек.

10. Определить концентрацию кадмия в растворе, если $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 2,0$ мг/сек, $\tau = 4,4$ с, а сила тока 10 мкА.

11. Определить силу тока, проходящего через полярографическую ячейку при потенциале $-1,0$ В относительно донной ртути, если характеристика капилляра 1,92, концентрация кадмия в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, а $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

12. Определить характеристику капилляра, если при потенциале $-1,5$ В относительно донной ртути за 1 мин образуется 19 капель ртути массой 120мг.

13. При потенциале $-0,8$ В относительно насыщенного каломельного электрода раствору $5 \cdot 10^{-3}$ М по хлориду кадмия и 0,1 М по хлориду калия соответствует диффузионный ток 50 мкА. Ртуть вытекает со скоростью 18 капель в 1 мин, масса 10 капель ртути равна 0,0382 г. Рассчитать коэффициент диффузии. Какова будет сила тока, если указанный капилляр заменить другим, при котором время образования капли равно 3,0 с и 10 капель будут весить 0,0420 г?

14. Предельный диффузионный ток восстановления $4,0 \cdot 10^{-3}$ М TeO_3^{2-} на РКЭ равен 61,9 мкА. Масса 20 капель Hg, вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии TeO_3^{2-} $7,5 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции.

15. Ожидается, что в процессе восстановления кетона может участвовать один или два электрона. Для $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора кетона предельный диффузионный ток равен 6,80 мкА ($D = 5 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $m = 2$ мг/с, $t = 5$ с). Рассчитайте число электронов.

16. Для определения Zn полярографическим методом построили градуировочный график, используя $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор Zn. Аликвотные части его V_a разбавили буферным аммиачным раствором до 25,0 мл и записали полярограммы. Получили данные:

$V_a(\text{Zn})$, мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
h , мм	9	16	26,5	35	41	54.

Навеску сплава массой 1,000 г растворили в 25 мл смеси кислот, отобрали 5,0 мл полученного раствора и довели объем до 25,0 мл буферным раствором. При полярографировании получили высоту волны 24,7 мм. Определить массовую долю Zn в сплаве.

17. Для полярографического определения Mn(II) построили градуировочный график: аликвотные части V_a раствора соли Mn(II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л разбавили буферным раствором до 25 мл и получили полярограммы. Были получены следующие данные:

V_a (Mn(II)), мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
h , мм	9	16	26,5	35	41	54.

18. Навеску сплава массой 0,5000 г, содержащую марганец, растворили в 100 мл HNO_3 , отобрали 5,0 мл полученного раствора и разбавили тем же буферным раствором до 25,0 мл. При полярографировании получили высоту волны 32,7 мм. Рассчитать массовую долю Mn в сплаве. Для построения градуировочного графика записали полярограммы четырех стандартных растворов меди(II) и измерили высоту волны h_x (мм):

$C_{\text{Cu}} \cdot 10^3$, г/мл	0,50	1,00	1,50	2,00.
h_x , мм	9,0	17,5	26,2	35,0.

Навеску латуни массой m (г) растворили и раствор разбавили до 50,00 мл.

Вычислить массовую долю (%) меди в анализируемых образцах, если высота волны на полярограммах оказалась равной h_x :

Вариант:	1	2	3
m , г	0,0690	0,1000	0,1200
h_x , мм	11,0	18,0	23,0.

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

Образец:	1	2	3	4
----------	---	---	---	---

$\omega_{Cr}, \%$	0,30	0,42	0,96	1,40
$h, \text{ мм}$	6,0	8,4	19,4	28,0.

Определить массовую долю (%) хрома в анализируемом образце, если при полярографировании раствора, полученного в аналогичных условиях, высота полярографической волны оказалась равной h_x :

Вариант:	1	2	3	4
$h, \text{ мм}$	12,0	14,0	18,0	22,0.

20. Для определения содержания меди в латуни навеску последней m_n растворили и довели раствор до метки водой в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Раствор полярографировали и определили высоту волны на полярограмме h_x , мм. Приготовили стандартный раствор сульфата меди: точную навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 9,8232 г растворили в 100,0 мл воды. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора и довели до метки водой. При полярографировании полученных растворов получили:

$V_{ст.}, \text{ мл}$	1,0	2,0	3,0	4,0
$h_{ст.}, \text{ мм}$	5,0	15,0	25,0	35,0.

Построить градуировочный график и выполнить расчет в соответствии с вариантом:

Дано:	Варианты:		
	1	2	3
$m_n, \text{ г}$	0,1000	0,1435	–
$h_x, \text{ мм}$	18,0	28,0	23,0
$\omega(\text{Cu}), \%$	–	–	58,25
Рассчитать:	$\omega(\text{Cu}), \%$	$m(\text{Cu}), \text{ г}$	$m_n, \text{ г}$

21. Для определения содержания примеси свинца в металлическом алюминии навеску последнего m_n растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью V мл и раствор довели водой до метки. При снятии полярограммы высота волны оказалась h_x . При полярографировании стандартных растворов соли свинца получили следующие результаты:

$C(\text{Pb}) \cdot 10^6, \text{ г/мл}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$h_{ст.}, \text{ мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0.

Построить градуировочный график и выполнить расчеты в соответствии с условиями варианта:

Дано:	Варианты:			
	1	2	3	4
$m_n, \text{ г}$	2,5000	–	7,5860	5,3000
$V, \text{ мл}$	50	50	100	–
$h_x, \text{ мм}$	6,0	14,0	17,0	11,0
$\omega(\text{Pb}), \%$	–	$1,5 \cdot 10^{-3}$	–	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Рассчитать:	$\omega(\text{Pb}), \%$	$m_n, \text{ г}$	$\omega(\text{Pb}), \%$	$V, \text{ мл}$

22. Навеску сплава массой 0,8325 г, содержащего примесь сурьмы, растворили в азотной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отделили и растворили в 25,0 мл 5 М H₂SO₄. Аликвоту 10,00 мл поместили в ячейку и зарегистрировали переменнo-токовую полярограмму. Высота пика Sb (III) 28 мм. На полярограмме стандартного 1,0·10⁻⁵ М раствора Sb (III) в аналогичных условиях получили пик высотой 75 мм. Рассчитайте массовую долю (%) сурьмы в сплаве

23. В 0,1 М KCl (pH 7) D-рибофлавин C₁₇H₂₀N₄O₆, тиамин C₁₂H₁₇N₄O₅·HCl и никотиновая кислота C₅H₄NCOOH имеют потенциалы полуволны E_{1/2} соответственно: -0,35; -1,25; -1,17 В. Для построения градуировочных графиков записали полярограммы четырех стандартных растворов этих веществ с концентрацией 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 моль/л и измерили силу диффузионного тока I_d при соответствующих условиях (-0,6; -1,5; -1,8 В):

Стандартное вещество	I _d , мкА			
	D-рибофлавин	2,40	3,60	4,80
Тиамин	3,60	5,40	7,20	9,00
Никотиновая кислота	2,20	3,30	4,40	5,50

Вычислить концентрации (мг/мл) D-рибофлавина, тиамина и никотиновой кислоты в анализируемом растворе, если полученная полярограмма имела при соответствующих потенциалах три волны и диффузионные токи I_d были равны:

Вещество	I _d , мкА, для вариантов		
	1	2	3
D-рибофлавин	2,80	5,20	4,90
Тиамин	7,50	3,80	3,90
Никотиновая кислота	4,10	4,80	2,80

24. Навеску m (г) латуни растворили в азотной кислоте и после отделения олова, железа и свинца разбавили фильтрат до 250,0 мл. К аликвоте V(мл) раствора добавили равный объем фонового электролита (аммонийный буфер и желатина) и после удаления воздуха полярографировали.

Диффузионный ток при E = -0,6 В соответствует восстановлению меди (I_{d, Cu}), а при E = -1,4 В восстановлению цинка и никеля (I_{d, Zn+Ni}). К другой аликвоте V (мл) добавили растворы Na₂SO₃, KCN, желатины, аммонийного буфера общим объемом 20,0 мл. Полярограмма этого раствора дает только волну никеля с величиной I_{d, Ni}.

Вариант	Навеска, м, г	Аликвота V, мл	Диффузионный ток, мкА		
			I _{d, Cu}	I _{d, Zn + Ni}	I _{d, Ni}
1	0,4500	20	53,40	24,18	0,79
2	0,5000	15	58,63	25,73	0,85
3	0,7500	10	68,25	27,38	1,04

Рассчитать массовую долю (%) Си, Zn и Ni в латуни, если при выбранных условиях измерений константы диффузионного тока I_d/C (мкА/ммоль) равны: у меди 6,54, у цинка и никеля 4,23, у никеля 4,85. Результаты измерений приведены в таблице.

25. При анализе 10,0 мл исследуемого раствора меди методом добавок получена волна высотой 20,5 мм. После добавления 2 мл стандартного раствора меди с концентрацией 0,05000 моль/л высота волны увеличилась до 24 мм. Рассчитать концентрацию меди в исследуемом растворе, моль/л.

26. Определение Zn в сплаве проводили полярографическим методом. Навеску сплава массой 0,8120 г перевели в мерную колбу вместимостью 200,0 мл. Затем 50,0 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и довели до метки водой. При полярографировании этого раствора получили волну высотой 36 мм. Для полярографирования стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 100,0 мл поместили 5,0 мл раствора, содержащего 0,085 мг/мл Zn, и довели раствор до метки водой. Для этого раствора получили волну высотой 25 мм. Вычислить массовую долю цинка в сплаве.

27. Содержание меди в сплаве определяли полярографическим методом. Навеску сплава 1,1206 г после растворения перевели в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. При полярографировании исследуемого раствора получили волну высотой 29 мм. Затем 30,0 мл стандартного раствора, содержащего 0,8 мг/мл меди, поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. Полярографирование стандартного раствора дало высоту волны 21 мм. Вычислить массовую долю меди в сплаве.

28. Навеску минерала, содержащего титан, массой 0,5650 г растворили, и раствор разбавили водой до 200 мл. При полярографировании 10,0 мл раствора высота волны оказалась равной 5,5 мм. После прибавления 0,25 мл стандартного раствора $TiCl_4$ с концентрацией $3,5 \cdot 10^{-5}$ г/мл высота волны увеличилась до 6,35 мм. Определить массовую долю TiO_2 в минерале.

29. Для определения марганца в стали методом добавок навеску m (г) стали растворили в смеси кислот и после отделения мешающих ионов разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту полярографической волны h_1 при $E = -1,55$ В. После добавления в электролизер $V_{ст}$ (мл) стандартного раствора 0,0500 М $MnSO_4$ высота волны стала равной h_2 . Вычислить массовую долю марганца в следующих образцах стали:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	1,6500	1,6030	1,2900	1,2600
h_1 , мм	22,5	20,5	18,5	17,0
$V_{ст}$, мл	5	5	10	10
h_2 , мм	35,0	33,0	43,5	42,0.

30. При полярографировании на фоне диметилформамида стандартных растворов диаллиламиноэтилметакрилата (ДАМА) и диаллиламиноэтилакрилата (ДАА) с концентрацией 0,40 мг/мл каждый получили диффузионный ток I_{d1} соответственно 6,90 и 4,32 мкА. Затем в полярографические ячейки прибавили равные объемы раствора фенола и измерили силу диффузионного тока I_{d2} , получив 4,08 мкА для ДАМА и 4,34 мкА для ДАА. При условиях измерений фенол неэлектроактивен.

Навеску исследуемого образца массой m (г) растворили в 20,00 мл смеси диметилформамида с водой, поместили в ячейку и измерили I_{d1} . Добавили 20,00 мл раствора фенола и измерили I_{d2} .

Рассчитать массовую долю (%) ДАМА и ДАА в исследуемых образцах по следующим данным:

Вариант:	1	2	3
m , г	0,0205	0,0195	0,0232
I_{d1}	10,45	15,25	16,15
I_{d2}	10,22	9,92	8,92.

31. Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой m (г) растворили в смеси кислот, восстановили железо(III), добавили желатину и разбавили раствор до 200,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл поместили в электролизер и измерили высоту h_1 полярографической волны при $E = -0,45$ В (НКЭ). При этих условиях ионы меди, цинка, кадмия не мешают определению свинца. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{ст}$ (мл) 0,0020 М $Pb(NO_3)_2$ получили высоту волны h_2 .

Рассчитать массовую долю (%) свинца в руде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3	4
m , г	1,000	2,266	2,268	3,073
h_1 , мм	22,0	25,0	26,5	28,5
$V_{ст}$, мл	10,00	5,00	5,00	2,00
h_2 , мм	42,0	35,0	36,5	32,5.

32. Для определения кадмия в сплаве методом добавок навеску сплава массой m (г) растворили в смеси кислот и раствор разбавили до 250,0 мл. Аликвоту объемом 20,00 мл полярографировали и измерили высоту полярографической волны кадмия. Другие компоненты сплава в этих условиях не мешали определению кадмия. После добавления в электролизер стандартного раствора $V_{ст}$ (мл) 0,0300 М $CdSO_4$ высота волны увеличилась до h_2 .

Определить массовую долю (%) кадмия в сплаве для следующих вариантов:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	3,542	4,130	3,746	3,508
h_1 , мм	19,0	20,5	18,5	16,5
$V_{ст}$, мл	10,00	2,00	5,00	5,00
h_2 , мм	29,0	22,5	23,5	21,5.

33. Для определения свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой 2,2665 г растворили и после соответствующей обработки довели объем

раствора до 200 мл водой. Аликвоту 20,0 мл полученного раствора поместили в электролизер и сняли полярограмму при $E = -0,45$ В. Высота волны оказалась равной 25 мм. После добавления в электролизер 5,0 мл стандартного 0,0020 М раствора $Pb(NO_3)_2$ получили высоту волны, равную 35 мм. Рассчитать массовую долю свинца в руде.

34. После соответствующей обработки навески биологического материала массой m (мг) получили 20,00 мл щелочного раствора, содержащего билирубин ($M(C_{33}H_{36}O_6N_4) = 584,67$ г/моль). Измерили диффузионный ток I_{d1} катодного восстановления билирубина. В электролизер добавили 5,00 мл стандартного раствора билирубина с концентрацией $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л и измерили I_{d2} при тех же условиях.

Вычислить концентрацию (мг/г) билирубина в образцах биологических материалов:

Вариант:	1	2	3
m , мг	20,0	15,0	35,0
I_{d1} , мкА	0,40	0,35	0,50
I_{d2} , мкА	0,93	0,88	1,03.

35. Определить концентрацию (мг/л) цинка в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,00 мл этого раствора раствором $K_4Fe(CN)_6$ с $T(K_4Fe(CN)_6/Zn) = 0,00244$ г/мл получили следующие результаты:

$V(K_4Fe(CN)_6)$, мл	I_d , мкА, для вариантов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	30,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0	44,0	60,0	75,0	75,0
0,20	30,0	20,0	20,0	31,0	29,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,40	31,0	31,0	21,0	30,0	31,0	30,0	45,0	60,0	75,0	75,0
0,50	40,0	40,0	22,0	32,0	32,0	30,0	45,0	61,0	75,0	75,0
1,00	94,0	94,0	60,0	80,0	32,0	31,0	46,0	61,0	75,0	120
1,50	146	146	120	200	60,0	32,0	46,0	120	75,0	165
2,00	200	200	180	310	137	120	46,0	176	75,0	210
2,50	–	–	–	–	220	210	175	230	120	255
3,00	–	–	–	–	300	300	300	285	300	300

36. При амперометрическом титровании 10,0 мл раствора свинца стандартным раствором Na_2SO_4 при $E = 1,0$ В получили следующие данные:

$V(Na_2SO_4)$, мл	I вариант	II вариант	III вариант
	$T(Na_2SO_4/Pb) = 0,00640$ г/мл	$C(1/2 Na_2SO_4) = 0,06178$ моль/л	$T(Na_2SO_4) = 0,004387$ г/мл
	I_d , мкА	I_d , мкА	I_d , мкА

0	215	151	105
0,5	163	106	72
1,0	113	57	40
1,5	60	31	30
2,0	40	31	30
2,5	39	30	29

Построить кривую титрования и рассчитать концентрацию свинца в растворе, мг/л.

37. При определении свинца в сточной воде на переменном-токовой полярограмме наблюдали пик Pb (II) высотой 75 мм. После добавления 0,50 мл стандартного $2,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора Pb (II) высота пика выросла до 163 мм. Объем анализируемого раствора в ячейке 10,00 мл. На полярограмме фона (0,1 М HNO₃) наблюдается пик высотой 11 мм. Рассчитайте содержание свинца (мг/л) в сточной воде.

38. Определить концентрацию никеля в растворе мг/л, если при амперометрическом титровании 20,0 мл этого раствора спиртовым раствором диметилглиоксима (ДМГО) с титром по никелю 0,00203 при E = -1,76 В получили следующие результаты:

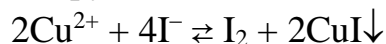
V(ДМГО), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
I _d , мкА	240	190	140	93	40	76	110	145	180.

39. Исследуемый раствор, содержащий ионы цинка, поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и довели до метки 0,1 М раствором K₂SO₄. Аликвоту 10,0 мл этого раствора поместили в электролизер и при E = 1,0 В провели амперометрическое титрование цинка раствором K₄Fe(CN)₆ (T(K₄Fe(CN)₆/Zn) = $0,5660 \cdot 10^{-3}$). Получили следующие результаты:

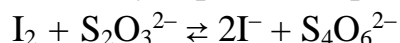
V(K ₄ Fe(CN) ₆), мл	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
I _d , мкА	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0	1,6	2,2	2,8.

Построить кривую титрования и рассчитать массу Zn в исследуемой пробе, мг.

40. Для амперометрического определения меди использовали метод замещения. К определяемому раствору добавили иодид калия:



Заместитель – I₂ оттитровали тиосульфатом натрия по току иода:



Получили следующие результаты:

V(Na ₂ S ₂ O ₃),мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I _d , мкА	185	180	172	160	140	120	102
V(Na ₂ S ₂ O ₃),мл	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
I _d , мкА	85	62	30	20	3	3	3.

Построить кривую титрования и рассчитать массу меди в растворе в миллиграммах, если для титрования была взята аликвота 5,0 мл, общий объем раствора меди – 100 мл, а T(Na₂S₂O₃/Cu) = $0,06173 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

41. Содержание тиомочевины $CS(NH_2)_2$ в техническом продукте определяли амперометрическим методом путем титрования ее ионами ртути (II) по току восстановления ртути. Навеску анализируемого вещества массой 0,1600 г растворили и поместили в ячейку для титрования. Титровали раствором ртути (II), полученным растворением точной навески $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ массой 3,4262 г в 100 мл воды, подкисленной HNO_3 . При титровании получили следующие результаты:

Объем титранта, мл	0,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0	9,0	9,5	10,0
I_d , мкА	0	0	0	1	3	5	9	45	80.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю тиомочевины в техническом продукте.

42. Содержание тиомочевины определяли амперометрическим методом путем титрования ее ионами ртути (II). Предварительно таким же методом установили точную концентрацию раствора $Hg(NO_3)_2$. Для титрования в ячейку поместили раствор, содержащий 0,0996 г тиомочевины $CS(NH_2)_2$. Получили следующие результаты:

$V Hg(NO_3)_2$, мл	0,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	7,0	7,5
I_d , мкА	0	0	0	1,5	5	8	20	60	95.

Построить кривую титрования и рассчитать $T(Hg(NO_3)_2/CS(NH_2)_2)$.

43. В ячейку для амперометрического титрования поместили 50,00 мл раствора, содержащего медь(II) и кальций, и титровали 0,0100 М ЭДТА при $E = -0,25$ В (НКЭ) в аммонийной буферной среде. При этих условиях восстанавливается только аммиачный комплекс меди (II). После достижения точки эквивалентности установили потенциал $E = 0,00$ В и продолжили титрование, измеряя диффузионный ток ЭДТА.

$V(ЭДТА)$, мл	I_d , мкА, при $E = -0,25$ В			$V(ЭДТА)$, мл	I_d , мкА, при $E = 0,00$ В для вариантов		
	1	2	3		1	2	3
0,00	22,5	17,0	23,5	3,00	-0,50	-0,50	-0,50
0,50	16,0	11,0	17,7	3,50	-0,50	-0,50	-0,50
1,00	10,0	5,00	11,7	4,00	-0,50	-0,50	-0,50
1,50	3,75	0,50	5,75	4,50	-0,50	-2,25	-0,50
2,00	0,50	0,50	0,50	5,00	-0,50	-5,00	-2,00
2,50	0,50	0,50	0,50	5,50	-1,50	-7,50	-4,50
3,00	0,50	0,50	0,50	6,00	-3,75	-10,0	-6,75
				6,50	-5,75	-12,2	-9,25

Построить кривые титрования и рассчитать концентрацию (мг/л) меди и кальция в исследуемом растворе по данным, представленным в таблице.

44. Аликвотную долю анализируемого раствора, содержащего свинец(II), объемом 50,00 мл оттитровали 0,0500 моль/л раствором калия хромата методом амперометрического титрования при постоянном внешнем потенциале на микроэлектроде $E = -0,8$ В.

По приведенным ниже данным постройте кривую титрования в координатах ток I_d – объем V прибавленного титранта и рассчитайте концентрацию (г/л) свинца(II) в анализируемом растворе.

Вариант	Ток I_d , мкА после прибавления раствора K_2CrO_4							
	0,00 мл	1,00 мл	2,00 мл	3,00 мл	4,00 мл	5,00 мл	6,00 мл	7,00 мл
1	70	50	30	10	35	62	87	113
2	80	60	40	20	23	48	75	100
3	100	80	60	40	20	21	47	74
4	110	90	70	50	30	10	34	60

2.3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Сколько граммов Zn выделится на катоде при электролизе 50,0 мл 0,1 М ($1/2 \text{ZnSO}_4$), если ток 0,3 А, время электролиза 10 мин., выход по току 95%? Достигается ли при этом полное выделение Zn?

2. Сплав содержит около 30% Cu, взятая навеска сплава для электролиза – 2,5420 г. Какое время необходимо для полного выделения меди при токе 0,5 А, если выход по току – 90%?

3. Сколько времени надо проводить электролиз для полного выделения меди при токе 0,3 А, если масса меди, содержащейся в электролите, 0,2000 г и выход по току составляет 90%?

4. Навеску сплава массой 0,4450 г перевели в раствор и анализировали содержание меди с помощью электролиза при токе 0,35 А в течение 40 мин.; при этом масса катода увеличилась на 0,1892 г. Определить, достаточно ли было времени для полного выделения Cu, если выход по току составил 90 %. Вычислить массовую долю Cu в сплаве.

5. Определить, за какое время при электролизе раствора FeCl_3 выделится 0,1000 г железа, если ток равен 4 А?

6. Навеску цветного сплава массой m (г) растворили и путем электролиза при постоянной силе тока I за время t выделили полностью на катоде медь и на аноде свинец в виде PbO_2 .

Определить массовую долю (%) меди и свинца в сплаве, если выход по току составлял 100%:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	1,525	1,442	1,811	1,621
I , А	0,200	0,150	0,220	0,180
t , мин	45,0	50,0	40,0	38,0.

7. Навеску цинковой руды массой m (г) перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путем электролиза при силе тока 1,00 А в течение времени.

Рассчитать массу выделившегося цинка (г) и массовую долю (%) ZnO в руде (выход по току составлял 100%):

Вариант:	1	2	3	4
t , мин	10,0	13,0	16,9	20,0
m , г	1,250	1,400	1,550	1,700.

8. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора медного купороса, если пропускать ток силой 0,2 А в течение 1 ч. 15 мин. (выход по току – 90%)?

9. Электролизом раствора ZnSO_4 осаждено на катоде за время t 0,1200 г цинка. Какую силу тока поддерживали при электролизе, если выход по току составил 90%:

Вариант:	1	2	3
t, с	786	1310	1965

10. При электролизе раствора нитрата свинца на аноде выделилось m (г) PbO_2 . Определить молярную концентрацию эквивалента $Pb(NO_3)_2$ ($f_{ЭКВ} = 1/2$), если для анализа взяли V (мл) этого раствора:

Вариант:	1	2	3	4
V , мл	20,00	25,00	40,00	10,00
$m(PbO_2)$, г	0,2506	0,1945	0,2136	0,1670.

11. Навеску сплава m (г) обработали и получили сульфатно-аммиачный раствор, из которого электролизом при постоянной силе тока 0,500 А полностью выделили на платиновом катоде никель за время t . Рассчитать массовую долю (%) никеля в сплаве по следующим данным:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	1,0000	1,1000	1,2000	1,3500
t , мин	12,0	10,0	8,0	14,0.

12. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора медного купороса, если пропускать ток силой 0,2 А в течение 1 ч 15 мин? Выход по току составляет 90%.

13. Сколько времени потребуется для полного выделения никеля из 50,0 мл 20%-ного раствора $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\rho = 1,01$ г/см³) при силе тока 0,3 А, если выход по току 90%?

14. Сколько времени потребуется для электролиза 20 мл раствора $CdSO_4$ с $C(1/2 CdSO_4) = 0,2$ моль/л при силе тока 0,1 А для полного выделения кадмия, если выход по току составляет 93%?

15. Какой силы ток надо пропустить через раствор $Bi(NO_3)_3$ ($C(1/3 Bi(NO_3)_3) = 0,1$ моль/л), чтобы в течение 30 мин. полностью выделить металл из 30 мл раствора, если выход по току равен 100%?

16. При электролизе раствора $NiSO_4$ в течение 1 ч током в 268 мА одновременно с никелем выделился водород в количестве 11,2 мл (при стандартных условиях). Вычислить выход по току для никеля.

17. При электролизе раствора $ZnSO_4$ на катоде осадилось за 768 с 0,1200 г цинка. Какую силу тока необходимо было поддерживать при электролизе, если выход по току составил 90%?

18. Определяли содержание кобальта в сплаве кулонометрическим методом. При этом в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить массовую долю Co в сплаве, если масса навески сплава равна 1,5000 г.

19. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий, за время электролиза выделилось 0,4050 г осадка металла. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра. Определить массу кадмия в растворе.

20. При пропускании тока через последовательно включенные электролизеры с растворами AgNO_3 , CuSO_4 и ZnCl_2 в первом электролизере на катоде выделилось 1,118 г серебра. Какая масса меди выделится во втором электролизере и цинка – в третьем?

21. При прохождении тока последовательно через электролизеры, содержащие цианиды серебра и золота, в первом электролизере на катоде выделилось 0,1079 г Ag, во втором – 0,0657 г Au. Вычислить: а) эквивалент золота; б) его валентность в соединении, подвергнутом электролизу.

22. Из анализируемого раствора, содержащего ионы трехвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1,00 А за время t было выделено на катоде m (г) металла:

Вариант:	1	2	3
m , г	0,3772	0,6497	0,5047
t , мин	35,0	15,0	20,0.

Определить, какой металл был в растворе, если выход по току $\eta = 100\%$.

23. Рассчитать, какая масса трехвалентного металла с электрохимическим эквивалентом 0,5430 выделится при электролизе в течение 1 мин 25 с, если сила тока равна 1,8 А. Что это за металл?

24. Рассчитать электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в результате электролиза раствора его соли при силе тока 3 А в течение 35 мин выделяется 0,5815 г металла. Какой это металл?

25. В ячейку для электролиза налили 200,0 мл разбавленной азотной кислоты и опустили платиновый катод и серебряный анод. Сколько времени потребуется для электролитического растворения анода при силе тока 1,2 А, чтобы получить раствор нитрата серебра с заданным титром по хлору $[T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})]$? (Выход по току составлял 100%):

Вариант:	1	2	3	4
$T(\text{AgNO}_3/\text{Cl})$, г/мл	0,001775	0,002215	0,003064	0,001582.

26. Навеску алюминия массой m (г) растворили и содержащиеся в виде примеси ионы Fe^{3+} оттитровали ионами Sn^{2+} , получаемыми при постоянной силе тока 4,0 мА. Точка эквивалентности фиксировалась потенциометрическим методом, время электролиза t определялось хронометром.

Определить массовую долю (%) железа в алюминии по следующим данным:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	1,000	1,224	1,513	1,358
t , с	100	80	60	176.

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

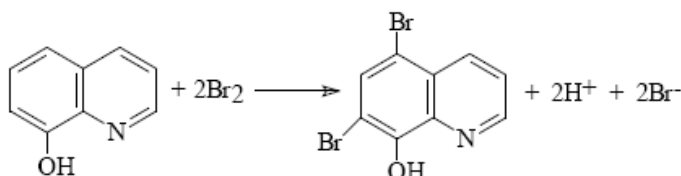
28. Кулонометрическое титрование Ce(IV) электролитически генерируемы-ми ионами Fe(II) при силе тока 25,2 мА закончилось за 3 мин. 20 с. Какова масса церия в растворе?

29. Для титрования иодид-ионов использовали ионы MnO_4^- , которые генерировались в анодном пространстве кулонометрической ячейки в сернокислой среде. Точку эквивалентности установили потенциометрически.

Вычислить массу (мг) иодида в растворе, если титрование продолжалось t (с) при постоянной силе тока I (мА).

Вариант:	1	2	3	4
t , с	272	240	225	308
I , мА	18,0	16,0	14,0	20,0.

30. Для определения 8-гидроксихинолина $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ исследуемый раствор кулонометрически титровали бромом, электрогенерируемым из KBr в присутствии H_2SO_4 при постоянной силе тока. Конец реакции определили биамперометрически.



Найти массу 8-гидроксихинолина, мг, если время электролиза составило t (с) при силе тока I мА.

Вариант:	1	2	3	4
I , мА	6,0	5,0	7,0	8,0
t , с	75	68	112	125.

31. Раствор бихромата калия объемом V (мл) оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока I (А) в течение времени t (мин); конец реакции фиксировался по фотометрическим измерениям:

Вариант:	1	2	3	4
V , мл	20,00	25,00	30,00	40,00
I , А	0,200	0,250	0,250	0,300
t , мин	15,0	20,0	35,0	33,0.

Определить молярную концентрацию эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}} = 1/6$).

32. Титрование раствора, содержащего уран (IV), провели кулонометрическим методом с помощью ионов церия(IV), которые электрогенерировались в сернокислом растворе при постоянной силе тока 5,0 мА. Точку эквивалентности определили амперометрически, при этом время электролиза t составило:

Вариант:	1	2	3	4
t , с	102	120	140	180.

Сколько миллиграммов урана содержалось в растворе?

33. Пиридин в растворе определили кулонометрическим титрованием с помощью ионов H^+ , образующихся при электролизе воды. Окончание реакции установили потенциометрически.

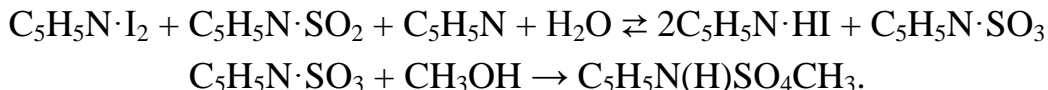
Определить массу (мг) пиридина, если электролиз проходил при силе тока I (мА) в течение времени t (мин) по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
I , мА	50,0	100,0	125,0	75,0
t , мин	10,0	12,0	6,5	4,0.

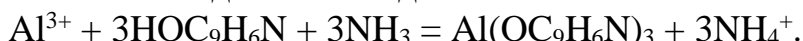
34. В анодную камеру кулонометрической ячейки ввели раствор SO_2 в пиридине и раствор KI в метаноле. Установив силу тока генерационной цепи I (мА), провели генерирование иод-иона из KI до достижения заданного значения тока в индикационной цепи. Затем внесли в ячейку пробу органического растворителя массой m (г), включили секундомер и провели титрование воды до получения такого же значения индикаторного тока, измерив время t (мин):

Вариант:	1	2	3	4	5
Вещество	CH_3COOH	C_2H_5OH	C_6H_6	CCl_4	$(CH_3)_2NCOH$
m , г	0,8021	0,4608	0,5106	0,3300	0,3020
I , мА	50,0	75,0	40,0	35,0	80,0
t , мин	2,0	4,5	2,5	4,0	5,0.

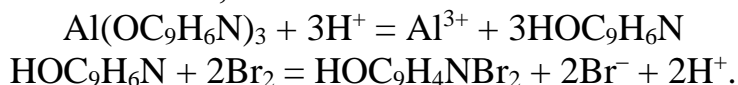
Вычислить массовую долю (%) воды в органическом растворителе, если на 1 моль воды при взаимодействии с получаемым при генерировании реактивом Фишера (SO_2 , I_2 , C_5H_5N) приходится два электрона:



35. Навеску сурьмы массой m (г) перевели в раствор и содержащийся в качестве примеси алюминий выделили в виде оксихинолината:



После промывания и растворения осадка в хлороводородной кислоте провели кулонометрическое титрование оксихинолина бромом, генерируемым из KBr при постоянной силе тока 8,5 мА:



Точка эквивалентности, найденная биамперометрически, соответствовала времени электролиза t . Рассчитать массовую долю (%) алюминия в сурьме по следующим данным:

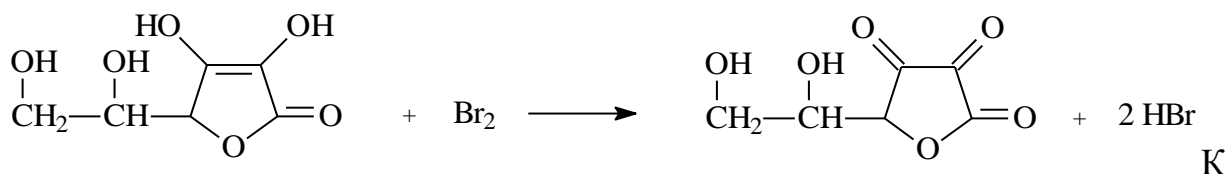
Вариант:	1	2	3	4
m , г	0,5000	0,534	0,7015	0,6712
t , с	114	102	92	176.

36. Кулонометрическое титрование 10,0 мл анализируемого раствора HCl электрогенерированными ионами OH^- провели при постоянном токе силой 3 мА в присутствии индикатора фенолфталеина. Окраска раствора изменилась

через 3 мин 30 с. На холостое титрование в тех же условиях потребовалось 10 с. Рассчитайте титр анализируемого раствора HC1 в мг/мл.

37. Кулонометрическое титрование 4,00 мл анализируемого раствора перманганата калия KMnO_4 провели электрогенерированным железом(II) при постоянном токе $I = 50$ мА в присутствии индикатора ферроина. Окраска раствора изменилась через 386 с. Рассчитайте молярную концентрацию перманганата калия в анализируемом растворе.

38. Лекарственный препарат, содержащий витамин С растворили в воде и объем раствора довели до V (мл). Аликвотную часть объемом 10,00 мл поместили в кулонометрическую ячейку, добавили раствор KBr и провели титрование аскорбиновой кислоты генерируемым бромом при 80,0 мА в течение времени t .



Какая масса аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) содержалась в таблетке?

Вариант	1	2	3	4
V , мл	200,0	100,0	250,0	500,0
t , мин	5,72	9,08	4,55	1,84.

39. Содержание фенола в воде определили методом кулонометрического титрования. Для этого отобрали анализируемую пробу воды объемом V (мл), содержащей фенол, оттитровали бромом, генерируемым из KBr по уравнению реакции

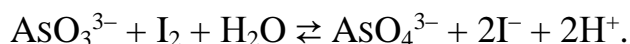


Рассчитать концентрацию (мкг/мл) фенола в сточной воде, если электролиз длился в течение времени x при силе тока 0,035 А, по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
V , мл	100,0	50,00	200,0	250,0
t	4 мин 35 с	2 мин 42 с	7 мин 4 с	6 мин 16 с.

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

41. Провели кулонометрическое титрование арсенит-иона AsO_3^{3-} в слабощелочном анализируемом растворе электрогенерированным иодом I_2 при постоянном токе $I = 2,5 \cdot 10^{-3}$ мА в присутствии индикатора – крахмала. При титровании протекает реакция:



Раствор окрасился в синий цвет через 6 мин 26 с после начала титрования. Рассчитайте массу мышьяка (III) в анализируемом растворе.

42. При кулонометрическом титровании 5,00 мл раствора калия бихромата в сильноокислой среде для восстановления бихромат-иона электрогенерированным ионом железа(II) потребовалось пропустить ток, равный 20,0 мА, в течение 6 мин 15 с. Определите молярную концентрацию эквивалента калия бихромата в анализируемом растворе.

43. Для определения содержания кальция(II) в растворе к пробе объемом 25,0 мл добавили избыток комплексоната ртути(II). Анион ЭДТА генерировали на ртутном катоде, причем для достижения конца кулонометрического титрования потребовалось пропустить ток, равный 20,0 мА, в течение 2 мин 55 с. Рассчитайте содержание кальция (мкг/мл) в анализируемом растворе.

44. Рассчитайте, сколько времени потребуется для завершения кулонометрического титрования 5,58 мг железа(II) электрогенерированным ионом церия(IV) при постоянном токе электролиза, равном 5,00 мА.

45. Для определения уксусной кислоты в ацетонитриле использовали метод кулонометрического титрования с помощью OH^- -ионов, образующихся при электролизе воды в катодном пространстве. Точку эквивалентности установили потенциометрически. Какова молярность CH_3COOH , если сила тока составляла 25,0 мА, а время электролиза – t и объемы исследованных растворов V были следующими:

Варианты	1	2	3	4	5
t , с	107	92	85	75	60
V , мл	40,0	50,0	60,0	80,0	100,0.

46. Кальций в растворе оттитровали этилендиаминтетраацетатом, который генерировался из соответствующего ртутного комплекса. Конец реакции установили потенциометрически. Вычислить содержание кальция (мкг) в растворе, если титрование велось при силе тока 4 мА в течение времени t (в генерировании 1 иона этилендиаминтетраацетата участвовало 2 электрона):

Варианты	1	2	3	4	5
t , с	59	83	100	123	165.

47. Навеску руды массой m (г) растворили и восстановили железо до Fe^{2+} , а затем в кулонометрической ячейке количественно окислили его на платиновом аноде при контролируемом потенциале. Количество затраченного электричества определили кулонометром, состоящим из платинового анода, который погружен в раствор KI. На титрование иода, выделившегося при прохождении тока, потребовалось V (мл) 0,0500 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Вычислить массовую долю (%) железа в руде по следующим данным:

Вариант:	1	2	3	4
m , г	0,7905	0,5710	0,5886	0,4324
V , мл	22,30	20,45	18,75	19,50.

48. Цианид натрия в объеме V (мл) определили титрованием электрогенерированными ионами водорода в присутствии метилового оранжевого. Окраска

индикатора изменилась через время t при силе тока 45 мА. Рассчитать концентрацию (г/л) NaCN по следующим данным:

Вариант:	1	2	3	4
t ,	5 мин 12 с	3 мин 5 с	9 мин 25 с	6 мин 24 с
V , мл	20,0	10,0	25,0	15,0.

49. Пикриновую кислоту полностью восстановили в кулонометрической ячейке по уравнению реакции



Количество затраченного электричества установили по количеству выделившегося в иодидном кулонометре иода, на титрование которого потребовалось V (мл) 0,0200 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Определить массу (мг) пикриновой кислоты в растворе по следующим данным:

Вариант:	1	2	3	4
V , мл	16,50	18,70	21,15	23,35.

2.4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Чему равна электропроводность слоя 0,05 н. раствора KNO_3 между электродами площадью 5 см^2 каждый, расстояние между которыми 2 см? Известно, что эквивалентная электропроводность (λ) раствора KNO_3 равна $109,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Две медные пластинки с поверхностью 4 см^2 каждая расположены параллельно друг другу на расстоянии 11 см. Пространство между ними заполнено раствором CuSO_4 , содержащем 0,658 моль-экв/л. Эквивалентная электропроводность этого раствора равна $28,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$. Какое напряжение должно быть приложено к пластинкам, чтобы сила тока была равна 0,07 А ?

3. Сосуд для измерения электропроводности наполнен раствором CuSO_4 концентрации 0,1 моль/л. Поверхность каждого электрода равна 4 см^2 , расстояние между ними 0,7 см. Сопротивление слоя раствора между электродами равно 23 Ом. Определить удельную и эквивалентную электропроводность раствора.

4. Сосуд для измерения электропроводности прокалиброван по 0,02 н. раствору хлористого калия ($\kappa = 0,002768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): сопротивление ячейки, измеренной при 25°C , равно 457,3 Ом. Затем сосуд был наполнен исследуемым раствором хлористого кальция, содержащим 0,555 г CaCl_2 в 1 л: сопротивление

равно 1050 Ом. Вычислить постоянную ячейки сосуда, удельную и эквивалентную электропроводность исследуемого раствора CaCl_2 .

5. Сопротивление ячейки, наполненной раствором KCl с удельной электропроводностью $5,79 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, равно 103,6 Ом. Сопротивление ячейки, наполненной 0,01 н раствором уксусной кислоты, равно 5770 Ом. Определить эквивалентную электропроводность 0,01 н. раствора уксусной кислоты.

6. Удельная электропроводность 4% водного раствора H_2SO_4 при 18°C равна $0,168 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, плотность раствора – $1,026 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

7. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора AgCl $1,259 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; подвижности ионов серебра и хлора 54,4 и $65,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. определить массу AgCl в 1 л раствора.

8. Определить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении (λ_∞) для NH_4OH на основании следующих данных:

$$\lambda_\infty^{\text{Ba(OH)}_2} = 228,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$$

$$\lambda_\infty^{\text{BaCl}_2} = 120,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$$

$$\lambda_\infty^{\text{NH}_4\text{Cl}} = 129,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}.$$

9. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl , KNO_3 и AgNO_3 при 25°C равна соответственно 149,9, 145,0 и $133,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25°C ?

10. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25°C равна соответственно 425,0, 128,1 и $91,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25°C ?

11. Удельная электропроводность насыщенного раствора бромистого таллия равна $2,158 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная проводимость раствора этой соли при бесконечном разведении $138,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$. Вычислить растворимость бромистого таллия.

12. Эквивалентная электропроводность 0,005812 н. раствора уксусной кислоты составляет $20,96 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Вычислить степень и константу диссоциации, если эквивалентная электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разведении равна $390 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

13. Удельная электропроводность 0,0625 н раствора акриловой кислоты равна $66,25 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а 0,00098 н. раствора акриловокислого натрия равна $85,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислить константу диссоциации акриловой кислоты, считая соль полностью диссоциированной и подвижность ионов водорода и натрия при 25°C равными 347 и $51,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$ соответственно.

14. Определить удельную электропроводность 0,01 М раствора HIO_3 , если K_a кислоты равна 0,16.

15. Определить степень диссоциации $6,25 \cdot 10^{-2}$ М раствора этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$; подвижность иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна 58,6, а эквивалентная электропроводность этого раствора – $20,99 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

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

17. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,7 \cdot 10^{-5}$. Определить удельную электропроводность 0,0205 М раствора аммиака.

18. Определить степень диссоциации 0,1 М раствора HIO_3 , если удельная электропроводность этого раствора $4,02 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

19. Определить константу диссоциации NH_4OH , если эквивалентная электрическая проводимость $8,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора его равна $12,43 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{экв}$.

20. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C . Ионное произведение воды при 25°C равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.

21. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25°C в моль/л.

22. Эквивалентная электропроводность $1,59 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора уксусной кислоты при 25°C равна $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать константу диссоциации кислоты и рН раствора.

23. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,74 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении $1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ равна $41,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

24. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при бесконечном разведении равна $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитать константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксила в растворе при разведении $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

25. Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитать эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны $349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

26. Эквивалентная электропроводность бензойной кислоты C_6H_5COOH при разведении 512 л/моль равна $61,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Определить концентрацию бензойной кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,3. Предельная эквивалентная электропроводность бензойной кислоты равна $369,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

27. Удельная электропроводность насыщенного раствора $BaSO_4$ равна $4,31 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Его эквивалентная электропроводность, практически равная электропроводности при бесконечном разведении, $143,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Определить растворимость $BaSO_4$ в воде, если удельная электропроводность воды равна $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

28. Навеску органического соединения массой m (г) сожгли в токе кислорода. В газообразных продуктах пиролиза воду выморозили, а диоксид углерода пропустили в ячейку для измерения электрической проводимости, содержащую раствор $Ba(OH)_2$. Сопротивление раствора в ячейке до и после опыта изменилось на ΔR_x .

В аналогичных условиях сожгли стандартные вещества, содержащие от 200 до 1000 мкг углерода, и также измерили для каждого образца значение ΔR . Результаты измерений представлены ниже:

m_C в образце, мкг	200	400	600	800	1000
$\Delta R \cdot 10^6, \text{ Ом}$	80	50	220	285	355.

Построить градуировочный график и вычислить массовую долю (%) углерода в органическом соединении по следующим данным:

Вариант	1	2	3
m , мг	1,221	0,9982	0,9919
$\Delta R \cdot 10^6, \text{ Ом}$	90	115	250.

29. Для стандартных растворов $NaOH$ различной концентрации измерены значения эквивалентной электрической проводимости:

$C(NaOH)$, моль/л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
λ , $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль-экв}$	219	213	206	203	197.

Построить градуировочный график и рассчитать концентрацию исследуемого раствора $NaOH$, г/л, если для него удельная проводимость $\kappa = 0,045 \text{ См/м}$.

30. При измерении электрической проводимости водных растворов $CaCl_2$ с различной концентрацией вещества были получены данные:

$\omega(CaCl_2)$ %	0,5	2,5	5	7,5	10
κ , См/м	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94.

Построить график и найти молярную концентрацию эквивалента анализируемого раствора $CaCl_2$, если его удельная электрическая проводимость $\kappa = 2,00 \text{ См/м}$.

31. Для водного раствора KCl нашли следующую зависимость:

$\omega(KCl)$, %	5	10	15	20	25
κ , См/м	0,092	0,180	0,260	0,336	0,402.

Построить график и определить титр исследуемого раствора KCl, если его удельная электрическая проводимость $\kappa = 0,220$ См/м ($\rho = 1$ г/см³).

32. Для ряда стандартных растворов CH₃COOH получены следующие значения удельной электрической проводимости:

C(CH ₃ COOH), моль/л	0,083	0,42	0,83	1,25	1,67
κ , См/м	1,75	0,73	0,45	0,32	0,24.

Построить график и найти титр исследуемого раствора CH₃COOH, если $\kappa = 1,00$ См/м.

33. Для определения концентрации HF используют зависимость удельной электропроводности κ от содержания кислоты в растворе:

C _{HF} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\kappa \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Построить по этим данным калибровочный график в координатах $\lg \kappa - \lg C_{\text{HF}}$ и с его помощью определить концентрацию фтористоводородной кислоты, если ее удельная электропроводность равна:

Варианты	1	2	3	4	5
$\kappa \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	3,2	9,2	14,4	20,1	28,2.

34. Для кондуктометрического определения содержания соды и щелочи при их совместном присутствии исследуемый раствор довели до метки водой в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Аликвоту 10,0 мл полученного раствора перенесли в ячейку и оттитровали 0,1056 М раствором HCl. Получили следующие результаты:

I вариант:										
V(HCl), мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	
κ , См/м	31,0	30,0	28,5	27,8	25,2	24,0	23,0	22,0	22,0	
V(HCl), мл	5,0	5,5	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	10,0	
κ , См/м	22,0	22,0	22,5	23,0	23,8	26,5	32,2	38,0	49,0.	

II вариант											
V(HCl), мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
κ , См/м	16,0	14,0	12,5	11,5	11,2	11,5	12,0	13,0	19,5	26,0	

Построить кривую титрования и рассчитать массу NaOH и Na₂CO₃ в исследуемом растворе в миллиграммах.

35. При титровании 100,0 мл раствора уксусной кислоты 0,5000 М раствором NaOH получено:

V(NaOH), мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
R, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	50,0.

Определить концентрацию CH₃COOH, моль/л.

36. При титровании 50,0 мл HCl 2,0000 М раствором KOH были получены результаты:

V(KOH), мл	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
κ , См/м	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96.

Определить концентрацию HCl, г/л.

37. Анализируемую смесь H_2SO_4 и CuSO_4 довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. При титровании аликвоты 10,00 мл раствором NaOH получили следующие результаты:

V(NaOH), мл	Электрическая проводимость $W \cdot 10^3$ См для вариантов		
	1	2	3
2,00	7,0	6,5	6,0
4,00	6,0	5,4	4,9
6,00	5,1	4,4	3,9
8,00	4,2	3,4	2,0
10,00	3,0	2,5	2,0
12,00	3,0	2,5	2,0
14,00	3,0	2,5	2,0
16,00	3,5	4,2	3,8
18,00	4,0	6,5	5,5
20,00	4,5	8,9	7,2

Построить кривую титрования и вычислить массу H_2SO_4 и CuSO_4 (г) в смеси, если $T(\text{NaOH}) = 0,0003854$ г/мл.

38. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и CH_3COOH , поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довели до метки водой. Аликвоту 10,0 мл этого раствора оттитровали кондуктометрически 0,09385М раствором NaOH . Получили следующие результаты:

V(NaOH), мл	2,0	4,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0
κ , См/м	43,5	34,5	25,0	21,0	17,5	17,0	18,0	19,0	20,5
V(NaOH), мл	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0
κ , См/м	23,0	24,0	25,5	26,5	28,5	31,0	35,0	38,0	42,0.

Построить кривую титрования и рассчитать массу каждой кислоты в исследуемой пробе в миллиграммах.

39. Исследуемый раствор, содержащий смесь HCl и CH_3COOH , поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довели до метки водой. Аликвоту 10,0 мл этого раствора перенесли в ячейку и оттитровали кондуктометрически 0,1066 М раствором NaOH . Получили следующие результаты:

V(NaOH), мл	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
κ , См/м	53	51,5	41	35,5	29,5	23,8	21,1	2,0
V(NaOH), мл	10,0	12,0	14,0	15,0	16,0			
κ , См/м	23,5	27,2	30,4	32,4	37,1.			

Построить градуировочный график и рассчитать массу каждой кислоты в исследуемой пробе.

40. Раствор глицина (аминоуксусной кислоты) оттитровали раствором NaOH с помощью высокочастотного титратора. Для этого исследуемую пробу глицина поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, довели до метки водой и 20,0 мл этого раствора перенесли в ячейку для титрования. Получили следующие результаты:

I вариант: $C(\text{NaOH}) = 0,1056 \text{ M}$.

V(NaOH), мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Показания прибора	90	88	85	82,5	80	77	74	69	63
V(NaOH), мл	6,0	7,0	8,0	56,5	49				
Показания прибора	41	27	12	5,0	5,5.				

II вариант: $C(\text{NaOH}) = 0,1010 \text{ M}$.

V(NaOH), мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,5	8,0
Показания прибора	87	82	76	70	64	58	51	48	43
V(NaOH), мл	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0			
Показания прибора	38	33	27	20	11	5.			

Построить кривую титрования и рассчитать массу глицина в исследуемой пробе в миллиграммах. ($M(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 75,07 \text{ г/моль}$)

41. При высокочастотном титровании 25,0 мл смеси HCl и CH_3COOH 0,1050 M раствором NaOH было получено:

V(NaOH),мл	2,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	11,0
13,0	15,0	17,0	18,0	19,0				
Показания прибора	62	51	37	32	23	21	23	26
31	37	44	56	68.				

Определить концентрацию кислот, г/л.

42. При высокочастотном титровании 200,0 мл смеси NH_3 и KOH 0,2000 M хлороводородной кислотой было получено:

V(HCl),мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
7,0	7,5	8,0	8,5						
Показания прибора	48	39	29	23	18	19	20	22	23
25	30	44	57						

Построить кривую титрования и определить концентрацию каждого из компонентов, г/л.

43. Раствор хлорида бария стандартизировали по точной навеске сульфата натрия методом высокочастотного титрования. Навеску Na_2SO_4 массой 0,7094 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, довели до метки водой и 10,0 мл полученного раствора оттитровали раствором BaCl_2 . Получили следующие результаты:

V(BaCl_2),мл	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	8,5	9,0	9,5
Показания прибора	50,0	50,0	50,0	51,0	49,5	51,0	50,5	50,0	50,0
V(BaCl_2),мл	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0		
Показания прибора	49,0	46,0	43,0	40,0	37,0	34,0	31,0.		

Построить кривую титрования и рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора BaCl_2 .

44. Содержание железа и кобальта в растворе определяли методом высокочастотного титрования. Для этого исследуемый раствор довели водой до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Пробу 5,0 мл перенесли в ячейку для

титрования. Титрантом служил 0,009469 М раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$. Получили следующие данные:

V(ЭДТА),мл	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
Показания прибора	45,0	43,0	40,5	38,0	35,0	34,0	33,0	31,0	30,0
V(ЭДТА),мл	8,5	9,0	10,0	11,0	11,5	12,0	13,0	14,0	15,0
Показания прибора	30,0	30,0	30,0	30,0	30,2	31,0	31,8	32,4	33,6.

Построить кривую титрования и рассчитать массу железа и кобальта в смеси.

45. Для определения железа методом высокочастотного титрования исследуемый раствор поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довели до метки водой. Аликвоту 5,0 мл полученного раствора перенесли в ячейку и оттитровали 0,009897 М раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$. Получили такие данные:

V(ЭДТА),мл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Показания прибора	55,0	51,0	49,5	44,5	42,2	40,0	37,5	35,0	33,0
V(ЭДТА),мл	10,0	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	15,0
Показания прибора	30,2	28,0	26,3	25,7	26,5	27,5	30,0	31,0	33,0.

Построить кривую титрования и рассчитать массу железа в исследуемом растворе в миллиграммах.

45. Навеску $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1406 г растворили и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. При высокочастотном титровании 10,00 мл полученного раствора трилоном Б получили следующие результаты:

V(трилона Б), мл	Показания прибора для вариантов		
	1	2	3
2,00	53,0	61,0	73,0
4,00	43,5	52,0	66,0
6,00	34,5	43,0	58,0
8,00	26,0	35,0	50,0
10,00	17,0	27,0	43,5
12,00	20,0	28,5	44,8
14,00	21,5	29,0	46,0
16,00	23,0	30,05	47,0

Построить кривую титрования и вычислить титр трилона Б по никелю.

2.5. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Для определения длины волны неизвестной линии в спектре анализируемого образца были выбраны две линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 . Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно b_1 и b_2 . Определить длину волны неизвестной линии, если отсчет по шкале для нее равен b_x .

Вариант	Длина волны выбранных линий железа λ_{Fe} , Å		Отсчеты по шкале микроскопа		
	λ_1	λ_2	b_1	b_2	b_x
1.	2793,88	2824,15	3,01	5,04	4,99
2.	3254,36	3280,26	3,18	3,26	3,04
3.	2350,03	2382,04	3,87	4,05	4,01
4.	4251,17	4302,12	1,81	2,08	1,78
5.	4631,20	4654,11	3,02	3,17	3,08
6.	3737,13	3745,56	5,08	6,14	5,62
7.	3608,85	3618,77	2,06	3,18	3,06
8.	4863,70	4871,30	13,36	15,23	14,17
9.	2483,27	2490,64	8,22	9,48	8,76
10.	3254,36	3280,26	9,12	10,49	10,13

2. Для определения длины волны λ_x неизвестной линии в спектре анализируемого образца были выбраны две линии в спектре железа с длинами волн λ_1 и λ_2 . Измерения на микроскопе показали, что расстояние между λ_x и λ_1 равно a_1 , между λ_2 и λ_x равно a_2 . Определить длину волны неизвестной линии.

Варианты	Длины волн выбранных линий железа λ_{Fe} , Å		Расстояние между линиями, (мм)	
	λ_1	λ_2	$a_1 = \lambda_x - \lambda_1$	$a_2 = \lambda_2 - \lambda_x$
1	2474,76	2478,57	2,22	2,89
2	3083,75	3091,58	0,25	1,88
3	3495,30	3506,50	0,27	0,26
4	4863,70	4871,30	12,30	1,90
5	2823,28	2825,56	0,10	0,13
6	2848,31	28,34,66	0,15	0,13
7	4638,25	4689,11	0,58	0,32
8	3687,02	3927,64	1,56	0,48
9	4698,54	4723,98	0,24	1,28
10	3347,81	3645,24	1,89	0,56

3. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы (см. табл.). Указать какой элемент может составлять основу сплава

Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4	
$\lambda, \text{нм}$	М	$\lambda, \text{нм}$	М	$\lambda, \text{нм}$	М	$\lambda, \text{нм}$	М
213,85 (8)	Zn	259,81 (3)	Sb	259,85 (3)	Si	261,42 (2)	Pb
326,11 (1)	Cd	261,42 (6)	Pb	256,30 (6)	Al	263,00 (5)	Cu
326,23 (3)	Sn	265,12(3)	Ge	267,75 (5)	Ta	266,12 (3)	Sn
328,23 (3)	Zn	266,32 (5)	Pb	266,95 (5)	Al	276,64 (4)	Cu
330,26 (4)	Zn	268,51 (3)	Ta	273,39 (3)	Pt	281,36 (5)	Sn
334,50 (6)	Zn	279,83 (4)	Mn	279,55 (4)	Mg	282,44 (6)	Cu
340,51 (4)	Co	280,20 (6)	Pb	308,22 (8)	Al	285,11 (3)	Sb

В скобках указаны интенсивности линий по 10-ти бальной шкале.

4. В сплаве могут присутствовать только элементы, указанные в таблице. При анализе спектров были обнаружены следующие последние линии (см. табл.). На присутствие каких элементов в каждом сплаве указывают результаты анализа?

Сплав	Возможно присутствие элементов	Обнаруженные последние линии*
1	Fe, Ni, Mo	238,204 (1); 371,994 (7); 386,411 (5);
2	Fe, W, Cr	430,212 (1); 371,994 (7);
3	Al, Cr, Co	394,403 (8); 427,480 (8), 340,512 (1,5)
4	Al, Mn, Fe	396,153 (10); 371,994 (7); 394,403 (8)
5	Al, Cu, Zn	472,216 (4); 394,403 (8); 296,117 (3)
6	Mg, Al, Zn	285,213 (10); 279,550 (10); 334,502 (3)
7	Cu, Zn, Pb	368,347 (3); 296,117 (4); 282,437 (3)

В скобках указаны интенсивности линий по 10-ти бальной шкале.

5. При определении натрия в кремниевом сплаве $\Delta S_0 = 0$ соответствовала массовой доле ω_0 . а для эталона с массовой долей ω_1 получено ΔS_1 . Построить градуировочный график и определить массовую долю натрия в исследуемом образце, если получено:

Варианты	$\omega_0, \%$	$\omega_1, \%$	ΔS_1	ΔS_x
1	0,126	0,25	0,51	0,30
2	0,145	0,32	0,69	0,35
3	0,164	0,36	0,57	0,24
4	0,188	0,40	0,56	0,10
5	0,216	0,40	0,46	0,37

6. При определении кадмия в кремнии $\Delta S = 0$ соответствовала $\omega_0 = 1,05 \%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 5,62 \%$ $\Delta S_1 = 0,54$. Построить градуировочный график и определить массовую долю кадмия в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,25$.

7. При определении кальция в магнезии $\Delta S_0 = 0$ соответствовала $\omega_0 = 1,41 \%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 4,47 \%$ $\Delta S_1 = 0,36$. Построить градуировоч-

ный график и определить массовую долю кальция в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,29$.

8. Определить массовую долю калия в алюминии, если $\Delta S = 0$ соответствовала $\omega_0 = 0,015 \%$, а для массовой доли $\omega_1 = 0,15 \%$ $\Delta S = 0,75$. Построить градуировочный график и определить массовую долю калия в образце, если $\Delta S_x = 0,21$.

9. При определении марганца в бронзе $\Delta S = 0$ соответствовала массовой доле $\omega_0 = 1,77 \%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 0,83 \%$ $\Delta S_1 = 0,54$. Построить градуировочный график и определить массовую долю марганца в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,33$.

10. При определении олова в бронзе $\Delta S = 0$ соответствовала массовой доле $\omega_0 = 10,2 \%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 5,2 \%$ $\Delta S_1 = 0,52$. Построить градуировочный график и определить массовую долю олова в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,28$.

11. При определении магния в алюминиевом сплаве $\Delta S = 0$ соответствовала массовой доле $\omega_0 = 0,57 \%$, а для эталона с массовой долей $\omega_1 = 0,97 \%$ $\Delta S_1 = -0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю магния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,19$.

12. При определении содержания марганца в стали по методу трех эталонов на микрофотометре было измерено почернение линий гомологической пары: $\lambda_{Fe} = 293,690$ нм, $\lambda_{Mn} = 293,306$ нм. Определить массовую долю (%) марганца в стали по данным:

Вариант	Параметр	Эталон			Исследуемый образец
		1	2	3	
1	$\omega_{Mn}, \%$	0,33	0,89	3,03	?
	S_{Fe}	1,33	1,24	1,14	1,08
	S_{Mn}	0,95	1,06	1,20	0,96
2	$\omega_{Mn}, \%$	0,10	0,38	1,90	?
	S_{Fe}	0,98	0,94	0,99	0,75
	S_{Mn}	0,71	0,90	1,24	0,61
3	$\omega_{Mn}, \%$	0,05	0,21	0,30	?
	S_{Fe}	0,72	0,74	0,78	0,73
	S_{Mn}	0,53	0,90	1,03	0,91
4	$\omega_{Mn}, \%$	0,63	1,65	3,86	?
	S_{Fe}	0,186	0,414	0,614	0,514
	S_{Mn}	0,84	0,184	0,184	0,184
5	$\omega_{Mn}, \%$	0,87	1,37	2,19	?
	S_{Fe}	0,388	0,634	0,774	0,786
	S_{Mn}	0,462	0,464	0,424	0,452

13. Определить массовую долю (%) хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Вариант	Параметр	Эталон			Анализируемый образец
		1	2	3	
1	$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
	S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
	S_{Fe}	0,27	0,15	0,27	0,33
2	$\omega_{Cr}, \%$	0,25	0,80	1,20	?
	S_{Cr}	0,25	0,61	0,61	0,41
	S_{Fe}	0,42	0,41	0,41	0,45
3	$\omega_{Cr}, \%$	0,63	1,65	3,86	?
	S_{Cr}	0,186	0,414	0,614	0,514
	S_{Fe}	0,184	0,184	0,184	0,184
4	$\omega_{Cr}, \%$	0,93	1,97	2,34	?
	ΔS	0,23	0,60	0,71	0,44
5	$\omega_{Cr}, \%$	1,20	0,94	0,48	?
	ΔS	0,47	0,39	0,17	0,30
6	$\omega_{Cr}, \%$	0,56	1,42	1,97	?
	ΔS	0,054	0,44	0,60	0,23

14. Определить массовую долю (%) ванадия в сплаве, если при фотометрировании получены следующие данные:

Вариант	Параметры	Эталон			Исследуемый образец
		I	II	III	
1	$\omega_V, \%$	0,28	0,794	4,07	–
	S_{Fe}	0,72	0,74	0,77	0,79
	S_V	0,04	0,56	1,38	1,19
2	$\omega_V, \%$	0,32	1,26	5,01	–
	S_{Fe}	0,74	0,76	0,80	0,51
	S_V	0,12	0,80	1,50	1,07
3	$\omega_V, \%$	0,50	1,55	6,31	–
	S_{Fe}	0,73	0,75	0,72	0,76
	S_V	0,33	1,01	1,53	1,18
4	$\omega_V, \%$	0,4	1,77	7,94	–
	S_{Fe}	0,79	0,80	0,83	0,81
	S_V	0,28	1,00	1,75	1,41
5	$\omega_V, \%$	0,44	2,0	4,07	–
	S_{Fe}	0,79	0,81	0,81	0,80
	S_V	1,19	1,07	1,41	1,30
6	$\omega_V, \%$	0,11	0,97	2,79	–
	S_{Fe}	0,288	1,015	1,328	1,190
	S_V	0,608	0,662	0,585	

15. Для построения градуировочного графика при определении никеля в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega_{Ni}, \%$	3,00	3,42	3,84	4,24
$\Delta S = S_{Ni} - S_{Cu}$	0,580	0,662	0,740	0,821

Для двух линий меди на основной пластинке $\Delta S_{осн.} = 0,828$. При фотометрировании спектра образца бронзы для той же пары линий меди получено $\Delta S'_{осн.}$, а для аналитической пары Ni – Cu в спектре образца на той же пластинке ΔS_x . Определить массовую долю никеля в образцах:

Номер образца	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{осн.}$	0,765	0,828	0,822	0,804	0,790
$\Delta S'_x$	0,566	0,708	0,764	0,820	0,538

16. При определении марганца в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены результаты, приведенные в таблице. Массовой доле ω_{Mn}° соответствовала $\Delta S = 0$, а для эталона с массовой долей ω_{Mn} получено ΔS_1 . Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) марганца в исследуемом образце, если получены следующие данные ΔS_x :

Параметр	Образец				
	1	2	3	4	5
$\omega_{Mn}^{\circ}, \% (\Delta S = 0)$	0,14	0,37	0,42	0,56	1,40
$\omega_{Mn}, \%$	0,22	0,19	0,66	0,29	2,20
ΔS_1	0,26	-0,44	0,39	-0,66	0,52
ΔS_x	0,14	-0,25	0,25	-0,34	0,27

17. Для построения градуировочного графика при определении олова в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega_{Sn}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63
ΔS	0,690	0,772	0,831	0,910

Фотометрирование спектра, снятого через трехступенчатый ослабитель, показало, что для двух ступеней линии Sn $\Delta S_{ступ} = 1,055$. При фотометрировании спектра образца бронзы, сфотографированного на другой пластинке, для двух ступеней той же линии Sn получено $\Delta S_{ступ}$, а для аналитической пары Sn – Cu в спектре образца на той же пластинке – $\Delta S'_x$. Определить массовую долю (%) олова в образцах по следующим данным:

Образец	1	2	3	4	5
$\Delta S'_{ступ}$	0,930	0,920	0,890	0,900	0,910
$\Delta S'$	0,635	0,663	0,746	0,725	0,694.

18. Навеску стекла 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF раствор выпарили, остаток смочили HCl и перенесли в мерную колбу на 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из NaCl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
C(Na), мг/л	10,0	20,0	30,0	?	?	?
I _{отн}	16,0	31,5	47,5	24,0	35,0	42,5

(I_{отн} – относительная интенсивность излучения).

Построить градуировочный график и определить массовую долю натрия в образце.

19. Навеску удобрения 2,0000 г обработали при кипячении насыщенным раствором оксалата аммония; после охлаждения раствор разбавили в мерной колбе на 500 мл и профильтровали. Аликвоту фильтрата 5,00 мл разбавили до 250,0 мл. Полученный раствор фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из KCl. Данные фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор			Образец		
	1	2	3	1	2	3
C(K), мг/л	5,0	10,0	15,0	?	?	?
I _{отн}	8,0	15,0	24,2	12,7	18,4	20,8

Построить градуировочный график и определить массовую долю калия в удобрении.

20. Порцию исследуемой воды объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой в мерной колбе на 500,0 мл и фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCO₃. Результаты фотометрирования приведены в таблице:

Параметр	Стандартный раствор				Образец		
	1	2	3	4	1	2	3
C(Ca), мг/л	10,0	30,0	50,0	70,0	?	?	?
I _{отн}	16,0	47,6	80,2	111,0	32,0	76,9	101,8

Построить градуировочный график и определить концентрацию кальция (мг/л) в исследуемой воде.

21. Определение кальция в природной воде проводили методом фотометрии пламени по излучению радикалов CaOH при 622 нм. Для анализируемого раствора измерено I = 31,0 у.е., для раствора, полученного смешением 50,0 мл анализируемого и 25,0 мл стандартного (C_{Ca} = 50,0 мкг/мл) – 80,2 у.е., а для раствора контрольного опыта – 3,5 у.е. Рассчитайте содержание кальция в анализируемом растворе.

22. К двум пробам анализируемой воды добавили равные объемы стандартных растворов калия (C = 50,0 и 100,0 мкг/мл, соответственно) и измерили интенсивность излучения дублета калия (766,5 и 769,9 нм) в пламени. Соответствующие значения интенсивностей (у.е.) равны 46,5 и 76,5, а интенсивность излучения контрольного опыта – 5,5. Рассчитайте содержание калия в анализируемом образце.

23. Для определения натрия в стекле три его навески по 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10,00 и 20,00 мл стандартного раствора натрия ($C = 250,0$ мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ – воздух. Получены следующие результаты:

Раствор	1	2	3
I, у.е.	17,0	26,0	35,0.

Определите массовую долю (%) натрия в стекле.

24. Навеску стекла массой 0,1500 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , упарили, остатки обработали разбавленной HCl , перенесли в мерную колбу объемом 250,0 мл и разбавили до метки. В полученном растворе определили натрий методом добавок. В три мерные колбы объемом 50,0 мл поместили аликвоты объемом 15,00 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора $NaCl$ (50,0 мкг/мл). Все три раствора разбавили до метки и измерили интенсивность излучения натрия в пламени пропан – воздух:

Раствор	1	2	3
I, у.е.	36,0	56,5	78,0.

Интенсивность излучения раствора контрольного опыта составляет 3,5 у.е. Рассчитайте массовую долю (%) натрия в стекле

25. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетон и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с известным содержанием ванадия $\omega_{ст}$ составила $A_{ст}$ и для образца с неизвестным содержанием A_x .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

Вариант	ω , %	Оптическая плотность	
		$A_{ст}$	A_x
1	0,01	0,740	0,520
2	0,05	0,370	0,440
3	0,02	0,148	0,270

26. При определении платиновых элементов (Pd, Pt, Rh, Ir) навеску образца массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Пробы по 100,0 мкл полученного раствора поместили в электротермический атомизатор (графитовую трубку) автоматического атомно-абсорбционного спектрофотометра и на диаграммной ленте самописца записали сигнал поглощения аналитической линии элемента в виде пика высотой h_x .

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины h (мм) пиков.

$C_{ст}$ (Pd), мкг/мл	h (Pd), мм	$C_{ст}$ (Pt), мкг/мл	h (Pt), мм	$C_{ст}$ (Rh), мкг/мл	h (Rh), мм	$C_{ст}$ (Ir), мкг/мл	h (Ir), мм
0,01	8,5	0,04	17,0	0,01	12,0	0,10	12,0
0,05	45,0	0,08	34,5	0,05	59,0	0,20	24,0
0,10	90,0	0,12	52,0	0,10	118,0	0,40	48,0

Вычислить концентрацию (г/т) палладия, платины, родия и иридия в образцах для следующих вариантов:

Вариант	h_x , мм, для линии			
	Pd	Pt	Rh	Ir
1	28,0	31,0	79,0	21,0
2	44,0	39,0	74,0	35,0
3	63,0	46,0	55,0	42,0

27. Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила: 1) 0,500; 2) 0,220; 3) 0,680; 4) 0,450. Определить массовую долю (%) свинца в сплаве.

28. Для определения содержания свинца обработали пробу крови объемом 5,00 мл трихлоруксусной кислотой для коагуляции белка и отцентрифугировали. В полученном растворе установили pH 3, добавили раствор пирролидиндитиокарбамината аммония, экстрагировали образующееся внутрикомплексное соединение свинца двумя порциями по 5,00 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединили, распылили в пламени ацетилен – воздух. Оптическая плотность, измеренная при 283,3 нм, составила 0,502. Для двух аликвот по 5,00 мл стандартных растворов, содержащих 0,40 и 0,60 мкг Pb и обработанных аналогично, оптические плотности составили 0,396 и 0,599. Рассчитайте количество свинца (мкг) в пробе крови.

29. При определении свинца в моче атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен – воздух применили метод добавок. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы мочи по 50,00 мл и добавили к ним 0,00, 0,25 и 0,50 мл стандартного раствора свинца (50 мг/л), соответственно. Пробы подкислили до pH 2,8 и проэкстрагировали 1,0 мл 4%-ного раствора пирролидиндитиокарбамината аммония в метил-н-амилкетоне. Органическую фазу отделили, распылили в пламя ацетилен – воздух и измерили оптическую плотность при 283,31 нм. Измеренные значения составили 0,214, 0,435 и 0,650, соответственно, а оптическая плотность раствора контрольного опыта составила 0,045. Определите концентрацию свинца в моче (мг/л).

30. Образец животной ткани массой m г сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов.

К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащих $C_0 = 0$; $C_1 = 2,0$; $C_2 = 4,0$; $C_3 = 8,0$ мкг/мл Ca и такое же количество соли лантана, как в анализируемом растворе. На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм). Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

Вариант	m, г	Атомное поглощение			
		$A(x/2)$	$A(x+C_1)/2$	$A(x+C_2)/2$	$A(x+C_3)/2$
1	0,15	0,050	0,116	0,185	0,320
2	0,20	0,075	0,150	0,226	0,380
3	0,25	0,110	0,185	0,260	0,410

31. После соответствующей пробоподготовки получили 5,00 мл кальций-содержащего раствора из 0,25 г биологического материала. Отобрали из этого раствора порции по 1,00 мл, и ко всем из них, кроме первой, добавили соответственно 2,0; 4,0; 8,0 мкг кальция, после чего довели объемы всех растворов до 2,00 мл. Пользуясь лампой с кальциевым полым катодом, провели атомно-абсорбционное определение, при котором получили следующие значения оптической плотности:

$A(x/2)$	$A(x+C_1)/2$	$A(x+C_2)/2$	$A(x+C_3)/2$
0,110	0,185	0,260	0,410

Построить градуировочный график по методу добавок и найти концентрацию кальция в биологическом материале (мг/кг).

32. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В мерные колбы 50,00 мл ввели пробы анализируемого и стандартного (12,0 мкг/мл) растворов хрома, разбавили до метки водой, распылили в пламя ацетилен – закись азота и измерили оптическую плотность при 357,9 нм. Результаты приведены ниже:

Объемы растворов, мл		A	Объемы растворов, мл		A
анализируемого	стандартного		анализируемого	стандартного	
10,0	0,0	0,205	10,0	20,0	0,383
10,0	10,0	0,26	10,0	20,0	0,472

Какова концентрация (мкг/мл) хрома в анализируемом растворе?

2.6. МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80 %. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

2. Выразить оптическую плотность в процентах пропускания: а) 0,054; б) 0,801; в) 0,521.

3. Переведите данные измерения пропускания в оптическую плотность: а) 22,2 %; б) 52,5 %; в) 79,8 %.

4. Пропускание раствора, содержащего 3,2 мг Al в 100,0 мл, измеренное при 480 нм в кювете с $l = 2$ см, равно 34,6 %. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения этого вещества.

5. Коэффициент молярного поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитать оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2,0$ см.

6. Светопропускание раствора окрашенного комплекса алюминия состава 1:1, содержащего 10 мкг/мл алюминия, равно 56,2 % при $\lambda = 487$ нм и $l = 1$ см. Определить коэффициент молярного поглощения комплекса.

7. Светопропускание раствора индикатора, измеренное при $\lambda = 650$ нм в кювете с $l = 3$ см, равно 30,2 %. Чему равна оптическая плотность этого же раствора, если $l = 1$ см.

8. Для вычисления величины молярного коэффициента поглощения 4,0 мл раствора соли титана (IV) с концентрацией $\text{Ti} \cdot 10^{-4}$ моль/л поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, подкислили, добавили пероксид водорода и довели до метки дистиллированной водой. Поглощение комплекса $[\text{TiO}_2]^{2+}$, измеренное при $\lambda = 440$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равно 0,30. Вычислить величину молярного коэффициента поглощения.

9. Вычислить коэффициент молярного поглощения комплекса меди (состав 1:1), если оптическая плотность раствора, содержащего 0,50 мг меди в 250,0 мл при толщине поглощающего слоя 1 см, равна 0,150.

10. Из навески цветного сплава 0,3500 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250,0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с $l = 1$ см была равна 0,200. Определить массовую долю меди, если коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 450.

11. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди (II) в тетрахлориде углерода при $\lambda = 550$ нм равен $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю (%) меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в CCl_4 и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете $l = 5,0$ см?

12. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ в изоамиловом спирте при $\lambda = 475$ нм равен $\varepsilon = 1,50 \cdot 10^4$. Вычислить минимальную массовую долю (%) молибдена в почве, которую можно определить этим методом, если из навески почвы массой 20,00 г извлекают молибден в 200,0 мл оксалатного буферного раствора. Отбирают 150,0 мл фильтрата и после соответствующей обработки экстрагируют образующийся $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ 15,00 мл изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете $l = 3,0$ см. Минимальную оптическую плотность принимают равной 0,020.

13. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до 100,0 мл. К 5,00 мл раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до 50,00 мл и фотометрируют при $l = 1,0$ см, $\lambda = 470$ нм ($\varepsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности 0,435 и приблизительная массовая доля (%) никеля в стали равна: 1) 0,5 %; 2) 1,0 %; 3) 5,0 %.

14. Для определения железа (III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют необходимые реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 420$ нм ($\varepsilon = 6,0 \cdot 10^3$) и толщине кюветы l (см).

Рассчитать массу навески кислоты для анализа по следующим данным:

Вариант	1	2	3
$\omega_{\text{Fe}}, \%$	0,001	0,005	0,010
$l, \text{см}$	5	3	1.

Оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

15. При фотоколориметрическом определении железа методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,175 мг Fe^{3+} , равна 0,248. Какова массовая доля железа в руде, если навеску ее, равную 0,2000 г, растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, для анализа отобрали 0,50 мл раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0,200?

16. Коэффициент молярного поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$, г/мл?

17. Для определения меди в сплаве из навески 0,3000 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250,0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0,250. Определить массовую долю меди в сплаве; коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.

18. Сплав анализировали на содержание титана фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. Навеска сплава 0,3560 г переведена в мерную колбу вместимостью 200,0 мл; 5,0 мл полученного раствора помещены в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и подготовлены для фотометрирования. Оптическая

плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составляла 0,570. Оптическая плотность стандартного раствора, приготовленного аналогично и содержащего 0,005 мг/мл Ti, составляла 0,530. Вычислить массовую долю титана в исследуемом образце.

19. Для определения железа в воде в мерных колбах вместимостью 50,0 мл были приготовлены стандартный и исследуемый растворы. Для приготовления стандартного раствора взяли 8,0 мл раствора железа (III) ($C_{\text{Fe}} = 0,0100$ мг/мл), а для приготовления исследуемого – 25,0 мл исследуемой воды. После добавления соответствующих реактивов оптическую плотность растворов определили на фотоэлектроколориметре: $A_{\text{ст.}} = 0,65$; $A_{\text{x}} = 0,62$. Вычислить концентрацию железа в исследуемом растворе в мг/л.

20. Определение никеля в стали проводили фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Навеска стали 0,2010 г после растворения переведена в мерную колбу вместимостью 100,0 мл. Для фотометрирования 5,0 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 200,0 мл. Оптическая плотность этого раствора составляла 0,300. В другую мерную колбу вместимостью 200,0 мл поместили стандартный раствор, содержащий 0,045 мг никеля, и подготовили для фотометрирования аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность стандартного раствора составляла 0,330. Вычислить массовую долю никеля в исследуемой стали.

21. Навеску стали массой 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор дистиллированной водой до 50,0 мл. Из 5,00 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100,0 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,12. Из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100,0 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавления до 100,0 мл были получены следующие значения оптической плотности:

V, мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25.

Вычислить массовую долю молибдена в стали.

22. Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0,1000 г его в мерной колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл этого раствора, обработали реактивом и довели до метки. Измерили оптические плотности стандартных растворов и получили:

V _{ст.} , мл	0,5	1,0	1,5	2,0
A	0,231	0,465	0,690	0,940.

Определить массовую долю MoO_3 в минерале, если навеска минерала массой 0,2400 г, растворена в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, к 10,0 мл этого раствора прибавлен тот же реактив и объем раствора доведен до 50,0 мл. Оптическая плотность такого раствора равна 0,510.

23. Для построения градуировочного графика с целью определения ионов NO_3^- в воде использовали стандартный раствор KNO_3 с $T(\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-) = 0,01$ г/мл. Пробы раствора в диапазоне 0,1 – 0,8 мл обработали необходимыми реактивами, прибавили 0,1 % -й раствор хромотроповой кислоты, довели объем до 10,0 мл концентрированной серной кислотой и измеряли оптическую плотность в кювете с $l = 3$ см. Результаты измерений представлены ниже:

V, мл	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
A	0,100	0,202	0,418	0,603	0,802.

Пробу анализируемой воды объемом 2,5 мл провели через все стадии анализа, как и стандартный раствор, и измерили оптическую плотность этого раствора, она оказалась равной 0,550. Определить содержание ионов NO_3^- в анализируемой воде, г/л, во сколько раз концентрация ионов NO_3^- ниже ПДК, которая равна 10 мг/л?

24. При определении ниобия измеряли интенсивность флуоресценции комплекса Nb с люмогаллионом ИРЕА при температуре жидкого азота. Для устранения влияния алюминия вводили оксалат аммония. Стандартные растворы содержали 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 мкг Nb в 1 мл. После прибавления к 1 мл стандартного раствора тех же реактивов, что и в случае исследуемого, интенсивность флуоресценции замороженных растворов ($I_{\text{ст}}$) составила 4; 7; 13 и 21.

Вычислить массовую долю (%) ниобия в пробе, если навеску образца массой m (мг) растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл, на анализ взяли 1,0 мл полученного раствора и измерили интенсивность флуоресценции I_x :

Вариант	1	2	3
m , мг	350	520	370
I_x	6	8	11

25. При определении циркония по флуоресценции цирконий-моринового комплекса после сплавления 0,25 г руды с содой и выщелачивания плава водой к раствору добавили 6 М HCl и довели объем до 25,00 мл. В мерную колбу вместимостью 25,00 мл отобрали 2,00 мл анализируемого раствора, добавили тиогликолевую кислоту для восстановления Fe (III), концентрированную HCl , спиртовой раствор морины и довели водой до метки. Таким же образом приготовили стандартный раствор с содержанием 2 мкг циркония в 25,00 мл. Измерили интенсивность флуоресценции этих растворов: $I_{x1} = 35$ и $I_1 = 70$. В анализируемом и стандартном растворах растворили одинаковую навеску ЭДТА – гасителя флуоресценции только цирконий-моринового комплекса и вновь измерили интенсивности флуоресценции растворов $I_{x2} = 3,0$ и $I_2 = 4,0$.

Вычислить массовую долю (%) циркония в руде.

26. Для построения градуировочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА навеску $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,1054 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл этого раствора разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл (раствор А).

При приготовлении четырех стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50,00 мл внесли 1,5; 2,5; 3,5 и 5,0 мл раствора А и раствор люмомаг-

незона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 37; 56; 75 и 103 соответственно.

Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствора люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б).

Построить градуировочный график и определить концентрацию (мг/мл) магния в анализируемом растворе, если интенсивность флуоресценции раствора Б равна I_x :

Вариант	1	2	3	4
I_x	45	71	95	63.

27. Для люминесцентного определения бора навеску руды массой m (г) растворили и после соответствующей обработки довели объем до 100,0 мл. Затем к 1,0 мл этого раствора добавили спиртовой раствор бензоина и измерили интенсивность люминесценции (I_x). Стандартные растворы содержали 4,0; 10,0 и 20,0 мг бора в 100 мл. После прибавления к 1,0 мл каждого стандартного раствора тех же реактивов и в тех же количествах, как и в случае исследуемого раствора, интенсивность люминесценции их оказалась равной 38, 65 и 108 соответственно. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) бора в руде по следующим данным:

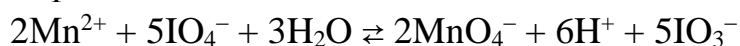
Вариант	1	2	3	4
m , г	0,2000	0,3600	0,2182	0,2500
I_x	60	100	74	86.

28. Для люминесцентного определения алюминия в латуни навеску латуни массой m (г) растворили и после соответствующей обработки довели объем до 500,0 мл. Затем 10,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-черного и довели объем до метки. Интенсивность люминесценции полученного раствора оказалась равной I_x . Интенсивность четырех стандартных растворов, содержащих в 100,0 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 60; 82; 104 и 126 соответственно.

Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4
m , г	0,1000	0,0800	0,1600	0,1500
I_x	72	56	109	91.

29. При фотометрическом определении Mn (II) в стали методом добавок пробу стали растворили в разбавленной азотной кислоте, прокипятили и отобрали две аликвотные части раствора в одинаковые мерные колбы. В одну из колб добавили стандартный раствор, содержащий 20,0 мг/мл Mn (II). В обеих колбах Mn (II) окислили до MnO_4^- действием периодата калия и растворы довели до метки дистиллированной водой:



Поглощение полученных растворов, измеренное на фотоэлектроколориметре, составляло соответственно $A_x = 0,6$ и $A_{x+ст} = 0,8$. Определить содержание Mn (II) в анализируемом растворе, г/мл.

30. В две мерные колбы на 100,0 мл поместили по V мл сточной воды. В одну колбу добавили 10,0 мл стандартного раствора CuSO_4 ($T_{\text{Cu}} = 0,0010000$). В обе колбы ввели растворы аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили до метки водой. При фотометрировании растворов получили оптические плотности A_x и $A_{x+ст}$. Определить концентрацию меди в сточной воде (г/л) для следующих вариантов:

Варианты	1	2	3	4	5
V , мл	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
A_x	0,24	0,28	0,32	0,40	0,434
$A_{x+ст}$	0,38	0,42	0,46	0,54	0,560

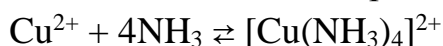
31. Навеску стали массой 0,2500 г растворили в смеси кислот и разбавили раствор до 100,0 мл. Три аликвоты по 25,0 мл поместили в мерные колбы вместимостью 50,0 мл. К первой аликвоте добавили стандартный раствор сульфата титана, содержащий 0,5 мг Ti, растворы H_2O_2 и фосфорной кислоты, ко второй – реактивы H_2O_2 и H_3PO_4 , к третьей только H_3PO_4 (нулевой раствор). Содержимое колб довели до метки водой. Растворы в двух первых колбах фотометрировали относительно третьего раствора в одинаковых кюветах. Получили величины оптической плотности: $A_{x+ст} = 0,65$ и $A_x = 0,25$. Рассчитать массовую долю титана в стали.

32. При фотометрическом определении ванадия по методу добавок навеску стали массой m (г) перевели в раствор и его объем довели до 50,0 мл. В две мерные колбы на 50,0 мл отобрали аликвоты раствора по 20,0 мл. В одну из колб добавили стандартный раствор ванадия, содержащий 0,0030 г ванадия, затем в обе колбы прилили пероксид водорода и довели водой до метки.

Вычислить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании растворов получили следующие оптические плотности A_x и $A_{x+ст}$:

Варианты	1	2	3	4
m , г	0,5000	0,6572	0,7468	0,9580
A_x	0,200	0,230	0,250	0,280
$A_{x+ст}$	0,480	0,510	0,530	0,560

33. При определении содержания меди в сплаве методом добавок навеску сплава ($m_{\text{сп}}$) перевели в раствор и объем раствора довели в мерной колбе до 50,0 мл. Аликвоты растворов (10,0 мл) перевели в две мерные колбы вместимостью 50,0 мл. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 100 мкг меди. В обе колбы ввели необходимые количества водного раствора аммиака и растворы в колбах довели до метки дистиллированной водой:



Определить массовую долю меди в сплаве, если при фотометрировании были получены следующие данные:

Вариант	1	2	3	4
A_x	0,54	0,57	0,52	0,55
$A_{x+ст}$	0,65	0,60	0,64	0,65
$m_{сп, Г}$	0,4880	0,5022	0,4516	0,4937

34. При определении содержания никеля в сплаве применили метод дифференциальной фотометрии. Навеску сплава 0,3744 г после перевода в раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и раствор довели до метки дистиллированной водой. Аликвоту 10,0 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, после создания аммиачной среды добавили бромную воду и раствор диметилглиоксима ($C_4N_2H_3O_2$) и довели до метки дистиллированной водой, при этом образовалось винно-красное комплексное соединение никеля. Оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего 20 мкг/мл Ni, равна 0,28, оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 31 мкг/мл Ni, равна 0,42. Определить массовую долю никеля в сплаве.

35. Относительная оптическая плотность раствора сульфосалицилатного комплекса железа (III) равна $A_{отн.,x} = 0,290$ ($l = 5$ см). Вычислить концентрацию мг/мл железа, если раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в 50,0 мл, а молярный коэффициент поглощения сульфосалицилатного комплекса железа (III) равен 3000.

36. Для построения градуировочного графика $A_{отн.} - C_{Mn}$ в мерные колбы вместимостью 250,0 мл поместили 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0 мл стандартного раствора, содержащего 1,25 мг/мл Mn, и окислили марганец до перманганат-иона. Оптическую плотность измерили относительно раствора, содержащего 12,5 мг Mn в 250,0 мл и получили:

Объем стандартного раствора, мл	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
$A_{отн.}$	0,200	0,400	0,60	0,80	1,01

Навеску руды 0,5000 г растворили и раствор разбавили до 1000 мл. В 50,0 мл фильтрата окислили марганец до перманганат-иона и разбавили раствор до 250,0 мл. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика. Вычислить массовую долю марганца в образцах руды, если для них получены величины $A_{отн. x}$: 1) 0,320; 2) 0,420; 3) 0,560.

37. Анализ пероксида водорода основан на окислении им железа (II) и фотометрическом определении избытка железа (II) с 1,10-фенантролином. Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 50,0 мл поместили 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 мл стандартного раствора H_2O_2 с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В каждую колбу добавили хлорную кислоту, ацетат натрия, железо (II), 1,10-фенантролин и разбавили до метки водой. Измерили относитель-

ные оптические плотности, используя раствор сравнения с наибольшим содержанием H_2O_2 (шестой раствор) и получили:

Объем стандартного раствора, мл	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
$A_{\text{отн.}}$	0,340	0,270	0,205	0,135	0,070	0

Вычислить концентрацию (моль/л) H_2O_2 , если 20,0 мл исследуемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 500,0 мл, отобрали аликвоту 5,0 мл в колбу вместимостью 50,0 мл, добавили указанные выше реактивы, фотометрировали как при построении градуировочного графика. Получены следующие результаты: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,120$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,170$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,255$.

38. Навеску 0,5046 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ растворили в хлорной кислоте и разбавили до 1000 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мл этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора и получили:

Объем стандартного раствора, мл	20,0	25,0	30,0	35,0
$A_{\text{отн.}}$	0,186	0,285	0,380	0,475

Навеску 0,3000 г нитроаммофоски растворили в соляной кислоте и разбавили раствор до 250,0 мл. Аликвоту 20,0 мл поместили в колбу вместимостью 50,0 мл и выполнили все операции как при построении градуировочного графика. Вычислить массовую долю P_2O_5 в нитроаммофоске, если для различных образцов получили: 1) $A_{\text{отн. x}} = 0,365$; 2) $A_{\text{отн. x}} = 0,415$; 3) $A_{\text{отн. x}} = 0,455$.

39. Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению при 253 нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, найдена равной $A_{\text{отн. ст}} = 0,412$. У исследуемого раствора эта величина равна $A_{\text{отн. x}} = 0,396$. В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием 30,0 мг/л антрацена. Вычислить концентрацию антрацена, мг/л, в исследуемом растворе.

40. При определении никеля методом дифференциальной фотометрии, из навески стали массой 0,2542 г, после соответствующей обработки получили 100,0 мл окрашенного раствора окисленного диметилглиоксимата никеля. Относительная оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,550. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием никеля 8,0; 10,0 и 12,0 мг в 100,0 мл, измерили их оптические плотности и соответственно получили 0,24; 0,46; 0,70. Раствор сравнения содержал 6,0 мг Ni в 100,0 мл. Определить массовую долю никеля в стали.

41. Для приготовления стандартного раствора циркония навеску $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ массой 0,3533 г растворили в 100,0 мл хлороводородной кислоты. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,20; 1,50; 1,70; 2,00 мл стандартного раствора, прибавили галлоцианин МС (циркониин) и довели до

метки водой. Измерили оптические плотности относительно первого раствора. Получили величины $A_{\text{отн}}$ для второго, третьего, четвертого и пятого растворов соответственно: 0,100; 0,235; 0,330; 0,470.

Навеску циркониевого сплава массой m (г) растворили в 100,0 мл смеси кислот. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл отобрали аликвоту 2,00 мл, добавили цирконин и довели до метки. Измерили относительную оптическую плотность $A_{\text{отн},x}$ как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) циркония в сплаве для вариантов:

Вариант	1	2	3
m , г	0,1120	0,1242	0,1460
$A_{\text{отн},x}$	0,320	0,380	0,440.

42. Из навески руды массой m (г), содержащей ниобий, после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 25,00 мл поместили 2,00; 3,00 и 3,00 мл полученного раствора и в третью колбу добавили 1,00 мл стандартного, содержащего 10,0 мкг/мл ниобия. В каждую колбу прилили ЭДТА, винную и серную кислоты, люмогаллион ИРЕА, нагрели для ускорения реакции комплексообразования, охладили и довели до метки. Оптические плотности второго ($A_{\text{отн}2}$) и третьего ($A_{\text{отн}3}$) растворов измерили относительно раствора в первой колбе.

Вычислить массовую долю (%) ниобия в руде для следующих вариантов:

Вариант	1	2	3
m , г	0,1000	0,1500	0,2500
$A_{\text{отн}2}$	0,325	0,310	0,245
$A_{\text{отн}3}$	0,510	0,495	0,430

43. Навеску шихты 0,0200 г, содержащую Fe и Ti, перевели в раствор, поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и раствор довели до метки дистиллированной водой. Аликвоту 10,0 мл полученного раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, создали сернокислую среду, прибавили салициловую кислоту и раствор довели до метки дистиллированной водой. Образовались салицилатные комплексы железа (III) и титана (IV). При фотометрировании полученного раствора в кювете с $l = 1$ см при 370 нм и 520 нм получили соответственно $A_{370} = 0,800$ и $A_{520} = 0,300$. Коэффициенты молярного поглощения равны:

I	II
салицилатный комплекс титана (IV)	салицилатный комплекс железа (III)
$\epsilon_{370} = 1,5 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$
$\epsilon_{520} \quad -$	$2,0 \cdot 10^3$

Определить массовую долю Fe и Ti в шихте.

44. Навеску стали 0,2000 г растворили, отделили мешающие ионы, окислили марганец до MnO_4^- и хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Объем раствора довели до 100,0 мл и измерили его оптическую плотность при 540 нм и 400 нм. Для построения граду-

ировочных графиков использовали стандартные растворы перманганата с $T_{Mn} = 0,0001090$ и бихромата с $T_{Cr} = 0,001210$. В мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 5,0; 8,0 и 10,0 мл стандартного раствора перманганата или бихромата и фотометрировали с теми же светофильтрами.

Рассчитать массовую долю (%) марганца и хрома в стали по следующим данным для следующих вариантов:

Оптическая плотность	Стандартные растворы, V мл						Исследуемый раствор		
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇					
	5,0	8,0	10,0	5,0	8,0	10,0	1	2	3
A ₅₄₀	0,230	0,365	0,460	–	–	–	0,280	0,330	0,370
A ₄₀₀	0,095	0,150	0,190	0,430	0,640	0,780	0,820	0,760	0,720

45. Для приготовления стандартных растворов титана (IV) и ванадия (V) навеску стали, не содержащую ванадий и титан, растворили в азотной кислоте. В шесть мерных колб на 50,0 мл поместили одинаковые аликвоты полученного раствора, добавили 0,5; 1,0; 1,5 мл раствора, содержащего 0,2 мг/мл титана (IV) или ванадия (V), пероксид водорода и довели до метки. Измерили оптические плотности пероксидных комплексов титана (IV) при 400 нм и ванадия (V) при 400 и 619 нм относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме H₂O₂. Получили следующие величины для построения градуировочного графика:

Оптическая плотность при λ , нм	Стандартные растворы содержат, мл					
	Ванадия (V)			Титана (IV)		
	0,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,50
A ₄₀₀	0,165	0,340	0,570	0,290	0,575	0,860
A ₆₁₉	0,060	0,120	0,185	0	0	0

Навеску стали m (г) растворили в азотной кислоте и раствор разбавили до 100,0 мл. Аликвоту 10,0 мл отобрали в колбу вместимостью 50,0 мл, добавили растворы H₂O₂, HNO₃ и довели до метки водой. Измерили оптическую плотность при 400 и 619 нм относительно аликвоты исследуемой смеси, не содержащей H₂O₂. Вычислить массовую долю (%) ванадия и титана в стали для следующих вариантов:

Варианты	I	II	III
Навеска стали m , г	0,2000	0,2500	0,3000
A ₄₀₀	0,920	0,940	0,900
A ₆₁₉	0,115	0,105	0,180

46. Молярные коэффициенты поглощения 8-оксихинолятов и кобальта (II) и никеля (II) в растворе HCl – ацетон при 365 нм равны $\epsilon_{Co} = 3529$, $\epsilon_{Ni} = 3228$. При $\lambda = 700$ нм свет поглощает только оксихинолят кобальта: $\epsilon_{Co} = 428,9$. Из 10,0 мл исследуемого раствора получили осадки оксихинолятов кобальта и никеля, растворили их в 25,0 мл смеси HCl – ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете $l = 1$ см. Вычислить содержание (мкг/мл) кобальта и ни-

келя в растворе для следующих вариантов: 1) $A_{365} = 0,820$; $A_{700} = 0,083$; 2) $A_{365} = 0,860$; $A_{700} = 0,050$; 3) $A_{365} = 0,920$; $A_{700} = 0,075$.

47. Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 50,0 мл поместили 5,0; 8,0; 10,0 мл раствора железо-аммонийных квасцов с $T_{Fe} = 0,000050$, добавили соляную кислоту и тиоцианат калия, довели до метки водой и измерили оптическую плотность при 496 нм:

V, мл	5,00	8,00	10,00
A	0,365	0,895	0,750.

Исследуемый раствор, содержащий железо и никель, разбавили в колбе вместимостью 100,0 мл, отобрали две аликвоты по 20,0 мл в колбы вместимостью 50,0 мл. Одну пробу разбавили до метки водой, ко второй пробе прилили HCl, KSCN и также довели до метки водой. Оптическая плотность первой пробы при 496 нм равна $A_{Ni} = 0,080$. Оптические плотности второй пробы для разных вариантов равны: 1) 0,46; 2) 0,53; 3) 0,66; 4) 0,74. Рассчитать массу железа, мг, в растворе.

48. При конденсации с анилином фурфурол C_4H_3OCHO образует соединение красного цвета $C_4H_3OCH(C_6H_4NH_2)_2$, молярный коэффициент поглощения которого при 518 нм равен $\epsilon(1)_{518} = 6,20 \cdot 10^4$. Фурфурол и его производные при конденсации с бензидином образуют соединения желтого цвета. При 413 нм молярные коэффициенты поглощения продуктов конденсации равны: $\epsilon(1)_{413} = 2,00 \cdot 10^2$ (для фурфурола), $\epsilon(2)_{413} = 1,00 \cdot 10^3$ (для метилфурфурола и других производных).

На анализ взяли V(мл) сточной воды производства пластмасс, отогнали фурфурол и его производные в колбу вместимостью 500,0 мл и довели до метки водой. К аликвоте объемом 5,00 мл добавили приготовленную смесь реактивов, содержащую анилин, и разбавили водой до 20,00 мл. Измерили оптическую плотность при 518 нм (A_{518}) в кювете $l = 1,0$ см. К другой аликвоте объемом 50,0 мл добавили солянокислый раствор бензидина и разбавили до 100,0 мл. Измерили оптическую плотность при 413 нм (A_{413}) в кювете $l = 5,0$ см.

Вычислить концентрацию (мг/л) фурфурола ($M(C_4H_3OCHO) = 96,0854$ г/моль) и его производных в расчете на метилфурфурол [$M(C_5H_5OCHO) = 110,1158$ г/моль] в сточных водах для следующих вариантов:

Вариант	Объем пробы сточной воды V, мл	A_{518}	A_{413}
1	100	0,525	0,451
2	200	0,480	0,410
3	250	0,410	0,350

49. В две делительные воронки поместили по 50,00 мл стандартных растворов кобальта (0,30 мкг/мл) и никеля (0,10 мкг/мл), добавили N, N'-диэтилдитиокарбамат и экстрагировали образовавшиеся комплексы CCl_4 . Экстракты собрали и разбавили до 10,00 мл CCl_4 . Измерили оптическую плотность обоих экстрактов при 367 и 328 нм в кюветах $l = 1,0$ см и получили: $A_{367, Co} = 0,365$; $A_{328, Co} = 0,100$; $A_{367, Ni} = 0,186$; $A_{328, Ni} = 0,300$.

Аликвоту анализируемого раствора объемом 50,00 мл, содержащего кобальт и никель, поместили в делительную воронку и добавили все реактивы, как для стандартных растворов. Оптическую плотность полученного экстракта (10,00 мл CCl_4) измерили при 367 и 328 нм, $l = 1,0$ см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в анализируемом растворе по приведенным результатам измерений: 1) $A_{367} = 0,385$; $A_{328} = 0,310$; 2) $A_{367} = 0,410$; $A_{328} = 0,320$; 3) $A_{367} = 0,515$; $A_{328} = 0,425$.

50. Оптическую плотность стандартных растворов, содержащих 0,0600 мг/мл красителя кислотного красного или кислотного синего, измерили при $l = 1,0$ см, $\lambda = 500$ нм: $A_{500 \text{ крас}} = 0,250$, $A_{500 \text{ син}} = 0,540$ и при $\lambda = 440$ нм, $A_{440 \text{ крас}} = 0,740$, $A_{440 \text{ син}} = 0,380$.

Порцию исследуемого раствора объемом 10,00 мл разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и измерили оптическую плотность в кювете с $l = 1,0$ см при указанных длинах волн.

Вычислить концентрацию (г/л) красителей для следующих вариантов: 1) $A_{500} = 0,320$; $A_{440} = 0,650$; 2) $A_{500} = 0,430$; $A_{440} = 0,560$; 3) $A = 0,530$; $A_{440} = 0,720$.

51. Навеску руды массой m г растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe^{2+} раствором перманганата калия фотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Вариант	Навеска образца m , г	Концентрация раствора $KMnO_4$	Оптическая плотность раствора после добавления мл $KMnO_4$					
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
1	1,0389	0,1075 М ($f_{\text{экв}}=1/5$)	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150
2	1,0200	$T=0,003109$	0,010	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240
3	0,9987	$T(KMnO_4/Fe)=0,005544$	0,020	0,020	0,075	0,140	0,200	0,265

52. Навеску сплава массой m г растворили и после соответствующей обработки ионы Cu^{2+} оттитровали комплексоном III спектрофотометрическим методом при 620 нм. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве по следующим данным:

Вариант	Навеска образца m , г	Концентрация комплексона, М	Оптическая плотность раствора после добавления мл комплексона					
			1,0 мл	2,0 мл	3,0 мл	4,0 мл	5,0 мл	6,0 мл
1	0,5112	0,09842	0,160	0,250	0,350	0,440	0,450	0,450
2	0,9968	0,1014	0,185	0,280	0,385	0,485	0,525	0,525
3	0,2112	0,05215	0,100	0,190	0,275	0,350	0,350	0,350

53. Навеску стали массой m (г) растворили, хром окислили до дихромата и оттитровали раствором FeSO_4 спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) хрома в стали по следующим данным:

Вариант	Навеска образца m , г	Концентрация раствора FeSO_4	Оптическая плотность раствора после добавления мл FeSO_4						
			10мл	12мл	14мл	16мл	18мл	20мл	22мл
1	0,5016	0,09916 М ($f_{\text{экв.}}=1$)	0,800	0,610	0,420	0,235	0,080	0,080	0,080
2	0,2975	$T=0,01519$	0,610	0,450	0,290	0,135	0,070	0,070	0,070
3	0,7215	$T(\text{FeSO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=$ 0,004903	0,440	0,310	0,180	0,050	0,050	0,050	0,050

54. Навеску m (г) амина растворили в 25,0 мл безводной CH_3COOH и 10,0 мл полученного раствора оттитровали 0,0400 М HClO_4 (в безводной CH_3COOH) спектрофотометрическим методом. Построить кривую титрования и вычислить массовую долю (%) амина в образце по следующим данным:

Вариант	Амин	Навеска m , г	Оптическая плотность раствора после добавления мл HClO_4						
			0мл	0,5мл	1,0мл	1,5мл	2,0мл	2,5мл	3,0мл
1	м-нитроанилин $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	0,0238	0,780	0,540	0,300	0,070	0	0	0
2	о-нитроанилин $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	0,0240	0,600	0,420	0,250	0,180	0,180	0,180	0,180
3	п-нитроанилин $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	0,0185	0,640	0,440	0,250	0,130	0,130	0,130	0,130
4	п-нитрозо диметиланилин, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	0,0198	0,920	0,750	0,570	0,500	0,500	0,500	0,500

55. Навеску массой 0,0515 г салицилата натрия (молярная масса $M(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = 160,1$ г/моль) растворили в ледяной уксусной кислоте и оттитровали фотометрическим методом с индикатором тропеолином 00 при 540 нм на фотометре ЛМФ-69, используя в качестве титранта 0,1000 М HClO_4 в ледяной уксусной кислоте. Рассчитать массовую долю (%) салицилата натрия в препарате по результатам титрования:

$V(\text{HClO}_4)$,мл	0,0	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,6	
A	0,02	0,04	0,04	0,05	0,07	0,11	0,15	
$V(\text{HClO}_4)$,мл	2,8	3,0	3,1	3,2	3,4	3,6	4,0	4,4
A	0,23	0,44	0,68	1,04	1,07	1,07	1,07	1,07

56. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, если при фотометрическом титровании этим раствором навеска массой 0,0696 г дифенилгуанидина (молярная масса

$M(C_{13}H_{13}N_3) = 211,28$ г/моль) в ледяной уксусной кислоте с индикатором тропеолином 00 при 540 нм получены следующие результаты:

$V(HClO_4)$,мл	0,0	1,0	2,0	2,4	2,8	3,2	3,4	3,6
A	0,07	0,07	0,08	0,09	0,10	0,13	0,17	0,33
$V(HClO_4)$,мл	3,7	3,8	4,0	4,2	4,4	4,8	5,0	
A	0,67	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07.

57. Из 100,00 мл сточной воды экстрагировали гербицид – которан хлороформом. Экстракт упарили, перенесли в кювету и оттитровали при $\lambda = 290$ нм уксуснокислым раствором $HClO_4$ ($T(HClO_4/(\text{кото́ран})) = 0,000300$ г/мл). Вычислить концентрацию (г/мл) которана в воде по следующим результатам:

Вариант	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $HClO_4$										
	0,0	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00	2,40	2,80	3,20	3,60	4,00
1	0,315	0,215	0,125	0,060	0,035	0,030	0,020	0,015	–	–	–
2	0,345	0,290	0,240	0,190	0,140	0,095	0,070	0,050	0,040	0,030	0,020
3	0,375	0,335	0,300	0,265	0,225	0,190	0,155	0,125	0,100	0,085	0,070

2.7. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

1. Для определения молибдена использовали реакцию окисления иодиона перекисью водорода, катализируемую соединениями молибдена. В три мерные колбы на 50,0 мл внесли 5,0; 10,0 и 15,0 мл раствора $(NH_4)_2MoO_4$, $T((NH_4)_2MoO_4/Mo) = 4,45 \cdot 10^{-8}$. Исследуемый раствор также поместили в мерную колбу на 50,0 мл. После добавления необходимых реагентов измерили оптическую плотность A в зависимости от времени τ для всех четырех растворов и построили график, по которому определили тангенсы углов наклона прямых ($tg\alpha$), приведенных в таблице.

Построить калибровочный график в координатах $tg\alpha - C_{Mo}$ и определить содержание молибдена (г) в исследуемых растворах.

Стандартные растворы			Исследуемый раствор				
			Варианты				
$tg\alpha_1$	$tg\alpha_2$	$tg\alpha_3$	1	2	3	4	5
0,75	1,00	1,25	0,95	1,10	0,85	1,21	1,31

2. Для определения вольфрама использовали реакцию окисления иодиона перекисью водорода, катализируемую соединениями вольфрама. Был применен дифференциальный вариант метода тангенсов. В три мерные колбы емкостью 50,0 мл внесли 3,00; 5,50 и 8,00 мл раствора Na_2WO_4 ($T(Na_2WO_4/W) = 1,045 \cdot 10^{-7}$). Исследуемый раствор также поместили в мерную колбу на 50,0 мл. После добавления необходимых реагентов измерили оптиче-

скую плотность A в зависимости от времени τ для всех растворов. По приведенным в таблице данным построить графики в координатах $A - \tau$ и $\operatorname{tg}\alpha - C_0$ и определить содержание вольфрама (г) в исследуемых растворах.

τ , мин.	Оптическая плотность, A							
	Стандартные растворы, мл			Исследуемые растворы				
	3,00	5,50	8,00	1	2	3	4	5
2,0	0,065	0,115	0,180	0,085	0,102	0,145	0,085	0,102
2,5	0,077	0,140	0,220	0,102	0,124	0,180	0,102	0,124
3,0	0,093	0,166	0,262	0,123	0,145	0,210	0,123	0,145
3,5	0,107	0,192	0,302	0,140	0,170	0,245	0,140	0,170
4,0	0,120	0,220	0,340	0,156	0,195	0,280	0,156	0,195
4,5	0,136	0,246	0,380	0,176	0,220	0,310	0,176	0,220
5,0	0,150	0,275	0,420	0,196	0,245	0,345	0,196	0,245
5,5	0,165	0,300	0,455	0,214	0,266	0,375	0,214	0,266
6,0	0,178	0,327	0,490	0,230	0,291	0,413	0,230	0,291
6,5	0,195	0,355	0,530	0,250	0,315	0,440	0,250	0,315
7,0	0,210	0,380	0,560	0,268	0,342	0,465	0,268	0,342
7,5	0,225	0,410	–	0,287	0,367	0,490	0,287	0,367
8,0	0,241	0,425	–	0,306	0,380	0,520	0,306	0,380

3. Для определения вольфрама использовали реакцию окисления иодиона перекисью водорода, катализируемую соединениями W . В три мерные колбы на 50,0 мл внесли 1,0, 3,0 и 5,0 мл раствора Na_2WO_4 ($T(Na_2WO_4/W) = 1,045 \cdot 10^{-7}$). Исследуемый раствор также поместили в мерную колбу на 50,0 мл. После добавления необходимых реагентов измерили оптическую плотность A в зависимости от времени τ для всех четырех растворов и построили график, по которому определили тангенсы углов наклона прямых ($\operatorname{tg}\alpha$), приведенных в таблице.

Стандартные растворы			Исследуемый раствор				
			Варианты				
$\operatorname{tg}\alpha_1$	$\operatorname{tg}\alpha_2$	$\operatorname{tg}\alpha_3$	1	2	3	4	5
0,020	0,033	0,045	0,039	0,024	0,036	0,052	0,030

Определить содержание вольфрама (г) в исследуемых растворах.

4. Для определения содержания палладия в растворе методом фиксированной концентрации использовали реакцию окисления α -нафтиламина нитрат-ионами, катализируемую соединениями палладия. Определить концентрацию палладия (мкг/мл) в исследуемом растворе, если при измерении времени τ , необходимого для достижения оптической плотности, соответствующей оптической плотности раствора с концентрацией палладия 2,8 мкг/мл, получили следующие результаты:

Параметры	Стандартные растворы					Исследуемые растворы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
C_{Pd} , мкг/мл	1,0	2,3	2,8	3,5	4,5	?	?	?	?	?
τ , мин.	18,2	7,7	6,3	5,1	4,0	12,0	10,2	8,7	7,1	4,4

5. Для определения содержания серебра в растворе методом фиксированной концентрации использовали реакцию окисления п-фенитидина персульфат-ионами, в которой соединения Mn (II) являются катализатором, а соединения серебра – активатором.

Определить концентрацию серебра (мкг/мл) в исследуемом растворе, если при измерении времени τ , необходимого для достижения оптической плотности, соответствующей оптической плотности раствора с концентрацией серебра 7,0 мкг/мл, получили следующие результаты:

Параметры	Стандартные растворы						Исследуемые растворы		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
C_{Ag} , мкг/мл	2	4	6	7	8	10	?	?	?
τ , мин.	13,3	6,3	4,2	3,6	3,1	2,5	4,80	3,80	2,80

6. Для определения содержания рения в руде методом фиксированного времени использовали реакцию восстановления сульфосалицилатного комплекса железа(III) хлоридом олова (II), катализируемую перренат-ионами. Оптические плотности стандартных растворов, измеренные через 30 мин после начала реакции, оказались равными:

$C_{Re} \cdot 10^2$, мкг/мл	1,5	3,0	4,5	7,5
$A_{30 \text{ мин}}$	0,42	0,39	0,36	0,30

Из навески руды m после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора; 10,0 мл раствора разбавили в мерной колбе на 50,0 мл. Определить процентное содержание рения в руде, если через 30 мин после начала реакции получили следующие значения оптической плотности исследуемых растворов:

Варианты	1	2	3
m , г	0,1280	0,0520	0,0674
$A_{30 \text{ мин}}$	0,33	0,40	0,38.

7. Для определения содержания тория в растворе методом фиксированной концентрации использовали реакцию окисления иодид-иона перекисью водорода, катализируемую соединениями тория. 2,0 мл исследуемого раствора разбавили до 100,0 мл в мерной колбе, и полученный раствор разбавили еще в 10 раз. Определить концентрацию тория (г/л) в исследуемом растворе, если при измерении времени τ , необходимого для достижения оптической плотности, соответствующей оптической плотности раствора с концентрацией тория $8,2 \cdot 10^{-6}$ г/л, получили следующие результаты:

Параметры	Стандартные растворы						Исследуемые растворы		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
$C_{Th} \cdot 10^6$, г/л									?
τ , мин	10,0	6,7	5,0	3,7	3,3	2,5	4,3	8,3	2,9

8. Для определения содержания палладия (II) в растворе методом фиксированного времени использовали реакцию восстановления мышьяковистой кислоты хлоридом олова (II), катализируемую соединениями палладия (II). Оптические плотности стандартных растворов, измеренные через 3 мин после начала реакции, оказались равными:

$C_{Pd} \cdot 10^7$, г/мл	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
$A_{3 \text{ мин}}$	0,22	0,29	0,36	0,43	0,50.

Для проведения реакции с исследуемым раствором 25,0 мл его разбавили водой до 1000 мл, затем 10,0 мл полученного раствора вновь довели до объема 1000 мл. Определить содержание палладия (г/л) в исследуемых растворах, если получили следующие значения оптической плотности, измеренной через 3 мин после начала реакции:

Варианты	1	2	3
$A_{3 \text{ мин}}$	0,33	0,38	0,46.

9. Для определения содержания ртути в фармацевтическом препарате методом фиксированного времени использовали реакцию превращения гексацианоферрат(II)-иона в аква-пентацианоферрат(II)-ион и далее в присутствии нитрозобензола – в окрашенный ион $[Fe(CN)_5C_6H_5NO]^{3-}$. Эта реакция катализируется соединениями ртути. Оптические плотности стандартных растворов, измеренные через 15 мин после начала реакции, оказались равными:

$C_{Hg} \cdot 10^3$, мкг/мл	10,0	16,0	21,0	26,0
$A_{15 \text{ мин}}$	0,17	0,27	0,36	0,44.

Из навески препарата m после соответствующей обработки получили 500,0 мл раствора. 10,0 мл раствора довели до объема 250 мл, из которого взяли 10,0 мл в мерную колбу на 100,0 мл. Определить процентное содержание ртути в препарате, если получили следующие значения оптической плотности исследуемых растворов, измеренной через 15 мин после начала реакции:

Варианты	1	2	3	4	5
m , г	0,4350	0,3140	0,1735	0,2574	0,3421
$A_{15 \text{ мин}}$	0,31	0,29	0,40	0,25	0,19.

10. Ванадий в присутствии винной кислоты катализирует реакцию окисления иодид-иона бромат-ионом. Ход реакции наблюдают по изменению полярографической волны BrO_3^- во времени. При построении калибровочного графика были получены следующие величины для высоты волны:

Концентрация ванадия моль/мл $\cdot 10^6$	0	3	5	7,5	10
Высота волны, мм через					
0 мин	110	102	95	105	100
2 мин	108	97	89	95	88
4 мин	107	95	84	85	77
6 мин	108	91	79	78	65
8 мин	105	87	71	68	55
10 мин	103	79	65	62	47.

Исследуемый раствор был разбавлен в 25 раз и после добавления 2,5 мл этого раствора к смеси иодида и бромата калия были получены следующие данные:

τ , мин	0	3	6	8,5	10
h , мм	90	81	69	62	58.

Определить концентрацию ванадия в исследуемом растворе (в мкг/мл).

11. Реакция окисления аммиака до NO_2^- перекисью водорода катализируется кобальтом. Образующийся ион NO_2^- определяют по окраске с гваяколом в серноокислотной среде. Через 5 мин после добавления реактива для растворов с различным содержанием кобальта были получены следующие значения оптической плотности:

С, мкг/мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0
А	0,08	0,28	0,50	0,72	0,88.

Навеску сплава 0,800 г, содержащего следы кобальта, растворили в кислоте и раствор разбавили до 100,0 мл. Оптическая плотность аммиачного раствора после прибавления к нему 2 мл полученного раствора в указанных условиях через 5 мин была 0,62. Определить содержание кобальта в сплаве (в %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2-х т. / Г. Кристиан – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т.1. – 623 с.
2. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2-х т. / Г. Кристиан – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т.2. – 504 с.
3. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Альянс, 2007. – 447 с.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач / В.П. Васильев, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
5. Задачник по аналитической химии / Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей и др.; под. ред. Н.Ф. Клещева. – М.: Химия, 1993. – 224 с.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – 412 с.
7. Сборник задач по аналитической химии / Л.А.Кочергина, Т.Д.Орлова, Н.Г.Дмитриева, Р.П.Морозова; под ред. М.И. Базанова. – Иваново: Изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та, 2006. – 120с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Полуреакция	E^0 , В	Полуреакция	E^0 , В
$\text{Ag(I)} + e = \text{Ag}$	0,799	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,792
$\text{Al(III)} + 3e = \text{Al}$	-1,66	$\text{Hg(II)} + 2e = \text{Hg}$	0,850
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,881	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e =$ $= \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e =$ $= \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e =$ $= \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,087	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Cd(II)} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{Ce(IV)} + e = \text{Ce(III)}$	1,77	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45	$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e =$ $= \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 6e =$ $= \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,359	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e =$ $= 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	$\text{Pb(IV)} + 2e = \text{Pb(II)}$	1,66
$\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$	0,153	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{Cu(II)} + 2e = \text{Cu}$	0,337	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449
$\text{Cu(I)} + e = \text{Cu}$	0,52	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$	0,771	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,219
$\text{Fe(III)} + 3e = \text{Fe}$	-0,058	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e =$ $= \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740
$\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe}$	-0,473		
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,0000		
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	$\text{Sn(IV)} + 2e = \text{Sn(II)}$	0,15
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77	$\text{Tl(III)} + 2e = \text{Tl(I)}$	1,28
$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e =$ $= \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334

Таблица П2

Подвижность некоторых ионов при 25 °С и бесконечном разбавлении

Катионы	λ_{B^+}	Анионы	λ_{A^-}	Катионы	λ_{B^+}	Анионы	λ_{A^-}
H ⁺	362	OH ⁻	205	1/2Pd ²⁺	66	I ⁻	80
K ⁺	76	1/4Fe(CN) ₆ ⁴⁻	114	1/2Cd ²⁺	62	Cl ⁻	79
NH ₄ ⁺	76	1/3Fe(CN) ₆ ³⁻	104	1/2Sr ²⁺	62	NO ₃ ⁻	74
1/2Pb ²⁺	73	1/2SO ₄ ²⁻	83	1/2Zn ²⁺	56	ClO ₄ ⁻	71
1/3Fe ³⁺	68	1/2CrO ₄ ²⁻	82	1/2Mg ²⁺	55	1/2CO ₃ ²⁻	70
Ag ⁺	64	Br ⁻	81	Na ⁺	52	IO ₃ ⁻	41
		1/3PO ₄ ³⁻	80				

Таблица П3

Потенциалы электродов сравнения по отношению к стандартному водородному электроду при 25 °С

Электрод	Схема электрода	Потенциал, В
Насыщенный каломельный	Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl насыщ.	0,2412
Нормальный каломельный	Hg Hg ₂ Cl ₂ , 1М KCl	0,2801
Децинормальный каломельный	Hg Hg ₂ Cl ₂ , 0,1М KCl	0,3337
Насыщенный хлорсеребряный	Ag AgCl, KCl насыщ.	0,197
Нормальный хлорсеребряный	Ag AgCl, 1М KCl	0,237
Децинормальный хлорсеребряный	Ag AgCl, 0,1М KCl	0,290
Оксидно-ртутный	Hg HgO, 0,1М NaOH	0,926

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Примеры решения типовых задач	
1.1. Потенциометрические методы.....	8
1.2. Вольтамперометрические методы.....	15
1.3. Кулонометрические методы.....	23
1.4. Кондуктометрические методы.....	27
1.5. Методы атомной спектроскопии.....	31
1.6. Методы молекулярной спектроскопии.....	38
1.7. Кинетические методы.....	47
2. Задачи для самостоятельного решения	
2.1. Потенциометрические методы.....	50
2.2. Вольтамперометрические методы.....	59
2.3. Кулонометрические методы.....	70
2.4. Кондуктометрические методы.....	77
2.5. Методы атомной спектроскопии.....	85
2.6. Методы молекулярной спектроскопии.....	94
2.7. Кинетические методы.....	107
Библиографический список.....	112
Приложение. Справочные величины.....	113