

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра аналитической и неорганической химии

**Аналитическая химия**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по аналитической  
химии для студентов 2 курса специальностей  
020101 и 050101  
Часть 2

Курган 2009

Кафедра: «Аналитическая и неорганическая химия»

Дисциплина: Химия

Составили: доцент, кандидат химических наук Мосталыгина Л.В.  
ст . преподаватель Костин А.В.

Утверждены на заседании кафедры «18 » ноября 2008г.

Рекомендованы методическим советом  
университета « 28 » ноября 2008г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>4 Электрохимические методы анализа</b>	<b>4</b>
Работа №13 Определение фосфорной кислоты в растворе.....	7
Работа №14 Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии.....	7
Работа №15 Определение нитрата методом добавок.....	8
<b>5 Анализ объектов</b>	<b>9</b>
Работа №18 Определение железа в технической серной кислоте.....	9
Работа №19 Ионообменная хроматография. Определение содержания гипса в цементах.....	12
Работа №20 Потенциометрическое титрование. Определение $P_2O_5$ в апатитовом концентрате .....	13
Работа №21 Определение алюминия потенциометрическим титрованием	15
Работа №22 Потенциометрическое титрование. Определение п-толуидина (или анилина).....	16
<b>Контрольные задания</b>	<b>18</b>
Список литературы.....	36

#### 4 Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, электропроводность), функционально зависящий от концентрации определяемого вещества.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и т.д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т.д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования (КТТ) определяемого компонента подходящим титрантом, т.е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Потенциометрические методы основаны на измерении потенциалов различных электродов или, точнее, *электродвижущих сил* (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов.

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]},$$

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. *Методы прямой потенциометрии* основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН с использованием стеклянного электрода. Прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов. Для этой цели используют методы градуировочного графика, концентрационного элемента и метод добавок.

*Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности (ТЭ) по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют электроды второго рода — насыщенный каломельный электрод (н.к.э.) или хлорсеребряный.

Практически для нахождения точки эквивалентности часто строят кривую титрования в координатах  $(\Delta E / \Delta V) - V$ . Реже используют график в

координатах ( $\Delta V/\Delta E$ ) –  $V$  (метод Грана), имеющий некоторые преимущества при анализе разбавленных растворов, поскольку здесь точка эквивалентности находится как точка пересечения прямолинейных участков кривой титрования до и после точки эквивалентности. Достоинства метода потенциометрического титрования - высокая точность, возможность проводить определения в разбавленных растворах, в мутных и окрашенных средах, определение нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения.

Обычно проводят две стадии титрования: ориентировочное и точное. При ориентировочном титровании добавляют по одному миллилитру титранта и результаты записывают в таблицу:

Объем раствора титранта $V$ , мл	pH	$\Delta pH$
0		
1		
2		

Затем выполняют точное титрование новой аликвотной порции раствора. Конечную точку титрования находят в тех же условиях. Для этого к титруемому раствору прибавляют титрант в объеме на 1 мл меньше ( $V_1$ ), чем это соответствует значению КТТ1, найденному при ориентировочном титровании, прибавляя в области КТТ титрант порциями по 2 капли в области КТТ1, и после прохождения скачка титруют вновь по 1 мл до объема на 1 мл меньше  $V_{n-1}$ , чем это соответствует КТТ2. Далее продолжают титрование, вновь добавляя титрант по 2 капли. После второго скачка титруют до достижения мало изменяющегося значения pH, добавляя титрант по 1 мл.

Результаты записывают в таблицу, выражая объем титранта числом капель затраченного титранта.

Точное титрование. Определяемое вещество ... мл. Титрант ... М раствор.

Объем раствора титранта $V$ (капли)	pH	$\Delta pH$
$V_1$		
2к		
4к		
...		
$V_2$		
$V_3$		
...		
$V_{n-1}$		
2к		
4к		
...		
$V_n$		

Объем 1 капли (мл) вычисляют по формуле:

$$V_k = \frac{V_2 - V_1}{N},$$

где  $N$  – прибавленное число капель.

Объем раствора реагента точно отвечающего КТТ1 и КТТ2 ( $V_{КТТ1}$  и  $V_{КТТ2}$ ) выполняют по формулам:

$$V_{КТТ1} = V_1 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) \cdot V_k \right]$$

$$V_{КТТ2} = V_2 + \left[ \left( m + \frac{n}{2} \right) \cdot V_k \right],$$

где  $m$ - число капель, прибавленное до скачка,

$n$ - число капель, составляющее порцию титранта, вызвавшую скачок  $\Delta pH$ .

Содержание  $HCl$  ( $\gamma$ ) находят по 1 скачку  $pH$  ( $V_{КТТ1}$ ), борной, вычисляя по разности  $V_{КТТ1} - V_{КТТ2}$ , используя формулу:

$$p = \frac{V_{КТТ1} \cdot c \cdot M(eq)}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_{\Pi}},$$

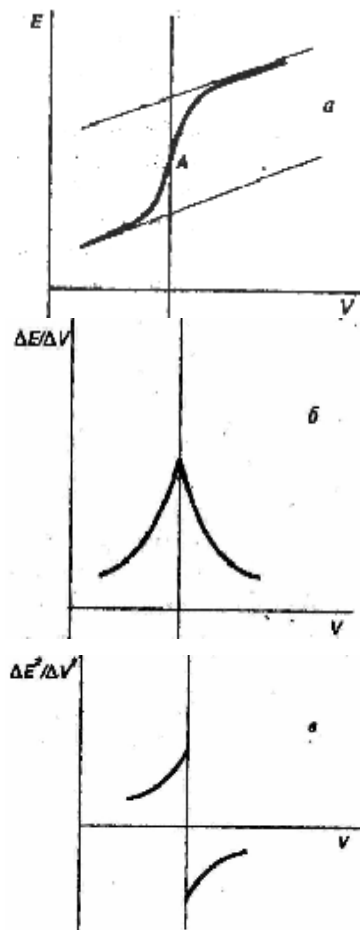
где  $c$ - концентрация раствора титранта, моль/л,

$M(eq)$  – молярная масса определяемого компонента, г/моль,

$V_{\Pi}$  – объем аликвотной части анализируемого раствора, взятой для титрования, мл,

$V_k$  – емкость мерной колбы с анализируемым раствором, мл.

Кроме расчетных, существуют графические способы обнаружения КТТ, заключающиеся в построении кривых титрования трех типов.



1. Изображают графически зависимость  $E$  ( $pH$ ) от объема титранта ( $V$ ), т.е. строят интегральную кривую. Точка перегиба на кривой отвечает КТТ, которая может совпадать или не совпадать с ТЭ. Для нахождения точки перегиба проводят две параллельные касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и соединяют их прямой таким образом, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две равные части (точка  $A$ ). Точка пересечения перпендикуляра, опущенного из точки  $A$ , с осью абсцисс (осью  $V$  - объема титранта) дает объем титранта, отвечающий КТТ.

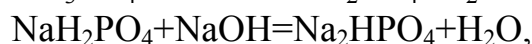
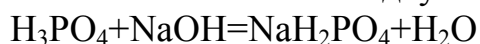
2. Более простым и точным способом нахождения КТТ является графическое изображение зависимости величин первой производной  $\Delta E / \Delta V$  от объема прибавленного титранта  $V$  (дифференциальная кривая). В этом случае кривая имеет пикообразную форму, максимум которой соответствует КТТ. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения двух восходящих ветвей кривой на ось абсцисс, показывает объем титранта, затраченный на завершение реакции.

3. Для более точного нахождения КТТ, особенно в случае асимметричных кривых титрования или при малом скачке потенциала, следует пользоваться второй производной  $\Delta E^2/\Delta V^2$ . Для нахождения КТТ по кривой зависимости  $\Delta E^2/\Delta V^2$  от V соединяют концы обеих ветвей кривой, которые находятся по разные стороны оси абсцисс, точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс дает объем титранта, отвечающий КТТ.

### **Работа №13**

#### **Определение фосфорной кислоты в растворе**

Титрование фосфорной кислоты возможно по двум стадиям:



так как  $K_{a,1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a,2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$ .

#### **Приборы и реактивы**

Гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор, рН-метр, индикаторный электрод, стеклянный, электрод сравнения, хлоридсеребряный.

#### **Выполнение определения**

В стакан для титрования вносят пипеткой аликвоту испытуемого раствора и 20 — 30 мл дистиллированной воды. В полученный раствор погружают индикаторный электрод и электрод сравнения.

Проводят ориентировочное титрование, фиксируя изменение рН раствора. В ходе титрования должны проявиться два скачка рН.

При точном титровании стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 4 капли в области первого скачка и по 8 капель - в области второго. Находят точный объем раствора титранта, отвечающий первой ( $V_1$ ) и второй ( $V_2$ ) КТТ. Количество фосфорной кислоты (г) в испытуемом растворе рассчитывают с учетом объемов  $V_1$  и  $V_2$ , используя в каждом случае соответствующую величину молярной массы эквивалента.

### **Работа №14**

#### **Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии**

Дифференцированное титрование смеси соляной и уксусной кислот в водном растворе невозможно провести с достаточной точностью из-за отсутствия заметного скачка потенциала в первой ТЭ, соответствующей содержанию соляной кислоты. Поэтому титруют две аликвоты анализируемого раствора: в первой - в водной среде - находят объем стандартного раствора щелочи, эквивалентный суммарному содержанию кислот, во второй - в водно-ацетоновой среде - определяют содержание соляной кислоты. Последнее становится возможным вследствие уменьшения степени диссоциации уксусной кислоты в присутствии ацетона.

#### **Приборы и реактивы**

Гидроксид натрия, 0,1000 М стандартный раствор, ацетон, рН-метр, индикаторный электрод, стеклянный, электрод сравнения, хлоридсеребряный.

### **Выполнение определения**

В стакан для титрования помещают аликвоту анализируемой смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , прибавляют 20 — 30 мл дистиллированной воды.

Проводят ориентировочное титрование, обнаруживая два скачка pH: первый - небольшой и второй - основной.

При точном титровании в водной среде стандартный раствор щелочи прибавляют равными порциями по 6 капель вблизи первого скачка pH, обнаруженного при ориентировочном титровании.

Отсутствие заметного первого скачка потенциала не позволяет установить точный расход раствора щелочи на титрование соляной кислоты. Вблизи второго скачка титруют порциями раствора щелочи по две капли, тем самым устанавливают объем раствора титранта, соответствующий суммарному содержанию обеих кислот ( $V_1$ ).

Содержание соляной кислоты определяют в водно-ацетоновой среде, прибавляя к аликвотной части испытуемого раствора двойной объем ацетона и титруя стандартным раствором щелочи порциями по 6 капель в области первого скачка ( $V_2$ ).

Содержание соляной кислоты (г) рассчитывают с учетом объема  $V_2$ , а уксусной кислоты - по разности объемов титранта, затраченного на суммарное титрование обеих кислот в водной среде и на титрование соляной кислоты в водно-ацетоновой среде ( $V_2 - V_1$ ).

### **Работа №15**

#### **Определение нитрата методом добавок**

Мембранный нитрат-селективный электрод создан на основе анионита из нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований, например нитрата тетрадециламмония. Мембрана содержит полимерное связующее - поливинилхлорид, пластификатор (эфир фталевой, фосфорной, себаценовой и других кислот), ионообменник (соль аммониевого или арсониевого основания). Во внутренней полости электрода находится хлоридсеребряный электрод сравнения, погруженный в раствор  $1 \cdot 10^{-1} \text{M KNO}_3$ , содержащий  $1 \cdot 10^{-3} \text{M KCl}$ .

Диапазон линейности нитрат-селективного электрода ЭМ- $\text{NO}_3^-$  - 01 по паспортным данным составляет 0,35 - 4,0  $\text{pNO}_3^-$  ( $\text{pNO}_3^- = -\lg a_{\text{NO}_3^-}$ ) при pH от 2 до 9. Определению не мешают 100-кратные количества  $\text{Cl}^-$ , 500-кратные —  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 1000-кратные —  $\text{F}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Нитрат определяют методом добавок, который используется для анализа сложных объектов, точный состав которых неизвестен. Предварительно необходимо установить крутизну электродной функции.

#### **Приборы и реактивы**

Нитрат калия, 1,0000 М стандартный раствор. Иономер, pH-метр. Индикаторный электрод, нитрат-селективный. Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

#### **Выполнение определения**

Включают измерительный прибор в сеть и выжидают 20 - 25 мин.

В колбах вместимостью 50,0 мл готовят последовательным разбавлением



водой серию растворов  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-1}$  -  $10^{-5}\text{M}$ ). Для этого в колбу № 1 вводят аликвотную часть (5,00 мл)  $1\text{M}$   $\text{KNO}_3$ , разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. В колбу № 2 пипеткой вносят 5,00 мл из колбы № 1 и разбавляют до метки водой и т. д.

В пять стаканчиков наливают по 10 - 15мл приготовленных растворов  $\text{KNO}_3$  с концентрацией от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}\text{M}$  и измеряют ЭДС, переходя от меньших концентраций к большим. Держатель штатива с электродами поднимают, осторожно удаляют с боковой поверхности электродов и с мембраны избыток влаги фильтровальной бумагой и погружают электроды в новый раствор. Результаты измерений оформляют в виде таблицы.

**Результаты намерения потенциала в зависимости от  $p_{\text{NO}_3}$  для построений градуировочного графика**

Номер раствора	$c$ , М	$\mu$	$\gamma$	$p_{\text{NO}_3}$	$E$ , мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы находят в справочных таблицах.

Строят график зависимости  $E$  —  $p_{\text{NO}_3}$  и определяют крутизну  $S$  электродной функции в мВ. Полученное значение крутизны используют в расчетной формуле в методе добавок.

Для определения концентрации нитрат-иона в образце необходимо измерить  $E$  до и после добавок стандартного раствора  $\text{KNO}_3$ . Для этого аликвоту анализируемого раствора 20,00 мл помещают пипеткой в сухой стакан, опускают в него электроды и измеряют  $E$ . Затем добавляют по 2 - 3 капли стандартного раствора  $\text{KNO}_3$ , пользуясь микропипеткой на 1 - 2 мл. После каждой добавки перемешивают раствор магнитной мешалкой, следя за тем, чтобы она не касалась поверхности мембраны во избежание ее повреждения. После измеряют  $E$  и фиксируют его изменение по отношению к анализируемому раствору. Добиваются изменения  $E$  не менее, чем на 30 мВ, вводя 2 - 3 добавки к одной порции образца.

Рассчитывают результат определения по нескольким добавкам, зная объем  $V_{\text{ст}}$  добавленного раствора с концентрацией  $c_s$ , объем анализируемого раствора  $V_x$  (20,00мл) и пренебрегая разбавлением, по формуле:

$$c_x = c_{\text{ст}}(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \cdot V_{\text{ст}}/V_x,$$

где  $\Delta E$  — наблюдаемое изменение потенциала в мВ после добавки;  $S$  — крутизна электродной функции в мВ, установленная по графику.

При необходимости учета разбавления используют более точную формулу:

$$c_x = c_{\text{ст}}(10^{\Delta E/S} - V_{\text{ст}}/(V_x + V_{\text{ст}}))^{-1} \cdot V_{\text{ст}}/(V_x + V_{\text{ст}}).$$

Вычисляют содержание нитрат-ионов в мг в анализируемом растворе ( $M_{\text{NO}_3} = 62,01$ ).

## 5 Анализ объектов

### Работа №18

#### Определение железа в технической серной кислоте

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. При  $pH = 3$  образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ( $\epsilon = 1600$ ).

При  $pH = 4-9$  образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при  $pH = 9-11,5$  - желтое комплексное соединение состава 1:3 ( $A_{\max} = 416$  нм,  $\epsilon = 4000$ ). При  $pH = 12$  комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Железо(II) не образует окрашенных соединений с сульфосалициловой кислотой. Однако в аммиачной среде  $Fe^{II}$  легко окисляется до  $Fe^{III}$ , поэтому в этих условиях можно определять суммарное содержание железа.

Содержание железа в технической серной кислоте регламентируется ГОСТом, в соответствии с которым оно не должно превышать 0,02%. Определение содержания железа выполняется фотометрическим методом по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде.

#### Приборы и реактивы

Кислота сульфосалициловая  $C_7H_6O_6S$  - 25%-ный раствор. Квасцы железоаммонийные  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (кр). Аммиак  $NH_3$  -водный 10%-ный раствор. Кислота серная  $H_2SO_4$  (х.ч.) - 0,05 М раствор.

Пипетка градуированная вместимостью 10мл и простая вместимостью 2 мл. Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 мл. Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК.

#### 1 Приготовление стандартного раствора железоаммонийных квасцов

Навеску квасцов массой около 0,43 г взвешивают на аналитических весах, переносят с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворяют в 1 мл  $H_2SO_4$  при нагревании. После растворения и охлаждения доводят раствор до метки водой (раствор А). Рассчитывают точное содержание железа в полученном растворе, мг/мл. Раствор Б готовят разбавлением водой раствора А в 10 раз в другой мерной колбе вместимостью 5 мл. Раствор Б используется для снятия кривой светопоглощения и для построения градуировочного графика.

#### 2 Снятие спектра поглощения сульфосалицилата железа, выбор светофильтра и расчет молярного коэффициента светопоглощения

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл рабочего раствора железоаммонийных квасцов (раствор Б), 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Перемешивают и наливают раствор в кювету фотоэлектроколориметра ( $l = 1$  см); раствор сравнения - вода. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на светофильтрах, пропускающих свет в области 400-600 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах оптическая плотность - длина волны и

выбирают для дальнейшей работы светофильтр, соответствующий максимуму поглощения света окрашенным соединением ( $\lambda_{\max}$ ).

По данным измерений рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения сульфосалицилатного комплекса железа при  $\lambda_{\max}$ :

$$\varepsilon = A_{\max}/lc_{\text{компл}},$$

где  $A_{\max}$  - оптическая плотность окрашенного раствора при длине волны  $\lambda_{\max}$ ;  $l$  - толщина светопоглощающего слоя (здесь  $l = 1$  см);  $c_{\text{компл}}$  - концентрация комплексного соединения железа (она равна концентрации железа в окрашенном растворе), моль/л.

### **3 Расчет навески технической серной кислоты для анализа**

Сначала рассчитывают оптимальную концентрацию окрашенного вещества, оптическую плотность которого предстоит измерить:

$$C_{\text{опт}} = A_{\text{опт}}/\varepsilon l = 0.44/\varepsilon l.$$

Затем рассчитывают навеску серной кислоты, необходимую для анализа, принимая во внимание, что содержание железа в анализируемой кислоте не превышает 0,02%; следует также учесть объем колбы, в которой будет находиться окрашенный раствор.

### **4 Фотометрирование исследуемого раствора**

Рассчитанную навеску  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взвешивают в сухом закрытом бюксе на аналитических весах, после чего количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, куда предварительно наливают около 20 мл воды. Добавляют 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и после охлаждения доводят раствор в колбе водой до метки. Перемешивают и измеряют оптическую плотность при выбранном светофильтре ( $l = 1$  см). Ее значение должно находиться в пределах 0,10-0,70, в противном случае корректируют массу серной кислоты, взятую для анализа, и повторяют измерение.

### **5 Выполнение «холостой» пробы**

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 2 мл сульфосалициловой кислоты, 25 мл аммиака и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность относительно воды ( $A_0$ ).

### **6 Построение градуировочного графика**

Для построения градуировочного графика измеряют оптическую плотность 3-5 стандартных растворов железомонийных квасцов, содержащих различные количества железа. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл пипеткой помещают различные точно отмеренные объемы стандартного раствора железа (раствор  $B$ ) и в каждую колбу добавляют по 2 мл сульфосалициловой кислоты и по 25 мл аммиака, после чего содержимое колб доводят до метки водой. Объемы стандартного раствора железа, требуемые для построения градуировочного графика, следует выбирать, исходя из значения оптической плотности  $A_x$  и учитывая значение  $A_{\max}$ , полученное для 5 мл рабочего раствора на данном светофильтре (см. п. 2). Объемы должны быть выбраны так, чтобы оптическая плотность стандартных растворов была как больше  $A_x$ , так и меньше этой величины.

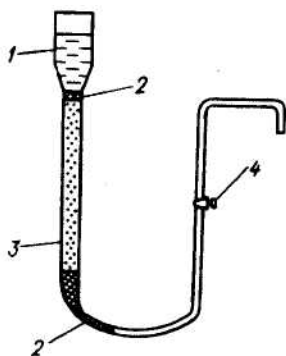
Измеряют оптическую плотность стандартных растворов ( $A_{ст}$ ) в тех же условиях, что и для исследуемого раствора (п. 4), и строят градуировочный график в координатах  $\Delta A$  - концентрация железа (мг/мл), где  $\Delta A = A_{ст} - A_0$ .

**7 Расчет содержания железа в серной кислоте.** По результатам измерений рассчитывают  $\Delta A = A_x - A_0$ , после чего по градуировочному графику находят  $c_x$  - концентрацию железа в исследуемом растворе, мг/мл. Рассчитывают массовую долю (%) железа в серной кислоте.

### **Работа №19**

#### **Ионообменная хроматография. Определение содержания гипса в цементах**

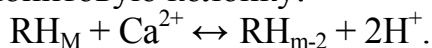
Пробу цемента, содержащего гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , взбалтывают с водой до полного растворения гипса:



Ионообменная колонка:

- 1 - жидкая фаза;
- 2 - стекловата;
- 3 - катионит;
- 4 - кран.

Полученный раствор пропускают через катионитовую колонку:



Выделяющиеся ионы водорода, количество которых эквивалентно содержанию  $SO_4^{2-}$  в растворе, оттитровывают раствором  $NaOH$  потенциметрически. При этом борная, кремниевая и сероводородная кислоты, которые могут содержаться в растворе, не будут титроваться вследствие малых констант ионизации.

#### **Приборы и реактивы**

Гидроксид натрия  $NaOH$  - 0,1 М титрованный раствор. Хлороводородная кислота  $HCl$  - 5%-ный раствор. Борная кислота  $H_3BO_3$  - 5%-ный раствор.

Колба коническая вместимостью 300 мл. Стакан вместимостью 100 мл. Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 25 мл. Цилиндр мерный вместимостью 25-50 мл. Установка для потенциметрического титрования в комплекте с рН-метром: индикаторный электрод - стеклянный, электрод сравнения - хлорсеребряный. Встряхиватель для колб. Катионитовая колонка со смолой типа КУ-1.

#### **1 Подготовка колонки к работе**

Катионит помещают в делительную воронку, в которой его 5 раз промывают 5%-ным раствором  $HCl$  для удаления ионов железа. При этом объем промывного раствора должен быть примерно в 30 раз больше объема катионита. Каждый раз катионит взбалтывают с раствором  $HCl$  и оставляют в контакте с ним на 2 ч при периодическом перемешивании. После удаления железа промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. При такой обработке катионит переходит в  $H$ -форму. Подготовленный таким образом ионит (около 5 г) вносят в

хроматографическую колонку. В верхнюю и нижнюю части колонки помещают слой (3-5 мм) стекловаты. Упаковка ионита в колонке должна быть плотной и равномерной, чтобы не образовывались воздушные пузыри и ионит не всплывал. *Необходимо также следить за тем, чтобы катионит всегда находился под слоем воды.*

Хроматографическую колонку можно использовать многократно, каждый раз перед работой переводя катионит в Н-форму. Для этого через колонку пропускают 2-3 порции раствора HCl общим объемом 20-25 мл со скоростью 4-5 мл/мин (скорость истечения регулируют краном). Затем колонку промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы водорода (по метиловому оранжевому или метиловому красному).

## **2 Приготовление и анализ исследуемого раствора**

Точную навеску цемента массой около 1 г помещают в сухую коническую колбу вместимостью 300-350 мл, приливают 20 мл дистиллированной воды, закрывают пробкой и устанавливают колбу во встряхиватель на 10 мин для растворения гипса. Затем суспензии дают отстояться до просветления и прозрачную жидкость пропускают через фильтр "белая лента" в стакан вместимостью 100 мл. Не растворившийся остаток промывают один раз раствором борной кислоты (методом декантации), переносят на фильтр и дважды промывают его на фильтре тем же раствором. Промывную жидкость собирают в тот же стакан, где находится фильтрат (общий объем фильтрата и промывной жидкости не должен превышать 80 мл).

Полученный в стакане раствор малыми порциями (примерно по 10 мл) пропускают через подготовленную к работе колонку (скорость истечения не более 2 капель в 1с). Вытекающий из колонки раствор собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Стакан ополаскивают небольшой порцией воды, и эту воду также пропускают через колонку. Наконец колонку промывают 2 раза водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор в колбе доводят до метки водой и перемешивают.

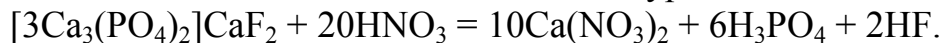
Отбирают пипеткой 25 мл полученного раствора и помещают в потенциометрическую ячейку, устанавливают электроды и включают магнитную мешалку. Титруют 0,1М раствором NaOH, прибавляя его по 0,1 мл и записывая каждый раз значения pH. Титрование заканчивают по достижении pH около 7,5.

Строят кривые титрования в координатах pH - V(NaOH) и  $\Delta pH/\Delta V$ -V(NaOH), определяют объем титранта V(NaOH) в точке эквивалентности и рассчитывают массовую долю (%) SO<sub>3</sub> в цементе.

### ***Работа №20***

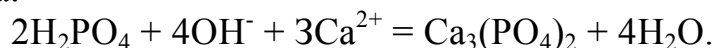
#### **Потенциометрическое титрование. Определение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в апатитовом концентрате**

Растворение апатита в азотной кислоте идет по уравнению:



При титровании полученного раствора щелочью до pH<sub>1</sub>, соответствующего первой точке эквивалентности H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в реакцию вступит

1/3  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , избыток  $\text{HNO}_3$  и образовавшаяся  $\text{HF}$ . Продолжая титрование щелочью, можно оттитровать фосфорную кислоту по второй и третьей ступени за счет осаждения  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ионами кальция, образующимися при растворении апатита:

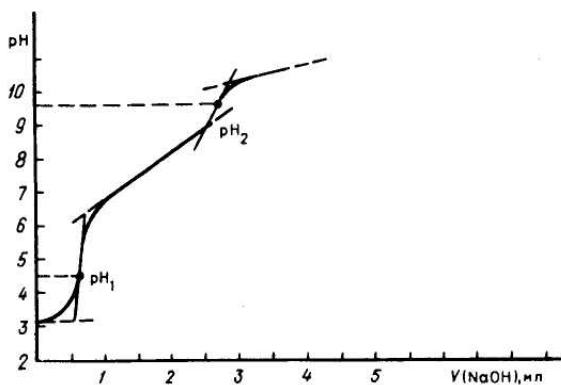


По объему титранта, затраченного на второе титрование, можно рассчитать содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в образце.

### Приборы и реактивы

Фосфат кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.; кр.). Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  - 0,1М раствор. Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  - 5%-ный раствор. Колбы мерные вместимостью 100 мл. Стаканы вместимостью 50 мл. Установка для потенциометрического титрования в комплекте с иономером в режиме рН-метра. Индикаторный электрод - стеклянный, электрод сравнения - хлорсеребряный.

### 1 Построение кривой титрования и определение конечных точек титрования



Точную навеску  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой около 0,3 г взвешивают на аналитических весах в стакане вместимостью 50 мл и растворяют в 5-10 мл  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой отбирают из колбы 10 мл приготовленного раствора в стакан для титрования, опускают электроды, добавляют воду до полного

погружения электродов и приливают из бюретки раствор  $\text{NaOH}$  до значения рН около 2,5-3,0; объем  $\text{NaOH}$  не записывают.

Доводят раствор титранта в бюретке до нулевой отметки и титруют раствор, находящийся в стакане, приливая титрант порциями по 0,1 мл. После добавления каждой порции записывают объем  $\text{NaOH}$  и соответствующее ему значение рН. Титрование продолжают до достижения  $\text{pH} \approx 11,0-11,5$ , переключая в ходе работы рН-метр на соответствующие узкие диапазоны измерений. По полученным данным строят кривую титрования в координатах рН -  $V(\text{NaOH})$ , мл и графическим путем находят значения рН в двух точках эквивалентности:  $\text{pH}_1$ , соответствующее титрованию  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и избытка  $\text{HNO}_3$ , и  $\text{pH}_2$ , соответствующее оттитровыванию  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  до  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Записывают значения  $\text{pH}_1$  и  $\text{pH}_2$ .

### 2 Стандартизация раствора NaOH

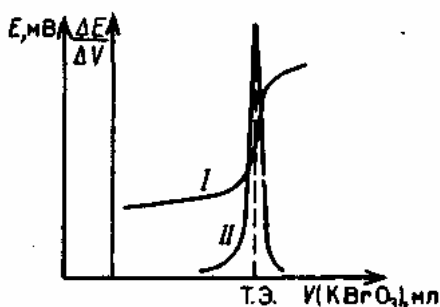
Отбирают пипеткой 10 мл раствора фосфата кальция, приготовленного по п. 1, в стакан для титрования. Погружают в раствор электроды, доливают, если нужно, воды и добавляют из бюретки раствор  $\text{NaOH}$  до рН 2,5-3,0. Далее устанавливают уровень раствора  $\text{NaOH}$  в бюретке на нулевую отметку и проводят титрование раствора, находящегося в стакане, используя широкий

диапазон измерений, до первой точки эквивалентности, найденной при титровании  $pH_1$ . Объем NaOH, пошедший на это титрование, в расчетах не учитывают. Снова заполняют бюретку раствором титранта. Устанавливают значение  $pH_2$ , соответствующее второй точке эквивалентности, и, используя узкий диапазон измерений, титруют записывая объем NaOH, израсходованный на это титрование. Титрование проводят несколько раз, находят среднее значение  $V(NaOH)$  и рассчитывают  $T(NaOH/P_2O_5)$ .

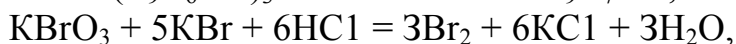
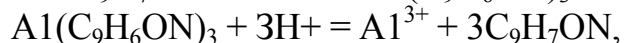
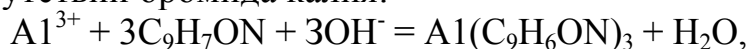
**3 Анализ исследуемого образца.** Точную навеску апатитового концентрата массой около 0,3 г взвешивают на аналитических весах в стакане емкостью 50 мл и растворяют при нагревании в 5-10 мл  $HNO_3$ . Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл (вместе с нерастворившимся осадком кремниевой кислоты) и доводят до метки водой. Пипеткой переносят 10 мл приготовленного раствора в стакан для титрования и титруют до первой, а затем до второй точки эквивалентности так, как это описано в п. 2. Рассчитывают массовую долю (%)  $P_2O_5$  в образце.

### Работа №21

#### Определение алюминия потенциометрическим титрованием



Определение алюминия основано на осаждении его 8-оксихинолином, растворении осадка в кислоте и титровании выделившегося 8-оксихинолина раствором бромата калия в присутствии бромида калия:



После достижения точки эквивалентности в растворе появляется свободный бром, и потенциал системы резко изменяется. Кривая потенциометрического титрования изображена на рисунке.

#### Приборы и реактивы

8-оксихинолин  $C_9H_7ON$  - 2%-ный раствор в этаноле. Хлороводородная кислота  $HCl$  - разбавленный раствор (1:1). Бромат калия  $KBrO_3$  - 0,03М титрованный раствор. Бромид калия  $KBr$  (кр.). Аммиак  $NH_3$  - разбавленный раствор (1:1).

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл. Пипетки вместимостью 10 и 2 мл. Стаканы химические вместимостью 100 мл. Палочки стеклянные. Воронки стеклянные для фильтрования. Фильтры бумажные "красная лента". Бумага индикаторная универсальная. Установка для потенциометрического титрования. Индикаторный электрод - платиновый, электрод сравнения - н.к.э. Баня водяная.

#### 1 Осаждение алюминия и приготовление раствора для анализа

Перед началом работы нагревают почти до кипения дистиллированную воду в промывалке (без пробки) и включают водяную баню.

Анализируемый раствор, содержащий алюминий, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и

хорошо перемешивают. Пипеткой отбирают 2 мл полученного раствора и переносят в стакан. Опускают в стакан палочку, добавляют примерно 10 мл воды и пипеткой - 3 мл раствора 8-оксихинолина. Добавляют по каплям аммиак до щелочной реакции ( $\text{pH} \approx 8$ ), которую контролируют с помощью индикаторной бумаги. Раствор нагревают на водяной бане до 60-70 °С и оставляют на теплой бане до тех пор, пока осадок не станет плотным и не осядет на дно (5-10 мин). При этом раствор над осадком должен иметь желтый цвет от избытка реактива; в противном случае добавляют еще 8-оксихинолин. Осадок фильтруют, не заботясь о полном перенесении его на фильтр со стенок стакана. Многократно промывают стакан, в котором находился осадок, а также сам осадок на фильтре горячей водой. Промывание ведут до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными, что свидетельствует об удалении избытка оксихинолина.

Подставляют под воронку тот стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют промытый осадок на фильтре хлороводородной кислотой. Для этого осторожно, по каплям, наливают предварительно подогретый до 40-50°С раствор  $\text{HCl}$  на фильтр, начиная с верхнего его края. Растворение считают законченным, когда фильтр снова станет белым, как до начала работы. Объем кислоты, затраченный на растворение, не должен превышать 20-25 мл. Кислотой-фильтратом ополаскивают также и стенки стакана, на которых остался осадок оксихинолята алюминия. По охлаждении фильтрат из стакана переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор титруют.

## **2 Титрование 8-оксихинолина**

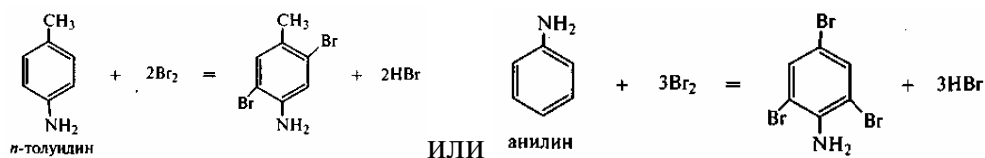
Пипеткой переносят 10 мл раствора, полученного по п. 1, в ячейку для титрования, добавляют примерно 1 г  $\text{KBr}$  и воду до верхнего уровня электродов. Титруют раствором  $\text{KBrO}_3$ , приливая его порциями по 0,2 мл. После добавления каждой порции записывают объем прилитого титранта и соответствующее ему значение ЭДС. Титрование продолжают до тех пор, пока не заметят резкое возрастание показаний прибора (при этом в растворе усиливается желтая окраска и появляется запах брома). После этого приливают еще 3-4 порции титранта и титрование прекращают. По полученным данным строят кривую титрования в координатах  $E - V(\text{KBrO}_3)$ , а затем - дифференциальную кривую в координатах  $\Delta E/\Delta V - V(\text{KBrO}_3)$ , находят объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают массу алюминия в исходном растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

### ***Работа №22***

#### **Потенциометрическое титрование. Определение п-толуидина (или анилина)**

Определение п-толуидина или анилина основано на взаимодействии этих органических соединений с бромом, выделяющимся при титровании броматом калия в результате реакции:  $\text{KBrO}_3 + 5\text{KBr} + 6\text{HCl} = 3\text{Br}_2 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , далее:





До точки эквивалентности образующийся в растворе бром расходуется на взаимодействие с п-толуидином (анилином). После точки эквивалентности появляется свободный бром, вследствие чего потенциал системы резко возрастает. Некоторое возрастание потенциала в начальный период объясняется присутствием незначительной равновесной концентрации свободного брома. Резкое изменение хода кривой происходит вблизи точки эквивалентности. Необходимо учитывать, что реакции окисления - восстановления протекают во времени и равновесный потенциал индикаторного электрода устанавливается через 20-30 с после прибавления очередной порции титранта.

### Приборы и реактивы

Хлороводородная кислота HCl - конц. Бромид калия KBr (кр.). Бромат калия KBrO<sub>3</sub> - 0,03М титрованный раствор. Азотная кислота HNO<sub>3</sub> - разбавленный раствор (1:1). Колба мерная вместимостью 100 мл. Пипетка вместимостью 10 мл. Цилиндр мерный вместимостью 10 мл. Установка для потенциометрического титрования. Индикаторный электрод - платиновый, электрод сравнения - н.к.э. Электролитический мостик, заполненный насыщенным раствором KCl (оба капилляра мостика должны быть закрыты жгутиками из фильтровальной бумаги).

### Выполнение работы

Очищают поверхность платинового электрода, погрузив его на 2-3 мин в раствор HNO<sub>3</sub>, после чего тщательно промывают несколько раз дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Осматривают насыщенный каломельный электрод и электролитический мостик (есть ли раствор KCl и нет ли пузырьков воздуха). После этого собирают установку для титрования и настраивают потенциометр в соответствии с указаниями к прибору.

Анализируемый раствор п-толуидина (анилина) доводят до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл и берут пипеткой 10 мл в стакан для титрования. Прибавляют к раствору 1-2 г бромида калия (взвешивают на технических весах), 3-5 мл концентрированной хлороводородной кислоты и разбавляют водой до 50-60 мл (необходимо следить за тем, чтобы платиновый электрод при перемешивании был полностью погружен в раствор).

Заполняют бюретку раствором KBrO<sub>3</sub>. Включают магнитную мешалку и начинают ориентировочное титрование, приливая из бюретки в стакан раствор KBrO<sub>3</sub> порциями по 0,5 мл. После каждого добавления титранта, выждав 20-30 с, записывают значение напряжения *E*.

Обнаружив скачок титрования (раствор при этом окрасится в слабо-желтый цвет), выполняют точное титрование с новой порцией

анализируемого раствора, прибавляя титрант вблизи точки эквивалентности по 1-2 капли.

Строят кривую титрования в координатах  $E - V(\text{KBrO}_3)$  и  $\Delta E/\Delta V - V(\text{KBrO}_3)$ , находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, и рассчитывают массу *p*-толуидина (анилина) в растворе в миллиграммах.

## Домашняя контрольная работа

### Вариант 1

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

2 Определить массовую долю (%) хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Cr}), \%$	0,50	1,23	4,17	?
$S_{\text{Cr}}$	0,07	0,29	0,86	0,73
$S_{\text{Fe}}$	0,27	0,15	0,27	0,33

3 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  $\omega_{\text{ст}}$  составила  $A_{\text{ст}}$  и для образца с неизвестным содержанием  $A_{\text{x}}$ .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для образца нефти:

$\omega_{\text{ст}}, \%$	Оптическая плотность	
	$A_{\text{ст}}$	$A_{\text{x}}$
0,01	0,740	0,520

4 Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия(III) в водной фазе до конечной концентрации  $c'$ , если  $V_{\text{в}}$  мл 0,05M  $\text{AlCl}_3$  встряхивают с  $V_0$  мл ацетилаcetона при pH 2,0, а коэффициент распределения - 23:

$V_{\text{в}}, \text{мл}$	$V_0, \text{мл}$	$C', \text{моль/л}$
10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$

5 Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют реактивы и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность при  $\lambda_{\text{эфф}} = 420 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$ ) и толщине кюветы  $l = 5 \text{ см}$ .

Рассчитать массу навески кислоты для анализа, если  $\omega_{\text{Fe(III)}} = 0,001 \%$ , оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

6 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  $\text{CCl}_4$ . Экстракты собрали и разбавили до 10,00 мл  $\text{CCl}_4$ . Измерили оптическую плотность обоих экстрактов при 367 и 328 нм в кюветах  $l = 1,0 \text{ см}$  и получили:  $A_{367, \text{Co}} = 0,365$ ;  $A_{328, \text{Co}} = 0,100$ ;  $A_{367, \text{Ni}} = 0,186$ ;  $A_{328, \text{Ni}} = 0,300$ .

Аликвоту анализируемого раствора ( $V = 50,00 \text{ мл}$ ), содержащего Co и Ni, поместили в делительную воронку и добавили все реактивы, как для стандартных растворов. Оптическую плотность полученного экстракта (10,00 мл  $\text{CCl}_4$ ) измерили при 367 и 328 нм,  $l = 1,0 \text{ см}$ .

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в анализируемом растворе по приведенным результатам измерений:  $A_{367} = 0,385$ ;  $A_{328} = 0,310$ .

7 Навеску руды массой  $m$  (г) растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы  $\text{Fe}^{2+}$  раствором перманганата калия фотометрическим методом.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Навеска, г	Концентрация $\text{KMnO}_4$	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) $\text{KMnO}_4$					
		10.00	12.00	14.00	16.00	18.00	20.00
1,0389	0,1075 н. ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ )	0.010	0.010	0.010	0.050	0.100	0.150

8 Рассчитать потенциал хлорсеребряного электрода (эл-д сравнения — насыщенный каломельный,  $t = 25^\circ\text{C}$ ) в цепи:  $\text{Ag}, \text{AgCl} \parallel 5 \cdot 10^{-3} \text{ M KCl} \parallel \text{насыщ. KCl} \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0$ .

9 Полярографическое определение фоліевой кислоты проводится методом калибровочного графика на ртутном капающем электроде на фоне 0,05 М карбоната натрия с добавлением  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 0,1 % раствора желатина. Определить массу фоліевой кислоты в 100 мл раствора, используя данные таблицы, если высота ее полярографической волны в анализируемом растворе ( $h_x$ ) равна 110 мм. Начертить калибровочный график  $h = f(C)$ .

№ п/п	Концентрация стандартных растворов фоліевой кислоты $C_{\text{ст}}$ , мг/мл	Высота полярографической волны $h$ , мм
1	0,125	48
2	0,250	96
3	0,375	144
4	0,500	192

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

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

### Вариант 2

1 Сколько граммов сухого катионита КУ-2 в Н-форме следует взять для выделения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  из 1 л 0,1000 н. раствора  $\text{CaCl}_2$ ? Статическая обменная емкость ионита по 0,1н. раствору  $\text{CaCl}_2$  равна 49 ммоль/г. Пересчитать полученный результат на объем набухшего ионита, если удельный объем КУ-2 равен 3,0  $\text{cm}^3$  на 1 г сухого катионита. Написать уравнение ионного обмена.

2 Определить массовую долю (%) меди в алюминии, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Cu}), \%$	0,25	0,80	1,20	?
$S_{\text{Cu}}$	0,25	0,54	0,61	0,41
$S_{\text{Al}}$	0,42	0,44	0,41	0,45

3 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  $\omega_{\text{ст}}$  составила  $A_{\text{ст}}$  и для образца с неизвестным содержанием  $A_x$ .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

$\omega_{\text{ст}}, \%$	Оптическая плотность	
	$A_{\text{ст}}$	$A_x$
0,05	0,370	0,440

4 Из  $V_B$ , мл водных 0,1 М растворов солей извлекают в виде оксихинолятов трехкратной экстракцией хлороформом; а) лантан; б) самарий. Коэффициенты распределения равны  $D_{La} = 370$ ,  $D_{Sm} = 280$ . Рассчитать минимальный расход растворителя для извлечения каждого из элементов, чтобы концентрация его в водном растворе понизилась до конечной концентрации  $C'$ :

$V_B^{La}$ , мл	$V_B^{Sm}$ , мл	$C'$ , моль/л
100	100	$1 \cdot 10^{-4}$

5 Для приготовления стандартных растворов титана(IV) и ванадия(V) навеску стали, не содержащей ванадий и титан, растворили в азотной кислоте. В шесть мерных колб вместимостью 50,0 мл поместили одинаковые аликвоты полученного раствора, добавили 0,50; 1,00; 1,50 мл раствора, содержащего 0,20 мг/мл титана(IV) или ванадия(V), пероксид водорода, и довели водой 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  $H_2O_2$ . Получили следующие данные для построения градуировочного графика:

Параметр	Ванадий(V)			Титан(IV)		
$V$ , мл	0,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,50
$A_{400}$	0,165	0,340	0,510	0,290	0,575	0,860
$A_{619}$	0,060	0,120	0,185	0	0	0

Из навески стали массой  $m$  (г) после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора. Аликвоту 10,00 мл отобрали в колбу вместимостью 50,0 мл, добавили растворы  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  и довели водой до метки. Измерили оптическую плотность при 400 и 619 нм относительно аликвоты исследуемой смеси, не содержащей  $H_2O_2$ .

Вычислить массовую долю (%) ванадия и титана в стали для следующих данных:

$m = 0,2500$  г;  $A_{400} = 0,940$ ;  $A_{619} = 0,105$ .

6 Молярный коэффициент светопоглощения комплекса  $MoO(SCN)_5^{2-}$  в изоамиловом спирте при  $\lambda_{эфф} = 475$  нм равен  $\epsilon = 1,50 \cdot 10^4$ . 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  $MoO(SCN)_5^{2-}$  15,00 мл изоамилового спирта. Экстракт фотометрируют в кювете  $l = 3,0$  см. Минимальную оптическую плотность принимают равной 0,020.

7 Навеску сплава массой  $m$  (г) растворили и после соответствующей обработки ионы  $Cu^{2+}$  оттитровали ЭДТА спектрофотометрическим методом при  $\lambda_{эфф} = 620$  нм. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) меди в сплаве по следующим данным:

Навеска $m$ , г	Концентрация комплексона, моль/л	Оптическая плотность растворов после добавления $V$ (мл) ЭДТА					
		1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
0,2112	0,05215	0,100	0,190	0,275	0,350	0,350	0,350

8 Рассчитать скачок ( $\pm 0,1\%$ ) потенциала водородного электрода относительно 1М хлорсеребряного электрода сравнения ( $t = 25^\circ C$ ) при титровании 0,10 М раствора уксусной кислоты 0,10 М раствором гидроксида калия.

9 Какой электрод (ртутный капаящий или твердый платиновый) следует использовать в качестве рабочего при определении ионов  $Fe^{3+}$  ( $E_{1/2} = + 0,63$  В),  $IO_3^-$  ( $E_{1/2} = - 0,05$  В) и  $Cd^{2+}$  ( $E_{1/2} = - 0,70$  В)? Какими процессами обусловлены пределы применения этих электродов в полярографии?

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

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

### Вариант 3

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

2 Определить массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Si}), \%$	0,63	1,65	3,86	?
$S_{\text{Si}}$	0,186	0,414	0,614	0,514
$S_{\text{Al}}$	0,184	0,184	0,184	0,184

3 При определении платиновых элементов (Pd, Pt, Rh, Ir) навеску образца массой 1,000г 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  $h$ , мм. Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины  $h$  мм пиков.

$C_{\text{ст}}(\text{Pd}),$ мкг/мл	$h(\text{Pd}),$ мм	$C_{\text{ст}}(\text{Pt}),$ мкг/мл	$h(\text{Pt}),$ мм	$C_{\text{ст}}(\text{Rh}),$ мкг/мл	$h(\text{Rh}),$ мм	$C_{\text{ст}}(\text{Ir}),$ мкг/мл	$h(\text{Ir}),$ 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 данных:

$h$ , мм, для линии			
Pd	Pt	Rh	Ir
28,0	31,0	79,0	21,0

4 Навеску никель-цинкового феррита, содержащего медь, массой  $m$  г растворили и получили 100,0 мл раствора. Аликвоту объемом  $V_{\text{ал}}$  мл поместили в делительную воронку, добавили необходимые реактивы и экстрагировали медь тремя порциями по 10,0 мл этилацетата. Объединенный экстракт довели до 50,00 мл этилацетатом, фотометрировали и получили значения оптической плотности  $A_x$ .

Определить массовую долю (%) меди в феррите, используя для построения градуировочного графика следующие данные, полученные в аналогичных условиях ( $V_{\text{ст}}$  мл стандартного раствора  $\text{CuSO}_4$ , концентрация меди в котором составляла 2 мкг/мл):  $m = 0,2042$  г;  $A_x = 0,210$ ;  $V_{\text{ал}} = 20,0$  мл;  $V_{\text{ст}} = 10,0$  мл;  $A_{\text{ст}} = 0,250$ .

5 Навеску стандартного алюминиевого сплава, содержащего 12,50% Si, массой 0,3000 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 5,20; 5,40; 5,60; 5,80; 6,00 мл этого раствора, добавили реактивы – растворы молибдата аммония и сульфата железа (II) и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл} \dots$	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
$A_{\text{отн}}, \dots\dots$	0,105	0,215	0,330	0,440	0,550

Навеску анализируемого сплава массой 0,2500 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Пробу 5,00 мл поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, добавили реактивы и измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) кремния в образцах, если  $A_{\text{отн.х}} = 0,270$ .

6 Оптическую плотность стандартных растворов, содержащих 0,0600 мг/мл красителя кислотного красного или кислотного синего, измерили при  $l = 1,0$  см,  $\lambda_{\text{эфф}} = 500$  нм:  $A_{500, \text{крас}} = 0,250$ ,  $A_{500, \text{син}} = 0,540$  и при  $\lambda_{\text{эфф}} = 440$  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, если  $A_{500} = 0,320$ ;  $A_{440} = 0,650$ .

7 При конденсации с анилином фурфурол  $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$  образует соединение красного цвета  $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ , молярный коэффициент светопоглощения которого при 518 нм равен  $\varepsilon_{518}^1 = 6,20 \cdot 10^4$ .

Фурфурол и его производные при конденсации с бензидином образуют соединения желтого цвета. При 413 нм молярные коэффициенты светопоглощения продуктов конденсации равны:  $\varepsilon_{413}^1 = 2,00 \cdot 10^2$  (для фурфурола),  $\varepsilon_{413}^2 = 1,00 \cdot 10^3$  (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 ( $M(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}) = 96,0854$  г/моль) и его производных в расчете на метилфурфурол [ $M(\text{C}_5\text{H}_5\text{OCHO}) = 110,1158$  г/моль] в сточных водах для следующих данных:

Объем пробы сточной воды $V$ , мл	$A_{518}$	$A_{413}$
250	0,410	0,350

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

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

Вещество	$E_{1/2}$ , В
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,54
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,81
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,06
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,33
$\text{Mn}^{2+}$	- 1,54

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

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

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

V(ДМГО), мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
I <sub>d</sub> , мкА	260	235	191	158	124	100	148	171	270

Построить кривую амперометрического титрования.

#### Вариант 4

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

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

2 Определить массовую долю (%) вольфрама в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(W)$ , %	0,87	1,37	2,19	?
S <sub>W</sub>	0,388	0,634	0,774	0,782
S <sub>Fe</sub>	0,462	0,464	0,424	0,452

3 При определении платиновых элементов (Pd, Pt, Rh, Ir) навеску образца массой 1,000г 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, мм. Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины h, мм, пиков.

C <sub>ст</sub> (Pd), мкг/мл	h(Pd), мм	C <sub>ст</sub> (Pt), мкг/мл	h(Pt), мм	C <sub>ст</sub> (Rh), мкг/мл	h(Rh), мм	C <sub>ст</sub> (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/г) палладия, платины, родия и иридия в образцах для следующих данных:

h, мм, для линии			
Pd	Pt	Rh	Ir
44,0	39,0	74,0	35,0

4 Навеску руды массой m г перевели в раствор и довели до 50,0 мл. Из полученного раствора отобрали две пробы объемом 20,00 мл. К одной из проб прибавили 10,00 мл стандартного раствора рения (T = 0,02 мг/мл), к другой – 10,00 мл воды. Из обеих проб рений многократно экстрагировали толуолом в присутствии метилового фиолетового. Экстракты собрали в две колбы вместимостью 50,0 мл, довели объем толуолом до метки и измерили оптические плотности A<sub>x</sub> и A<sub>x+ст</sub>.

Определить массовую долю (%) рения в руде по следующим данным:

m = 1,250 г; A<sub>x</sub> = 0,210; A<sub>x+ст</sub> = 0,450.

5 Навеску Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O массой 0,5046 г растворили в хлорной кислоте, и раствор разбавили до 1000,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы

вместимостью 50,0 мл поместили 10,00; 20,00; 25,00; 30,00; 35,00 мл этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}$ , мл....	20,00	25,00	30,00	35,00
$A_{\text{отн}}$ .....	0,186	0,285	0,380	0,475

Навеску нитроаммофоски массой 0,3000 г растворили в хлороводородной кислоте и разбавили раствор до 250,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в колбу вместимостью 50,0 мл и выполнили те же операции, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $P_2O_5$  в нитроаммофоске, если для образца  $A_{\text{отн.х}} = 0,365$ .

6 Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению при 253 нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, равна  $A_{\text{отн.ст}} = 0,412$ . У исследуемого раствора эта величина равна  $A_{\text{отн.х}} = 0,396$ . В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием 30,0 мг/л антрацена. Вычислить концентрацию (мг/л) антрацена в исследуемом растворе.

7 Из навески стали массой 0,2000 г после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора, содержащего  $MnO_4^-$  и  $Cr_2O_7^{2-}$ , и измерили его оптическую плотность при светофильтрах с  $\lambda_{\text{эфф}} = 533$  нм и  $\lambda_{\text{эфф}} = 432$  нм ( $A_{533}$ ,  $A_{432}$ ). В 6 мерных колб вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 8,00; 10,00 мл стандартного раствора перманганата [ $T(Mn) = 0,0001090$ ] или дихромата [ $T(Cr) = 0,001210$ ], разбавили водой до метки и фотометрировали при тех же условиях.

Определить массовую долю (%) Mn и Cr в стали для следующих данных:

Параметр	Стандартный раствор						Исследуемый раствор
	KMnO <sub>4</sub>			K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
V, мл	5,00	8,00	10,00	5,00	8,00	10,00	-
A <sub>533</sub>	0,230	0,365	0,460	-	-	--	0,280
A <sub>432</sub>	0,095	0,150	0,190	0,430	0,640	0,780	0,820

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

$V(Ce(SO_4)_2)$ , мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0
$E$ , мВ	712	771	830	889	1110	1332	1391

Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования.

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

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

11 При амперометрическом титровании при  $E = -0,80$  В 50 мл раствора, содержащего ионы бария и свинца, 0,050 М раствором хромата калия получены следующие результаты:

$V(K_2CrO_4)$ , мл	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
$I_d$ , мкА	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65	80

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

### Вариант 5

1 Удерживаемые объемы при скорости газа-носителя 45 мл/мин составляют для пентана 27 мл, для гептана 51 мл, для октана 72 мл. Какие из указанных углеводородов



присутствуют в анализируемой смеси, если при хроматографировании ее получены 2 пика: через 36 с и 96 с после введения пробы?

2 Для построения градуировочного графика при определении олова в бронзе были получены следующие результаты:

$\omega(\text{Sn}), \%$ .....	6,23	8,02	9,34	11,63
$\Delta S$ .....	0,690	0,772	0,831	0,910

Фотометрирование спектра, снятого через трехступенчатый ослабитель, показало, что для двух ступеней линии Sn  $\Delta S_{\text{ступ}} = 1,055$ . При фотометрировании спектра образца бронзы, сфотографированного на другой пластинке, для двух ступеней той же линии Sn получено  $\Delta S'_{\text{ступ}} = 0,930$ , а для аналитической пары Sn-Cu в спектре образца на той же пластинке -  $\Delta S'_x = 0,635$ . Определить массовую долю (%) олова в образце.

3 Образец животной ткани массой  $m$  г сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл (устранение мешающего влияния  $\text{PO}_4^{3-}$ ). 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 Ca (422,67 нм).

Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в следующем образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

m, г	Атомное поглощение			
	$A_{x/2}$	$A_{(x+C1)/2}$	$A_{(x+C2)/2}$	$A_{(x+C3)/2}$
0,15	0,050	0,116	0,185	0,320

4 Две пробы производственной воды, по  $V$  мл каждая, перенесли в делительные воронки. К одной пробе добавили 10,0 мл раствора с концентрацией  $C_{\text{ст}}$  мг/л ксантогената, к другой – 10,0 мл воды. В каждую пробу добавили сульфата никеля и необходимые реактивы и экстрагировали несколько раз ксантогенат никеля толуолом по 1,5 мл. Экстракты собрали и довели объемы до 250,00 мл толуолом. Полученные растворы фотометрировали и получили  $A_x$  и  $A_{x+\text{ст}}$ .

Вычислить концентрацию (мг/л) ксантогената в промышленной воде по следующим данным:  $V = 100$  мл;  $C_{\text{ст}} = 50$  мг/л;  $A_x = 0,180$ ;  $A_{x+\text{ст}} = 0,560$ .

5 Анализ пероксида водорода основан на окислении им железа(II) и фотометрическом определении остатка железа(II) с 1,10-фенантролином. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50 мл стандартного раствора пероксида водорода с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В каждую колбу добавили хлорную кислоту, ацетат натрия, железо(II), 1,10-фенантролин и разбавили водой до метки. Измерили оптические плотности относительно последнего стандартного раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$ .....	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40
$A_{\text{отн}}$ .....	0,340	0,270	0,205	0,135	0,070

Вычислить концентрацию (моль/л)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , если 20,00 мл анализируемого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, добавили указанные выше реактивы, фотометрировали, как при построении градуировочного графика, и получили результат:  $A_{\text{отн.х}} = 0,170$ .

6 Молярные коэффициенты светопоглощения 8-оксихинолинов кобальта(II) и никеля(II) в растворе хлороводородная кислота – ацетон равны при  $\lambda_{\text{эфф}} = 365$  нм  $\epsilon_{\text{Co}} = 3530$ ,  $\epsilon_{\text{Ni}} = 3230$ . При  $\lambda_{\text{эфф}} = 700$  нм свет поглощает только оксихинолилат кобальта  $\epsilon_{\text{Co}} = 429$ .

Из 10,00 мл исследуемого раствора получили осадки оксихинолинов кобальта и никеля, растворили их в 25,00 мл смеси хлороводородная кислота – ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете  $l = 1,0$  см. Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в растворе для следующих данных:  $A_{365} = 0,820$ ;  $A_{700} = 0,083$ .

7 Стандартный раствор церия приготовили растворением 0,0500 г  $\text{CeO}_2$  в 250 мл смеси хлорной и хлороводородной кислот. В колбы вместимостью 25,00 мл поместили: 2,50; 3,00;

3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили:

$V_{\text{ст}}$ , мл.....	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{\text{отн}}$ .....	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили реактивы, разбавили до 25,00 мл и фотометрировали, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $\text{CeO}_2$  в образце оксидов лантаноидов по следующим данным:  $A_{\text{отн.х}} = 0,510$ .

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

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

10 При кулонометрическом титровании 10,0 мл раствора дихромата калия электрогенерируемым железом(II) потребовалось 12,5 с при силе тока 200 мкА.

Написать уравнения электрохимических реакций и рассчитать молярную концентрацию эквивалента дихромата калия в анализируемом растворе.

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

$V(I_2)$ , мл	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$I_d$ , мкА	7,1	5,6	4,1	2,6	1,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Построить кривую амперометрического титрования.

### Вариант 6

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

2. Определить массовую долю (%) меди в алюминии, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Cu})$ , %	0,25	0,80	1,20	?
$S_{\text{Cu}}$	0,25	0,54	0,61	0,41
$S_{\text{Al}}$	0,42	0,44	0,41	0,45

3 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  $h$ , мм.

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины  $h$  мм пиков.

$C_{\text{ст}}(\text{Pd})$ , мкг/мл	$h(\text{Pd})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Pt})$ , мкг/мл	$h(\text{Pt})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Rh})$ , мкг/мл	$h(\text{Rh})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Ir})$ , мкг/мл	$h(\text{Ir})$ , 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/г) палладия, платины, родия и иридия в образцах для следующих данных:

h, мм, для линии			
Pd	Pt	Rh	Ir
28,0	31,0	79,0	21,0

4 Навеску руды массой  $m$  г перевели в раствор и довели до 50,0 мл. Из полученного раствора отобрали две пробы объемом 20,00 мл. К одной из проб прибавили 10,00 мл стандартного раствора рения ( $T = 0,02$  мг/мл), к другой – 10,00 мл воды. Из обеих проб рений многократно экстрагировали толуолом в присутствии метилового фиолетового. Экстракты собрали в две колбы вместимостью 50,0 мл, довели объем толуолом до метки и измерили оптические плотности  $A_x$  и  $A_{x+ст}$ .

Определить массовую долю (%) рения в руде по следующим данным:  $m = 1,250$  г;  $A_x = 0,210$ ;  $A_{x+ст} = 0,450$ .

5 Анализ пероксида водорода основан на окислении им железа(II) и фотометрическом определении остатка железа(II) с 1,10-фенантролином. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50 мл стандартного раствора пероксида водорода с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В каждую колбу добавили хлорную кислоту, ацетат натрия, железо(II), 1,10-фенантролин и разбавили водой до метки. Измерили оптические плотности относительно последнего стандартного раствора и получили:

$V_{ст}, \text{мл} \dots\dots\dots$	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40
$A_{отн} \dots\dots\dots$	0,340	0,270	0,205	0,135	0,070

Вычислить концентрацию (моль/л)  $H_2O_2$ , если 20,00 мл анализируемого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, добавили указанные выше реактивы, фотометрировали, как при построении градуировочного графика, и получили результат:  $A_{отн.х} = 0,170$ .

6 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:  $A_{367} = 0,385$ ;  $A_{328} = 0,310$ .

7 Навеску сплава массой  $m$  (г) растворили и после соответствующей обработки ионы  $Cu^{2+}$  оттитровали ЭДТА спектрофотометрическим методом при  $\lambda_{эфф} = 620$  нм.

Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю ( % ) меди в сплаве по следующим данным:

Навеска $m, \text{г}$	Концентрация комплексона, моль/л	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) ЭДТА					
		1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
0,2112	0,05215	0,100	0,190	0,275	0,350	0,350	0,350

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

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

Построить интегральную и дифференциальную кривые титрования.

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

№ п/п	Концентрация стандартных растворов фолиевой кислоты $C_{ст}$ , мг/мл	Высота полярнографической волны $h$ , мм
1	0,125	48
2	0,250	96
3	0,375	144
4	0,500	192

Начертить калибровочный график  $h = f(C)$

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

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

V(I <sub>2</sub> ), мл	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
I <sub>d</sub> , мкА	7,1	5,6	4,1	2,6	1,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Построить кривую амперометрического титрования.

### Вариант 7

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

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

2 Определить массовую долю (%) вольфрама в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(W)$ , %	0,87	1,37	2,19	?
$S_W$	0,388	0,634	0,774	0,782
$S_{Fe}$	0,462	0,464	0,424	0,452

3 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  $h$ , мм.

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов солей платиновых металлов и измеряли величины  $h$  мм пиков.

$C_{\text{ст}}(\text{Pd})$ , мкг/мл	$h(\text{Pd})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Pt})$ , мкг/мл	$h(\text{Pt})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Rh})$ , мкг/мл	$h(\text{Rh})$ , мм	$C_{\text{ст}}(\text{Ir})$ , мкг/мл	$h(\text{Ir})$ , 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 данных:

$h$ , мм, для линии			
Pd	Pt	Rh	Ir
44,0	39,0	74,0	35,0

4 Две пробы производственной воды, по  $V$  мл каждая, перенесли в делительные воронки. К одной из проб добавили 10,0 мл раствора с концентрацией  $C_{\text{ст}}$  мг/л ксантогената, к другой – 10,0 мл воды. В каждую пробу добавили сульфата никеля и необходимые реактивы и экстрагировали несколько раз ксантогенат никеля толуолом по 1,5 мл. Экстракты собрали и довели объемы до 250,00 мл толуолом. Полученные растворы фотометрировали и получили  $A_x$  и  $A_{x+\text{ст}}$ .

Вычислить концентрацию (мг/л) ксантогената в промышленной воде по следующим данным:  $V = 100$  мл;  $C_{\text{ст}} = 50$  мг/л;  $A_x = 0,180$ ;  $A_{x+\text{ст}} = 0,560$ .

5 Навеску стандартного алюминиевого сплава, содержащего 12,50% Si, массой 0,3000 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 5,20; 5,40; 5,60; 5,80; 6,00 мл этого раствора, добавили реактивы – растворы молибдата аммония и сульфата железа (II) и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора и получили:

$V_{\text{ст}}$ , мл....	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
$A_{\text{отн}}$ , .....	0,105	0,215	0,330	0,440	0,550

Навеску анализируемого сплава массой 0,2500 г растворили в колбе вместимостью 500,0 мл. Пробу 5,00 мл поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, добавили реактивы и измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%) кремния в образцах, если  $A_{\text{отн.х}} = 0,270$ .

6 Оптическую плотность стандартных растворов, содержащих 0,0600 мг/мл красителя кислотного красного или кислотного синего, измерили при  $l = 1,0$  см,  $\lambda_{\text{эфф}} = 500$  нм:  $A_{500, \text{крас}} = 0,250$ ,  $A_{500, \text{син}} = 0,540$  и при  $\lambda_{\text{эфф}} = 440$  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, если  $A_{500} = 0,320$ ;  $A_{440} = 0,650$ .

7 Из навески стали массой 0,2000 г после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора, содержащего  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , и измерили его оптическую плотность при светофильтрах с  $\lambda_{\text{эфф}} = 533$  нм и  $\lambda_{\text{эфф}} = 432$  нм ( $A_{533}$ ,  $A_{432}$ ). В шесть мерных колб вместимостью 100,0 мл поместили 5,00; 8,00; 10,00 мл стандартного раствора перманганата [ $T(\text{Mn}) = 0,0001090$ ] или дихромата [ $T(\text{Cr}) = 0,001210$ ], разбавили водой до метки и фотометрировали при тех же условиях.

Определить массовую долю (%) Mn и Cr в стали для следующих данных:

Параметр	Стандартный раствор						Исследуемый раствор
	KMnO <sub>4</sub>			K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
V, мл	5,00	8,00	10,00	5,00	8,00	10,00	-
A <sub>533</sub>	0,230	0,365	0,460	-	-	--	0,280
A <sub>432</sub>	0.095	0.150	0.190	0.430	0.640	0.780	0.820

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

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

Вещество	$E_{1/2}$ , В
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,54
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,81
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,06
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,33
$\text{Mn}^{2+}$	- 1,54

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

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

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

### Вариант 8

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

2 Определить массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Si})$ , %	0,63	1,65	3,86	?
$S_{\text{Si}}$	0,186	0,414	0,614	0,514
$S_{\text{Al}}$	0,184	0,184	0,184	0,184

3 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  $\omega_{\text{ст}}$  составила  $A_{\text{ст}}$  и для образца с неизвестным содержанием  $A_{\text{х}}$ .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

$\omega_{\text{ст}}$ , %	Оптическая плотность	
	$A_{\text{ст}}$	$A_{\text{х}}$
0,05	0,370	0,440

4 Из  $V_{\text{в}}$ , мл водных 0,1 М растворов солей извлекают в виде оксихинолятов трехкратной экстракцией хлороформом; а) лантан; б) самарий. Коэффициенты

распределения равны  $D_{La} = 370$ ,  $D_{Sm} = 280$ . Рассчитать минимальный расход растворителя для извлечения каждого из элементов, чтобы концентрация его в водном растворе понизилась до конечной концентрации  $c'$ :

$V_B^{La}$ , мл	$V_B^{Sm}$ , мл	$C'$ , моль/л
100	100	$1 \cdot 10^{-4}$

5 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  $\lambda_{эфф} = 420$  нм ( $\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$ ) и толщине кюветы  $l = 5$  см.

Рассчитать массу навески кислоты для анализа, если  $\omega_{Fe(III)} = 0,001$  %, оптимальное значение оптической плотности равно 0,435.

6 Молярные коэффициенты светопоглощения 8-оксихинолинов кобальта(II) и никеля(II) в растворе хлороводородная кислота – ацетон равны при  $\lambda_{эфф} = 365$  нм  $\epsilon_{Co} = 3530$ ,  $\epsilon_{Ni} = 3230$ . При  $\lambda_{эфф} = 700$  нм свет поглощает только оксихинолинов кобальта  $\epsilon_{Co} = 429$ .

Из 10,00 мл исследуемого раствора получили осадки оксихинолинов кобальта и никеля, растворили их в 25,00 мл смеси хлороводородная кислота – ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете  $l = 1,0$  см. Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в растворе для следующих данных:  $A_{365} = 0,820$ ;  $A_{700} = 0,083$ .

7 Стандартный раствор церия приготовили растворением 0,0500 г  $CeO_2$  в 250 мл смеси хлорной и хлороводородной кислот. В колбы вместимостью 25,00 мл поместили: 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили:

$V_{ст}$ , мл...	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{отн}$ .....	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили необходимые реактивы, разбавили до 25,00 мл и фотометрировали, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $CeO_2$  в образце оксидов лантаноидов по следующим данным:  $A_{отн.x} = 0,510$ .

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

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

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

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

$V(K_2CrO_4)$ , мл	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
$I_d$ , мкА	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65	80

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

### Вариант 9

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

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

2 Определить массовую долю (%) вольфрама в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(W), \%$	0,87	1,37	2,19	?
$S_W$	0,388	0,634	0,774	0,782
$S_{Fe}$	0,462	0,464	0,424	0,452

3 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 образца нефти:

$\omega_{ст}, \%$	Оптическая плотность	
	$A_{ст}$	$A_x$
0,01	0,740	0,520

4 Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия(III) в водной фазе до конечной концентрации  $c'$ , если  $V_B$  мл 0,05 М  $AlCl_3$  встряхивают с  $V_0$  мл ацетилацетона при pH 2,0, а коэффициент распределения составляет 23:

$V_B, \text{мл}$	$V_0, \text{мл}$	$C', \text{моль/л}$
10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$

5 Навеску  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  массой 0,5046 г растворили в хлорной кислоте, и раствор разбавили до 1000,0 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 10,00; 20,00; 25,00; 30,00; 35,00 мл этого раствора, добавили смесь молибдата и метаванадата аммония и разбавили водой до метки. Измерили оптическую плотность относительно первого раствора и получили:

$V_{ст}, \text{мл} \dots$	20,00	25,00	30,00	35,00
$A_{отн} \dots \dots$	0,186	0,285	0,380	0,475

Навеску нитроаммофоски массой 0,3000 г растворили в хлороводородной кислоте и разбавили раствор до 250,0 мл. Аликвоту 20,00 мл поместили в колбу вместимостью 50,0 мл и выполнили те же операции, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $P_2O_5$  в нитроаммофоске, если для образца  $A_{отн,x} = 0,365$ .

6 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:  $A_{367} = 0,385$ ;  $A_{328} = 0,310$ .

7 Стандартный раствор церия приготовили растворением 0,0500 г  $\text{CeO}_2$  в 250 мл смеси хлорной и хлороводородной кислот. В колбы вместимостью 25,00 мл поместили: 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{\text{отн}}$	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили необходимые реактивы, разбавили до 25,00 мл и фотометрировали, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $\text{CeO}_2$  в образце оксидов лантаноидов по следующим данным:  $A_{\text{отн.х}} = 0,510$ .

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

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

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

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

$V(\text{K}_2\text{CrO}_4), \text{мл}$	0	1	2	3	4	6	8	10	11	12	13
$I_d, \text{мкА}$	90	70	50	30	10	10	10	10	35	65	80

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

### Вариант 10

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

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

2 Определить массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega(\text{Si}), \%$	0,63	1,65	3,86	?
$S_{\text{Si}}$	0,186	0,414	0,614	0,514
$S_{\text{Al}}$	0,184	0,184	0,184	0,184

3 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  $\omega_{\text{ст}}$  составила  $A_{\text{ст}}$  и для образца с неизвестным содержанием  $A_{\text{х}}$ .

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

$\omega_{\text{ст}}, \%$	Оптическая плотность	
	$A_{\text{ст}}$	$A_{\text{х}}$
0,05	0,370	0,440

4 Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимое для понижения концентрации алюминия(III) в водной фазе до конечной концентрации  $c'$ , если  $V_{\text{в}}$  мл 0,05 М  $\text{AlCl}_3$  встряхивают с  $V_0$  мл ацетилацетона при pH 2,0, а коэффициент распределения составляет 23:

$V_{\text{в}}, \text{мл}$	$V_0, \text{мл}$	$C', \text{моль/л}$
10,0	2,0	$1 \cdot 10^{-4}$

5 Анализ пероксида водорода основан на окислении им железа(II) и фотометрическом определении остатка железа(II) с 1,10-фенантролином. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили 1,00; 1,10; 1,20; 1,30; 1,40; 1,50 мл стандартного раствора пероксида водорода с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В каждую колбу добавили хлорную кислоту, ацетат натрия, железо(II), 1,10-фенантролин и разбавили водой до метки. Измерили оптические плотности относительно последнего стандартного раствора и получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл} \dots$	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40
$A_{\text{отн}} \dots \dots$	0,340	0,270	0,205	0,135	0,070

Вычислить концентрацию (моль/л)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , если 20,00 мл анализируемого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, добавили указанные выше реактивы, фотометрировали, как при построении градуировочного графика, и получили результат:  $A_{\text{отн.х}} = 0,170$ .

6 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  $\text{CCl}_4$ . Экстракты собрали и разбавили до 10,00 мл  $\text{CCl}_4$ . Измерили оптическую плотность обоих экстрактов при 367 и 328 нм в кюветах  $l = 1,0$  см и получили:  $A_{367, \text{Co}} = 0,365$ ;  $A_{328, \text{Co}} = 0,100$ ;  $A_{367, \text{Ni}} = 0,186$ ;  $A_{328, \text{Ni}} = 0,300$ .

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  $\text{CCl}_4$ ) измерили при 367 и 328 нм,  $l = 1,0$  см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в анализируемом растворе по приведенным результатам измерений:  $A_{367} = 0,385$ ;  $A_{328} = 0,310$ .

7 Стандартный раствор церия приготовили растворением 0,0500 г  $\text{CeO}_2$  в 250 мл смеси хлорной и хлороводородной кислот. В колбы вместимостью 25,00 мл поместили: 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора, добавили аммиак, пероксид водорода, нитрилтриуксусную кислоту и разбавили до метки водой. При фотометрировании относительно первого раствора получили:

$V_{\text{ст}}, \text{мл} \dots$	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{\text{отн}} \dots \dots$	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Навеску оксидов лантаноидов массой 0,0500 г растворили, добавили необходимые реактивы, разбавили до 25,00 мл и фотометрировали, как при построении градуировочного графика.

Вычислить массовую долю (%)  $\text{CeO}_2$  в образце оксидов лантаноидов по следующим данным:  $A_{\text{отн.х}} = 0,510$ .

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

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

Вещество	$E_{1/2}$ , В
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,54
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 0,81
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,06
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	- 1,33
$\text{Mn}^{2+}$	- 1,54

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

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

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

## **Список литературы**

### **Основная литература**

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 ч.- М.: Высш.шк., 1989. - 320,384с.
2. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. – М.: Химия, 2000. – 328с.
3. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 424с.
4. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Учеб. для вузов/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 1999. –351, 494с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/ В.И.Фадеева, Т.Н Шеховцова, В.М.Иванов и др.; под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2001. – 463с.
6. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989, 608с.

### **Дополнительная литература**

1. Белявская Т.А., Большова Т.А. Хроматографический анализ неорганических веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1970. - 143с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 472с.
3. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1994. - 268с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия: Учеб. для ун-тов и вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 256с.
5. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. – М.: Мир, 1980. - 284с.
6. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. - 243с.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984. - 447с.
8. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии: Учеб. пособие для ун-тов/Под ред. акад. И.П.Алимарина. – М.: Высш. шк., 1976. –280с.
9. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/ Алексовский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. и др. – Л.: Химия, 1988. – 376с.
10. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн.: Учеб. для вузов. – М.: Высш.шк., 2001. – 615, 559с.

Мосталыгина Лидия Витальевна  
Костин Александр Вадимович

## **Методические указания**

### **Аналитическая химия**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по аналитической химии для студентов 2 курса специальностей  
020101 и 050101  
Часть 2

Редактор Н.А. Леготина

Подписано к печати	Формат 60x84 1/16	Бумага тип. № 1
Печать трафаретная	Усл. печ.л. 2,5	Уч.- изд.л. 2,5
Заказ	Тираж 100	Цена свободная

Редакционно-издательский центр КГУ.  
640669, г.Курган, ул.Гоголя, 25.  
Курганский государственный университет.