МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра аналитической и неорганической химии

Аналитическая химия

Методические материалы и контрольные задания для подготовки к лабораторным и практическим занятиям студентов специальностей 020101 и 050101

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 «_1_ »____декабря_____2008г.

СОДЕРЖАНИЕ

Тема 1. Экстракция 4
Вопросы..... 4
Задачи..... 5
Тема 2. Хроматография 6
Вопросы..... 6
Задачи..... 8
Тема 3. Основы спектроскопии 10
Вопросы..... 11
Задачи..... 12
Тема 4. Атомная спектроскопия 13
Вопросы..... 13
Задачи..... 15
Тема 5. Молекулярная спектроскопия 18
Вопросы..... 19
Задачи..... 22
Тема 6. Люминесцентный анализ 28
Вопросы..... 28
Задачи..... 30
Тема 7. Потенциометрические методы анализа 32
Вопросы..... 32
Задачи..... 33
Тема 8. Кулонометрические методы 34
Вопросы..... 34
Задачи..... 35
Тема 9. Вольтамперометрические методы 36
Вопросы..... 37
Задачи..... 38

Список литературы..... 41

Тема 1. Экстракция

Экстракция относится к наиболее эффективным методам разделения веществ. Необходимо уметь рассчитывать такие параметры экстракции: константа распределения, коэффициент распределения, степень извлечения, степень извлечения после n-кратной экстракции, коэффициент разделения.

Вопросы

1. Сформулируйте условия экстракции веществ.
2. Назовите основные типы экстрагирующихся веществ.
3. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, разбавитель, экстракт.
4. Дайте определение понятию «коэффициент разделения». Укажите условия разделения двух веществ А и В, если объемы фаз равны.
5. Дайте определение понятию «степень извлечения». Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?
6. Сформулируйте закон распределения. При каком условии константа распределения численно равна коэффициенту распределения?
7. Как можно повысить степень извлечения вещества экстракционным методом?
8. Напишите химическую реакцию, описывающую процесс экстракции Me^{2+} в форме хелата MeL_2 реагентом HL, находящимся в органической фазе, и соответствующее ему выражение для константы экстракции.
9. Зависит ли величина коэффициента распределения (D) хелата MeL_m от pH среды и какая между ними связь?
10. Ионы M (1) экстрагируются раствором реагента HA в органическом растворителе в виде комплекса MA. Выведите формулу, показывающую, как связана константа экстракции комплекса с его константой устойчивости (β_1), константой кислотной диссоциации реагента ($K_{a,HA}$) и константами распределения комплекса ($K_{D,MA}$) и реагента ($K_{D,HA}$).
11. Ионы Fe (II) в присутствии 1,10-фенантролина (Phen) и $NaClO_4$ экстрагируются из водных растворов хлороформом в виде комплекса $Fe(Phen)_3 \cdot (CCl_4)_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $lgD\text{-}lg[ClO^-_4]$ при постоянной концентрации 1,10-фенантролина. Какую информацию можно получить из этой зависимости?
12. Ионы Ca (II) экстрагируются раствором β-изопропилтрополона (HL) в хлороформе в виде комплекса $CaL_2 \cdot HL$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость IgD-pH при постоянной концентрации HL. Какую информацию можно получить из этой зависимости?
13. Ионы Ni(II) количественно экстрагируются хлороформом из водного раствора, насыщенного диметилглиоксимом (H_2L). Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически

зависимость IgD-pH при постоянной концентрации H_2L. Какую информацию можно получить из этой зависимости?

14. Ионы Co (II) экстрагируются раствором 8-оксихинолина (HOx) в хлороформе в виде комплекса $Co(Ox)_2(HOx)_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость lgD - lg[HOx] при постоянном pH. Какую информацию можно получить из этой зависимости?

Задачи

1. Коэффициент распределения 2,6-динитрофенола между водой и октиловым спиртом равен 15. Рассчитайте степень извлечения 2,6-динитрофенола, а также его концентрацию, оставшуюся в водной фазе после экстракции из 100,0 мл $1{,}0\cdot10^{-3}$ М раствора 20,0 мл октилового спирта. Как можно повысить степень извлечения? *Ответ:* R = 75,0%, $c_{(в)} = 2{,}5\cdot10^{-4}$ М.

2. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона никеля в форме диметилглиоксимата никеля между водой и хлороформом, если его исходная концентрация в водной фазе равна 82,0 мкг/мл, а концентрация после экстракции - 0,2 мкг/мл. Отношение объемов органической и водной фаз равно 1:1. *Ответ:* D=409, R = 99,8%

3. Коэффициент распределения фенола в системе вода - октиловый спирт равен 31. Объем водной фазы, из которой экстрагируют фенол, равен 100,0 мл. Рассчитайте и сравните степень извлечения фенола при: а) однократной экстракции 5,0 мл октилового спирта; б) однократной экстракции 25,0 мл октилового спирта; в) 5-кратной экстракции порциями октилового спирта по 5,0 мл. *Ответ:* а) R=60,8%; б) R=88,6%; в) R=99,1%.

4. Какой должен быть минимальный коэффициент распределения вещества, обеспечивающий 99,0% его извлечение из 50,0 мл водного раствора двумя порциями органического растворителя по 25,0 мл? *Ответ:* D =18.

5. Известно, что коэффициент распределения салициловой кислоты между равными объемами воды и хлороформа при pH 3,00 равен 1,3. Рассчитайте константу распределения салициловой кислоты, если $K_{a,HA}=1{,}5\cdot10^{-3}$. *Ответ:* K_D = 3,25.

6. Известно, что константа распределения кислоты HA между равными объемами воды и органического растворителя равна 100. Рассчитайте pH, при котором кислота экстрагируется на 50%, $K_{a,HA}=1{,}0\cdot10^{-5}$. *Ответ:* pH 7,00.

7. Рассчитайте степень извлечения (%) 8-оксихинолина (HOx) хлороформом при pH 11,00, если константа распределения HOx равна 360, константа диссоциации ($K_{a,HA}$) $1{,}4\cdot10^{-10}$, а объемы водной и органической фаз равны. *Ответ:* R = 96,6%.

8. Рассчитайте коэффициент разделения меди и магния при экстракции их раствором 8-оксихинолина в хлороформе, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 97,0 и 23,0% соответственно. *Ответ:* α=108.

9. В форме хелата ML_2 ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50,0 мл (c_{Me}=1,0·10^{-4} М; pH=7,00). Объем растворителя 10,0 мл, концентрация органического реагента HL в растворителе c_{HL}= 1,0·10^{-2} М. Рассчитайте K_{ex}, если степень извлечения металла составляет 40,0%. *Ответ:* K_{ex} =3,3 10^{-10}.

10. Ионы кобальта (c_{Co}= 1,0·10^{-5} М) экстрагируются из водной фазы равным объемом 0,10 М хелатообразующего реагента HL в хлороформе в виде комплекса CoL_2. Константа экстракции хелата CoL_2 равна 1,0·10^{-15}. Рассчитайте pH, при котором ионы кобальта будут экстрагироваться на 50,0%. *Ответ:* pH 8,50.

Тема 2. Хроматография

Оценить эффективность и селективность хроматографического процесса и степень разделения веществ можно, используя хроматографические параметры: время удерживания; удерживаемый объем; коэффициент емкости; коэффициент удерживания; число теоретических тарелок; высота, эквивалентная теоретической тарелке; коэффициент селективности и разрешение. Необходимо также уметь определять факторы, влияющие на размывание хроматографического пика. Для идентификации компонентов в смеси при хроматографическом разделении используют параметры удерживания веществ (время удерживания, объем удерживания, коэффициент емкости), которые определяют предварительно по стандартным веществам.

В хроматографии количественный анализ проводят одним из трех методов: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта. Задачи по теме «Хроматография» включают, прежде всего, формулы для расчета основных хроматографических параметров.

Вопросы

1. Коэффициент распределения компонента А больше, чем компонента В. Сравните V_R(A) и V_R(B); R_f(A) и R_f(B).

2. В каком интервале значений может изменяться величина R_f?

3. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бумажных и тонкослойных хроматограммах?

4. Нарисуйте выходную кривую при фронтальном способе получения хроматограммы смеси соединений А, В и С, если коэффициенты распределения увеличиваются от А к С.

5. В каком хроматографическом методе основной фактор, определяющий удерживание компонента, - растворение в неподвижной фазе?

6. Как зависит время (объем) удерживания от растворимости соединения в подвижной фазе?

7. Что такое мертвый объем колонки? Какие объемы он в себя включает?

8. Что такое относительный удерживаемый объем и относительное время удерживания?

9. Что такое стандартное отклонение хроматографического пика? В каких единицах измеряется эта величина?

10. Что является наиболее важной причиной размывания хроматографического пика?

11. Почему пик неудерживаемого компонента может быть асимметричным?

12. Как экспериментально определить высоту, эквивалентную теоретической тарелке?

13. Нарисуйте зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости потока подвижной фазы в газовой хроматографии.

14. Изобразите графически 4σ-разделение соединений А и В; чему равно в этом случае разрешение?

15. Изобразите графически 6σ-разделение соединений А и В; чему равно в этом случае разрешение?

16. Изобразите графически зависимость эффективности колонки от селективности при R_s= I; R_s=2.

17. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?

18. Перечислите основные методы количественного хроматографического анализа. В каких случаях используют тот или иной метод?

19. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? Площадь пика?

20. Перечислите способы измерения площади хроматографического пика.

21. В каких координатах строят градуировочный график, чтобы некоторое изменение экспериментальных условий (температуры, скорости потока и др.) не оказывало влияния на количественное хроматографическое определение компонента?

22. Какова роль подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии?

23. Приведите примеры неподвижных фаз в газотвердофазной и газожидкостной хроматографии.

24. Приведите примеры неподвижных фаз в адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии.

25. Сравните размеры хроматографических колонок в газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

26. Сравните скорость потока подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии.

27. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ?

28. Какие неподвижные фазы используют в ионной хроматографии для разделения анионов и катионов?

29. Что такое обменная емкость ионообменников?

30. Какая стадия процесса ионного обмена является лимитирующей при низких (<0,01 М) и высоких (>0,01 М) концентрациях сорбата?

Задачи

1. Пики соединений К и М на хроматограмме появились через 8,5 и 9,6 мин после пика соединения Р, несдерживаемого колонкой (он появился через 1,5 мин после введения пробы). Ширина пиков К и М у основания равна 0,36 и 0,39 мин соответственно. Длина колонки - 35,8 см. Объем стационарной фазы - 0,5 мл. Расход подвижной фазы - 1,0 мл/мин. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок в колонке; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (что она характеризует?); в) коэффициенты (индексы) удерживания соединений К и М; г) коэффициенты распределения соединений К и М; д) коэффициент селективности и разрешение пиков соединений К и М. Нарисуйте хроматограмму. *Ответ:* $N_K = 1{,}2\cdot10^4$; $N_M = 1{,}3\cdot10^4$; $N_{ср}= 1{,}3\cdot10^4$; $H=2{,}8\cdot10^{-3}$ мм; $R_к = 0{,}15$; $R_м = 0{,}135$; $D_K=17{,}0$; $D_M = 19{,}2$; $\alpha_{K/M} =1{,}16$; $R_s=2{,}93$.

2. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ К и М на колонке со 100 теоретическими тарелками, если коэффициенты распределения равны 5,0 и 15,0 соответственно, удерживаемый объем неудерживаемого компонента равен 2,5 мл, объем неподвижной фазы - 1,5 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок, достаточное для количественного определения этих веществ (R_s= 1). *Ответ:* разделение будет полным; N=44.

3. Найдите длину колонки, необходимую для разделения веществ К и М, К и Т с разрешением, равным 1,0, если удерживаемые объемы равны 100, 130 и 150 мл для К, М и Т соответственно. Удерживаемый объем неудерживаемого компонента - 5 мл. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, - 1 мм. *Ответ:* L=27,3 см (для разделения К и М) и 13,3 см (К и Т).

4. Времена удерживания α- и β-холестана на хроматографической колонке длиной 1 м и эффективностью 10^4 теоретических тарелок соответственно равны 4025 и 4100 с. Чему равно разрешение пиков? Если эти соединения нужно разделить с разрешением 1,0, то сколько для этого потребовалось бы теоретических тарелок? Какой длины потребуется колонка, чтобы получить указанное разрешение, если высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 0,1 мм? *Ответ:* R_s=0,46; $N=4{,}1\cdot10^4$; L=4,7 м.

5. Коэффициент удерживания для данного растворенного вещества при использовании некоторой хроматографической колонки равен 0,1. Объем подвижной фазы в колонке составляет 2,0 мл, объем неподвижной фазы - 0,5 мл. Чему равен коэффициент емкости и t_s, если скорость потока подвижной фазы равна 10 мл/мин? *Ответ:* k=9; t_s= 1,8 мин.

6. На хроматографической колонке соединение М имеет коэффициент распределения 10, а соединение К - 15. Объем неподвижной фазы - 0,5 мл, подвижной - 1,5 мл, скорость подачи подвижной фазы равна 0,5 мл/мин. Рассчитайте удерживаемый объем, время удерживания и коэффициент удерживания каждого компонента. *Ответ:* V_R(М) = 6,5 мл; V_R(К) = 9,0 мл; t_R(М)=13 мин; t_R(К) =18 мин; $R_м = 0{,}23$; $R_K = 0{,}17$.

7. Два соседних пика, полученных при хроматографировании на колонке с объемом неподвижной фазы 2,0 мл, имеют удерживаемые объемы 10,8 и 13,2 мл

соответственно. Рассчитайте значения удерживаемого объема для этих пиков, полученных на колонке с объемом той же неподвижной фазы, равным 1,0 мл. Для обеих колонок объем подвижной фазы равен 1,8 мл. Как изменится селективность разделения при переходе с одной колонки на другую? *Ответ:* $V_R(I) = 6,3$ мл; $V_R(II) = 7,5$ мл; селективность не изменится.

8. На колонке I, содержащей 1,5 мл неподвижной фазы, вещество X имеет коэффициент удерживания 0,5 и удерживаемый объем 25 мл. Во сколько раз изменится удерживаемый объем вещества X, если колонку заменить на другую (колонка II), содержащую 3,0 мл той же неподвижной фазы, если объем подвижной фазы в обеих колонках одинаков? *Ответ:* увеличится в 1,5 раза.

9. Разделение спиртов методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографической колонке длиной 1 м при трех скоростях потока газа-носителя. Было установлено, что мертвое время колонки в первом случае равно 10 с, во втором - 20 с и в третьем 25 с. Время удерживания этанола составляло 155, 245 и 325 с, а ширина хроматографического пика 20, 30 и 40 с, соответственно. Определите: а) скорость потока газа-носителя для каждого случая; б) число теоретических тарелок *N* и величину *H;* в) константы *A, B* и *C* в уравнении Ван-Деемтера; г) оптимальную скорость потока. *Ответ:* а) 10,5 и 4 см/с; б) *N:* 961; 1067; 1056; *H:* 0,104, 0,094, 0,095 см; в) $A=8,4\cdot10^{-3}$, B=0,056, C=0,004; г) 3,7 см/с.

10. При разделении углеводородов газожидкостной хроматографией оказалось, что хроматографическая колонка длиной 2 м имеет эффективность 2500 тарелок при скорости потока 20 мл/мин и эффективность 2350 тарелок при скорости потока 40 мл/мин. Чему равна оптимальная скорость потока? *Ответ:* 26 мл/мин.

11. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0130; 0,0024; 0,0067 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки *(H,* мкм) длиной 20 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 6σ-разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,10. *Ответ:* $\sigma=4,93\cdot10^{-2}$см; H=1,21 мкм; $N=4,4\cdot10^{3}$.

12. Рассчитайте ширину хроматографического пика (мм) вещества A, если была использована хроматографическая колонка длиной 20 см, эффективность которой составляет 10^3 теоретических тарелок. Как изменится ширина пика в результате старения колонки, которое увеличивает размывание хроматографической зоны на колонке в 1,5 раза, если известно, что размывание зоны происходит вне колонки (15%), на колонке (80%) и в детекторе (5%); *Ответ:* W=25,3 мм; ширина пика увеличится в 1,4 раза.

13. На колонке, заполненной хроматоном N с 10% SE-30, проводили разделение метиловых эфиров карбоновых кислот и установили, что время удерживания н-октана равно 12,5 мин, а н-додекана 20,8 мин. Соединение D элюируется с хроматографической колонки за 13,4 мин, а G - за 17,8 мин. Рассчитайте индекс Ковача для соединений D и G, если «мертвое время»

колонки составляет 2,5 мин. *Ответ:* I_D = 861; I_G = 1076.

14. Определите температуру кипения предельного углеводорода, если при 80 °С и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте хроматоном N с неподвижной фазой SE-30 получены следующие данные:

Углеводород	T_R, с	$T_{кип}$, ºС
C_6H_{14}	70	68.9
C_7H_{16}	120	98.5
C_8H_{18}	210	125.0
X	380	?

Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с. *Ответ:* 150,7 °С.

15. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
S, мм^2	205	170	165	40
f_i	0,63	0,65	0,69	0,85

Ответ: пропан - 33,32%; бутан - 28,52%; пентан - 29,38%; циклогексан - 8,77%.

16. Чувствительность детектора хроматографа к *о-, м-* и *п*-ксилолам практически одинакова. Рассчитайте массовую долю (%) каждого из них в смеси, если параметры их хроматографических пиков следующие:

Вещество	Высота пика, мм	Ширина пика у основания, мм
о-ксилол	70	12
м-ксилол	95	15
п-ксилол	38	17

Ответ: о-ксилол - 28,86%; *м*-ксилол - 48,95%; *п*-ксилол - 22,19%.

17. На газовом хроматографе с ДИП с использованием метода внутреннего стандарта в крови был определен этанол. В качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол. При анализе раствора, содержащего по 2 мг/мл этанола и этилбензола, получены хроматографические пики площадью 401 мм^2 и 859 мм^2 соответственно. Для определения этанола в крови к 1 мл образца добавили 2 мг этилбензола и получили хроматограмму, на которой площадь пика этанола составила 425 мм^2, этилбензола - 1230 мм^2. Рассчитайте концентрацию (мг/мл) этанола в крови. *Ответ:* 1,48 мг/мл.

Тема 3. Основы спектроскопии

Переход частицы вещества из одного энергетического состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение характеризуется частотой (волновым числом), длиной волны. Энергия отдельного кванта определяется частотой. Можно также определить мощность (поток) излучения. Переход частицы вещества из одного энергетического состояния в другое сопровождается

излучением или поглощением кванта электромагнитного излучения. Каждому переходу соответствует спектральная линия. Их совокупность составляет спектр. Существуют спектры испускания и поглощения. Определяется положение линий в спектре и их интенсивность. Выделяют спектроскопию атомов и молекул.

Вопросы

1. Поясните следующие термины: стационарные состояния, энергетические уровни, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, фотон, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, заселенность энергетических уровней, спектр поглощения, спектр испускания.

2. Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионных) и спектров поглощения (абсорбционных) атомов и молекул с позиций квантовой теории.

3. Какими величинами характеризуются линии и полосы, наблюдаемые в спектрах испускания и поглощения?

4. Какие энергетические уровни и переходы изучают в: а) атомной спектроскопии; б) в молекулярной спектроскопии?

5. Для каких систем характерно появление: а) линейчатых; б) полосатых спектров?

6. Какие из указанных частиц K, Na, CO, Ar, N_2, CaOH, MnO_4^-, CH_3 имеют в электронных спектрах линии, а какие — полосы?

7. Какой интервал длин волн отвечает оптическому диапазону?

8. Какой области спектра соответствует излучение с длиной волны: а) 703 нм; б) 11,5 см; в) 3,62 мкм; г) 9,25 Å? Каким энергетическим переходам оно отвечает? Какие методы анализа основаны на этих переходах?

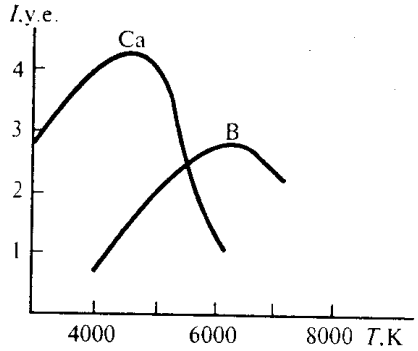

Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральных линий кальция и бора от температуры

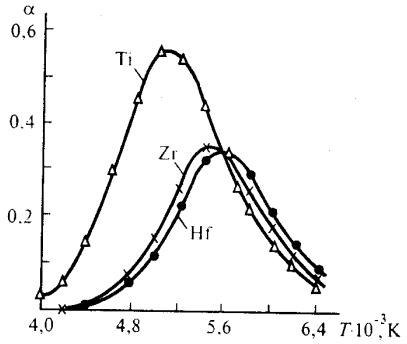

Рис. 2. Изменение доли свободных атомов Ti, Zr, Hf в зависимости от температуры

9. Спектр газообразного цезия
прост и напоминает спектр газообразного лития, а спектр газообразного железа чрезвычайно сложен. Дайте качественное объяснение этого различия.

10. Какие электронные переходы называются резонансными? Почему при определении элементов пламенно-эмиссионным методом используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного

уровня?

11. Какие факторы определяют интенсивность эмиссионной линии?

12. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности спектральных линий кальция и бора от температуры. Чем объяснить наличие максимумов на кривых?

13. На рис. 2 показано изменение доли свободных атомов Ti, Zr, Hf в зависимости от температуры. Чем объяснить колоколообразный характер приведенных зависимостей?

14. Какие типы переходов в молекуле вызываются поглощением а) ультрафиолетового; б) видимого; в) инфракрасного излучения?

15. Изобразите схематически расположение энергетических уровней, соответствующих σ-, *π*- и *n*-молекулярным орбиталям, и укажите возможные типы электронных переходов между ними.

16. Почему теплота, выделяющаяся при возвращении молекул из возбужденного электронного состояния в основное, практически не оказывает влияния на состояние фотометрируемой системы?

17. Как связаны величины пропускания *(T,* %) и оптической плотности *(A)*?

18. В каких единицах измеряются величины *A, T, ε* и *k?* Каков физический смысл коэффициентов *ε* и *k?*

19. Укажите способы графического представления электронных спектров поглощения. Оцените целесообразность того или иного способа представления.

20. Почему ионы Cu(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II) бесцветны, а ионы Cu(II), Ni(II) и Co(II) окрашены?

Задачи

1. Согласно определению 13 Генеральной конференции по мерам и весам, 1 секунда равна 9192631770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя сверхтонкими уровнями изотопа ^{133}Cs. Рассчитайте частоту (Гц), волновое число (см-1) и длину волны (А, нм, мкм) этого перехода. *Ответ:* $9{,}1926\cdot10^{9}$ Гц; 0,30644 см$^{-1}$; $3{,}2612\cdot10^{8}$ Å, $3{,}2612\cdot10^{7}$ нм, $3{,}2612\cdot10^{4}$ мкм.

2. Оцените энергию фотонов (эВ, Дж, кал·моль-1) следующих спектральных диапазонов: а) рентгеновского (λ<10 нм); б) ультрафиолетового (10 - 400 нм); в) видимого (400 - 750 нм); г) инфракрасного (750 нм - 1 мм); д) микроволнового (1 мм - 10 см); е) радиочастотного (> 10 см). *Ответ:* а) $>1{,}2\cdot10^{2}$ эВ, $>2\cdot10^{-17}$Дж, $>3\cdot10^{6}$ кал/моль; б) 3 - $1{,}2\cdot10^{2}$ эВ, $5\cdot10^{-19}$ - $2\cdot10^{-17}$ Дж, $7\cdot10^{4}$-$3\cdot10^{6}$ кал/моль; в) 1,7 - 3 эВ, $2{,}6\cdot10^{-19}$ - $5\cdot10^{-19}$ Дж $4\cdot10^{4}$-$7\cdot10^{4}$ кал/моль; г) $1{,}2\cdot10^{-3}$ - 1,7 эВ, $2\cdot 10^{-22}$ - $2{,}6\cdot 10^{-19}$ Дж $3\cdot10^{1}$ - $4\cdot10^{4}$ кал/моль; д) $1{,}2\cdot10^{-5}$ - $1{,}2\ 10^{-3}$ эВ, $2\cdot 10^{-24}$ - $2\cdot10^{-22}$ Дж, $3\cdot10^{-1}$ -3·101 кал/моль; е) $<1{,}2\cdot10^{-5}$ эВ, $<2\cdot10^{-24}$ Дж, $<3\cdot 10^{-1}$ кал/моль.

3. В каких областях спектра будут находиться спектральные линии, отвечающие энергиям (кДж·моль$^{-1}$): а) 200 - 800; б) 10 - 20; в) 0,01 - 1? *Ответ:* а) УФ, видимая; б) ИК; в) микроволновая.

4. Энергии электронных состояний атома лития составляют (эВ): 2^2P - 1,85,

3^2P - 3,83, 4^2D - 4,55. Энергия основного состояния 2^2S принята за нуль. Найдите длины волн переходов $3^2P \rightarrow 2^2S$ и $4^2D \rightarrow 2^2P$. *Ответ:* 324 нм и 1722 нм.

5. Найдите расщепление ΔE (эВ) уровня *4p* атома калия, если длины волн компонент дублета равны 769,898 и 766,491 нм. *Ответ:* 7,16·10-3 эВ.

6. Рассчитайте естественную ширину (Å) линии, наблюдаемой в эмиссионном спектре при λ = 500,0 нм, если время жизни возбужденного состояния, отвечающего этой линии, составляет 10^{-9} с. *Ответ:* $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ нм.

7. Энергия возбуждения атома лития равна 1,85 эВ, а время жизни возбужденного состояния составляет $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ с. Сопоставьте естественную ширину линии в эмиссионном спектре атома лития с величиной ее допплеровского уширения при а) 2000 К и б) 3000 К (в Å и $см^{-1}$). *Ответ:* естественное уширение 3,7 10^{-5} Å (8,2·10$см^{-1}$); доплеровское уширение: а) 5,5·10-2 Å (0,12 $см^{-1}$); б) 6,8·10-2 Å (0,15$см^{-1}$).

8. Константа ионизации атомов щелочного металла в пламени ($M. = M^+ + e$) зависит от температуры пламени следующим образом:

$lgK = -5041E/T + 5/2.\lg T - 6{,}49$,

где *E* — потенциал ионизации атома в эВ.

а) Рассчитайте значения константы ионизации атомов калия (λ=4,34 эВ) для 2000 К, 2500 К, 3000 К.

б) Выразите константу ионизации щелочного металла через парциальное давление *p* атомов металла и долю ионизированных атомов а.

в) Для парциального давления p=1 10^{-6} атм рассчитайте доли ионизированных атомов калия при указанных выше температурах и укажите, какая температура подходит для пламенного эмиссионного определения калия.

г) Будет ли влиять на результаты расчетов ионизация газов пламени? *Ответ:* а) 6,67·10-10; 1,79·10-7; 8,13·10-6; в) 0,025; 0,34; 0,90

9. Определите длину волны света, поглощаемого ионом $Ti(H_2O)_6^{3+}$, если величина расщепления в поле лигандов A = 239 кДж-моль-1. Какова окраска акваиона $Ti(H_2O)_6^{3+}$? *Ответ:* 500 нм.

Тема 4. Атомная спектроскопия

Аналитические методы атомной спектроскопии включают атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный анализ. Формула Ломакина — основа количественного атомно-эмиссионного анализа. Поглощение света свободными атомами (атомно-абсорбционный анализ) описывается основным законом светопоглощения.

Вопросы

1. Перечислите факторы, которые влияют на эффективность распыления анализируемого раствора в пламени газовой горелки.

3. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?

4. Как влияет ионизация атомов определяемого элемента на величину аналитического сигнала в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном

анализе? Какими приемами можно подавить ионизацию атомов?

5. Как влияет температура распыляемого раствора на величину аналитического сигнала в атомных спектроскопических методах анализа при пламенном способе атомизации?

6. Как увеличить диссоциацию оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в пламени?

7. Что такое анионный эффект?

8. Что такое ионизационный буфер? Приведите примеры его использования.

9. В какой части пламени протекает процесс горения? Какая часть пламени дает сплошной спектр?

10. Какие элементы можно определять пламенным эмиссионным методом с высокой чувствительностью?

11. Какие элементы определяют косвенным пламенным эмиссионным методом?

12. Почему галогены и инертные газы нельзя определять пламенным эмиссионным спектроскопическим методом?

13. Дайте сравнительную характеристику методов атомно-эмиссионного анализа с пламенным и электрическими (дуговой, искровой) способами атомизации и возбуждения.

14. Дайте сравнительную оценку спектрометрического и спектрографического способов регистрации в атомно-эмиссионной спектроскопии.

18. Какие горючие смеси используют для пламенного эмиссионного определения щелочных и щелочноземельных металлов?

19. Что такое внутренний стандарт? Для чего его используют?

23. Каким требованиям должна удовлетворять гомологическая пара линий?

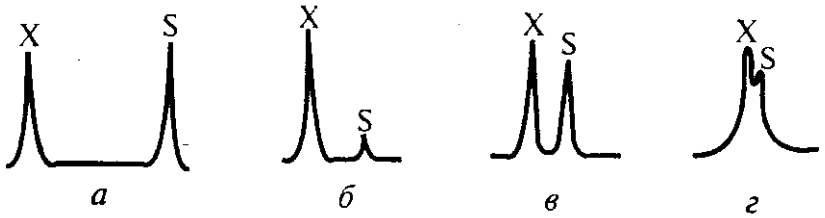

Рис. 4. Регистрограммы определяемого элемента X и внутреннего стандарта S

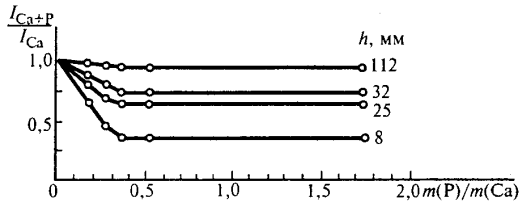

Рис. 5. Иллюстрация помехи, вызванной фосфат-ионом при пламенно-эмиссионном определении

24. На рис. 4 приведены регистрограммы линий определяемого элемента X и внутреннего стандарта 5. Какое из сочетаний более всего подходит для целей эмиссионного анализа?

25. Как влияет присутствие солей алюминия в растворе на результаты определения кальция и стронция пламенным эмиссионным методом?

26. Влияние фосфат-иона на результаты определения кальция методом АЭС в пламени иллюстрирует рис. 5. Кривые на рисунке относятся к сигналам, измеренным на различной высоте *(К)* от сопла горелки. Объясните наблюдаемый эффект. Почему в нижней зоне пламени этот эффект выражен сильнее, чем в верхней? Кривые на графике относятся к сигналам, измеренным на различной высоте Л от сопла горелки.

27. Чем объяснить, что при фотографировании с одной и той же экспозицией спектров, при распылении в пламени газовой горелки: а) раствора хлорида кальция; б) раствора хлорида кальция той же концентрации, содержащего фосфорную кислоту, на второй фотопластинке линии и полосы имеют меньшую интенсивность? Появление какого эффекта можно предсказать, если добавить к каждому из растворов некоторое количество нитрата лантана или ЭДТА?

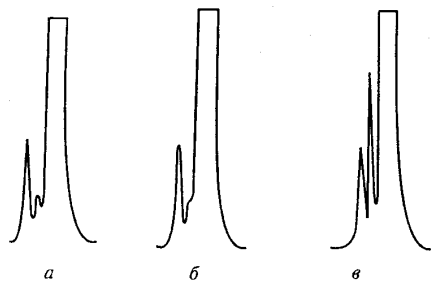

Рис. 6. Регистрограммы смеси водород - дейтерий с различным содержанием дейтерия %, (об.)

28. Зависимость I=*f*(c) при пламенном эмиссионном определении элемента изображена на рис. 6. Чем вызвано нарушение линейности графика в области малых и больших концентраций? Укажите способы устранения нелинейности графика в области малых концентраций.

Задачи

1. Для определения содержания сурьмы в свинце измерили почернение линий сурьмы (252,85 нм) и свинца (265,8 нм) в спектрах стандартных образцов:

ω(Sb), %	S_{Sb}	S_{Pb}	ω(Sb), %	S_{Sb}	S_{Pb}
0,063	0,51	1,66	0,90	1,49	1,55
0,12	0,85	1,63	1,26	1,71	1,65
0,23	1,01	1,59	1,79	1,63	1,49
0,42	1,20	1,56	2,82	1,83	1,58
0,66	1,42	1,61			

Исходя из полученных результатов: а) определите область линейности градуировочного графика; б) рассчитайте коэффициент чувствительности определения сурьмы для линейного участка градуировочного графика. *Ответ:* 0,12 - 0,66; S=0,91.

2. При измерении эмиссии в пламени стандартных растворов, содержащих ионы калия, получены следующие результаты:

с, мкг/мл	*I, у.е.*	с, мкг/мл	*I, у.е.*
5,00	7,5	40,0	61,5
10,0	15,5	50,0	63,0
15,0	23,0	60,0	69,0
20,0	31,0	70,0	74,0
25,0	38,5	80,0	79,0
30,0	46,0	90,0	84,0
35,0	54,0	100	89,0

Определите, в каком диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна *c*, а в каком - пропорциональна $c^{1/2}$. *Ответ:* 5 - 40 мкг/мл; 50 - 100 мкг/мл.

3. При пламенном эмиссионном определении натрия и калия в их смеси литий используется для подавления ионизации и как внутренний стандарт. При построении градуировочных графиков для определения натрия и калия измеряли эмиссионные сигналы стандартных растворов, содержащих переменные концентрации натрия и калия и постоянную концентрацию лития (1,0 мг/мл). Результаты измерений приведены ниже:

Стандартный раствор	мкг/мл		у.е.		
	c_{Na}	c_K	I_{Na}	I_K	I_{Li}
1	0,1	0,1	0,11	0,15	86
2	0,5	0,5	0,52	0,68	80
3	1,0	1,0	1,2	1,6	92
4	2,5	2,5	2,6	3,5	80
5	5,0	5,0	5,9	7,9	91
6	7,5	7,5	8,7	11,5	89
7	10,0	10,0	10,5	14,0	81

Постройте градуировочные графики для определения натрия и калия по абсолютным (I_{Na}, I_K)и относительным (I_{Na}/I_{Li}> I_K/I_{Li}) значениям интенсивностей. Как изменяется разброс экспериментальных точек относительно градуировочного графика при переходе от абсолютных значений интенсивностей к относительным? *Ответ:* $s_0(I_{Na})$ = 0,63, $s_0(I_{Na}/I_{Li})$ = $2{,}0\cdot10^{-4}$, $s_0(I_K)$ = 0,45, $s_0(I_K/I_{Li})$ = $1{,}9\cdot10^{-4}$

4. При определении меди в алюминии в диапазоне ω(Cu)≤4% атомно-эмиссионным методом измерены почернения гомологической пары линий Cu (327,396 нм) и A1 (305,72 нм) анализируемого и стандартных образцов:

ω(Cu), %	0,20	0,44	0,80	1,60	3,50	?
S_{Cu}	0,20	0,45	0,58	0,70	1,01	0,51
S_{Al}	0,37	0,47	0,42	0,36	0,45	0,39

Постройте градуировочные графики для определения меди на основании измерения абсолютных и относительных почернений аналитической линии меди. Оцените изменение степени разброса экспериментальных точек

относительно градуировочной прямой при переходе от абсолютных почернений к относительным. Определите содержание меди в анализируемом образце и оцените погрешность определения при использовании абсолютных и относительных почернений. *Ответ:* при использовании абсолютных почернений: s_0 = 0,047; ω, % =0,62; Δω/ω = 60%; при использовании относительных почернений: s_0 = 0,023; ω, % = 0,67; Δω/ω = 32%.

5. Для определения меди в алюминиевых сплавах в эмиссионных спектрах стандартных образцов измерили почернения двух гомологических пар линий:

I .....λ_{Cu} = 224,7нм; λ_{Al} = 232,1 нм;

II .....λ_{Cu} = 324,7 нм;λ_{Al} = 305,0 нм.

Результаты измерений приведены в таблице.

ω(Cu), %	0,050	0,10	0,18	0,32	0,49	1,0
λ_{Cu} = 224,7нм; λ_{Al} = 232,1 нм						
S_{Cu}	-	0,08	0,35	0,56	0,78	1,06
S_{Al}	-	0,38	0,40	0,36	0,39	0,36
λ_{Cu} = 324,7 нм;λ_{Al} = 305,0 нм						
S_{Cu}	0,25	0,53	0,72	0,81	0,88	0,90
S_{Al}	0,45	0,48	0,49	0,46	0,48	0,46

Какие выводы можно сделать из полученных результатов? Какую гомологическую пару линий следует использовать для определения меди в алюминиевых сплавах, если ее содержание находится в пределах 0,1 - 1,0% ? *Ответ:* 224,7 и 232,1 нм.

6. При анализе бинарной смеси водород - дейтерий измеряли отношение интенсивностей наиболее ярких линий Бальмеровской серии D_β и H_β. Были получены следующие результаты:

Параметр	Стандартные смеси						Анализируемый образец
	1	2	3	4	5	6	
Мольная доля D2, %	0,015	0,045	0,126	0,250	0,420	1,05	x
I_D/I_H	0,038	0,075	0,152	0,320	0,710	1,76	0,201

Определите содержание дейтерия в анализируемом образце. *Ответ:* ω, % =0,51±0,09.

7. Навеску удобрения 2,0000 г прокипятили с насыщенным раствором оксалата аммония, охладили, отфильтровали и разбавили водой до 500 мл. Аликвоту этого раствора (5,00 мл) разбавили до 250,0 мл и фотометрировали в пламени в тех же условиях, что и два стандартных раствора КС1. Получили следующие результаты:

c_K, мкг/мл .....5,00 10,0 *x*

I, у.е. 6,0 29,5 24,2

Рассчитайте массовую долю калия (%) в удобрении. *Ответ:* 10,0%.

8. Коэффициент чувствительности при пламенно-эмиссионном определении таллия равен 85,5 мл·мкг$^{-1}$. При измерении эмиссии контрольного

опыта получены следующие результаты (*I*, у.е.): 7,5; 9,5; 10,0; 11,5; 9,0. Какую информацию можно извлечь из этих результатов? *Ответ:* c_{min} = 0,05 мкг/мл.

9. При определении свинца в моче атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен - воздух применили метод добавок. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы мочи по 50,00 мл и добавили к ним 0,00; 0,25 и 0,50 мл стандартного раствора свинца (50 мг/л), соответственно. Пробы подкислили до pH 2,8 и проэкстрагировали 1,0 мл 4%-ного раствора пирролидиндитиокарбамата аммония в метил-*н*-амилкетоне. Органическую фазу отделили, распылили в пламя ацетилен - воздух и измерили оптическую плотность при 283,31 нм. Измеренные значения составили 0,214, 0,435 и 0,650, соответственно, а оптическая плотность раствора контрольного опыта составила 0,045. Определите концентрацию свинца в моче (мг/л). *Ответ:* (0,25 ± 0,06) мг/л.

10. Косвенный атомно-абсорбционный метод определения альдегидов основан на восстановлении альдегидами ионов Ag^+ до металлического серебра. Выделившееся серебро отделяют, растворяют в азотной кислоте, разбавляют до 10,00 мл и фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при 328,1 нм в пламени ацетилен - кислород. Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегидов с ионами серебра. Рассчитайте интервал определяемых содержаний альдегидов (мкмоль), если интервал определяемых концентраций серебра составляет 2 - 20 мкг/мл. *Ответ:* 0,09 - 0,9 мкмоль.

Тема 5. Молекулярная спектроскопия

Молекулярная спектроскопия, в частности аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра, широко применяется при анализе различных объектов. Этот раздел наиболее подробно изучается в курсе «Аналитическая химия». Количественное определение одного вещества методом абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра основано на использовании основного закона светопоглощения. Для повышения точности анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют дифференциальные методы. При анализе многокомпонентных смесей (вещества не взаимодействуют друг с другом, но поглощают при одной длине волны) используют закон аддитивности. Количественный анализ смеси двух веществ с известными коэффициентами поглощения проводят по методу Фирордта (можно использовать и при анализе многокомпонентных систем). Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии позволяет определять константы химического равновесия (расчет основан на закон действующих масс, основном законе светопоглощения и законе аддитивности). Используется данный метод и для исследования комплексных соединений (определение состава и констант устойчивости комплексного соединения).

Вопросы

1. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?

2. Какая разница между истинным и средним молярными коэффициентами поглощения?

3. Представьте графически зависимости: а) A=*f*(c); T=*f*(c); ε=*f*(c); б)A=*f*(*l*); T=*f*(*l*); ε=*f*(*l*).

4. На рис. 7 приведены электронные спектры поглощения трех растворов

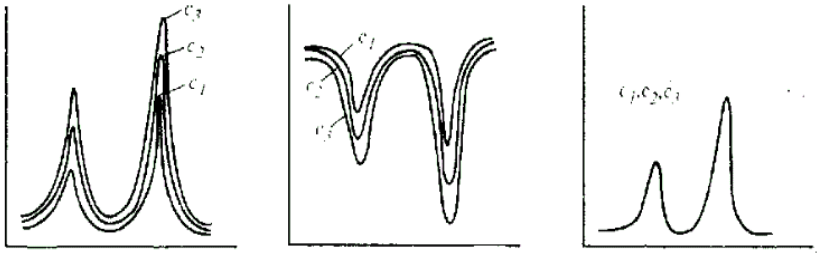

Рис. 7. Электронные спектры поглощения соединения В

вещества В различной концентрации (c1<c2< c3). Обозначьте оси координат на рисунках.

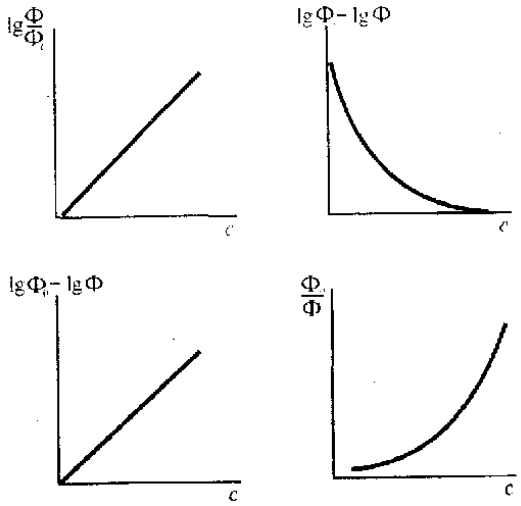

Рис. 8. К вопросу 5

5. Какой из графиков (рис. 8), приведенных на рисунке, отвечает основному закону светопоглощения?

6. Сколько компонентов может содержаться в растворе, для которого зависимость *A*=*f*(c) имеет вид (рис. 9):

а) прямой 1; б) прямой 2? Образец сравнения - чистый растворитель.

7. Для веществ с неизвестной молярной массой, а также в фармакопейном анализе концентрацию раствора выражают в массовых процентах и вместо молярного коэффициента поглощения ε используют удельный коэффициент поглощения $E^{1\%}_{1см}$. Выведите соотношение, связывающее величины ε и $E^{1\%}_{1см}$.

8. Дайте определение понятия «фотометрическая реакция». Какие требования к ней применяются? Каким требованиям должен удовлетворять фотометрический реагент?

9. Какую величину используют для сравнительной оценки чувствительности фотометрических реакций?

10. Каким образом можно добиться снижения пределов обнаружения веществ методом молекулярной абсорбционной спектроскопии?

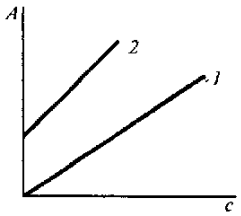

Рис. 9. Зависимость *A*=*f*(c)

11. Какие фотометрические реакции используются для определения Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu? Укажите условия их проведения и изобразите формулы

фотометрируемых соединений.

12. Приведите примеры использования в фотометрическом анализе для получения окрашенных соединений следующих типов химических реакций: а) комплексообразования; б) образования малорастворимых соединений; в) окисления - восстановления; г) синтеза и разрушения органических соединений.

13. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?

14. В каких случаях следует измерять оптические плотности анализируемых растворов относительно растворителя, а в каких случаях - относительно раствора контрольного опыта?

15. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?

16. Пользуясь рис. 10, укажите оптимальные значения pH и избытка реагента L для определения металла M в виде комплекса ML_2, обладающего интенсивной полосой поглощения при длине волны λ. Объясните ход зависимостей.

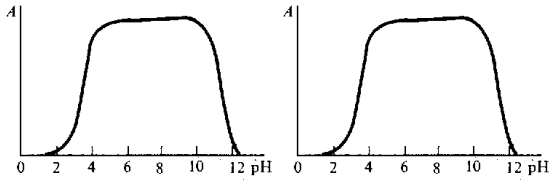

Рис. 10. Зависимость оптической плотности комплекса ML_2 при длине волны λ от pH и избытка лиганда

17. Ион металла M^+ образует с лигандом L окрашенный комплекс состава ML_2^+ , поглощающий электромагнитное излучение при длине волны λ. Как будет меняться оптическая плотность A растворов, содержащих постоянную концентрацию иона металла M^+ и переменные концентрации лиганда L, от соотношения $c_L/c_м$, если комплекс ML_2^+ : а) устойчивый; б) малоустойчивый?

18. Растворы с постоянными концентрациями Hg(II) и дифенилкарбазона и переменной концентрацией хлорид-иона экстрагировали хлороформом. Экстракт, содержащий комплекс ртути с дифенилкарбазоном, фотометрировали при λ = 520 нм в кювете с *l*= 1,00 см. На рис. 11 приведен график зависимости оптической плотности хлороформного экстракта от концентрации хлорид-иона в водной фазе. Чем объяснить снижение оптической плотности экстракта с увеличением концентрации ионов хлора в водной фазе?

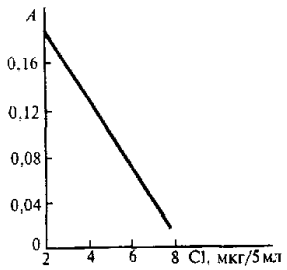

Рис. 11. Зависимость оптической плотности хлороформного экстракта, содержащего комплекс ртути с дифенилкарбазоном, от концентрации хлорид-иона в водной фазе

19. В спектре MnO_4^- наблюдаются три полосы поглощения: 225 ($\varepsilon > 3\cdot10^3$), 310 ($\varepsilon = 1{,}5\cdot10^3$) и 528 нм ($\varepsilon = 2{,}9\cdot10^3$). Оцените возможности определения марганца в стали при указанных длинах волн, если растворение стали и

окисление Mn^{2+} до MnO_4^- проводят в азотной кислоте.

20. Расчет относительной погрешности фотометрических измерений основан на формуле Туаймена-Лотиана $\frac{\Delta A}{A} = \frac{0{,}4343\Delta T}{AT}$. При каких допущениях была получена эта формула?

21. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?

22. При каком значении оптической плотности (пропускания) относительная погрешность абсолютных фотометрических измерений достигает минимального значения? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами.

23. Растворы, содержащие воднорастворимый комплекс диметилглиоксимата никеля, имеют оптические плотности выше 2,5. Какой способ следует использовать при фотометрировании этих растворов, чтобы обеспечить минимальную погрешность измерения?

24. Чем обусловлено повышение точности спектрофотометрического определения веществ при дифференциальных измерениях? Ответ иллюстрируйте графически.

25. В каких случаях применяется дифференциальный спектрофотометрический метод?

26. На использовании каких законов основан спектрофотометрический метод определения констант равновесия?

27. Какие условия следует соблюдать при экспериментальном определении константы диссоциации кислоты спектрофотометрическим методом?

28. Пользуясь рис. 12, изобразите графики зависимости A=*f*(pH) при λ, нм: 250, 275 и 321. Какую характеристику определяет точка пересечения кривых A^{250}=*f*(pH) и A^{321}=*f*(pH)?

29. На рис. 13 приведены кривые насыщения комплексов ML и M'L. Какой из ионов металла обладает собственным поглощением при длине волны 1?

30. На рис. 14 приведена кривая

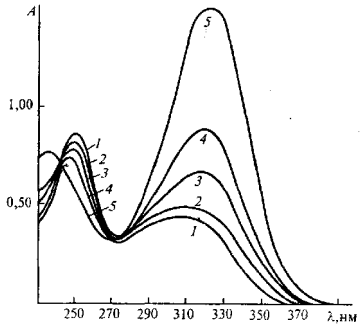

Рис. 12. Спектры поглощения бензоилацетона при различных значениях

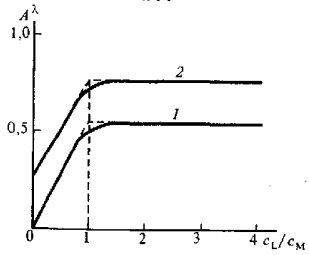

Рис. 13. Кривые насыщения комплексов ML и M'L

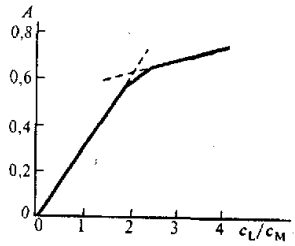

Рисунок 14. Кривая насыщения комплекса

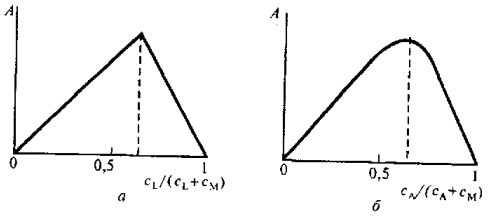

Рис. 15. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора а) система M — L б) система M — A

насыщения комплекса. Чем объяснить, что наклон прямой за точкой эквивалентности отличен от нуля?

31. На рис. 15 приведены результаты исследования комплексов ML^+ и MA^+ методом изомолярных серий ($c_M + c_L = c_M + c_A$; $\varepsilon_{ML+} \approx \varepsilon_{MA+}$; $pH_{M,L} \approx pH_{M,A}$; $K^0_a\{HL^+\} \approx K^0_a\{HA^+\}$). Какой из двух комплексов устойчивее?

32. На чем основан фотометрический анализ смеси веществ без их разделения?

33. Какими критериями руководствуются при выборе аналитических длин волн при анализе двухкомпонентных смесей по методу Фирордта?

Задачи

1. Навеску n-нитроанилина массой 0,0325 г растворили в метаноле в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Аликвоту полученного раствора 1,00 мл разбавили метанолом в мерной колбе на 100,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при λ = 368 нм в кювете с l=1,00 см равна 0,802. Рассчитайте значения молярного (ε) и удельного ($E^{1\%}_{1см}$) коэффициентов поглощения n-нитроанилина в метаноле при указанной длине волны. Мол. масса ($C_6H_6N_2O_2$) 138,1; p(CH3OH) = 0,792 г/см^3. *Ответ:* $\varepsilon=1{,}70\cdot10^4$; $E^{1\%}_{1см} = 9{,}77\cdot10^2$.

2. Ион металла M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML, имеющий интенсивную полосу поглощения при длине волны λ. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса при указанной длине волны по результатам измерения оптических плотностей растворов, содержащих равные концентрации металла и лиганда:

$(c_M = c_L)\cdot10^5$, M	5,37	7,50	11,0	19,4	31,4
$A_{l=1,00\ см}$	0,150	0,250	0,440	0,960	1,800

Ответ: $\varepsilon=1{,}00\cdot10^4$.

3. Из аммиачно-цитратных буферных растворов, содержащих медь и диэтилдитиокарбаминат натрия, извлекают равными объемами хлороформа диэтилдитиокарбаминатный комплекс состава CuL_2. Экстракты фотометрируют в кювете с l =3,00 см при λ = 460 нм. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса, пользуясь следующими результатами:

$c_{Cu}\cdot10^5$, M	1,15	3,30	5,00	8,00
$c_{NaL}\cdot10^5$, M	2,30	6,60	10,00	16,00
A	0,040	0,180	0,320	0,500

Ответ: $\varepsilon=1{,}70\cdot10^4$.

4. Молярный коэффициент поглощения 8-оксихинолината алюминия в хлороформе при λ = 395 нм равен $6{,}7\cdot10^3$. Рассчитайте: а) пропускание этого раствора в кювете l =5,00 см; б) толщину кюветы, чтобы пропускание раствора с удвоенной концентрацией оставалось прежним (80,0%); в) оптическую плотность раствора, содержащего 2 мг красителя в 100,0 мл в кювете той же толщины; г) концентрацию красителя в растворе (мг/л), при которой пропускание света в кюветах той же толщины достигает 50,0%; д) коэффициент поглощения раствора красителя (л·мг$^{-1}$·см$^{-1}$). *Ответ:* а)

T=32,8%; б) l=0,50 см; в) A = 0,192; г) c = 31,1 мг/л; д) k = $9{,}69\cdot10^{-3}$ л·мг$^{-1}$·см$^{-1}$.

5. Константа равновесия реакции

$2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \square Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$

равна $4{,}20\cdot10^{14}$. Молярные коэффициенты поглощения форм CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ равны:

λ, нм	εCrO_4^{2-}, л·мг$^{-1}$·см$^{-1}$	$\varepsilon Cr_2O_7^{2-}$, л·мг$^{-1}$·см$^{-1}$
345	$1{,}84\cdot10^3$	$1{,}07\cdot10^3$
370	$4{,}81\cdot10^3$	$7{,}28\cdot10^2$
400	$1{,}88\cdot10^3$	$1{,}89\cdot10^2$

Рассчитайте оптические плотности водных растворов дихромата калия (l=1,00 см) в буферном растворе, имеющем pH 5,60, при указанных длинах волн, если общая концентрация дихромата калия в буферном растворе составляет: а) 4,00·10-4 М; б) 3,00·10-4 М; в) 2,00·10-4 М; г) 1,00·10-4 М. *Ответ:*

c	A		
	35 нм	370 нм	400 нм
$4{,}00\cdot10^{-4}$	1,17	2,80	1,08
$3{,}00\cdot10^{-4}$	0,918	2,25	0,873
$2{,}00\cdot10^{-4}$	0,641	1,60	0,622
$1{,}00\cdot10^{-4}$	0,304	0,744	0,288

6. Для определения меди в гипофосфите натрия рекомендован экстракционно-фотометрический метод, основанный на фотометрировании при λ = 436 нм хлороформных экстрактов, содержащих диэтилдитиокарбаминат меди (ε^{436} = 1,28·104). Какое минимальное количество меди (мкг) может быть определено указанным способом, если: а) навеску гипофосфита натрия массой 2,5 г переводят в 50,0 мл раствора; б) из аликвоты полученного анализируемого раствора V_a = 20,0 мл диэтилдитиокарбаминатный комплекс меди экстрагируют двумя порциями хлороформа, по 5 мл каждая; в) хлороформные экстракты объединяют в мерную колбу вместимостью 25,0 мл и доводят объем раствора в колбе до метки хлороформом; г) раствор фотометрируют в кювете с l=5,00 см при λ = 436 нм; д) измеряемая спектрофотометром минимальная оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10%, равна 0,020? *Ответ: m* = 1,2 мкг.

7. Образец стали содержит 0,5% кремния. Какую навеску стали (г) следует растворить в 100,0 мл, чтобы, отобрав 25,0 мл этого раствора в колбу на 50,0 мл, получить раствор β-кремнемолибденовой гетерополикислоты $H_4SiMo_{12}O_{40})\cdot nH2O$ (ε = 2,2·103 л·мг-1·см$^{-1}$ при λ = 400 нм), поглощение которого в кювете с l = 1,00 см отвечало бы минимальной погрешности фотометрических измерений *(Аопт* = 0,434)? *Ответ: m* = 0,2 г

8. Концентрацию n-нитроанилина в метаноле определяют спектрофотометрическим методом при λ = 368 нм (ε^{368} = 1,46·104). Фотометрирование растворов осуществляют на спектрофотометре,

регистрирующем оптические плотности в диапазоне 0,01 - 2,00 и снабженным набором кювет от 0,10 мм до 10,00 см. Рассчитайте интервал определяемых концентраций n-нитроанилина (мг/мл) в метаноле, если мол. масса ($C_6H_6N_2O_2$) 138,1. *Ответ:* c_{min} = 1·10 ^{5} мг/мл; c_{max} = 2 мг/мл.

9. В результате фотометрирования на спектрофотометре раствора органического вещества X (на рис. 16) с концентрацией 2,5·10-5 М при λ = 240нм (ε^{240}=2,60·102) и λ = 271 нм (ε^{271}=2,00·104) были получены следующие результаты (l= 1,00 см):

A_{240}: 0,715;0,650;0,590;0,675;0,620;

A_{271}: 0,510;0,495;0,500;0,506;0,497.

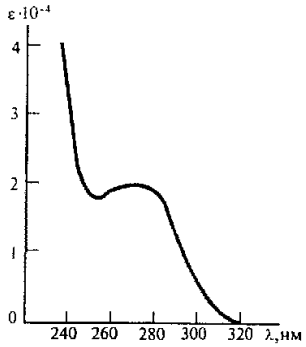

Рис. 16. Спектр поглощения органического вещества X

Каждому полученному результату предшествовала процедура настройки спектрофотометра на нужную длину волны. Рассчитайте относительные погрешности определения вещества X при двух длинах волн и объясните, чем вызвано различие относительных погрешностей определения при указанных длинах волн. Какая из длин волн предпочтительнее для целей анализа? *Ответ:* s_r =0,07 (240 нм); s_r =0,01 (271 нм).

10. Для дифференциального фотометрического определения содержания антрацена в бензоле приготовили серию из 40 растворов с концентрациями от 2,5 до 100 мг/л с Δc = 2,5 мг/л. При фотометрических измерениях относительно различных растворов сравнения (c_{i+1}) для различных диапазонов концентраций *(c_{i-1}-c_i)* найдены углы наклонов *(k)* градуировочных графиков:

Диапазон концентраций, мг/л	Л, л/мг	Диапазон концентраций, мг/л	Л, л/мг
0 - 10	0,046	50 - 60	0,020
10 - 20	0,044	60 - 70	0,015
20 - 30	0,039	70 - 80	0,014
30 - 40	0,031	80 - 90	0,012
40 - 50	0,027	90 - 100	0,011

Выберите оптимальную концентрацию раствора сравнения. Объясните уменьшение угла наклона градуировочных графиков с увеличением концентрации антрацена в растворе сравнения. *Ответ:* c_0 = 40 мг/мл.

11. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности при λ=270 нм раствора 4-метилниоксима (H_2L) с концентрацией C_{H2L}= 7,95·10-5 М при различных значениях pH (l=1,00 см, ионная сила I=0,1):

pH	*A*	pH	*A*	pH	*A*
8,45	0,090	10,50	0,279	11,90	0,531
8,84	0,091	10,70	0,322	12,00	0,553
9,28	0,090	10,85	0,360	12,15	0,585
9,55	0,089	11,10	0,405	12,28	0,610
9,85	0,140	11,19	0,429	12,40	0,640
10,00	0,172	11,37	0,460	12,52	0,670
10,13	0,203	11,50	0,461	12,70	0,671
10,25	0,225	11,60	0,460	12,95	0,671
10,37	0,249	11,75	0,494		

Как, используя данные таблицы: а) оценить численные значения констант диссоциации диоксима K_{a1} и K_{a2}; б) определить молярные коэффициенты поглощения форм H2L и L^{2-}при λ=270 нм? *Ответ:* pK_{a1}=10,5±0,1; pK_{a2}=12,0±0,3; $\varepsilon^{270}(H_2L)=(7,6\pm0,1)\cdot10^2$; $\varepsilon^{270}(L^{2-})=(8,44\pm0,02)\cdot10^3$.

12. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения ML при длине волны λ составляет $\varepsilon^{\lambda}(ML) = 9,00\cdot10^3$ л·мг$^{-1}$·см$^{-1}$. В водном растворе комплекс ML диссоциирует

$ML \leftrightarrow M^+ + L^-$

Ионы M+ и L^- не поглощают электромагнитное излучение с длиной волны λ. Рассчитайте константу устойчивости этого комплекса, если оптическая плотность 0,100 М раствора его в 1,00 см кювете при длине волны λ равна A^{λ}=0,542. *Ответ:* $\beta_1 = 1,66\cdot10^2$.

13. Для определения состава комплекса Fe(II) с 1-нитрозо-2-нафтолом методом наклонов приготовили две серии растворов. В I серии концентрация железа поддерживалась постоянной, а концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была переменной. Во II серии концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была неизменной, а концентрация железа изменялась. Постоянные концентрации компонентов (железа в I серии и 1-нитрозо-2-нафтола во II серии) и кислотность растворов в обеих сериях были одинаковы. Приготовленные растворы экстрагировали изоамиловым спиртом и измеряли светопоглощение экстракта в одних и тех же условиях. Результаты измерения светопоглощения приведены в таблице:

I серия c_{Fe} = const		II серия c_{HL}, = const	
c_{HL}, М	*A*	c_{Fe}, М	*A*
4,30·10-6	0,095	1,40·10-6	0,100
8,60·10-6	0,196	2,90·10-6	0,220
1,30·10-6	0,296	4,30·10-6	0,320
1,71·10-6	0,390	5,70·10-6	0,410

Пользуясь этими данными, определите соотношение компонентов в комплексе железа с 1-нитрозо-2-нафтолом. *Ответ:* Fe: L - 1:1.

14. Для приготовления стандартных растворов Ti(IV) и V(V) навеску стали, не содержащей указанных элементов, растворили в азотной кислоте и раствор

разбавили до 100,0 мл. В первую мерную колбу вместимостью 50,0 мл отобрали 10,00 мл полученного раствора, 5,00 мл раствора, содержащего 2,5 мг/мл Ti(IV), пероксид водорода и довели водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,435 при λ=415 нм и 0,246 при λ = 455 нм (l= 1,00 см). Во вторую колбу вместимостью 50,0 мл поместили 10,00 мл раствора стали, 5,00 мл раствора, содержащего 0,80 мг/мл V(V), пероксид водорода и довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,251 при λ = 415 нм и 0,377 при λ = 455 нм (l=1,00 см). Из 0,2500 г стали, содержащей Ti и V, приготовили 100,0 мл раствора. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл ввели 10,00 мл анализируемого раствора, добавили пероксид водорода, азотную кислоту и довели водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,450 при 415 нм и 0,555 при 455 нм. Рассчитайте массовые доли (%) Ti и V в стали. *Ответ:* $\omega_{Ti,}$ % = 14,8; $\omega_{V,}$ % = 20,4.

15. Для определения органического вещества X образец массой 0,0500 г растворили в гексане и разбавили до 100,0 мл. Вещество X в гексане поглощает при l=360 нм ($\varepsilon=1{,}4\cdot10^3$), а при 410 и 440 нм не поглощает. Присутствующие же в анализируемом образце смолообразные примеси вещества заметно поглощают при 410 и 440 нм, причем зависимость оптической плотности этих веществ от длины волны линейна в диапазоне 350 - 450 нм. Для анализируемого раствора в кювете (l=1,00 см) получили следующие результаты:

λ, нм	360	410	440
A	0,640	0,120	0,030

Найдите массовую долю (%) вещества X в анализируемом образце, если его молярная масса равна 180,00. *Ответ:* $\omega_{,}$ % = 10,3.

16. 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:

$V_{ст}$, мл	20,00	25,00	30,00	35,00
A	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 различных образцов получили: 1) A = 0,365; 2) A = 0,415; 3)A= 0,455.

17. 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 λ = 533 нм и λ = 432 нм (A_{633}, A_{432}). В шесть 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 вариантов:

Параметр	Стандартный раствор						Исследуемый раствор		
	$KMnO_4$			$K_2Cr_2O_7$			1	2	3
V, мл	5,00	8,00	10,00	5,00	8,00	10,00	-	-	-
A_{353}	0,230	0,365	0,460	-	-	-	0,280	0,330	0,370
A_{432}	0,095	0,150	0,190	0,430	0,640	0,780	0,820	0,760	0,720

18. 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: A367,Co = 0,365 A328,Co = 0,100; A367,Ni = 0,186; A328,Ni = 0,300.

Аликвоту анализируемого раствора объемом 50,00 мл, содержащего кобальт и никель, поместили в делительную воронку и добавили все реактивы, как для стандартных растворов. Оптическую плотность полученного экстракта (10,00 мл CCl_4) измерили при 367 и 328 нм, l = 1,0 см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в анализируемом растворе по приведенным результатам измерений: 1)A367 = 0,385; A328 = 0,310; 2) A367 = 0,410; A328 = 0,320; 3) A367 = 0,515; A328 = 0,425.

19. Навеску руды массой m (г) растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe^{2+} раствором перманганата калия фотометрическим методом. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) железа в образце по следующим результатам измерений:

Вариант	Навеска, г	Концентрация $KMnO_4$	Оптическая плотность растворов после добавления V (мл) $KMnO_4$					
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00
1	1,0389	0,1075 н ($f_{экв}$=1/5)	0,010	0,010	0,010	0,050	0,100	0,150
2	1,0200	T($KMnO_4$) = 0,003109	0,010	0,010	0,045	0,110	0,175	0,240
3	0,9987	T($KMnO_4$/Fe) = 0,005544	0,020	0,020	0,075	0,140	0,200	0,265

20. Навеску стали массой m (г) растворили, хром окислили до дихромата и оттитровали раствором $FeSO_4$ спектрофотометрическим методом. Построить

кривую титрования и рассчитать массовую долю (%) хрома в стали по следующим данным:

Вариант	Навеска	Концентрация $FeSO_4$	Оптическая плотность раствора после добавления V (мл) $FeSO_4$						
			10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00	22,00
1	0,5016	c = 0,09916	0,800	0,610	0,420	0,235	0,080	0,080	0,080
2	0,2975	T = 0,01519	0,610	0,450	0,290	0,135	0,070	0,070	0,070
3	0,7215	$T(FeSO_4/K_2Cr_2O_7)$ = 0,004903	0,440	0,310	0,160	0,050	0,050	0,050	0,050

Тема 6. Люминесцентный анализ

В аналитике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под действием излучения в УФ - и видимой области спектра. Основные характеристики флуоресценции: спектр, интенсивность излучения, частота, энергетический и квантовый выход люминесценции.

Вопросы

1. Какая функциональная зависимость лежит в основе люминесцентного анализа?

2. Объясните, почему градуировочный график при флуориметрических определениях линеен только в ограниченной области концентраций?

3. Почему люминесцентный метод анализа является более чувствительным, чем спектрофотометрический в УФ- и видимой областях? Чем объясняется более высокая селективность люминесцентного метода анализа по сравнению со спектрофотометрическим в УФ- и видимой областях?

4. Как добиться повышения чувствительности флуориметрических определений?

5. Дайте определение следующих терминов: экранирующий эффект, эффект реабсорбции, эффект внутреннего фильтра.

6. Что понимают под термином «тушение люминесценции»? Какие виды тушения существуют?

7. Как влияет охлаждение раствора на величину квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции?

8. Тионин в разбавленных водных растворах существует в мономерной форме, а в концентрированных растворах димеризуется: $2R^+Cl^- \leftrightarrow (R^+Cl^-)2$. Укажите, как будет влиять повышение температуры на квантовый выход люминесценции: а) разбавленного раствора тионина; б) концентрированного раствора тионина.

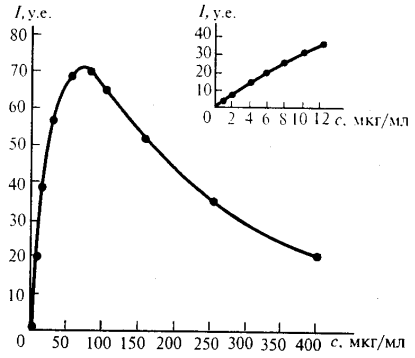

Рис. 17. Зависимость интенсивности флуоресценции фенола от его концентрации

9. Почему возбуждение люминесценции

следует осуществлять при длине волны, отвечающей максимуму поглощения люминофора?

10. Как меняется интенсивность флуоресценции вследствие эффекта экранирования? Приведите аналитическое выражение этой зависимости.

11. На рис. 17 приведена зависимость интенсивности флуоресценции фенола от его концентрации. Объясните качественно ход приведенной зависимости.

12. Чем обусловлено снижение интенсивности люминесценции родаминовых красителей в концентрированных растворах?

13. Чем объяснить, что диапазон линейности градуировочного графика в методе фосфориметрии значительно шире, чем в методе флуориметрии?

14. Приведите формулы 5 - 6 люминесцентных реагентов, наиболее часто применяемых для флуориметрических определений. Для определения каких элементов указанные реагенты могут быть использованы?

15. На рис. 18 представлено влияние концентрации растворов веществ на величину их относительного квантового выхода. Какие выводы можно сделать из этих зависимостей?

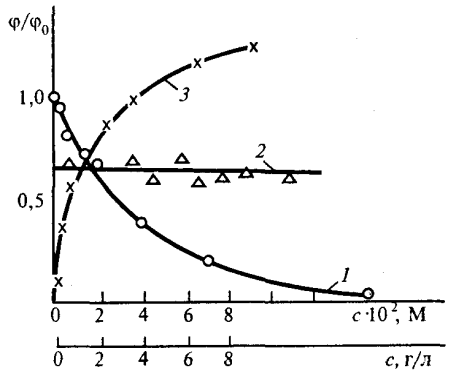

Рис. 18. Влияние концентрации растворов веществ на величину их относительного квантового выхода

16. Что такое люминесценция? Является ли люминесценция равновесным процессом?

17. Дайте определение следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, сингдетное и триплетное состояния, квантовый и энергетический выход.

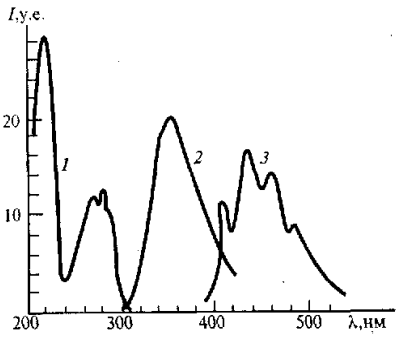

Рис. 19. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана

18. Как можно классифицировать виды люминесценции: а) по способу (источнику) возбуждения, б) по механизму возникновения свечения?

19. Чем объяснить, что спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света?

20. Изобразите на графике спектры поглощения и флуоресценции одного и того же вещества. Объясните их взаимное расположение.

21. Что представляет собой: а) спектр люминесценции; б) спектр возбуждения люминесценции?

22. Поясните, почему спектр возбуждения люминесценции молекулы

подобен ее спектру поглощения.

23. Как зависит от длины волны возбуждающего света: а) квантовый выход люминесценции; б) энергетический выход люминесценции? Ответ иллюстрируйте графически.

24. Что больше: энергетический или квантовый выход люминесценции? Почему?

25. В каких случаях правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции молекул не выполняется?

26. Какое влияние оказывает температура на люминесцентные свойства веществ?

27. На рис. 19 приведены спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана. Какая кривая какому спектру соответствует?

Задачи

1. На основании данных, характеризующих зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора - флороглюцина:

c_{flg}, М	*I*, у.е.	c_{flg}, М	*I*, у.е.
0	180	$1{,}41\cdot10^{-5}$	38,5
$1{,}30\cdot10^{-5}$	143	$4{,}46\cdot10^{-5}$	20,2
$2{,}30\cdot10^{-5}$	90,4	$7{,}08\cdot10^{-5}$	14,3
$7{,}10\cdot10^{-5}$	53,3		

а) постройте график зависимости lg*I* от $\lg c_{flg}$ и на основании его рассмотрения получите аналитическое выражение этой зависимости в виде функции $\lg I = f(\lg c_{flg})$;

б) исходя из функции $\lg I = f(\lg c_{flg})$, рассчитайте коэффициент чувствительности флуориметрического определения флороглюцина. *Ответ:* а) $\lg I = -0{,}55\lg I - 0{,}55$; б) $d\lg I/d\lg c = -0{,}55$.

2. Для различных значений оптической плотности люминесцирующего раствора (εlc: от 0,001 до 2,000) рассчитайте величины относительной погрешности, обусловленной использованием вместо точной формулы ($I=\varphi_k I_0(1-T)=\varphi_k I_0(1-10^{-klc})$) упрощенной формулы ($I=2{,}303\varphi_k I_0 klc$) и представьте результаты расчета в виде таблицы. По данным таблицы постройте график зависимости относительной погрешности от оптической плотности люминесцирующего раствора. При каком значении оптической плотности относительная погрешность: а) не превышает 1%; б) не превышает 5%? *Ответ:* а) $\varepsilon lc \le 0{,}009$; б) $\varepsilon lc \le 0{,}043$.

3. Ниже приведены результаты измерения интенсивности флуоресценции родамина Б в присутствии комплекса цинка $Zn(SCN)_4^{2-}$:

$c_{род}$=1,60·10^{-5}М; c_{KSCN}=0,17 М; pH 4,50			
c_{Zn}, мкг/мл	*I*, у.е.	c_{Zn}, мкг/мл	*I*, у.е.
0	100	1,0	32,0
0,1	82,5	1,2	28,0
0,2	71,0	1,4	25,0
c_{Zn}, мкг/мл	*I*, у.е.	c_{Zn}, мкг/мл	*I*, у.е.
0,4	54,0	1,6	22,5
0,6	44,5	1,8	20,5
0,8	37,0	2,0	19,0

Как можно интерпретировать полученные результаты? Можно ли использовать эти результаты для аналитических целей? *Ответ:* а) можно использовать для определения цинка; б) рассчитать константу тушения *К=2,15*·10^3 мл/мкг.

4. Навеску диоксида кремния массой 2,0000 г разложили смесью HF и H_2SO_4, к полученному раствору добавили родамин 6 Ж, бензол и проэкстрагировали. Измерили интенсивность флуоресценции экстракта пробы и экстрактов двух стандартных образцов. С учетом поправок на величину сигнала контрольного опыта получили следующие результаты:

	m_{Ta2O5}, мкг	*I*, у.е.
Анализируемый образец	x	14
Стандартный образец 1	0,1	8
Стандартный образец 2	0,3	24

Рассчитайте массовую долю (ω, %) оксида тантала в диоксиде кремния. *Ответ:* ω, % = 8,8·10^{-6}

5. Для флуориметрического определения меди люмогаллионом использовали стандартный раствор меди с концентрацией 1,0 мкг/мл. Различные объемы этого раствора после обработки раствором люмогаллиона разбавили водой до 100,0 мл и затем измерили интенсивность их флуоресценции. Получили следующие результаты:

$V_{ст.р-р, мл}$	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	13,0
I, у.е.	12,1	26,2	40,9	55,3	70,5	83,5	97,1

Навеску металла массой 1,0000 г, содержащего следы меди, растворили в кислоте и разбавили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Из 5,00 мл этого раствора получили 50,0 мл раствора, интенсивность флуоресценции которого составила 80,5 у.е. Рассчитайте массовую долю меди в металле (%). *Ответ:* ω, % = 0,64±0,02

6. Люминесцирующее вещество поглощает ультрафиолетовое излучение с длиной волны 280 нм и светится зеленым светом с длиной волны 508 нм. Какую энергию каждый фотон передает люминесцирующему веществу? *Ответ:* 2,00 эВ.

Тема 7. Потенциометрические методы анализа

Потенциометрические методы относят к методам без наложения внешнего (постороннего) потенциала. Электрохимическая система — это гальванический элемент. Электродвижущая сила (ЭДС) и электродные потенциалы зависят от содержания определяемого вещества в растворе. Используя уравнения Нернста и модифицированное уравнение Нернста (уравнение Никольского) можно:

- вычислять потенциал индикаторного электрода в растворе данного состава;
- рассчитать соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм или концентрацию каждой формы в анализируемом растворе при данном потенциале);
- оценить величину потенциометрического коэффициента селективности;
- оценить величины констант химических равновесий.

Вопросы

1. Что такое равновесный потенциал?
2. Для каких окислительно-восстановительных систем применимо уравнение Нернста?
3. В каком режиме должна работать электрохимическая ячейка при измерении равновесного потенциала?
4. Укажите знаки электродов в гальваническом элементе и напишите уравнение для ЭДС гальванического элемента.
5. Что такое концентрационный элемент? Как вычисляют ЭДС такого элемента?
6. Опишите принцип работы хлоридсеребряного и насыщенного каломельного электродов сравнения.
7. Какие индикаторные электроды используют в прямой потенциометрии?
8. Каковы отличия металлических индикаторных электродов I рода от мембранных электродов? Назовите металлы, пригодные для изготовления индикаторных электродов.
9. Что такое потенциал жидкостного соединения? Почему его важно свести к минимуму при прямых потенциометрических измерениях? Как это можно сделать?
10. Почему величина потенциала жидкостного соединения не так существенна в случае потенциометрического титрования?
11. Как устроен мембранный (ионоселективный) электрод?
12. Что означает термин «полупроницаемая мембрана»?
13. Какие типы мембран применяют для изготовления ионоселективных электродов?
14. Что такое электродноактивное вещество? Приведите примеры.
15. Как объяснить электрическую проводимость кристаллических, жидких и стеклянных мембран?
16. Какие характеристики ионоселективного электрода входят в уравнение

Никольского? Есть ли какие-то отличия при записи этого уравнения для электрода, селективного к катионам, и электрода, селективного к анионам?

17. Что означает термин «электродная функция»? Что такое крутизна электродной функции и от чего она зависит? Поясните графически на примере Ca^- и F^-селективных электродов.

18. Что такое потенциометрический коэффициент селективности? Что он характеризует?

19.Почему фторид-селективный электрод выполняет фторидную функцию в ограниченном интервале pH? Ответ поясните уравнениями реакций.

20. Почему pH - чувствительной является только хорошо вымоченная стеклянная мембрана?

21. Почему результаты измерения pH в сильнощелочных растворах занижены? Для создания каких электродов использовали этот факт?

22. Почему стеклянный электрод дает неправильные результаты при измерении pH в сильнокислых растворах? Какой электрод можно использовать в этой ситуации вместо стеклянного?

23. Что такое потенциал асимметрии? Каковы возможные причины его возникновения? Как его можно устранить?

24. Назовите индикаторные электроды для потенциометрического титрования с использованием реакций: а) кислотно-основных; б) окислительно-восстановительных; в) осадительных.

25. Какими способами можно найти конечную точку титрования?

26. В каких случаях целесообразно использовать метод Грана? В чем его суть?

Задачи

1. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода (const = 0,350 В) в растворе с pH 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. *Ответ:* -0,167 В.

2. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе, насыщенном CuA_2 и содержащем $1{,}0\cdot10^{-2}$M NaA; $K_s^0 = 1{,}7\cdot10^{-}16$. *Ответ:* -0,01 В.

3. Рассчитайте теоретический потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 0,2 М Fe(III) и 0,1 М Fe(II): а) относительно СВЭ; б) относительно НКЭ. Коэффициенты активности принять равными единице, (t= 25°C, $E_{НКЭ}$ = 0,242 В относительно СВЭ. *Ответ:* а) 0,788 В; б) 0,546 В.

4. ЭДС гальванического элемента НКЭ || $5SCN^-$ (X,M),CuSCN(нас.)|Cu при 25 °C равна 0,076 В. Напишите уравнение, связывающее величину ЭДС и pSCN и рассчитайте pSCN. *Ответ:* 8,2.

5. Из приведенных данных (25 °C) рассчитайте активность ионов кальция в растворе 3.

Раствор	c_{CaC12}, М	c_{NaCl}, М	E, В	I	γ
1	$1{,}0\cdot10^{-2}$	-	0,060	0,030	Ca^{2+}0,50
2	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	0,054	0,016	Na^{2+}0,88 Ca^{2+}0,54
3	?	$2{,}0\cdot10^{-2}$ (активность!)	0,100	-	-

Ответ: a_{Ca2+} = 0,1020 М.

6. В растворе (25,0 мл) с неизвестным содержанием ионов меди потенциал Cu-селективного электрода при 25 °С равен 190 мВ. После добавки 0,50 мл 0,1500 М раствора Cu^{2+} он вырос до 205 мВ. Известно, что крутизна электродной функции электрода на 3 мВ ниже теоретической. Сколько мг Cu содержится в растворе? Мол. масса (Cu) 63,55. *Ответ:* 1,74 мг.

7. Для определения F^- в зубной пасте из навески 0,2000 г фтор извлекли 50,00 мл 1 М KNO_3 и разбавили водой до 100,0 мл. При 25 °С потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,00 мл этого раствора, равен - 155,3 мВ. После добавки 0,10 мл раствора, содержащего 0,5 мг/мл F^-, потенциал электрода стал равен - 176,2 мВ. Рассчитайте массовую долю (%) фтора. *Ответ:* 0,08%.

Тема 8. Кулонометрические методы

Кулонометрический метод — метод с наложением внешнего (постороннего) потенциала. Выделяют прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. Для расчетов используется объединенный закон электролиза М. Фарадея. Определяют массу анализируемого вещества. Можно определить также молярную массу вещества, молярную массу эквивалента.

Вопросы

1. Сформулируйте законы Фарадея. Каковы размерности величин, входящих в формулу объединенных законов Фарадея? Что можно найти, используя эту формулу?

2. В каких единицах измеряют количество электричества?

3. Как можно измерить количество электричества: а) в прямой потенциостатической кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?

4. Что такое кулонометр? Какие типы кулонометров известны?

5. Приведите примеры а) гравиметрических; б) газовых; в) титрационных кулонометров.

6. Какие реакции протекают на катоде и аноде водородно-кислородного кулонометра? Как вычисляют количество электричества при использовании такого кулонометра?

7. Какой из кулонометров - медный или серебряный - даст более точные результаты определения количества электричества?

8. Что такое выход по току (эффективность тока)? Что означает 100%-ный выход по току?

9. Как можно обеспечить 100%-ный выход по току: а) в прямой кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?

10. Какие вещества можно определять методом прямой кулонометрии?

11. Почему прямую потенциостатическую кулонометрию используют чаще, чем прямую гальваностатическую кулонометрию?

12. Как определяют конец электрохимической реакции в прямой

потенциостатической кулонометрии?

13. Как можно ускорить достижение заданной величины остаточного тока в прямой потенциостатической кулонометрии?

14. Как устроена ячейка для кулонометрического титрования? Каковы ее отличия от ячеек, используемых в: а) потенциометрии; б) полярографии?

15. Какие типы химических реакций можно использовать в кулонометрическом титровании?

16. Из чего можно получить электрогенерированный титрант? Приведите примеры. Какие проблемы, характерные для классической титриметрии, устраняются при использовании электрогенерированных титрантов?

17. Для кулонометрического титрования дайте определения следующих понятий в титриметрии: титрант, концентрация титранта, объем титранта.

18. Что такое внутренняя и внешняя генерация титранта? Какой способ используют чаще? Почему? В каких случаях необходимо прибегать к внешней генерации титранта?

19. Как можно установить конец кулонометрического титрования? Приведите примеры.

20. С какой целью проводят предварительный электролиз в методе кулонометрического титрования?

21. Для кулонометрического титрования $Na_2S_2O_3$ и CH_3COOH напишите: а) реакцию предэлектролиза; б) реакции на катоде и аноде при генерации титранта; в) реакцию титрования. Как установить конец титрования в каждом случае.

22. Можно ли проводить кулонометрические определения нескольких веществ в смеси?

23. Каковы преимущества кулонометрического титрования перед классической титриметрией?

Задачи

1. Какая сила тока (мА) необходима для проведения кулонометрических измерений при постоянной силе тока, чтобы время (1с) было численно равно молярной массе эквивалента электроактивного вещества? *Ответ:* 96,50 мА.

2. Для получения амальгамы кадмия через ячейку, содержащую водный раствор соли кадмия и 10,0 г металлической ртути, служащей катодом, пропускают постоянный ток 500 мА. Рассчитайте массовую долю (%) кадмия в амальгаме в зависимости от времени электролиза и время, необходимое для получения точно 10%-ной амальгамы. *Ответ:* $2{,}9 \cdot 10^{-3}$ %; 57,2 мин.

3. Рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1,0 г $(NH_4)_2S_2O_8$ по реакции окисления $(NH_4)_2SO_4$. Выход по току 75%. Мол. масса ($(NH_4)_2S_2O_8$) 228,22. *Ответ:* 1128 Кл.

4. При кулонометрическом определении висмута при постоянном потенциале ртутного электрода за время электролиза в водородно-кислородном кулонометре образовалось 24,12 мл газа (н.у.). Рассчитайте теоретический

объем газа, выделяющегося при пропускании 1 Кл электричества. Сколько грамм висмута выделено из раствора? *Ответ:* 0,1000 г.

5. Количество электричества, затраченное на полное восстановление пикриновой кислоты $C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \rightarrow C_6H_2(OH)(NH_2)_3$, определили, оттитровав I_2, выделившийся за это время в йодном кулонометре. На титрование потребовалось 21,15 мл 0,0200 М раствора $Na_2S_2O_3$. Сколько миллиграмм пикриновой кислоты было в растворе? *Ответ:* 5,38 мг.

6. Раствор (10,00 мл) сильной кислоты (c_x, М) оттитровали кулонометрически электрогенерированными OH^- -ионами, затратив на достижение конечной точки 368 с при силе тока 400 мА. Рассчитайте концентрацию кислоты (М). *Ответ:* 0,07625 М.

7. Органическое соединение X титруют электрогенерированными из металлической ртути ионами Hg(II) и в результате образуется HgX_2. Какова концентрация X в анализируемом растворе, если на титрование затрачено 100 с при силе тока 10,0 мА? *Ответ:* $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ М.

8. В кулонометрической ячейке, содержащей 25 мл 0,2 М KI, генерировали I_2 в течение 4 мин при силе тока 10,0 мА (выход по току - 100%). Затем через раствор пропустили 2 л газа, содержащего H_2S. Непрореагировавший йод восстановили 10,00 мл 0,0010 М $Na_2S_2O_3$, а избыток последнего оттитровали I_2, затратив на титрование 2 мин 45 с при силе тока 3,0 мА. Рассчитайте содержание (мг/м^3) H2S в газе. Мол. масса (H_2S) 34,08, t=25°C. *Ответ:* 170,4 мг/м^3.

9. Следовые количества анилина можно определить обратным кулонометрическим титрованием Br_2, электрогенерируемым на платиновом аноде из KBr. Избыток Br_2 кулонометрически титруют ионами Cu(I), электрогенерируемыми из $CuSO_4$ на платиновом катоде, для чего приходится изменить полярность электродов в ячейке. К 25,0 мл раствора, содержащего анилин, добавили избыток KBr и $CuSO_4$ и провели титрование. Из приведенных данных рассчитайте, сколько мг $C_6H_5NH_2$ содержится в пробе:

Генераторный электрод	Анод	Катод
Время генерации при силе тока 1,0 мА, мин	3,46	0,41

Ответ: 29,0 мг.

10. Хром, отложенный на одной стороне пластинки (10 см^2), растворили в кислоте, окислили до Cr(VI). Избыток окислителя удалили, а $K_2Cr_2O_7$ оттитровали кулонометрически ионами Cu(I), электрогенерированными из $CuSO_4$. Напишите уравнения реакций. Рассчитайте массу хрома, отложенного на 1 см^2 пластинки, если на титрование затрачено 6 мин 35 с при силе тока 35,4 мА. Мол. масса (Cr) 52,0. *Ответ:* 0,25 мг/см^2.

Тема 9. Вольтамперометрические методы

Вольтамперометрия относится к методам с наложением внешнего (постороннего) потенциала. Для качественного и количественного определения

веществ необходимо расшифровать вольтамперограмму. Определяют высоту полярографической волны (количественный анализ) и потенциал полуволны (качественный анализ). Используют метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок. Выделяют полярографию (капающий ртутный микроэлектрод) и вольтамперометрию (любой микроэлектрод, кроме ртутного капающего). Вольтамперометрия бывает прямая, косвеннная (амперометрия) и инверсионная.

Вопросы

1. Каковы особенности ячейки для вольтамперометрических измерений по сравнению с ячейками, применяемыми в потенциометрии и кулонометрии?

2. Зачем перед регистрацией полярограммы нужно удалить растворенный кислород? Какими способами это можно сделать?

3. Зачем перед регистрацией полярограммы в раствор вводят желатин? Всегда ли это необходимо делать?

4. Назовите реакции на индикаторном электроде, ограничивающие интервал поляризации ртутного электрода: а) в щелочной среде; б) в кислой среде; в) в нейтральной среде.

5. Чем обусловлена высокая воспроизводимость измерений с помощью ртутного капающего электрода?

6. Назовите характеристики полярограмм: а) классической; б) осциллографической; в) переменно-токовой.

7. На чем основан качественный полярографический анализ? Что такое $E_{1/2}$? Какие факторы влияют на его величину?

8. Что лежит в основе количественного полярографического анализа? Назовите основные способы нахождения концентрации и объясните мотивы выбора того или иного способа.

9. Каковы условия применимости уравнения полярографической волны? Какую информацию оно позволяет получить? Ответ поясните графически.

10. Назовите способы определения числа электронов, участвующих в электродном процессе.

11. Как можно установить, является ли электродный процесс обратимым: а) в классической, б) в осциллографической, в) в переменно-токовой полярографии?

12. Чем будут отличаться классические полярограммы двух деполяризаторов (равны их концентрации и число электронов, участвующих при их восстановлении), один из которых восстанавливается обратимо, другой необратимо? А в чем они идентичны?

13. Какие факторы влияют на величину предельного диффузионного тока?

14. Каковы размерности величин, входящих в уравнение Ильковича? Почему это уравнение применимо и к обратимым, и к необратимым электродным процессам? Какую информацию о деполяризаторе можно получить с его помощью?

15. Почему из одного и того же раствора можно зарегистрировать большое число идентичных полярограмм? Почему убыль деполяризатора при этом будет мала?

16. Назовите метрологические характеристики (разрешающая способность, предел обнаружения) для классической, осциллографической, дифференциальной, импульсной и переменно-токовой полярографии.

17. Как можно повысить разрешающую способность полярографии? Что можно использовать для разделения волн с близкими потенциалами полуволн?

18. Почему классическая полярография непригодна для определения концентрации деполяризатора ниже $n \cdot 10^{-5}$ М?

19. Какими способами можно улучшить соотношение фарадеевского и емкостного токов?

20. Почему в импульсной полярографии измерение тока проводят в конце подачи импульса?

21. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии? Назовите основные стадии проведения анализа. Какие индикаторные электроды используют в методе инверсионной вольтамперометрии?

22. Приведите примеры функциональных групп органических соединений, способных восстанавливаться на ртутном электроде и окисляться на платиновом или графитовом.

23. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования.

24. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?

25. Какие индикаторные электроды можно применять в амперометрическом титровании?

26. Как определяют конечную точку амперометрического титрования? В каком случае возможно последовательно оттитровать несколько компонентов?

27. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования? Изобразите (и объясните) основные виды кривых титрования.

28. Для смеси $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ М Tl(I) и $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ М Cd(II) нарисуйте классическую и переменно-токовую полярограммы. $E_{1/2}$ -0,46 В и -0,64 В; восстановление протекает обратимо,$D_{Tl+} \approx D_{Cd2+}$. Рисунок поясните.

Задачи

1. Диффузионный ток, измеренный при 1 - 5 с, равен 6,0 мкА. Какова будет его величина при t=3 с? *Ответ:* 5,51 мкА.

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

3. На фоне 1 М HCl Cd(II) образует волну с $E_{1/2}$=-0,64 В (НКЭ). В $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ М растворе предельный диффузионный ток равен 3,96 мкА (m=2,5 мг/с, t=3,02 с). Рассчитайте константу диффузионного тока ($К_д$) и коэффициент диффузии. *Ответ:* 3,58; $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ $см^2 \cdot с^{-1}$.

4. Полярограммы 50,00 мл $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ М раствора Cd(II) снимали одну за

другой в течение 30 мин. Предельный диффузионный ток равен 4,0 мкА. Рассчитайте долю Cd(II), восстановившегося за это время до Cd(0). *Ответ:* 0,15%.

5. Ожидается, что в процессе восстановления кетона может участвовать один или два электрона. Для $1{,}0\cdot10^{-3}$ М раствора кетона предельный диффузионный ток равен 6,80 мкА *(D* = $5\cdot10^{-6}$ $см^2\cdot с^{-1}$, m = 2 мг/с, t = 5 с). Рассчитайте число электронов. *Ответ: n=2.*

6. Каково соотношение высот: а) волн на классической полярограмме; б) пиков на переменно-токовой полярограмме восстановления A(III)→A(0) и B(II)→B(0) в смеси при равных концентрациях и $D_A \approx D_B$. *Ответ:* а) 1,5:1; б) 2,25:1.

7. Изобразите классические и переменно-токовые полярограммы (концентрации деполяризаторов и их коэффициенты диффузии равны):

а) смеси M(I) и M(III); $E_{1/2}$ -0,4 В и -0,8 В;

б) смеси M(III) и M(II); $E_{1/2}$ -0,18 В и -0,4 В.

8. На фоне 0,1 М $NaClO_4$ деполяризаторы A(III) и B(II) образуют обратимые волны с $E_{1/2}$ = - 0,05 В и - 0,30 В. При добавлении HCl до конечной концентрации 1 М образуются хлоридные комплексы A ($lg\beta_1$ = 3,05; $lg\beta_2$ = 5,8; $lg\beta_3$ = 7,85; 1 $lg\beta_4$ = 9,05). Какой из этих фонов пригоден для определения A и B в смеси 1:1: а) методом классической полярографии, б) методом переменно-токовой полярографии? *Ответ:* а) $NaClO_4$, б) $NaClO_4$ и HCl.

9. На фоне 0,1 М KNO3 с pH 5,00 $E_{1/2}$ для Tl(I) и Pb(II) равны -0,50 В и -0,46 В. Возможно ли их одновременное определение методом классической полярографии: а) в этом фоне, б) после прибавления ЭДТА до концентрации 0,05 М (pH 5,00)? $lg\beta_{PbY2-}$ = 18,0; α_{Y4-} =$3{,}5\cdot10^{-7}$ при pH 5,00. *Ответ:* а) нет, $\Delta E_{1/2}$ = 0,04 В; б) да, $\Delta E_{1/2}$ = 0,27 В.

10. Полярографически необходимо определять: а) содержание CH_2O и CH_3CHO в вине (50 проб ежедневно); б) содержание 2,4,4-тринитротолуола в образцах цемента (3 - 5 проб в месяц); в) содержание токсичного кетона в антибиотике (анализ проводят в лаборатории контроля качества на производственной линии).

В каких случаях (и почему?) нужно использовать метод добавок, а в каких пригоден метод градуировочного графика?

11. Волна восстановления CrO_4^{2-} до Cr(III) имеет $E_{1/2}$= -0,30 В, а волна восстановления Cr(III) до Cr(0) - 1,40 В. На полярограмме сточной воды предельный ток при -0,70 В равен 10,5 мкА, а при - 1,80 В, 42,0 мкА. Рассчитайте соотношение концентраций CrO_4^{2-} и Cr(III) в анализируемой воде, приняв коэффициенты диффузии равными. Нарисуйте полярограмму. *Ответ:* $c(CrO_4^{2-})$: c(Cr(III))= 1:3.

12. На фоне 0,1 М KNO_3 Pb(II) обратимо восстанавливается на РКЭ, образуя волну с $E_{1/2}$= -0,405 В. При добавлении аниона A^- до концентрации 1,0·10-2 М образуется комплекс PbA_2, дающий волну с $E_{1/2}$= -0,456 В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* β_2= 5,37·105.

13. Предельный диффузионный ток восстановления $4{,}0\cdot10^{-3}$ М TeO_3^{2-} на РКЭ равен 61,9 мкА. Масса 20 капель Hg вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии TeO_3^{2-} $7{,}5\cdot10^{-6}$ $см^2\cdot с^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции. *Ответ:* $TeO_3^{2-} + 6e + 8H^+ \leftrightarrow H_2Te + 3H_2O$.

Список литературы

Основная литература

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2 ч.-М.: Высш.шк., 1989. - 320,384с.
2. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 424с.
3. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Учеб. для вузов/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 1999. –351, 494с.
4. 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.
5. 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. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия: Учеб. для ун-тов и вузов. – М.: Высш. шк., 1991. – 256с.
4. 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.
5. 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.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн.: Учеб. для вузов. – М.: Высш.шк.., 2001. – 615, 559с.

Мосталыгина Лидия Витальевна
Костин Александр Вадимович

Аналитическая химия

Методические материалы и контрольные задания для подготовки к лабораторным и практическим занятиям студентов специальностей 020101 и 050101

Редактор Н.А. Леготина

Подписано к печати	Формат 60х84 1/16	Бумага тип. № 1
Печать трафаретная	Усл. печ.л.2,75	Уч.- изд.л. 2,75
Заказ	Тираж 100	Цена свободная

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