

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Витебский государственный
университет имени П.М. Машерова»
Кафедра химии

А.К. Жерносек

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сборник задач

Витебск
УО «ВГУ им. П.М. Машерова»
2012

УДК 543.4/.5(075.8)
ББК 24.46я73
Ж60

Печатается по решению научно-методического совета учреждения образования «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова». Протокол № 7 от 22.12.2011 г.

Автор: доцент кафедры химии УО «ВГУ им. П.М. Машерова», кандидат фармацевтических наук **А.К. Жерносек**

Рецензент:
заведующий кафедрой токсикологической и аналитической химии УО «Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет», доктор фармацевтических наук, профессор *А.И. Жебеняев*

Ж60 **Жерносек, А.К.**
Физико-химические методы анализа : сборник задач / А.К. Жерносек. – Витебск : УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2012. – 46 с.

Сборник подготовлен в соответствии с учебной программой по дисциплине «Физико-химические методы анализа и лабораторный мониторинг». Он содержит расчетные задачи, связанные с различными инструментальными методами анализа. Приводятся алгоритмы решения типовых задач.

Предназначается для студентов, обучающихся по специальности 1-33 01 01 «Биоэкология».

УДК 543.4/.5(075.8)
ББК 24.46я73

© Жерносек А.К., 2012
© УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ И ПРАВИЛА ОКРУГЛЕНИЯ	5
РАЗДЕЛ 1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	7
РАЗДЕЛ 2. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	15
РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	26
РАЗДЕЛ 4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	35
ОТВЕТЫ	43
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	45

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборник задач по физико-химическим методам анализа включены расчётные задачи, предназначенные для студентов биологического факультета (специальность 1-33 01 01 «Биоэкология»), изучающих дисциплину «Физико-химические методы анализа и лабораторный мониторинг». В нем содержатся 100 задач по различным разделам изучаемой дисциплины: метрологическим основам химического анализа, спектрометрическим методам анализа, электрохимическим методам анализа, а также экстракции и хроматографии. Для некоторых задач, включённых в сборник, приводятся подробные решения, в которых рассматриваются типовые расчёты, с которыми может столкнуться студент при изучении дисциплины. В сборнике также содержится информационный материал, посвящённый значащим цифрам и правилам округления; приводится список литературы, содержащий современные учебники и учебные пособия по аналитической химии.

ВВЕДЕНИЕ

Значащие цифры и правила округления

При работе с данными, полученными экспериментальным путём, в том числе и при решении расчетных задач, следует использовать численные величины, содержащие только значащие цифры [3, 6].

Значащими называют все достоверные цифры, входящие в состав численной величины, а также первую, следующую за ними, недостоверную цифру. Так, в числе 3,15, которое показывает, например, рН раствора – три значащие цифры. Первые две – 3 и 1 – достоверно известны, последняя (5) имеет некоторую недостоверность. При отсутствии дополнительных указаний недостоверность последней значащей цифры принимается равной ± 1 , поэтому указанную выше величину можно представить как $3,15 \pm 0,01$.

При определении числа значащих цифр, входящих в состав численной величины, используют определённые правила. Во-первых, положение запятой не влияет на число значащих цифр. Числа 0,0315; 3,15 и 315 имеют одинаковое число значащих цифр – три. Во-вторых, нули, входящие в состав числа, могут быть как значимыми, так и незначимыми. Если нуль стоит в начале числа и определяет место десятичной запятой, то он незначим. Если нуль находится между другими значащими цифрами, то он значим. Например, число 0,003 имеет одну значащую цифру, а число 3,003 – четыре. Нули, стоящие в конце числа, могут быть как значимыми, так и незначимыми. Например, в числе 25,00 – четыре значащих цифры. Нули, стоящие после запятой, значимы (иначе их просто не было бы смысла указывать). В числе 50 может быть одна значащая цифра, если нуль указывает лишь порядок величины, или две, если это число известно как 50 ± 1 . Для того чтобы избежать проблем с определением числа значащих цифр, входящих в состав недостоверно известной величины, рекомендуется все используемые численные величины записывать в виде числа, все цифры которого значимы, умноженного на десять в некоторой степени. Например, $0,05 = 5 \cdot 10^{-2}$; $0,050 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ и т.д.

При вычислениях с использованием экспериментально полученных величин следует помнить, что в результате расчетов «точность» не должна искусственно повышаться, так как она определяется тем, с какой погрешностью измерены исходные величины, входящие в расчетную формулу. Существует ряд правил, которые в большинстве случаев позволяют избежать ошибок при расчетах.

Сложение и вычитание. Перед проведением данных действий необходимо вначале все числа округлить до одинакового числа десятичных знаков (но не обязательно до одинакового числа значащих цифр!), такого

же, как у числа с минимальным числом десятичных знаков. При округлении, если первая цифра, следующая за округляемой, меньше 5, то округляемая цифра остается неизменной, если больше 5, то округляемая цифра увеличивается на 1. Если цифра, следующая за округляемой, точно равна 5, то четную округляемую цифру оставляют без изменений, а нечетную увеличивают на 1. Например, если необходимо провести округление до двух десятичных знаков, то число 8,5441 следует округлить до 8,54, число 8,5498 – до 8,55, а число 8,545 – до 8,54.

Сумма должна содержать столько же десятичных знаков, сколько этих знаков содержится у числа с наименьшим их количеством. Например, пусть необходимо определить общую массу трех навесок. Масса первой навески равна 7,1 г, второй 0,233 г, а третьей 1,03 г. Результат сложения равен:

$$7,1 + 0,233 + 1,03 = 10,2 + 0,2 + 1,0 = 7,4 \text{ г.}$$

Возможна и другая последовательность действий: вначале проводят сложение (вычитание) неокругленных чисел, а затем уже полученный ответ округляют до требуемого числа десятичных знаков.

При сложении или вычитании чисел, записанных в степенной форме, их вначале приводят к числу с наибольшим показателем степени, а затем поступают также, как и для обычных чисел. Например

$$1,03 \cdot 10^2 + 5,2 \cdot 10^3 = 0,103 \cdot 10^3 + 5,2 \cdot 10^3 = 5,3 \cdot 10^3.$$

Деление и умножение. Определение правильного числа значащих цифр, которое должно остаться в произведении или в частном, представляет собой более сложную задачу по сравнению с определением числа значащих цифр в сумме или разности. Строгий подход предполагает сравнение относительных недостоверностей исходных величин и получаемых результатов. В большинстве случаев, однако, можно ограничиться правилом: результат деления или умножения должен иметь столько же значащих цифр (а не десятичных знаков!), сколько их содержится в наименее точно известном числе. Например, произведение 103,2 на 0,22 равно 23, а не 22,704 см².

Другие операции. При возведении в степень, равную n , относительная недостоверность результата будет в n раз больше, чем недостоверность исходной величины. При извлечении квадратного корня ($n = 1/2$) относительная недостоверность уменьшается в два раза, кубического ($n = 1/3$) – в три раза, поэтому можно, например, считать, что $\sqrt[3]{8,0} = 2,00$. При взятии десятичного логарифма недостоверность результата составляет примерно 0,43 от относительной недостоверности исходного числа, поэтому при логарифмировании число значащих цифр обычно увеличивают. При потенцировании (взятии антилогарифма) число значащих цифр уменьшают. Например:

$$\lg 1 \cdot 10^{-3} = -3,0; \quad 10^{-3,0} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (или } 0,001).$$

Раздел 1. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Алгоритмы решения типовых задач

При определении потенциометрическим методом концентрации (мг/л) нитрат-ионов в образце природной воды получены следующие результаты: 5,15; 5,10; 5,12; 4,20; 5,18.

1. Определите, присутствуют ли среди полученных результатов промахи.

2. Рассчитайте среднее значение, дисперсию, стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего арифметического, границы доверительного интервала для среднего арифметического ($\alpha = 0,05$) и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

3. Сравните воспроизводимость результатов определения нитрат-ионов с результатами, полученными при анализе такого же образца воды другим химиком-аналитиком (среднее значение результата анализа – 5,30 мг/л; $S^2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$; $n = 4$).

4. Сравните средние значения результатов анализа, полученные двумя химиками-аналитиками.

Решение

1. Для того чтобы определить содержатся ли среди результатов параллельных определений промахи, пользуются Q -критерием. Значение 4,00 заметно отличается от других и может быть промахом. Рассчитаем для него величину Q -критерия:

$$Q_{\text{факт}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = \frac{5,10 - 4,20}{5,18 - 4,20} = 0,92.$$

Для $n = 5$ и $\alpha = 0,05$ $Q_{\text{крит}} = 0,64$ (табл. 1). Так как $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, то результат «4,20» является промахом и его необходимо исключить.

2. При статистической обработке оставшихся результатов параллельных определений получаем результаты, приведенные ниже:

➤ выборочное среднее –

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{5,15 + 5,10 + 5,12 + 5,18}{4} = 5,14;$$

➤ дисперсия –

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{0,01^2 + (-0,04)^2 + (-0,02)^2 + 0,04^2}{3} = 1,23 \cdot 10^{-3};$$

➤ стандартное отклонение –

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{1,23 \cdot 10^{-3}} = 3,50 \cdot 10^{-2};$$

➤ стандартное отклонение выборочного среднего –

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{3,50 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,75 \cdot 10^{-2};$$

➤ относительное стандартное отклонение –

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} = \frac{3,50 \cdot 10^{-2}}{5,14} = 6,81 \cdot 10^{-3};$$

➤ границы доверительного интервала –

$$\Delta \bar{x} = t S_{\bar{x}} = 3,18 \cdot 1,75 \cdot 10^{-2} = 0,06.$$

(значения t – см. табл. 2).

Концентрация нитрат-ионов в образце воды равна $(5,14 \pm 0,06)$ мг/л.

3. Для того чтобы сравнить воспроизводимость результатов, полученных двумя химиками-аналитиками, рассчитаем экспериментальное значение F -критерия:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_2^2}{S_1^2} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,23 \cdot 10^{-3}} = 8,13.$$

Критическое значение F -критерия для $\alpha = 0,05$; $f_1 = f_2 = 3$ равно 9,28 (табл. 3). Поскольку экспериментальное значение F -критерия меньше критического, то статистически достоверные различия в воспроизводимости результатов, полученных двумя аналитиками, отсутствуют.

4. Рассчитаем величину $t_{\text{эксп}}$. Так как $n_1 = n_2$, то

$$\bar{S}^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2} = \frac{1,23 \cdot 10^{-3} + 1,00 \cdot 10^{-2}}{2} = 5,6 \cdot 10^{-3};$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n}{2}} = \frac{|5,14 - 5,30|}{\sqrt{5,6 \cdot 10^{-3}}} \sqrt{\frac{4}{2}} = 3,0.$$

Критическое значение t для $\alpha = 0,05$; $f = 6$ равно 2,45 (табл. 2). Поскольку экспериментальное значение t -критерия больше критического, то статистически достоверные различия в средних значениях результатов анализа имеются.

Таблица 1

Критические значения Q

n	Числовые значения для Q при степени риска α		
	$\alpha = 0,10$	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
3	0,87	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64

Таблица 2

Критические значения F ($\alpha = 0,05$)

f_2	$f_1=1$	2	3	4	5	6	8	10	20	∞
1	161	200	216	225	230	234	239	242	248	254
2	18,5	19,0	19,1	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78	8,66	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,80	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,56	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,87	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,44	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,15	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	2,93	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,97	2,77	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,65	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,54	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,67	2,46	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,39	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,33	2,07
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,12	1,84
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,07	1,84	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,99	1,75	1,39
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,83	1,57	1,00

Таблица 3

Коэффициенты t распределения Стьюдента

Число степеней свободы f	Уровень значимости α			
	0,90	0,95	0,98	0,99
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,97	9,93
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,75	2,13	2,60	2,95
20	1,73	2,09	2,53	2,85
∞	1,66	1,96	2,33	2,58

При анализе стандартного образца, массовая доля определяемого вещества в котором равна 0,92%, были получены результаты (%): 0,91; 0,94; 0,89; 0,90; 0,93. Соответствует ли средний результат анализа паспортному содержанию вещества в стандартном образце?

Решение

Если необходимо проверить значимость различий между средним значением результатов анализа и заведомо известной величиной. Вначале рассчитывают экспериментальное значение t -критерия, а затем сравнивают его с критическим значением:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{S} \sqrt{n}$$

где \bar{x} – полученное экспериментально среднее значение некоторой величины; μ_0 – теоретическое значение данной величины; S – стандартное отклонение среднего значения, n – число параллельных определений. Число степеней свободы степеней рассчитывают по формуле $f = n - 1$.

С помощью формул, приведенных в предыдущей типовой задаче, рассчитаем среднее значение и стандартное отклонение результатов анализа: $\bar{x} = 0,91$ и $S = 2,1 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, экспериментальное значение t -критерия равно:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|0,91 - 0,92|}{2,1 \cdot 10^{-2}} \sqrt{5} = 1,1.$$

Критическое значение t для $\alpha = 0,05$ и $f = 5 - 1 = 4$ равно 2,78 (табл. 3). Таким образом, среднее значение результата анализа соответствует паспортному содержанию определяемого вещества в стандартном образце.

При фотометрическом определении меди в водном растворе в виде аммиачного комплекса были получены такие результаты зависимости оптической плотности раствора от концентрации определяемого вещества (c , мг/50 мл раствора):

c	5,00	7,50	10,0	12,5	15,0	17,5
A	0,134	0,202	0,268	0,326	0,389	0,458

Постройте градуировочный график зависимости A от c . Рассчитайте уравнение градуировочной зависимости методом наименьших квадратов и определите концентрацию ионов меди в растворе, при анализе которого величина оптической плотности оказалась равной 0,290.

Решение

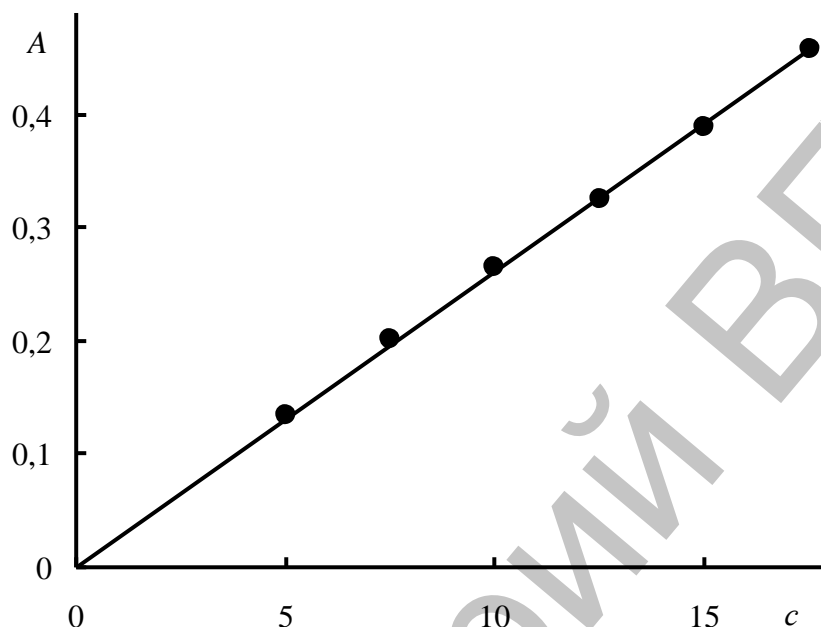
При использовании метода градуировочного графика готовится серия стандартных растворов с разными концентрациями вещества, которые считаются точно известными. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала. Линейная градуировочная зависимость описывается уравнением (1), если полученная прямая не проходит через начало координат, и (2), если проходит:

$$y = a + bx \quad (1) \qquad y = bx \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) рассчитывают методом наименьших квадратов: коэффициенты a и b должны быть такими, чтобы сумма квадратов отклонений реальных значений от рассчитанных по полученному уравнению была минимальной. Расчёт параметров градуировочной зависи-

ности можно проводить с помощью с помощью электронных таблиц Microsoft Excel или аналогичной компьютерной программы.

Зависимость оптической плотности растворов от концентрации меди для данной задачи имеет вид:



Градуировочная зависимость описывается уравнением

$$A = 0,0262 c.$$

Концентрация меди в анализируемом растворе равна:

$$c = \frac{0,290}{0,0262} = 11,1 \text{ мг/50 мл.}$$

К 5,00 мл раствора с неизвестной концентрацией вещества, который имел оптическую плотность 0,400, прибавили 5,00 мл раствора с концентрацией этого же вещества 20,0 мг/л. Оптическая плотность полученного раствора, при измерении её в таких же условиях, что и для исходного раствора, оказалась равной 0,600. Рассчитайте концентрацию вещества (мг/л) в исходном растворе.

Решение

В данной задаче описано определение вещества методом добавок. При использовании подобного метода (расчетный метод добавок) вначале измеряют величину аналитического сигнала, в данном случае оптической плотности, для пробы с неизвестной концентрацией вещества (A_x). Затем к пробе прибавляют некоторое точное количество опреде-

ляемого вещества (стандарта) и снова измеряют величину аналитического сигнала ($A_{\text{доб}}$). Концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе, с учётом разбавления, рассчитывают по формуле:

$$c_x = \frac{c_{\text{доб}} V_{\text{доб}} A_x}{(V_{\text{доб}} + V_x) A_{\text{доб}} - V_x A_x}.$$

Таким образом, концентрация вещества в исходном растворе равна:

$$c_x = \frac{20,0 \cdot 5,00 \cdot 0,400}{(5,00 + 5,00)0,600 - 5,00 \cdot 0,400} = 10,0 \text{ мг/л.}$$

Расчетные задачи

1. При определении концентрации (мг/л) общего железа в образце воды получены такие результаты: 0,109; 0,120; 0,112; 0,286; 0,115. Рассчитайте среднее значение, дисперсию, стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего арифметического, границы доверительного интервала для среднего арифметического ($\alpha = 0,05$) и относительное стандартное отклонение результатов анализа.

2. При потенциометрическом определении рН водного раствора слабой органической кислоты получены следующие результаты параллельных определений: 3,05; 3,15; 3,00; 3,10; 3,12. Рассчитайте границы доверительного интервала (доверительная вероятность 95%) и относительное стандартное отклонение результата анализа. Отличаются ли результаты определения рН от результатов, полученных в другой лаборатории (среднее значение – 3,10; дисперсия – $4,00 \cdot 10^{-3}$; число измерений – 5)?

3. При определении массовой доли оксида цинка в мази аналитик А провёл 4 параллельных определения и получил следующие результаты: $\bar{\omega} = 9,80\%$, $S_r = 2,2 \cdot 10^{-2}$. При анализе этого же образца аналитик Б провёл 6 параллельных определений и нашел, что $\bar{\omega} = 9,40\%$, $S_r = 1,1 \cdot 10^{-2}$. Имеются ли статистически достоверные различия в воспроизводимости и средних значениях результатов, полученных двумя аналитиками?

4. При определении массы (мг) определяемого вещества в пробе с использованием первой методики были получены такие результаты: 5,1; 5,7; 5,3; 5,5; 5,9. В случае анализа такой же пробы с помощью второй методики ($n = 4$) оказалось, что $\bar{m} = 6,2$ мг, $S^2 = 0,15$. Сравните средние значения результатов анализа, полученных с использованием двух методик.

5. При анализе стандартного образца, массовая доля определяемого вещества в котором равна 1,00%, были получены результаты (%):

0,99; 0,96; 0,98; 0,99; 0,96. Соответствует ли средний результат анализа паспортному содержанию вещества в стандартном образце?

6. При фотометрическом определении общего железа по реакции с сульфосалициловой кислотой были получены такие результаты зависимости оптической плотности раствора от массы железа в пробе:

<i>m</i> , мг	0,020	0,050	0,10	0,15	0,20	0,25
<i>A</i>	0,056	0,140	0,275	0,420	0,550	0,700

Постройте градуировочный график зависимости *A* от *m* (рассчитайте уравнение градуировочного графика методом наименьших квадратов) и определите массу общего железа в пробе, при анализе которой оптическая плотность оказалась равной 0,440.

7. При фотометрическом определении концентрации нитрит-ионов с помощью реактива Грисса было установлено, что раствор, содержащий 2,00 мкг нитрит-ионов, дает в соответствующих условиях оптическую плотность 0,300. Рассчитайте массу нитрит-ионов в растворе, оптическая плотность которого в таких же условиях равна 0,250. Зависимость оптической плотности от содержания аналита линейна и проходит через начало координат.

8. Раствор хирина в 0,05 М H_2SO_4 с концентрацией растворенного вещества 0,40 мкг/мл имеет интенсивность флуоресценции 120 ед., а раствор с концентрацией этого вещества 0,60 мкг/мл – 170 ед. Какая масса (мкг) хирина содержится в 100 мл раствора, который в таких же условиях имеет интенсивность флуоресценции 140 ед?

9. Оптическая плотность раствора с неизвестным содержанием вещества равна 0,400. При добавлении к анализируемому раствору 10,0 мкг этого же вещества оптическая плотность увеличилась до 0,500. Рассчитайте массу определяемого вещества в исходном растворе.

10. К 5,00 мл раствора с неизвестной концентрацией вещества, который имел оптическую плотность 0,300, прибавили 2,00 мл раствора с концентрацией этого же вещества 40,0 мг/л. Оптическая плотность полученного раствора, при измерении ее в таких же условиях, что и для исходного раствора, оказалась равной 0,500. Рассчитайте концентрацию вещества (мг/л) в исходном растворе.

Раздел 2. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Алгоритмы решения типовых задач

Атомы свинца поглощают электромагнитное излучение с длиной волны 283,3 нм. Рассчитайте волновое число, частоту и энергию, соответствующие такой длине волны.

Решение

Волновое число $\bar{\nu}$ – это число полных длин волн, приходящихся на единицу длины в вакууме. Оно связано с длиной волны уравнением:

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

где λ – длина волны (см).

В случае поглощения атомов свинца волновое число равно:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,833 \cdot 10^{-5} \text{ см}} = 3,530 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}.$$

Частотой (ν) волны называют число колебаний в 1 секунду. Длина волны и частота связаны между собой уравнением:

$$\lambda \cdot \nu = c,$$

где c – скорость распространения волны в данной среде.

Частота электромагнитного излучения, поглощаемого атомами свинца, равна:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{2,833 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 1,06 \cdot 10^{15} \text{ Гц}.$$

Энергию 1 моль фотонов можно рассчитать таким образом:

$$E = h\nu N_A,$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Следовательно

$$E = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1,06 \cdot 10^{15} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 423 \text{ кДж/моль}.$$

Хром (VI) взаимодействует в кислой среде с дифенилкарбазидом с образованием растворимого в воде продукта красно-фиолетового цвета, имеющего максимум поглощения при 546 нм. Пропускание раствора, содержащего 26,0 мкг металла в 50,0 мл раствора, равно 38,0% при толщине поглощающего слоя 2,00 см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения окрашенного продукта реакции.

Решение

Согласно основному закону светопоглощения оптическая плотность равна:

$$A = \varepsilon lc,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), l – толщина поглощающего слоя (см), c – молярная концентрация поглощающего вещества в растворе (моль/л).

Оптическая плотность раствора связана с пропусканием уравнением:

$$A = -\lg T = -\lg 0,380 = 0,420.$$

Молярную концентрацию хрома (VI) в растворе можно найти так:

$$c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{26,0 \cdot 10^{-6}}{52,0 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3}} = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, молярный коэффициент поглощения окрашенного продукта реакции хрома (VI) с дифенилкарбазидом равен:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0,420}{1,00 \cdot 10^{-5} \cdot 2,00} = 2,10 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Навеску аскорбиновой кислоты массой 100,0 мг растворили в воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и довели объем раствора водой до метки. К 10 мл 0,1 М HCl добавили 1,00 мл приготовленного раствора аскорбиновой кислоты и полученный раствор разбавили водой до 100,0 мл. Оптическая плотность конечного раствора при длине волны 243 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказалась равной 0,550. Рассчитайте величины удельного и молярного коэффициентов поглощения аскорбиновой кислоты ($M = 176,1$ г/моль) при условиях измерения оптической плотности.

Решение

Вначале можно рассчитать массовую концентрацию аскорбиновой кислоты в конечном растворе (c^* , г/100 мл):

$$c^* = \frac{100,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00}{100,0} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ г/100 мл.}$$

Удельный коэффициент поглощения ($A_{1\text{см}}^{1\%}$) – гипотетическая оптическая плотность раствора с концентрацией 1 г/100 мл при толщине

поглощающего слоя 1 см. Удельный показатель поглощения аскорбиновой кислоты при 243 нм равен:

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0,550}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 550 \text{ (г/100 мл)}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Молярный коэффициент поглощения аскорбиновой кислоты при данной длине волны равен:

$$\varepsilon = \frac{A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot M}{10} = \frac{550 \cdot 176,1}{10} = 9,69 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Молярный и удельный коэффициенты поглощения являются величинами, имеющими размерность. Тем не менее, часто в справочной и учебной литературе их размерность не указывается. В последующих задачах величины ε и $A_{1\text{см}}^{1\%}$ будут приводиться без указания единиц измерения.

Пробу массой 10,0 мг образца лекарственного средства флудрокортизона ацетата, обладающего минералокортикоидной активностью, растворили в 96% этиловом спирте, получив 100,0 мл раствора. Затем 5,00 мл полученного раствора разбавили этим же растворителем до 50,0 мл. Оптическая плотность конечного раствора при 238 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказалась равной 0,400. Рассчитайте массовую долю флудрокортизона в образце в пересчете на сухое вещество. Удельный показатель поглощения флудрокортизона ацетата при 238 нм равен 405. Массовая доля воды в испытуемом образце составляет 0,90%.

Решение

Концентрация флудрокортизона в конечном растворе равна:

$$c^* = \frac{A}{A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot l} = \frac{0,400}{405 \cdot 1,00} = 9,88 \cdot 10^{-4} \text{ г/100 мл.}$$

С учетом разбавления, массы пробы и содержания воды массовую долю флудрокортизона в испытуемом образце в пересчете на сухое вещество можно рассчитать так:

$$\omega = \frac{9,88 \cdot 10^{-4} \cdot 50,0 \cdot 100}{5,00 \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9910} = 99,7 \%$$

Относительная оптическая плотность раствора тетрааммиаката меди при 610 нм и толщине поглощающего слоя 2,00 см равна 0,530. Раствор сравнения содержал 100 мг/л меди. Определите массу меди (мг) в 100 мл анализируемого раствора, если молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди при 610 нм равен $1,00 \cdot 10^2$. Молярная масса меди равна 63,5 г/моль.

Решение

В данной задаче определение меди в растворе проводили одним из вариантов дифференциальной (разностной) фотометрии, называемым методом отношения пропусканий. Такой метод используется при анализе растворов, имеющих большую оптическую плотность. В качестве раствора сравнения применяют раствор с известной концентрацией определяемого вещества c_0 ($c_0 < c_x$). Зависимость между молярной концентрацией вещества в анализируемом растворе и наблюдаемой оптической плотностью (ΔA) в методе отношения пропусканий описывается формулой:

$$c_x = \frac{\Delta A}{\varepsilon l} + c_0.$$

Молярная концентрация меди в растворе сравнения равна:

$$c_0 = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{63,5} = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация меди в анализируемом растворе составляет:

$$c_x = \frac{0,530}{1,00 \cdot 10^2 \cdot 2,00} + 1,57 \cdot 10^{-3} = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В 100 мл анализируемого раствора содержится медь массой:

$$m = 4,22 \cdot 10^{-3} \cdot 63,5 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 = 26,8 \text{ мг.}$$

Оптическая плотность раствора, содержащего два вещества, при 280 нм равна 0,538, а при 340 нм – 0,306. Рассчитайте концентрации каждого вещества в данном растворе (мкг/мл), если удельные коэффициенты поглощения первого вещества при 280 и 340 нм равны соответственно 560 и 120, а второго – 180 и 420. Все измерения проводились в кювете с толщиной слоя 1,00 см.

Решение

В основе метода двухволновой спектрофотометрии (метода Фирордта), используемого для определения веществ в данной задаче, лежит закон аддитивности оптических плотностей. Принцип данного метода заключается в следующем. Пусть в растворе присутствуют два компонента, спектры поглощения которых перекрываются. Выберем две длины волны (например, такие, при которых разности коэффициен-

тов поглощения двух веществ максимальны) и измерим оптическую плотность раствора при данных длинах волн.

Оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны λ_1 равна A^{λ_1} , а при длине волны λ_2 – A^{λ_2} . Составим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = (k_1^{\lambda_1} c_1 + k_2^{\lambda_1} c_2) \ell; \\ A^{\lambda_2} = (k_1^{\lambda_2} c_1 + k_2^{\lambda_2} c_2) \ell, \end{cases}$$

где k – коэффициенты поглощения данных веществ (молярные или удельные – в зависимости от единиц измерения концентрации) при данных длинах волн.

Если решить данную систему уравнений, то можно найти неизвестные концентрации c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{k_2^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) \ell};$$

$$c_2 = \frac{k_1^{\lambda_1} A^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) \ell}.$$

При подстановке в данные формулы значений оптических плотностей растворов и удельных коэффициентов поглощения веществ при двух длинах волн, приведенных в условии задачи, получаем:

$$c_1 = \frac{420 \cdot 0,538 - 180 \cdot 0,306}{(560 \cdot 420 - 120 \cdot 180) \cdot 1,00} = 8,00 \cdot 10^{-4} \text{ (г/100 мл) или } 8,00 \text{ мкг/мл.}$$

$$c_2 = \frac{560 \cdot 0,306 - 120 \cdot 0,538}{(560 \cdot 420 - 120 \cdot 180) \cdot 1,00} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ (г/100 мл) или } 5,00 \text{ мкг/мл.}$$

Оптическая плотность водного раствора метилового красного с общей концентрацией индикатора $9,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л равна 0,868 при длине волны 384 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см. Рассчитайте рН данного раствора, если известно, что молярные коэффициенты поглощения кислотной (НА) и основной (A^-) форм индикатора при 384 нм равны $6,71 \cdot 10^2$ и $1,29 \cdot 10^4$, показатель константы кислотности (pK_a) метилового красного равен 5,06.

Решение

Вначале рассчитаем равновесные концентрации кислотной и основной форм индикатора в растворе. Для этого составим систему уравнений:

$$\begin{cases} [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 9,00 \cdot 10^{-5}; \\ 6,71 \cdot 10^2 [\text{HA}] + 1,29 \cdot 10^4 [\text{A}^-] = 0,868. \end{cases}$$

В результате решения данной системы находим, что $[\text{HA}] = 2,40 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{A}^-] = 6,60 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для расчета рН раствора можно использовать уравнение Гендерсона-Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 5,06 + \lg \frac{6,60 \cdot 10^{-5}}{2,40 \cdot 10^{-5}} = 5,06 + 0,44 = 5,50.$$

Испытуемый образец представляет собой водный раствор хлорида натрия и глицерина. При рефрактометрическом определении было установлено, что показатель преломления испытуемого образца равен 1,3460. Рассчитайте массу глицерина в 100 мл раствора, если факторы показателя преломления (размерность 100 мл/г) для глицерина и хлорида натрия равны, соответственно, 0,00118 и 0,0017. Масса хлорида натрия в 100 мл раствора составляет, по данным титриметрического определения, 0,900 г.

Решение

Фактором показателя преломления (F) называется изменение показателя преломления при увеличении концентрации вещества в растворе на 1% (1 г/100 мл). Если в растворе присутствуют несколько веществ, имеющих концентрации c_1, c_2, \dots, c_n и факторы показателей преломления F_1, F_2, \dots, F_n , то формула для расчёта концентрации i -го вещества выглядит так:

$$c_i = \frac{n - n_0 - c_1 F_1 - c_2 F_2 - \dots - c_n F_n}{F_i},$$

Согласно данной формуле и с учетом известной массы хлорида натрия массу глицерина можно рассчитать таким образом:

$$m_2 = \frac{1,3460 - 1,3330 - 0,900 \cdot 0,0017}{0,00118} = 9,72 \text{ г.}$$

Рассчитайте молярную концентрацию глюкозы в растворе, оптическое вращение которого составляет $9,90^\circ$ при толщине слоя раствора $20,0$ см. Удельное вращение глюкозы равно $52,0$; молярная масса – 180 г/моль.

Решение

Массовая концентрация вещества (c' , г/л) связана с величиной угла оптического вращения, удельным оптическим вращением и толщиной слоя раствора оптически активного вещества (l , дм) уравнением:

$$c' = \frac{1000 \cdot \alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot l},$$

Таким образом

$$c' = \frac{1000 \cdot 9,90}{52,0 \cdot 2,00} = 95,2 \text{ г/л.}$$

Молярная концентрация глюкозы в растворе равна:

$$c = \frac{c'}{M} = \frac{95,2}{180} = 0,529 \text{ моль/л.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте длину волны, частоту и энергию электромагнитного излучения с волновым числом 500 см^{-1} . К какому диапазону принадлежит такое электромагнитное излучение?

2. Рассчитайте длину волны, частоту и волновое число электромагнитного излучения с энергией 500 кДж/моль . К какому диапазону принадлежит такое электромагнитное излучение?

3. Атомы калия испускают электромагнитное излучение с длиной волны $766,5 \text{ нм}$. Рассчитайте волновое число, частоту и энергию, соответствующие такой длине волны.

4. Раствор с концентрацией цианокобаламина ($M = 1355,4 \text{ г/моль}$) $30,0 \text{ мг/л}$, находящийся в кювете с толщиной слоя $10,0 \text{ мм}$, имеет при длине волны 361 нм оптическую плотность $0,621$. Рассчитайте значения удельного и молярного коэффициентов поглощения цианокобаламина при данной длине волны.

5. Молярный коэффициент поглощения комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином в хлороформе при 395 нм равен $6,70 \cdot 10^3$. Рассчитайте концентрацию алюминия (мг/л) в хлороформном растворе комплекса, который при толщине поглощающего слоя $2,00 \text{ см}$ имеет оп-

тическую плотность 0,300. Молярная масса алюминия равна 27,0 г/моль.

6. Ионы никеля образуют с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя растворимый в воде комплекс красно-коричневого цвета ($\lambda_{\max} = 470$ нм, $\epsilon_{\max} = 1,30 \cdot 10^4$). Рассчитайте, при какой концентрации ионов никеля (мг/л) оптическая плотность раствора, содержащего такой комплекс, при толщине поглощающего слоя 1,00 см будет равна 0,434. Молярная масса никеля равна 58,7 г/моль.

7. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,279 мг железа в 50,0 мл раствора при толщине поглощающего слоя 20,0 мм равно 44,4%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. Молярная масса железа равна 55,8 г/моль.

8. *Для определения содержания свинца пробу крови объемом 5,00 мл обработали трихлоруксусной кислотой для коагуляции белка и отцентрифугировали. В полученном растворе установили pH 3, добавили раствор пирролидиндитиокарбамината аммония, экстрагировали образующееся внутрикомплексное соединение свинца двумя порциями по 5,00 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединили, расплыли в пламени ацетилен – воздух. Оптическая плотность, измеренная при 283,3 нм, составила 0,502. Для двух аликвот по 5,00 мл стандартных растворов, содержащих 0,40 и 0,60 мкг Pb и обработанных аналогично, оптические плотности составили 0,396 и 0,599. Рассчитайте массу свинца (мкг) в пробе крови¹.

9. Пробу массой 50,0 мг образца рутина растворили в метаноле, получив 250,0 мл раствора. Затем 5,00 мл полученного раствора довели метанолом до объема 50,0 мл. Оптическая плотность раствора при длине волны 358 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказалась равной 0,586. Рассчитайте величину удельного показателя поглощения рутина в пересчете на безводное вещество. Массовая доля воды в испытуемом образце составляет 8,50%

10. Пробу объемом 1,00 мл образца раствора цианокобаламина для инъекций разбавили водой до 25,0 мл. Оптическая плотность полученного раствора при длине волны 361 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказалась равной 0,405. Рассчитайте массу цианокобаламина (мг) в 1 мл испытуемого раствора. Удельный коэффициент поглощения цианокобаламина при 361 нм равен 207.

11. Пробу массой 25,0 мг образца масляного концентрата синтетического ретинола растворили в 5 мл пентана, полученный раствор разбавили до 1000,0 мл 2-пропанолом. Оптическая плотность раствора при длине волны 326 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказа-

¹ Задачи, отмеченные звездочкой (*), взяты из [6].

лась равной 0,699. Рассчитайте содержание витамина А в 1 г испытуемого образца в МЕ. Фактор пересчета удельного показателя поглощения сложных эфиров ретинола в МЕ/г равен 1900.

12. Навеску растворимого кофе массой 2,5000 г растворили в воде, получив 500 мл раствора. Затем 25,0 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавили 25,0 мл 0,1 М H_2SO_4 , осветлили и довели объем раствора водой до метки. Оптическая плотность этого раствора при 272 нм и толщине поглощающего слоя 1,00 см оказалась равной 0,360. Рассчитайте массу кофеина в 100 г растворимого кофе. Удельный коэффициент поглощения кофеина при условиях измерения оптической плотности равен 510.

13. Пробу массой 1,0000 г образца раствора нитроглицерина поместили в мерную колбу вместимостью 10,0 мл и довели объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки. Затем 1,00 мл полученного раствора перенесли в другую колбу вместимостью 10,0 мл и довели объем раствора ледяной уксусной кислотой до метки. К 1,00 мл раствора, полученного при втором разбавлении, прибавили 2 мл раствора фенолдисульфоновой кислоты и оставили на 15 минут. Затем прибавили 8 мл воды, концентрированного раствора аммиака до щелочной реакции по лакмусу, довели объем раствора до 25,00 мл и измерили его оптическую плотность при длине волны 410 нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см. Величина оптической плотности раствора соответствовала, согласно градуировочному графику, 0,136 мг нитрата калия. Рассчитайте массовую долю нитроглицерина в растворе, если коэффициент пересчета нитрата калия на данное вещество равен 0,7489.

14. Оптическая плотность раствора с неизвестной концентрацией окрашенного вещества, измеренная относительно раствора этого же вещества с концентрацией $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, равна 0,700. Рассчитайте молярную концентрацию окрашенного вещества в исследуемом растворе, если известно, что его молярный коэффициент поглощения в условиях измерения оптической плотности равен $9,00 \cdot 10^4$. Все измерения проводились в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,00 см.

15. Оптическая плотность раствора, содержащего вещества А и Б, при 250 нм равна 0,650, а при 310 нм – 0,620. Рассчитайте концентрации А и Б в данном растворе (моль/л), если молярные коэффициенты поглощения вещества А при 250 и 310 нм равны, соответственно, $4,50 \cdot 10^4$ и $1,20 \cdot 10^4$, а вещества Б – $1,00 \cdot 10^4$ и $2,50 \cdot 10^4$. Все измерения проводились в кювете с толщиной слоя 1,00 см.

16. Определение рН морской воды проводили с помощью индикатора тимолового синего. Данный индикатор является двухосновной кислотой. Его моноанион окрашен в желтый цвет, дианион – в синий. Величина $\text{p}K_{a,2}$ тимолового синего равна 8,09 (с учетом ионной силы раствора). К пробе морской воды прибавили необходимое количество

индикатора и измерили оптическую плотность при 436 нм и 596 нм. Величины A^{436} и A^{596} оказались равными 0,599 и 0,859 (с учетом сигнала контрольного опыта). Рассчитайте рН исследуемого образца морской воды, если известно, что молярный коэффициент поглощения моноаниона индикатора при длинах волн 436 нм и 596 нм равен $1,39 \cdot 10^4$ и 44,2, а молярный коэффициент поглощения дианиона соответственно $1,93 \cdot 10^3$ и $3,38 \cdot 10^4$. Измерения оптической плотности проводили в кювете с толщиной поглощающего слоя 10,00 см.

17. К пробе порошка растертых таблеток клонидина гидрохлорида, лекарственного средства антигипертензивного действия, добавили 25 мл цитратно-фосфатного буферного раствора (рН 7,6). После встряхивания в течение 15 минут к полученной смеси (раствор А) добавили 5 мл воды, 1 мл раствора, содержащего по 0,15% бромтимолового синего и натрия карбоната. После перемешивания добавили 30 мл хлороформа, смесь встряхивали в течение 1 минуты и центрифугировали. К 15 мл хлороформного слоя добавили 10 мл раствора борной кислоты и измерили оптическую плотность конечного раствора (раствор В) при 420 нм. Рассчитайте массу клонидина гидрохлорида в пробе (мкг), если оптическая плотность раствора В оказалась в 1,10 раза меньше оптической плотности такого же раствора, полученного при использовании вместо раствора А смеси 5,0 мл $3,00 \cdot 10^{-3} \% (m/V)$ раствора клонидина гидрохлорида и 20,0 мл цитратно-фосфатного буферного раствора (рН 7,6).

18. *Определение кальция в природной воде проводили методом фотометрии пламени по излучению радикалов СаОН при 622 нм. Для анализируемого раствора измерено $I = 31,0$ ед., для раствора, полученного смешением 50,0 анализируемого и 25,0 мл стандартного ($c_{Ca} = 50,0$ мкг/мл) – 80,2 ед., а для раствора контрольного опыта – 3,5 ед. Рассчитайте содержание кальция в анализируемой пробе.

19. Раствор с неизвестной концентрацией фолиевой кислоты имеет интенсивность флуоресценции 100 ед, при добавлении к данному раствору 10,0 мкг фолиевой кислоты интенсивность флуоресценции раствора стала равной 150 ед. Рассчитайте массу фолиевой кислоты, содержащейся в исходном растворе.

20. Пробу порошка, содержащего витамин В₁ (тиамина бромид), растворили в 0,01 М НСl, получив 100,0 мл раствора, который затем количественно разбавили водой в 10 раз. С 1,00 мл разбавленного раствора провели реакцию окисления гексацианоферратом (III) калия. Образовавшийся флуоресцирующий продукт экстрагировали изобутиловым спиртом. Интенсивность флуоресценции полученного экстракта, измеренная относительно контрольного опыта, оказалась равной 125 единиц. Рассчитайте массу тиамина бромида в пробе, если известно, что экстракт, полученный при проведении реакции окисления с 1,00 мл стан-

дартного раствора тиамин бромид (1,00 мкг/мл), имеет в аналогичных условиях интенсивность флуоресценции 150 единиц.

21. Навеску массой 0,2200 г порошка растертых таблеток рибофлавина растворили в горячей воде. Полученный раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 500,0 мл, довели водой до метки, перемешали и профильтровали. Затем 10,0 мл фильтрата разбавили водой до 100,0 мл. Интенсивность флуоресценции полученного при этом раствора оказалась равной 150 ед. Интенсивность флуоресценции стандартного раствора с концентрацией рибофлавина 0,40 мкг/мл оказалась при таких же условиях измерения равной 160 ед. Затем к 10,0 мл исследуемого и стандартного растворов добавили по 0,1 г NaHCO_3 и NaHSO_3 и перемешали (рибофлавин при этом был превращён в нефлуоресцирующее соединение). После проведения данной операции интенсивность флуоресценции исследуемого раствора уменьшилась до 10 ед, а стандартного раствора – до 5 ед. Рассчитайте массу рибофлавина (мг), считая на среднюю массу 1 таблетки, если масса 20 анализируемых таблеток была равна 4,0000 г

22. Показатель преломления раствора глюкозы равен 1,3472; воды – 1,3330, фактор показателя преломления глюкозы – 0,00142. Рассчитайте массу глюкозы, которая содержится в 500 мл исследуемого раствора.

23. Оптическое вращение для раствора с концентрацией вещества 200 г/л, находящегося в кювете с толщиной слоя 2,00 дм, равно $+20,0^\circ$. Рассчитайте величину удельного поглощения данного вещества.

24. Удельное вращение для сахарозы равно $+66,5$. Рассчитайте оптическое вращение раствора с концентрацией сахарозы 100 г/л, находящегося в кювете с толщиной слоя 1,00 дм.

25. Пробу массой 250 мг образца преднизолон, лекарственного средства группы глюкокортикоидов, растворили в диоксане, получив 25,0 мл раствора. Угол оптического вращения для приготовленного раствора оказался равным $2,00^\circ$ при толщине слоя 20,0 см. Рассчитайте величину удельного оптического вращения преднизолон.

26. Пробу картофеля массой 25,0 г измельчили, добавили 5% раствор HCl , растерли до однородной массы, которую количественно перенесли в коническую колбу. После добавления 25 мл 1% раствора HCl содержимое колбы нагревали в течение 15 минут на кипящей водяной бане. Затем содержимое колбы количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл и после осаждения белков объем раствора в колбе довели дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы профильтровали через бумажный фильтр, получив прозрачный фильтрат. Величина угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света для полученного фильтрата оказалась равной $5,00^\circ$ при толщине слоя раствора 10,00 см. Рассчитайте массовую долю крахмала в исследуемом образце картофеля, если удельное вращение гидролизата крахмала картофеля равно 194,5.

Раздел 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Алгоритмы решения типовых задач

Рассчитайте максимально допустимую концентрацию соли (в расчете на хлорид натрия, мг/л) в образце дистиллированной воды при 20 °С, если максимально допустимая удельная электропроводность дистиллированной воды при данной температуре равна $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а удельная электропроводность абсолютно чистой воды – $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельные эквивалентные электропроводности для ионов Na^+ и Cl^- равны соответственно 50,1 и 76,3 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Решение

Максимально допустимая величина удельной электропроводности дистиллированной воды почти в 100 раз превышает электропроводность абсолютно чистой воды при данной температуре, поэтому величину удельной электропроводности растворителя можно не учитывать. Поскольку концентрация ионов в растворе мала, то эквивалентные электропроводности ионов можно принять равными их предельным эквивалентным электропроводностям.

Согласно закону Кольрауша предельная эквивалентная электропроводность NaCl равна:

$$\lambda^0 = 50,1 + 76,3 = 126,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Максимально допустимая концентрация соли в дистиллированной воде равна:

$$c = \frac{\kappa \cdot 10^3}{\lambda} = \frac{4,3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{126,4} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (или 2,0 мг/л)}.$$

Рассчитайте при температуре 298 К ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного электрода (активность ионов Ag^+ в растворе равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и насыщенного хлоридсеребряного электрода. Величина стандартного электродного потенциала для серебряного электрода равна 0,799 В.

Решение

Согласно уравнению Нернста электродный потенциал серебряного электрода при 298 К равен:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,059 \lg 1,0 \cdot 10^{-3} = 0,622 \text{ В}.$$

Электродный потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода при 298 К равен 0,2223 В, следовательно, величина ЭДС гальванического элемента составляет:

$$\Delta E = 0,622 - 0,2223 = 0,400 \text{ В.}$$

При добавлении к 25,0 мл раствора с неизвестной концентрацией фторид-ионов 1,0 мл раствора, содержащего $5,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF, потенциал фторид-селективного электрода уменьшился на 25 мВ. Рассчитайте массу фторид-ионов (мг) в исследуемом растворе.

Решение

Определение фторид-ионов в растворе проводили методом добавок. В данном методе измеряют потенциал электрода в анализируемом растворе до и после введения известного объема стандартного раствора. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

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

где S – крутизна электродной функции (теоретически ее величина равна 59,16 мВ для однозарядных ионов и 29,58 мВ – для двухзарядных), ΔE – разность потенциалов между двумя измерениями (в формулу подставляют абсолютное значение ΔE).

Молярная концентрация фторид-ионов в анализируемом растворе равна:

$$c_x = 5,0 \cdot 10^{-2} \frac{1,0}{1,0 + 25,0} \cdot \frac{1}{\left(10^{\frac{25}{59}} - \frac{25,0}{1,0 + 25,0} \right)} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Масса фторид-ионов равна:

$$m = c_x \cdot V \cdot M = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} \cdot 19,0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ г} = 0,52 \text{ мг.}$$

При потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора слабой одноосновной кислоты 0,2000 М NaOH были получены такие результаты:

V, мл	1,00	1,50	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30
pH	5,02	5,47	5,77	5,96	6,29	8,65	10,90	11,25	11,44

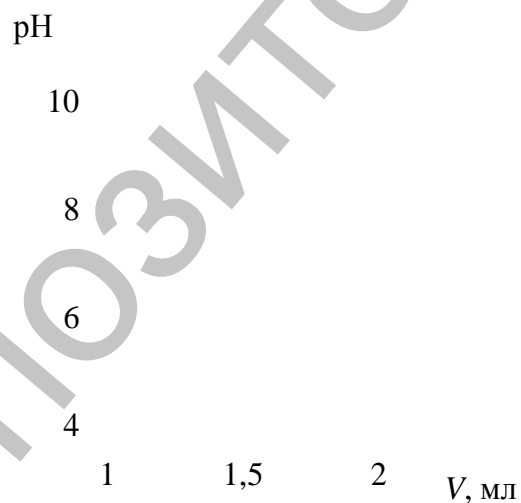
Постройте кривую титрования данной кислоты, а также ее первую и вторую производные. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты в анализируемом растворе.

Решение

Данные, необходимые для построения кривой титрования, а также её первой и второй производных, приведены в таблице:

V , мл	pH	V' , мл	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	V'' , мл	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
1,00	5,02	1,25	0,90	1,42	1,2
1,50	5,47	1,6	1,50	1,67	2
1,70	5,77	1,75	1,90	1,80	14
1,80	5,96	1,85	3,30	1,90	203
1,90	6,29	1,95	23,60	2,00	-11
2,00	8,65	2,05	22,50	2,10	-190
2,10	10,90	2,15	3,50	2,20	-16
2,20	11,25	2,25	1,90		
2,30	11,44				

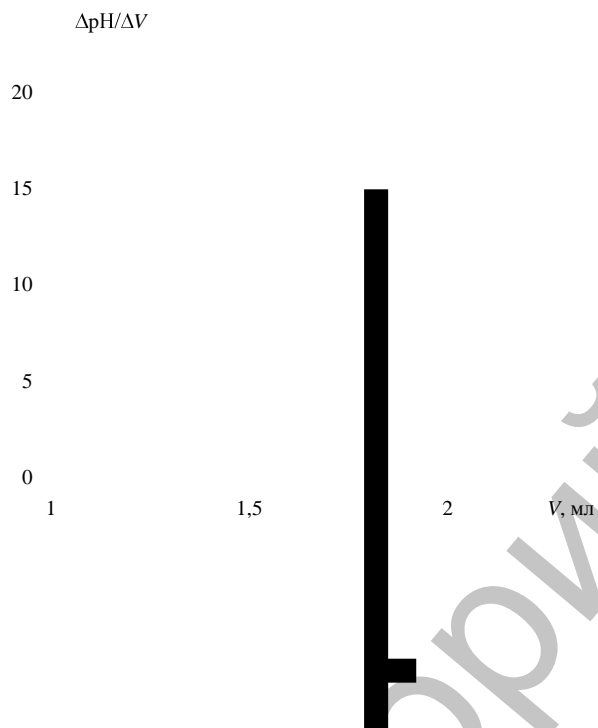
Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты имеет вид:



Конечной точке титрования на исходной кривой титрования соответствует точка максимального наклона (точка перегиба) кривой. Для ее нахождения проводят две параллельные касательные к верхней и ниж-

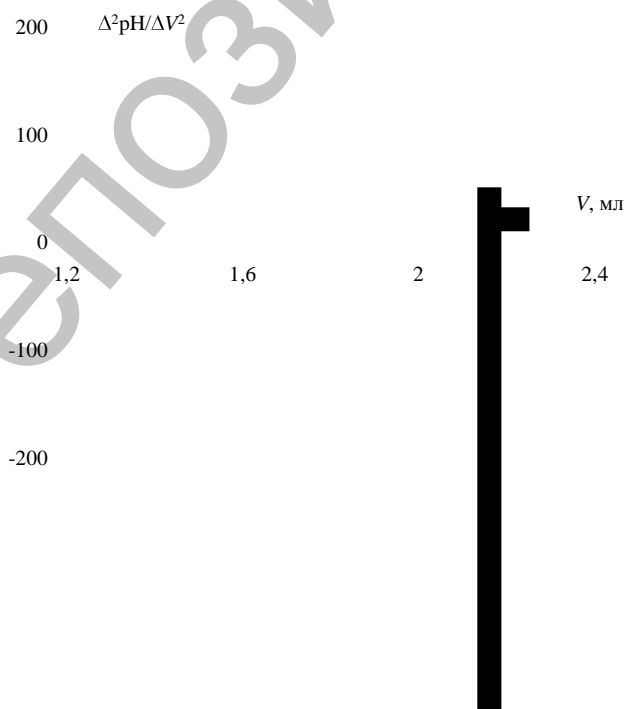
ней частям кривой и соединяют их прямой так, чтобы точка пересечения ее с кривой титрования делила эту прямую на две равные части.

Первая производная кривой потенциометрического титрования слабой кислоты выглядит таким образом:



В случае первой производной кривой титрования слабой кислоты конечной точке титрования соответствует точка максимума.

Вторая производная кривой титрования выглядит так:



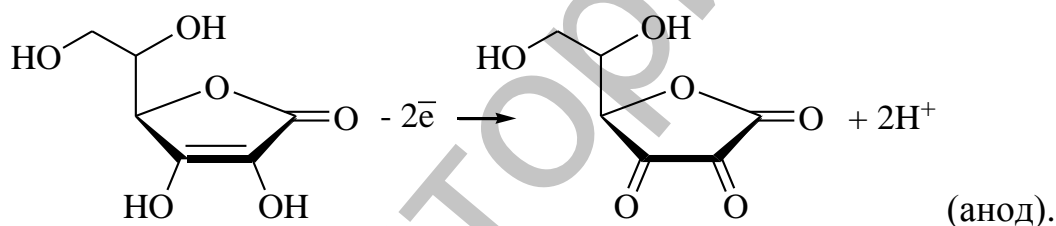
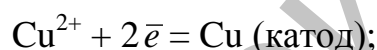
В данном случае конечной точке титрования соответствует точка разрыва.

Во всех трех случаях конечной точке титрования соответствует объем стандартного раствора NaOH, равный 2,00 мл. Концентрация кислоты равна:

$$c_{\text{НА}} = \frac{0,2000 \cdot 2,00}{20,0} = 0,0200 \text{ моль/л.}$$

Определение аскорбиновой кислоты проводили кулонометрическим методом путем окисления ее до дегидроаскорбиновой кислоты. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты ($M = 176,13$ г/моль) в растворе, если за время, необходимое для ее окисления, в медном кулонометре масса катода увеличилась на 50,0 мг. Молярную массу меди считать равной 63,55 г/моль.

В процессе электролиза протекают реакции:



Количество электричества, пошедшего на электрохимическую реакцию, равно:

$$Q = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot n \cdot F}{M_{\text{Cu}}} = \frac{50,0 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4}{63,55} = 152 \text{ Кл.}$$

Следовательно, масса аскорбиновой кислоты в растворе равна:

$$m_{\text{АК}} = \frac{M_{\text{АК}} \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{176,13 \cdot 152}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 139 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 139 \text{ мг.}$$

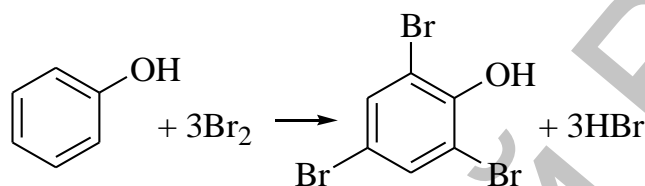
Количество электричества, прошедшего через аналитическую ячейку и кулонометр, равно и в электрохимических процессах с участием аскорбиновой кислоты и меди участвует одинаковое количество электронов, поэтому массу аскорбиновой кислоты в растворе можно рассчитать и так:

$$m_{\text{АК}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{АК}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{50,0 \cdot 176,13}{63,55} = 139 \text{ мг.}$$

Определение фенола в пробе сточной воды проводили методом кулонометрического титрования по реакции образования трибромфенола с бромом, генерированным из KBr. Рассчитайте массу фенола (мг), содержавшегося в анализируемой пробе, если электролиз проводили током силой 75,0 мА в течение 5 минут 30 секунд.

Решение

Определение фенола основано на реакциях:



Согласно объединенному закону Фарадея масса фенола в анализируемой пробе равна:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F},$$

где M – молярная масса фенола; I – сила тока (А); τ – время электролиза (с); n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея (Кл/моль).

Фенол взаимодействует с бромом в молярном соотношении 1:3. Для получения одной молекулы брома окислением бромид-ионов необходимо 2 электрона, поэтому в уравнение объединенного закона Фарадея подставляется число электронов, равное 6. Таким образом, масса фенола в анализируемой пробе равна:

$$m = \frac{94,11 \cdot 75 \cdot 10^{-3} \cdot 330}{6 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 4,02 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 4,02 \text{ мг}.$$

Пробу массой 0,9990 г образца, содержащего фолиевую кислоту, растворили в 0,05 М Na₂CO₃ и довели объём раствора до 50,0 мл 0,1 М NH₄Cl в 30%-ном этаноле. Полученный раствор профильтровали, фильтрат поместили в полярографическую ячейку и, создав необходимые условия, провели полярографическое определение фолиевой кислоты. Рассчитайте массовую долю данного вещества в пробе, если высота полярографической волны для фильтрата оказалась равной 37,0 мм, а для раствора фолиевой кислоты с концентрацией 200 мкг/мл – 35,0 мм.

Решение

Полярнографическое определение фолиевой кислоты проводили методом стандартного раствора. Концентрация фолиевой кислоты в конечном растворе равна:

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}} = 200 \cdot \frac{37,0}{35,0} = 211 \text{ мкг/мл.}$$

Массовая доля фолиевой кислоты в пробе составляет:

$$\omega = \frac{c_x \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot 100}{m} = \frac{211 \cdot 10^{-6} \cdot 50,0 \cdot 100}{0,9990} = 1,06\%.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте концентрацию хлорида натрия в водном растворе, удельная электропроводность которого при 20 °С равна $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельные эквивалентные электропроводности для ионов Na^+ и Cl^- при данной температуре равны 50,1 и 76,3 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, удельная электропроводность абсолютно чистой воды – $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. Рассчитайте величину потенциала стеклянного рН чувствительного электрода ($K = 0,350$), находящегося в растворе с рН 7,0, относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

3. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента (при 298 К), состоящего из платинового электрода, помещенного в раствор соли Fe^{2+} в 1 М HCl , содержащий примесь Fe^{3+} (отношение активностей Fe^{2+} и Fe^{3+} равно $1,0 \cdot 10^4$), и насыщенного хлоридсеребряного электрода. Формальный электродный потенциал для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в 1 М HCl равен 0,459 В.

4. *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 меди содержится в растворе? Молярная масса меди равна 63,55 г/моль.

5. *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 (%) в зубной пасте.

6. При потенциометрическом титровании 25,0 мл раствора фосфата натрия 0,2000 М HCl были получены такие результаты:

V, мл	1,70	1,80	1,90	2,00	2,10	2,20	2,30	2,40	2,50
pH	11,15	11,00	10,82	10,55	10,16	9,63	8,70	8,20	8,00

Постройте кривую титрования, ее первую и вторую производные. Рассчитайте молярную концентрацию фосфата натрия в анализируемом растворе.

7. *Навеску сплава массой 0,7235 г растворили и через полученный раствор в течение 22 минут пропускали ток силой 180 мА, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Какова массовая доля (%) меди в сплаве, если выход по току 80,0%. Молярная масса меди равна 63,55 г/моль.

8. Сколько времени потребуется для полного выделения серебра из 25,0 мл $2,00 \cdot 10^{-2}$ М AgNO_3 электролизом при силе тока 100 мА? Выход по току равен 100%.

9. Определение аскорбиновой кислоты проводили кулонометрическим методом путем окисления ее до дегидроаскорбиновой кислоты. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты ($M = 176,1$ г/моль) в растворе, если за время, необходимое для ее окисления, в газовом кулонометре образовалось 15,10 мл (в пересчете на н.у.) смеси водорода и кислорода. При нормальных условиях 1 Кл прошедшего электричества вызывает образование в газовом кулонометре 0,1793 мл смеси водорода и кислорода.

10. *Для кулонометрического определения оксида серы (IV) в воздухе в ячейке генерируют со 100%-ным выходом по току I_2 . После пропускания воздуха в течение 10 мин со скоростью 5 л/мин на титрование затрачено 10 минут при силе тока 1,40 мА. Каково содержание (мкг/мл) SO_2 в воздухе?

11. Определение фенола ($M = 94,11$ г/моль) в пробе сточной воды проводили методом кулонометрического титрования по реакции образования трибромфенола с бромом, генерированным из KBr . Рассчитайте массу фенола (мг), содержавшегося в анализируемой пробе, если электролиз проводили током силой 65,0 мА в течение 6 минут 20 секунд.

12. Определение ионов цинка ($M = 65,4$ г/моль) в растворе проводили методом кулонометрического титрования с потенциометрическим обнаружением конечной точки титрования. В качестве титранта использовались ионы ЭДТА, генерируемые из комплекса $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-}$ (в процессе участвуют два электрона). Вычислите массу (мкг) цинка в растворе, если титрование проводилось при силе тока 4,2 мА в течение 109 секунд.

13. Титрование одноосновной кислоты в растворе объемом 25,0 мл проводили электрогенерированными OH^- -ионами. Для достижения конечной точки титрования потребовалось 300 секунд при силе тока 400 мА. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты в растворе.

14. Пробу массой 0,2400 г порошка растертых таблеток пиридоксина гидрохлорида растворили в растворе тетраметиламмония хлорида (рН 7,0) в мерной колбе вместимостью 25,00 мл и довели объем тем же

растворителем до метки. Раствор перемешали и профильтровали. Фильтрат поместили в полярографическую ячейку и после пропускания тока азота в течение 5 минут сняли полярограмму, начиная с 1,0 В. Вычислите массу пиридоксина гидрохлорида (мг), считая на среднюю массу одной таблетки, если отношение высоты полярографической волны, полученной при анализе таблеток, к угловому коэффициенту зависимости высоты полярографической волны от концентрации пиридоксина гидрохлорида (мг/мл) равно 0,325, а масса 20 таблеток составляет 6,0220 г.

15. Пробу раствора никотинамида объемом 2,00 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50,0 мл и довели водой до метки. Затем 3,00 мл приготовленного раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 25,0 мл, прибавили 12,5 мл 0,2 М КОН и довели объем раствора водой до метки. Полученный раствор поместили в полярографическую ячейку и, создав необходимые условия, провели определение никотинамида. Рассчитайте массу данного вещества (мг), содержащуюся в 1 мл исходного раствора, если высота полярографической волны для исследуемого раствора оказалась равной 345 мм, для раствора с концентрацией никотинамида 40,0 мкг/мл – 25,0 мм, а для раствора с концентрацией 60,0 мкг/мл – 41,5 мм.

Раздел 4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Алгоритмы решения типовых задач

Рассчитайте степень извлечения слабой органической кислоты ($pK_a = 2,82$) при экстракции ее 20,0 мл хлороформа из 10,0 мл водной фазы при pH 2,00. Константа распределения молекул кислоты в системе $CHCl_3/H_2O$ равна 3,25; константу распределения аниона считать пренебрежимо малой. Какой объем хлороформа следует взять для извлечения 99% кислоты из 10,0 мл водной фазы при данных условиях?

Решение

Вначале рассчитаем коэффициент распределения кислоты при pH 2,00:

$$D(\text{HA}) = \frac{K_D(\text{HA})}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \frac{3,25}{1 + 10^{2,00 - 2,82}} = 2,82.$$

Степень извлечения равна:

$$R, \% = \frac{100}{1 + \frac{V_{(B)}}{V_{(O)} D}} = \frac{100}{1 + \frac{10,0}{20,0 \cdot 2,82}} = 84,9\%.$$

Для того чтобы за одну экстракцию в органическую фазу перешло 99% кислоты, объем хлороформа должен быть равен:

$$V_{(O)} = \frac{V_{(B)}}{D \cdot \left(\frac{1}{R} - 1\right)} = \frac{10,0}{2,82 \cdot \left(\frac{1}{0,99} - 1\right)} = 351 \text{ мл.}$$

Коэффициент распределения вещества А между бензолом и водой равен 5,0. Рассчитайте степень извлечения вещества А при его экстракции 30 мл бензола из 10 мл водной фазы. Какова будет степень извлечения данного вещества, если экстракцию проводить последовательно тремя порциями бензола по 10 мл?

Степень извлечения при однократной экстракции равна:

$$R, \% = \frac{100}{1 + \frac{V_{(B)}}{V_{(O)} D}} = \frac{100}{1 + \frac{10,0}{30,0 \cdot 5,0}} = 94\%.$$

В случае многократной экстракции дробными порциями экстрагента степень извлечения составит:

$$R = 100 - \frac{100}{\left(D \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1\right)^n} = 100 - \frac{100}{\left(5,0 \cdot \frac{10}{10} + 1\right)^3} = 99,5\%.$$

Многократная экстракция дробными порциями экстрагента более эффективна, чем однократная экстракция таким же его суммарным объемом.

Время, между моментом ввода пробы и появлением максимума пика вещества равно 100,0 секунд. Рассчитайте исправленное время удерживания, исправленный удерживаемый объем и фактор удерживания (коэффициент емкости) для определяемого вещества, если время удерживания несорбируемого компонента смеси равно 15,0 секунд, а объемная скорость подвижной фазы (газа-носителя) – 32,0 мл/мин. Какой должна быть высота, эквивалентная теоретической тарелке, чтобы в колонке длиной 150 см ширина пика вещества, время удерживания которого составляет 100,0 секунд, была равна 15,0 секунд?

Решение

Исправленное время удерживания равно разности между временами удерживания исследуемого вещества и несорбируемого компонента:

$$t'_R = 100,0 - 15,0 = 85,0 \text{ с.}$$

Объемная скорость газа подвижной фазы составляет 32,0 мл/мин или 0,533 мл/с. Исправленный удерживаемый объем равен произведению исправленного времени удерживания на объемную скорость подвижной фазы:

$$V'_R = 85,0 \cdot 0,533 = 45,3 \text{ мл.}$$

Фактор удерживания равен отношению исправленного времени удерживания вещества к времени удерживания несорбируемого компонента:

$$k' = \frac{85,0}{15,0} = 5,67.$$

Число теоретических тарелок равно:

$$N = 16 \left(\frac{100,0}{15,0} \right)^2 = 711.$$

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна отношению длины колонки к числу теоретических тарелок:

$$H = \frac{150}{711} = 0,211 \text{ см.}$$

Будет ли полным разделением пиков веществ, времена удерживания которых равны 180 и 200 секунд, а величины ширины пика на половине высоты соответственно 10 и 12 секунд?

Решение

Рассчитаем величину R_S (разрешения) для пиков двух веществ:

$$R_S = \frac{1,18(t_{R_2} - t_{R_1})}{w_{0,5(1)} + w_{0,5(2)}} = \frac{1,18(200 - 180)}{10 + 12} = 1,1.$$

Разделение двух пиков считается полным (до нулевой линии), если $R_S \geq 1,5$. В данном случае полное разделение не достигается.

Пробу рапсового масла объемом 1,50 мл растворили в 5,0 мл бензина. К полученному раствору прибавили 0,2 мл 2 М C_2H_5ONa в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 2-х минут и затем полученные этиловые эфиры высших жирных кислот анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Площади пиков, соответствующие эфирам высших жирных кислот, оказались равными (усл.ед): пальмитиновая (500), стеариновая (2550), олеиновая (440), линолевая (1050), арахидиновая (490), эруковая (420). Рассчитайте массовую долю эруковой кислоты в смеси высших жирных кислот и определите, может ли данный образец масла быть использован для производства маргарина (массовая доля эруковой кислоты не должна превышать 5%).

Решение

Определение содержания эруковой кислоты в смеси высших жирных кислот проводили способом нормализации. Способ нормализации применяют для определения относительного содержания компонентов в анализируемой смеси. Он может быть применен лишь в том случае, когда на хроматограмме присутствуют пики всех компонентов смеси. Относительное содержание каждого компонента рассчитывается как отношение площади соответствующих им пиков на сумму площадей всех пиков:

$$\omega = \frac{420}{500 + 2550 + 440 + 1050 + 490 + 420} \cdot 100 = 7,71\%.$$

Образец рапсового масла не может быть использован для производства маргарина.

Рассчитайте индекс удерживания Ковача для неизвестного вещества, исправленное время удерживания которого равно 300 секунд, если исправленное время удерживания гексадекана в данных условиях равно 180 секунд, а гептадекана – 320 секунд.

Решение

Для идентификации веществ в хроматографии наряду с временем удерживания и удерживаемым объемом используется параметр, называемый индексом удерживания. В газовой хроматографии для определения индекса удерживания в качестве стандартов берут два соседних n -алкана, один из которых элюируется до исследуемого соединения, а второй после. Логарифмический индекс удерживания Ковача равен:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{(z+1)}} - \lg t'_{R_z}} + 100z,$$

где z – число атомов углерода в молекуле n -алкана, который элюируется первым

Из приведенной формулы следует, что величина индекса удерживания Ковача для неизвестного соединения составляет:

$$I = 100 \frac{\lg 300 - \lg 180}{\lg 320 - \lg 180} + 100 \cdot 16 = 1688.$$

При идентификации аминокислоты глицина методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) получены такие результаты: расстояние от линии старта до центра пятна – 66,5 мм, расстояние от линии старта до нижней границы пятна – 64,1 мм, расстояние от нижней до верхней границы пятна – 4,8 мм. Расстояние между линией старта и линией фронта растворителя равно 100,0 мм. Рассчитайте R_f глицина и число теоретических тарелок

Решение

Величина R_f равна отношению пути, пройденного веществом (расстояние между линией старта и центром пятна), к пути, пройденному растворителем (расстояние от линии старта до линии фронта растворителя):

$$R_f = \frac{66,5}{100,0} = 0,665.$$

Число теоретических тарелок в плоскостной хроматографии рассчитывают по формуле:

$$N = 16 \left(\frac{x'}{w} \right)^2,$$

где x' – расстояние от стартовой линии до нижнего края пятна данного вещества, w – расстояние от нижней до верхней границы этого пятна.

Число теоретических тарелок равно:

$$N = 16 \left(\frac{64,1}{4,8} \right)^2 = 2,9 \cdot 10^3.$$

Динамическая емкость некоторого сильнокислотного катионообменника составляет 4,5 ммоль/г. Какой максимальный объем раствора с концентрацией NaCl 10,0 г/л можно пропустить через колонку, в которой находится 5,0 г такого ионообменника в H⁺-форме, чтобы все ионы Na⁺ заместились на ионы H⁺?

Решение

Обменная емкость ионообменника представляет собой количество вещества ионов (в ммольях), поглощенных 1 г сухого или 1 мл набухшего ионообменника в H⁺- или Cl⁻-форме при определенных условиях. Приведенный в условии задачи катионообменник может максимально поглотить:

$$n(\text{Na}^+) = 4,50 \cdot 5,00 = 22,5 \text{ ммоль.}$$

Объем раствора NaCl, который можно пропустить через колонку, равен:

$$V = \frac{22,5 \cdot 10^{-3} \cdot 58,5}{10,0} \cdot 10^3 = 132 \text{ мл.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте коэффициент разделения двух веществ, если при одинаковой исходной концентрации одинаковыми объемами растворителя из 100 мл водного раствора первое вещество экстрагируется на 97,0%, а второе – на 2,0%.

2. Рассчитайте коэффициент распределения кофеина между хлороформом и водой, если при однократной экстракции 25,0 мл CHCl₃ из 10,0 мл водной фазы в экстракт переходит 98,1% от исходного количества алкалоида.

3. Коэффициент распределения бензойной кислоты между диэтиловым эфиром и водой равен 78. Какой объем органического растворителя следует взять, чтобы за одну экстракцию извлечь из 50,0 мл водной фазы 99% бензойной кислоты?

4. Рассчитайте минимальную величину коэффициента распределения вещества, необходимую для того, чтобы при экстракции вещества из 100 мл водной фазы двумя порциями органического растворителя по 25 мл степень извлечения превышала 99%.

5. *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 $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора 20,0 мл октилового спирта?

6. *Известно, что коэффициент распределения салициловой кислоты между равными объёмами воды и хлороформа при pH 3,00 равен 1,3. Рассчитайте константу распределения салициловой кислоты, если её константа кислотности равна $1,5 \cdot 10^{-3}$.

7. Рассчитайте степень извлечения органического основания, имеющего $pK_{BH^+} = 8,50$, при экстракции его 10,0 мл $CHCl_3$ из 20,0 мл водной фазы при pH 9,50. Константа распределения неионизированных молекул основания в системе $CHCl_3/H_2O$ равна 50, константу распределения катиона (сопряжённой кислоты) считать пренебрежимо малой.

8. Коэффициент распределения вещества А между хлороформом и водой равен 10. Рассчитайте степень извлечения вещества А при его экстракции 20 мл хлороформа из 50 мл водной фазы. Какова будет степень извлечения данного вещества, если экстракцию проводить последовательно четырьмя порциями хлороформа по 5,0 мл.

9. Время удерживания вещества равно 1,50 минуты, ширина хроматографического пика – 10 секунд, длина колонки – 1,00 м. Рассчитайте число теоретических тарелок и высоту эквивалентную теоретической тарелке (мм).

10. Рассчитайте разрешение пиков двух веществ, имеющих времена удерживания 120 и 140 секунд при их хроматографическом разделении в колонке, имеющей эффективность 1500 теоретических тарелок

11. Рассчитайте значение логарифмического индекса удерживания Ковача для неизвестного соединения, если в условиях газохроматографического определения его исправленное время удерживания составляет 4,5 минуты. Исправленные времена удерживания *n*-нонана и *n*-декана в данных условиях равны 3,4 и 4,7 минуты.

12. При количественном анализе смеси метана, этана, пропана и бутана с использованием катарометра была получена хроматограмма, на которой площади пиков, соответствующих данным веществам, были равны 400, 210, 120 и 65 мм². Рассчитайте массовые доли компонентов в анализируемой смеси, если массовые поправочные коэффициенты для

детектора по теплопроводности составляют для пропана и бутана – 0,68, для этана - 0,59, а для метана – 0,45.

13. При газохроматографическом определении этилового спирта в крови в виде этилнитрита с использованием *n*-пропилового спирта (*n*-пропилнитрита) в качестве внутреннего стандарта на полученной хроматограмме высота пика, соответствующего этилнитриту, оказалась равной 105,0 мм, а *n*-пропилнитриту 88,0 мм. Рассчитайте концентрацию (г/л) этанола в исследуемом образце крови, если зависимость отношения высот пиков (K_h) этилнитрита и пропилнитрита от концентрации этанола в образце (г/л) описывается уравнением: $K_h = 0,45c + 0,12$.

14. Определение пестицида метафоса в растительном сырье проводили методом ГЖХ. Пробу массой 50,00 г образца высушенного сырья поместили в колбу и прибавили к ней 50 мл ацетона и 20 мл воды. Полученную смесь встряхивали в течение 1 часа, затем выдерживали на холоду в течение 30 минут и фильтровали, после чего ацетон упаривали. Из оставшейся водной фазы метафос экстрагировали хлороформом (трижды по 5 мл). Экстракт сушили и упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 1,00 мл ацетона и затем 1,0 мкл полученного ацетонового раствора вводили в испаритель хроматографа. Рассчитайте массу метафоса, содержащегося в 100 г исследуемого растительного сырья, если площадь пика, соответствующего метафосу, на полученной хроматограмме оказалась равной 1000 ед. При введении в хроматограф 1,0 мкл ацетонового раствора с концентрацией метафоса 50,0 нг/мл площадь пика была равна 600 ед, а при введении такого же объема раствора с концентрацией 100,0 нг/мл – 1300 ед. Степень извлечения метафоса из растительного сырья составляет 75%.

15. При разделении смеси веществ методом тонкослойной хроматографии для вещества X получены такие результаты: расстояние от линии старта до центра пятна – 44,6 мм, расстояние от линии старта до нижней границы пятна – 42,6 мм, расстояние от нижней до верхней границы пятна – 4,2 мм. Расстояние между линией старта и линией фронта растворителя равно 100 мм. Рассчитайте значение R_f , а также число теоретических тарелок и высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

16. Рассчитайте значение разрешения для двух веществ при их разделении методом ТСХ, если при выбранных условиях хроматографирования расстояние между центрами пятен данных веществ равно 5,2 мм, а расстояния между верхней и нижней границами пятна – 4,2 мм для одного вещества и 4,0 мм для другого.

17. Количественное определение эргокальциферола в субстанции проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), используя в качестве неподвижной фазы силикагель, а в качестве подвижной – смесь пентанола и гексана (3:997). Пробу массой 10,1 мг образца субстанции эргокальциферола растворили без нагревания в 10 мл толуола и довели подвижной фазой до объема 100 мл (раствор А). Аналогич-

ным образом поступили с 10,0 мг стандартного образца эргокальциферола (раствор В). Отношение площадей пиков эргокальциферола на хроматограммах, полученных при анализе растворов А и В, оказалось равным 0,990. Рассчитайте массовую долю эргокальциферола в образце.

18. Однородность дозирования фолиевой кислоты в таблетках определяли методом ВЭЖХ. Испытуемую таблетку поместили в 40 мл смеси 0,57% (m/V) калия гидрофосфата и метанола (800:135 по объему), перемешивали в течение 20 минут, после чего довели объем раствора этим же растворителем до 50,0 мл и профильтровали. Хроматографическое определение проводили на колонке Spherisorb ODS 1; подвижная фаза – смесь метанола и раствора, содержащего натрия перхлорат и калия дигидрофосфат, доведенного до pH 7,2 0,1 М раствором КОН; детектирование – спектрофотометрическое (277 нм). Отношение площадей пиков фолиевой кислоты на хроматограммах, полученных при анализе раствора, приготовленного из испытуемой таблетки, и анализе $7,00 \cdot 10^{-4}$ % (m/V) раствора фолиевой кислоты в смеси раствора калия гидрофосфата и метанола, оказалось равным 2,90. Рассчитайте массу фолиевой кислоты в испытуемой таблетке.

19. Навеску сильнокислотного катионообменника в H^+ -форме массой 2,52 г поместили в колонку. Затем через нее пропустили 200 мл 1 М NaCl и промыли водой до нейтральной реакции. Элюат и промывные воды собрали в мерную колбу вместимостью 500,0 мл. Для титрования 25,00 мл полученного раствора потребовалось 10,00 мл $5,022 \cdot 10^{-2}$ М NaOH. Определите динамическую емкость катионообменника (ммоль/г)

20. При стандартизации раствора NaOH навеску NaCl ($M = 58,44$ г/моль) массой 0,7520 г растворили в воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 10,00 мл полученного раствора пропустили со скоростью 3 мл/мин через колонку с катионообменником КУ-2 в H^+ -форме, после чего промыли колонку водой до нейтральной реакции. Промывные воды присоединили к элюату. Для титрования полученной смеси потребовалось 14,25 мл стандартизуемого раствора NaOH. Определите молярную концентрацию NaOH в данном растворе.

21. Пробу, содержащую цитрат натрия ($M = 258,1$ г/моль), растворили в свежeproкипяченной и охлажденной воде в мерной колбе вместимостью 100,0 мл и довели объем раствора водой до метки. Затем 10,0 мл полученного раствора количественно перенесли на колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме. Жидкости дали стечь со скоростью 20–25 капель в минуту. Колонку промыли свежeproкипяченной и охлажденной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Фильтрат и промывные воды собрали в колбу и оттитровали 0,0500 М раствором NaOH (индикатор – фенолфталеин). Рассчитайте массу цитрата натрия в пробе, если для титрования было израсходовано 19,80 мл раствора щелочи.

ОТВЕТЫ

Раздел 1

1. Величина 0,286 является промахом; $\bar{x} = 0,114$ мг/л; $S^2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$; $S = 4,69 \cdot 10^{-3}$; $S_{\bar{x}} = 2,35 \cdot 10^{-3}$; $S_r = 4,11 \cdot 10^{-2}$; $\Delta x = \pm 0,007$.

2. $\bar{x} = 3,08$; $S^2 = 3,53 \cdot 10^{-3}$; $S = 5,94 \cdot 10^{-2}$; $S_{\bar{x}} = 2,66 \cdot 10^{-2}$; $S_r = 1,93 \cdot 10^{-2}$; $\Delta x = \pm 0,07$. Результаты не отличаются ($t_{\text{эксп}} = 0,51$; $t_{\text{крит}} = 2,31$).

3. Статистически достоверных различий в воспроизводимости нет ($F_{\text{эксп}} = 4,35$; $F_{\text{крит}} = 5,41$). Средние значения различаются ($t_{\text{эксп}} = 4,0$; $t_{\text{крит}} = 2,31$).

4. $F_{\text{эксп}} = 1,5$; $F_{\text{крит}} = 6,59$; $t_{\text{эксп}} = 3,0$; $t_{\text{крит}} = 2,37$. Средние значения имеют статистически достоверные различия.

5. Средний результат анализа соответствует паспортному содержанию вещества ($t_{\text{эксп}} = 1,7$; $t_{\text{крит}} = 2,78$).

6. $A = 2,78$ м; 0,158 мг.

7. 1,67 мкг.

8. 48 мкг.

9. 40,0 мкг.

10. 12,0 мг/л.

Раздел 2

1. $2,00 \cdot 10^{-5}$ м; $1,50 \cdot 10^{13}$ Гц; 5,99 кДж/моль; инфракрасный диапазон.

2. $2,39 \cdot 10^{-7}$ м (239 нм); $1,25 \cdot 10^{15}$ Гц; $4,18 \cdot 10^4$ см⁻¹; ультрафиолетовый диапазон.

3. $1,305 \cdot 10^4$ см⁻¹; $3,91 \cdot 10^{14}$ Гц; 156 кДж/моль.

4. 207; $2,81 \cdot 10^4$.

5. 0,604 мг/л.

6. 1,96 мг/л.

7. $1,76 \cdot 10^3$.

8. 1,08 мкг.

9. 320.

10. 0,489 мг/мл.

11. $5,31 \cdot 10^5$ МЕ.

12. 2,82%.

13. 1,02%.

14. $2,78 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

15. $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

16. 7,90.

17. 136 мкг.

18. 7,9 мкг/мл.

19. 20 мкг.

20. 833 мкг.

21. 2,0 мг.

22. 50 г.

23. +50,0.

24. 6,65°.
25. +100.
26. 10,3%.

Раздел 3

1. 0,44 мг/л ($7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л).
2. -0,286 В.
3. 0,06 В.
4. 1,74 мг.
5. 0,08%.
6. $1,80 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
7. 8,65%.
8. 482 с.
9. 76,8 мг.
10. $5,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.
11. 4,01 мг.
12. 155 мкг.
13. $4,97 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
14. 10,2 мг.
15. 10,7 мг.

Раздел 4

1. $1,6 \cdot 10^3$.
2. 20,7.
3. 63 мл.
4. 36.
5. 75,0%; $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
6. 3,25.
7. 95,8%.
8. 80%, 94%.
9. $1,3 \cdot 10^3$; 0,77 мм.
10. 1,49.
11. 987.
12. 41,9% (метан); 28,8% (этан); 19,0% (пропан); 10,3% (бутан).
13. 2,4 г/л.
14. 210 нг.
15. 0,446; $1,65 \cdot 10^3$; $6,1 \cdot 10^{-2}$ мм.
16. 1,3.
17. 98,0%.
18. 1,02 мг.
19. 3,99 ммоль/г.
20. $9,030 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
21. 0,852 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера [и др.]. – М.: «Мир»: ООО «Издательство АСТ», 2004. – Т. 2.
2. Васильев, В.П. Аналитическая химия: учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец.: в 2 кн. / В.П. Васильев. – 5-е изд., стер. – М.: Дрофа. – 2005. – Кн. 2.
3. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учеб. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М.: Новое знание; Минск: Новое знание, 2010.
4. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 2.
5. Основы аналитической химии: учеб. для вузов в 2 кн. / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 2.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002.
7. Отто, М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. / М. Отто. – М.: Техносфера, 2003. – Т. 2.

Учебное издание

ЖЕРНОСЕК Александр Константинович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Сборник задач

Печатается в авторской редакции

Технический редактор

Г.В. Разбоева

Компьютерный дизайн

Е.В. Малнач

Подписано в печать 06.06.2012. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 2,67. Уч.-изд. л. 2,23. Тираж. 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение – учреждение образования

«Витебский государственный университет им. П.М. Машерова»

ЛИ № 02330 / 0494385 от 16.03.2009.

Отпечатано на ризографе учреждение образования

«Витебский государственный университет им. П.М. Машерова»

210038, Витебск, Московский проспект, 33.