

ЗАДАЧНИК ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

*Допущено Министерством
высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1972

Задачник по физико-химическим методам анализа. Изд. «Химия», 1972, стр. 268.

Книга содержит задачи и примеры по всем основным методам физико-химического анализа (колориметрическому, потенциометрическому, спектроскопическому и др.) и методам физико-химического разделения (хроматографического, экстракционного и др.).

В каждой главе даны задачи и упражнения трех типов.

Задачник предназначается для студентов высших учебных заведений и может быть полезен для студентов химико-технологических техникумов.

Книга содержит 81 рисунок, 44 таблицы, 38 библиографических ссылок.

Ю. С. Ляликов, М. И. Булатов, В. И. Бодю, С. В. Крачун

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Глава I. Математическая обработка результатов анализа	9
§ 1. Примеры решения задач	11
§ 2. Многовариантные задачи	19
§ 3. Задачи	22
§ 4. Задания для программированного опроса	32
Глава II. Колориметрические методы анализа	35
§ 1. Примеры решения задач	35
§ 2. Многовариантные задачи	37
§ 3. Задачи	40
§ 4. Задания для программированного опроса	48
Глава III. Фотометрические методы анализа	52
§ 1. Примеры решения задач	52
§ 2. Многовариантные задачи	58
§ 3. Задачи	62
Глава IV. Рефрактометрический метод анализа	76
§ 1. Примеры решения задач	76
§ 2. Многовариантные задачи	78
§ 3. Задачи	80
§ 4. Задания для программированного опроса по фотометрии и рефрактометрии	84

Глава V. Поляриметрический метод анализа 87

- § 1. Примеры решения задач 87
- § 2. Многовариантные задачи 88
- § 3. Задачи 89

Глава VI. Другие оптические методы анализа 93

- § 1. Задачи 93
- § 2. Задания для программированного опроса по поляриметрическому, нефелометрическому и люминесцентному методам анализа 99
- § 3. Задания по оптическим методам анализа для машинного программированного обучения 102

Глава VII. Спектральные методы анализа . . 110

- § 1. Примеры решения задач 110
- § 2. Многовариантные задачи 113
- § 3. Задачи 116
- § 4. Задания для программированного опроса 132

Глава VIII. Электролиз и кулонометрический метод анализа 137

- § 1. Примеры решения задач 137
- § 2. Многовариантные задачи 138
- § 3. Задачи 140
- § 4. Задания для программированного опроса 143

Глава IX. Кондуктометрический метод анализа 146

- § 1. Примеры решения задач 146
- § 2. Многовариантные задачи 147
- § 3. Задачи 147

Глава X. Потенциометрические методы анализа 157

- § 1. Примеры решения задач 157
- § 2. Многовариантные задачи 161

- § 3. Задачи 163

- § 4. Задания для программированного опроса 170

Глава XI. Полярографические методы анализа 174

- § 1. Примеры решения задач 174
- § 2. Многовариантные задачи 178
- § 3. Задачи 179
- § 4. Задания для программированного опроса 189
- § 5. Задания по электрохимическим методам анализа для машинного программированного обучения 192

Глава XII. Другие методы анализа 198

- § 1. Примеры решения задач 198
- § 2. Задачи 201
- § 3. Задания для программированного опроса 212

Глава XIII. Физико-химические методы разделения 216

- § 1. Примеры решения задач 216
- § 2. Задачи 219
- § 3. Задания для программированного опроса 227

Глава XIV. Кинетические методы анализа и комбинированные задачи 231

- § 1. Примеры решения задач 231
- § 2. Задачи 234

Глава XV. Указания к решению задач и ответы 244

- § 1. Указания к решению задач 244
- § 2. Ответы на задачи 248

Рекомендуемая литература . . . 269

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курсы физико-химических методов анализа включены в учебные планы многих учебных заведений. Однако в многочисленных учебниках и практических руководствах задачам уделено недостаточное внимание. Авторы настоящего учебного пособия задались целью восполнить этот пробел и подобрать задачи по основным методам физико-химического анализа и методам разделения веществ.

В последнее время в практику обучения в высшей школе вводят методы программированного обучения, поэтому почти в каждую главу включены задания для программированного опроса.

Большинство глав состоит из следующих параграфов.

Примеры решения задач.

Многовариантные задачи. В этот раздел включены задачи на элементарные однотипные расчеты по определенной формуле или закону.

Задачи. В этом разделе даны задачи трех типов: А, Б, В. Задачи типа А предназначены главным образом для учащихся техникумов и лаборантов заводских лабораторий. Задачи типа Б сложнее, они рекомендуются для студентов университетов и институтов. Наконец, задачи типа В, для решения которых необходимо использовать литературные или справочные данные, рассчитаны на наиболее подготовленных учащихся, желающих специализироваться в области физико-химических методов анализа. В некоторых задачах типа Б и В используют физико-химические методы для определения констант — произведений растворимости, констант комплексообразования и других.

Задания для программированного опроса. В каждое задание включено 10 вопросов, посвященных одному или нескольким методам. На каждый вопрос дается четыре ответа, из которых один правильный или наиболее полный.

В некоторых случаях в целях апробирования мы привели задания для программированного обучения.

Чтобы научить студентов пользоваться справочной литературой, авторы сочли целесообразным в ряде задач, отмеченных одной звездочкой, не приводить некоторых сведений (плотности растворов, окислительно-восстановительные потенциалы,

электропроводности и др.). В качестве основного справочника рекомендуется семитомное издание «Справочника химика», использование данных из других справочников может привести к некоторым отклонениям в ответах. В тех случаях, когда требуется использовать другие справочники, это оговаривается в указаниях к данной задаче.

Для сложных задач, отмеченных двумя звездочками, главным образом типов Б и В, в конце книги даны указания на ход решения задачи. Понятно, что не следует сразу обращаться к этим указаниям.

В конце книги приведен перечень литературы, рекомендуемой для изучения или повторения теоретических основ отдельных физико-химических методов.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам задачника — заслуженному деятелю науки и техники Тат. АССР доктору химических наук профессору К. Н. Мочалову и доктору химических наук профессору Ю. А. Клячко за ценные указания и советы, способствовавшие улучшению книги.

Задачник является первой попыткой составления такого пособия, и авторы с благодарностью примут замечания и предложения, которые помогут улучшить книгу.

Авторы

Глава I

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для обработки результатов анализа применяют либо метод статистической обработки, либо метод приближенных вычислений. Первый метод используют в примерах 1 и 2, многовариантной задаче 1 и задачах 1—4, 13, 14, 22—25, второй метод используют в остальных задачах.

Краткие теоретические сведения по математической обработке результатов анализа изложены в книге «Физико-химические методы анализа», практическое руководство, под редакцией В. Б. Алесковского и К. Б. Яцимирского, Изд. «Химия», 1971, в учебнике «Физико-химические методы анализа» Ю. С. Ляликова, издание четвертое, Изд. «Химия», 1964. Более полные сведения можно получить в книгах, приведенных в списке литературы в конце задачника.

Принятые обозначения

Статистические методы

Среднее арифметическое значение измеренных величин

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Число измерений n .

Генеральная дисперсия при бесконечно большом числе измерений

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Выборочная дисперсия для ограниченного числа измере-

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

Стандартное отклонение отдельного измерения $S = \sqrt{S^2}$.

Стандартное отклонение от среднего арифметического

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Доверительная вероятность α .

Коэффициент нормированных отклонений (коэффициент

Стьюдента) $t_{\alpha, K}$.

Число степеней свободы $K = n - 1$.

Точность определения при выбранной доверительной вероятности $\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha, K} S_{\bar{x}}$.

Относительная ошибка прямого определения $\Delta = \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{x}} \cdot 100$.

Доверительный интервал определяемой величины $\Delta x = \bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha}$.

$$\text{Критерий } F: F = \frac{S_1^2}{S_2^2}.$$

$$\text{Критерий } Q: Q = \frac{x_1 - x_2}{R}.$$

Размах варьирования $R = x_{\max} - x_{\min}$.

Разность соседних измеряемых величин, одна из которых сомнительна, $x_1 - x_2$.

Метод приближенных вычислений

Абсолютная ошибка измеряемых величин f_x, f_y .

Относительная ошибка измеряемых величин $\delta_{x(y)} =$

$$= \frac{f_{x(y)}}{x(y)} \cdot 100.$$

Чтобы не затруднять читателя поисками необходимых табличных данных, мы приводим необходимые для решения задач коэффициенты Стьюдента, значения критериев F и Q .

Коэффициенты нормированных отклонений (коэффициенты Стьюдента):

K	1	2	3	4	5
$t_{\alpha, K}$ при $\alpha = 0,95$. . .	12,706	4,303	3,182	2,776	2,571
при $\alpha = 0,99$. . .	63,657	9,925	5,841	4,604	4,032
K	6	7	8	9	10
$t_{\alpha, K}$ при $\alpha = 0,95$. . .	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228
при $\alpha = 0,99$. . .	3,707	3,499	3,355	3,250	3,169

Критерии F при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

Число опытов в серии	Число серий опытов						
	2	3	4	5	6	8	10
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,39
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,78
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06
8	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34
10	4,10	3,71	3,43	3,33	3,22	3,07	2,97

Критерии Q :

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q при $\alpha = 0,95$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,42
при $\alpha = 0,99$	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,55	0,53

§ 1: ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. При определении молибдена в руде в параллельных пробах были найдены следующие количества MoO_3 из навесок по 0,5000 г: 0,02851; 0,02856; 0,02873; 0,02852; 0,02831; 0,02856; 0,02851; 0,02853; 0,02855; 0,02850.

Обработать эти данные по правилам математической статистики и определить процентное содержание молибдена в руде.

Решение. Перед статистической обработкой опытных данных проверяем, нет ли среди них резко отличающихся вследствие грубых ошибок. При наличии таковых исключаем их из числа статистически обрабатываемых величин. Для этого располагаем экспериментальные данные в порядке возрастания: 0,02831; 0,02850; 0,02851; 0,02851; 0,02852; 0,02853; 0,02855; 0,02856; 0,02856; 0,02873.

Предполагаем, что значения 0,02831 и 0,02873 недостоверны. Рассчитываем для этих величин критерии Q :

$$Q_1 = \frac{0,02850 - 0,02831}{0,02873 - 0,02831} = 0,45$$

$$Q_{10} = \frac{0,02873 - 0,02856}{0,02873 - 0,02831} = 0,41$$

Для $\alpha = 0,95$ и $n = 10$ табличное значение Q равно 0,42. Так как $Q_{\text{табл}}$ меньше или почти равно значению Q_1 и Q_{10} , оба значения x_1 и x_{10} недопустимы и поэтому исключаются. Остальные данные заносим в таблицу, находим среднее арифметическое значение содержания MoO_3 $\bar{g}$, стандартное отклонение S и точность определения ϵ_α .

g	$\bar{g}$	$(g - \bar{g}) 10^5$	$(g - \bar{g})^2 10^{10}$	S
0,02850	0,02853	-3	9	$\sqrt{\frac{40 \cdot 10^{-10}}{8-1}} =$ $= \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10}} =$ $= 2,39 \cdot 10^{-5}$
0,02851		-2	4	
0,02851		-2	4	
0,02852		-1	1	
0,02853		0	0	
0,02855		+2	4	
0,02856		+3	9	
0,02856		+3	9	
			40	

$$\epsilon_{0,95} = \frac{t_{\alpha K} S}{\sqrt{n}} = \frac{2,37 \cdot 2,39 \cdot 10^{-5}}{2,82} = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ г} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

Оценивая наличие грубых ошибок по критериям $\epsilon_\alpha \sqrt{2}$ и $3S_x$, получаем:

$$S_x = \frac{S}{n} = \frac{2,39 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{8}} = \frac{2,39 \cdot 10^{-5}}{2,82} = 8,5 \cdot 10^{-6}$$

$$3S_x = 3 \cdot 8,5 \cdot 10^{-6} = 2,55 \cdot 10^{-5} \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\epsilon_{0,95} \sqrt{2} = 1,98 \cdot 10^{-5} \cdot 1,4 = 2,78 \cdot 10^{-5} \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

Как видно из таблицы, ни одно из отклонений от среднего не выходит за пределы найденных значений, следовательно, в этих измерениях грубые ошибки отсутствуют. Среднее значение измеряемой величины, в которое попадает 95% всех измерений, составляет $(0,02853 \pm 0,00002) \text{ г MoO}_3$.

Воспользовавшись пересчетным коэффициентом MoO_3 на Mo — 0,6666, получаем значение процентного содержания молибдена в руде:

$$\frac{(0,02853 \pm 0,00002) \cdot 0,6666 \cdot 100}{0,5000} = (3,803 \pm 0,003) \%$$

Пример 2. Для определения нормальности раствора HCl было взято три навески Na_2CO_3 : 159,0; 174,9 и 190,8 мг (при двукратном взвешивании отклонение не превышало $\pm 0,1$ мг). Навески были растворены в 25 мл воды. На каждое титрование отбирали по 5 мл раствора, поэтому объем израсходованной кислоты затем умножали на 5 — из расчета на всю навеску. На титрование были израсходованы следующие объемы соляной кислоты (в мл):

V_1		15,10	15,15	15,07	15,05
V_2		16,60	16,65	16,65	16,55
V_3		18,10	18,15	18,07	18,05

Рассчитать наиболее вероятное значение нормальности раствора HCl , точность и относительную ошибку определения при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$.

Решение. Рассчитываем для каждой серии: среднюю величину объема

$$\bar{V}_i = \frac{\sum V_i}{n}$$

выборочную дисперсию величин объемов

$$S_{V_i}^2 = \frac{\sum (V - \bar{V}_i)^2}{n - 1}$$

выборочную дисперсию величин навесок, которая при двукратном взвешивании для всех серий будет одинаковой:

$$S_{p_i}^2 = \frac{\sum (p_i - \bar{p})^2}{n - 1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 - 1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мг}$$

дисперсию величин нормальности

$$S_{N_i}^2 = \frac{\partial \left(\frac{p_i}{\partial V_i} \right)^2}{\partial V_i} S_{V_i}^2 + \frac{\partial \left(\frac{p_i}{\partial p_i} \right)^2}{\partial p_i} S_{p_i}^2 =$$

$$= \frac{p_i^2 S_{V_i}^2}{53^2 V_i^4} + \frac{S_{p_i}^2}{53^2 V_i^2}$$

Все расчетные данные удобно свести в таблицу.

Серия опытов	n_i	$p_i, \text{мг}$	$\bar{V}_i, \text{мл}$	$S_{V_i}^2 = \frac{\sum (V_i - \bar{V}_i)^2}{n_i - 1}$	$N_i = \frac{P_i}{\sum \text{Na}_2\text{CO}_3 \bar{V}_i}$	$S_{N_i}^2$
1	4	159,0	15,09	$\frac{57 \cdot 10^{-4}}{3} = 1,9 \cdot 10^{-3}$	$\frac{159,0}{53 \cdot 15,09} = 0,1988$	$\frac{159^2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-3}}{53^2 \cdot 15,09^4} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{53^2 \cdot 15,09^2} =$ $= 32,9 \cdot 10^{-8} + 3,1 \cdot 10^{-8} =$ $= 3,60 \cdot 10^{-7}$
2	4	174,9	16,59	$\frac{69 \cdot 10^{-4}}{3} = 2,3 \cdot 10^{-3}$	$\frac{174,90}{53 \cdot 16,59} = 0,1989$	$\frac{174,9^2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-3}}{53^2 \cdot 16,59^4} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{53^2 \cdot 16,59^2} =$ $= 33,0 \cdot 10^{-8} + 2,6 \cdot 10^{-8} =$ $= 3,56 \cdot 10^{-7}$
3	4	190,8	18,09	$\frac{57 \cdot 10^{-4}}{3} = 1,9 \cdot 10^{-3}$	$\frac{190,8}{53 \cdot 18,09} = 0,1991$	$\frac{190,8^2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-3}}{53^2 \cdot 18,09^4} + \frac{2 \cdot 10^{-2}}{53^2 \cdot 18,09^2} =$ $= 23,0 \cdot 10^{-8} + 2,2 \cdot 10^{-8} =$ $= 2,52 \cdot 10^{-7}$

Для проверки значимости различия между данными всех трех серий применяют критерий F :

$$F_{1-2} = \frac{S_{N_1}^2}{S_{N_2}^2} = \frac{3,60 \cdot 10^{-7}}{3,56 \cdot 10^{-7}} \approx 1$$

$$F_{1-3} = \frac{S_{N_1}^2}{S_{N_3}^2} = \frac{3,60 \cdot 10^{-7}}{2,52 \cdot 10^{-7}} = 1,43$$

$$F_{2-3} = \frac{S_{N_2}^2}{S_{N_3}^2} = \frac{3,56 \cdot 10^{-7}}{2,52 \cdot 10^{-7}} = 1,42$$

Обработка результатов наблюдений.

Критерий F для $\alpha = 0,95$ и $n - 1 = 3$ равен 9,28 (см. табл. на стр. 11). Следовательно, между данными всех серий статистически значимого различия нет.

Поэтому среднее значение $\bar{N}$, дисперсию S_N^2 и ϵ_α рассчитывают по данным всех серий:

$$\bar{N} = \frac{n_1 \bar{N}_1 + n_2 \bar{N}_2 + n_3 \bar{N}_3}{n_1 + n_2 + n_3} = \frac{4 \cdot 0,1988 + 4 \cdot 0,1989 + 4 \cdot 0,1991}{4 + 4 + 4} =$$

$$= 0,1989 \text{ г-экв/л}$$

$$S_N^2 = \frac{n_1 S_{N_1}^2 + n_2 S_{N_2}^2 + n_3 S_{N_3}^2 + n_1 (\bar{N}_1 - \bar{N})^2 + n_2 (\bar{N}_2 - \bar{N})^2 + n_3 (\bar{N}_3 - \bar{N})^2}{n_1 + n_2 + n_3} =$$

$$= \frac{4 \cdot 3,60 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 3,56 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 2,52 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 1 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 4 \cdot 10^{-8}}{12} =$$

$$= \frac{4 \cdot 99,6 \cdot 10^{-8}}{12} = 3,40 \cdot 10^{-7}$$

Выбрав $t_{\alpha, K}$ для $\alpha = 0,95$ и $n_1 + n_2 + n_3 - 3$ степеней свободы (2,26), рассчитывают величину ϵ_α и доверительный интервал для величины N_{HCl} :

$$\epsilon_\alpha = t_{\alpha, K} \frac{S_N}{\sqrt{n_1 + n_2 + n_3}} = t_{\alpha, K} \sqrt{\frac{S_N^2}{n_1 + n_2 + n_3}} =$$

$$= 2,26 \sqrt{\frac{3,39 \cdot 10^{-7}}{12}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$$

$$N_{\text{HCl}} = \bar{N} \pm \epsilon_\alpha = 0,1989 \pm 0,0004 \text{ г-экв/л}$$

Относительная ошибка определения равна

$$\Delta = \pm \frac{e_a}{\bar{N}} 100 = \pm \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,1989} = \pm 0,20 \text{ отн. \%}$$

Решение этой задачи можно упростить, так как средние значения нормальности раствора HCl во всех сериях определений очень близки и $(\bar{N}_i - \bar{N}) < S_N$. Следовательно, величины N_i можно рассматривать как результаты прямых измерений, тогда

$$\bar{N} = \frac{1}{n} \sum N_i = \frac{1}{3} \sum \bar{N}_i = 0,1989 \text{ г-экв/л}$$

$$S_N^2 = \frac{\sum (\bar{N}_i - \bar{N})^2}{n-1} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

$t_{\alpha, K}$ для $\alpha = 0,95$ и $K = n - 1 = 2$ равно 4,3

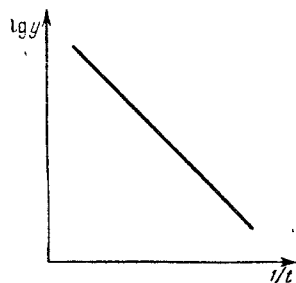
$$e_a = t_{\alpha, K} \cdot \frac{S_N}{\sqrt{n}} = 4,3 \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{3}} = 3,92 \cdot 10^{-4} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л}$$

$$N_{\text{HCl}} = \bar{N} \pm e_a = 0,1989 \pm 0,0004 \text{ г-экв/л}$$

$$\Delta = \pm \frac{e_a}{\bar{N}} \cdot 100 = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,1989} \cdot 100 = 0,20 \text{ отн. \%}$$

Пример 3. Размер зерна аустенита y в зависимости от температуры выдержки t определяется уравнением

$$y = A \cdot 10^{-B/t}$$



Какую систему координат надо выбрать, чтобы зависимость между y и t выражалась прямой?

Решение. Логарифмируя приведенное выражение, получаем:

$$\lg y = \lg A - \frac{B}{t}$$

Рисунок к примеру 3.

Вводя новые переменные $z = \lg y$ и $u = 1/t$, получаем уравнение прямой:

$$z = \lg A - Bu$$

Следовательно, график надо строить, откладывая по оси ординат $\lg y$, а по оси абсцисс $1/t$; график будет иметь вид, приведенный на рисунке.

Пример 4. Эквивалентная электропроводность (в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$) соляной кислоты при разных концентрациях ее (в г-экв/л) имеет следующие значения:

c	0,001	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
λ	421	415	412	407	399	391

Вывести методом средних уравнений зависимость между c и λ типа $\lambda = \lambda_\infty - k \sqrt[3]{c}$.

Решение. Вычисляем $\sqrt[3]{c}$ и делим все данные на две группы:

I			II		
λ_1	c_1	$\sqrt[3]{c_1}$	λ_2	c_2	$\sqrt[3]{c_2}$
421	0,001	0,10	415	0,005	0,17
412	0,010	0,22	407	0,020	0,27
399	0,050	0,37	391	0,100	0,47
1232		0,69	1213		0,91

Составляем два уравнения:

$$1232 = 3\lambda_\infty - k \cdot 0,69; \quad 1213 = 3\lambda_\infty - k \cdot 0,91$$

Решая эту систему, получаем:

$$k = \frac{1232 - 1213}{0,91 - 0,69} = 86$$

$$\lambda_\infty = \frac{1232 + 86 \cdot 0,69}{3} = 431$$

Искомое уравнение, следовательно, имеет вид

$$\lambda = 431 - 86 \sqrt[3]{c}$$

Сравнивая экспериментальные данные со значениями λ , рассчитанными по уравнению, получаем:

c	0,001	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
$\lambda_{\text{эксп}}$	421	415	412	407	399	391
$\lambda_{\text{выч}}$	423	417	412	408	399	391
$\Delta \lambda = \lambda_{\text{выч}} - \lambda_{\text{эксп}}$	+2	+2	0	+1	0	0

Сходимость результатов удовлетворительная.

Пример 5. Между двумя величинами x и y существует зависимость типа

$$y^2 = A + \frac{B}{x}$$

На основании приведенных значений x и y определить коэффициенты A и B для этого уравнения:

x	1,54	0,80	0,48	0,36	0,29	0,24	0,21	0,20
y	3,3	4,1	4,7	5,0	5,6	5,9	6,0	6,6

Решение. Вычисляем величины $1/x$ и y^2 :

$1/x$	0,65	1,25	2,10	2,80	3,40	4,20	4,75	5,00
y^2	11,0	16,8	22,2	25,0	31,4	34,8	36,0	43,6

По вычисленным значениям y^2 и $1/x$ строим график (см. рисунок).

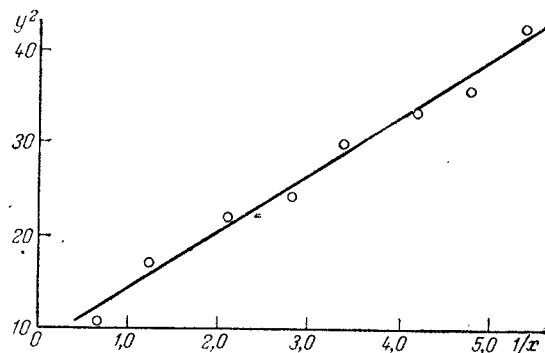


Рисунок к примеру 5.

Применяя метод наименьших квадратов, составляем таблицу значений указанных функций.

y^2	$1/x$	$y^2(1/x)$	$(1/x)^2$	y^2	$1/x$	$y^2(1/x)$	$(1/x)^2$
11,0	0,65	7,15	0,42	34,8	4,20	146,0	17,64
16,8	1,25	21,10	1,56	36,0	4,75	171,0	22,56
22,2	2,10	46,6	4,41	43,6	5,00	218,0	25,00
25,0	2,80	70,0	7,84				
31,4	3,40	106,0	11,56	220,8	24,15	785,85	90,99

На основании табличных данных находим:

$$\left(\frac{1}{x}\right)^2 = (24,15)^2 = 580$$

Отсюда по известным уравнениям определяем A и B :

$$A = \frac{\sum \frac{1}{x} \sum \frac{1}{x} y^2 - \sum \left(\frac{1}{x}\right)^2 \sum y^2}{\left(\sum \frac{1}{x}\right)^2 - n \sum \left(\frac{1}{x}\right)^2} = \frac{24,15 \cdot 785,85 - 90,99 \cdot 220,8}{580 - 8 \cdot 90,99} = 7,9$$

$$B = \frac{\sum \frac{1}{x} \sum y^2 - n \sum \frac{1}{x} y^2}{\left(\sum \frac{1}{x}\right)^2 - n \sum \left(\frac{1}{x}\right)^2} = \frac{24,15 \cdot 220,8 - 8 \cdot 785,85}{580 - 8 \cdot 90,99} = 6,5$$

Уравнение имеет вид

$$y^2 = 7,9 + \frac{6,5}{x}$$

Проверяем выведенное уравнение, вычисляя y^2 и сравнивая полученные величины с экспериментальными данными.

Экспериментальные данные		Вычислено по уравнению		
$1/x$	y^2	y^2	Δy	Δy^2
0,65	11,0	9,6	-1,4	1,96
1,25	16,8	15,7	-1,1	1,21
2,10	22,2	21,5	-0,7	0,49
2,80	25,1	26,1	+1,0	1,00
3,40	30,8	30,0	-0,8	0,64
4,20	34,1	35,2	+0,9	0,81
4,75	36,0	38,4	+2,4	5,76
5,25	43,2	41,7	-1,5	2,25
				14,12

Стандартное отклонение отдельного измерения равно

$$S = \sqrt{\frac{14,12}{8-1}} = \sqrt{2,02} = 1,3$$

Следовательно, значения y^2 и y достаточно измерять с точностью до единицы.

§ 2. МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Рассчитать значение x по приведенным данным и определить абсолютную и относительную ошибку расчета.

Вариант	Уравнение	A	B	C	D
I	$x = \frac{A+B-2D}{C}$	$58,02 \pm 0,01$	$21,6 \pm 0,2$	$0,854 \pm 0,001$	$0,850 \pm 0,005$
II	$x = \frac{A+5C}{BD}$	$10,80 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,02$	$100,5 \pm 0,5$	$21,75 \pm 0,05$
III	$x = \frac{AC}{B+D}$	$10,5 \pm 0,1$	$2,68 \pm 0,04$	$2,0 \pm 0,1$	$10,56 \pm 0,02$
IV	$x = \frac{(A^3-B^2)C}{D}$	$5,68 \pm 0,01$	$1,542 \pm 0,002$	$21,6 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,01$
V	$x = \frac{A \lg B}{5C-D}$	$124,6 \pm 0,3$	$18,96 \pm 0,02$	$1,65 \pm 0,05$	$0,056 \pm 0,001$
VI	$x = \frac{\lg A \lg B^2}{CD}$	$0,654 \pm 0,002$	$2,8 \pm 0,02$	$0,865 \pm 0,005$	$4,0 \pm 0,5$
VII	$x = \lg A \lg B C^D$	$2,6 \pm 0,2$	$57,5 \pm 0,5$	265 ± 2	$1,2 \pm 0,2$
VIII	$x = \frac{A-10B}{\lg C - \lg D}$	25 ± 1	$0,65 \pm 0,05$	280 ± 5	$5,67 \pm 0,01$

2. Найти координатные системы, в которых зависимости между x и y для указанных уравнений выражаются следующими прямыми:

$$\text{I. } \frac{1}{y} = A + B^x$$

$$\text{V. } A = \lg x \cdot \lg y$$

$$\text{II. } A = y^x$$

$$\text{VI. } A^y = Bx^C$$

$$\text{III. } A^y = B \cdot \frac{1}{x}$$

$$\text{VII. } \frac{A}{y} = B - C \cdot \frac{1}{\lg x}$$

$$\text{IV. } \lg y = A + B \cdot \frac{1}{x}$$

$$\text{VIII. } \frac{A}{y^2} = B \cdot \frac{1}{C - x^3}$$

3. Обработать приведенные ниже данные методами математической статистики, принимая доверительную вероятность равной 0,95.

Для оценки ошибок применять критерии: в примерах I—IV — Q; V, VI — $\epsilon_\alpha \sqrt{2}$; VII, VIII — $3S_x$.

I. Содержание железа в руде (в %): 55,56; 54,80; 55,30; 55,86; 53,56; 55,75; 55,50; 55,65; 56,00; 55,40.

II. Содержание фосфора в стали (в %): 0,056; 0,057; 0,051; 0,062; 0,054; 0,055; 0,058; 0,046; 0,053; 0,056.

III. Содержание меди в полупроводниковом германии (в $\% \cdot 10^5$): 3,0; 4,0; 4,0; 5,0; 2,0; 4,0; 1,0; 8,0; 7,0; 3,0.

IV. Количество сернокислого бария (в мг), полученного из 1 г навески соли: 256,3; 260,1; 260,2; 258,6; 250,3; 240,5; 253,6; 251,8; 257,0; 260,1.

Рассчитать содержание бария (в %).

V. Объем (в мл) 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, израсходованного на титрование раствора $FeSO_4$: 20,65; 21,00; 20,64; 20,54; 20,32; 20,60; 20,55; 20,60; 19,98; 20,65.

Рассчитать содержание железа (в мг).

VI. Количество двуокиси свинца (в мг), полученного из 0,5 г навески бронзы: 58,6; 51,0; 57,8; 54,3; 55,5; 55,7; 50,7; 41,8; 56,1; 59,5.

Рассчитать содержание свинца (в %).

VII. Объем (в мл) 0,15 н. раствора HCl , израсходованной на титрование 25 мл раствора $NaOH$: 5,76; 5,60; 5,86; 5,68; 5,65; 5,61; 5,70; 5,43; 5,65; 5,68.

Определить нормальность раствора $NaOH$.

VIII. Содержание хрома в стали (в %): 2,64; 2,59; 2,65; 2,65; 2,60; 2,58; 2,65; 2,60; 2,64; 2,69.

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. При определении меди в образце минерала из навески 1,5000 г были найдены следующие количества окиси меди (в мг): 580; 585; 545; 578; 592; 588; 580; 584; 602; 587; 586; 581; 579; 587.

Определить среднее содержание меди в минерале и $\epsilon_{0,95}$.

2. При анализе стандартного образца бронзы, содержащей 10,45% цинка, двумя аналитиками были получены следующие значения содержания цинка:

I	10,41	10,48	10,65	10,44	10,45
II	10,48	10,54	10,50	20,58	10,57
I	10,45	10,28	10,41	10,40	10,47
II	10,56	10,55	10,56	10,50	10,53

Определить среднее содержание цинка по данным каждого аналитика, $\epsilon_{0,95}$ и систематическую ошибку и сделать выводы об их работе.

3. При определении меди в растворе тремя аналитиками были получены следующие результаты:

Взято меди, г	Найдено меди, г			Взято меди, г	Найдено меди, г		
	1	2	3		1	2	3
0,0623	0,0613	0,0635	0,0622	0,2152	0,2142	0,2165	0,2150
0,0950	0,0938	0,0952	0,0955	0,2541	0,2533	0,2538	0,2545
0,1246	0,1238	0,1254	0,1240	0,2867	0,2870	0,2869	0,2867
0,1532	0,1521	0,1525	0,1535	0,3100	0,3100	0,3096	0,3098
0,1878	0,1869	0,1858	0,1882	0,3876	0,3875	0,3884	0,3880

Рассчитать точность определения каждым аналитиком и сделать выводы о возможных систематических ошибках.

4. При колориметрическом определении цинка были получены следующие результаты:

Взято цинка, мг	20	30	40	50	60	80	100	120
Найдено цинка, мг	19,2	28,7	37,4	45,2	54,2	75,8	96,8	119,4
Взято цинка, мг	140	160	180	200	220	240	260	280
Найдено цинка, мг	139,1	160,1	180,4	201,0	221,8	242,0	263,2	284,0

Найти стандартное отклонение отдельного определения и сделать выводы о наличии систематической ошибки при определении цинка данным колориметрическим методом.

5. При калибровке миллиамперметра серебряным кулонометром за 60 мин при разной силе тока были получены следующие количества осажденного серебра:

Сила тока, ма	10	25	50	75	100
Масса осадка серебра, мг	42,5	101,9	201,5	299,0	395,5

Построить график калибровки миллиамперметра и определить истинную силу тока, если миллиамперметр показывает 85 ма.

6. При калибровке бюретки были получены следующие объемы вытекающей воды:

Отсчет по бюретке, мл	Объемы вытекающей воды, мл			
5	4,90	4,92	4,90	4,95
10	9,88	9,90	9,86	9,87
15	15,02	15,04	15,00	14,98
20	20,12	20,10	20,14	20,15
25	25,04	25,08	25,08	25,10

Построить калибровочный график и определить истинный объем, если отсчеты объемов по бюретке 12,72 и 18,56 мл.

7. Молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора определяют по формуле

$$M = 1850 \frac{m}{V \Delta T}$$

где m — навеска вещества, $m = (1,4986 \pm 0,0002)$ г; V — объем воды, в которой растворена навеска, $V = (25,34 \pm 0,05)$ мл; ΔT — понижение температуры замерзания, $\Delta T = (1,25 \pm 0,01)^\circ \text{C}$.

В этой задаче и далее числа 0,0002; 0,05 и 0,01 — стандартные отклонения для измеряемых величин.

Найти точность и относительную ошибку определения и указать измерение, дающее наибольшую ошибку.

8. При некотором измерении расчет проводят по формуле

$$x = \frac{3,56^3 \sin 45^\circ 29' - \sqrt{0,687 \lg 25,2 + 4,678}}{\sqrt{158,44} - \lg 44,536 \lg 5,92}$$

Вычислить значение x , округляя данные по правилу знаков.

9. Для установки титра раствора KMnO_4 навеску щавелевой кислоты $1,0028 \pm 0,0002$ г растворяли в мерной колбе емкостью $250,38 \pm 0,05$ мл. Из колбы пипеткой отбирали $24,96 \pm 0,02$ мл раствора, на титрование которого было израсходовано $20,25 \pm 0,02$ мл раствора KMnO_4 . Найти титр раствора KMnO_4 с учетом достоверных значений наблюдения, точность, относительную ошибку определения и указать измерение, дающее наибольшую ошибку.

10. В образцах руды содержатся следующие количества компонентов x и y (в %):

x	22	34	43	46	54	64	67
y	11	13	16	17	18	19	24

Зависимость между величинами x и y выражается уравнением $y = A + Bx$.

Найти коэффициенты A и B .

11. Потенциал электрода, в зависимости от концентрации ионов водорода, определяют по формуле

$$E = +0,420 + 0,058 \lg c_{\text{H}}$$

Найти значение концентрации ионов водорода с учетом ошибки опыта, если потенциал равен $E = (0,250 \pm 0,002)$ в.

12. Для определения давления паров воды при разных температурах предложена формула

$$p = AB^{t/(C+t)}$$

где A , B и C — постоянные.

Выбрать системы координат, в которых зависимости между p и t выражались бы прямой.

13. При анализе стандартного раствора медной руды, содержащей 11,58% меди, новым методом были получены следующие данные: 11,50; 11,53; 11,60; 11,44; 11,48; 11,45; 11,43; 11,49; 11,45; 11,46; 11,44; 11,51; 11,44; 11,41; 11,45; 11,58; 11,70; 11,44; 11,48; 11,50; 11,47; 11,44; 11,46; 11,30; 11,49; 11,44; 11,49; 11,50; 11,43; 11,48.

Определить S , $\epsilon_{0,95}$ и сделать выводы о случайной и систематической ошибке нового метода определения меди в руде. При решении задачи ограничиться однократным исключением ошибок по критерию $\epsilon_a \sqrt{2}$.

14. Для определения содержания хлорида магния в рассоле несколько проб по 50 мл разбавляли водой до 100 мл. На титрование 10 мл этих растворов в пяти сериях опытов (I—V) были израсходованы следующие объемы (в мл) раствора комплексона III с титром по MgCl_2 , равным 0,00251 г/мл:

I	20,52	20,48	20,60	20,45	20,52
II	20,53	20,53	20,47	20,58	20,51
III	20,35	20,38	20,28	20,33	20,31
IV	20,59	20,45	20,50	20,62	20,47
V	20,23	20,56	20,42	20,84	20,60

Определить среднее содержание хлорида магния в рассоле, рассчитать S , $\epsilon_{0,95}$, определить наличие грубых ошибок, используя критерий Q .

15. Эталонный термометр на 25°C снабжен паспортом со следующими данными (в $^\circ\text{C}$):

Температура . . .	0	5	10	15	20	25
Поправка	0,00	−0,01	−0,04	−0,06	−0,02	+0,04

При сравнении калибруемого термометра с эталонным были отмечены следующие температуры (в $^\circ\text{C}$):

Калибруемый	0,00	6,00	11,00	14,00	21,00	25,00
Эталонный	0,02	6,04	11,08	14,10	20,98	24,94

Построить график поправок к калибруемому термометру и определить истинную температуру, если показания его $7,85$ и $18,22^\circ\text{C}$.

16. Удельную теплоемкость вещества определяют по формуле

$$c = \frac{M(t_K - t_H)}{m(t - t_K)}$$

где M — масса воды с поправкой на массу калориметра, $M = 500,4 \pm 0,2$ г; m — масса исследуемого вещества, $m = 120,5$ г; t — температура тела до погружения в воду, $t = (85,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$; t_K — конечная температура воды, $t_K = (18,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$; t_H — начальная температура воды, $t_H = (20,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Определить удельную теплоемкость вещества и относительную ошибку определения и выяснить, какое из измерений дает наибольшую ошибку.

17. При фотометрическом определении аммиака были получены следующие величины отсчета Δ по шкале фотоколориметра в зависимости от концентрации аммиака:

Концентрация, г/л	0,96	1,28	1,44	1,76	1,92	2,08
Отсчет по шкале фотоколориметра, Δ	27,5	38,1	45,7	59,1	69,0	82,4

Построить график зависимости отсчета от концентрации в логарифмической шкале, вычислить коэффициенты уравнения

$$\lg C = A + B \lg \Delta$$

Определить точность соблюдения этой зависимости по приведенным выше опытным данным.

18. Молярную рефракцию определяют по формуле

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Найти R и относительную ошибку определения, если масса 1 моль вещества $M = 78,12 \pm 0,02$, плотность $d = 0,8790 \pm 0,0005$; показатель преломления $n = 1,5016 \pm 0,0002$.

Выяснить, какое из измерений дает наибольшую ошибку.

19. Коэффициент вязкости вещества при разных температурах имеет следующие значения:

Температура, $^\circ\text{K}$	273	293	307	371	476
Вязкость, <i>снз</i>	1,66	1,55	1,48	1,26	1,08

Вычислить коэффициенты в уравнении зависимости вязкости от температуры, которое имеет вид

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}$$

Определить вязкость при температуре 350°K , какой температуре соответствует вязкость 1,35 *снз*.

20. Распределение салициловой кислоты между водой и бензолом характеризуется следующими концентрациями салициловой кислоты по слоям (в моль/л $\cdot 10^{-3}$):

в водном	3,63	6,68	9,40	12,60	21,00	28,30
в бензольном	1,84	5,04	9,77	14,60	32,90	53,30
в водном	55,80	75,60	91,20			
в бензольном	165,00	281,00	434,00			

Найти коэффициенты уравнения распределения, если оно имеет вид

$$\frac{c_B^n}{c_6} = K$$

где K и n — постоянные.

Найти, при какой концентрации салициловой кислоты она распределяется в водном и бензольном слоях в отношении 1:2,5. Какова концентрация салициловой кислоты в водном слое, если концентрация ее в бензольном слое 0,1 моль/л?

21. Между переменными существуют следующие зависимости:

$$2 + \lg y = A (\sin x)^b$$

$$10^y = A + \frac{B}{\sin x}; \quad \lg y = \frac{A}{B + \lg(x/C)}$$

Найти системы координат, в которых зависимости между x и y выражались бы прямой.

РАЗДЕЛ В

22. Три аналитика определяли из параллельных навесок по 0,5000 г разные составные части кристаллогидрата сульфата меди. Первый аналитик определял медь в виде окиси меди и нашел следующие количества CuO : 0,1875; 0,1864; 0,1869; 0,1874; 0,1880 г.

Второй аналитик определял серу в виде сульфата бария и нашел следующие количества BaSO_4 : 0,5450; 0,5441; 0,5452; 0,5445; 0,5450 г. Третий аналитик определял воду и нашел следующие количества ее: 0,0290; 0,0302; 0,0295; 0,298; 0,301 г.

Определить состав кристаллогидрата, оценить работу каждого аналитика, используя в качестве критерия $\epsilon_{0,95}$.

23**. Никелевую руду анализировали различными методами. В одном из них навеску руды растворяли в кислоте, обрабатывали соответствующим образом и в параллельных пробах определяли содержание никеля по интенсивности окрашенного раствора. Были получены следующие значения содержания никеля (в %): 2,54; 2,60; 2,55; 2,58; 2,55; 2,59; 2,55; 2,57; 2,54.

В другом опыте растворы навески руды были разделены на четыре аликвотные части, в которых также колориметрически определяли никель. В каждой аликвотной части (I—IV) найдено следующее содержание (в %):

I	2,41	2,43	2,39	2,40	2,41
II	2,55	2,54	2,58	2,55	2,56
III	2,45	2,48	2,47	2,50	2,46
IV	2,65	2,58	2,63	2,67	2,61

В третьем опыте отбирали четыре навески руды, растворы которых делили на три аликвотные части и в каждой части дважды определяли никель колориметрически. Содержание никеля в каждой навеске составляло (в %):

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Навеска 1	2,45	2,41	2,51	2,54	2,38	2,39	
2	2,61	2,57	2,70	2,65	2,61	2,66	
3	2,34	2,36	2,41	2,39	2,36	2,38	
4	2,45	2,48	2,54	2,51	2,63	2,61	

Определить для приведенных серий опытов среднее содержание никеля в руде (в %) и величины S , $S_{\bar{x}}$, $\epsilon_{0,95}$.

Для проверки значимости данных различных серий воспользоваться критерием F . Сделать вывод о наиболее рациональном способе отбора пробы и ее обработки.

24**. При определении марганца в стали с использованием разных схем отбора проб (см. рисунок) в

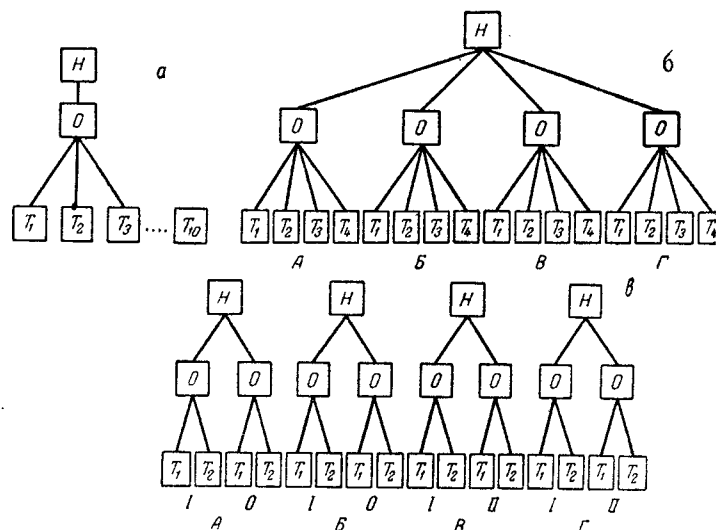


Рисунок к задаче 24. Схемы отбора проб: Н — навеска; О — обработка; Т — титрование.

параллельных определениях были найдены следующие значения содержания марганца (в %):

при отборе проб по схеме а 1,25; 1,24; 1,26; 1,26; 1,25; 1,24; 1,23; 1,25; 1,26.

при отборе проб по схеме б

	T_1	T_2	T_3	T_4
A	1,22	1,25	1,25	2,23
Б	1,28	1,30	1,27	1,31
В	1,18	1,20	1,17	1,20
Г	1,24	1,25	1,24	1,26

при отборе проб по схеме в

	I	II	III	IV
A	1,18	1,26	1,20	1,22
Б	1,31	1,26	1,25	1,29
В	1,24	1,32	1,27	1,17
Г	1,22	1,31	1,25	1,27

Определить величины $\varepsilon_{0,95}$ на отдельных этапах анализа и составить наиболее рациональную схему отбора проб.

25. При анализе новым методом образца цинковой руды, содержащей 3,57% цинка, были получены следующие результаты параллельных определений цинка: 3,57; 3,55; 3,68; 3,81; 3,56; 3,45; 3,55; 3,65; 3,54; 3,41; 3,40; 3,52; 3,76; 3,42; 3,47; 3,50; 3,55; 3,21; 3,45; 3,41; 3,52; 3,45; 3,65; 3,42; 3,57; 3,30; 3,43; 3,46; 3,57; 3,84; 3,43; 3,43; 3,58; 3,90; 3,44; 3,41; 3,48; 3,25; 3,45; 3,41; 3,41; 3,41; 3,57; 3,51; 3,42; 3,43; 3,59; 3,24; 3,41; 3,44.

Определить среднее значение результатов анализа, наличие случайной и систематической ошибок. Рассчитать для этих данных S , S_x , $\varepsilon_{0,95}$. Оценить эти данные по критерию Q .

26*. При калибровке термодпары были использованы температуры плавления чистых металлов и получены следующие показания милливольтметра термодпары (в мВ):

Натрий	0,98	0,98	1,02	1,00	1,01
Индий	1,30	1,37	1,36	1,34	1,38
Висмут	2,10	2,15	2,12	2,13	2,10
Свинец	2,45	2,43	2,56	2,42	2,47
Сурьма	4,30	4,41	4,36	4,35	4,35
Серебро	6,42	6,43	6,45	6,38	6,40

Построить калибровочный график для этой термодпары, вывести уравнение зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры. Оценить точность, с которой должны быть взяты табличные данные температур плавления. Какой температуре соответствует показание 1,85 мВ?

27*. Для мерной колбы емкостью 100 мл были получены следующие значения массы воды (в г) в колбе при 28°C при взвешивании латунными гирями: 99,576; 99,570; 99,580; 99,574; 99,572; 99,575; 99,573; 99,550; 99,570; 99,574.

Определить истинную емкость колбы. Определить значение поправки на температуру и приведение к истинной массе («масса в пустоте»).

28**. При исследовании процесса сушки были получены следующие данные зависимости содержания влаги от времени сушки:

Время, мин	5	10	20	30	40	50	60
Влага, %	1,98	1,65	1,17	0,83	0,59	0,42	0,29

Определить начальное содержание влаги в материале. Вывести уравнение зависимости содержания влаги от времени, типа $c_0 - c_\tau = A + B \lg \tau$ (c_0 — начальная влажность). Сколько времени надо высушивать материал, чтобы содержание влаги уменьшилось до 0,1%?

29**. Растворимость хлора в воде при различных температурах и нормальном давлении имеет следующие значения:

Температура, °К . . .	273	283	293	303	313	323	333
Растворимость, г/100 г воды . . .	1,289	0,997	0,729	0,572	0,459	0,347	0,295

Вывести уравнение зависимости растворимости от температуры. При какой температуре растворимость хлора при нормальном давлении будет 2 л в 1 л воды?

30. При различных величинах x переменная y принимает следующие значения:

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
y	7,35	4,65	3,54	3,44	2,92	2,23	2,0	1,85	1,71	1,58

Найти уравнение зависимости y от x .

31. При дифференциальном методе измерения длины волны света вычисляют по формуле

$$\lambda = \frac{r^2(a+b)}{nab}$$

где λ — длина волны; r — радиус отверстия; a — расстояние от отверстия до источника света; b — расстояние от отверстия до экрана; n — постоянное целое число.

Вывести уравнение для расчета абсолютной и относительной ошибки при измерении длины волны $\Delta\lambda$ в зависимости от ошибок измерения Δr , Δa , Δb .

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. Какой из приведенных на рисунке графиков отвечает уравнению $y = A + Bx$ при положительных значениях коэффициентов A и B ?

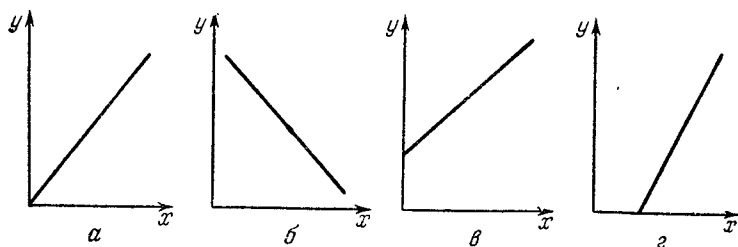


Рисунок к заданию 1.

2. Какое из приведенных ниже выражений определяет ошибку приближенного вычисления x по уравнению $y = x - z$?

- а. $f_x = f_y - f_z$ в. $f_x = f_y + f_z$
б. $\delta_x = \delta_y + \delta_z$ г. $\delta_x = \delta_y \delta_z$

3. Что определяется уравнением

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Укажите правильный ответ.

а. Стандартное отклонение среднего арифметического.

б. Стандартное отклонение отдельного измерения.

в. Дисперсия.

г. Точность определения.

4. Каким из приведенных ниже способов можно устранить систематическую ошибку при взвешивании?

а. Многократным взвешиванием.

б. Калибровкой разновесов.

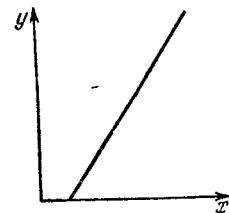
в. Двойным взвешиванием.

г. Калибровкой разновесов и взвешиванием методом замещения.

5. Какое из приведенных ниже выражений определяет ошибку приближенного вычисления x по уравнению $xy = A$, где A — постоянная величина?

а. $\delta_x = \delta_y$ в. $\delta_x = A \delta_y$

б. $f_x = f_y$ г. $f_x = f_y^A$



6. Какое уравнение отвечает приведенному на рисунке графику при положительных значениях A и B ?

а. $y + A = Bx$ в. $y = A + Bx$

б. $y + Bx = A$ г. $y = \frac{Bx}{A}$

Рисунок к заданию 6.

7. Между переменными x и y существует зависимость

$$\lg y = \frac{1}{x^2 + 5}$$

Какие из приведенных ниже величин надо откладывать на осях, чтобы получить прямолинейный график?

а. $\lg y - \frac{1}{x^2}$ в. $y - \lg x$

б. $\lg y - \lg x$ г. $\frac{1}{\lg y} - x^2$

8. Какие из указанных ниже факторов являются причиной систематической ошибки мерной колбы?

а. Неправильно нанесенная метка.

б. Грязная поверхность колбы.

в. Различная температура при измерении объема.

г. Различный состав измеряемых жидкостей.

9. Какой из приведенных на рисунке графиков отвечает уравнению

$$\frac{Ax}{y} - B = 0$$

при положительных значениях A и B ?

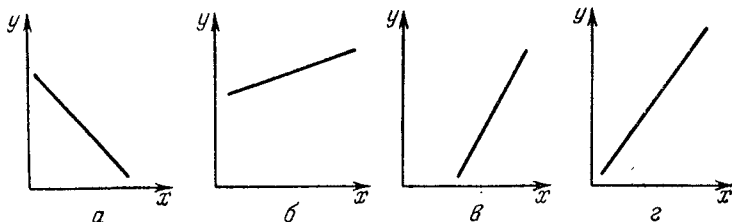


Рисунок к заданию 9.

10. Каким из приведенных ниже способов можно уменьшить стандартное отклонение среднего арифметического?

- Введением поправок на систематические ошибки.
- Увеличением числа отсчетов.
- Увеличением точности отсчета.
- Введением поправки на холостой опыт.

Глава II

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Для работы по методу стандартных серий приготовлен стандартный раствор меди растворением 0,854 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1,00 л воды. Из него при добавлении аммиака приготовлено 10 окрашенных стандартов, содержащих от 1,00 до 10,00 мл раствора в 20,00 мл воды.

Навеска 0,520 г исследуемого вещества растворена в 250,0 мл воды. После взаимодействия 5,00 мл исследуемого раствора с аммиачным раствором и разбавления до 20 мл интенсивность окраски раствора получилась равной интенсивности окраски восьмого стандарта. Вычислить содержание меди (в %) в исследуемом веществе.

Решение. Согласно условиям задачи интенсивность окраски меди в исследуемом растворе совпадает с интенсивностью окраски восьмого стандарта. Содержание меди в восьмом стандарте (в г) равно

$$G = \frac{0,854 \cdot 63,5 \cdot 8}{250 \cdot 1000} = 1,74 \cdot 10^{-3}$$

где 63,5 — атомный вес меди; 250 — молекулярный вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Так как ошибка за счет самого измерения составляет 2—5%, все расчеты можно вести с точностью до третьей значащей цифры.

По условию задачи $1,74 \cdot 10^{-3}$ г меди соответствует 5 мл исследуемого раствора, а следовательно, во всем растворе содержится меди (в г):

$$Q = \frac{1,74 \cdot 10^{-3} \cdot 250}{5} = 8,70 \cdot 10^{-2}$$

Содержание меди (в %) равно

$$c = \frac{8,70 \cdot 10^{-2}}{5,20 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 = 16,8$$

Пример 2. Для определения хрома в стали приготовили стандартный раствор, содержащий 0,750 г K_2CrO_4 в 250,0 мл воды.

Навеску металла 0,500 г растворили в кислоте и после окисления хрома до хромата раствор разбавили водой до 200,0 мл. Полученный раствор сравнивали со стандартом, причем для уравнивания окрасок 6,80 мл стандартного раствора разбавили водой до 25,00 мл. Вычислить содержание хрома в стали (в %).

Решение. Содержание хрома в растворе сравнения (в г) равно

$$g = \frac{0,75 \cdot 52,0 \cdot 6,80}{194 \cdot 250} = 5,46 \cdot 10^{-3}$$

Так как интенсивность окраски обоих растворов одинакова, то, зная объем раствора сравнения и содержание хрома в нем, можно вычислить содержание хрома в исследуемом растворе (в %):

$$c = \frac{5,46 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 100}{25,0 \cdot 0,5} = 8,75$$

Пример 3. Для определения марганца приготовлен стандартный 0,0100 н. раствор $KMnO_4$ (по реакции с $H_2C_2O_4$).

Из навески сплава 0,500 г после соответствующей обработки получено 150,0 мл раствора, содержащего марганец в виде $HMnO_4$. Три пробы этого раствора сравнивали в колориметре при $H_{ст} = 5,00$ см; интенсивности окрасок были равны при H_x 8,52; 8,50 и 8,46 см. Вычислить содержание марганца в сплаве (в %).

Решение. Среднее арифметическое значение для H_x равно

$$H_x = \frac{8,52 + 8,50 + 8,46}{3} = 8,49 \text{ см}$$

Отсюда

$$c_x = \frac{0,01 \cdot 5}{8,49} = 0,0059 \text{ н.}$$

Содержание марганца (в %):

$$c = \frac{0,0059 \cdot 11,0 \cdot 150 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5} = 1,9$$

где 11,0 — эквивалентный вес Mn в $KMnO_4$ по реакции с $H_2C_2O_4$.

§ 2. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Для определения методом стандартных серий были приготовлены шкалы стандартов. По приведенным данным определить концентрации растворов в указанных единицах.

Вариант	Стандартный раствор	Реакция образования окрашенного соединения	Шкала стандартов					Объем стандартного раствора, мл	Стандарт, равной окраски	Определяемое вещество и его концентрация	
			1	2	3	4	5				
I	0,0100 н. раствор $KMnO_4$	Собственная окраска	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	10	2	$KMnO_4$ (в мг/мл)	
II	0,500 г $CuSO_4$ в 250 мл раствора	С аммиаком	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	50	4	Cu (в мг/мл)	
III	Раствор с титром 1 мг/мл $K_2Cr_2O_7$	Собственная окраска	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	100	Между 2 и 3	Молярность раствора	
IV	0,500 г $FeCl_3$ в 100 мл раствора	С KSCN	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	25	Между 1 и 2	Fe_2O_3 (в мг/мл)	
V	0,0250 н. раствор K_2CrO_4	С дифенилкарбазидом	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	25	4	Ст (в %) при навеске 1 г	
VI	0,0550 н. раствор NH_4OH	С реактивом Несслера	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	25	2	NH_3 (в мг/л), если пропущено 10 л газа	
VII	1,50 г Na_2SO_3 в 50 мл раствора	С формальдегидом и фуксинном	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	100	5	SO_2 (в мг/л) после пропускания 5 л газа	
VIII	0,500 г $(NH_4)_2MoO_4$ в 250 мл раствора	С литиолом	3,00	6,00	9,00	12,00	15,00	25	1	MoO_3 (в %) в минерале при навеске 2 г	

2. Для колориметрического определения методом дублирования был приготовлен стандартный раствор. При анализе были получены приведенные в таблице результаты. Определить концентрации растворов в указанных единицах.

Вариант	Стандартный раствор	Реакция образования окрашенного соединения	Объемы растворов, мл			Определяемое вещество и его концентрация
			стандартного	исследуемого	после уравнивания окрасок	
I	0,050 г NiSO_4 в 25 мл раствора	С диметилглиоксимом	8,56	10	25	Ni (в %) в стали при навеске 1,5 г
II	0,05 н. раствор KMnO_4	Собственная окраска	0,56	5	10	Mn (в мг/100 мл)
III	0,025 н. раствор CuSO_4	С аммиаком	4,25	2,5	10	CuSO_4 (в мг/50 мл)
IV	0,500 г NaNO_2 в 25 мл раствора	С нафтиламинсульфоновой кислотой	2,56	25	50	NO_2 (в мг/л)
V	1 г Fe в 100 мл раствора	С сульфациловой кислотой	15,2	50,0	100	Fe_2O_3 (в %) в минерале при навеске 2 г
VI	0,250 г $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в 250 мл раствора	Образование хрома после окисления	20,2	15,0	50	Cr (в %) в стали при навеске 1 г
VII	0,200 г TiO_2 в 100 мл раствора	Образование надтигеновой кислоты	6,85	25,0	25	Ti (в мг/мл)
VIII	0,25 г As_2O_3 в 250 мл раствора	Образование молибденовой сини	22,35	50	50	As (в мг/250 мл)

3. При колориметрическом определении методом уравнивания окрасок были получены приведенные ниже данные.

Определить концентрации растворов в указанных единицах.

Вариант	Стандартный раствор	Реакция образования окрашенного соединения	Толщина слоя раствора, мм		Определяемое вещество и его концентрация
			стандартного	исследуемого	
I	0,500 г Na_2HPO_4 в 100 мл раствора	Образование молибденовой сини	85,6	48,9	P_2O_5 (в мг/мл)
II	Раствор 0,1 г стандартного образца, содержащего 0,86% Cr в 25 мл раствора	Образование хрома после окисления	78,4	18,4	Cr в стали при растворении 0,25 г ее в 25 мл раствора (в %)
III	0,25 г Pb_3O_4 в 25 мл раствора	С дитизоном	36,2	82,0	Pb (в мг/100 мл)
IV	0,750 г AlCl_3 в 250 мл раствора	С алюминием	48,3	53,4	Al_2O_3 в минерале при растворении 2 г его в 100 мл раствора (в %)
V	0,0685 г I_2 в 500 мл раствора	С крахмалом	12,8	96,4	I_2 (в мг/л)
VI	0,0250 г Bi в 100 мл раствора	С диэтилдикарбаматом	32,8	73,8	Bi (в мг/250 мл)
VII	0,256 г CoSO_4 в 0,5 л раствора	С нитрозо-Р-солью	23,4	93,2	Молярность раствора
VIII	0,056 г Pb в 100 мл раствора	С фенилфлуороном	18,4	63,8	Pb в металле при растворении 0,1 г его в 250 мл раствора (в %)

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. При прохождении света через слой раствора толщиной 1 см интенсивность его ослабляется на 10%.

Чему равна интенсивность света при прохождении через слой этого же раствора толщиной 10 см?

2. Для приготовления серии стандартов 25,00 мл 0,0150 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ разбавили водой до 500,0 мл и отобрали 0,50, ..., 10,00 мл этого раствора с интервалом 0,50 мл. К ним добавили кислоту и дифенилкарбазид; окрашенные растворы разбавили водой до 25,00 мл.

Навеску стали 0,100 г растворили, разбавили раствор водой до 25,00 мл, отобрали 5 мл и после соответствующей обработки разбавили водой до 25,00 мл. Интенсивность окраски этого раствора оказалась средней между интенсивностью окрасок 11-го и 12-го стандартов.

Определить содержание хрома в стали (в %).

3. Для приготовления серии стандартов из раствора, содержащего 0,648 г $NaNO_2$ в 500,0 мл воды, отобрали 0,50, ..., 5,00 мл с интервалом 0,50 мл, добавили α -нафтиламин и сульфаниловую кислоту, окрашенные растворы разбавили водой до 20,00 мл.

Навеску нитрата натрия 0,520 г растворили в 250,0 мл воды, отобрали 5,00 мл и после соответствующей обработки разбавили водой до 20,00 мл. Интенсивность окраски этого раствора оказалась равной интенсивности окраски 8-го стандарта.

Определить содержание NO_2 в нитрате натрия (в %).

4. Для приготовления серии стандартов 15,00 мл 0,0215 н. раствора $KMnO_4$ разбавили до 500,0 мл, отобрали 1,00, ..., 10,00 мл этого раствора с интервалом 1 мл и разбавили водой до 25 мл.

Навеску стали 0,500 г растворили в кислоте, окислили персульфатом аммония и разбавили водой до 100,0 мл. Интенсивность окраски этого раствора оказалась средней между интенсивностями окрасок 4-го и 5-го стандартов.

Определить содержание марганца в стали (в %).

5. Навеску 0,455 г соли железа(III) растворили в 100,0 мл воды, отобрали 5,00 мл этого раствора и после обработки раствором аммиака и сульфосалициловой кислотой получили 50,00 мл окрашенного раствора. Для уравнивания окрасок 20,00 мл смеси раствора аммиака с сульфосалициловой кислотой и исследуемого раствора к смеси добавили 12,80 мл раствора, содержащего 2,250 г $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 1,00 л воды, и воды до 50 мл.

Определить содержание железа в соли (в %).

6. Природную воду, содержащую хлориды, разбавили дистиллированной водой в 10 раз. К 15,00 мл этой воды добавили 10,00 мл красителя и 5,00 мл дистиллированной воды. Для уравнивания окрасок 2,50 мл 0,00500 н. раствора хлорида натрия и исследуемого раствора к раствору хлорида натрия добавили 10,00 мл красителя и дистиллированной воды до 30,00 мл.

Определить концентрацию хлорида в природной воде (в мг/л).

7. Для определения содержания железа в природной воде 25,00 мл ее обработали перекисью водорода и персульфатом аммония и после добавления $KSCN$ объемом пробы довели дистиллированной водой до 50,00 мл. Стандартный раствор приготовили растворением 0,863 г $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 100 мл воды. Для уравнивания окрасок исследуемого раствора и 20 мл водного раствора роданида калия к последнему добавили 5,50 мл стандартного раствора и довели объем его дистиллированной водой до 50,00 мл.

Определить содержание железа в исследуемой воде (в мг/л).

8. Навеску стали 0,325 г растворили в кислоте и после окисления хрома персульфатом аммония получили 25,00 мл окрашенного раствора; 10,00 мл этого раствора разбавили водой до 50,00 мл. Стандартный раствор приготовили путем растворения 0,125 г $K_2Cr_2O_7$ в 250,0 мл воды. Для уравнивания окрасок исследуемого раствора и 25,00 мл дистиллированной воды к воде добавили 12,50 мл стандартного раствора и разбавили водой до 50 мл.

Определить содержание хрома в стали (в %).

9. Навеску металла 0,500 г растворили и после окисления содержащегося в нем марганца до MnO_4^- получили 100,0 мл раствора. В качестве стандартного использовали 0,0100 н. раствор KMnO_4 . При сравнении в колориметре интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя соответственно 5 и 8,49 см.

Определить содержание марганца в металле (в %).

10. Навеску соли меди 1,500 г растворили в 25,00 мл воды. Из 5,00 мл раствора после соответствующей обработки получили 50,00 мл окрашенного раствора. Стандартный раствор приготовили растворением 100 мг хлорида цинка в 100,0 мл воды. Из 2,50 мл стандартного раствора после соответствующей обработки получили 25,00 мл окрашенного раствора. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя соответственно 3,00 и 8,25 см.

Определить содержание цинка в соли меди (в %).

11. Навеску 1,500 г минерала, содержащего титан, растворили и после обработки перекисью водорода получили 250,0 мл окрашенного раствора. В качестве стандартного использовали раствор, содержащий 0,200 г титана в 1 л. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя соответственно 10 и 6,70 см.

Определить содержание TiO_2 в минерале (в %).

12. Природную воду, содержащую NO_3^- , обрабатывали сульфатом серебра для удаления хлорид-иона и затем фенолдисульфокислотой. В качестве стандартного использовали 0,00500 н. раствор нитрата натрия, окрашенный фенолдисульфокислотой. Три пробы воды сравнивали со стандартным раствором. Интенсивность окрасок была равной при $H_{\text{ст}} = 5$ см и при H_x , равном 6,50, 6,60 и 6,45 см.

Определить содержание NO_3^- в воде (в мг/л).

РАЗДЕЛ В

13. Какая толщина слоя окрашенного раствора требуется для ослабления начального потока света

в 10 раз, если молярный коэффициент поглощения равен 4750, а концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л?

14. Для приготовления серии стандартов навеску чистого никеля 0,158 г растворили в азотной кислоте и разбавили раствор водой до 250 мл. Отбрали 0,25, ..., 5 мл этого раствора с интервалом 0,25 мл, довели объемы растворов до 10 мл и окислили никель бромом до трехвалентного состояния. Никель(III) образует с диметилглиоксимом окрашенное соединение.

Навеску 0,250 г стали, содержащей никель, растворили в кислоте. Объем раствора довели водой до 100 мл и 2,00 мл этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 10,0 мл. Интенсивность окраски этого раствора оказалась средней между интенсивностями окрасок 14-го и 15-го стандартов, ближе к последнему.

Определить содержание никеля в стали (в %).

15. Для определения сернистого ангидрида в газе приготовили шкалу имитирующих растворов по 15 мл, окраска которых соответствует следующим содержаниям SO_2 :

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание SO_2 , мкг/мл	0	10,0	30,0	50,0	75,0	100	125	150	200	250

Через поглотительный раствор пропустили 500 см³ газа при 22°С и 750 мм рт. ст. и разбавили его в мерной колбе до 100,0 мл; 10 мл этого раствора с фуксиформальдегидным реактивом обрабатывали 15,00 мл окрашенного раствора, по интенсивности среднего между 4-м и 5-м стандартами.

Определить концентрацию SO_2 в газе (в моль/л).

16*. Для приготовления стандартного раствора 0,801 г кристаллогидрата хлорида никеля, содержащего 15,5% воды, растворили в 100,0 мл воды. Отбрали 2,00, ..., 20,00 мл этого раствора с интервалом 2,00 мл в мерные колбы емкостью 50,00 мл, получили окрашенные соединения никеля с диэтилдитиокарбаматом в аммиачном растворе.

Отбрали 25,00 мл раствора из ванны для никелирования и разбавили до 50,0 мл. После соответствующей обработки 5,00 мл этого раствора были

разбавлены до 100,0 мл. Интенсивность окраски этого раствора оказалась средней между интенсивностью окрасок 7-го и 6-го стандартов.

Сколько $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в кг) надо взять для приготовления 500 л раствора для никелирования указанного состава?

17. Навеску 0,256 г минерала, содержащего железо, растворили и разбавили водой до 100,0 мл, затем 5,00 мл этого раствора обработали 10,00 мл роданида аммония. Стандартный раствор готовили растворением 0,135 г соли железа, содержащей 10,5% железа, в 250,0 мл воды. При анализе методом дублирования к 10,00 мл раствора роданида аммония для уравнивания окрасок было добавлено 8,50 мл стандартного раствора, а к исследуемому раствору 3,50 мл воды.

Определить содержание окиси железа в минерале (в %).

18. Для определения иодида в природной воде 500 мл ее упарили до 10 мл, окислили иодид бихроматом калия до иода и после добавления крахмала получили 25,00 мл окрашенного раствора, которым заполнили левую кювету колориметра. Для приготовления раствора сравнения 0,150 г иодида калия, содержащего 6,8% воды и 0,5% хлорида натрия, растворили в 100,0 мл воды. Из 1,00 мл этого раствора после указанной выше обработки было получено 50,00 мл окрашенного раствора, которым заполнили правую кювету. Интенсивность окрасок оказалась равной при толщине слоя стандартного раствора 5,00 см и толщине слоев исследуемых растворов 6,85; 6,83 и 6,86 см. Поправки к кюветам $\Delta L_{\text{пр}} = -0,04$ см, $\Delta L_{\text{лев}} = +0,02$ см.

Определить содержание иода в исследуемой воде (в мг/л). Какая ошибка была бы внесена в этот результат, если бы не были учтены примеси к иодиду калия и поправки к кюветам колориметра?

19. Навеску $0,050 \pm 0,002$ г окиси молибдена, содержащую 0,025% загрязнений, растворили, обработали дитиолом и после экстрагирования получили $50,00 \pm 0,05$ мл окрашенного раствора, которым заполнили правую кювету колориметра. Навеску минерала $2,250 \pm 0,005$ г растворили и после аналогич-

ной обработки получили $100,000 \pm 0,005$ мл окрашенного раствора, которым заполнили левую кювету колориметра. Интенсивность окрасок растворов оказалась равной при толщине слоя стандартного раствора $5,00 \pm 0,02$ см и толщине слоя исследуемого раствора $9,16 \pm 0,02$ см.

Определить содержание окиси молибдена в минерале и ошибку определения (в %). Какая из приведенных операций вносит наибольшую ошибку в определение?

20**. Навеску полупроводникового германия 1,535 г, содержащего Mn, растворили и разбавили раствор водой до 10,00 мл. Из 2,00 мл этого раствора после окисления персульфатом аммония получили 10,00 мл окрашенного раствора. В качестве стандартного использовали раствор KMnO_4 с титром по щавелевой кислоте 0,000156 мг/мл, 5 мл которого разбавили до 500,00 мл. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя соответственно 7,75 и 4,75 см.

Определить концентрацию марганца (в атом/см³).

21. В колориметре возможно изменение толщины поглощающего слоя от 2 до 98 мм.

В каких пределах можно определять неизвестную концентрацию, если концентрация раствора сравнения равна 10 мг/мл?

22**. Чувствительность колориметрического определения никеля с помощью диметилглиоксима в определенных условиях равна 3 мкг в 50,00 мл раствора.

Можно ли этим методом определить содержание никеля в полупроводниковом селене, если его концентрация 10^{19} атом/см³? Какую навеску образца нужно было бы растворить в 10 мл растворителя? (Плотность моноклинного кристаллического Se равна 4,46 г/см³).

23**. Для определения золота с *n*-диэтиламинобензилиденроданином был приготовлен стандартный раствор такой концентрации, что 1,00 мл его, разбавленный до 25,00 мл, соответствовал минимальной концентрации, при которой соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера для данного реактива. Для

более точного определения была использована реакция с *o*-толидином.

Как надо разбавить раствор, чтобы концентрация 1,00 мл его, разбавленного до 15,00 мл, соответствовала минимальной концентрации, при которой соблюдается для этого реактива закон Бугера — Ламберта — Бера?

Этот раствор использовали для приготовления серии стандартов — 10 стандартов общим объемом 15,00 мл с интервалом 1,00 мл.

Навеску металла 0,567 г растворили в кислоте, разбавили водой до 50,00 мл и 2,50 мл этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 10,00 мл. Интенсивность окраски раствора оказалась равной интенсивности окраски 7-го стандарта.

Определить содержание золота в металле (в %).

24. Для приготовления стандартного раствора 0,125 г нитрата свинца растворили в 1,00 л воды, 5,00 мл этого раствора обработали дитизоном, разбавили до 50,00 мл и окрашенный комплекс экстрагировали 10,00 мл хлороформа.

Навеску полупроводникового сплава 1,350 г растворили, разбавили раствор водой до 50,00 мл и 1,00 мл этого раствора разбавили водой до 25,00 мл. Окрашенный комплекс экстрагировали 5,00 мл хлороформа. Интенсивность окраски стандарта и экстракта оказалась равной при толщине слоя стандартного и исследуемого растворов соответственно 5 и 8,15 см.

Определить содержание свинца в сплаве (в %).

25**. Для определения As_2O_3 в воздухе приготовили стандартный раствор растворением 0,256 г кристаллогидрата двузамещенного арсенита натрия в 500,0 мл воды. К 1,00 мл этого раствора прибавили раствор молибдена и сернокислого гидразина и разбавили водой до 25 мл.

Пропустили 5,00 л воздуха, содержащего As_2O_3 , через 100,0 мл поглотительного раствора и из 10,00 мл этого раствора после соответствующей обработки получили 50,00 мл окрашенного раствора. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя стан-

дартного и исследуемого растворов соответственно 5,00 и 6,25 см.

Определить концентрацию As_2O_3 в воздухе (в mg/m^3) и найти превышение ее над допустимой.

26. Для приготовления раствора сравнения 1,00 мл стандартного раствора $KMnO_4$ с титром по железу 0,0000234 г/мл разбавили водой до 50,00 мл. Навеску кремния 0,533 г растворили и разбавили раствор водой до 10,00 мл. Из 1,00 мл этого раствора после обработки периодатом в присутствии фосфорной кислоты было получено 25,00 мл окрашенного раствора. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя стандартного и исследуемого растворов соответственно 7,50 и 5,35 см.

Определить содержание Mn в кремнии (в %). Можно ли, пользуясь этим стандартным раствором, определять допустимое содержание марганца в полупроводниковом кремнии, если оно порядка $10^{-3}\%$? В каких условиях надо проводить это определение?

27. Для определения хрома в стали имеется два стандартных образца стали, первый из которых содержит 1,40 и второй — 0,05% хрома. Из навески неизвестной стали после растворения и окисления периодатом было получено 25,00 мл окрашенного раствора. При растворении и аналогичной обработке таких же навесок стандартных образцов оказалось, что интенсивность окрасок 1-го стандартного раствора и исследуемого образца равна при толщине слоя соответственно 2 и 10 см, а интенсивность окрасок 2-го стандартного раствора и исследуемого образца равна при толщине слоя соответственно 10 и 2 см.

Для сравнения приготовили 25 мл раствора из смеси 0,200 г 1-го и 0,300 г 2-го стандартов. Интенсивность окрасок полученного стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя соответственно 5,00 и 4,00 см.

Определить содержание хрома в стали (в %).

28. Для определения фосфора навеску $0,5265 \pm 0,0002$ г стандартного образца, содержащего $6,5 \pm 0,1\%$ фосфора, растворили в мерной колбе емкостью $10,15 \pm 0,01$ мл и разбавили раствор водой

до метки. Пипеткой емкостью $2,02 \pm 0,01$ мл этот раствор перенесли в мерную колбу емкостью 50 мл и после обработки растворами молибдата и ванадата получили $50,12 \pm 0,02$ мл окрашенного раствора.

Навеску стали $0,3560 \pm 0,0002$ г растворили и после указанной обработки получили $25,05 \pm 0,02$ мл окрашенного раствора. Интенсивность окрасок стандартного и исследуемого растворов оказалась равной при толщине слоя стандартного и исследуемого растворов соответственно $5,00 \pm 0,05$ и $7,25 \pm 0,05$ см.

Определить содержание фосфора в исследуемом образце (в %) и ошибку определения. Выяснить, какие измерения дают наибольшую ошибку? С какой точностью необходимо проводить все измерения, чтобы ошибки были одного порядка?

29**. Для получения стандартного раствора 2,00 л воздуха, насыщенного при 20°C парами метилового спирта, пропустили через 100,0 мл поглотительного раствора. Для определения концентрации метилового спирта в воздухе производственного помещения 25,00 л воздуха пропустили через 50,00 мл поглотительного раствора. Раствор обработали перманганатом калия и из образовавшегося формальдегида после взаимодействия с фуксинсернистой кислотой получили 90,00 мл окрашенного раствора. Для определения методом дублирования к 90,00 мл реактивов было добавлено 4,50 мл стандартного раствора, после чего окраски и объемы растворов были уравнены.

Определить концентрацию метилового спирта в воздухе (в мг/л и объемн. %) и сравнить ее с допустимой концентрацией метилового спирта в воздухе производственных помещений.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. Какое из приведенных уравнений отвечает закону Бугера — Ламберта — Бера?

- а. $\lg \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon l c}$ в. $\frac{I_t}{I_0} = 10^{\epsilon l c}$
 б. $\frac{\lg I_0 - \lg I_t}{\epsilon l} = c$ г. $\lg I_t - \lg I_0 = \epsilon l c$

2. В чем преимущество спектрофотометрических методов анализа? Укажите правильный ответ.

а. В них не проявляется ошибка за счет выцветания окраски.

б. Для них не требуется соблюдения закона Бугера — Ламберта — Бера.

в. Они дают возможность исследовать бесцветные растворы.

г. Они дают возможность исследовать смеси окрашенных веществ.

3. Какая из приведенных формул зависимости между коэффициентом пропускания T , оптической плотностью D и концентрацией c верна?

а. $D = Kc$ в. $D = 10^{-Kc}$

б. $T = K \frac{1}{c}$ г. $T = Kc$

4. В чем преимущество колориметрического метода уравнивания по сравнению с методом дублирования?

Укажите правильный ответ.

а. Метод уравнивания дает возможность вести исследования в ультрафиолетовой области спектра.

б. Метод уравнивания более точен.

в. Метод уравнивания дает возможность исследовать медленно созревающие окраски.

г. В методе уравнивания не предусмотрено подчинение закону Бугера — Ламберта — Бера.

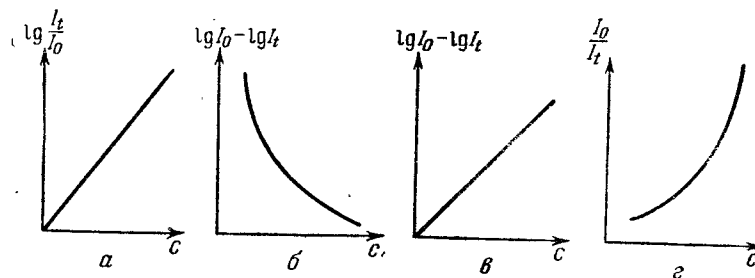


Рисунок к заданию 5.

5. Какой из приведенных графиков (см. рисунок) отвечает закону Бугера — Ламберта — Бера?

6. Как зависит оптическая плотность раствора от его рН?

Укажите правильный ответ.

а. Уменьшается с увеличением рН.

б. Характер изменения зависит от природы окрашенного раствора.

в. Сначала увеличивается, а потом уменьшается.

г. Не зависит от рН.

7. К лучам какого цвета наиболее чувствителен глаз человека? Укажите правильный ответ.

а. К лучам красного цвета.

б. К лучам фиолетового цвета.

в. К лучам зеленого цвета.

г. К лучам синего цвета.

8. Для чего прибегают к имитирующим растворам при использовании метода стандартных серий? Укажите правильный ответ.

а. Для получения более устойчивой серии окрасок.

б. Для повышения чувствительности определения.

в. Для расширения предела определяемых концентраций.

г. Никаких преимуществ их применение не дает.

9. Какой из приведенных графиков (см. рисунок) выражает правильное соотношение между концентрацией и толщиной слоя раствора при различных молярных коэффициентах поглощения ($\epsilon_2 > \epsilon_1$)?

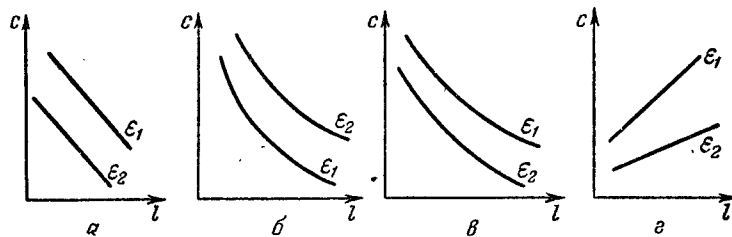


Рисунок к заданию 9.

а. В методе стандартных серий с применением имитирующих растворов.

б. В методе дублирования.

в. В методе уравнивания с применением светофильтров.

г. В методе стандартных серий без применения имитирующих растворов.

10. В каком из указанных колориметрических методов должен обязательно соблюдаться закон Бугера — Ламберта — Бера?

Решение. Применяя закон Бугера — Ламберта — Бера, получаем:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = D = 0,025 = 31\,600 \cdot \varepsilon c$$

$$c = \frac{0,025}{5 \cdot 31\,600} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Рассчитываем содержание бериллия (в г/50 мл):

$$\frac{1,58 \cdot 10^{-7} \cdot 9,01 \cdot 50}{1000} = 7,15 \cdot 10^{-8}$$

Отсюда содержание бериллия (в %) равно

$$\frac{7,15 \cdot 10^{-8} \cdot 10^2}{1} = 7,15 \cdot 10^{-6}$$

Пример 3. На однолучевом фотоколориметре для падающего светового потока отсчет по шкале гальванометра был 100 делений. Для стандартного 0,00500 М раствора комплекса меди с избытком аммиака отсчет по шкале гальванометра был 85,8 делений.

Определить концентрацию меди (в мкг/мл) в растворе, если для него отсчет по шкале гальванометра равен 93,5 деления. Оценить точность определения, если точность отсчета по шкале гальванометра 0,5 деления.

Решение. Составляем два уравнения по закону Бугера — Ламберта — Бера:

для стандартного раствора

$$\varepsilon l c_0 = \lg 100 - \lg 85,8 = 2 - 1,933 = 0,067$$

для исследуемого раствора

$$\varepsilon l c_x = \lg 100 - \lg 93,5 = 2 - 1,971 = 0,029$$

Разделив эти уравнения одно на другое, получаем:

$$\frac{0,067}{0,029} = \frac{0,00500}{c_x}; \quad c_x = \frac{0,00500 \cdot 0,029}{0,067} = 0,00217 \text{ моль/л}$$

Рассчитываем концентрацию меди (в мкг/мл):

$$\frac{0,00217 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{10^3} = 137 \text{ мкг/мл}$$

Глава III

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. При фотометрическом определении титана с хромотроповой кислотой в растворе, содержащем 0,45 мкг титана в 1 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см было получено отклонение по шкале гальванометра 90 мка. Для падающего светового потока отклонение по шкале гальванометра было 155 мка.

Определить молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения, в котором на атом титана приходится молекула хромотроповой кислоты.

Решение. Для решения используем уравнение Бугера — Ламберта — Бера

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon l c} \quad \text{или} \quad \lg I_0 - \lg I_t = \varepsilon l c$$

Рассчитываем концентрацию титана (в моль/л):

$$c = \frac{0,45 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{47,9} = 0,94 \cdot 10^{-5}$$

Из приведенного выше уравнения получаем:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0 - \lg I_t}{l c} = \frac{\lg 155 - \lg 90}{5 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5}} = \frac{2,192 - 1,955}{4,7 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^4$$

Пример 2. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе для волны 295 нм равен 31600.

Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см, принимая минимальный отсчет по шкале оптической плотности фотоколориметра 0,025? В окрашенном соединении на атом бериллия приходится молекула ацетилацетона.

Рассчитываем возможную ошибку методом границ. Минимальное значение концентрации соответствует минимальному возможному значению отсчета для стандартного раствора и максимальному возможному отсчету для исследуемого раствора; для максимального значения — наоборот. Следовательно, получаем серию расчетов:

для минимального значения

$$\frac{\lg 100 - \lg 83}{\lg 100 - \lg 94} = \frac{2 - 1,930}{2 - 1,974} = \frac{0,070}{0,026} = \frac{0,00500}{c_{\min}}$$

$$c_{\min} = \frac{0,00500 \cdot 0,026 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{0,070 \cdot 10^3} = 118 \text{ мкг/мл}$$

для максимального значения

$$\frac{\lg 100 - \lg 86}{\lg 100 - \lg 93} = \frac{2 - 1,935}{2 - 1,968} = \frac{0,065}{0,032} = \frac{0,00500}{c_{\max}}$$

$$c_{\max} = \frac{0,00500 \cdot 0,032 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{0,065 \cdot 10^3} = 156 \text{ мкг/мл}$$

Пример 4. При фотометрическом определении железа в воде по реакции с сульфосалициловой кислотой для стандартных растворов были получены следующие данные:

Содержание железа, %	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Отсчёт по шкале гальванометра Δ	100	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5

Построить калибровочные графики в системах координат Δ—с и D—с. Вывести уравнение для второго графика и определить содержание железа по графикам и расчетным путем, если отсчет по шкале гальванометра равен 71,5. По графику D—с оценить точность определения, если точность отсчета по шкале гальванометра 0,5 деления.

Решение. По приведенным данным рассчитываем оптические плотности:

Содержание железа, %	0	0,10	0,20	0,30	0,40
Отклонение	100	87,5	77,5	68,5	59,0
Логарифм отклонения	2	1,942	1,890	1,836	1,770
Оптическая плотность	—	0,058	0,110	0,164	0,230

По этим данным строим калибровочные графики (см. рисунок). По графику Δ—с (1) находим значение неизвестной концентрации, соответствующей

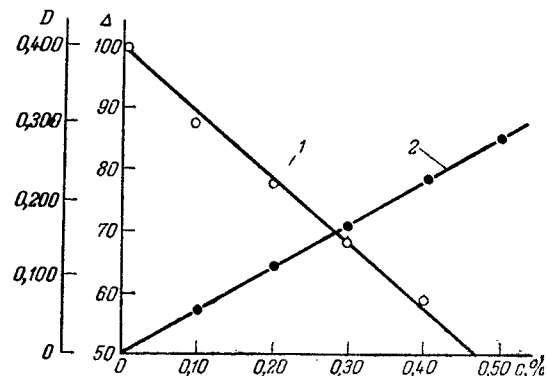


Рисунок к примеру 4.

показанию шкалы 71,5. Эта концентрация равна 0,270. По тем же данным строим график в системе координат D—с (2).

Методом избранных точек вычисляем уравнение полученной кривой. В качестве избранной точки выбираем конечную точку, для которой отсчет при $c = 0,5\%$ равен 0,280. Отсюда коэффициент в уравнении зависимости D—с будет

$$k = \frac{0,281}{0,5} = 0,562$$

Уравнения искомой зависимости имеют вид

$$D = 0,562c; \quad c = 1,78 \cdot D$$

где c — содержание железа, %.

Проверяя выведенное уравнение, получаем:

D	0,058	0,110	0,164	0,230	0,280
c _{найд}	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
c _{выч}	0,103	0,196	0,292	0,405	0,498
Δс	+0,003	−0,004	−0,008	+0,005	−0,002
Δс · 10 ⁶	9	16	64	25	4

Полученная средняя квадратичная ошибка лежит в пределах точности отсчета, и, следовательно, найденное уравнение удовлетворительно отражает

соотношение между оптической плотностью и концентрацией.

Вычисляем D для $\Delta = 71,5$; $D = \lg 100 - \lg 71,5 = 2 - 1,854 = 0,146$. Для этого значения D по графику находим значение концентрации $c_x = 0,258$. По приведенному выше расчетному уравнению $c = 1,78D = 1,78 \cdot 0,146 = 0,260\%$.

По уравнению и графику $D-c$ оцениваем точность отсчета при данных концентрациях. Учитывая, что точность отсчета равна 0,5 деления, получаем предельные значения отсчетов по шкале гальванометра: минимальный — 71 и максимальный — 72. Соответственно $D_{\min} = 0,142$ и $D_{\max} = 0,148$. Для этих значений по графику находим: $c_{\min} = 0,252$ и $c_{\max} = 0,262$. Следовательно, положительная и отрицательная ошибки определения различны:

$$c = 0,258 \begin{matrix} + 0,004 \\ - 0,006 \end{matrix}$$

Из уравнения получаем:

$$c_{\min} = 1,78 \cdot 0,142 = 0,252$$

$$c_{\max} = 1,78 \cdot 0,148 = 0,263$$

Значения достаточно близкие.

Примечание. При решении задач на определение состава комплекса, констант диссоциации и констант комплексообразования рекомендуем познакомиться с теорией методов по книге Булатова М. И., Калинкина И. П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия», 1968.

Пример 5. Определить состав комплекса никеля с ксиленоловым оранжевым по следующим величинам оптических плотностей, полученных добавлением реагента с возрастающей концентрацией к равным объемам раствора никеля с постоянной концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л:

Концентрация реагента $c \cdot 10^5$, моль/л	0,12	0,16	0,20	0,40	0,60
Оптическая плотность	0,040	0,050	0,065	0,130	0,200
Концентрация реагента $c \cdot 10^5$, моль/л	0,80	1,00	1,20	1,48	1,80
Оптическая плотность	0,270	0,315	0,360	0,365	0,370

Решение. По приведенным данным строим график зависимости оптической плотности от концен-

трации ксиленолового оранжевого (см. рисунок). Отбрасывая точку, близкую к точке излома прямых (для $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$), получаем пересечение прямых при концентрации ксиленолового оранжевого $1,04 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, состав комплекса будет $[Ni]:[R] = 1:1$.

Пример 6. Рассчитать константу диссоциации реактива HR, если при $pH = 7,33$ оптическая плотность D_{cm} равна 0,442. В кислой среде при $pH < 2$ оптическая плотность D_{HR} равна 0,017, в щелочной среде при $pH > 11$ оптическая плотность D_R равна 0,705.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$K_{HR} = \frac{D_{cm} - D_{HR}}{D_R - D_{cm}} [H^+]$$

Подставляя приведенные величины, находим:

$$pH = 7,33 \quad [H^+] = 10^{-7,33} = 4,67 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{HR} = \frac{0,442 - 0,017}{0,705 - 0,442} \cdot 4,67 \cdot 10^{-8} = 7,35 \cdot 10^{-8}$$

Пример 7. Рассчитать чувствительность определения (определяемый минимум) меди по реакции с диэтилдитиокарбаматом (состав комплекса CuR_n , где $n = 1$) при $\lambda = 436$ нм, толщине поглощающего слоя $l = 5$ см и минимальном объеме окрашенного раствора $V = 25$ мл. Молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения $\epsilon_{436} = 12,8 \cdot 10^3$. Минимальная величина оптической плотности, измеряемая прибором, равна 0,005.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$m = \frac{D_{\min} S n A \cdot 10^3}{\epsilon_{436}} = \frac{D_{\min} V n A \cdot 10^3}{\epsilon_{436} l} =$$

$$= \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 1 \cdot 63,54 \cdot 10^3}{12,8 \cdot 10^3 \cdot 5} = 0,125 \text{ мкг}$$

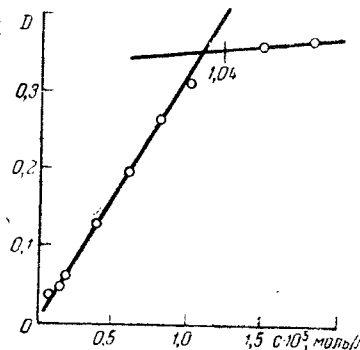


Рисунок к примеру 5.

§ 2. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Воспользовавшись уравнением Бугера — Ламберта — Бера, определить параметр, обозначенный x , в указанных единицах.

Вариант	Определяемый ион или вещество	Реакция образования окрашенного соединения	Длина волны, нм	ϵ	Толщина слоя, см	Ток, в делениях шкалы		Концентрация	Оптическая плотность
						начальный	после поглощения		
I	MnO_4^-	Собственная окраска	546	2 420	1,00	—	—	0,0150 г/100 мл	x
II	Cu^{2+}	С дитизоном CuR_2 в CCl_4	620	35 000	1,00	100	75	x мг/мл	
III	Pb^{2+}	С дитизоном PbR_2 в $CHCl_3$	520	70 000	5,00	80	x	1,05 мкг/мл	
IV	Fe^{3+}	С ортофенантролином FeR_3	490	x	2,00	150	95	0,52 мкг/мл	
V	Al^{3+}	С оксиксинолином AlR_3	390	6 700	x	—	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	0,836
VI	Ge^{4+}	С фенилфлуоронием GeR_2	510	10 000	5,00	200	165	x мкг/мл	
VII	Хинолин	Собственная окраска	275	4 500	2,00	—	—	3 мг/л	x
VIII	Азобензол	То же	438	1 100	5,00	—	—	x мг/мл	0,356

2. По приведенным данным определить концентрацию раствора в указанных единицах

Вариант	Определяемый ион	Реакция образования окрашенного соединения	Начальный ток, мкА	Стандартный раствор		Исследуемый раствор	
				концентрация	толщина слоя, см	концентрация	толщина слоя, см
I	Mg^{2+}	С эриохром черным	100	0,100 г $MgCl_2$ в 250 мл раствора	2,00	Mg (в %) в минерале при навеске 0,2 г в 50 мл раствора	3,00
II	$Cr_2O_7^{2-}$	Собственная окраска	90	раствор $K_2Cr_2O_7$ с титром по FeII 0,00150 г/мл	1,00	Cr (в мг/мл)	1,00
III	MoO_4^{2-}	С дитиолом	75	0,1 г стали CO, содержащий 0,750% Mo в 25 мл раствора	5,00	Mo (в %) в стали при навеске 0,2 г в 25 мл раствора	2,00
IV	Ni^{2+}	С диметилглюксимом	100	0,250 г $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ в 1 л раствора	1,00	Ni (в мг/мл)	5,00
V	Pb^{2+}	С дитизоном	100	2,5 мг PbO_2 в 100 мл раствора	5,00	Pb (в мг/л)	5,00
VI	Sb^{3+}	С метиловым фиолетовым	100	2,56 мг Sb в 50 мл раствора	0,5	Sb_2O_3 (в %) в минерале при навеске 0,5 г в 100 мл раствора	2,5
VII	Fe^{3+}	С KSCN	90	0,00186 н. раствор $FeCl_2$	1,0	Fe (в мкг/мл)	5,0
VIII	Cu^{2+}	С аммиаком	75	0,1 г сплава, содержащего 5,26% Cu в 100 мл раствора	2,5	Cu (в %) в сплаве при навеске 0,2 г в 250 мл раствора	5,0

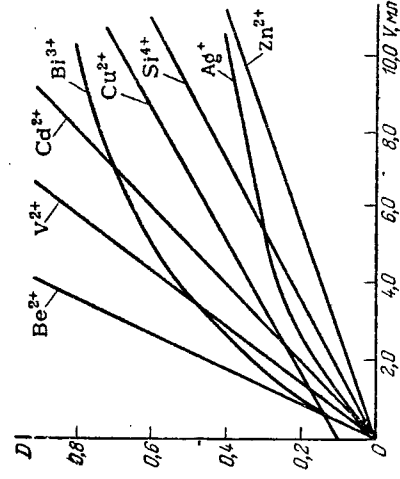


Рисунок к задаче 3.

3. По приведенному на рисунке калибровочному графику определить в соответствии с указанными условиями концентрацию неизвестного раствора.

Вариант	Определяемый ион	Реакция образования окрашенного соединения	Концентрация стандартного раствора	Исследуемый раствор	
				оптическая плотность	концентрация
I	Be ²⁺	С эрнхромцианином	0,150 г BeSO ₄ · 4H ₂ O в 250 мл раствора	0,55	Be (в мг/мл)
II	V ³⁺	С фосфоровольфрамовой кислотой	0,25 мг V ₂ O ₅	0,84	V (в мг/мл)
III	Cd ²⁺	С дитизоном	0,550 г Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O в 50 мл раствора	0,14	Cd (в г/л)
IV	Bi ³⁺	С тимоcheinной	0,100 г Bi ₂ O ₃ в 200 мл раствора	0,31	Bi (в %) в сплаве при навеске 0,2 г в 100 мл раствора
V	Cu ²⁺	С дитизоном	0,100 г сплава, содержащего 3,25% Cu в 250 мл раствора	0,52	CuO (в мг/50 мл)
VI	Si ⁴⁺	С молибдатом аммония	0,250 г SiO ₂ в 0,5 л раствора	0,37	Si (в %) в стали при навеске 1 г в 100 мл раствора
VII	Ag ⁺	С диэтиламинобензильденроданном	5,5 мг AgNO ₃ в 25 мл раствора	0,31	Ag (в мг/л)
VIII	Zn ²⁺	С дитизоном	0,150 г ZnSO ₄ · 7H ₂ O в 0,5 л раствора	0,22	ZnO (в мг/100 мл)

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Для построения калибровочного графика при определении меди в растворе на однолучевом фотометре были получены следующие данные:

Содержание меди, мг/л	0	0,1	0,2	0,5	0,75	1,0
Показания галь- ванометра	80	67,5	57,0	34,5	28,5	15,0

Построить калибровочный график в системах координат оптическая плотность — концентрация меди и отклонение гальванометра — концентрация меди и определить содержание меди в исследуемом растворе, если отклонение гальванометра составляет 45,5 деления.

2. Для определения фосфора в стали по синей окраске восстановленного фосфорномолибденового комплекса на фотометре были получены следующие данные для стандартных образцов стали СО:

Содержание фосфора в ста- ли СО, %	0,011	0,024	0,031	0,040	0,055
Показания фотометра	48	29	19	12	5

Определить содержание фосфора в исследуемом образце (в %), если показание по шкале диафрагмы составляет 24 деления.

3. Для определения железа в промышленной воде из 100 мл воды после упаривания и обработки о-фенантралином было получено 25 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине слоя 1 см оказалась равной 0,460.

Определить содержание железа в промышленной воде (в мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100.

4. Для определения молибдена в стали из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавления водой до 100 мл получены следующие значения оптической плотности растворов:

Отобранные объемы, мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 мл. Из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность его оказалась равной 0,12.

Определить содержание молибдена в стали (в %).

5. Для определения меди в цветном сплаве из навески 0,325 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была 0,254.

Определить содержание меди в сплаве (в %), если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423.

6. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,14.

7. Навеску 1 г металла, содержащего олово, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100 мл. Из полученного раствора отобрали пять проб по 10,0 мл, из них после обработки дитиолом получили по 25 мл окрашенных растворов, оптическая плотность которых была 0,32; 0,35; 0,30; 0,31; 0,33.

Для приготовления стандартного раствора 1 г металла, содержащего 4,56% олова, растворили и обработали в тех же условиях. Оптическая плотность полученных растворов была 0,20; 0,23; 0,23; 0,21; 0,24.

Определить содержание олова в металле (в %) и ошибку определения.

8. Для построения калибровочного графика при определении ванадия были взяты стандартные образцы стали СО, содержащие следующие количества ванадия: I—0,15; II—0,33; III—0,58; IV—0,72%.

Навески стали СО по 0,5 г растворили и после обработки перекисью водорода получили по 50 мл окрашенных растворов. При фотометрировании этих растворов (I—IV) на однолучевом фотоколориметре были получены следующие отклонения по шкале гальванометра: фон—100; I—79; II—61; III—41,5; IV—34,5.

Определить содержание ванадия в исследуемом образце (в %), если для него в тех же условиях отклонение по шкале гальванометра составляло 52,5 деления.

9. Для приготовления раствора сравнения 0,258 г нитрата свинца растворили в 250 мл воды. После обработки 5 мл раствора дитизоном было получено 50 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа, и оптическая плотность хлороформного слоя оказалась 0,35.

Навеску исследуемого сплава 1 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100 мл. После обработки 10 мл этого раствора дитизоном было получено 25 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа и оптическая плотность хлороформного слоя в той же кювете оказалась 0,14.

Определить содержание свинца в сплаве (в %).

10. Для построения калибровочного графика при определении марганца отобрали 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 и 15,0 мл 0,0125 н. раствора KMnO_4 и разбавили водой до 100 мл. Отклонение по шкале гальванометра на однолучевом фотоколориметре для фона составило 80 делений, а для указанных растворов 72,5; 64,5; 59,0; 62,5; 47,0 и 42,5 деления.

Навеску стали 0,5 г растворили и после окисления марганца разбавили раствор водой до 50 мл. Отклонение по шкале гальванометра для полученного окрашенного раствора при тех же условиях составило 55,5 деления.

Определить содержание марганца в стали (в %).

11. Отклонение гальванометра однолучевого фотоколориметра при исследовании раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составляет 75 делений шкалы. После добавления в кювету 1 мл стандартного 0,015 н. раствора бихромата калия при постоянной толщине слоя отклонение составило 65 делений шкалы.

Определить концентрацию исследуемого раствора (в мг/мл), если отклонение по шкале гальванометра для фона равно 100 делениям.

12. При фотометрическом титровании на однолучевом фотоколориметре 10 мл раствора KMnO_4 раствором NaNO_2 , титр которого равен 0,0015 г/мл, получены следующие данные:

Объем раствора NaNO_2 , мл . . .	0	0,5	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
Показания гальванометра . . .	50	59,0	66,5	75,0	77,5	77,0	78,0

Отклонение для фона составило 80 делений шкалы.

Определить нормальность исследуемого раствора.

13. Для определения примеси алюминия в силикате магнезия навеску силиката магнезия 0,2 г сплавляли с содой и после обработки кислотой довели объем раствора водой до 200 мл. Для приготовления колориметрируемого раствора аликвотную часть 20 мл после добавления алюминона довели до 50 мл. Оптические плотности этого раствора и раствора с добавкой 5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора AlCl_3 , измеренные относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной слоя 2 см, были соответственно равны 0,25 и 0,55.

Рассчитать содержание алюминия (в %) в безводном силикате магнезия, если известно, что силикат содержит 5% воды.

14. Для построения калибровочного графика при определении никеля на однолучевом фотоколориметре растворили 550 мг сульфата никеля, содержащего 15,5% кристаллизационной и гигроскопической воды, в 250 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после добавления диметилглиоксима и других реактивов были доведены водой до 25 мл и три-

жды фотометрированы. При этом были получены следующие результаты:

Объем раствора, мл	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
Показания гальванометра							
1	100	89	80	71,5	63	56,5	49,5
2	98	90	78	70	63	55,5	50
3	100	89	79,5	72	64	56	49

Построить калибровочный график и вывести уравнение прямой.

Навеску анализируемого металла 0,75 г растворили в 25 мл кислоты; 5 мл полученного раствора после обработки реактивами разбавили водой до 50 мл. Отклонения гальванометра для полученного раствора были 65; 66,5; 66; 65; 65 делений шкалы.

Определить содержание никеля в металле (в %) и ошибку определения.

15. Для определения железа в сточных водах навеску 0,0586 г чистой окиси железа, содержащей 2,5% гигроскопической воды, растворили в кислоте и объем раствора довели до 250 мл. Для построения калибровочного графика к указанным ниже объемам полученного раствора добавили раствор роданида аммония, разбавили растворы водой до 100 мл и колориметрировали на фотоколориметре с диафрагмой. Были получены следующие показания по шкале диафрагмы:

Объем раствора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Показания фотоколориметра	17	31	42	51	58	64

Упарили 2,5 л сточной воды до 50 мл и 15 мл этого раствора после добавления раствора роданида аммония довели водой до 25 мл. Для полученного окрашенного раствора показание по шкале диафрагмы составило 25 делений.

Определить содержание железа в сточной воде (в г/м³).

16. Для построения калибровочного графика при определении фосфора в виде фосформolibденового комплекса приготовили раствор, растворяя 0,25 г

Na₂HPO₄ в 100 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 25 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	0,1	0,25	0,50	1,0	1,5
Оптическая плотность	0,06	0,10	0,13	0,22	0,31

Навеску полупроводникового металла 0,50 г растворили и после обработки получили 100 мл слабо окрашенного раствора. Его окраску усилили, добавив 2 мл указанного выше стандартного раствора; при этом оптическая плотность оказалась равной 0,16.

Определить содержание фосфора в пробе (в %).

17. Навеску стали 0,0532 г растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до 100 мл. Раствор фотометрировали при 328 и 368 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. При этом были получены следующие результаты: при $\lambda = 328$ нм $D = 0,67$; при $\lambda = 368$ нм $D = 0,45$.

Определить содержание никеля и кобальта в стали (в %), если при 328 нм $\epsilon_{Ni} = 35\,210$, $\epsilon_{Co} = 3910$, а при 367 нм $\epsilon_{Ni} = 21\,820$, $\epsilon_{Co} = 14\,340$.

18. Для построения калибровочного графика при определении кремния в широком диапазоне концентраций использовали три стандартных образца стали с содержанием кремния: образец А—0,03% Si, образец Б—0,28% Si, образец В—1,35% Si. Из них приготовили указанные ниже смеси, растворили их, получили окрашенные растворы, содержащие кремнемолибденовый комплекс, и разбавили водой до 100 мл. При фотометрировании этих растворов были получены следующие показания по шкале гальванометра однолучевого фотоколориметра:

Смесь	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав смеси, г								
А	0,5	0,25	—	—	—	—	0,1	—
Б	—	0,25	0,5	0,4	0,3	0,2	—	—
В	—	—	—	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Показания гальванометра	95,5	76	60,5	42,5	27,5	22,5	15	9,5

Отсчет по шкале гальванометра для раствора фона составил 100 делений.

Навеску исследуемой стали 0,4 г растворили и после указанной выше обработки довели объем раствора водой до 50 мл. При фотометрировании в тех же условиях отсчет по шкале гальванометра составил 52,5 деления.

Определить содержание кремния в стали (в %).

19. Приготовлено четыре стандартных раствора соли железа(II), содержащие 1,00; 1,05; 1,10; 1,15 мг железа. Оптическая плотность окрашенных растворов с *о*-фенантролином, измеренная относительно первого раствора, была равна соответственно 0,24, 0,51 и 0,75. Оптическая плотность исследуемого окрашенного раствора, измеренная при тех же условиях, была равна 1,20.

Определить содержание железа в исследуемом растворе (в мг), если для приготовления окрашенного раствора использовалась $\frac{1}{5}$ часть раствора.

20. При определении висмута в сплаве, содержащем до 0,02% висмута, используют фотометрическую реакцию с тиомочевинной.

Рассчитать соотношение оптимальных величин навески (в г) сплава и конечного объема (в мл) фотометрируемого раствора, если известно, что молярный коэффициент поглощения комплекса висмута с тиомочевинной $\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3$ равен 35 000, толщина поглощающего слоя $l = 5$ см, оптимальное значение оптической плотности $D = 0,43$. Фотометрирование проводят при $\lambda = 322$ нм; молярный коэффициент поглощения раствора тиомочевинны при 322 нм равен 3000.

21. Для определения молибдена по реакции с ди-тиолом калибровочный график должен охватывать интервал оптических плотностей от 0,15 до 1,50.

Определить, какую навеску чистой MoO_3 следует растворить в 25 мл раствора щелочи, чтобы оптические плотности взятых проб объемом 1—10 мл и разбавленных до 50 мл составили 0,15—1,50 при толщине слоя кюветы 1 см и молярном коэффициенте поглощения окрашенного соединения $1,3 \cdot 10^4$.

22**. Навеску 0,125 г полупроводникового металла, содержащего Те, растворили и после восста-

новления Те до элементарного получили 100 мл окрашенного раствора золя теллура. Оптическая плотность этого раствора в кювете с толщиной слоя 1 см составила 0,175.

Определить концентрацию теллура (в атом/см³) в полупроводниковом металле, если молярный коэффициент поглощения золя теллура $3,25 \cdot 10^3$, а плотность полупроводникового металла 4,5 г/см³.

23. Для определения кремния в сталях в виде кремнемолибденового комплекса был построен калибровочный график по чистой двуокиси кремния. При этом были получены следующие данные по шкале оптических плотностей:

Содержание двуокиси крем-						
ния, мг/мл	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
Оптическая плотность . .	0,15	0,29	0,43	0,61	0,74	0,90

Навеску стали 0,253 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденовой кислоты, оптическая плотность которого была 0,56.

Определить содержание кремния в стали (в %).

24. Рассчитать минимально определяемое количество (в мкг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при толщине поглощающего слоя 5 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 мл. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая фотоколориметром, составляет 0,01.

25. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой при длине волны 416 нм равен 4000.

Определить, какую навеску $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 50 мл воды, чтобы из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 мл был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была бы 1,5.

26. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензонилдиоксимом при длине волны 406 нм равен 12 000.

Определить минимальную концентрацию никеля (в мг/мл), которая может быть определена фотометрически в кювете с толщиной слоя 5 см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна 0,020.

27. Навеску полупроводникового металла 1 г растворили в 25 мл кислоты и из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки получили 10 мл окрашенного раствора (состав окрашенного соединения RbR). Окрашенное соединение экстрагируют 2 мл хлороформа и хлороформный экстракт фотометрируют в кювете с толщиной слоя 2 см.

Какой молярный коэффициент поглощения должен быть у окрашенного соединения, чтобы при концентрации свинца в полупроводниковом материале $2 \cdot 10^{-5}\%$ оптическая плотность была бы 0,020?

РАЗДЕЛ В

28. При фотометрическом исследовании красильной ванны после 100-кратного разбавления были получены следующие значения оптических плотностей в кювете с толщиной слоя 5 см при двух длинах волн λ_1 и λ_2 : до крашения $D_{\lambda_1} = 2,2$ и $D_{\lambda_2} = 1,6$; после крашения $D_{\lambda_1} = 0,40$ и $D_{\lambda_2} = 0,25$.

Определить степень извлечения красителей из ванны, если для красителя А $\epsilon_{\lambda_1} = 3400$ и $\epsilon_{\lambda_2} = 1500$, а для красителя Б $\epsilon_{\lambda_1} = 1300$ и $\epsilon_{\lambda_2} = 2500$.

29. Оптическая плотность 0,001 М раствора бихромата калия в кювете с толщиной слоя 1,0 см при 410 нм равна 1,15, при 675 нм — 0,11. Оптические плотности 0,05 М раствора сульфата меди при тех же условиях равны соответственно 0,15 и 1,40.

Навеску 4,45 г смеси, содержащей эти соли, растворили в 500 мл воды и из 10 мл раствора после разбавления до 100 мл получили раствор, оптические плотности которого при указанных выше длинах волн равнялись 2,40 и 0,65.

Определить содержание солей в смеси. Какая ошибка была бы допущена при этих определениях, если бы не учитывалась оптическая плотность сульфата меди при 410 нм и бихромата калия при 675 нм?

30**. Для непрерывного фотометрического контроля содержания NO_2 в газах производства азотной

кислоты был построен калибровочный график в координатах показания фотометра — расход 0,1 н. раствора КОН. (Раствор КОН израсходован на титрование азотной кислоты; HNO_3 получена из 5 л газа, содержащего NO_2 , по реакции $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$.) Для построения графика получены следующие данные:

Показания фотометра, условные единицы	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Расход 0,1 н. раствора КОН, мл	6,9	13,7	20,9	27,9	34,8

В процессе контроля производства каждые 10 мин в течение 2 ч были зарегистрированы следующие показания фотометра:

Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
Показания фотометра, условные единицы	0,33	0,34	0,45	0,50	0,50	0,40	0,30
Время, мин	70	80	90	100	110	120	
Показания фотометра, условные единицы	0,28	0,28	0,28	0,35	0,40	0,45	

Определить количество NO_2 (в кг), прошедшее по газопроводу, если его сечение 0,45 м², а скорость газа 1,1 м/сек.

31. Раствор объемом 25 мл, содержащий смесь солей Pb^{II} и Bi^{III} , титруют 0,01 М раствором комплексона III при $\lambda = 240$ нм. Комплексопат Bi^{III} более прочен, чем комплексопат Pb^{II} , поэтому на кривой титрования получаются две точки излома ($\epsilon_{\text{Pb}} \cdot \epsilon_{\text{Bi}} > \epsilon_{\text{Bi}} \cdot \epsilon_{\text{Pb}}$).

Рассчитать содержание Pb и Bi, если известно, что значения оптической плотности D_1 и D_2 до первой точки эквивалентности, соответствующие добавленным объемам титранта $V_1 = 1$ и $V_2 = 1,8$ мл, равны соответственно 0,15 и 0,25. Оптические плотности раствора D' и D'' после первой точки эквивалентности, соответствующие объемам титранта $V_1 = 3,0$ и $V_2 = 3,5$ мл, равны соответственно 0,75 и 1,00. Постоянное значение оптической плотности D_0 , достигаемое в конце титрования, равно 1,20. Разбавление раствора при титровании не учитывать.

32. На рисунке приведены кривые поглощения комплексов металлов с формальдоксимом для растворов с концентрацией иона 4 мкг-ион/мл, полученные при толщине слоя в кювете 1 см.

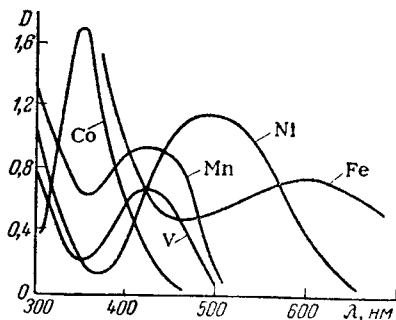


Рисунок к задаче 32.

Какие комбинации ионов металлов по 2 и 3 иона могут быть определены в виде комплексов с формальдоксимом? Вывести уравнения для определения концентраций кобальта и марганца в смеси. Рассчитать молярные коэффициенты поглощения для максимумов приведенных кривых спектров поглощения.

33**. Для построения калибровочного графика при спектрофотометрическом определении цианистоводородной кислоты в воздухе приготовлен стандартный раствор цианида калия, на титрование 25 мл которого израсходовано 23,85 мл нитрата серебра с титром 0,0350 мг/мл. Этот раствор разбавлен в 100 раз, из него приготовлены указанные ниже растворы и измерена их оптическая плотность после реакции с бромной водой и пиридином:

Объем стандартного раствора, мл	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0
Объем бромной воды с пиридином, мл	4,75	4,50	4,25	4,0	3,5	3,0
Оптическая плотность . .	0,18	0,35	0,56	0,73	1,10	1,50

После пропускания 10 л воздуха через 25 мл поглотителя и соответствующей обработки получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого 0,42.

Определить концентрацию HCN в воздухе (в мг/м³) и найти, во сколько раз она отличается от предельно допустимой.

34. Рассчитать содержание меди, кобальта и никеля в смеси по светопоглощению их диэтилдитиокарбаматных комплексов в хлороформе при 436; 367 и 328 нм. Оптическая плотность хлороформного раствора смеси определяемых ионов, измеренная в кювете с толщиной слоя 1 см: $D_{436} = 0,45$; $D_{367} = 0,36$; $D_{328} = 0,86$. Объем фотометрируемого раствора составляет 25 мл; молярные коэффициенты поглощения комплексов в хлороформе:

λ , нм	436	367	328
$\epsilon_{Cu} (ДДК)_2$	12 850	1 260	2 230
$\epsilon_{Co} (ДДК)_2$	2 260	13 340	21 820
$\epsilon_{Ni} (ДДК)_2$	1 720	3 910	35 210

35**. На рисунке приведены спектрофотометрические кривые поглощения бензоилоксима при различных значениях pH: при pH = 2 реагент существует в кислотной форме, при pH = 8,4 существуют кислотная и солевая формы, при pH = 11 реагент существует только в солевой форме.

Рассчитать по приведенным данным константу диссоциации бензоилоксима как одноосновной кислоты.

36**. Определить константу диссоциации фотометрического реагента HR, если при pH = 6,35 оптическая плотность его равна 0,360, а при pH = 3,0 и 11,8 оптические плотности соответственно равны 0,890 и 0,025.

37**. Определить состав комплекса кобальта с нитрозо-Р-солью по следующим результатам спектрофотометрического определения, полученным при pH = 4,12 для волны 570 нм:

Объем раствора кобальта, мл	24,0	15,0	12,0	10,0	7,5	6,0
Объем раствора нитрозо-Р-соли, мл	6,0	15,0	18,0	20,0	22,5	24,0
Оптическая плотность . .	0,28	0,95	1,14	1,32	1,48	1,29

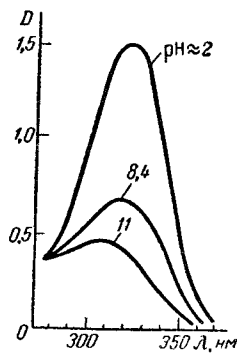


Рисунок к задаче 35.

Концентрации раствора кобальта и нитрозо-Р-соли равны между собой и составляют 10^{-3} моль/л, объем буферного раствора, добавляемого в исследуемые растворы, равен 20 мл.

38**. Рассчитать состав окрашенного соединения Pb^{2+} с пиридилазорезорцином (ПАР) методом молярных отношений по следующим данным:

Концентрация ПАР ($c \cdot 10^5$), моль/л	0,85	1,70	2,50	3,40	4,30
Оптическая плотность	0,18	0,39	0,59	0,78	0,92
Концентрация ПАР ($c \cdot 10^5$), моль/л	5,20	6,40	8,60	10,70	12,80
Оптическая плотность	1,00	1,04	1,05	1,06	1,04

Постоянная концентрация ионов свинца в растворах равна $4,4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

39**. При анализе смеси изомеров ксилола используют излучение 134,4 нм (калибровочный график представлен на рисунке).

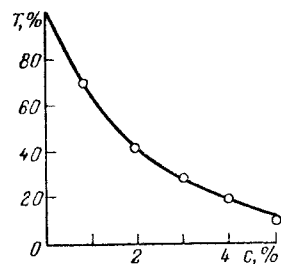


Рисунок к задаче 39.

Какой из изомеров ксилола при этом может быть определен? Соблюдается ли закон Бугера — Ламберта — Бера?

Вывести уравнение зависимости поглощения (в %) от содержания изомера ксилола и определить, какому содержанию соответствует поглощение 0,75.

40. Для 10%-ных растворов 2,5-, 2,3-диметилгексана (2,5-ДМГ и 2,3-ДМГ) и 2,3,4-триметилпентана (2,3,4-ТМП) получены следующие величины поглощения в инфракрасной области спектра:

Волновое число, cm^{-1}	8,00	9,62	10,86	13,02	13,31
Поглощение					
2,5-ДМГ	0,039	0,085	0,359	-0,025	-0,039
2,3-ДМГ	-0,016	0,024	0,017	0,013	0,201
2,3,4-ТМП	-0,048	0,579	0,208	-0,023	0,016

Выбрать условия определения этих компонентов и составить уравнения для их определения. Определить состав смеси по следующим данным:

Волновое число, cm^{-1}	8,00	9,62	10,86	13,02	13,51
Оптическая плотность	0,024	0,310	0,420	0,05	0,150

41**. На рисунке приведен инфракрасный спектр фенилизоцианата.

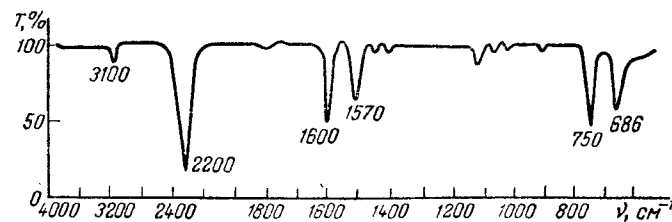
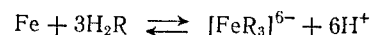


Рисунок к задаче 41.

Определить, к каким функциональным группам относятся колебания с волновыми числами 3100, 2260, 1600, 1570, 750 и 686 cm^{-1} .

42*. Рассчитать методом Толмачева — Комаря молярный коэффициент поглощения и константу устойчивости сульфосалицилатного комплекса железа (III), образующегося по реакции



Зависимость между концентрацией железа и оптической плотностью растворов, измеренной при $\lambda = 430$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, характеризуется следующими данными:

$c_{Fe} \cdot 10^5$, моль/л	2,30	4,0	6,60	8,00	10,00	12,00	16,00
D	0,08	0,18	0,36	0,50	0,64	0,80	1,10

Константы диссоциации сульфосалициловой кислоты $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ и $K_3 = 1,8 \cdot 10^{-12}$; pH растворов равен 8,0.

Глава IV

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить мольную рефракцию четыреххлористого углерода, если показатель преломления $n_D^{20} = 1,4603$, а плотность $d_4^{20} = 1,604$. Сравнить найденную рефракцию с вычисленной по таблицам атомных рефракций и рефракций связей.

Решение. Вычисляем мольную рефракцию по формуле

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Подставляя приведенные в задаче величины, получаем:

$$R = \frac{154 (1,4603^2 - 1)}{1,6040 (1,4603^2 + 2)} = \frac{154 (2,1325 - 1)}{1,6040 (2,1325 + 2)} = \\ = \frac{154 \cdot 1,1325}{1,6040 \cdot 4,1325} = \frac{174,23}{6,629} = 26,28$$

По таблицам атомных рефракций (см. «Справочник химика», т. I) находим рефракции для углерода $R_C = 2,418$ и для хлора $R_{Cl} = 5,967$.

Следовательно

$$R_{CCl_4} = R_C + 4R_{Cl} = 2,418 + 4 \cdot 5,967 = 26,29$$

По таблицам рефракций связи находим рефракцию связи C—Cl, которая равна 6,51, и вычисляем рефракцию четыреххлористого углерода:

$$R_{CCl_4} = 4R_{C-Cl} = 4 \cdot 6,51 = 26,04$$

Сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Пример 2. Вычислить показатель преломления вещества и оценить точность измерения, если предельный угол отклонения, определенный на рефракто-

метре Пульфриха, равен $54^\circ 25' \pm 2'$, а показатель преломления стекла призмы $N = 1,5147$.

Решение. Вычисляем показатели преломления для предельных значений отсчитанных углов (верхний предел $\alpha_{в.п} = 54^\circ 23'$ и нижний предел $\alpha_{н.п} = 54^\circ 27'$):

$$n_{в.п.} = \sqrt{1,5147^2 - (\sin 54^\circ 23')^2} = \sqrt{2,2943 - 0,6608} = \\ = \sqrt{1,6335} = 1,2781$$

$$n_{н.п.} = \sqrt{1,5147^2 - (\sin 54^\circ 27')^2} = \sqrt{2,2943 - 0,6619} = \\ = \sqrt{1,6324} = 1,2776; \quad n = 1,2779 \pm 0,0002$$

Пример 3. Для определения состава водно-ацетонных растворов были определены показатели преломления стандартных растворов, приведенные ниже:

Содержание ацетона, % . . .	10	20	30	40	50
Показатель преломления . . .	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Построить калибровочный график для определения ацетона, вывести уравнение зависимости показателя преломления от концентрации и определить по графику и уравнению содержание ацетона в растворе, показатель преломления которого 1,3500.

Решение. Строим график зависимости показателя преломления от концентрации (см. рисунок). Уравнение калибровочного графика определяем методом избранных точек. Для этого выбираем на концах прямой точки: для концентрации 15% $n = 1,3389$ и для концентрации 45% $n = 1,358$. Составляем два уравнения:

$$1,358 = A + B \cdot 45$$

$$1,3389 = A + B \cdot 15$$

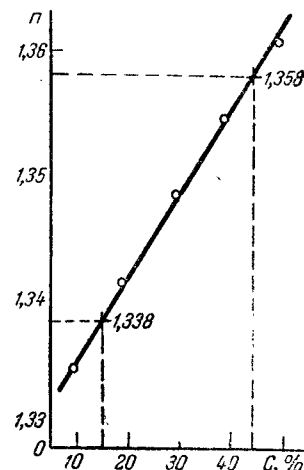


Рисунок к примеру 3.

Решаем эти уравнения и получаем: $A = 1,3279$; $B = 6,7 \cdot 10^{-4}$.

Следовательно, искомое уравнение имеет вид

$$n = 1,3279 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot c$$

По калибровочному графику находим, что показателю преломления 1,3500 соответствует концентрация 33%. Подставив значение показателя преломления в наше уравнение, получаем:

$$1,3500 = 1,3279 + 6,7 \cdot 10^{-4} c$$

Отсюда находим концентрацию:

$$c = \frac{1,3500 - 1,3279}{6,7 \cdot 10^{-4}} = \frac{0,0221}{6,7} \cdot 10^4 = 33\%$$

§ 2. МНГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1*. По данным таблицы рассчитать мольную рефракцию приведенных соединений.

Вариант	Вещество	n_D^{20}	d_4^{20}
I	Пентан	1,3577	0,6262
II	Иодистый метил	1,5257	2,2790
III	Бромбензол	1,5197	1,4950
IV	Уксусная кислота	1,3698	1,0493
V	Пиридин	1,5056	0,9831
VI	Сероуглерод	1,6182	1,2631
VII	Пропиловый спирт	1,3832	0,8035
VIII	Нитробензол	1,5455	1,2034

2. При измерении на рефрактометре Пульфриха были найдены приведенные в таблице значения величин n_D^{20} , N и α . Определить параметр, обозначенный x .

Вариант	Вещество	n_D^{20}	N	α
I	Гексан	x	1,6164	$58^\circ 11'$
II	Метиловый спирт	1,3286	1,5335	x
III	Бромбензол	1,5601	x	$65^\circ 29'$
IV	Толуол	1,4969	1,7398	x
V	Бромистый этил	x	1,7468	$34,55^\circ$
VI	30%-ный этиловый спирт	1,3535	x	$53^\circ 10'$
VII	Раствор H_3PO_4 (6 г/100 мл)	x	1,6164	$64^\circ 55'$
VIII	Раствор NH_4Cl (15 г/100 мл)	1,3606	1,6164	x

Вариант	Раствор	Концентрация		n или данные для его определения			Плотность	Примечание
		$c_{ст}$	c_x	растворитель	стандартный раствор	исследуемый раствор		
I	Этиленгликоль в воде	50%	M	$n = 1,3330$	$n = 1,3831$	$n = 1,3546$	1,05	$N = 1,6164$
II	NaCl в воде	6%	г/мл	$n = 1,3330$	$n = 1,3433$	$n = 1,3382$	1,07	Отчет по шкале погружного рефрактометра
III	Бензол в CCl_4	40 мол. %	мол. %	$n = 1,4603$	$n = 1,4767$	$n = 1,4695$	1,33	
IV	CCl_4 в ацетоне	Чистый CCl_4	г/мл	$n = 1,3591$	$n = 1,4603$	$n = 1,4152$	1,20	
V	Бензол в дихлорэтане	50 мол. %	г/мл	$\alpha = 46^\circ 28'$	$\alpha = 41^\circ 56'$	$\alpha = 44^\circ 25'$	1,03	
VI	Этиловый спирт в воде	30%	г/л	$\Delta = 16,9$	$\Delta = 70,2$	$\Delta = 45,6$	0,95	
VII	Глицерин в воде	$c_1 = 20\%$	M	—	$n_1 = 1,3575$	$n = 1,3785$	1,07	
VIII	Ацетон в воде	$c_2 = 50\%$ $c_1 = 8,2\%$ $c_2 = 42,7\%$	г/л	—	$n_2 = 1,3981$ $\alpha_1 = 36^\circ 08'$ $\alpha_2 = 33^\circ 28'$	$\alpha = 35^\circ 25'$	0,96	$N = 1,4704$

3. Считая, что между коэффициентом преломления и концентрацией в указанном пределе существует линейная зависимость, определить по приведенным в таблице концентрациям стандартного раствора, коэффициентам преломления или данным для его определения концентрацию исследуемого раствора. Условно принимаем плотности стандартного и исследуемого растворов одинаковыми (см. стр. 79).

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Для определения состава водных растворов пропилового спирта были определены показатели преломления стандартных растворов, приведенные ниже:

Содержание пропилового спирта, %	0	10	20	30	40
Показатель преломления . . .	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

Построить калибровочный график и определить содержание пропилового спирта в растворах, показатель преломления которых 1,3470 и 1,3615.

2. Для построения калибровочного графика при рефрактометрическом определении глицерина отмерены следующие объемы воды и глицерина и определены показатели преломления полученных смесей:

Объем воды, мл	10	8	6	4	2	0
Объем глицерина, мл	0	2	4	6	8	10
Показатель преломления . . .	1,3330	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,4740

Построить калибровочный график для рефрактометрического определения содержания глицерина (в вес. %) в воде, если плотность глицерина 1,26. Определить содержание глицерина в смесях, показатель преломления которых 1,4050 и 1,4580.

3. Для построения калибровочного графика при определении содержания пропилового спирта в воде были получены следующие данные по шкале рефрактометра:

Содержание спирта, %	0	5	10	15	20	25	30
Показания рефрактометра	7,7	9,9	12,1	17,8	23,8	31,0	42,5

Построить калибровочный график и определить содержание пропилового спирта, если показания по шкале рефрактометра 11,8 и 27,5 деления.

4. При интерферометрическом определении концентрации растворов соляной кислоты были получены следующие данные:

Концентрация кислоты, N . . .	0,205	0,400	0,605	0,805	1,05
Показания компенсатора . . .	1,54	3,01	4,54	6,10	7,62

Построить калибровочный график и вывести уравнение зависимости концентрации соляной кислоты от показаний шкалы компенсатора. Определить титр раствора соляной кислоты по NaOH , если для этого раствора отсчет по шкале равен 2,75.

5. Вычислить показатель преломления вещества, если предельный угол отклонения, определенный рефрактометром Пульфриха, равен $52^\circ 25'$, а показатель преломления стекла призмы $N = 1,62105$.

6*. Вычислить мольную рефракцию бромформа CHBr_3 , если показатель преломления его 1,5924, а плотность 1,5977. Сравнить полученную величину с вычисленной по таблице атомных рефракций.

7. При определении жира в порошке какао для обработки навески 1,500 г взято 2,50 мл монобромнафталина, показатель преломления которого равен 1,6570. Показатель преломления монобромнафталина после извлечения жира уменьшился до 1,6420.

Определить содержание жира в какао, если известно, что показатель преломления чистого жира какао 1,4630, а плотность его 0,926.

8. При интерферометрическом определении содержания хлористого водорода в воздухе отсчет по шкале интерферометра относительно чистого воздуха составил 5,57 деления. После пропускания 10 л этого воздуха через воду на титрование поглощенного хлористого водорода было израсходовано 10,5 мл 0,15 н. раствора щелочи.

Определить содержание хлористого водорода в 1 м³ воздуха, для которого отсчет по шкале интерферометра составил 3,85 деления, принимая, что в этом интервале концентраций отсчет по шкале интерферометра пропорционален содержанию хлористого водорода.

РАЗДЕЛ Б

9. Плотность жидкости 0,791, плотность ее паров по воздуху 2,000, а предельный угол отклонения, определенный на рефрактометре Пульфриха с призмой, показатель преломления которой 1,6170, равен $60^\circ 55'$.

Вычислить молярную рефракцию этого соединения.

10*. По таблицам атомных рефракций и рефракций связей рассчитать рефракцию иодистого метилена CH_2I_2 и определить показатель преломления этого вещества, если плотность иодистого метилена при 20°C равна 3,32.

11*. Показатель преломления 19,25%-ного раствора уксусной кислоты равен 1,3468.

Определить нормальность раствора уксусной кислоты, показатель преломления которого равен 1,3385, принимая, что между концентрацией уксусной кислоты и показателем преломления в этом интервале концентраций существует линейная зависимость.

12*. Пользуясь таблицами показателей преломления растворов метилового спирта при 20°C , построить калибровочный график для определения содержания спирта в водном растворе.

В пределах каких концентраций между показателем преломления раствора и содержанием метилового спирта существует линейная зависимость? Какой концентрации метилового спирта (без учета процессов сжигания при смешивании) соответствует показатель преломления 1,3385?

13*. Углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ имеет показатель преломления 1,4635 и плотность 0,8594.

Сравнить полученную молярную рефракцию с рассчитанной по формуле этого соединения.

РАЗДЕЛ В

14*. Пользуясь табличными данными, определить молярную рефракцию этиленгликоля и сравнить ее с рассчитанной по структурной формуле этого соединения.

15. Для определения фенола в каменноугольной смоле навеску смолы 2,25 г обработали 5 мл 15%-ного раствора щелочи и бензолом для удаления

масла. Показатель преломления щелочного раствора пропорционален количеству фенола, экстрагированного из смолы щелочью.

Определить содержание фенола в смоле (в %), если показатель преломления чистого фенола равен 1,605, 15%-ного раствора щелочи — 1,373, раствора щелочи после экстрагирования — 1,405. Плотность фенола 1,05.

16. На рисунке приведена диаграмма трехкомпонентной системы метиловый спирт — этиловый спирт — вода.

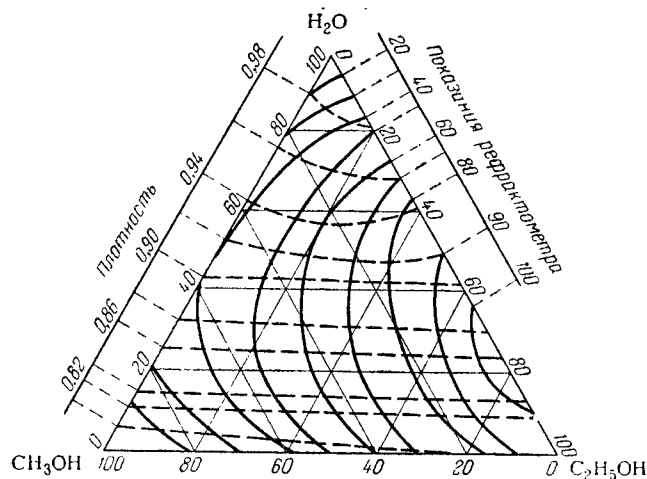


Рисунок к задаче 16. Диаграмма трехкомпонентной системы метиловый спирт — этиловый спирт — вода:

— — — — — отсчет по шкале рефрактометра; — — — — — плотность.

Пользуясь этой диаграммой, построить систему диаграмм для определения концентрации этих спиртов по плотности и показаниям шкалы погружного рефрактометра.

17*. Состав органического вещества: $\text{C} = 60\%$, $\text{H} = 8\%$, $\text{O} = 32\%$. Показатель его преломления 1,4045, а плотность 0,928.

Определить природу связей углерода с кислородом ($=\text{C}=\text{O}$ или $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$) и структурную формулу соединения.

18. Показатель преломления раствора сахарозы до упаривания равен 1,34550, а после упаривания — 1,40250.

Определить, сколько литров воды испарилось из 10 л начального раствора.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА ПО ФОТОМЕТРИИ И РЕФРАКТОМЕТРИИ

1. Для чего в фотоколориметрах применяют светофильтры?

Укажите правильный ответ.

а. Для повышения точности анализа.

б. Для повышения чувствительности анализа.

в. Для выделения участка спектра с наибольшим светопоглощением.

г. Для ослабления светового потока.

2. Какая из приведенных на рисунке схем соответствует дифференциальному включению фотоэлементов при компенсации по напряжению?

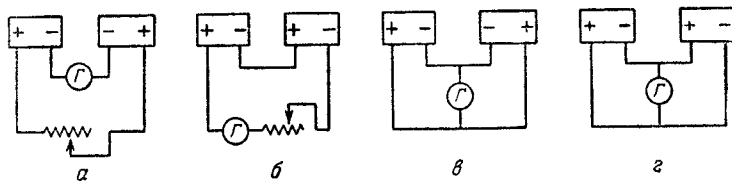


Рисунок к заданию 2.

3. На рисунке приведена спектральная характеристика фотоэлемента. Какие из приведенных ниже параметров правильны?

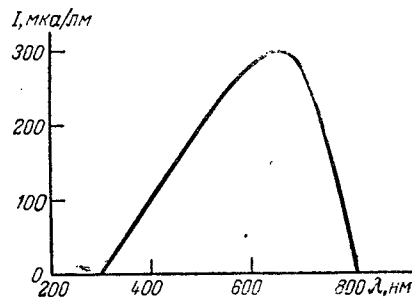


Рисунок к заданию 3.

а. Пороги фотоэффекта 300 и 800 нм.

б. Порог фотоэффекта 800 нм и чувствительность 650 нм.

в. Чувствительность 300 мкА/лм и порог фотоэффекта 300 нм.

г. Чувствительность 300 мкА/лм и порог фотоэффекта 800 нм.

4. Для каких целей используют инфракрасную спектрофотометрию? Укажите правильный ответ.

а. Для определения строения вещества.

б. Для анализа непрозрачных водных растворов.

в. Для определения органических веществ в водных растворах.

г. Для анализа слабо окрашенных водных растворов неорганических веществ.

5. Какую из приведенных на рисунке спектральных характеристик систем фотоэлемента и светофильтра надо выбрать для исследования раствора с максимумом поглощения при 550 нм?

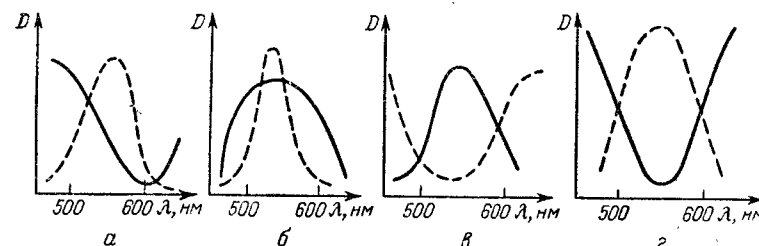


Рисунок к заданию 5. Спектральная характеристика фотоэлемента (—) и светофильтра (---).

6. Какая из схем, приведенных на рисунке, соответствует дифференциальному включению фотоэлементов при компенсации по току?

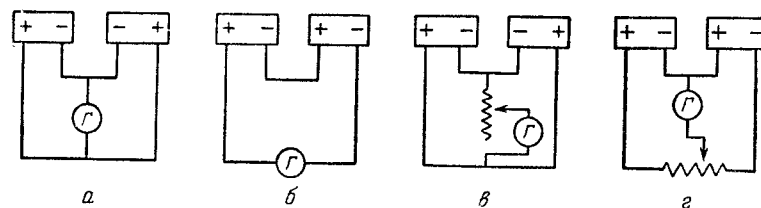


Рисунок к заданию 6.

7. В чем преимущества метода дифференциальной фотометрии? Укажите правильный ответ.

а. Можно определять большие содержания анализируемых веществ.

б. Повышается точность анализа.

в. Можно учитывать поглощение окрашенного реактива.

г. Можно учитывать влияние солевого фона.

8. Какой из приведенных на рисунке графиков правильно отражает зависимость показателя преломления раствора от волнового числа?

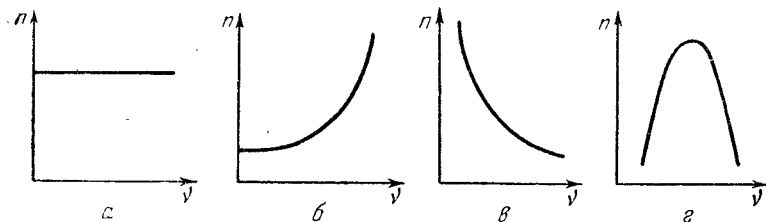


Рисунок к заданию 8.

9. В чем преимущества интерферометрических измерений по сравнению с рефрактометрическими? Укажите правильный ответ.

а. Интерферометрические измерения проводят в монохроматическом свете.

б. Результаты интерферометрических измерений не зависят от температуры.

в. Интерферометрическим методом можно точно определить показатель преломления.

г. Интерферометрическим методом можно точно определить разность показателей преломления двух сред.

10. Как изменяется показатель преломления n и мольная рефракция R для газов при повышении давления?

а. n уменьшается, а R увеличивается.

б. n и R остаются неизменными.

в. n увеличивается, а R остается неизменным.

г. n увеличивается, а R уменьшается.

Глава V

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить удельное вращение плоскости поляризации рафинозы $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$, если раствор, содержащий 5 г рафинозы в 1 л, при длине трубки 25 см вращает плоскость поляризации вправо на $1,3^\circ$.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение

$$\beta = \frac{\alpha c}{1000}$$

получаем:

$$1,3 = \frac{\alpha \cdot 25 \cdot 5}{1000 \cdot 10}$$

$$\alpha = \frac{1,3 \cdot 1000 \cdot 10}{25 \cdot 5} = 104^\circ$$

Пример 2. Удельное вращение плоскости поляризации никотина $C_{10}H_{14}N_2$ для желтой линии натрия равно 162° .

Определить концентрацию раствора никотина (в моль/л), который в трубке длиной 10 см вращает плоскость поляризации влево на $0,52^\circ$.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение

$$\beta = \frac{\alpha c}{1000}$$

получаем

$$0,52 = \frac{162 \cdot 10 \cdot c}{1000}$$

$$c = \frac{0,52 \cdot 1000}{162 \cdot 10} = 0,32 \text{ г/100 мл}$$

откуда

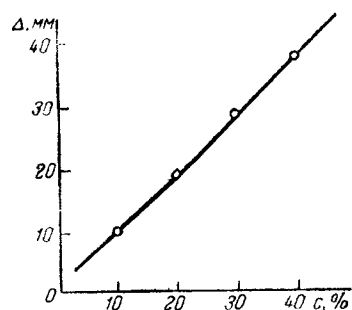
$$M = \frac{0,32 \cdot 10}{162} = 0,020$$

где 162 — масса 1 моль никотина.

Пример 3. При построении калибровочного графика для винной кислоты были получены следующие данные на клиновом поляриметре:

Концентрация растворов винной кислоты, %	10	20	30	40
Показания поляриметра, мм .	9,9	19,1	27,3	34,9

Сколько граммов винной кислоты надо растворить в 250 мл воды, чтобы отсчет по шкале поляриметра был 23,5 мм.



Решение. Строим график зависимости концентрации винной кислоты (в %) от отсчета по шкале (см. рисунок). Для 23,5 мм по графику находим $c = 24,7\%$ и рассчитываем навеску винной кислоты:

$$24,7 = \frac{g \cdot 100}{250 + g}$$

$$g = \frac{250 \cdot 24,7}{100 - 24,7} = 82,3 \text{ г}$$

Рисунок к примеру 3.

§ 2. МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

Определить недостающий параметр уравнения

$$\beta = \frac{\alpha l c}{1000}$$

Вариант	Вещество	α°	$l, \text{ см}$	c	β°
I	α -Аспарагиновая кислота . . .	-25,5	20	$x \text{ г/100 мл}$	-0,45
II	Бромантарная кислота . . .	+41,9	10	$x \text{ моль/л}$	+2,3
III	Стрихин в спирте	x	25	0,45 г/100 мл	-1,17
IV	D-Винная кислота	+11,98	15	0,55 моль/л	x
V	L-Борнеол в спирте	-37,7	25	$x \text{ г/100 мл}$	-1,25
VI	Хинин	x	20	0,017 моль/л	-1,90
VII	L-Алаин	+2	x	1,55 г/100 мл	2,8 мин
VIII	D-Инозит	+65	10	0,175 моль/л	$x \text{ мин}$

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Определить удельное вращение плоскости поляризации *l*-морфина, если раствор, содержащий 0,45 г *l*-морфина в 30 мл метилового спирта, при длине трубки 25 см вращает плоскость поляризации влево на $4,92^\circ$.

2. Удельное вращение плоскости поляризации виноградного сахара определяют по формуле

$$\alpha_{20}^D = +52,5 + 1,88 \cdot 10^{-2}c + 5,17 \cdot 10^{-3}c^2$$

где c — концентрация, г/100 мл.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 3,4 г виноградного сахара в 25 мл воды, если длина трубки 20 см.

3. Удельное вращение плоскости поляризации α 40 %-ного раствора яблочной кислоты при 10°C равно $(+1,31^\circ)$, при 20°C — $(+0,54^\circ)$ и при 30°C — $(-0,12^\circ)$.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 5,55 г яблочной кислоты в 50 мл при 25°C , если длина трубки 15 см.

4. Удельное вращение плоскости поляризации виноградного сахара при разных длинах волн имеет следующие значения:

Длина волны, нм	447	479	508	535	656
Удельное вращение, град . . .	+96,62	+83,88	+73,61	+65,35	+41,89

Определить удельное вращение плоскости поляризации для характерных линий водорода желтой (589 нм), синей (486 нм) и фиолетовой (434 нм).

5. Удельное вращение плоскости поляризации стрихнина в растворе спирта при 20°C равно -104° .

Определить концентрацию стрихнина в растворе, если для трубки 25 см угол вращения плоскости поляризации равен $-1,56^\circ$.

6. (+)-Яблочная кислота вращает плоскость поляризации вправо, (—)-яблочная кислота — влево. Удельное вращение плоскости поляризации для обеих равно $2,3^\circ$.

Определить содержание (+)-яблочной кислоты в растворе, угол вращения плоскости поляризации

которого равен $+0,8^\circ$, если суммарная концентрация кислот условно принята равной единице.

7. При построении калибровочного графика для хинина на клиновом поляриметре были получены следующие данные:

Содержание хинина, % . .	5	10	15	20	25	30
Показания поляриметра, мм	2,7	5,5	8,4	11,4	14,3	17,7

Определить содержание хинина, если отсчеты по шкале равны 10,3 и 15,8 мм.

8. Для растворов, содержащих 3,5 и 6,8 г аскорбиновой кислоты в 25 мл раствора, получены по шкале клинового поляриметра отсчеты 6,7 и 13,4 мм.

Определить концентрацию раствора аскорбиновой кислоты (в моль/л), если отсчет по шкале поляриметра равен 10,3 мм.

РАЗДЕЛ Б

9. Навеска сахарозы $0,859 \pm 0,001$ г растворена в воде в мерной колбе емкостью $25,00 \pm 0,01$ мл. Угол вращения плоскости поляризации полученного раствора при длине трубки $10,00 \pm 0,01$ см равен $2,28 \pm 0,02^\circ$.

Определить удельное вращение плоскости поляризации сахарозы, точность определения и источник наибольших ошибок.

10. Удельное вращение плоскости поляризации раствора стрихнина в спирте при концентрации 2,25 г/100 мл равен $-139,3^\circ$, а при концентрации 0,254 г/100 мл — $104,3^\circ$.

Определить концентрацию раствора стрихнина, для которого угол вращения плоскости поляризации равен $4,85^\circ$ при длине трубки 25 см.

11*. Удельное вращение плоскости поляризации кристаллогидрата сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определяют по уравнению

$$\alpha_{20}^D = 27,14 + 9,92 \cdot 10^{-2}c - 9,4 \cdot 10^{-4}c^2$$

где c — концентрация сегнетовой соли, г/100 мл.

Определить угол вращения плоскости поляризации раствора, содержащего 2,350 г безводной соли

в 25,00 мл, если длина трубки 15,00 см. Определить ошибку, которая была бы внесена в расчет, если бы в уравнении удельного вращения был отброшен член, содержащий c^2 , или оба члена, содержащие c .

12. Для D -маннозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 20°C удельное вращение плоскости поляризации для α -формы равно $+29,3^\circ$, для β -формы — $(-17,0^\circ)$. Образец 3,68 г, содержащий обе формы, растворили в 15 мл растворителя. Этот раствор вращал плоскость поляризации на $+3,86^\circ$ при длине трубки 15 см.

Определить содержание α -формы в образце (в %).

13. Для извлечения бруцина из препарата навеску его 25,00 г обработали 200,0 мл этилового спирта. Полученный раствор вращал плоскость поляризации влево на $0,85^\circ$ при длине трубки 25 см.

Определить содержание бруцина в препарате (в %), если для спиртового раствора бруцина удельное вращение плоскости поляризации равно $-80,1^\circ$. Рассчитать точность определения, если отсчет угла вращения плоскости поляризации ведется с точностью $\pm 0,02^\circ$.

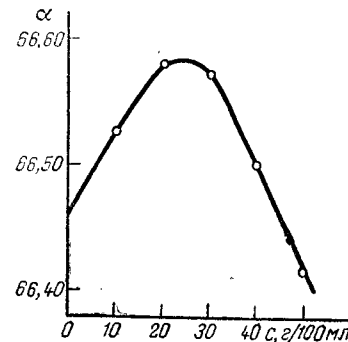


Рисунок к задаче 14.

14*. Определить концентрацию раствора сахарозы, пользуясь графиком зависимости α от концентрации сахарозы, приведенным на рисунке, если в трубке длиной 25 см угол вращения плоскости поляризации равен $61,53^\circ$.

РАЗДЕЛ В

15*. Определить чистоту D -винной кислоты, если раствор ее, приготовленный растворением 2,57 г кислоты в 25,0 мл воды, при длине трубки 25 см вращает плоскость поляризации вправо на $2,98^\circ$.

16*. Раствор 200 г природного вещества, содержащего L -скополамина и L -эритрит в 200 мл воды,

вращает плоскость поляризации на $+0,88^\circ$ при длине трубки 25 см. Раствор 250 г того же вещества в 100 мл спирта вращает плоскость поляризации на $-3,61^\circ$ при той же длине трубки.

Определить содержание скополамина и эритрогита в исследуемом образце (в %).

17. Удельное вращение плоскости поляризации эфедрина и псевдоэфедрина в 68%-ном водно-этанольном растворе при различных длинах волн имеет следующие значения:

Длина волны, мμ	313	334	365	405	436	546	589
Удельное вращение, град							
эфедрина . . .	44,5	20,0	12,6	6,28	2,96	0	-0,24
псевдоэфедрина . . .	103	173	138	107	86,7	54,2	46,1

Найти условия поляризметрического определения эфедрина и псевдоэфедрина в их смеси и вывести необходимые расчетные уравнения.

18*. В результате гидролиза сахарозы тростникового сахара образуется α -L-глюкоза и α -L-фруктоза в эквивалентных количествах. Начальный раствор сахара вращал плоскость поляризации вправо на $5,75^\circ$ при трубке длиной 25 см. После добавления соляной кислоты в качестве катализатора через некоторое время угол вращения плоскости поляризации при той же трубке стал $3,12^\circ$.

Определить, сколько тростникового сахара (в %) подверглось гидролизу.

19*. При взаимодействии сахарозы и глюкозы с боргидридом калия глюкоза восстанавливается, а сахароза остается неизменной. Раствор, содержащий глюкозу и сахарозу, до реакции с боргидридом вращал плоскость поляризации на $4,3^\circ$ при длине трубки 10 см, а после реакции с боргидридом — на $2,9^\circ$.

Определить содержание глюкозы и сахарозы в растворе (в мг/мл).

Глава VI

ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В эту главу включены задачи по нефелометрическому, турбидиметрическому и люминесцентному методам анализа. В отличие от предыдущих глав в ней даны только два типа задач (А и Б). Примеры решения задач не даны, так как расчеты при этих анализах аналогичны расчетам, приведенным в гл. II и III.

§ 1. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Для нефелометрического определения сульфата в рассолах приготовлен стандартный раствор, содержащий 7,5 г безводного сульфата бария в 250 мл воды. После соответствующей обработки с целью получения суспензий сульфата натрия интенсивность света, рассеянного суспензией стандарта, сравнивали на нефелометре с интенсивностью света, рассеянного суспензией исследуемого рассола. Были получены следующие значения для толщины слоев жидкостей: $l_{\text{ст}} = 5,0$ см, $l_x = 4,25$, 4,2 и 4,27 см.

Определить концентрацию сульфата в исследуемом растворе (в мг/мл) и точность определения.

2. Навеску исследуемой соли 5 г растворили в 250 мл воды и 5 мл этого раствора после соответствующей обработки для получения суспензии хлорида серебра разбавили до 50 мл. Интенсивность света, рассеянного суспензией, сравнивали на нефелометре с интенсивностью света, рассеянного стандартом. Стандартный раствор готовили растворением 0,25 г чистого хлорида калия в 1,00 л воды.

После обработки 7,50 мл стандартного раствора с целью получения суспензии хлорида серебра ее разбавили водой до 50 мл. Интенсивность света, рассеянного стандартным раствором, оказалась равной 0,68, а исследуемым — 0,42 условным единицам.

— Определить содержание хлора в исследуемой соли (в %).

3. Для турбидиметрического определения свинца по PbSO_4 был использован стандартный раствор, содержащий 0,25 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 100 мл воды. Для построения калибровочного графика отобрали различные объемы этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и серной кислоты довели водой до 50 мл, а затем измерили оптическую плотность растворов на фотоколориметре и получили следующие данные:

Объем стандартного раствора, мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность .	0,15	0,25	0,32	0,32	0,45

Разбавили 50 мл промышленной воды до 250 мл и 5 мл полученного раствора обработали так же, как стандартный. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,35.

Определить содержание свинца в промышленной воде (в г/м³).

4. Навеску пирита 0,556 г растворили и раствор разбавили водой до 250 мл; из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки получили 50 мл суспензии BaSO_4 , оптическая плотность которой оказалась равной 0,45. Для построения калибровочного графика были получены следующие данные:

Концентрация SO_3 , мг/мл	0,05	0,10	0,16	0,22	0,27
Оптическая плотность .	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Определить содержание серы в пирите (в %).

5. Навеску полупроводникового металла 0,75 г растворили в 10 мл растворителя и из 1 мл полученного раствора после обработки приготовили 25 мл люминесцирующего раствора, интенсивность люми-

несценции которого оказалась равной 35 условным единицам.

Определить содержание примеси селена в этом металле, пользуясь калибровочным графиком, приведенным на рисунке.

6. Интенсивность люминесценции исследуемого раствора алюминия в 8-оксихинолине составила 0,99 условных единиц.

Определить концентрацию алюминия в этом растворе (в мкг/мл), если интенсивность люминесценции стандартного раствора, содержащего 5 мкг алюминия в 1 мл, в тех же условиях составила 0,45 условных единиц. Интенсивность люминесценции в условиях определения пропорциональна концентрации алюминия.

7. Интенсивность люминесценции раствора 0,15 г селена составила 0,25 условных единиц. После добавления стандартного раствора, содержащего 50 мкг галлия, интенсивность люминесценции увеличилась до 0,75 условных единиц.

Определить содержание галлия в селене (в %), если интенсивность люминесценции холостого раствора равна 0,05 условных единиц.

8. Различные объемы стандартного раствора, содержащего 1 мг меди в 1 мл, после обработки раствором люмогаллиона разбавили водой до 100 мл и измерили интенсивность их люминесценции.

Были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	2	4	6	8	10
Интенсивность люминесценции, условные единицы	22	37	51	65	79

Навеску 1 г металла, содержащего следы меди, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 10 мл. Из 1 мл этого раствора получили 25 мл раствора, интенсивность люминесценции которого составила 43 условные единицы.

Определить содержание меди в металле (в %).

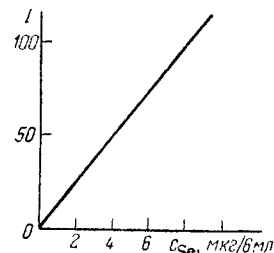


Рисунок к задаче 5.

9. Зависимость интенсивности люминесценции раствора соединения люминола с аммиаком меди и перекисью водорода от концентрации ингибитора — флороглюцина — характеризуется следующими данными:

Концентрация флороглюцина, $M \cdot 10^3$	0	0,013	0,023	0,071	0,141	0,269	0,446	0,708
Интенсивность люминесценции, условные единицы	180	143	90,4	53,3	33,5	27,3	20,2	14,3

Определить концентрацию флороглюцина (в $мг/мл$), если интенсивность люминесценции его равна 45 условным единицам.

10. Уравнение калибровочного графика для люминесцентного определения урана в растворе трибутилфосфата выражается уравнением

$$c = 2 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-4} \lg I$$

где c — концентрация, $г/мл$; I — интенсивность люминесценции, условные единицы.

Определить концентрацию урана (в $г/мл$), если интенсивность люминесценции его составляет 50 условных единиц.

11. Для построения калибровочного графика при люминесцентном определении цинка по гашению люминесценции родамина были получены следующие данные:

Концентрация цинка, $мкг/5 мл$	1	2	3	4	5	6	7
Интенсивность люминесценции, % от начальной	63	50	45	39	32	29	25

Из навески 0,5 г фосфида индия, содержащего следы цинка, после соответствующей обработки получили 100 $мл$ раствора. Добавление 5 $мл$ этого раствора к родамину в тех же условиях, в которых был построен калибровочный график, снизило интенсивность его люминесценции до 42%.

Определить содержание цинка в фосфиде индия (в %).

РАЗДЕЛ Б

12*. Для построения калибровочного графика при определении хлора в азотной кислоте на фото-нефелометре ФЭК-Н-57 были получены следующие данные:

Концентрация Cl^- , $мг-ион/мл$	0,05	0,10	0,14	0,19	0,24
Оптическая плотность	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40

Разбавили 100 $мл$ исследуемой азотной кислоты плотностью 1,50 $г/см^3$ до 250 $мл$ водой. К 25 $мл$ этого раствора добавили нитрат серебра, стабилизирующий коллоид, и довели объем водой до 50 $мл$. Оптическая плотность полученного раствора составила 0,35.

Определить содержание хлорид-иона в азотной кислоте (в %) и по справочнику — квалификацию, которой она соответствует по этому показателю.

13**. Для определения серебра в индии 1 г металла растворили в кислоте и разбавили раствор до 50 $мл$. Из 10 $мл$ этого раствора после соответствующей обработки получили 100 $мл$ суспензии $AgCl$ с оптической плотностью 0,45. После добавления 10 $мл$ стандартного раствора, содержащего 0,15 $мг Ag_2SO_4$ в 100 $мл$, оптическая плотность увеличилась до 0,82.

Определить содержание серебра (в $атом/см^3$).

14. Для определения железа в сточной воде по интенсивности люминесценции его соединения со стильбексоном приготовили стандартный раствор, растворив 0,586 г Fe_2O_3 , х. ч., содержащей 2,5% гигроскопической воды, в 250 $мл$ воды. К приведенным ниже объемам стандартного раствора добавили стильбексон и разбавили до 100 $мл$. Были получены следующие данные:

Объем стандартного раствора, $мл$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Интенсивность люминесценции, условные единицы	0,18	0,31	0,42	0,51	0,58	0,64

К 5 $мл$ исследуемой сточной воды добавили стильбексон и разбавили водой до 25 $мл$. Интенсивность люминесценции полученного раствора составила 0,25 условной единицы.

Определить содержание железа в сточной воде (в $г/м^3$).

15. Навеску урановой руды 0,15 г растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 100 мл. Интенсивность люминесценции раствора составила 60 условных единиц. После добавления к 20 мл этого раствора 5 мкг урана интенсивность люминесценции увеличилась до 110 условных единиц. Интенсивность люминесценции холодной пробы эквивалентна интенсивности люминесценции 1 мкг урана.

Определить содержание урана в руде (в $кг/т$), считая, что интенсивность люминесценции пропорциональна содержанию урана.

16. Для построения калибровочного графика при определении хрома по гашению люминесценции триазинилстильбексона были получены следующие данные:

Концентрация Cr^{3+} ($с \cdot 10^2$), $г-ион/л$. .	0,0	0,4	1,2	2,3	4,4	8,3	12,0	16,0
Интенсивность люминесценции, условные единицы . . .	100	95	87	79	68	56	49	44

Вывести методом наименьших квадратов уравнение калибровочного графика, предполагая линейную зависимость

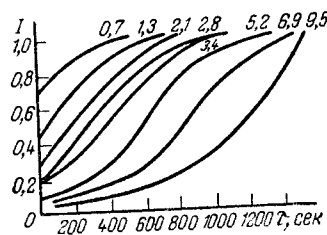


Рисунок к задаче 17. Кривые изменения интенсивности люминесценции во времени в зависимости от содержания б-нафтола.

Числа на кривых — содержание б-нафтола ($с \cdot 10^5 M$).

используя график, приведенный на рисунке, если известно, что интенсивность люминесценции в заданных условиях через 650 сек достигает 0,6.

$$\frac{1}{I^2} - \frac{1}{I_0^2} = kc$$

где I — интенсивность люминесценции раствора; I_0 — интенсивность люминесценции холодной пробы.

Определить по этому уравнению концентрацию Cr^{3+} (в $г-ион/л$), если интенсивность люминесценции равна 75 условным единицам.

17. Определить концентрацию б-нафтола (в $мг/л$),

18**. Пропустили 5 л газа, содержащего различные количества NO_2 , через поглотитель, добавили резорцин и определили интенсивность люминесценции полученного раствора. Образовавшуюся в растворе азотную кислоту оттитровали 0,1 н. раствором КОН. Получили следующие данные:

Объем раствора КОН, мл . .	6,9	13,7	20,9	27,9	34,8
Интенсивность люминесценции, условные единицы . .	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Каждые 10 мин среднюю пробу газа (5 л) пропускали через поглотитель и определяли интенсивность люминесценции полученного раствора:

Время, мин . .	0	10	20	30	40	50	
Интенсивность люминесценции, условные единицы	0,33	0,34	0,45	0,50	0,50	0,40	
Время, мин . .	60	70	80	90	100	110	120
Интенсивность люминесценции, условные единицы	0,30	0,28	0,28	0,28	0,35	0,40	0,45

Определить количество NO_2 (в $кг$), прошедшего по газопроводу, если сечение его $0,45 м^2$, а скорость газового потока $1,1 м/сек$.

§ 2. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА ПО ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОМУ, НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОМУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМУ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

1. Чем обусловлена оптическая активность веществ в растворе?

Укажите правильный ответ.

а. Образованием в растворе оптически активных ионов.

б. Особенности строения молекулы вещества.

в. Особенности кристаллической решетки вещества.

г. Реакцией взаимодействия вещества с растворителем.

2. Какие оптически активные вещества можно определять поляриметрическим методом?

Укажите правильный ответ.

а. Вещества, оптическая активность которых обусловлена строением кристаллической решетки и строением молекулы.

б. Вещества, оптическая активность которых обусловлена строением кристаллической решетки.

в. Только те вещества, молекулы которых вращают плоскость поляризации вправо.

г. Те вещества, молекулы которых вращают плоскость поляризации в любую сторону.

3. Для чего в полутеневых поляриметрах устанавливают дополнительный поляризатор?

Укажите правильный ответ.

а. Для увеличения чувствительности прибора.

б. Для расширения пределов определяемых концентраций.

в. Для уменьшения ошибки за счет неточного определения угла вращения плоскости поляризации.

г. Для компенсации вращения плоскости поляризации.

4. Для чего в поляриметрах применяют систему клиньев?

а. Для замены анализатора.

б. Чтобы использовать их для компенсации вращения плоскости поляризации.

в. Для компенсации влияния температуры.

г. Для более точного определения угла вращения плоскости поляризации.

5. В чем отличие молярного коэффициента мутности (в турбидиметрическом методе) от молярного коэффициента поглощения?

Укажите правильный ответ.

а. Коэффициент поглощения зависит от длины волны, а коэффициент мутности от нее не зависит.

б. Коэффициент поглощения увеличивается с повышением температуры, а коэффициент мутности уменьшается.

в. Коэффициент поглощения не зависит от размеров поглощающих частиц, а коэффициент мутности зависит от размеров поглощающих частиц.

г. Коэффициент поглощения не зависит от интенсивности проходящего светового потока, а коэффициент мутности зависит от нее.

6. Как зависит в нефелометрическом методе интенсивность отраженного света от длины волны света?

Укажите правильный ответ.

а. Интенсивность отраженного света не зависит от длины волны.

б. Интенсивность отраженного света пропорциональна длине волны.

в. Интенсивность отраженного света обратно пропорциональна длине волны.

г. В логарифмической шкале между ними существует линейная зависимость.

7. Почему люминесцентный метод применим только для определения малых концентраций веществ?

Укажите правильный ответ.

а. При больших концентрациях люминесценция слишком интенсивна и определение затруднительно.

б. При больших концентрациях нарушается пропорциональность между концентрацией и интенсивностью люминесценции.

в. При больших концентрациях люминесценция исчезает.

г. При больших концентрациях наблюдается сдвиг спектральной кривой люминесценции в область более коротких волн.

8. В чем преимущество люминесцентных индикаторов?

Укажите правильный ответ.

а. Один и тот же индикатор чувствителен при разных pH.

б. При их применении в точке эквивалентности возникает яркая люминесценция.

в. Достаточно небольшого количества люминесцентного индикатора.

г. В присутствии люминесцентного индикатора можно титровать окрашенные растворы.

9. Для чего в приборах для люминесцентного анализа применяют увиолевые светофильтры?

Укажите правильный ответ.

а. Чтобы удалить видимую часть спектра.

б. Чтобы удалить инфракрасные (тепловые) лучи.

в. Чтобы удалить ультрафиолетовую часть спектра.

г. Для выделения определенной области видимого спектра.

10. Какие источники света применяют в люминесцентном анализе?

Укажите правильный ответ.

а. Обычные лампы с увиолевыми стеклами.

б. Ртутные лампы с увиолевыми стеклами.

в. Ртутные лампы.

г. Источники инфракрасных лучей со специальными фильтрами.

§ 3. ЗАДАНИЯ ПО ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА ДЛЯ МАШИННОГО ПРОГРАММИРОВАННОГО ОБУЧЕНИЯ

Первое задание. Проработайте теорию колориметрического метода анализа.

Основной вопрос. Какой вид примет уравнение Бугера — Ламберта — Бера с учетом зависимости поглощения от температуры и рН раствора, если между поглощением, температурой и рН в исследуемом интервале существует линейная зависимость?

Укажите правильный ответ.

$$1. I_{\tau} = I_0 e^{-\epsilon l c} (1 + \alpha t) (1 + \beta \text{pH})$$

$$2. D = \epsilon l c (1 + \alpha t) (1 + \beta \text{pH})$$

$$3. I_{\tau} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c \text{pH}}$$

$$4. \lg I_0 - \lg I_{\tau} = \epsilon l c (1 + \alpha t + \beta \text{pH})$$

При правильном ответе переходите к следующему заданию.

При неправильном ответе дайте ответ на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Напишите уравнение для закона Бугера — Ламберта — Бера и уравнения зависимости молярного коэффициента поглощения от температуры и рН и сверьте с приведенными ответами:

$$5. I_{\tau} = I_0 e^{-\epsilon l c}; \quad \epsilon_t = \epsilon_0 \alpha t; \quad \epsilon_{\text{pH}} = \epsilon_0 \beta \text{pH}$$

$$6. I_0 = I_{\tau} \cdot 10^{-\epsilon l c}; \quad \epsilon_t = \epsilon_0 + \alpha t; \quad \epsilon_{\text{pH}} = \epsilon_0 + \beta \text{pH}$$

$$7. I_{\tau} = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c}; \quad \epsilon_t = \epsilon_0 (1 + \alpha t); \quad \epsilon_{\text{pH}} = \epsilon_0 (1 + \beta \text{pH})$$

При правильном ответе переходите ко второму дополнительному вопросу.

При неправильном ответе еще раз проработайте учебный материал.

Второй дополнительный вопрос. Каким уравнением можно выразить зависимость молярного коэффициента поглощения от температуры и рН?

Укажите правильный ответ.

$$8. \epsilon_{t, \text{pH}} = \epsilon_0 (1 + \alpha t) (1 + \beta \text{pH})$$

$$9. \epsilon_{t, \text{pH}} = \epsilon_0 t \text{pH}$$

$$10. \epsilon_{t, \text{pH}} = \epsilon_0 (1 + \alpha t + \beta \text{pH})$$

При правильном ответе переходите к третьему дополнительному вопросу.

При неправильном ответе повторите раздел математики «Исследование функций нескольких переменных».

Третий дополнительный вопрос. Прологарифмируйте уравнение Бугера — Ламберта — Бера и введите в него уравнение зависимости молярного коэффициента поглощения от температуры и рН.

Дайте правильный ответ на основной вопрос.

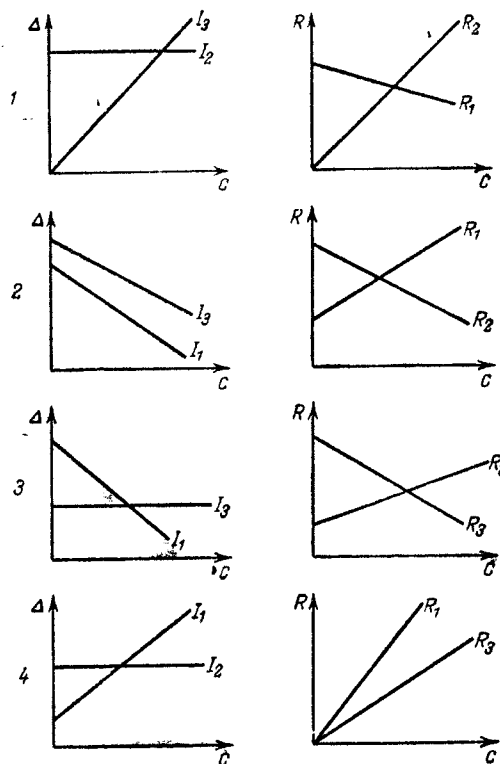
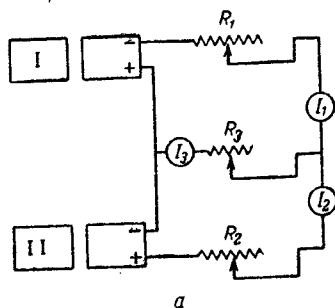
Второе задание. Проработайте раздел об устройстве фотокolorиметров и методах работы на них.

Основной вопрос. Дифференциальный фотокolorиметр собран по схеме, приведенной на рисунке а. В кювету II помещен раствор-фон, а в кювету I наливают окрашенные растворы с постепенно увеличивающейся концентрацией. Как будут изменяться показания всех гальванометров? Как нужно менять сопротивления реостатов, чтобы показания третьего гальванометра I_3 оставались постоянными. Сверьте свой ответ с графиками, приведенными на рисунке б.

При правильном ответе переходите к следующему заданию.

При неправильном ответе дайте ответ на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Разберите ход фототоков в I и II частях фотокolorиметра и диаграммы. Что будет с ними происходить, если фототок



б

Рисунки ко второму заданию (основной вопрос).

в первой цепи будет изменяться в связи с возрастающей концентрацией окрашенного раствора в первой кювете?

Укажите правильный ответ.

5. i_1 уменьшается, а i_2 остается неизменным, $i_3 = i_1 + i_2$ уменьшается.

6. i_1 увеличивается, i_2 уменьшается, $i_3 = i_1 - i_2$ увеличивается.

7. i_1 уменьшается, i_2 остается неизменным, $i_3 = i_2 - i_1$ увеличивается.

При правильном ответе переходите ко второму дополнительному вопросу.

При неправильном ответе еще раз проработайте учебный материал.

Второй дополнительный вопрос. Как нужно изменять сопротивление реостатов, чтобы сохранить постоянство тока в диагонали?

Укажите правильный ответ.

8. R_1 и R_3 увеличивать, а R_2 уменьшать.

9. R_3 оставить неизменным, а R_2 и R_1 увеличивать.

10. R_1 уменьшать, R_2 увеличивать, а R_3 оставить неизменным.

При правильном ответе дайте ответ на основной вопрос. При неправильном ответе повторите еще раз закон Ома и ответьте на этот вопрос.

Третье задание. Для контроля окрашенных растворов в трех кюветах собрана схема, приведенная на рисунке.

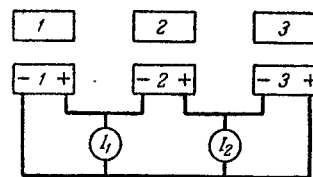


Рисунок к третьему заданию.

Основной вопрос. Как будут изменяться показания гальванометра при увеличении концентрации растворов в кюветах. В начале опыта фототок i_2 больше i_1 и больше i_3 .

Сверьте свой ответ с графиками, приведенными на рисунке.

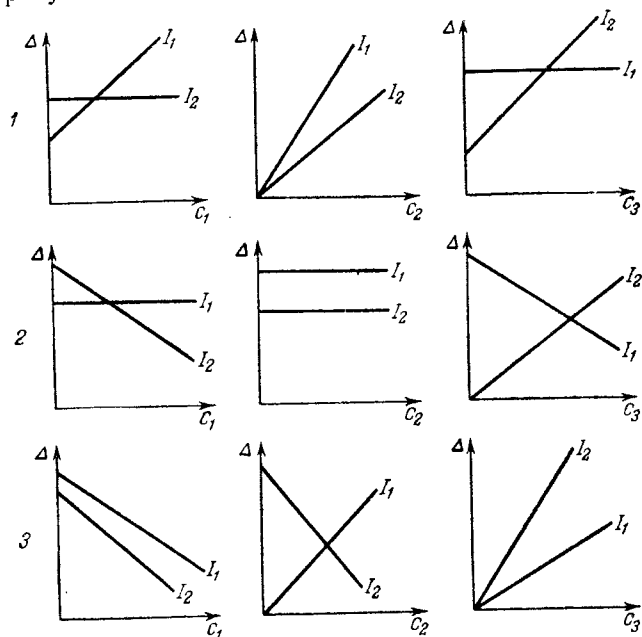


Рисунок к третьему заданию (основной вопрос).

При правильном ответе переходите к следующему заданию.

При неправильном ответе дайте ответ на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Начертите схему прохождения фотонов и проверьте, какая из приведенных ниже формул правильна:

4. $c_1 = k(i_2 - i_1)$; $c_2 = k(i_1 - i_2)$; $c_3 = k(i_2 - i_3)$

5. $c_1 = ki_1$; $c_2 = ki_2$; $c_3 = ki_3$

6. $c_1 = k \frac{i_1}{i_2}$; $c_2 = k \frac{i_2}{i_1}$; $c_3 = k \frac{i_3}{i_2}$

При правильном ответе дайте ответ на второй дополнительный вопрос. При неправильном ответе повторите по учебнику раздел о конструкциях фотоколориметров.

Второй дополнительный вопрос. Считая, что в начале опыта все токи скомпенсированы, ответьте на основной вопрос.

Четвертое задание. Проработайте теорию рефрактометрического метода.

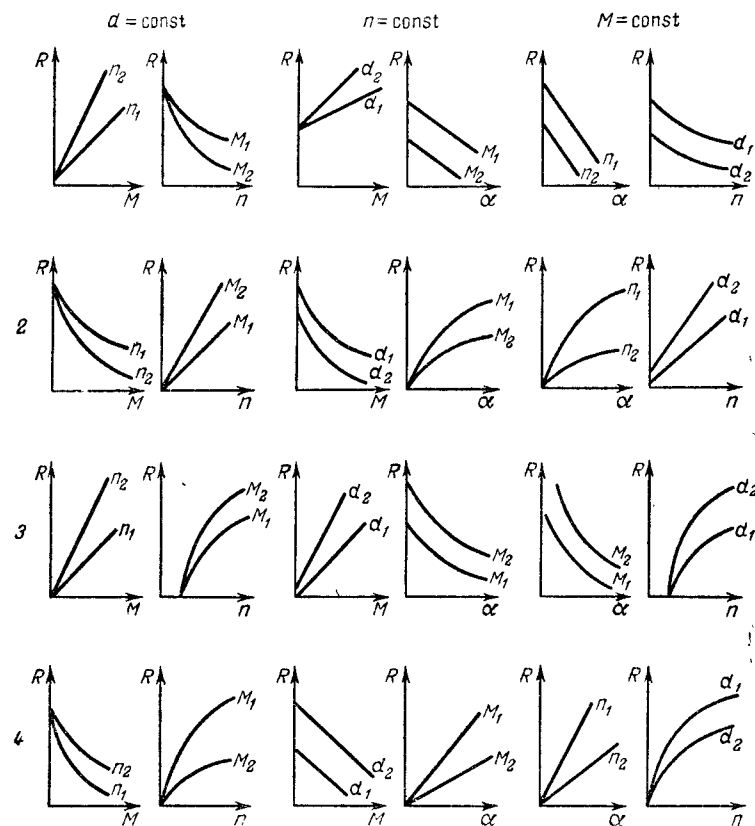


Рисунок к четвертому заданию (основной вопрос).

Основной вопрос. Представьте графически зависимость молекулярной рефракции R от коэффициента преломления n , плотности d и молекулярного веса M , считая поочередно один из параметров постоянным. (На графиках индекс I относится к меньшему значению параметра.) Ответ сверить с графиками (см. рисунок).

При неправильном ответе ответьте на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Напишите формулу для расчета молекулярной рефракции и выведите уравнение зависимости ее от M , d и n , считая условно один из параметров постоянным. При выводе зависимости R от n предложите такое уравнение, в которое n входило бы только в знаменатель или только в числитель дроби. Как будет изменяться значение R при различных значениях n : 1; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 (см. таблицу).

При правильном ответе дайте ответ на второй дополнительный вопрос.

При неправильном ответе повторите теорию рефрактометрии и раздел математики о графическом изображении функциональных зависимостей:

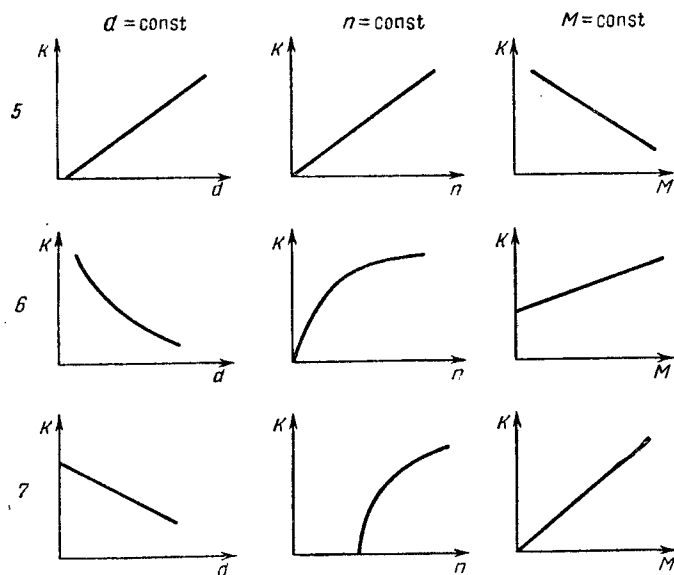


Рисунок к четвертому заданию (второй дополнительный вопрос).

Второй дополнительный вопрос. Рассмотрите, как зависит коэффициент уравнений, выбранных при ответе на первый дополнительный вопрос, от постоян-

ного параметра k . Представьте эту зависимость графически и сверьте ответ с рисунком.

При правильном ответе дайте ответ на основной вопрос.

При неправильном ответе повторите раздел математики о графическом изображении функциональных зависимостей и вернитесь к первому дополнительному вопросу.

Таблица к первому дополнительному вопросу

	$d = \text{const}$	$n = \text{const}$	$M = \text{const}$
8	$R = K M n^2$	$R = K \frac{M}{d}$	$R = K \frac{n}{d}$
9	$R = K M \left(1 - \frac{3}{n^2 + 2}\right)$	$R = K \frac{M}{d}$	$\frac{1}{R} = K d \left(1 + \frac{3}{n^2 - 1}\right)$
10	$\frac{1}{R} = K \frac{1}{M} (n^2 - 1)$	$\frac{1}{R} = K \frac{d}{M}$	$R = K \frac{n^2}{d}$

Глава VIII

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА*

В этой главе, как и в гл. VI, даны задачи только типов А и Б.

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия, если энергия возбуждения резонансного уровня равна 2,1 эв.

Решение. Длина волны λ (в Å) равна

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{12\,330}{2,1} = 5871,8$$

где ΔE — разность энергий основного и возбужденного состояния, эв; h — постоянная Планка; c — скорость света (в вакууме).

Пример 2. Вычислить расстояние l между линиями основного компонента сплава и определяемой примеси на фокальной поверхности спектрального прибора, если обратная линейная дисперсия прибора $D = 13 \text{ Å/мм}$, а длины волн линий соответственно равны 4104 и 4102 Å.

Решение. Расстояние между линиями l равно

$$l = \frac{\partial l}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda = \frac{\Delta \lambda}{D}$$

$$\Delta \lambda = 4104 \text{ Å} - 4102 \text{ Å} = 2 \text{ Å}$$

Отсюда

$$l = \frac{2 \text{ Å}}{13 \text{ Å/мм}} = 0,154 \text{ мм}$$

Пример 3. Определить максимально допустимую ширину входной и выходной щелей ($b_{\text{вх}}$ и $b_{\text{вых}}$) квантометра, позволяющую еще избежать наложения линии спектра основы на линию малой примеси серебра

при анализе чистой меди с применением дуги постоянного тока. Предполагается, что в спектре пробы между линиями основы и серебра нет других линий. Обратная линейная дисперсия прибора $D = 13 \text{ Å/мм}$, увеличение прибора 1,4.

Решение. Находим размеры щелей:

$$b_{\text{вых}} = \Delta \lambda \cdot \frac{\partial l}{\partial \lambda} = \frac{\Delta \lambda}{D}$$

$$b_{\text{вх}} = \beta b_{\text{вых}}$$

где $\Delta \lambda$ — разность длин волн линий серебра и меди, Å; β — линейное увеличение прибора.

По таблицам спектральных линий находим «последнюю» линию серебра $\lambda_{\text{Ag}} = 3280,68 \text{ Å}$ и линию меди $\lambda_{\text{Cu}} = 3273,96 \text{ Å}$.

Следовательно

$$\Delta \lambda_{\text{Ag, Cu}} = 3280,68 - 3273,96 = 6,72 \text{ Å}$$

$$b_{\text{вых}} = \frac{6,72}{13} = 0,52 \text{ мм}$$

$$b_{\text{вх}} = \frac{0,52}{1,4} = 0,37 \text{ мм}$$

Пример 4. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 3042,66 \text{ Å}$ и $\lambda_2 = 3045,08 \text{ Å}$ имеется еще одна линия.

Вычислить длину волны этой линии λ_x , если на экране спектропроектора она удалена от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй — на 2,5 мм.

Решение. Находим λ_x :

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{l_x}{l}$$

где l_x — расстояние первой линии железа от неизвестной линии; l — расстояние между известными линиями железа.

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\lambda_x = 3042,66 + (3045,08 - 3042,66) \frac{1,5}{4,0} = 3043,57 \text{ Å}$$

Пример 5. Построить калибровочный график и определить по нему содержание сурьмы в свинце, воспользовавшись измеренными значениями почернений аналитических линий в спектрах стандартов и исследуемой пробы (см. таблицу).

* Глава написана Л. С. Ломоносовой.

Решение.

Образец	Концентрация сурьмы, %	$\lg c$	Потерянные аналитических линий				
			№ спектра	S_{Sb}	S_{Pb}	ΔS	$\Delta \bar{S}$
Стандартный	0,12	-0,92	1	0,81	1,61	-0,80	—
	—	—	2	0,67	1,45	-0,78	—
	—	—	3	0,85	1,63	-0,78	-0,79
	—	—	4	0,78	1,58	-0,80	—
	—	—	5	0,82	1,61	-0,79	—
	0,38	-0,42	1	1,24	1,58	-0,34	—
	—	—	2	1,17	1,52	-0,35	—
	—	—	3	1,21	1,56	-0,35	-0,35
	—	—	4	1,20	1,55	-0,35	—
	—	—	5	1,19	1,56	-0,37	—
	1,25	0,10	1	1,62	1,58	+0,04	—
	—	—	2	1,56	1,49	+0,07	—
	—	—	3	1,72	1,66	+0,06	+0,06
	—	—	4	1,63	1,58	+0,05	—
	—	—	5	1,72	1,66	+0,06	—
Проба	c	—	1	1,00	1,57	-0,57	—
	—	—	2	1,05	1,70	-0,65	-0,62
	—	—	3	1,10	1,73	-0,63	—
	—	—	4	0,98	1,61	-0,63	—
	—	—	5	0,95	1,59	-0,64	—

Строим калибровочный график в координатах $\Delta \bar{S} - \lg c$ (см. рисунок) и по графику находим, что

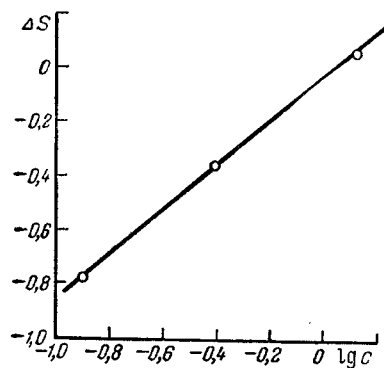


Рисунок к примеру 5.

при $\Delta \bar{S} = -0,62$ величины $\lg c = -0,72$; следовательно, результат анализа — 0,19%.

Рекомендуем решить задачу в координатах $S - \lg c$ и сравнить выборочную дисперсию измерения концентрации по ΔS и по S .

§ 2. МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Определить длину волны резонансной линии в атомных спектрах перечисленных элементов по энергии возбуждения резонансного уровня:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент	K	Li	La	Cu	Rb	Be	Sb	Ne
Энергия возбуждения, эв	1,6	1,9	2,5	3,8	4,4	5,3	6,0	16,79

2. Определить длины волн аналитических линий в атомных спектрах элементов по энергиям верхнего и нижнего уровней:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Элемент	H	H	Li	Li	Li	Ne	Ne	Hg
Энергия верхнего уровня, эв	12,1	12,7	3,9	4,5	3,8	18,9	18,6	6,67
Энергия нижнего уровня, эв	10,2	10,2	1,84	1,84	0	16,79	16,57	0

3. Необходимо определить минимальное содержание примеси перечисленных элементов в пробах в вариантах I—V.

I	Pb, S, Fe	IV	H, O, N
II	Cu, Ni, Mn, Mg	V	Si, Fe, Al, Mo, As
III	Mn, Mg, Si, P		

Указать область спектра прибора, позволяющего одновременно регистрировать аналитические линии этих элементов.

Перечислить подходящие отечественные спектральные приборы.

4. Определить расстояние между указанными ниже спектральными линиями на фокальной поверхности

спектрального прибора по их длинам волн и обратной дисперсии прибора; пустоты заполнить:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII
Длина волн, Å							
λ_1	3274	3274	3274	4250,78	4278,78	4250,78	5105,54
λ_2	3280	3280	3280	4254,33	4254,33	4254,33	5108,90
Обратная линейная дисперсия, Å/мм	13	4	100	—	—	—	—
Прибор	—	—	—	ДФС-13	ДФС-8	ИСП-51 а) $f=270$ мм б) $f=120$ мм	ДФС-13 и ИСП-51 $f=270$ мм

5. Вычислить длину волны неизвестной линии по длинам волн двух реперных линий спектра сравнения и по расстояниям между линиями, на экране спектропроектора; вычислить положение известных линий относительно реперных линий:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII
Реперные линии							
первая							
длина волн, Å	2753,58	2753,58	3475,45	2723,58	6408,03	4021,87	4021,87
отсчет положения, мм	0	0	9,5	0	20	58,0	0
вторая							
длина волн, Å	2720,9	2720,9	3466,44	2720,9	6411,66	4024,74	4024,74
отсчет положения, мм	20	20	51	10	28,5	72,0	14
Исследуемая линия							
длина волн, Å	2722,56	2719,02	x	2725,6	x	4023,0	x
отсчет положения, мм	x	x	87	x	27	x	8,5

6. Определить максимально допустимую ширину входных и выходных щелей монохроматора или квантометра, позволяющую избежать наложения ближайших соседних линий при следующих условиях:

Вариант	I	II	III	IV
Длина линий, Å				
первая	4047,63	4047,63	4047,63	4047,63
вторая	4045,98	4045,98	4045,98	4045,93
Обратная линейная дисперсия, Å/мм	100	100	8,3	—
Прибор	—	—	—	ИСП-51 $f=120$ мм
Увеличение	1:1	1:2	1:1	2:1

Вариант	V	VI	VII	VIII
Длина линий, Å				
первая	4047,63	2310,96	2310,96	2310,96
вторая	4045,98	2311,47	2311,47	2311,47
Обратная линейная дисперсия, Å/мм	—	—	—	8,3
Прибор	ИСП-51 $f=800$ мм	ИСП-30	ДФС-8	ДФС-3
Увеличение	—	—	—	1:1

По таблицам спектральных линий определить элементы, имеющие в своем спектре линии, указанные в вариантах I—V и VI—VIII.

Пустоты в вариантах IV—VII заполнить по литературным данным.

7. Построить калибровочные графики и определить по ним содержание серебра в медных отливках и содержание марганца в стальных деталях по измеренным почернениям аналитических линий в спектрах проб и стандартных образцов, приведенных в таблицах.

В таблице представлены данные для определения серебра в меди.

Образец	c, %	S_{Ag}	S_{Cu}	$\Delta S_{Ag, Cu}$
Стандартный	0,18	0,41	0,64	—
		0,42	0,67	—
	0,23	0,45	0,66	—
		0,46	0,65	—
	0,34	0,51	0,64	—
		0,52	0,65	—
	0,40	0,55	0,65	—
		0,55	0,63	—
	0,55	0,67	0,65	—
		0,69	0,69	—
Проба	c_1	0,50	0,65	—
		0,52	0,66	—
	c_2	0,49	0,66	—
		0,46	0,64	—
	c_3	—	—	—0,18
		—	—	—0,20
	c_4	—	—	+0,01
		—	—	—0,03

В таблице представлены данные для определения марганца в стали.

Образец	$c, \%$	$\lg c$	S_{Mn}	S_{Fe}	$\Delta S_{Mn, Fe}$	$\Delta \bar{S}_{Mn, Fe}$
Стандартный	—	—0,20	—	—	—	—0,05
	—	—0,30	—	—	—	—0,18
	—	—0,42	—	—	—	—0,25
	—	—0,50	—	—	—	—0,40
Проба	c_5	—	0,68	0,80	—	—
	—	—	0,67	0,80	—	—
	c_6	—	0,55	0,79	—	—
	—	—	0,53	0,80	—	—
	c_7	—	—	—	—0,15	—
	—	—	—	—	—0,16	—
	c_8	—	—	—	—0,29	—
	—	—	—	—	—0,28	—

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Прибор снабжен двумя сменными камерами с фокусным расстоянием 120 и 270 мм.

Во сколько раз изменяются линейная дисперсия и увеличение прибора при замене первой камеры на вторую?

Сравнить взаимное расположение двух соседних спектральных линий в спектрах, полученных с первой и со второй камерой при прочих равных условиях, если линии в спектре, полученном с камерой $f_1 = 120$ мм, соприкасаются и не соприкасаются.

2. Прибор снабжен дифракционной решеткой, которая дает возможность получать достаточно интенсивные спектры первых трех порядков.

Какую область спектра должен устранять светофильтр, помещаемый перед входной щелью прибора, для того, чтобы предотвратить наложение спектра второго порядка на область $410 \div 650,0$ нм спектра первого порядка и наложения спектров двух других порядков на область $250 \div 350$ нм спектра второго порядка.

3. Сколько спектрограмм может уложиться на одной фотографической пластинке шириной 9 см, если освещенный участок щели имеет высоту 1 мм, увеличение спектрографа равно 1,2, а края кассеты закрывают пластинку сверху и снизу на 5 мм (расстояниями между спектрами пренебречь).

4. Оценить, в какой мере используется светосила коллиматора, если рабочая поверхность источника света 5×5 мм², расстояние его от входной щели прибора 120 мм, относительное отверстие коллиматора $d/f = 50$ мм/600 мм.

На какое расстояние от щели следует поместить источник света для заполнения коллиматора излучением, проходящим через центральную точку щели?

5. Почернение аналитической линии в спектре эталона с наибольшей концентрацией определяемого элемента равно 0,5 при заполнении коллиматора излучением от рабочей части источника света и при времени освещения 15 сек. Так как это почернение близко к области недодержек, то желательно увеличить почернение аналитической линии в спектре указанного эталона до 1,5.

Во сколько раз для этого нужно увеличить время экспозиции, если контрастность фотоэмульсии равна 1, широта эмульсии $0,4 \div 1,9$ и инертность, аналитической линии, постоянна во времени.

Во сколько раз следовало бы увеличить светосилу, чтобы, используя те же пластинки, добиться почернения 1,5 при условии, что определяемый элемент «выгорает» полностью за 15—20 сек.

6. При напряжении 1000 в, подаваемом на ФЭУ, фототок от аналитической линии в зависимости от концентрации определяемого элемента принимал значения от 1 до 10 мка. Ток 10 мка является предельно допустимым для этого фотоумножителя.

Во сколько раз необходимо уменьшить площадь входной щели спектрального прибора или напряжение на ФЭУ, чтобы снизить фототок до 0,1—1 мка. Чувствительность ФЭУ при напряжении 600 в — 10 а/лм, при 800 в — 100 а/лм и при 1010 в — 100 а/лм. (Принять, что фона нет, а фототок изменяется в зависимости от величины светового потока линейно.)

7. Для идентификации образцов проволоочной стали воспользовались стилоскопом и приведенной ниже таблицей аналитических признаков:

Хром		Никель	
концентрация, %	оценка интенсивности линий Gr и Fe	концентрация, %	оценка интенсивности линий Ni и Fe
0,1	Cr 520,84 = Fe 520,23	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
0,2	Cr 520,45 = Fe 520,23	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
0,3	Cr 520,603 = Fe 520,23	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
0,45—0,75	Cr 427,49 < Fe 428,24	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
0,80—1,20	Cr 427,49 = Fe 428,24	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
1,3—1,65	Cr 428,97 = Fe 429,413	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
10—14	Cr 492,226 < Fe 491,90	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 546,56
14—18	Cr 492,226 = Fe 492,39	55—61	Ni 547,69 > Fe 545,56
16—20	Cr 492,226 = Fe 491,9	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
22—27	Cr 492,226 > Fe 491,9	< 0,6	Ni 547,69 < Fe 545,56
16—20	Cr 492,26 = Fe 491,9	8—15	Ni 547,69 = Fe 545,56

Оказалось, что исследуемые образцы можно разбить на четыре группы (I—IV) в зависимости от соотношения интенсивности аналитических линий:

I	Cr 520,84 = Fe 520,23; Ni 547,69 < Fe 545,56
II	Cr 427,49 < Fe 428,24; Ni 547,69 < Fe 545,56
III	Cr 429,226 = Fe 492,39; Ni 547,69 > Fe 545,56
IV	Cr 492,26 = Fe 491,9; Ni 547,69 = Fe 545,56

Определить марки стали этих образцов (воспользоваться справочником).

8. Для маркировки двух образцов стали по содержанию легирующих элементов применили стандартную методику эмиссионного спектрального анализа, предусматривающую трехкратное фотографирование спектра каждой пробы. Измеренные значения почернения аналитических линий даны в таблицах. В качестве внутренних стандартов принята интенсивность линий спектра железа.

Определить содержание Mn, Si, Mo, Cr, Ni в пробах (в %) при условии, что коэффициенты вариации метода для всех элементов одинаковы и равны $\pm 5\%$.

Стандартный образец	Концентрация, %						Разность почернений (среднее по трем спектрам)					
	Mn	Si	Mo	Cr	Ni		$\Delta \bar{S}_{Mn, Fe}$	$\Delta \bar{S}_{Si, Fe}$	$\Delta \bar{S}_{Mo, Fe}$	$\Delta \bar{S}_{Cr, Fe}$	$\Delta \bar{S}_{Ni, Fe}$	
291	2,00	0,10	—	0,163	0,72		+0,393	-0,345	-0,130	—	+0,136	
292	0,45	1,12	0,18	2,18	0,38		-0,330	+0,535	+0,950	-0,380	-0,160	
293	0,159	1,51	0,42	0,845	0,19		-0,720	+0,600	+0,480	+0,080	-0,570	
294	0,968	0,39	0,70	0,46	1,31		+0,065	+0,190	+0,210	+0,350	+0,410	
Проба	Почернение линий (в каждом спектре)						S_{Mn}	S_{Fe}	S_{Si}	S_{Fe}	S_{Cr}	S_{Fe}
1	1,450	1,160	0,610	0,910	0,820		1,000	0,730	0,700	0,950	1,180	
	1,400	1,150	0,615	0,920	0,880		1,100	0,690	0,690	0,980	1,150	
	1,450	1,155	0,620	0,920	0,825		1,010	0,740	0,730	0,980	1,160	
2	0,400	1,100	1,350	0,750	0,730		1,030	1,160	0,720	1,270	1,130	
	0,420	1,100	1,300	0,700	0,750		1,050	1,100	0,590	1,280	1,120	
	0,410	1,110	1,200	0,600	0,750		1,045	1,100	0,570	1,250	1,135	

9. Для определения серебра в технологических растворах атомно-абсорбционным методом по линии 328,1 нм отбирали каждые 3 ч средние пробы объемом 1 л и упаривали до 10 мл.

Построить график изменения содержания серебра в растворах в течение суток по показаниям прибора:

для проб

Время суток, ч	0—3	3—6	6—9	9—12	12—15	15—18	18—21	21—24
Показания прибора	85	89	78	51	70	85	89	90

для стандартных растворов

Содержание серебра, мкг/мл	0	0,4	1,0	2,0	4,0
Показания прибора	100	93	83	69	47,5

10. Построить калибровочный график и по нему определить концентрацию хрома и марганца в двух образцах феррованадия. Усредненные значения разности почернений аналитических линий в спектрах стандартных образцов и разности почернения аналитических линий в спектрах проб приведены в таблице.

Определить содержание марганца и хрома в образцах (в %), если коэффициент вариации метода $\pm 3\%$.

Образец	Концентрация, %		Разность почернений аналитических линий	
	Mn	Cr	$\Delta S_{Mn, Fe}$	$\Delta S_{Cr, Fe}$
Стандартный	1,26	1,00	+0,46	—0,10
	1,06	0,68	+0,34	—0,25
	1,16	1,29	+0,39	—0,04
Проба	c_1	c_2	+0,42	—0,01
	—	—	+0,41	—0,01
	—	—	+0,40	—0,02
	c_3	c_1	+0,35	—0,155
	—	—	+0,33	—0,156
	—	—	+0,35	—0,160

11. Для определения содержания кислорода в неоне и гелии снимали в одинаковых условиях по пять спектров проб и эталонных смесей, вводя каждый раз в разрядную трубку новую порцию газа. Почернения аналитических линий даны в таблице. Коэффициент вариации метода анализа по одному спектру 15%.

Определить содержание кислорода в каждой пробе (в %).

Эталонная смесь	Содержание кислорода, объем. %	$\Delta \bar{S}_{ан. ср.}$	Проба	Почернение аналитических линий	
				кислорода *	исследуемого газа

Неон ($\lambda = 783,9$ нм)

1	0,00025	—0,10	1	0,70	0,55
2	0,0016	+0,10	—	0,72	0,55
3	0,011	+0,50	—	0,70	0,54
4	0,050	+1,10	—	0,70	0,53
			—	0,75	0,56

Гелий ($\lambda = 728,1$ нм)

1	0,00032	—1,55	2	0,80	1,50
2	0,0016	—1,35	—	0,78	1,54
3	0,0030	—1,15	—	0,81	1,56
4	0,011	—0,90	—	0,82	1,57
5	0,10	0,0	—	0,77	1,50

* Для кислорода $\lambda = 777,2$ нм.

12. Для определения индия в растворах воспользовались методом фотометрии пламени. Регистрограммы аналитической линии в спектрах эталонов и двух проб приведены на рисунке.

Каков результат анализа?

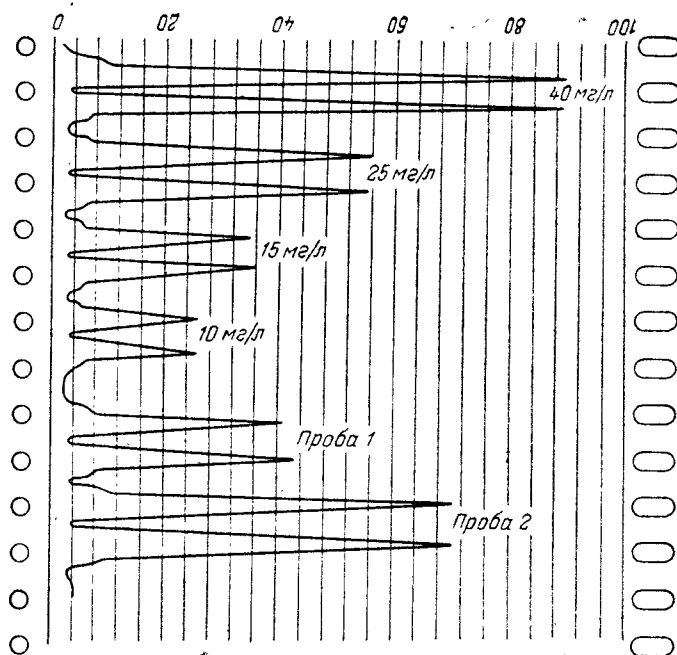


Рисунок к задаче 12.

13 **. Горные породы исследовали при помощи квантометра ДФС-10 (результаты приведены в таблице).

Образец	Концентрация, %			Показания прибора		
	Mn	Mg	Ca	Mn	Mg	Ca
Стандартный	0,018	0,18	0,40	11	0	-38
	0,040	0,4	1,00	20	20	-18
	0,10	0,75	4,0	33	35	+10
	0,50	2,00	—	55	63	—
Проба	c_1	c_2	c_3	22,3	17,5	+6,5

Определить содержание Mn, Mg и Ca (в %).

РАЗДЕЛ Б

14 **. Какую спектральную характеристику должен иметь светофильтр, чтобы устранить наложения

на аналитическую линию свинца ($\lambda = 283,3 \text{ нм}$) линий основного компонента и примесей при анализе латуней с применением дуги постоянного тока?

15 **. В системе энергетических уровней нейтрального атома ртути имеются, в частности, термы с энергией возбуждения $E_1 = 4,88$, $E_2 = 6,67$, $E_3 = 7,73$ и $E_4 = 8,85 \text{ эв}$, а в системе энергетических уровней нейтрального атома натрия — термы с $E_1 = 2,1$ и $E_2 = 4,12 \text{ эв}$.

Определить $N_{\text{в}}/N_0$ — долю нейтральных атомов этих элементов, пребывающих в указанных возбужденных состояниях: в дуге постоянного тока ($T = 7000^\circ \text{ К}$), в факеле конденсированной искры ($T = 10\,000^\circ \text{ К}$), в пламени пропан — бутан — воздух ($T = 2200^\circ \text{ К}$).

Построить график зависимости величин $N_{\text{в}}/N_0$ от температуры источника света и зависимости $N_{\text{в}}/N_0$ от энергии возбуждения линии при температуре пламени и факела искры.

16. Какую разрешающую способность должна иметь фотографическая эмульсия при работе с приборами ИСП-30 и ДФС-8 (при прочих равных условиях регистрации), чтобы разрешить две линии одинаковой интенсивности 410, 2 и 410, 24 нм?

17 **. На рисунке изображена зависимость атомного коэффициента поглощения железа от длины волны в рентгеновском диапазоне спектра.

Повлияет ли изменение содержания железа в сплавах сложного состава на калибровочные графики для определения меди и никеля?

18. Первоначально спектр сплава снимали спектрографом ИСП-30 без осветительных линз при следующих условиях: источник света — конденсированная искра с расстоянием между электродами 5 мм, расстояние источника света от щели прибора 200 мм, фотопластинки тип 1, ширина щели 0,01 мм, время

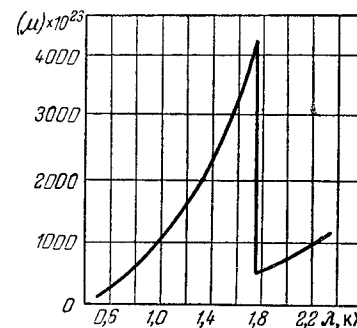


Рисунок к задаче 17.

экспозиции 30 сек. При этом почернение аналитической линии Sb (252,8 нм) в спектре эталона с наибольшей концентрацией определяемого элемента равнялось 0,4 и совпало с нижним пределом линейной части характеристической кривой фотопластики.

Предложить варианты условий съемки спектров, при которых почернения аналитической линии для всех необходимых эталонов не выходили бы за пределы линейной части характеристики. Принять, что комплект эталонов соответствует изменению концентрации элемента в 4 раза и аналитическая линия в этом диапазоне концентраций не претерпевает реабсорбции (изменять режим генератора не следует).

19. Газгольдер заполнили водородно-гелиевой смесью в несколько приемов. Содержание водорода в каждой порции предварительно определили спектральным методом, отбирая для анализа по две пробы. Спектры каждой пробы и эталонных газовых смесей снимали по одному разу; результаты фотометрирования спектров даны в таблице.

Определить содержание водорода в газовой смеси (в объемн. %).

Порция газа	Объем, м ³	Концентрация H ₂ , объемн. %	S _H (λ = 665,2 нм)	S _{He} (λ = 667,0 нм)
Проба				
1	50	c ₁	1,85	0,22
2	100	c ₂	1,80	0,19
			0,95	0,35
3	75	c ₃	0,98	0,36
			1,30	0,32
4	25	c ₄	1,25	0,28
	—	—	1,15	0,34
			1,08	0,35
Эталонная смесь				
1	—	0,08	0,80	0,40
			0,82	0,42
2	—	0,18	1,00	0,35
			1,05	0,37
3	—	0,42	1,53	0,31
			1,55	0,30
4	—	1,1	1,98	0,22
	—	—	1,92	0,20

20 **. Определить содержание ниобия в образце руды (в %) методом добавок по следующим данным.

Почернение аналитических линий:

	Nb (линия сравнения)	Ti
В спектре исходной пробы . .	0,59	0,75
В спектре пробы с добавкой ниобия		
0,2%	0,91	0,76
0,6%	1,47	0,78

Почернение ступенек линии в спектре, снятом со ступенчатым ослабителем:

Ступенька . .	1	2	3	4	5	6	7	8
Логарифм пропускания ступеньки .	0,84	1,00	1,19	1,34	1,51	1,69	1,84	2,00
Почернение ступеньки .	0,46	0,55	0,68	0,82	1,04	1,32	1,51	1,81

21 **. Определить концентрацию марганца в ферромарганце (в %) по измеренным разностям почернений аналитических линий Fe 238,08, Mn 234,88, Mn 282,145, Si 288,158. ΔS_{Fe, Mn} равно —0,309 и —0,311, ΔS_{Si, Mn} равно 0,289 и 0,281.

Суммарное содержание C, S, P и Ca равно 0,5%:

Стандартный образец .	1	2	3
Содержание элементов, %			
Mn	73	79	90
Fe	25	18	9
Si	1,5	2,5	0,8
Разность почернений			
ΔS _{Fe, Mn}	—0,105	—0,280	—0,643
ΔS _{Si, Mn}	0,450	0,73	0,205

22. При разработке состава сплава с заданными свойствами контроль опытных образцов осуществляли атомно-абсорбционным методом. Для этого навеску образца 0,1 г растворяли в азотной кислоте

и объем раствора довели до 500 мл дистиллированной водой. Было сделано по три последовательных замера (результаты в таблице) для каждого эталонного и каждого исследуемого раствора (нулевой отсчет равен 100).

Раствор	Содержание, мкг/мл		Показание прибора					
	Fe	Zn	Fe 248,3 нм			Zn 213,9 нм		
Эталоны	2	0,2	97,0	97,0	96,0	89,5	90,5	90,0
	5	0,4	94,0	93,0	93,5	84,0	84,0	84,0
	10	1,0	88,0	88,0	87,0	67,5	66,5	67,0
	20	2,0	75,5	75,5	75	50,0	49,5	49,5
Проба	c_1	c_4	77,5	77,5	76,5	65,0	66,0	65,5
	c_2	c_5	95,0	96,5	95,5	84,0	83,5	84,0
	c_3	c_6	—	—	—	—	50,5	51,5

Найти концентрацию железа и цинка в сплавах (в %), если коэффициент вариации метода анализа по средним значениям для трех последовательных замеров равен $\pm 4\%$.

23. Для определения содержания золота в технологическом растворе обогатительной фабрики применен атомно-абсорбционный метод. Результаты измерений поглощения аналитической линии золота 242,8 нм для эталонных растворов (нулевой отсчет равен 100):

Концентрация Au,					
мкг/мл	1	2	5	10	20
Показание прибора	95,5	91,5	81,5	67,0	48,0
	96,0	92,0	82,0	67,0	48,0
	96,0	92,0	82,0	67,0	48,0

Отсчеты для первого раствора пробы составляют 75,0; 75,5 и 74,5, для второго раствора — 52,0; 51,5 и 51,0.

Определить содержание золота в исследуемых растворах (в мкг/мл), если коэффициент вариации прибора $\pm 4\%$?

Определить чувствительность анализатора (в мкг/мл на 1%).

24 **. Для определения очень малых количеств меди в порошкообразном материале применена методика эмиссионного спектрального анализа, предусматривающая трехкратное последовательное сжигание пробы в дуге постоянного тока и определение концентрации по интенсивности линии меди 324,7 нм и по «постоянному» графику $\lg c - \lg I_{\text{ан}}$ с учетом фона.

Определить содержание меди в пробе (в %), если почернения линии и фона в спектре и пробах равны:

№ спектра	1	2	3
$S_{\lambda} + \text{фон}$	1,52	1,52	1,60
$S_{\text{фон}}$	0,07	0,06	0,08

Калибровочный график построен по следующим точкам:

$\lg c$	—5,0	—4,52	—4,00	—3,52	—3,00
$\lg I_{\text{ан}}$	0,33	0,70	1,11	1,61	1,98

Для построения характеристической кривой фотопластины со спектрами пробы имеются следующие данные:

S	0,02	0,04	0,10	0,21	0,30	0,73	1,02	1,40	1,70
I	0,35	0,52	0,82	1,25	1,80	5,00	10,00	20,00	42,00

25. Для определения содержания олова в руде применили методику эмиссионного анализа с фотографической регистрацией, которая предусматривает построение калибровочного графика по «методу трех эталонов», а также трехкратное сжигание пробы и эталонов. При концентрациях от 10^{-3} до $10^{-2}\%$ коэффициент вариации методики равен $\pm 9\%$.

Пробу разделили на три части, которые анализировали в разные дни. Результаты определения приведены в таблице.

Образец	Содержание олова, %	$\Delta S_{ан, ср}$		
		пластинка 1	пластинка 2	пластинка 3
Стандартный 1	$1 \cdot 10^{-3}$	-0,05	-0,09	0,00
	—	-0,03	-0,11	-0,05
	—	-0,07	-0,08	-0,06
2	$3 \cdot 10^{-3}$	+0,22	+0,23	+0,19
	—	+0,23	+0,23	+0,17
	—	+0,25	+0,27	+0,21
3	$1 \cdot 10^{-2}$	+0,56	+0,60	+0,57
	—	+0,64	+0,62	+0,56
	—	+0,53	+0,65	+0,55
4	$3 \cdot 10^{-2}$	+0,97	+0,93	+0,85
	—	+0,92	+0,90	+0,82
	—	+0,92	+0,88	+0,88
Проба	c	+0,39	+0,40	+0,42
	—	+0,39	+0,43	+0,35
	—	+0,38	+0,38	+0,34

Определить содержание олова в пробе (в %) по результатам измерений.

26 **. Квантометр ДФС-10М калибровали при помощи четырех эталонов и получили следующие, усредненные по многим измерениям, показания прибора:

Эталон	1	2	3	4
Содержание $C_{г}$, %	0,17	0,41	0,91	2,0
Показания квантометра . .	46	32	19	8

Показания прибора проверяли каждую смену при помощи эталона 2, для чего делали по три замера подряд. Усредненные значения проверочных отсчетов: 32; 32,1; 31,9; 31,8; 31,9; 32,0; 32,1; 32,2; 32,1; 32,3; 32,2; 32,3; 32,4; 32,3.

Определить, когда началось смещение калибровки прибора, если коэффициент вариации метода анализа при однократном отсчете равен $\pm 1,2\%$ для концентрации хрома 0,3—0,7%.

27. Для определения содержания меди в руде воспользовались атомно-абсорбционным методом анализа. Навески руды 1 г растворили в царской водке и полученный раствор разбавили водой до 100 см³.

Определить содержание меди в двух образцах руды по регистрограмме интенсивности аналитиче-

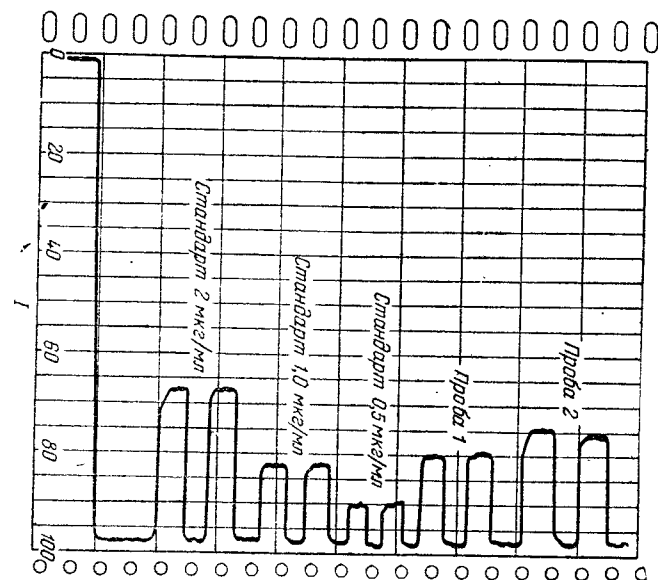


Рисунок к задаче 27.

ской линии меди 324,7 нм (см. рисунок), стандартное отклонение метода $\sigma = \pm 0,02$ мкг/мл.

28. При помощи квантометра МФС-3 в экспресс-лаборатории анализировали состав латуни марки ЛС-62 по ходу плавки. Спектры возбуждали в дуге переменного тока. Время экспозиции порядка 30 сек задавали временем накопления электрического заряда на конденсаторе канала линии сравнения, которой служила для всех элементов линия спектра меди. Регистрограмма результатов последовательных измерений относительных • интенсивностей линий

всех определяемых примесей дана на рисунке. Состав стандартных образцов приведен в таблице.

Стандартный образец	Содержание, %						
	Pb	Fe	Ni	Si	Sn	Al	Sb
824	0,73	0,43	0,49	0,58	0,12	0,54	0,005
823	1,08	0,29	0,68	0,30	0,22	0,15	0,010
822	1,42	0,20	—	0,19	0,30	0,32	0,016
821	1,82	0,16	0,88	0,059	0,43	0,073	0,019

Построить калибровочный график по спектрам эталонов, считая, что величина фотоэлектрического

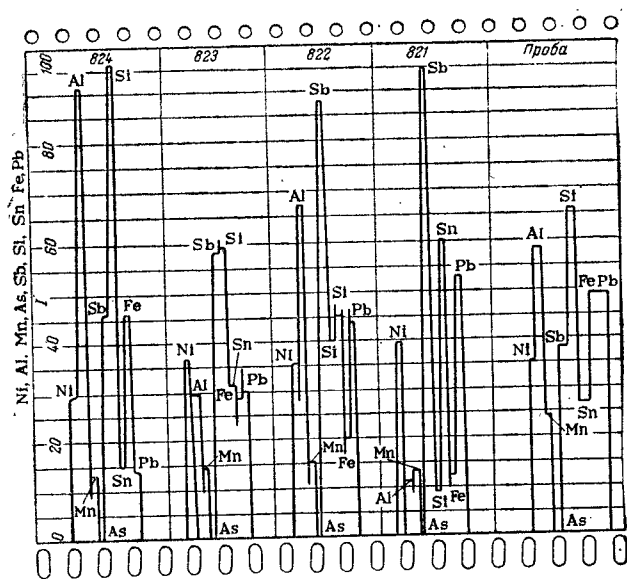


Рисунок к задаче 28.

сигнала, измеренная по регистрограмме (в мм) пропорциональна относительной интенсивности аналитической линии. Определить содержание свинца, железа, никеля, кремния, олова, алюминия и сурьмы в пробе.

29. При разработке методики рентгеноспектрального анализа сплавов на медной основе установили, что показания прибора по линии меди зависят от концентрации свинца в пробах:

c_{Cu} , %	...	54,1	54,2	57,8	61,5	61,7	62,7	64,5	64,6
c_{Pb} , %	...	3	1	2	2	3	1	2	1
Показания прибора									
(имп/мин) · 10 ³		805	820	866	920	915	945	964	972

Какова максимальная ошибка анализа, обусловленная влиянием состава сплава, если прибор калиброван для определения содержания меди по стандартам, содержащим 2% свинца, а возможный диапазон изменения концентрации этого элемента в пробах равен 1,5—2,5% и 1—3%?

Сравнить эти ошибки с квадратичной ошибкой, обусловленной статистическим характером рентгеновского излучения.

30*. В лабораторию поступило на исследование латунное изделие без маркировки. Для того чтобы определить марку латуни без повреждения изделия,

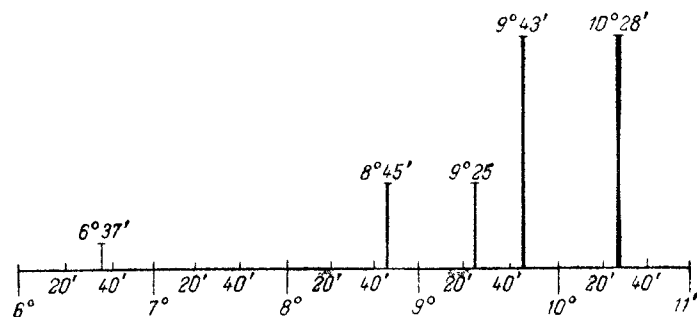


Рисунок к задаче 30.

спектр металла записали при помощи рентгеноспектрального сканирующего анализатора, имеющего кварцевый кристалл с отражающими плоскостями (10 $\bar{1}0$).

Определить марку латуни по схематическому изображению спектра, приведенному на рисунке.

31*. Для качественного анализа полиметаллической руды на пленку сфотографировали участок рентгеновского спектра исследуемой пробы и спектр чистого

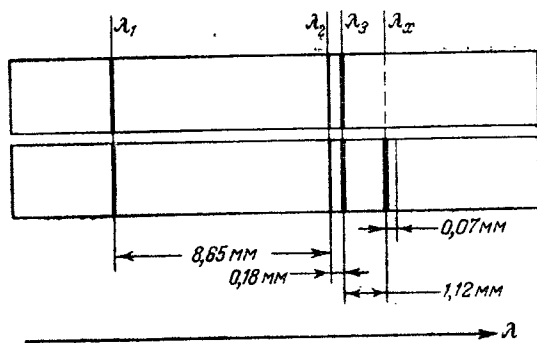


Рисунок к задаче 31.

железа (см. рисунок). Спектральный диапазон прибора 0,5—2 А. Напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ.

Отождествить неизвестную линию λ_x , считая дисперсию анализатора постоянной на всем изучаемом участке спектра.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. При каких физических условиях можно наблюдать характеристические оптические спектры, пригодные для определения элементарного состава твердых или жидких тел?

Укажите правильный ответ.

а. Нагрев до парообразного состояния (температура не менее 2000—3000° К).

б. Бомбардировка потоком быстрых электронов при нормальной температуре.

в. Нагрев до температуры плавления или кипения в условиях, способствующих образованию молекул определяемых элементов.

г. Перевод в слабый кислотный раствор при комнатной температуре.

2. В каком ряду элементы сгруппированы в порядке усложнения их оптических атомных спектров?

Укажите правильный ответ.

а. Н, (Na, K, Rb, Cs); (Al, Ga, In); (Fe, Co, Ni); (Mo, W, Cr); (U, PЗЭ).

б. Н, (Al, Ga, In); (Na, K, Rb, Cs); (Fe, Co, Ni); (Mo, W, Cr); (U, PЗЭ).

в. (U, PЗЭ); (Mo, W, Cr); (Fe, Co, Ni); (Al, Ga, In); (Na, K, Rb, Cs), Н.

г. (U, PЗЭ); Н, (Na, K, Rb, Cs); (Al, Ga, In); (Mo, W, Cr); (Fe, Co, Ni).

3. На рисунке приведены регистрограммы линий определяемого элемента А и стандарта В. Какое из

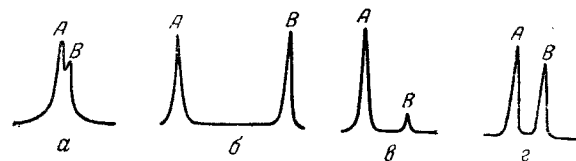


Рисунок к заданию 3.

указанных сочетаний наиболее пригодно для количественного анализа?

4. Какая из схем, приведенных на рисунке, изображает схему атомно-абсорбционного анализатора?

5. Какой прибор наиболее подходит для быстрой идентификации сплавов по маркам на складах и скрапных дворах?

Укажите правильный ответ.

а. Пламенный фотометр.

б. Стилоскоп.

в. Спектрограф.

г. Квантометр.

6. Выбрать источник света для непосредственного определения методом эмиссионного спектрального анализа содержания газов в сплаве без их предварительной экстракции.

а. Дуга постоянного тока.

б. Высокочастотный разряд.

в. Пламя.

г. Импульсный разряд большой мощности.

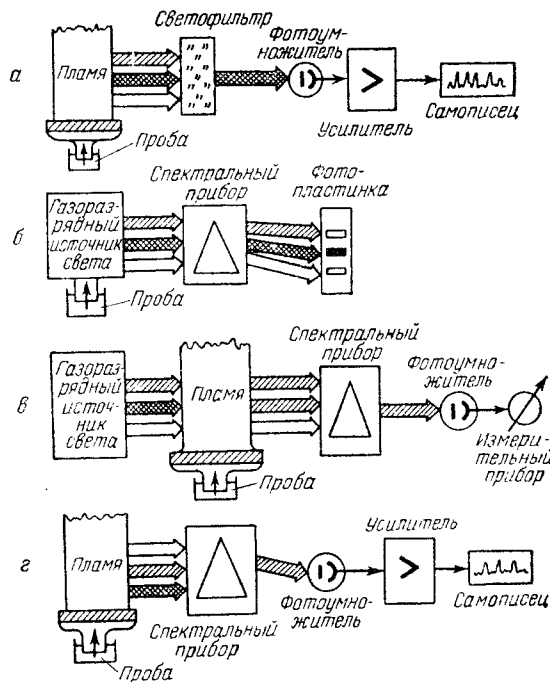


Рисунок к заданию 4.

7. Для определения примесей кремния и олова в тантале пробу в виде окисла ввели в глубокий канал угольного анода дуги постоянного тока.

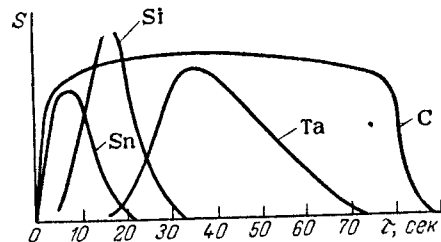


Рисунок к заданию 7.

Определить по рисунку, каким промежутком времени целесообразно ограничить время экспозиции,

чтобы наблюдать линию олова и кремния отдельно от многолинейчатого спектра основного компонента пробы (во избежание взаимных перекрываний линий).

Укажите правильный ответ.

а. 0—15 сек.

б. 0—20 сек.

в. 0—40 сек.

г. 0—80 сек.

8. Какой способ введения пробы в электрический источник света применяется для экспрессного марки-

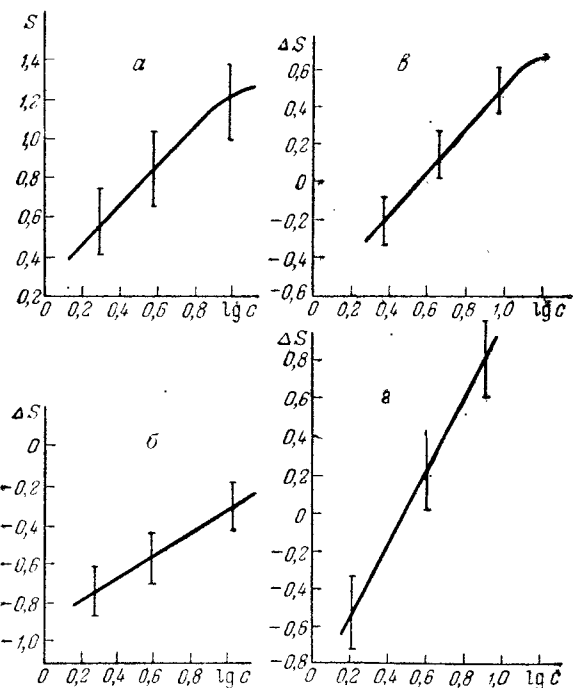


Рисунок к заданию 10.

ровочного анализа сплавов цветных и черных металлов?

Укажите правильный ответ.

а. Использование отливки в качестве электрода дуги или искры.

б. Вдувание раствора пробы в виде аэрозоля в дугу или искру.

в. Введение в углубление электрода в виде таблеток, спрессованных из порошка окисленной пробы.

г. Введение пробы в углубление электрода в виде стружки.

9. Выбрать спектральную линию элемента кадмия, наиболее подходящую по чувствительности для атомно-абсорбционного анализа:

	а	б	в	г
Длина волны, <i>нм</i>	643,84	930,60	326,10	228,80
Нижний уровень, <i>эв</i>	5,42	5,42	0	0
Верхний уровень, <i>эв</i>	7,3	8,29	3,8	5,41
Интенсивность, условные единицы				
дуга	2000	8	300	1500 <i>R</i>
искра	1000	3	300	300 <i>R</i>

10. На рисунке представлены калибровочные графики для определения одного и того же элемента в сплаве методом эмиссионного спектрального анализа с фотографической регистрацией.

Указать график, который соответствует наиболее правильному выбору аналитических линий. (Вертикальные черточки характеризуют воспроизводимость почернения или же разности почернений аналитических линий).

Глава VIII

ЭЛЕКТРОЛИЗ И КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Сколько кислорода и водорода выделяется при электролизе серной кислоты в течение 15 мин, если сила тока равна 2,5 *а*?

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное

$$Q = It = 2,5 \cdot 0,25 = 0,625 \text{ а} \cdot \text{ч}$$

При прохождении 26,8 *а* · ч выделяется 1 г-экв кислорода, т. е. 8 г, при прохождении 0,625 *а* · ч выделяется

$$\frac{0,625 \cdot 8}{26,8} = 0,186 \text{ г}$$

При прохождении 26,8 *а* · ч выделяется 1 г-экв водорода, занимающий объем 11,2 л; следовательно, при прохождении 0,625 *а* · ч выделится

$$\frac{0,625 \cdot 11,2}{26,8} = 0,26 \text{ л}$$

Пример 2. При кулонометрическом определении цинка за время его полного восстановления в газовом кулонометре выделилось 35,4 мл смеси водорода и кислорода.

Определить содержание цинка в растворе.

Решение. При электролизе 1 моль воды образуется 22,4 л водорода и 11,2 л кислорода. Суммарный объем 33,6 л соответствует 1 г-экв цинка, который

равен $65,4/2 = 32,7$ г. Составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 33,6 - 32,7 \\ 0,0354 - x \\ x = \frac{0,0354 \cdot 32,7}{33,6} = 0,0342 \text{ г} \end{aligned}$$

Пример 3. При кулонометрическом титровании 20 мл бихромата калия электролитически генерируемым железом(II) на восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ понадобилось 25 мин при силе тока 200 ма.

Определить нормальность исследуемого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение. Через раствор прошло количество электричества, равное $Q = it = 25 \cdot 60 \cdot 0,200 = 300$ к. При прохождении 96 500 к восстанавливается 1 г-экв $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При прохождении 300 к выделяется $300/96\,500 = 0,0032$ г-экв.

В 20 мл находится 0,0032 г-экв, следовательно, нормальность исследуемого раствора равна

$$\frac{0,0032}{20} \cdot 1000 = 0,160$$

§ 2. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По приведенным ниже данным определить параметр, обозначенный через x .

Вариант	Вещество или ион	Сила тока, а	Электрохимический эквивалент	Время, мин	Количество выделенного вещества
I	—	2,5	1,97 г/(а · ч)	4	x
II	Трехвалентный ион металла	3	x	3,5	0,2752 г
III	Двухвалентный ион металла	1,8	0,3054 мг/к	1,42	x мг
IV	Соль серебра	2,5	4,025 г/а · ч	x	0,5450 г
V	Расплав KCl	x	0,368	1,5	0,25 л Cl_2
VI	Трехвалентный ион металла	15	0,093 мг/к	x	3,78 г
VII	Раствор CdCl_2	x	—	25	0,300 г
VIII	Одновалентный ион металла	0,35	x мг/к	2,35	0,1037 г

2. Рассчитать количество прореагировавшего вещества при кулонометрическом отделении при постоянном потенциале по приведенным в таблице данным.

Вариант	Процесс	Количество вещества, выделившегося в кулонометре
I	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$	34,5 мл водорода
II	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	На титрование иода, выделившегося в кулонометре, израсходовано 10,5 мл 0,15 н. раствора тиосульфата
III	$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{IV}$	35 мл смеси водорода и кислорода
IV	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Разность масс медных электродов равна 0,0125 г
V	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$	Концентрация иодида калия уменьшилась с 2 до 0,5 н.
VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	314 мл газа с плотностью по гелию 17,75
VII	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$	0,250 л H_2
VIII	Определить нормальность полученного раствора по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Объем 100 мл $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ Определить изменение концентрации 1 н. раствора. Объем 200 мл.	На катоде серебряного кулонометра выделилось 0,1560 г серебра

3. Определить содержание указанного иона (в мг) методом кулонометрического титрования при постоянной силе тока.

Вариант	Определяемый ион или вещество	Генерируемый ион или вещество	Сила тока, ма	Время, мин
I	Fe^{2+}	Br_2	100	3,5
II	H^+	OH^-	300	5
III	Se^{IV}	I^-	200	7
IV	Mo^V	Fe^{2+}	150	15
V	BO_3^{3-}	OH^-	100	10
VI	Пиридин	H^+	120	5,5
VII	Теобромин	I^-	250	3
VIII	Zn^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	300	4,1

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Определить, за какое время при электролизе раствора FeCl_3 выделится 0,1 г железа, если ток равен 4 а. Сколько хлора (в мл) выделится за это время на аноде?

2. Через несколько электролитов протекает ток 2,5 а в течение 40 мин. Сколько граммов и миллилитров и каких веществ выделится на аноде и катоде при электролизе растворов H_2SO_4 , CuSO_4 , CoCl_2 , KOH , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$?

3. Рассчитать, какое количество трехвалентного металла с электрохимическим эквивалентом 0,5430 мг/к выделится при электролизе в течение 1 мин 25 сек, если ток равен 1,8 а. Что это за металл?

4. При постоянном токе 0,19 а для выделения меди на катоде и свинца в виде PbO_2 на аноде из навески сплава 1,835 г потребовалось 50 мин.

Определить привес анода и катода и содержание свинца и меди в сплаве (в %).

5. В сосуд, содержащий 500 мл воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый катод и серебряный анод.

Сколько времени нужно для электролитического растворения анода при токе 1,5 а, чтобы получить раствор нитрата серебра с титром по роданид-иону 0,002 г/мл?

6. Для полного выделения цинка из 2,250 г цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось 18,5 мин при токе 1,15 а.

Определить количество выделившегося цинка и содержание окиси цинка в руде (в %).

7. Какое количество цианидного комплекса меди необходимо, чтобы покрыть поверхность 300 см² слоем меди толщиной 0,5 мм и сколько времени будет продолжаться электролиз при токе 5 а?

8. При кулонометрическом определении пикриновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ на титрование выделившегося в кулонометре иода потребовалось 11,5 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия.

Определить содержание пикриновой кислоты в растворе, если в восстановлении ее принимает участие 18 электронов.

9. Соляная кислота кулонометрически титруется электрогенерируемыми ионами OH^- при постоянном токе 10 ма. Точка эквивалентности при титровании 5 мл исследуемого раствора достигается за 3 мин 10 сек.

Рассчитать титр исследуемого раствора HCl по NaOH .

РАЗДЕЛ Б

10. Из раствора соли серебра полностью выделяется серебро при электролизе в течение 30 мин, если ток равен 3 а.

Какой ток необходим, чтобы исходная концентрация раствора уменьшилась вдвое в течение 10 мин?

11. Рассчитать электрохимический эквивалент трехвалентного металла, если в результате электролиза раствора его соли при токе 3 а выделяется в течение 35 мин 0,5815 г металла. Какой это металл?

12. При получении амальгамы кадмия методом электролиза через раствор соли кадмия пропускали ток 0,5 а в течение 4 мин.

Рассчитать содержание кадмия в амальгаме (в %), если для ее получения в качестве катода было взято 15 г ртути.

13. Растворили 58,4 г сульфата меди, содержащего 7% примесей, в 500 мл воды.

Сколько этого раствора надо добавить в гальваническую ванну для пополнения израсходованной меди, если электролиз проводили 3 ч при токе 1,5 а?

14. Медь, содержащую примеси висмута, выделяют электролизом из 1 М раствора сульфата меди.

Рассчитать, сколько меди должно остаться в растворе, чтобы не началось осаждение висмута.

15. При кулонометрическом титровании соляной кислоты проводили электролиз раствора K_2SO_4 , используя ток 3 ма. При добавлении 50; 60; 80 и 100 капель соляной кислоты продолжительность электролиза составила соответственно 140; 180; 250 и 300 сек.

Вычислить среднее значение нормальности соляной кислоты и ошибку определения S , если объем одной капли равен 0,025 мл.

16. При кулонометрическом определении кобальта в 1,5 г металла в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра.

Определить содержание кобальта (в %) в металле.

Сколько времени потребуется для электролитического выделения 0,80 г кобальта из раствора при токе 250 мА?

РАЗДЕЛ В

17. При кулонометрическом титровании KMnO_4 электролитически генерируемыми ионами Fe^{2+} при постоянном напряжении первоначальный ток 150 мА линейно уменьшался во времени и через 120 сек достигал нуля.

Рассчитать концентрацию KMnO_4 , если для титрования было взято 3,5 мл этого раствора.

18. При кулонометрическом изучении процесса восстановления комплекса привес медного электрода кулонометра составил 0,0012 г. Количество восстановившегося комплекса 0,0183 г. Молекулярный вес его 1788 г.

Определить число электронов, участвовавших в восстановлении.

19. Для кулонометрического определения фурана в тетрагидрофуране два образца тетрагидрофурана по 0,05 г параллельно титруют генерируемым бромом при следующих условиях:

	I образец			II образец		
Ток, мА	10	13	18	25	35	40
Время титрования, сек	168	126	91,5	115	83,5	70,5

Для титрования исходного тетрагидрофурана (в связи с наличием в нем бромирующих примесей) необходимо 15 сек при токе 5 мА.

Определить содержание фурана в смеси (3:2) этих образцов.

20*. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,405 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра.

Определить содержание кадмия и цинка в растворе (в г).

21. При электролитическом выделении никеля из раствора 1 г сплава, содержащего 9,63% никеля, в течение 360 мин при токе 1,5 А в выделенном металле в виде примеси оказался кобальт.

Определить содержание кобальта в сплаве (в %), считая, что ток распределяется пропорционально содержанию металлов.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. Как изменяется электрохимический эквивалент металлов в ряду периодической системы при переходе от I к III группе?

Укажите правильный ответ.

а. Уменьшается.

б. Остается неизменным.

в. Слабо возрастает.

г. Проходит через минимум.

2. Какой из приведенных электрохимических эквивалентов для хлора правилен?

Укажите правильный ответ.

а. 0,133 г/(А·ч).

б. 3,68 г/(А·мин).

в. 3,68 мг/к.

г. 0,516 мл/(мА·мин).

3. Как изменяется в процессе электролиза потенциал цинкового электрода, опущенного в сульфат цинка?

Укажите правильный ответ.

а. Потенциал остается неизменным.

б. Потенциал увеличивается.

в. Потенциал сначала уменьшается, а затем увеличивается.

г. Потенциал уменьшается.

4. Какой из приведенных графиков (см. рисунок) правильно отражает зависимость электродных потенциалов Zn^0/Zn^{2+} и $2Cl^-/Cl_2$ от плотности тока?

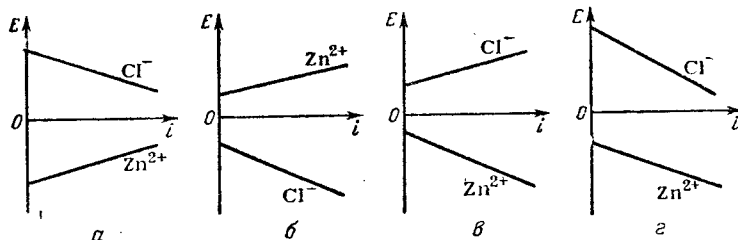


Рисунок к заданию 4.

5. Для каких целей проводят электролиз при контролируемом потенциале?

Укажите правильный ответ.

- Для ускорения процесса электролиза.
- Для предотвращения выделения металла с близким более положительным потенциалом.
- Для получения более устойчивых осадков.
- Для предотвращения выделения металла с близким более отрицательным потенциалом.

6. Для каких целей при электролитическом выделении металлов вводят комплексообразователи?

Укажите правильный ответ.

а. Для ускорения процесса электролитического выделения.

б. Для выделения металлов, которые не выделяются электролизом при обычных условиях.

в. Для предотвращения выделения водорода и образования губчатых осадков.

г. Для получения более прочных осадков и разделения некоторых металлов.

7. Для каких целей применяют электролиз на ртутном катоде?

Укажите правильный ответ.

а. Для разделения металлов, образующих и не образующих амальгамы.

б. Для ускорения процесса электролиза.

в. Для разделения металлов с близкими электродными потенциалами.

г. Для выделения металлов в более удобной весовой форме.

8. Каковы преимущества внутреннего электролиза с диафрагмой перед внутренним электролизом без нее?

Укажите правильный ответ.

а. Можно разделять металлы с близкими электродными потенциалами.

б. Возрастает скорость электролиза.

в. Устраняется явление цементации и увеличивается допустимая концентрация определяемых ионов.

г. Повышается точность анализа.

9. Можно ли вести кулонометрическое титрование при постоянном потенциале?

Укажите правильный ответ.

а. Нельзя.

б. Можно, так же как и при постоянной силе тока.

в. Можно, но в цепь надо включить кулонометр для определения расхода тока на получение титранта.

г. Можно, но при этом требуется более точно устанавливать потенциал и поддерживать его постоянным.

10. Каковы преимущества кулонометрического титрования при постоянном токе?

Укажите правильный ответ.

а. Это титрование более быстрое, чем обычное.

б. Для титрования можно использовать нестойкие реагенты и само титрование точнее обычного.

в. Этим методом можно точно определять нестойкие, быстро окисляющиеся на воздухе вещества.

г. Особых преимуществ это титрование не имеет.

Глава IX

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Сопротивление 5%-ного раствора K_2SO_4 в ячейке с электродами площадью $2,54 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,65 \text{ см}$ равно $5,61 \text{ ом}$. Плотность раствора можно считать равной единице.

Определить эквивалентную электропроводность K_2SO_4 .

Решение. Определяем электропроводность раствора:

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{5,61} = 0,178 \text{ ом}^{-1}$$

Определяем удельную электропроводность раствора:

$$W = \chi \frac{S}{L}; \quad \chi = \frac{WL}{S} = \frac{0,178 \cdot 0,65}{2,54} = 0,0458 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Рассчитываем число грамм-эквивалентов K_2SO_4 в 1 см^3 исследуемого раствора:

$$n = \frac{5}{95 \cdot 87,13} = 6,039 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв}$$

Рассчитываем эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = \frac{458 \cdot 10^{-4}}{6,039 \cdot 10^{-4}} = 75,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Пример 2. Удельная электропроводность $0,0109 \text{ н.}$ раствора NH_4OH равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Определить константу диссоциации NH_4OH .

Решение. Определяем эквивалентную электропроводность раствора:

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

По табличным значениям подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{9,38}{281} = 0,0334$$

Отсюда константа диссоциации

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

§ 2. МНОВОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По приведенным ниже данным построить график зависимости электропроводности от концентрации. Определить концентрацию в указанных единицах. (См. стр. 148 и 149).

2. По приведенным ниже данным определить параметр, обозначенный через x . (См. стр. 150).

3*. При 18°C удельное сопротивление воды, насыщенной указанными в таблице малорастворимыми веществами, равно ρ_x .

Определить растворимость и ПР, если для воды $\rho = 1,21 \cdot 10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Вариант	Вещество	$\rho \cdot 10^6, \text{ ом} \cdot \text{см}$	Вариант	Вещество	$\rho \cdot 10^6, \text{ ом} \cdot \text{см}$
I	SrC_2O_4	0,0185	V	CaF_2	0,0217
II	$BaSO_4$	0,417	VI	$TiCl_3$	0,00066
III	$PbSO_4$	0,0307	VII	$TiCNS$	0,0009
IV	CaC_2O_4	0,104	VIII	$AgBrO_3$	0,0021

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Сопротивление $0,1 \text{ н.}$ раствора хлорида натрия в ячейке с электродами площадью $1,50 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,75 \text{ см}$ равно $46,8 \text{ ом}$.

Вариант	Вещество	Концентрация и электропроводность						Определяемая концентрация
I	KOH в воде	Нормальность	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	г/л, если удельная электропроводность 0,058 ом ⁻¹ · см ⁻¹
		Эквивалентная электропроводность, г-моль/см ³	219	213	206	203	197	
II	KNO ₃ в воде	Нормальность	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	г/мл, если удельное сопротивление 45 ом
		Эквивалентная электропроводность, г-моль/см ³	118,2	109,9	104,8	89,2	80,5	
III	NH ₄ Cl в воде	Вес. %	5	10	15	20	25	г/л, если удельная электропроводность 0,2250 ом ⁻¹ · см ⁻¹
		Удельная электропроводность, ом ⁻¹ · см ⁻¹	0,0918	0,1776	0,2586	0,3365	0,4025	
IV	N ₂ H ₅ OH в воде	Разбавление	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	Нормальность, если

V	KI в спирте	Мольная электропроводность	1,7	2,1	2,7	3,8	5,5	удельная электропроводность 0,011 ом ⁻¹ · см ⁻¹
		гг/25 мл	0,52	1,04	1,78	2,41	3,35	Нормальность, если сопротивление 3,10 ом
		Сопротивление, ом	7,20	3,64	2,15	1,59	1,16	
VI	HCl в пиридине	Нормальность	0,5	0,25	0,125	0,065	0,032	Нормальность, если сопротивление 120 ом
		Сопротивление, ом	34,7	57,9	91,5	130	199	
VII	CH ₃ COOH в воде	Вес. %	1	5	10	15	20	Нормальность, если сопротивление в ячейке 33,4 ом, а постоянная ячейки 28,6 ом
		Удельная электропроводность, ом ⁻¹ · см ⁻¹	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47	
VIII	Пиридин	1 г в V л	0,107	0,214	0,428	0,856	1,712	Молярность, если удельная электропроводность 1,67 · 10 ⁻³ ом ⁻¹ · см ⁻¹
		Удельная электропроводность, ом ⁻¹ · см ⁻¹	2,88	2,05	1,38	0,925	0,608	

Вариант	Раствор вещества	Концентрация	Форма и размер электрода	Расстояние между электродами, см	E, в	I, ма	R, ом	Электропроводность	
								удельная	эквивалентная
I	AgNO ₃	1 моль/л	Квадрат, l = 1 см	0,5	—	—	x	—	94,3
II	AgNO ₃	0,05 моль/л	Круг, d = 1,28 см	1,68	0,5	5,96	—	x	x
III	Na ₂ SO ₄	—	S = 5,38 см ²	0,82	—	—	2,86	x	—
IV	H ₂ SO ₄	5%	S = 3,8 см ²	0,55	0,3	x	—	0,2	—
V	CaCl ₂	10%	Квадрат, l = 1,5 см	1,25	x	10	—	0,115	—
VI	KCl	1 н., 20°С	Квадрат l = x см	0,5	—	—	2,5	—	—
VII	NaCl	0,1 н., 20°С	Круг, d = 1,5 см	x	0,2	2,5	—	—	—
VIII	HCl	—	S = 5,6 см ²	1,8	—	—	x	0,2	—

Определить удельную и эквивалентную электропроводность хлорида натрия.

2*. Два электрода площадью по 4 см² опущены в 20%-ный раствор хлорида кальция на расстоянии 0,65 см друг от друга. К ним приложена разность потенциалов 0,565 в.

Определить силу тока в цепи.

3. Эквивалентная электропроводность хлорида бария равна 123,94 ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹.

Определить сопротивление в ячейке, заполненной 0,01 н. раствором хлорида бария, если площадь электродов 0,865 см², а расстояние между ними 0,258 см.

4. При титровании 100 мл раствора уксусной кислоты 0,5 н. раствором едкого натра были получены следующие результаты:

Объем 0,5 н. раствора NaOH 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 15,0 17,0
Сопротивление, ом 75,0 68,1 62,3 57,0 53,2 50,8 51,5 52,1

Определить нормальность уксусной кислоты.

5. При титровании 50 мл соляной кислоты 2 н. раствором едкого кали были получены следующие результаты:

Объем 2 н. раствора КОН, мл 3,2 6,0 9,2 15,6 20,0 23,5
Удельная электропроводность, ом⁻¹·см⁻¹ 3,2 2,56 1,86 1,64 2,38 2,96

Определить нормальность соляной кислоты.

6. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора хлорида бария 0,55 н. раствором серной кислоты были получены следующие отсчеты по мостику Кольрауша при длине мостика 100 см (постоянное сопротивление 50,0 ом присоединено к началу мостика):

Объем 0,55 н. H₂SO₄, мл . . 3,10 3,68 4,50 5,15 6,03 6,50 6,87 7,21
Отсчет, см . . 58,1 61,0 65,5 68,1 65,7 58,5 53,8 50,0

Построить кривую титрования, определить нормальность раствора хлорида бария и точность титрования.

7. При титровании 25 мл смеси соляной и уксусной кислот 0,105 н. раствором едкого натра были получены следующие показания по шкале высокочастотного прибора:

Объем 0,105 н. раствора NaOH, мл	2	4	5	6	7	8	9	11	13	15	16	17	18	19
Показания прибора	62	51	37	32	23	21	23	26	31	37	37	44	56	68

Определить концентрацию этих кислот (в г/л).

РАЗДЕЛ Б

8. Сопротивление 10%-ного раствора серной кислоты в электролитическом сосуде $0,342 \pm 0,002$ ом.

Найти удельную и эквивалентную электропроводность, если площадь электродов $5,25 \pm 0,05$ см², а расстояние между ними $0,65 \pm 0,02$ см. Плотность раствора $1,07 \pm 0,02$ г/см³. Какое из измерений дает наибольшую ошибку? Рассчитать точность определения электропроводности.

9*. Для определения постоянной ячейки ее заполнили при 20°C 0,1000 М раствором хлорида калия. Сопротивление стало 324,2 ом. После заполнения ячейки 0,050 н. раствором серной кислоты оно оказалось 1305,5 ом.

Определить эквивалентную электропроводность раствора серной кислоты.

10. Эквивалентная электропроводность $1,03 \cdot 10^{-3}$ н. раствора уксусной кислоты при 25°C равна $48,15$ ом⁻¹ · г-экв⁻¹ · см².

Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если электропроводность уксусной кислоты при бесконечном разбавлении равна $390,6$ ом⁻¹ · см² · г-экв⁻¹.

11*. Удельная электропроводность воды при 18°C равна $(4,00 \pm 0,05) 10^{-8}$ ом⁻¹ · см⁻¹. Удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра в той же воде равна $(1,37 \pm 0,05) 10^{-6}$ ом⁻¹ · см⁻¹.

Рассчитать растворимость хлорида серебра в этих условиях и определить ошибку вычисления.

12. Зависимость удельной электропроводности фтористоводородной кислоты от концентрации характеризуется следующими данными:

Концентрация, моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,120	0,240	0,480	1,50
Удельная электропроводность, $\chi \cdot 10^4$, ом ⁻¹ · см ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21	36	67	200

Построить график зависимости электропроводности от концентрации. Вывести уравнение прямолинейного участка. Определить по графику и выведенному уравнению концентрацию раствора, если его удельная электропроводность равна $45 \cdot 10^{-4}$ ом⁻¹ · см⁻¹.

13*. Растворы едкого натра различной концентрации в данной ячейке имеют следующую электропроводность:

Концентрация растворов NaOH, вес. %	4	6	8	10	15
Электропроводность, ом ⁻¹	1628	2242	2729	3093	3490

Смешали 200 мл раствора с электропроводностью 1850 ом⁻¹ и 300 мл раствора с электропроводностью 3200 ом⁻¹.

Определить электропроводность полученного раствора в той же ячейке и его нормальность.

14. При титровании 200 мл смеси едкого кали и аммиака 0,2 н. соляной кислотой были получены следующие показания гальванометра высокочастотного титриметра:

Объем, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5
Показания гальванометра	42	39	29	23	21	14	20	22	23	25	30	44	57

Построить кривую титрования и определить концентрацию КОН и NH₄ОН. Определить, сколько 0,1 н. растворов едкого кали и аммиака надо взять для приготовления 200 мл указанного раствора.

15*. Прибор для измерения электропроводности, заполненный при 18°C 0,1 н. раствором хлорида

калия, имеет сопротивление 79 ом, а заполненный 0,105 н. раствором уксусной кислоты — 179 ом.

Определить константу диссоциации уксусной кислоты.

РАЗДЕЛ В

16. Вычислить эквивалентную электропроводность раствора AgIO_3 при бесконечном разбавлении, если известно значение этой величины для следующих растворов: $\text{NaIO}_3 - \lambda_\infty = 90,1$; $\text{CH}_3\text{COONa} - \lambda_\infty = 91,0$; $\text{CH}_3\text{COOAg} - \lambda_\infty = 103,0$.

17. Удельная электропроводность этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ при разбавлении 1 моль в 16 л равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Определить константу диссоциации этиламина, если подвижность иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна 58,6. Определить точность этого расчета, если удельную электропроводность измеряли с точностью до $0,002 \times 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

18*. Сопротивление насыщенного раствора хлорида серебра в ячейке $52,50 \pm 0,05 \text{ ом}$, а воды в тех же условиях $112,00 \pm 0,05 \text{ ом}$. Температура опыта 25°C .

Вычислить растворимость и произведение растворимости хлорида серебра, если постоянная ячейки $0,18 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$. Рассчитать точность определения и найти величину, дающую наибольшую ошибку.

19. Кондуктометрический сосуд с 25 мл раствора едкого натра включен в цепь, содержащую постоянное сопротивление 100 ом, миллиамперметр и аккумуляторную батарею напряжением 5,85 в. В процессе титрования 0,105 н. соляной кислотой измеряли протекающий ток и получили следующие результаты:

Объем 0,105 н. соляной кислоты, мл	0	5	10	15	20	25	30
Ток, ма	45,6	48,7	51,4	51,2	51,4	47,1	39,3

Построить график титрования в координатах удельная электропроводность — объем (с учетом разбавления) и определить концентрацию едкого натра. Найти точность вычисления и источник наибольшей

ошибки, если точность измерения объема 0,05 мл, напряжения — 0,02 в и тока — 0,1 ма.

20. При титровании 20 мл 0,042 М раствора $\text{SnBr}_2\text{F}_{10}$ в BrF_3 0,02 М раствора KBrF_4 были получены следующие отсчеты по шкале реохорда мостика Кольрауша (ячейка присоединена к началу мостика):

Объем 0,02 М раствора KBrF_4 , мл	0	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5
Отсчет, см	61,0	58,1	52,6	50,5	45,9	39,2
Объем 0,02 М раствора KBrF_4 , мл	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	
Отсчет, см	30,8	29,6	31,9	34,0	35,3	

Построить кривую титрования и сделать вывод о происходящей при титровании реакции.

21. Удельная электропроводность морской воды при 25°C подчиняется эмпирическому уравнению

$$\chi = 1,82 \cdot 10^{-3} c - 1,28 \cdot 10^{-5} c^2 + 1,18 \cdot 10^{-7} c^3$$

где c — концентрация, г/кг.

Удельная электропроводность чистой морской воды равна $4,62 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность воды у устья реки равна $1,55 \times 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Определить, в каком соотношении смешивается речная вода с морской, если электропроводностью речной воды можно пренебречь. Каково будет значение этой величины для воды, соотношение морской воды к речной в которой равно 1 : 5?

22. При титровании 10 мл 0,015 М раствора сульфата тетраметиламмония в жидкой двуокиси серы 0,060 М раствором хлорида тионила были получены значения электропроводности:

Объем 0,060 М раствора хлорида тионила, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	1,21	1,11	0,99	0,85	0,71	0,58	0,61
Объем 0,060 М раствора хлорида тионила, мл	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
Удельная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,63	0,65	0,66	0,67	0,70	0,96	1,11
						1,26	

Построить график титрования и сделать вывод о процессах, происходящих при титровании.

23*. Удельная электропроводность серной кислоты, применяемой в технологическом процессе, равна $4,58 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность имеющейся кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Сколько килограммов этой кислоты надо добавить к 500 л воды, чтобы получить кислоту нужной концентрации?

24*. Растворили 20 мг кодеина в 25 мл ледяной уксусной кислоты. Сопротивление полученного раствора в ячейке с электродами площадью 4 см^2 и расстоянием между ними 0,65 см равно 1920 ом.

Определить, есть ли в кодеине электропроводящие примеси (посторонние соли).

25. Объем кондуктометрической ячейки 25 мл. При калибровке ее по 0,1 н. раствору хлорида калия при 25°C сопротивление раствора в ячейке оказалось равным 24,2 ом. Сопротивление ячейки, заполненной раствором гидроокиси бария, оказалось равным $4,36 \cdot 10^{-2} \text{ ом}$. После пропускания через ячейку 0,5 л воздуха оно упало до $3,38 \cdot 10^{-2} \text{ ом}$.

Определить содержание двуокиси углерода в воздухе (в объемн. %), если в исследуемом интервале концентраций молярная электропроводность $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна $410 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Глава X

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода в растворе 0,01 М по хлориду меди и 0,01 М по сульфату меди при 30°C . Какая ошибка будет внесена в расчет, если не учитывать коэффициент активности ионов меди?

Решение. Потенциал медного электрода рассчитывают по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg c$$

где E^0 — нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = +0,340 \text{ в}$; n — число электронов; c — концентрация ионов меди; $2,3RT/F$ при 30°C равно 0,060.

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\begin{aligned} E &= 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,02 = 0,340 + 0,030 (-1,70) = \\ &= 0,340 - 0,051 = 0,299 \text{ в} \end{aligned}$$

Для вычисления активности $a_{\text{Cu}^{2+}}$ рассчитываем ионную силу раствора по уравнению

$$\mu = \frac{1}{2} (c_{\text{Cu}^{2+}} z_{\text{Cu}^{2+}}^2 + c_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = 0,07$$

По справочнику (Лурье Ю. Ю., Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», 1971) находим величину коэффициента активности для двухзарядных ионов:

$$f_{\text{Cu}^{2+}} = 0,453$$

Подставляя полученные данные в уравнение Нернста, вычисляем величину потенциала:

$$a = cf = 0,02 \cdot 0,453 = 0,00906$$

$$E = 0,340 + \frac{0,060}{2} \lg 0,00906 = 0,279 \text{ в}$$

Следовательно, ошибка, если не учитывать активность ионов, будет

$$0,299 - 0,279 = 0,020 \text{ в}$$

В прямых потенциометрических анализах такой ошибкой пренебрегать нельзя.

Пример 2. Вычислить ПР хлорида серебра при 18°С, если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен 0,518 в относительно водородного электрода.

Решение. Потенциал серебряного электрода равен

$$E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$$

По таблицам находим для серебра $E^0 = 0,800 \text{ в}$. Отсюда

$$0,518 = 0,800 + 0,058 \lg [Ag^+]$$

$$0,058 \lg [Ag^+] = -0,800 + 0,518 = -0,282;$$

$$\lg [Ag^+] = -\frac{0,282}{0,058} = -4,873$$

$$[Ag^+] = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$ПР = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

Пример 3. Электродвижущая сила элемента

Pt(H₂) |раствор кислоты| 1 н. каломельный полуэлемент

при 28°С равна 0,571 в.

Вычислить концентрацию ионов водорода и рН раствора.

Решение. Электродвижущая сила равна

$$E = E_{\text{Э}} - E_{\text{К}}$$

Откуда

$$E_{\text{К}} = E_{\text{Э}} - E \quad E_{\text{Э}} = 0,2821 \text{ в}$$

$$E_{\text{К}} = 0,2821 - 0,5710 = -0,2889 \text{ в}$$

$$E_{\text{К}} = -0,059 \lg [H^+] = 0,059 \text{ рН} = 0,2889$$

$$\text{рН} = \frac{0,2889}{0,059} = 4,88; \quad c_{H^+} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

Пример 4. Определить потенциал хингидронного электрода при титровании 0,1 н. раствора бензойной кислоты 0,1 н. раствором NaOH в точке, когда будет оттитровано 90% кислоты и в точке эквивалентности. В качестве электрода сравнения использовать 1 н. каломельный полуэлемент; температура 20°С. Учесть разбавление раствора.

Решение. Когда будет оттитровано 90% бензойной кислоты, в растворе будем иметь буферную смесь, состоящую из 0,09/1,9 н. раствора бензоата натрия и 0,01/1,9 н. раствора бензойной кислоты. рН в этой точке рассчитываем по формуле

$$\text{рН} = \text{рК}_{\text{кисл}} + \lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кисл}}}$$

Для бензойной кислоты табличное значение $\text{рК} = 4,70$.

Тогда

$$\text{рН} = 4,70 + \lg (0,09/0,01) = 4,70 + 0,96 = 5,66$$

$$E = E_{\text{Э}} - 0,058 \text{ рН} - E_{\text{К}}$$

По таблицам при 20°С находим:

$$E_{\text{Э}} = 0,703 \text{ в}; \quad E_{\text{К}} = 0,284 \text{ в}$$

Откуда

$$E = 0,703 - 0,058 \cdot 5,66 - 0,284 = 0,091 \text{ в}$$

В точке эквивалентности рН бензоата натрия рассчитываем по формуле для соли слабой кислоты и сильного основания:

$$\text{рН} = 7 + \frac{1}{2} \text{рК}_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$$

$$\text{рН} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 4,70 + \frac{1}{2} \lg 0,05 = 7 + 2,35 - 0,65 = 8,70$$

Концентрация соли вычислена с учетом разбавления раствора.

Откуда

$$E = 0,703 - 0,058 \cdot 8,70 - 0,284 = -0,086 \text{ в}$$

Пример 5. При добавлении к 100 мл раствора соляной кислоты, содержащего угольную кислоту,

1,5 мл 0,01 н. соляной кислоты потенциал индикаторного хингидронного электрода изменился с 190 до 210 мв.

Рассчитать концентрацию соляной кислоты в растворе, если температура опыта 25° С.

Решение. Составляем два уравнения для вычисления потенциала до и после добавления раствора:

$$E_1 = E^0 - 0,059 \text{ pH}_1 = E^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+}$$

$$E_2 = E^0 - 0,059 \text{ pH}_2 = E^0 + 0,059 \lg \left(c_{\text{H}^+} \frac{100}{100 + 1,5} + \frac{1,5 \cdot 0,01}{101,5} \right)$$

$$E_2 - E_1 = 20 \text{ мв} = 0,02 \text{ в}$$

$$0,02 = 0,059 \left[\lg \left(0,985 c_{\text{H}^+} + 1,48 \cdot 10^{-4} \right) - \lg c_{\text{H}^+} \right] =$$

$$= 0,059 \lg \left(0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} \right)$$

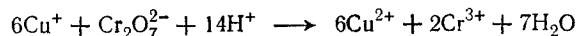
$$\frac{0,02}{0,059} = 0,338 = \lg \left(0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} \right)$$

$$0,985 + \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{c_{\text{H}^+}} = 2,170$$

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{H}^+} = \frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{1,185} = 1,249 \cdot 10^{-4} \text{ экв/л}$$

Пример 6. Построить кривую титрования 100 мл 0,1 н. раствора Cu_2SO_4 ($E^0 = 0,153$) 0,1 н. раствором бихромата калия ($E^0 = 1,333$).

Решение. При титровании протекает реакция



Рассчитываем потенциалы в процессе титрования по уравнению

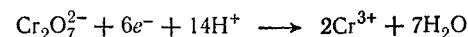
$$E = 0,153 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{3+}]}$$

Объем раствора					
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл	10	50	90	99	99,9
$[\text{Cu}^{2+}]$, моль/л	0,001	0,05	0,09	0,099	0,0999
$[\text{Cu}^{3+}]$, моль/л	0,099	0,05	0,01	0,001	0,0001
E , в	0,098	0,153	0,211	0,269	0,327

Рассчитываем потенциал в точке эквивалентности:

$$E = \frac{0,153 + 6 \cdot 1,333}{6 + 1} = 1,164$$

Рассчитываем потенциал после точки эквивалентности для окислительно-восстановительной реакции



Концентрацию Cr^{3+} считаем постоянной и равной 0,1 н.

$$E = 1,333 + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Объем раствора

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл	100,01	100,1	101
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, моль/л	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$[\text{Cr}^{3+}]$, моль/л	0,1	0,1	0,1
E , в	1,293	1,303	1,313

По полученным данным строим кривую титрования (см. рисунок).

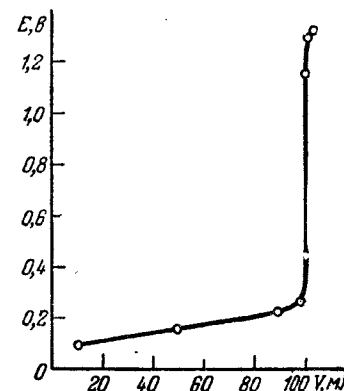


Рисунок к примеру 6.

§ 2. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1*. Вычислить потенциал металлического электрода относительно электрода сравнения при следующих условиях.

Вариант	Электроды	Объем электролита, мл	Растворенное вещество и его количество	Температура, °С	Электрод сравнения
I	Медный	1000	CuSO ₄ 16 г	18	Водородный
II	Цинковый	500	ZnSO ₄ 0,1 г-экв	18	Каломельный (0,1 н. НКЭ)
III	Никелевый	1000	NiCl ₂ 0,5 г-экв	30	Насыщенный каломельный
IV	Алюминиевый	200	AlCl ₃ 27 г	30	Насыщенный каломельный
V	Серебряный	400	AgNO ₃ 0,2 г-экв	25	Каломельный (1 н. НКЭ)
VI	Кадмиевый	1000	Cd(NO ₃) ₂ 18,8 г	25	Водородный
VII	Железный	100	FeSO ₄ · 7H ₂ O 20,5 г	30	Каломельный (0,1 н. НКЭ)
VIII	Кобальтовый	200	CaCl ₂ 0,15 г-экв	25	Хлор-серебряный в 1 н. HCl

2. Вычислить pH раствора по следующим данным:

Вариант	Электроды		Температура, °С	Э. д. с., в
	индикаторный	сравнения		
I	Водородный	Каломельный (0,1 н. НКЭ)	30	0,624
II	Хингидронный	Каломельный (1 н. НКЭ)	25	0,154
III	Водородный	Хлор-серебряный в 0,1 н. HCl	20	0,505
IV	Водородный	Окисно-ртутный	25	0,633
V	Хингидронный	Хлор-серебряный в 1 н. KCl	20	0,248
VI	Водородный	Насыщенный каломельный	35	0,527
VII	Хингидронный	Насыщенный каломельный	40	0,205
VIII	Хингидронный	Серноокислый ртутный	18	—0,565

3*. Вычислить потенциал системы при 20°С в процессе титрования в указанный момент, если титруется 0,1 н. раствор.

Вариант	Титруемый раствор	Титрант	Момент титрования
I	HCl	NaOH	При оттитровании 75% кислоты
II	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄	В точке эквивалентности
III	CH ₃ COOH	NH ₄ OH	В точке эквивалентности
IV	H ₃ BO ₃	NaOH	При оттитровании 50% кислоты
V	FeSO ₄	KBrO ₃	В точке эквивалентности
VI	KMnO ₄	CrSO ₄	При оттитровании 99% KMnO ₄
VII	KI	KIO ₃	При оттитровании 75% KI
VIII	KClO ₃	AsCl ₃	В точке эквивалентности

4*. Построить кривые изменения потенциалов при 20°С в процессе титрования указанных ниже систем. При титровании методом нейтрализации используют хингидронный и 0,1 н. каломельный электроды, при титровании методом окисления — восстановления — платиновый и насыщенный каломельный электроды.

Вариант	Титруемый раствор	Титрант
I	0,1 н. H ₂ SO ₄	1 н. NaOH
II	1 н. C ₆ H ₅ COOH	1 н. KOH
III	1 н. H ₃ AsO ₄	1 н. NaOH (все скачки титрования)
IV	0,1 н. CO(NH ₂) ₂	0,1 н. CH ₃ COOH
V	0,1 н. Na ₂ SO ₃	0,1 н. KIO ₃
VI	1 н. KBrO	1 н. CrSO ₄
VII	Смесь равных объемов 0,1 н. H ₂ SO ₄ и 0,1 н. ClH ₂ CCOOH	0,1 н. KOH
VIII	Смесь равных объемов 0,1 н. VSO ₄ и CuSO ₄	0,1 н. FeSO ₄

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1*. Вычислить потенциал кадмиевого электрода в 0,05 н. растворе нитрата кадмия относительно водородного электрода при 25°С.

2*. Вычислить потенциал алюминиевого электрода в растворе, содержащем 13,35 г хлорида алюминия в 500 мл раствора, относительно водородного и насыщенного каломельного электрода при 30°С.

3*. Вычислить потенциал хингидронного электрода в растворе с $\text{pH} = 5,7$ относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ) при 18°С.

4. Разность потенциалов между водородным электродом и насыщенным каломельным электродом, погруженным в кислый раствор, составляет 0,435 в при 25°С.

Определить pH раствора.

5*. Вычислить потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 19,5 г хромата калия и 15 г хлорида хрома в 200 мл, относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ) при температуре раствора 18°С.

6*. К 0,05 н. раствору нитрата свинца добавлено эквивалентное количество иодида калия.

Вычислить потенциал свинцового электрода относительно нормального каломельного электрода, если температура опыта 30°С.

7*. Э. д. с. цепи $\text{Ag}|\text{AgNO}_3|$ каломельный электрод (0,1 н. НКЭ) при 18°С равна 350 мв.

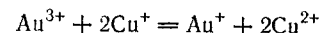
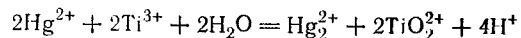
Определить концентрацию нитрата серебра в растворе (в моль/л).

8*. На сколько милливольт изменится потенциал водородного электрода относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ), если к 50 мл 0,1 н. раствора HCl прилить 20 мл 0,2 н. раствора аммиака? Температура опыта 20°С.

9*. Вычислить потенциал при титровании 0,05 н. раствора фенола 0,1 н. раствором КОН в точке эквивалентности и в точке, когда оттитровано 50% фенола. В качестве индикаторного электрода использовали хингидронный электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный. Температура опыта 18°С.

10*. Вычислить потенциал при 20°С в точке эквивалентности и величину скачка потенциала на кривой титрования в пределах $\pm 0,1\%$ (до и после точки

эквивалентности) для реакций



11*. Построить кривую изменения потенциалов при 20°С для осаждения Ag_2CrO_4 из 1 н. раствора нитрата серебра 1 н. раствором хромата калия, если первоначальный объем раствора нитрата серебра 100 мл, а $\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9,0 \cdot 10^{-12}$.

12*. Построить кривую изменения потенциалов при 20°С в процессе титрования 200 мл 0,1 н. раствора сульфата железа(II) 1 н. раствором бромата калия.

13*. Вычислить потенциалы в точках эквивалентности и определить, можно ли потенциометрически разделить оттитровать компоненты смеси $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{MnO}_4^-$ раствором соли сульфата железа(II) и смеси I^--IO_3^- раствором соли серебра.

14*. По приведенным ниже данным потенциометрических титрований построить кривые титрования и определить объем титранта в точке эквивалентности. Температура опытов 20°С.

Ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ титруют ионом Cr^{2+} :

V, мл . . .	0	0,5	1,0	2	3	4	5	5,5
E, мв . . .	280	250	200	190	170	150	140	130
V, мл . . .	5,7	5,8	5,9	6,0	6,2	6,3	6,4	6,5
E, мв . . .	120	110	110	90	20	-120	-150	-200

Ион Cr^{2+} титруют ионом MnO_4^- :

V, мл . . .	0	1	2	3	4	5	5,5	6	6,5	7,0
E, мв . . .	285	295	305	320	335	360	400	620	641	658

Оба титрования проводят в 1 н. H_2SO_4 .

Смесь KI—KCl титруют раствором AgNO_3 :

V, мл . . .	5,0	7,5	9,0	9,9	9,94	9,98	10	10,04	10,18	11	12
E, мв . . .	0,20	0,30	0,37	90	110	123	150	190	200	250	270
V, мл . . .	13	14	14,9	14,93	14,97	15	15,1	15,2	15,5	16,0	
E, мв . . .	290	310	350	370	400	440	500	520	550	560	

15. Изменение потенциала хлорсеребряного электрода при концентрации хлоридов 100, 150 и 200 мкг/л составило соответственно 3,0; 4,2 и 5,8 мв .

Определить концентрацию хлоридов, если изменение потенциала электрода составляет 6,2 мв .

РАЗДЕЛ Б

16*. Вычислить потенциал медного электрода в растворе, содержащем 24,2 г кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл раствора, относительно 0,1 н. хлор-серебряного электрода при 20°С.

17*. Вычислить потенциал цинкового электрода в растворе, содержащем 0,680 г хлорида цинка и 0,805 г кристаллогидрата сульфата цинка в объеме 500 мл относительно каломельного электрода (0,1 н. НКЭ) при 20°С.

18*. На 100-сантиметровом потенциометрическом мостике при 30°С отсчет для нормального элемента Вестона равен 52,8 см , отсчет для хингидронного электрода относительно каломельного полуэлемента (0,1 н. НКЭ) равен 12,35 см .

Определить pH раствора.

19. Потенциал платинового электрода относительно каломельного полуэлемента (1 н. НКЭ) при 20°С в растворе смеси FeCl_3 и FeCl_2 равен 0,215 в .

Сколько 0,05 н. раствора KIO_3 надо прилить к этому раствору, чтобы потенциал увеличился на 100 мв , если первоначальный объем 0,2 н. раствора FeCl_2 в смеси был 100 мл ?

20*. Сколько 0,1 н. раствора NaOH надо прилить к 100 мл 0,05 н. раствора сульфата никеля, чтобы потенциал никелевого электрода в этом растворе при 20°С изменился на 20 мв ?

21**. При потенциометрическом титровании «одноименным» раствором (методом добавок) к 50 мл раствора HCl добавили 2,5 мл 0,01 н. раствора HCl . Величина потенциала хингидронного электрода при этом увеличилась с 200 до 259,1 мв при 25°С.

Определить нормальность соляной кислоты.

22**. При потенциометрическом титровании к 20 мл раствора едкого натра добавили 20 мл 0,01 н.

соляной кислоты; потенциал водородного электрода оказался 247 мв .

При последующем добавлении 0,8 мл 0,01 н. соляной кислоты потенциал снизился до 228 мв .

Определить нормальность исследуемого раствора едкого натра.

23*. Вычислить концентрацию ионов серебра над осадком и объем избытка 0,1 н. раствора хлорида калия, если при титровании 100 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра потенциал серебряного электрода относительно водородного электрода стал 0,418 в при 20°С. Изменение объема раствора не учитывать.

24*. Построить кривую титрования хлорида и нитрата 0,1 н. раствором нитрата серебра при 20°С, если раствор приготовлен из навески образца 5,6750 г, содержащего 50% хлорид-ионов и 25% нитрид-ионов. Начальный объем раствора 50 мл .

25*. Построить дифференциальную кривую потенциометрического титрования 50 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 н. раствором KBrO_3 при 20°С.

26. В навеске 2,5 г стали хром окислен до хромовой кислоты, а потом оттитрован 0,103 н. раствором сульфата железа(II).

Вычислить содержание хрома в стали (в %) по результатам титрования:

$V, \text{мл}$	0	5	10	20	30	35	36	37
$E, \text{в}$	0,650	0,700	0,800	0,820	0,860	0,879	0,885	0,887
$V, \text{мл}$	37,5	38	38,3	38,4	39	43	45	
$E, \text{в}$	0,887	0,885	0,884	0,505	0,495	0,480	0,470	

27*. Электродвижущая сила элемента

$\text{Ag}|\text{AgCl}$ в 0,1 н. соляной кислоте | насыщенный раствор $\text{Ni}(\text{OH})_2|\text{Ni}$

при 20°С равна 659 мв .

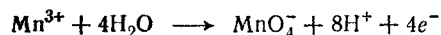
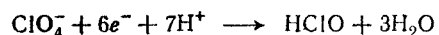
Определить ПР гидроокиси никеля.

28*. Потенциал хингидронного электрода относительно 0,1 н. каломельного электрода в 0,01 н. растворе мышьяковистой кислоты равен 27 мв .

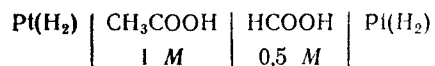
Определить константу ионизации мышьяковистой кислоты.

РАЗДЕЛ В

29*. Пользуясь таблицами электродных потенциалов, определить стандартные электродные потенциалы реакций



30. Определить э. д. с. цепи при 25°С



если константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$, а муравьиной — $1,27 \cdot 10^{-3}$.

31. При потенциометрическом определении хлорид-иона раствор титровали 0,01 н. раствором нитрата серебра в ячейке емкостью 500 мл с серебряным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения. Вблизи точки эквивалентности значение э. д. с. при добавлении 5 мл титранта равно 0,232 в, 5,5 мл — 0,284 в, а при добавлении 6 мл — 0,305 в.

Рассчитать конечную точку титрования и количество хлорид-иона в исследуемом растворе.

32**. При рН-метрическом титровании смеси малых количеств NaOH и Na₂CO₃ 0,01 н. раствором HCl были получены следующие результаты:

Объем 0,01 н. HCl, мл	1,00	3,00	10,60	11,00
рН раствора	11,25	11,12	4,00	3,80

Рассчитать содержание NaOH и Na₂CO₃ в смеси, если известно, что объем титруемого раствора составлял 50 мл, а содержание Na₂CO₃ в нем не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л.

33. К 20 мл раствора тетрабората натрия добавили 1 мл 0,01 н. соляной кислоты и довели объем водой до 50 мл. К аликвотной части раствора (рН ≈ 5,4), равной 10 мл, добавили 0,2 мл, а затем еще 0,1 мл 0,01 н. соляной кислоты. Величины потенциалов хингидронного электрода при 25°С после добавления соляной кислоты составляли соответственно 220 и 230 мв.

Рассчитать нормальность исходного раствора тетрабората натрия.

34. В два стакана налито по 25 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Растворы соединены солевым мостиком, содержащим нитрат калия, и в них введены одинаковые серебряные электроды. В один из стаканов добавили 25 мл раствора нитрата свинца, в результате чего между электродами возникла разность потенциалов 13 мв.

Рассчитать содержание примеси серебра в свинце, если раствор нитрата свинца приготовлен растворением 25 г свинца в азотной кислоте и разбавлением полученного раствора до 250 мл.

35. Из воздухопровода при помощи специального делителя непрерывно отбирают 1/100 объема проходящего воздуха, содержащего пары хлористого водорода. Воздух со скоростью 0,2 л/мин пропускают через измерительную ячейку емкостью 100 мл с водородным и 0,1 н. каломельным электродами и через каждые 2 ч измеряют э. д. с.:

Время, ч	0	2	4	6	8	10	12
Э. д. с., мв	494	466	451	446	435	432	421

Определить количество хлористого водорода, проходящего по воздухопроводу в каждый период времени, и общее количество хлористого водорода в воздухе, прошедшем за 12 ч.

36*. Титруют 100 мл 0,1 н. раствора хлорида цинка 0,1 н. раствором комплексона III.

Определить величину скачка на кривой титрования в пределах 0,01% до и после точки эквивалентности.

37*. В растворе органической кислоты при 35°С для электродной системы хингидронный электрод — насыщенный каломельный электрод в процессе титрования едким натром получены следующие данные: э. д. с. до титрования — 0,2872 в, при оттитровывании 50% кислоты — 0,1771 в, при оттитровывании 99% кислоты — 0,0519 в, при оттитровывании 99,9% кислоты — (—0,0061) в, в точке эквивалентности — (—0,0795) в.

Определить среднее значение константы ионизации кислоты и степень ее диссоциации.

38*. В поглотительный сосуд, содержащий гидроокись бария, опущен водородный и 0,1 н. каломельный электроды, э. д. с. системы 1,1060 в. Через раствор пропущена двуокись углерода, полученная при кислотном разложении 2,35 г минерала, содержащего карбонат кальция. При этом э. д. с. системы уменьшилась на 4,8 мв.

Определить содержание карбоната кальция в минерале, если температура опыта 30°С.

39. При потенциометрическом титровании раствора азотсодержащих соединений хлорной кислотой в среде этилметилкетона на кривой титрования получены следующие скачки титрования:

пиперидин — 500 мв, метилбензимидазол — 250 мв, 3,5-диметилпиразол — 100 мв, акридин — 150 мв, пиридин — 120 мв.

Что можно сказать о силе данных оснований в среде метилэтилкетона? Какой вид будет иметь кривая титрования хлорной кислотой смеси пиперидина, метилбензимидазола и 3,5-диметилпиразола?

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. В каких случаях водородный электрод служит индикаторным электродом?

Укажите правильный ответ.

- В реакциях окисления — восстановления.
- В реакциях нейтрализации.
- В реакциях осаждения.
- В реакциях комплексообразования.

2. Какой из перечисленных факторов не влияет на величину скачка титрования в методе осаждения?

- Скорость титрования.
- Величина ПР осадка.
- Растворимость осадка.
- Концентрация растворов.

3. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси иодида и хлорида нитратом серебра с серебряным индикаторным электродом?

Укажите правильный ответ.

а. Потенциал будет уменьшаться, и на кривой титрования будет один скачок.

б. Потенциал будет увеличиваться, и на кривой титрования будет два скачка, первый, соответствующий титрованию хлорид-иона, второй — соответствующий титрованию иодид-иона.

в. Потенциал будет увеличиваться, и на кривой титрования будет один скачок.

г. Потенциал будет уменьшаться, и на кривой титрования будет два скачка, соответствующих иодид- и хлорид-ионам.

4. По какой из схем (см. рисунок) можно измерить потенциалы компенсационным методом?

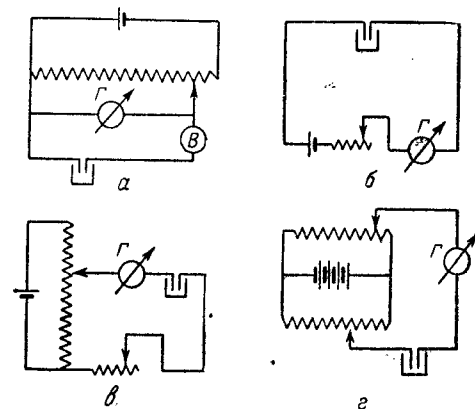


Рисунок к заданию 4.

5. По какому из приведенных уравнений рассчитывают потенциал хингидронного электрода относительно насыщенного каломельного электрода в точке эквивалентности при титровании раствора слабой кислоты CH_3COOH слабым основанием NH_4OH ?

Укажите правильный ответ.

$$а. ЭДС = E_X + E_K = 0,058 \left(7 + \frac{1}{2} K_{\text{кисл}} \right)$$

$$б. ЭДС = 0,058 (E_K - E_X) = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} - \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}}$$

$$в. ЭДС = 17,3 (E_X - E_K) = 7 + \frac{1}{2} \lg \frac{K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}$$

$$г. ЭДС = E_X - E_K = 0,058 \left(7 + \frac{1}{2} \lg \frac{K_{\text{осн}}}{K_{\text{кисл}}} - \frac{1}{2} \lg c \right)$$

6. Что дает применение поляризованных электродов в потенциометрическом анализе?

Укажите правильный ответ.

а. С их помощью можно титровать системы, не титруемые с обычными электродами.

б. С их помощью можно получить отдельные скачки титрования для систем, дающих с обычными электродами общий скачок.

в. С их помощью можно титровать медленные потенциометрические системы.

г. Их можно применять для титрования разбавленных растворов кислот и оснований.

7. Как влияет концентрация посторонних комплексообразующих ионов на потенциал индикаторного электрода?

Укажите правильный ответ.

а. Концентрация комплексообразующих ионов на потенциал не влияет.

б. В присутствии ионов-комплексообразователей величина потенциала возрастает.

в. В присутствии ионов-комплексообразователей величина потенциала уменьшается.

г. В зависимости от природы комплексообразователя потенциал может уменьшаться или увеличиваться.

8. Для какой цели при потенциометрическом титровании вводят комплексообразующие реагенты?

Укажите правильный ответ.

а. Для увеличения или уменьшения величины потенциала в точке эквивалентности.

б. Для расширения интервала изменения потенциала.

в. Для уменьшения ошибки титрования.

г. Для повышения точности при титровании нескольких компонентов при их совместном присутствии.

9. Почему при использовании стеклянных электродов нельзя рассчитать величину рН раствора?

Укажите правильно причину.

а. Зависимость потенциала стеклянного электрода от концентрации ионов нелинейна.

б. Для работы со стеклянным электродом необходимо применять потенциометрические установки с усилителем.

в. Стеклянные электроды имеют большое сопротивление.

г. Величина потенциала стеклянного электрода зависит от состава стекла.

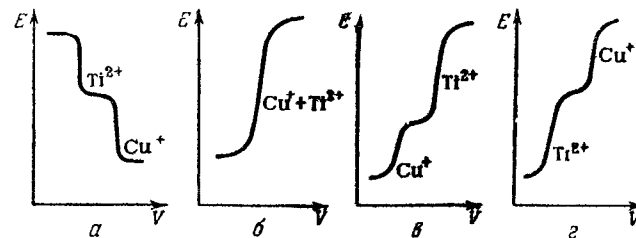


Рисунок к заданию 10.

10. Какой вид будет иметь кривая титрования Ti^{2+} ($E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^0 = -0,37 \text{ в}$) и Cu^+ ($E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,15 \text{ в}$) перманганатом калия (см. рисунок).

Глава XI

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить характеристику капилляра при потенциале $-0,6$ в относительно донной ртути, если 100 капель ртути весят 990 мг, а время образования 10 капель 45 сек.

Решение.

$$K = m^{2/3} \tau^{1/3} \quad m = \frac{990 \cdot 10}{100 \cdot 45} = 2,2 \text{ мг/сек}$$

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

Пример 2. Определить величину предельного диффузионного тока цинка, если $c = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см² · сек⁻¹, $m = 3$ мг/сек, $\tau = 4$ сек.

Решение. Подставляя приведенные данные в уравнение Ильковича, получаем:

$$i_d = 605 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 3^{2/3} \cdot 4^{1/3} \sqrt{0,72 \cdot 10^{-5}} = 25,4 \text{ мка}$$

Пример 3. Навеску 0,2 г стали, содержащей медь, растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели водой до 50 мл. При полярографировании 5 мл раствора в 20 мл фона высота волны меди составила 37 делений шкалы.

Вычислить содержание меди (в %) в стали, если известно, что при полярографировании раствора 0,00003 г меди в 25 мл высота волны составляет 30 делений.

Решение. Высоте волны меди 37 делений шкалы самописца полярографа будет соответствовать следующее количество меди:

$$\begin{array}{rcl} 3 \cdot 10^{-5} \text{ г} & - & 30 \text{ делений шкалы} \\ x \text{ г} & - & 37 \text{ » } \end{array}$$

$$x = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

Так как для полярографирования берут 5 мл раствора от 50 мл, то содержание меди в стали составляет

$$3,7 \cdot 10^{-5} \cdot 10 = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

или

$$\frac{3,7 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,2} = 0,18\%$$

Пример 4. При полярографировании растворов стандартных образцов стали, содержащих медь, было найдено:

№ образца	1	2	3	4	5
Содержание меди, %	0,1	0,19	0,32	0,41	0,54
Высота волны, мм	6	12	20	26	35

Построить калибровочный график и вычислить содержание меди в неизвестном образце, если высота полярографической волны составляет 15 мм.

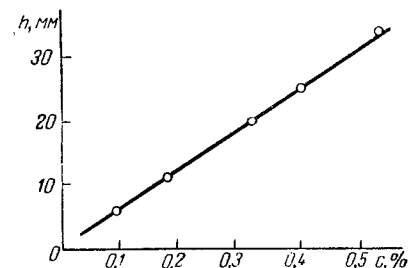


Рисунок к примеру 4.

Решение. Строим график зависимости высоты волны от содержания меди (см. рисунок). По графику определяем, какому содержанию соответствует волна 15 мм. Это будет 0,23%.

Пример 5. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего Cd²⁺, методом добавок высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл стандартного раствора — 0,053 н. раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}}}{\frac{i'}{i_x} \cdot \frac{V_{\text{ст}} + V_x}{V_{\text{ст}}} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}} = \frac{0,053}{\frac{24,3}{20,5} \cdot \frac{2 + 15}{2} - \frac{15}{2}} = 0,02 \text{ н.}$$

Пример 6. При амперометрическом титровании ацетальдегида 2,4-динитрофенилгидразином при потенциале $-1,4$ в относительно донной ртути были получены следующие данные:

Объем 2,4-динитрофенилгидразина, мл	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,9
Ток, мка	0	78	63	45	30	30	39	60

Найти точку эквивалентности и содержание ацетальдегида в полярографической ячейке, если титр 2,4-динитрофенилгидразина по ацетальдегиду равен $5,6 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

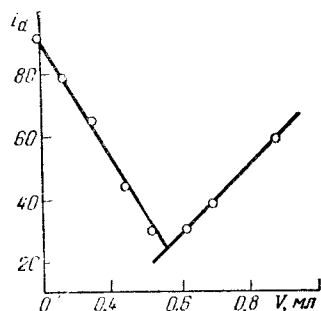


Рисунок к примеру 6.

Решение. Из построенного графика в координатах $i_a - V$ (см. рисунок) видно, что точка эквивалентности соответствует объему **0,55 мл** 2,4-динитрофенилгидразина. Исходя из этого, можно вычислить содержание ацетальдегида в полярографируемом растворе по формуле

$$c = VT = 0,55 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Пример 7. При полярографировании 5 мл насыщенного раствора бромида свинца на аммонийно-аммиачном фоне высота волны свинца составила 26 мм. Высота волны, полученной при полярографировании 0,01 М стандартного раствора свинца в аналогичных условиях, составила 20 мм.

Определить произведение растворимости бромида свинца.

Решение. Составляем пропорцию:

0,01 М раствор свинца	20 мм
x	26 »

$$x = 1,315 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

$$\text{ПР} = 4x^3 = 9,1 \cdot 10^{-6}$$

Пример 8. По полярографическим данным для таллия на фоне комплексона III определить потенциал полуволны и число электронов, участвующих в реакции:

Потенциал, в	0,500	0,650	0,675	0,700	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
Ток, мка	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45

Решение. По приведенным данным определяем $\lg[i/(i_d - i)]$ и строим график в координатах $E - \lg[i/(i_d - i)]$, считая $i_d = 45$.

$E, \text{ в}$	0,650	0,675	0,700	0,725	0,750	0,800
$\frac{i}{i_d - i}$	0,025	0,087	0,18	0,50	1,45	10,2
$\lg \frac{i}{i_d - i}$	-1,60	-1,16	-0,74	-0,30	0,16	1,02

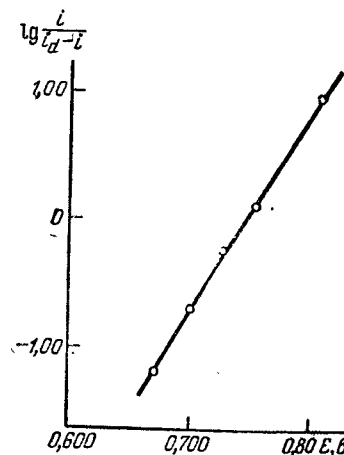


Рисунок к примеру 8.

По графику (см. рисунок) определяем $E_{1/2} = 0,74$ в и котангенс угла наклона по предельным отсчетам:

$$\frac{0,800 - 0,650}{1,02 - (-1,60)} = \frac{0,150}{2,62} = 0,057$$

Следовательно, электродный процесс происходит с участием одного электрона.

§ 2. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

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

Вариант	Ион	Масса 100 капель, мг	Время образования 25 капель, сек	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, см ² ·сек ⁻¹	Концентрация
I	Cd ²⁺	200	75	0,72	$2 \cdot 10^{-3}$ М
II	Pb ²⁺	215	102	0,98	0,005 г/мл
III	Cu ²⁺	300	100	1,98	0,0020 н.
IV	Ti ²⁺	260	112,5	2,00	0,250 г/л
V	Zn ²⁺	310	112,5	0,72	$3 \cdot 10^{-4}$ М
VI	Zn ²⁺	280	120	0,69	0,0065 г/мл
VII	Cu ²⁺	210	75	1,98	0,001 н.
VIII	Cd ²⁺	285	95	0,72	0,002 М

2. Для построения калибровочного графика при определении кадмия использовали 10^{-4} н. раствор соли кадмия, аликвотные части которого разбавляли 0,1 н. аммонийно-аммиачным раствором до 25 мл и полярографировали. При этом были получены следующие данные:

V, мл	1	2	3	4	5	6
h, мм	9	16	26,5	35	41	54

Различные навески сплавов, содержащих кадмий, растворяли в азотной кислоте и после обработки разбавляли до указанного ниже объема. При полярографировании 5 мл растворов в аналогичных условиях были получены следующие данные:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
g, г	0,100	0,250	0,500	1,00	0,200	0,250	0,500	0,750
V, мл	50	50	100	250	50	25	100	100
h, мм	18	22	21	25	10	17	32	41,5
	17,5	22	23	22,5	12	19	33	42,0
	16	24	23,5	26,5	10,5	18	33	43,0

Рассчитать среднее содержание кадмия в сплавах и ошибку определения.

3. Вычислить концентрацию меди (в моль/л) в растворе, если при анализе V мл исследуемого раствора методом добавок была получена волна h мм, а после добавления W мл стандартного рас-

твор концентрации с высота волны увеличилась до H мм:

Вариант	I	II	III	IV
V, мл	10	25	25	50
h, мм	20,5	22	30	28,5
W, мл	2	4	3	2,5
c	0,05 моль/л	$2 \cdot 10^{-4}$ г/л	0,08 моль/л	0,07 н.
H, мм	24	26,5	35	35
Вариант	V	VI	VII	VIII
V, мл	10	25	10	50
h, мм	26,5	18	20	12,5
W, мл	0,5	3	0,2	2,5
c	$1 \cdot 10^{-4}$ г/л	0 · 12 н.	$1,5 \cdot 10^{-4}$ г/мл	0,02 моль/л
H, мм	36	24	22	26

4. Гальванометр зашунтирован последовательно R_1 и параллельно R_2 включенным сопротивлениями. Рассчитать их для указанных ниже чувствительностей, если сопротивление гальванометра $R_g = 550$ ом, в его критическое сопротивление $R_{кр} = 7600$ ом:

Вариант	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Чувствительность	1/2	1/5	1/20	1/50	1/100	1/500	1/1000	1/2000

5. При полярографировании V мл стандартного раствора соли цинка с концентрацией цинка 0,5 мкг/мл (чувствительность 1/50) была получена волна высотой 3 см.

Какую приблизительно чувствительность необходимо установить на приборе, чтобы полная шкала длиной 10 см соответствовала концентрации с, если:

Вариант	I	II	III	IV
V, мл	1	2	2,5	3
h, см	3	3	0,5	5
c	0,2 мкг/мл	0,05 г/л	10^{-5} моль/л	5 мкг/мл
Вариант	V	VI	VII	VIII
V, мл	3,5	2,2	1,8	2
h, см	1	7	9	5
c	10 мг/л	$5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	100 мг/л	1 мкг/мл

§ 3. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

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

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

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

4. Навеску $0,1 \text{ г}$ стали, содержащей медь, растворили в кислоте, после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 25 мл и разбавили 5 мл раствора фона до 25 мл . При полярографировании высота волны меди оказалась равной $37,5 \text{ мм}$.

Вычислить содержание меди в образце (в %), если при полярографировании $0,5 \text{ мл}$ стандартного раствора, содержащего медь, с титром $0,000064 \text{ г/мл}$ в 25 мл фона была получена волна высотой $30,0 \text{ мм}$.

5. Разбавили 50 мл сточной воды, содержащей фенол, до 250 мл и полярографировали. Высота волны фенола при чувствительности $1/10$ оказалась равной $24,5 \text{ мм}$.

Определить концентрацию фенола в сточной воде (в мг/л), если при полярографировании стандартного раствора фенола, содержащего $25,6 \text{ мг}$ фенола в 250 мл , при чувствительности прибора $1/100$ высота волны составила $38,5 \text{ мм}$.

6. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка была $29,5 \text{ мм}$. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка $0,000256 \text{ г-ион/л}$ высота волны увеличилась до $41,5 \text{ мм}$.

Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в моль/л).

7. Навеску минерала $0,5650 \text{ г}$, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 200 мл . При полярографировании 10 мл раствора, содержащего Ti^{IV} , высота волны оказалась равной $5,50 \text{ мка}$. После прибавления $0,25 \text{ мл}$ раствора TiCl_4 концентрации $0,0000350 \text{ г/мл}$ высота волны увеличилась до $6,35 \text{ мка}$.

Определить содержание TiO_2 в минерале (в %).

8. Для построения калибровочного графика при определении цинка в мерные колбы емкостью 50 мл

отобрали равные количества $0,045 \text{ н.}$ раствора хлорида цинка, обработали, довели до метки водой и затем полярографировали. Были получены следующие результаты:

Объем раствора хлорида цинка, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
Высота волны, мм	7	13	18	25	37	42	56	63

Построить калибровочный график и определить, какому содержанию цинка (в г) соответствует высота волны 31 ; 17 ; 51 мм ?

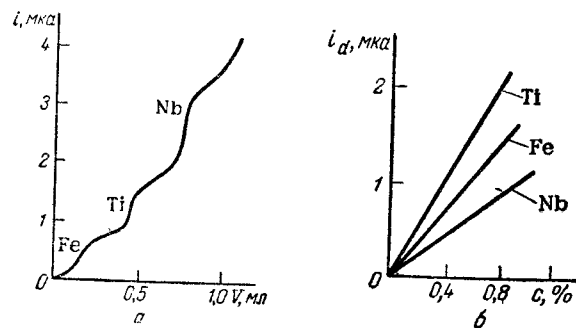
9. Для построения калибровочного графика при определении индия в полупроводниковом галлии приготовили стандартные растворы и измерили предельный ток (чувствительность прибора $1/25$):

Концентрация индия, мкг/10 мл	0,2	0,4	0,6	1,0
Предельный ток, мка	2,3	4,8	6,3	11,4

Навеску галлия $0,2 \text{ г}$ растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 25 мл . При чувствительности прибора $1/10$ высота волны индия оказалась равной $8,5 \text{ мка}$.

Определить содержание индия (в %) в галлии.

10. Навеску $0,5 \text{ г}$ минерала, содержащего титан, железо и ниобий, растворили в кислоте и разбавили



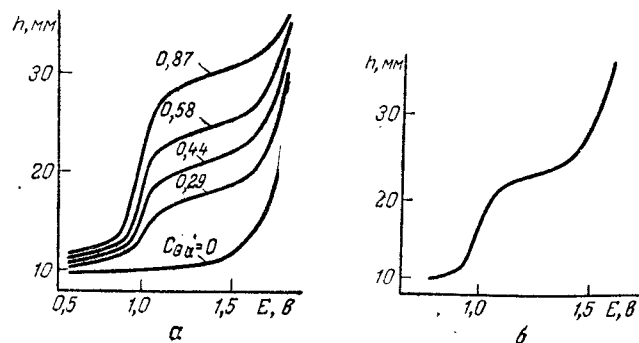
Рисунки к задаче 10.

раствор до 100 мл пиррофосфорной кислотой. При полярографировании этого раствора была получена полярограмма, приведенная на рисунке а.

Определить содержание указанных металлов в минерале, пользуясь калибровочным графиком, приведенным на рисунке б.

11. На рисунке а приведены полярограммы галлия на фоне хлорида калия в присутствии пирока-техина (цифры на кривых — концентрация Ga в ммоль/л).

При определении примеси галлия в чистом алю-минии после растворения навески 0,15 г в кислоте и соответствующей обработки было приготовлено



Рисунки к задаче 11.

25 мл раствора, при полярографировании которого получена полярографическая волна, показанная на рисунке б.

Определить содержание галлия в алюминии.

12. α -Бензоиноксим осаждает медь в аммонийно-аммиачном растворе. В этом же растворе при $pH=9$ купрон восстанавливается на ртутном ка-пельном электроде, давая полярографическую волну с $E_{1/2} = -1,63$ в относительно насыщенного кало-мельного полуэлемента. В аналогичных условиях медь образует две волны с потенциалами полуволн $-0,1$ и $-0,5$ в соответственно.

Начертить вероятные кривые амперометрического титрования меди α -бензоиноксимом, если приложен-ный потенциал равен $-0,35$ в; $-1,0$ в и $-1,8$ в. Ка-кой потенциал следует предпочесть при определении меди в отсутствие мешающих катионов? Какой по-тенциал следует предпочесть в присутствии цинка,

если $E_{1/2}$ для цинка в этих же условиях равен $-1,50$ в?

13. Для определения алюминия в растворе был применен метод амперометрического титрования 0,01 н. раствором фторида калия; в результате об-разовывался ион AlF_6^{3-} . При этом получены следую-щие высоты волн железа, использованного в каче-стве индикатора:

V, мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
h, мм	45	45	44	44,5	44	44,5	44	43,5
V, мл	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
h, мм	43	43	42	40	20	10	8	7

Определить содержание алюминия в растворе (в %) по первому перегибу на кривых титрования.

14. При определении индия методом амальгам-ной полярографии в растворе с концентрацией ин-дия $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л при потенциале $-0,80$ в и времени накопления 10 мин высота пика индия соста-вила 26 мм.

Для определения примеси индия в полупровод-никовом сплаве 0,2 г сплава были растворены в 100 мл кислоты. В тех же условиях пик индия оказался очень маленьким. После увеличения вре-мени накопления до 35 мин пик индия оказался равным 11 мм.

Определить содержание индия в сплаве (в %).

15. При снятии вольтамперной кривой кадмия с использованием ртутного капельного электрода н аммонийно-аммиачного фона были получены сле-дующие данные:

$-E$, в	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
h, мм	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Вычислить потенциал полуволны кадмия и число электронов, участвующих в процессе.

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

17. При потенциале $-0,8$ в относительно насы-щенного каломельного электрода раствору $5 \cdot 10^{-3} M$

по хлориду кадмия и 0,1 М по хлориду калия соответствует диффузионный ток 50 мка. Ртуть вытекает со скоростью 18 капель в 1 мин, масса 10 капель ртути равна 0,0382 г.

Рассчитать коэффициент диффузии. Какова будет сила тока, если указанный капилляр заменить другим, при котором время образования капли равно 3,0 сек и 10 капель будут весить 0,0420 г?

18. Растворяют 0,1 г металлического цинка, содержащего примесь кадмия, в 50 мл 6 н. соляной кислоты и разбавляют раствор водой до 250 мл. Переносят в электролизер 25 мл полученного раствора и снимают переменноточковую полярограмму в диапазоне $(-0,3) - (-1,0)$ в относительно донной ртути. При потенциале $-0,65$ в высота пика кадмия составляла 60 мм. К этому раствору добавляют 5 мл 0,00005 н. раствора хлорида кадмия, после чего высота пика кадмия увеличивается до 140 мм.

Определить содержание кадмия в металлическом цинке (в %).

19. При полярографировании стандартного 0,0005 н. раствора цинка (чувствительность полярографа 20 мка на 50 делений шкалы) были получены следующие данные:

Объем стандартного раствора в 50 мл фона, мл	2	4	6	8	10
Показания прибора	6	14	22	30	37

Из навески 1,25 г металла, содержащего цинк, после растворения и соответствующей обработки было получено 50 мл раствора, отсчеты для которого при указанной чувствительности выходили за пределы шкалы. Поэтому чувствительность была уменьшена до 50 мка на 50 делений шкалы и при этой чувствительности высота волны цинка соответствовала 26,5 деления.

Определить содержание цинка в металле (в %).

20. При анализе полупроводникового сплава, содержащего индий, кадмий, олово и сурьму, навеску 4,8 мг растворили в кислоте и после соответствующей обработки объем раствора довели водой до 10 мл. Разбавили 1 мл исследуемого раствора фоном до 25 мл и при полярографировании его полу-

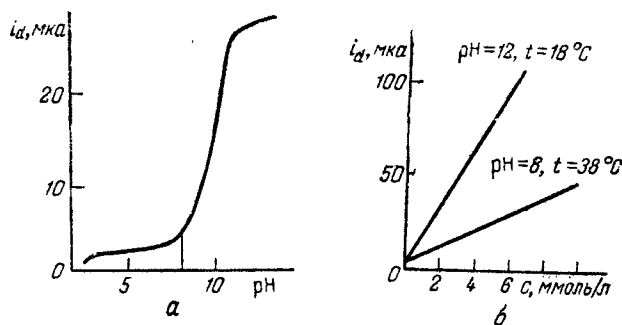
чили следующие высоты волн компонентов: сурьма — 117 мм, олово — 7 мм, кадмий — 17 мм и индий — 95 мм.

При полярографировании стандартных растворов, разбавленных фоном до 25 мл, были получены следующие высоты волн:

	V, мл	c · 10 ⁴ , г/мл	h, мм
Sb	0,5	1,75	91
Sn	0,3	1,011	33
In	0,5	1,77	93
Cd	0,3	1,011	33

Определить содержание компонентов в полупроводниковом сплаве (в %) и относительную ошибку определения.

21. На рисунке а приведен график зависимости диффузионного тока глиоксалевого кислоты от pH, а на рисунке б — калибровочные графики при различных pH и температурах.



Рисунки к задаче 21.

На основании этих данных определить температурный коэффициент для диффузионного тока и концентрацию глиоксалевого кислоты в растворе (в ммоль/л) при pH = 10 и температуре 25°C, если величина диффузионного тока равна 45 мка.

22. При осциллографическом полярографировании унитол дает следующие анодные пики:

c, ммоль/л	4	8	12	16	20
h, мм	17	36	56	70	91

Унитол с цинком дает прочный полярографический неактивный комплекс с отношением [цинк]:[унитол] = 1:2.

Определить концентрацию цинка, если высота пика унитола была 78 мм, а после добавления 2,5 мл исследуемого раствора цинка к 10 мл раствора унитола она уменьшилась до 42,5 мм.

23. При определении сурьмы методом амальгамной полярографии были получены анодные пики растворения в зависимости от концентрации сурьмы в растворе (время накопления 5 мин):

$c \cdot 10^6$, моль/л	0,25	1,10	2,7	5,0
i , мка	1,2	5,0	12,9	24,7

При исследовании зависимости величины пика сурьмы от времени накопления для концентраций $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л были получены следующие данные:

τ , мин	3	7	10	14	18
i , мка	15,4	36,0	50,9	72,0	92,8

Из навески минерала 0,55 г после растворения в 100 мл кислоты и при времени накопления 12 мин был получен пик при 45,6 мка.

Определить содержание сурьмы в минерале (в %).

РАЗДЕЛ Б

24. Для анализа полупроводникового сплава, содержащего индий, кадмий, олово и сурьму, навеску 0,2270 г растворили в кислоте и после обработки довели объем раствора водой до 250 мл. При полярографировании 1 мл полученного раствора на фоне 6 н. соляной кислоты были получены следующие высоты волн: сурьма — 172, олово — 32, индий — 147, кадмий — 65 мм.

Для приготовления стандартных растворов навески индия — 0,0344, кадмия — 0,0337, олова — 0,0337 и сурьмы — 0,0350 г растворили и разбавили растворы водой до 100 мл. Для полярографирования взяли 1 мл раствора соли индия, 0,1 мл раствора соли кадмия, 0,1 мл раствора соли олова и

1 мл раствора соли сурьмы, разбавили раствором-фоном до 25 мл и получили волны высотой 137, 50, 25 и 130 мм соответственно.

Определить состав полупроводникового сплава.

25. При полярографическом определении на ртутном капельном электроде с $m = 2,14$ мг/сек, $\tau = 4$ сек и $D = 1,3 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ на фоне нитрата аммония в смеси бензола и метанола для дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) были получены следующие значения диффузионного тока при разных концентрациях:

c , ммоль/л	0,176	0,348	0,509	0,667	0,819
i , мка	1,44	2,78	4,11	5,45	6,56

Определить число электронов, участвующих в реакции восстановления, и концентрацию ЦПК в растворе, если с капилляром, для которого $m = 1,84$ мг/сек и $\tau = 4,3$ сек, величина диффузионного тока равна 3,58 мка.

26 **. Для диаллиламиноэтилметакрилата (ДАМА) константа диффузионного тока на фоне диметилформамида с водой 3,45 мка/ммоль, а после добавления равного объема фенола она становится 4,08 мка/ммоль. Для диаллиламиноэтилакрилата (ДАА) эти значения соответственно равны 2,16 мка/ммоль и 4,34 мка/ммоль. Диффузионный ток смеси ДАМА и ДАА в диметилформамиде с водой оказался равным 13,38 мка, после добавления равного объема фенола — 8,81 мка.

Определить концентрацию ДАМА и ДАА в растворе (в ммоль/л).

27 **. В щавелевокислом растворе в присутствии перекиси водорода и тантала возникает каталитический ток водорода. При этом наблюдаются следующие зависимости каталитического тока от концентраций тантала при 30°С и температуры:

$c_{Ta} \cdot 10^3$, моль/л . .	0,04	0,08	0,12	0,16
i , мка	0,31	0,59	0,95	1,22
Температура, °С . .	25	41	50	60
i , мка	0,68	1,70	2,98	5,05

В анализируемом растворе при 45°С величина каталитического тока оказалась 2,48 мка.

Определить концентрацию тантала в растворе (в ммоль/л).

28. При полярографическом определении вольфрама с ртутной каплей массой 8,56 мг и временем образования капли 4 сек были получены следующие данные для разных концентраций вольфрама:

c , ммоль/л	1,19	4,8	8,3	11,9	15,5
i_d , мка	2,25	8,5	17,0	25	33

Определить среднее значение коэффициента диффузии вольфрама и ошибку определения, если электродный процесс соответствует переходу $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$.

29**. Для иона Mn^{2+} на фоне хлорида калия и сульфосалициловой кислоты наблюдалась следующая зависимость высоты полярографической волны от высоты столба ртути:

h , мм	21,5	26,0	30,0	34,5
H_{Hg} , мм	160	250	360	490

Высота волны марганца изменяется в зависимости от его концентрации при $H_{Hg} = 360$ мм следующим образом:

$c \cdot 10^3$ моль/л	1	2	3	4	5
h , мм	8,5	16,5	24	31,5	40

Проверить диффузионный характер процесса восстановления и определить концентрацию марганца в растворе (в мг/мл), если при высоте ртутного столба 250 мм высота волны равна 20 мм.

30**. При исследовании процесса образования комплексов кадмия с иодидом в зависимости от концентрации лиганда были получены следующие значения потенциалов полуволи:

c , моль/л	0	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
$E_{1/2}$, в	-0,594	-0,639	-0,689	-0,719	-0,737	-0,755
c , моль/л	1,5	2,7	3,0			
$E_{1/2}$, в	-0,785	-0,794	-0,804			

Определить координационное число Cd^{2+} и константу комплексообразования.

31**. При полярографическом исследовании пиридиновых комплексов меди для второй волны восстановления были получены следующие значения зависимости $E_{1/2}$ от концентрации пиридина:

$c_{\text{пир}} \cdot 10^2$, М	1,58	3,81	8,25	13,3
$E_{1/2}$, в	-0,263	-0,309	-0,356	-0,380
$c_{\text{пир}} \cdot 10^{-1}$, М	3,55	6,73	8,97	
$E_{1/2}$, в	-0,445	-0,490	-0,532	
$c_{\text{пир}}$, М	1,35	1,79	2,02	2,24
$E_{1/2}$, в	-0,561	-0,592	-0,600	-0,608

Сделать вывод о характере комплексообразования, определить координационные числа меди и константы устойчивости комплексов.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. Под влиянием каких факторов угол наклона прямых в системе координат $E - \lg [i/(i_d - i)]$ может отличаться от теоретического?

Укажите правильный ответ.

а. Когда потенциал полуволи лежит в области далеких отрицательных потенциалов.

б. Если исследуемый электродный процесс необратим.

в. Если используется капилляр с очень медленно образующейся каплей.

г. При повышенных температурах.

2. Какими методами можно устранить максимумы разного рода? Укажите правильный ответ.

а. Максимум третьего рода — уменьшением скорости наложения потенциала.

б. Максимум первого рода — повышением температуры.

в. Максимум четвертого рода — введением поверхностно-активного вещества.

г. Максимум второго рода — дополнительной очисткой поверхности платинового электрода.

3. Вещество А в диапазоне потенциалов от 0 до -1,5 в образует две волны с потенциалами полуволи -0,4 и -0,8 в относительно донной ртути.

Какую форму будет иметь кривая амперометрического титрования (см. рисунок), если потенциал полу-волны титранта x равен $-1,3$ в относительно донной ртути, а на катоде устанавливается потенциал 1 в?

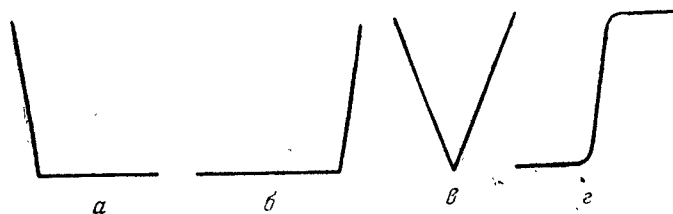


Рисунок к заданию 3.

4. В чем преимущество амперометрического титрования с индикатором?

Укажите правильный ответ.

а. Титрование более точно.

б. Особых преимуществ нет.

в. Можно титровать при более положительных потенциалах.

г. Титруемый ион и титрант могут быть полярографически неактивны.

5. В каких случаях целесообразно применение амальгамной полярографии с накоплением?

Укажите правильный ответ.

а. Для определения больших концентраций ионов.

б. Для определения ионов, восстанавливающихся при сильно отрицательных потенциалах.

в. Для определения малых концентраций ионов, восстанавливающихся до металла.

г. Для определения малых концентраций ионов, изменяющих свою валентность.

6. В чем преимущество работы методом добавок?

Укажите правильный ответ.

а. Можно определять концентрации, не определяемые методом калибровочного графика.

б. Этот метод быстрее, не требует построения калибровочного графика и дает возможность полярографировать исследуемый и стандартный растворы в одинаковых условиях.

в. Этим методом можно определять ионы, высота волны которых не пропорциональна концентрации.

г. Можно использовать ртутный электрод в анодной области.

7. Какая из принципиальных схем классического полярографа, представленных на рисунке, является правильной?

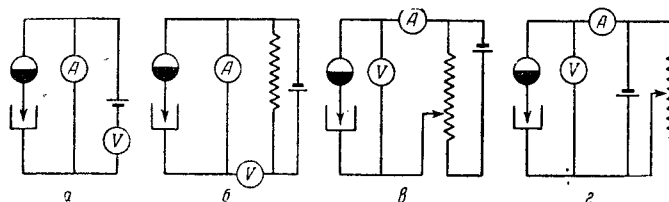


Рисунок к заданию 7.

8. Какая из схем, приведенных на рисунке, дает возможность получить дифференциальную вольт-амперную кривую?

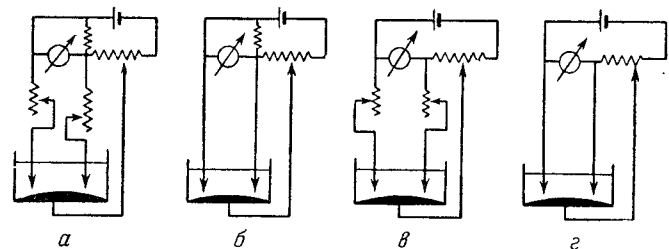


Рисунок к заданию 8.

9. В каких случаях можно вести амперометрическое титрование ионов в анодной области?

Укажите правильный ответ.

а. С ртутным капельным электродом легко восстанавливающимися ионами.

б. С платиновым электродом ионами, восстанавливающимися в далекой катодной области.

в. С платиновым электродом легко окисляющимися веществами.

г. С ртутным капельным электродом различными комплексообразующими веществами.

10. Какие преимущества имеет переменноточковая полярография по сравнению с классической?

Укажите правильный ответ.

а. Большая чувствительность и разрешающая способность.

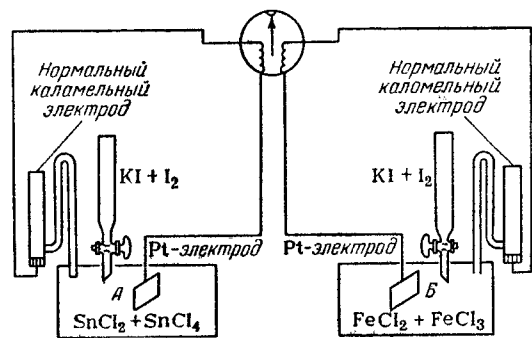
б. Быстрота.

в. Можно снимать полярограммы в далекой анодной области.

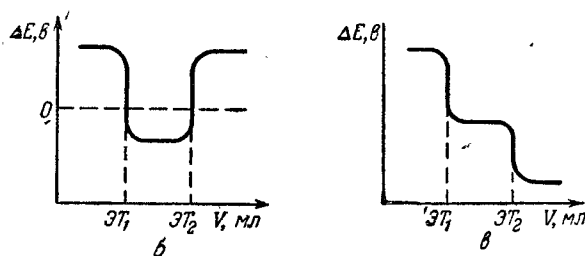
г. Никаких преимуществ по сравнению с классической полярографией нет.

§ 5. ЗАДАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА ДЛЯ МАШИННОГО ПРОГРАММИРОВАННОГО ОБУЧЕНИЯ

Первое задание. Проработайте по учебнику раздел «Теория потенциометрического метода».



а



Рисунки к первому заданию (основной вопрос).

Основной вопрос. Собрана система гальванических элементов (см. рисунок а). В качестве индикатора применен дифференциальный гальванометр с двумя

катушками, расположенными так, что он регистрирует разность напряжений, которые на него подаются.

Что будет показывать гальванометр в процессе титрования равными объемами титранта, если начальные концентрации титруемых растворов в обоих сосудах одинаковы? Какие будут происходить реакции в этих сосудах? Можно ли будет по показанию гальванометра судить о достижении точек эквивалентности в каждом сосуде?

Укажите правильный ответ.

а. Стрелка гальванометра не будет отклоняться, и определение точек эквивалентности невозможно.

б. Стрелка гальванометра в процессе титрования будет проходить через нуль, и по отсчетам можно построить только суммарную кривую титрования.

в. Показания гальванометра в процессе титрования будут дважды соответствовать точкам эквивалентности, стрелка будет проходить через нуль, и график титрования будет таким, как показано на рисунке б.

г. Показания гальванометра будут изменяться, стрелка отклонится в одну сторону. При различных концентрациях титруемых растворов график титрования будет таким, как показано на рисунке в.

При равных концентрациях обе кривые сольются.

При правильном ответе переходите к следующему заданию, при неправильном — ответьте на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Определите величины потенциалов платиновых электродов в сосудах А и Б и постройте отдельные кривые титрования для сосуда А и Б. Сверьте свой ответ с приведенными кривыми титрования (см. рисунок на стр. 194).

При правильном ответе перейдите ко второму дополнительному вопросу, при неправильном — повторите теорию потенциометрического титрования.

Второй дополнительный вопрос. Рассмотрите по схеме (см. рисунок а), как будут протекать токи через гальванометр и как они будут изменяться в процессе титрования в обоих сосудах.

а. Токи идут через гальванометр в противоположных направлениях. В процессе титрования будет отмечаться разность потенциалов систем А и Б.

б. Токи идут через гальванометр в одном направлении, но так как кривые титрования имеют различный вид, гальванометр будет отмечать разность потенциалов систем А и Б.

в. Токи идут через гальванометр в одном направлении и гальванометр отмечает сумму потенциалов систем А и Б; если кривые титрования сдвинуты одна

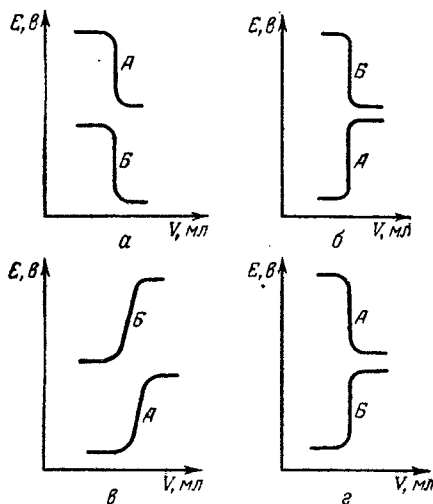


Рисунок к первому заданию (первый дополнительный вопрос).

относительно другой, гальванометр отметит два скачка титрования.

г. Токи идут через гальванометр в одном направлении и гальванометр отмечает сумму потенциалов систем А и Б. Во всех случаях гальванометр отметит суммарный скачок титрования.

При правильном ответе переходите к следующему заданию, при неправильном — повторите теорию потенциометрического метода.

Второе задание. Проработайте по учебнику раздел «Количественный полярографический анализ».

Основной вопрос. Можно ли использовать для количественного полярографического определения метод стандартов и метод добавок, если калибровочный

график не проходит через начало координатной системы $h—c$? Выведите нужные расчетные формулы и, воспользовавшись ими, решите приведенные примеры.

Метод добавок

$$h_x = 15 \text{ мм}$$

$$\text{I добавка } \Delta c_1 = 2 \text{ мкг/мл}$$

$$h_1 = 22,5 \text{ мм}$$

$$\text{II добавка } \Delta c_2 = 4 \text{ мкг/мл}$$

$$h_2 = 30 \text{ мм}$$

Метод стандартов

$$h_x = 5 \text{ мм}$$

$$c_1 = 6 \text{ мкг/мл}; h_1 = 7 \text{ мм}$$

$$c_2 = 9 \text{ мкг/мл}; h_2 = 9 \text{ мм}$$

а. Оба метода в этом случае применять нельзя.

б. Метод стандартов применять можно.

$c_x = 3 \text{ мкг/мл}$. Метод добавок неприменим.

в. Оба метода применимы. По методу добавок $c_x = 4 \text{ мкг/мл}$, по методу стандартов $c_x = 2 \text{ мкг/мл}$.

г. Метод добавок применять можно, $c_x = 4 \text{ мкг/мл}$, метод стандартов неприменим.

При правильном ответе переходите к следующему заданию, при неправильном — ответьте на первый дополнительный вопрос.

Первый дополнительный вопрос. Принимая во внимание, что между высотой полярографической волны и концентрацией существует линейная зависимость $h = a + bc$, выведите расчетные формулы для определения c_x для обоих методов и сравните их с приведенными ниже.

а. Для метода добавок получается тождество.

Для метода стандартов получают уравнение

$$c_x = \frac{c_2(h_x - h_1) - c_1(h_2 - h_x)}{c_2 - c_1}$$

б. Для метода добавок получают уравнение

$$c_x = \frac{\frac{c_{ст}}{h_1 + h_2} \cdot \frac{V_{ст} + V_x}{2h_x} - \frac{V_x}{V_{ст}}}{\frac{V_{ст} + V_x}{2h_x} - \frac{V_x}{V_{ст}}}$$

Для метода стандартов получается тождество.

в. Для обоих методов вторые добавки излишни и можно обойтись обычными формулами.

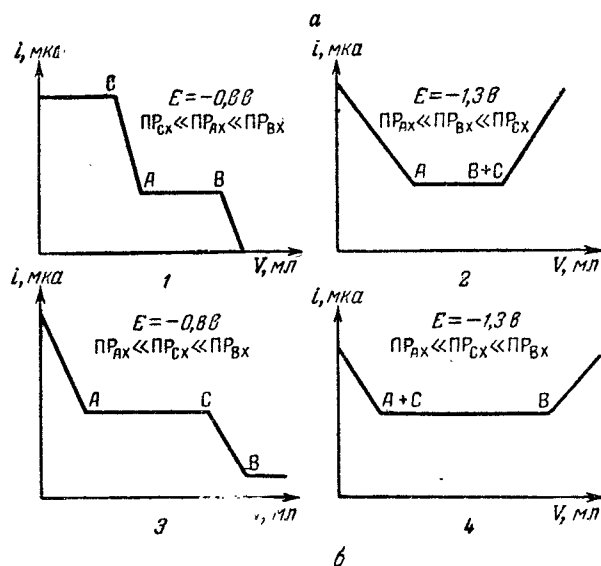
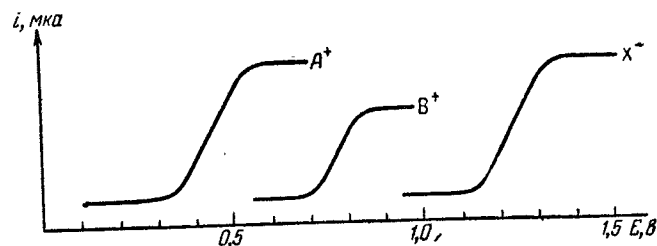
Метод добавок:

$$c_x = \frac{h_x}{h_1 - h_x} \cdot \Delta c_1 = \frac{h_x}{h_2 - h_x} \cdot \Delta c_2$$

Метод стандартов:

$$c_x = \frac{h_x}{h_1} \cdot c_1 = \frac{h_x}{h_2} \cdot c_2$$

г. Ни для одного метода нельзя вывести расчетного уравнения.



Рисунки к третьему заданию (основной вопрос).

При правильном ответе переходите к основному вопросу, при неправильном — проработайте еще раз раздел «Полярографический метод анализа» и повторите по математике раздел «Выводы уравнений прямых».

Задание третье. Проработайте теорию амперометрического титрования.

Основной вопрос. В титруемом растворе находится три катиона, из которых A^+ и B^+ дают полярографические волны, показанные на рисунке а, а катион C^+ полярографически неактивен. Титрование ведут раствором HX , с анионом которого все три катиона образуют осадки. Анион X^- имеет полярографическую волну, показанную на рисунке а.

В соответствии с приведенными на рисунке б соотношениями произведений растворимости образующихся осадков определить, какая из кривых титрования правильно отражает процесс титрования при указанном потенциале.

При правильном ответе переходите к следующему заданию, при неправильном — ответьте на дополнительный вопрос.

Дополнительный вопрос. Рассмотрите кривые титрования (см. рисунок) каждого из указанных веществ при разных потенциалах и определите, какой

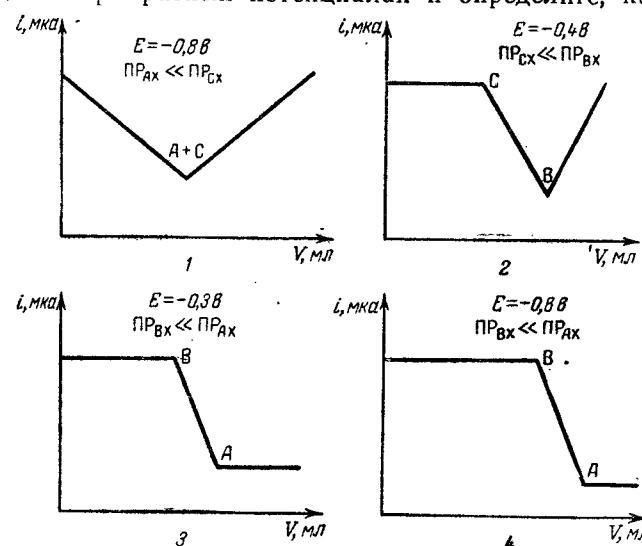


Рисунок к третьему заданию (дополнительный вопрос).

из приведенных графиков титрования двух компонентов верен?

При правильном ответе возвратитесь к основному вопросу, при неправильном еще раз проработайте теорию амперометрического титрования.

Глава XII

ДРУГИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В эту главу включены задачи, охватывающие термогравиметрический, масс-спектрометрический и радиохимический методы анализа. В ней даны задачи только двух типов (А и Б) и не даны многовариантные задачи.

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

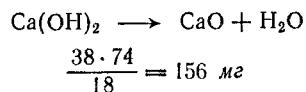
Пример 1. При исследовании навески 250 мг технической гидроокиси кальция, содержащей карбонат кальция и SiO_2 , термогравиметрическим методом обнаружены следующие потери массы в разных интервалах температур: 100—150°С — потеря гигроскопической воды (18 мг); 510—560°С — дегидратация гидроокиси кальция (38 мг); 900—950°С — диссоциация карбоната кальция (22 мг).

Определить состав технической гидроокиси кальция.

Решение. Определяем содержание гигроскопической воды:

$$\frac{18 \cdot 100}{250} = 7,2\%$$

По потере массы в интервале 510—560°С определяем содержание гидроокиси кальция:



или

$$\frac{156 \cdot 100}{250} = 62,6\%$$

По потере массы в интервале 900—950°С определяем содержание карбоната кальция:



$$\frac{22 \cdot 100}{44} = 50 \text{ мг}$$

или

$$\frac{50 \cdot 100}{250} = 20\%$$

Следовательно, содержание SiO_2 равно

$$100 - 7,2 - 62,6 - 20 = 4,4\%$$

Пример 2. При нейтронно-активационном определении селена — в меди стандартный образец с концентрацией селена 0,75 мкг/г и исследуемый образец были подвергнуты действию пучка нейтронов в течение 10 ч. Измерение интенсивности γ -излучения в области 0,05—0,2 Мэв приведены ниже:

$E, \text{ Мэв}$	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22
Число импульсов										
стандартный образец	400	400	500	900	1600	1400	800	600	400	400
исследуемый образец	600	600	900	1700	2800	3400	1200	700	600	600

Определить содержание селена в образце, если интенсивность γ -излучения фона при исследовании стандартного образца равна 400, а исследуемого — 600 имп/мин.

Решение. Учитывая число импульсов фона для стандартного образца (400 имп/мин) и исследуемого (600 имп/мин), подсчитываем площади пика в условных единицах, например, при $E = 0,10 \text{ Мэв}$ для стандартного образца:

$$S = (900 - 400) \cdot 0,2 = 10$$

В результате получаем:

E	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22
S_c	—	—	2	10	24	20	8	4	—	—
S_o	—	—	6	22	44	56	12	2	—	—

Суммарная площадь равна

$$\Sigma S_c = 68$$

$$\Sigma S_o = 142$$

Содержание селена равно

$$\frac{0,75 \cdot 142}{68} = 1,57 \text{ мкг/г}$$

Пример 3. К раствору, содержащему ионы серебра, добавили 50 мкг радиоактивного серебра с активностью 15 000 имп/мин. После выделения всего серебра в виде хлорида активность осадка оказалась 120 имп/мин.

Определить содержание ионов серебра в растворе.

Решение. Воспользуемся формулой для метода изотопного разбавления. Так как активность изменилась значительно, можем воспользоваться приближенной формулой

$$x = g_{\text{ст}} \frac{A_0}{A_i}$$

где $g_{\text{ст}}$ — масса добавленного радиоактивного изотопа; A_0 — начальная активность изотопа; A_i — активность выделенного осадка.

Подставляя данные условия задачи, получаем:

$$x = 50 \cdot \frac{15\,000}{120} = 6250 \text{ мкг}$$

Пример 4. При определении марганца и гадолиния в полупроводниковых сплавах радиоактивных сплавов использовали изотоп ^{55}Mn с периодом полураспада 2,6 ч и ^{147}Gd с периодом полураспада 14 ч. Активностью остальных компонентов сплава можно пренебречь. График изменения активности во времени приведен на рисунке. Участок I соответствует распаду ^{55}Mn , а участок II — распаду ^{147}Gd . Кривая изменения активности для эталонного образца, содержащего по $5 \cdot 10^{-5}\%$ марганца и гадолиния, приведена на том же рисунке.

Определить содержание марганца и гадолиния (в %), полагая, что между концентрацией данных

компонентов и начальной активностью сохраняется прямая пропорциональность.

Решение. Экстраполируя прямые участки кривой распада до нулевого времени, определяем логарифмы начальной активности:

	Исследуемый образец	Эталон
Mn	$\lg t_0 \dots\dots\dots$	1,46
	$t_0 \dots\dots\dots$	28,9
Gd	$\lg t_0 \dots\dots\dots$	0,98
	$t_0 \dots\dots\dots$	9,55
		2,09

Содержание марганца равно

$$\frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 28,9}{7,1} = 2,03 \cdot 10^{-4}\%$$

Содержание гадолиния равно

$$\frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 9,55}{2,09} = 2,28 \cdot 10^{-4}\%$$

Пример 5. Масс-спектр азота, полученного из воздуха, характеризуется наличием в нем пиков изотопных форм азота $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ и $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, равных соответственно 680 и 5 м.м.

Определить содержание азота ^{15}N (в %).

Решение. Содержание азота определяем по формуле

$$x = \frac{100}{2R + 1}$$

где R — отношение высот пиков изотопов определяемого элемента в масс-спектре.

$$R = \frac{h_{^{14}\text{N}}}{h_{^{15}\text{N}}} = \frac{680}{5} = 136$$

Отсюда

$$x = \frac{100}{2 \cdot 136 + 1} = \frac{100}{273} = 0,37\%$$

§ 2. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Оксалаты кальция и магния в интервале температур 160—250°C теряют воду. В интервале температур 450—600°C CaC_2O_4 разлагается до CaCO_3 , а

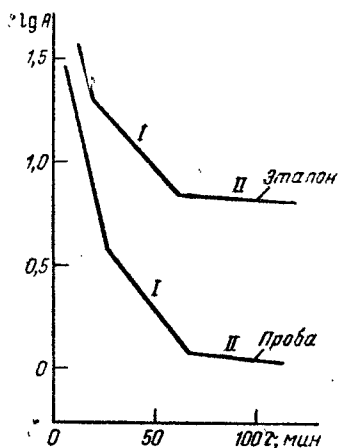


Рисунок к примеру 4.

MgC_2O_4 — до MgO и в интервале $780\text{—}870^\circ\text{C}$ CaCO_3 разлагается до CaO . На рисунке приведена термогравиметрическая кривая смеси этих продуктов, содержащей SiO_2 .

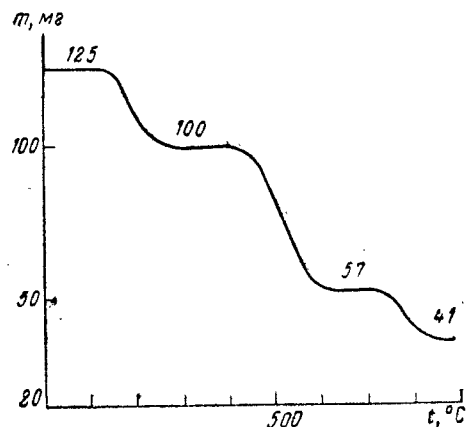


Рисунок к задаче 1.

Определить содержание CaC_2O_4 , MgC_2O_4 , H_2O и SiO_2 в смеси (в %).

2. При нагревании смеси гипса, доломита и кальцита происходят следующие процессы: полное обезвоживание гипса ($180\text{—}200^\circ\text{C}$), диссоциация доломита ($720\text{—}740^\circ\text{C}$), диссоциация кальцита ($880\text{—}920^\circ\text{C}$).

При анализе породы, содержащей эти компоненты, потеря массы в указанных интервалах температур была: $180\text{—}200^\circ\text{C}$ — 5,2%, $720\text{—}740^\circ\text{C}$ — 5,5%, $880\text{—}920^\circ\text{C}$ — 16,3%.

Определить содержание указанных компонентов (в %).

3. При термогравиметрическом исследовании анкерита $\text{CaCO}_3(\text{MgFe})\text{CO}_3$ наблюдаются следующие процессы: удаление влаги ($100\text{—}150^\circ\text{C}$), диссоциация MgCO_3 ($700\text{—}770^\circ\text{C}$), диссоциация FeCO_3 ($800\text{—}860^\circ\text{C}$), диссоциация CaCO_3 ($900\text{—}950^\circ\text{C}$).

При нагревании 125 мг минерала, содержащего SiO_2 , была получена термогравиметрическая кривая,

приведенная на рисунке. Цифры указывают потерю массы (в мг) при соответствующем процессе.

Рассчитать элементарный состав исследуемого минерала.

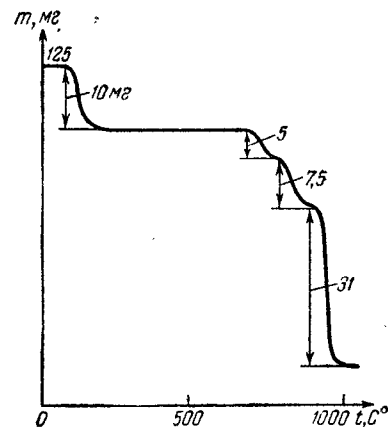


Рисунок к задаче 3.

4. При термоволюмометрическом анализе 200 мг осадка магнийаммонийфосфата нагревали с активированным углем для поглощения NH_3 и гидридом кальция. Последний, взаимодействуя с выделяющейся водой, давал эквивалентный объем водорода. В указанных ниже интервалах температур определены следующие объемы водорода при нормальных условиях: $80\text{—}105^\circ\text{C}$ (удаление гигроскопической воды) — 12,45 мл, $105\text{—}220^\circ\text{C}$ (удаление кристаллизационной воды) — 102,0 мл, $220\text{—}550^\circ\text{C}$ (удаление химически связанной воды) — 8,5 мл.

Рассчитать содержание в осадке гигроскопической, кристаллизационной и химически связанной воды (в %). Вывести формулу соединения.

5. При термогравиметрическом исследовании 100 мг технической хлорной извести наблюдаются следующие потери массы в различных интервалах температур: $100\text{—}130^\circ\text{C}$ (удаление гигроскопической воды) — 12,0 мг, $200\text{—}250^\circ\text{C}$ (разложение хлорной извести с выделением кислорода) — 16,3 мг, $300\text{—}330^\circ\text{C}$ (разложение хлората кальция с выделением

кислорода) — 9,3 мг, 510—590°С (разложение карбоната кальция) — 3,5 мг.

Найти состав технической хлорной извести, учитывая, что она содержит SiO₂.

6. Масс-спектр кислорода, полученного из тяжелой воды, характеризуется наличием в нем пиков изотопных форм кислорода ¹⁶O¹⁶O и ¹⁶O¹⁸O с высотой волны соответственно 101 и 25 мм.

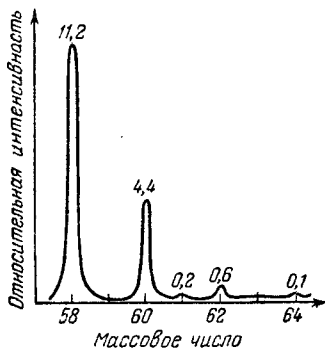


Рисунок к задаче 8.

Определить содержание кислорода ¹⁸O в смеси (в %).

7. В масс-спектре смеси CO₂ и CH₄ наблюдаются линии, соответствующие следующим значениям *m/e*: 8; 13; 14; 15; 16; 28 и 44.

Каким нейтральным частицам и положительным ионам могут соответствовать эти линии?

8. Определить по масс-спектру никеля (см. рисунок)

атомный вес никеля и сравнить его с табличным. Рассчитать ошибку определения, если величина сигнала отсчитывается с точностью до одной десятой.

9. Написать реакции радиоактивного распада и вместо X и Y написать символы получающихся элементов:

β-распада ⁴⁶Sc, ¹¹⁸In, ¹⁹⁸Au;

α-распада ²³³U, ²⁵²Cf, ¹⁴⁸Gd;

¹³⁰Te $\xrightarrow{n\gamma}$ X $\xrightarrow{\beta^-}$ Y

⁹⁸Mo $\xrightarrow{n\gamma}$ X $\xrightarrow{\beta^-}$ Y

⁵⁸Fe $\xrightarrow{n\alpha}$ X $\xrightarrow{\beta^-}$ Y

⁵⁵Mn $\xrightarrow{n\alpha}$ X $\xrightarrow{\beta^-}$ Y

⁶⁴Zn $\xrightarrow{\alpha\beta}$ X $\xrightarrow{\beta^-}$ Y

10. Навески чистой окиси железа облучили нейтронами, затем растворили в соляной кислоте, разбавили до 100 мл, упарили до 0,2 мл и определили интенсивность излучения. При этом были получены следующие результаты:

Навеска Fe ₂ O ₃ , мг	50	80	105	135
Активность, имп/мин	1320	2115	2740	3580

Навеску минерала 250 мг после облучения растворили в 50 мл кислоты. После выпаривания в тех же условиях 1 мл этого раствора показал активность 1850 имп/мин.

Определить содержание железа в минерале (в %).

11. Навеску сплава 1 г, содержащего следы алюминия, растворили в кислоте и осадил алюминий 0,420 мг Na₃PO₄, меченного ³²P с активностью 15 200 имп/мин. Активность выделенного осадка оказалась равной 5120 имп/мин.

Определить содержание алюминия в сплаве (в %).

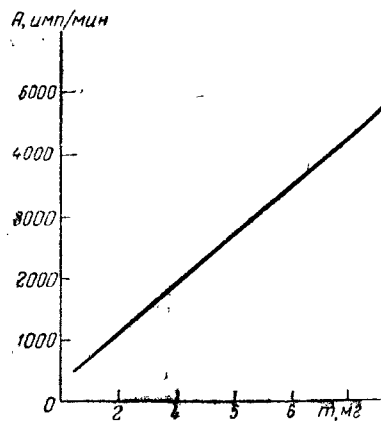


Рисунок к задаче 12.

12. На рисунке приведен калибровочный график для определения кальция по интенсивности γ-излучения при 3,1 Мэв. Образец соли, содержащей карбонат

и сульфат кальция, после облучения показал интенсивность γ -излучения 32 000 *имп/10 мин.* После обработки уксусной кислотой интенсивность γ -излучения уменьшилась до 15 000 *имп/20 мин.*

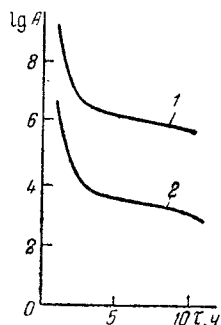


Рисунок к задаче 13.

Определить содержание карбоната и сульфата кальция в соли (в %).

13. При определении ^{24}Na для образца содержащего 5 *мкг* натрия, был получен график радиоактивного распада, приведенный на рисунке (кривая 1).

Определить содержание Na (в %) в соли калия, если график для 0,2 г соли после ее облучения имеет вид кривой 2 (см. рисунок).

14. Навеску меди 1 г растворили и после обработки разбавили раствор до 50 *мл.* При радиометрическом титровании раствором иодида калия с использованием ^{204}Te в качестве индикатора были получены следующие результаты удаления осадка:

Объем 0,05 н. раствора KI, <i>мл.</i> . . .	0	0,1	0,2	0,25	0,30	0,35	0,40
Удельная активность раствора, <i>имп/(мин·мл)</i> . .	1100	1120	1090	880	640	450	220

Определить содержание серебра в меди (в %).

15. При радиометрическом титровании раствора нитрата серебра, меченного ^{110}Ag , 0,1 н. раствором хлорида натрия активность одинаковых объемов раствора после добавления 2 *мл* титранта и отделения осадка уменьшилась с 1800 до 600 *имп/мин.*

Рассчитать содержание серебра (в *мг*) в исследуемом растворе, если известно, что активность фона составляет 20 *имп/мин*, а первоначальный объем раствора AgNO_3 составлял 5 *мл.*

РАЗДЕЛ Б

16. При нагревании различных гидратных комплексов хлорида хрома происходят следующие потери массы:

для желто-фиолетового хлорида в интервалах 100—250°С — 38,9%; 250—300°С — 15,8%; 340—400°С — 15,8%;

для хлорида Бьеррума в интервалах 80—130°С — 15,8% *; 140—350°С — 38,9%; 350—440°С — 15,8% *;

для зеленого хлорида в интервалах 60—110°С — 7,8%, 120—190°С — 15,8% *; 190—320°С — 21,1%; 320—410°С — 15,8% *.

Звездочка означает, что в парах обнаружен HCl.

Составить уравнения происходящих процессов.

17. При нагревании кристаллогидрата бихромата кальция при 75—80°С наблюдается уменьшение массы на 10,4%, при 130°С — на 16,2%, при 440—460°С наблюдается эндотермический эффект без изменения массы и при 1070—1100°С наблюдается потеря массы 7%.

Какие процессы происходят при нагревании бихромата кальция?

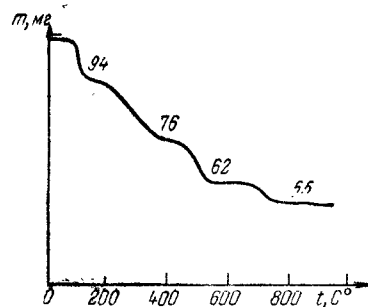


Рисунок к задаче 18.

18. Написать уравнения реакций, происходящих в температурных интервалах (см. рисунок) термогравиметрической кривой карбоната лантана. Цифры указывают массу (в *мг*) в данной точке.

Состав продукта (в %), прокаленного при 600°С: La — 75,1, С — 3,3, O₂ — 21,6.

19. При термоволюмометрическом анализе доломита, содержащего избыточный кальцит, из разных навесок в различных интервалах температур были получены следующие объемы CO₂, приведенные к нормальным условиям:

Навеска, г	0,2295	0,2403	0,2150	0,2017	0,2312
Объем CO ₂ , <i>мл</i>					
при 600—700°С	28,93	31,73	27,85	26,40	30,08
при 880—910°С	30,40	32,55	29,20	27,47	30,96

Определить среднее содержание избыточного кальцита в доломите и $\epsilon_{0,95}$.

20. В масс-спектре амилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ встречаются линии, соответствующие массовым числам (m/e): 14; 28; 42; 44; 57,5; 59; 70; 71.

Каким частицам могут соответствовать эти линии?

21. В масс-спектре стирола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ наблюдаются линии, соответствующие следующим значениям, m/e : 39, 50, 51, 77, 78, 103, 104.

Каким ионам могут соответствовать эти линии?

22. В масс-спектрах олефинов C_2H_4 и C_3H_6 наблюдаются линии, соответствующие приведенным ниже ионизированным молекулам и ионам с относительным содержанием (в %):

Радикалы	CH	CH_2	CH_3	C_2H	C_2H_2	C_2H_3
C_2H_4 . . .	0,7	1,8	0,3	7,3	50	54,5
C_3H_6 . . .	0,3	0,8	1,7	0,8	5,8	24,7
Радикалы	C_2H_4	C_3H	C_3H_3	C_3H_4	C_3H_5	C_3H_6
C_2H_4 . . .	100	—	—	—	—	—
C_3H_6 . . .	1,2	9,0	61	24,7	100	69,2

Определить масс-спектр этих соединений.

23*. Определить содержание компонентов в газовой смеси, используя масс-спектры чистых компонентов и интенсивность линий в масс-спектре смеси.

m/e	Содержание компонентов, %					Интенсивность линий в спектре смеси
	<i>n</i> -бутан	изобутан	пропан	этан	метан	
15	5,30	6,41	6,19	4,57	85,6	167,3
16	0,12	0,18	0,15	0,08	100	134,2
28	32,6	2,62	59,1	100	—	757,8
30	0,98	0,13	2,20	26,2	—	130,1
31	—	—	—	0,55	—	2,4
43	100	100	22,8	—	—	207,4
44	3,33	3,33	29,0	—	—	145,4
50	1,29	0,89	—	—	—	0,6
55	0,93	0,42	—	—	—	0,7
57	2,42	3,0	—	—	—	2,5
58	12,3	2,73	—	—	—	5,0

Коэффициенты чувствительности S для *n*-бутана, изобутана, пропана, этана и метана составляют соответственно 0,396; 0,464; 0,335; 0,392; 0,246.

24. При масс-спектрометрическом определении примесей в арсениде галлия были получены линии

однозарядных ионов с массовым числом (m/e) равным 16; 56 и 112 и величинами сигналов соответственно 15; 35; 48 мв. Стандартный образец арсенида галлия, в котором эти примеси были определены химическим путем и составляли $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}\%$, дали сигналы 10; 50; 72 мв.

Определить природу этих примесей и содержание их в образце (в %).

25*. После облучения одинаковых по размерам образцов кремния, содержащих меди неизвестное количество и $2 \cdot 10^{-6}\%$, активность ^{64}Si характеризовалась следующими данными:

E , Мэв . . .	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58
Активность γ -излучения, имп/мин											
стандартный образец	230	240	350	550	320	210	140	100	90	80	75
исследуемый образец	470	500	760	1200	900	500	330	290	190	170	150

Определить содержание меди в исследуемом образце (в %) по высоте и площади пика.

26. Одинаковые по размерам образцы чистого олова и сплава олова с висмутом облучали 30 мин нейтронами. По окончании облучения активность образцов изменялась во времени следующим образом:

Продолжительность облучения, мин	2	6	10	14	18
Активность, имп/мин					
олово	781	590	459	325	252
сплав	340	247	205	145	121

Рассчитать среднее содержание олова в сплаве (в %).

27. Образец породы массой 25 мг, содержащий калий, после облучения характеризовался следующими значениями интенсивности γ -излучения:

Продолжительность облучения, ч	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Активность γ -излучения, амт/мин	1000	290	235	224	210	195	191	178	166

Определить содержание калия в минерале, пользуясь графиками для разных содержаний калия, приведенным на рисунке:

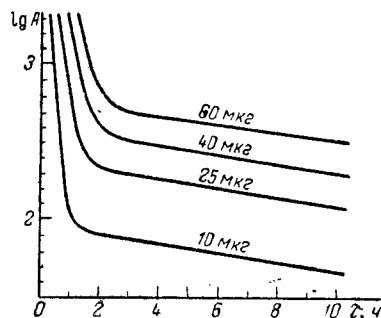


Рисунок к задаче 27.

28. Какова чувствительность нейтронно-активационного метода определения кобальта, если исследуемый образец облучают 10 мин медленными нейтронами с плотностью потока $2 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$. Минимальная регистрируемая активность 40 имп/мин при эффективности регистрации 1%. При облучении протекает ядерная реакция $^{59}\text{Co}(n\gamma)^{60m}\text{Co}$. Эффективное сечение реакции составляет $6,6 \times 10^{-25} \text{ см}^2$.

29. Определить содержание стронция в пробе (в мг), если известно, что после добавления к пробе 5 мг ^{89}Sr с удельной активностью $6,75 \cdot 10^{-3}$ мккюри/мг активность образца стронция массой 0,1 мг, выделенного из пробы, составила 50 имп/мин. Эффективность регистрации равна 0,1%.

30. В раствор хлоридов лантаноидов добавлено 0,1 мл 0,5%-ного раствора (плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$) хлорида празеодима с активностью 5000 имп/(мин $\cdot \text{см}^3$).

Каково содержание празеодима в исходном растворе, если после хроматографического разделения выделена проба, содержащая 5 мг празеодима с активностью 40 имп/(мин $\cdot \text{мг}$).

31. Для определения магния методом радиометрического титрования к одинаковым объемам исследуемого раствора, равным 5 мл, прибавляют различные объемы 0,5 М аммиачного раствора двузамещен-

ного фосфата натрия, меченного ^{32}P . После отделения осадка активность равных объемов раствора, в зависимости от объема добавленного титранта менялась следующим образом:

Объем титранта, мл	1,0	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
Активность, имп/мин	20	18	18	154	445	720	970

Построить кривую титрования и рассчитать концентрацию магния в исследуемом растворе.

32. При радиометрическом титровании смеси Zn^{2+} и Hg^{2+} в слабощелочной среде в присутствии 0,1 мкг ^{65}Zn как радиоактивного индикатора, дитизоном и последующем экстрагировании дитизонатов хлороформом были получены следующие значения активности хлороформного слоя:

Объем 0,05 н. раствора дитизона, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Активность, имп/мин	75	74	75	120	210	315	430	450	455	450

Определить содержание Hg^{2+} и Zn^{2+} в растворе (в мг), если при титровании образуются комплексы состава MeX .

33. При радиометрическом определении растворимости SrSO_4 , меченного радиоактивным стронцием, указанные ниже навески взбалтывали в течение 10 ч со 100 мл воды и затем измеряли активность раствора:

Навеска SrSO_4 , мг	3	5	7	9,5	10	10,5	11	12	13	14
Активность, имп/мин	330	580	850	1190	1260	780	520	300	140	80

Определить произведение растворимости SrSO_4 и сравнить его с табличными данными.

34. Для определения растворимости хлорида свинца был использован нитрат свинца, меченный радиоактивным свинцом с активностью 270 имп/(мин $\cdot \text{мг}$). К 10 мл раствора, содержащего нитрат свинца с активностью 29 500 имп/мин, добавлен 10-кратный избыток хлорид-иона и осадок тщательно отделен. Активность раствора после этого понизилась до 2230 имп/мин.

Определить растворимость и произведение растворимости $PbCl_2$ и сравнить эти величины с табличными данными.

35. Для определения эффективности очистки $GeCl_4$ от $AsCl_3$ в тетрахлорид германия добавили радиоактивный изотоп мышьяка ^{70}As . При содержании As 0,35% активность раствора 18 000 *имп/мин*. В процессе фракционной перегонки активность ректификата после первой перегонки составила 2200 *имп/мин*, после второй перегонки — 780 *имп/мин*, после перегонки в присутствии меди — 120 *имп/мин*.

Определить степень очистки тетрахлорида германия от мышьяка на каждом этапе перегонки.

36. К 150 мл насыщенного водного раствора иода (растворимость иода в воде 0,340 г/л), меченного ^{131}I , добавили 10 мл сероуглерода. После экстрагирования активность водного слоя оказалась 84 *имп/(мин·мл)*, а сероуглеродного — $5 \cdot 10^4$ *имп/(мин·мл)*. После повторного экстрагирования активность водного слоя составила 51 *имп/(мин·мл)*, а сероуглеродного — $3 \cdot 10^4$ *имп/(мин·мл)*.

Определить коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом и количество иода, остающегося в воде после четырехкратного экстрагирования.

§ 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. В каком случае на термогравиметрической кривой вместо спрямленной площадки может возникнуть максимум?

Укажите правильный ответ.

а. При очень медленном нагревании.

б. Если наблюдается переохлаждение.

в. Если тепловой эффект процесса очень велик.

г. Если количество превращающейся фазы очень велико.

2. В каких случаях при термогравиметрических исследованиях может наблюдаться термический эффект, не связанный с изменением массы?

Укажите правильный ответ.

а. В случае выделения газообразных продуктов.

б. Если тепловой эффект процесса очень большой.

в. Для процессов окисления.

г. Для процессов разложения с образованием твердых продуктов.

3. Какие преимущества по сравнению с термогравиметрическим методом имеет термогравиметрический метод?

Укажите правильный ответ.

а. В термогравиметрическом методе можно более точно определить тепловые эффекты.

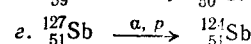
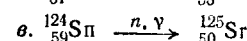
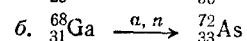
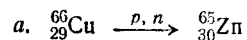
б. В термогравиметрическом методе можно наблюдать процессы, которые не наблюдаются при термогравиметрическом методе.

в. Тетрагравиметрический метод дает возможность точнее охарактеризовать связь теплового эффекта с природой химического процесса.

4. Какой из приведенных частиц может соответствовать массовое число 34?

а. H_2S^{2+} . б. $C_6H_{14}O^{3+}$. в. $C_4H_4N_2^{2+}$. г. $H_2O_2^{2+}$.

5. Какие из приведенных радиоактивных превращений возможны?



6. Какие из указанных пар радиоактивных изотопов могут быть определены раздельно по кривым изменения интенсивности излучения во времени?

$$a. {}^{24}Na - E = 1,37 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 15,14 \text{ и}$$

$${}^{64}Cu - E = 1,35 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 12,84$$

$$б. {}^{56}Mn - E = 0,822 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 2,64 \text{ и}$$

$${}^{210}Po - E = 0,800 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 138 \text{ дней}$$

$$в. {}^{54}V - E = 2,25 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 55 \text{ сек и}$$

$${}^{65}Zn - E = 1,12 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 250 \text{ дней}$$

$$г. {}^{113}Sn - E = 0,393 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 105 \text{ дней и}$$

$${}^{110}Ag - E = 0,659 \text{ Мэв}, t_{1/2} = 270 \text{ дней}$$

7. Изотопы ^{56}Fe , ^{65}Ni , ^{94}Nb и ^{118}In дают следующие спектры γ -излучения с энергией (в Мэв) и относительной интенсивностью линий (в условных единицах):

для ^{56}Fe				
$E, \text{Мэв}$	...	0,95	1,10	1,29
I	...	0,28	0,57	0,43

для ^{65}Ni				
$E, \text{Мэв}$	...	0,36	1,09	1,45
I	...	0,15	0,29	0,15

для ^{94}Nb				
$E, \text{ Мэв} . . .$	0,56	0,840	1,08	1,19
I	0,61	0,16	0,52	0,32

для ^{118}In				
$E, \text{ Мэв}$. . .	0,40	1,09	1,27	1,48
I	0,25	0,54	0,75	0,25

По каким энергиям γ -излучения можно определить в смеси все четыре элемента?

Укажите правильный ответ.

- а. Fe — 1,10; Ni — 1,45; Nb — 0,56; In — 1,09.
- б. Fe — 1,29; Ni — 0,36; Nb — 0,840; In — 0,40.
- в. Fe — 0,95; Nb — 0,56; In и Ni определить раздельно нельзя.

г. Раздельно эти элементы определить нельзя.

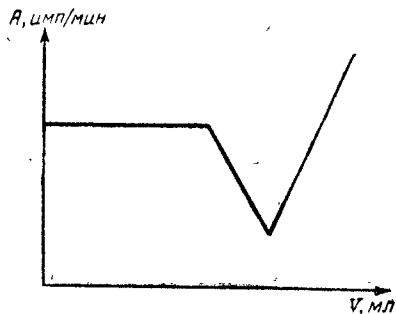


Рисунок к задаче 8.

8. В каком случае при радиометрическом титровании Cu и Zn ферроцианидом калия можно получить график титрования, приведенный на рисунке, если $\text{ПР}_{\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]} < \text{ПР}_{\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$.

Укажите правильный ответ.

а. При использовании радиоактивного Zn*.

б. При использовании радиоактивной Cu* и ферроцианида $\text{K}_2\text{Fe}^*(\text{CN})_6$.

в. При использовании радиоактивных Cu*, Zn* и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

г. При использовании радиоактивного Zn* и $\text{K}_4\text{Fe}^*(\text{CN})_6$.

9. Хлорид- и иодид-ионы титруются радиометрически раствором AgNO_3 . Какую систему радиоактивных индикаторов надо выбрать, чтобы осуществить раздельное определение?

Укажите правильный ответ.

а. Радиоактивный Cl^* .

б. Радиоактивный Ag^* .

в. Радиоактивный I^* .

г. Радиоактивные Ag^* и I^* .

10. В чем преимущества радиохимического метода разбавления по сравнению с другими радиохимическими методами?

Укажите правильный ответ.

а. Особых преимуществ этот метод не имеет.

б. Он быстрее других, и нужно только однократное измерение активности.

в. В этом методе не требуется выделение или отделение определяемого вещества.

г. Можно использовать вещества с малым периодом полураспада.

Глава XIII

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

В эту главу включены задачи, охватывающие методы экстракции, бумажной и колоночной хроматографии. В главе не приведены многовариантные задачи и даны задачи только двух типов (А и Б).

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Встряхивают 100 мл раствора 0,5 М по FeCl_3 и 5 М по соляной кислоте с 10 мл диэтилового эфира. Коэффициент распределения FeCl_3 в системе эфир—вода в этих условиях составляет 17,6.

Определить степень извлечения и снижение концентрации в водной фазе за одну экстракцию и число последовательных экстракций, необходимых для доведения концентрации Fe^{3+} в водной фазе до величины $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Решение. Определяем степень извлечения и снижение концентрации по формулам

$$E = \frac{V_{\text{вод}}}{1 + \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{экс}}K}}; \quad c_1 = c_0 \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{вод}} + V_{\text{экс}}K}$$

Подставляя данные условия задачи, получаем:

$$E = \frac{100}{1 + \frac{100}{17,6 \cdot 10}} = 63,5\%$$

$$x_1 = 0,5 \cdot \frac{100}{100 + 17,6 \cdot 10} = 0,18 \text{ моль/л}$$

Необходимое число последовательных экстракций определяем по уравнению

$$P = \frac{\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}}{\lg(V_{\text{вод}} + V_{\text{экс}}K) - \lg V_{\text{вод}}}$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$P = \frac{\lg 0,5 - \lg 10^{-4}}{\lg(100 + 17,6 \cdot 10) - \lg 100} \approx 9 \text{ экстракций}$$

Пример 2. 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле.

Определить константу распределения пикриновой кислоты между водой и бензолом, если в воде степень диссоциации ее 0,90, а в бензоле она не диссоциирует. Определить степень извлечения пикриновой кислоты из водного раствора трехкратной экстракцией бензолом ($V_{\text{бенз}} : V_{\text{вод}} = 1 : 10$).

Решение. Константу распределения рассчитываем по недиссоциированной части пикриновой кислоты:

$$K = \frac{0,07}{0,02(1 - 0,9)} = \frac{0,07}{0,002} = 35$$

Остаточное содержание пикриновой кислоты после трехкратной экстракции бензолом определяем по приведенному выше уравнению.

Подставляя данные задачи (начальную концентрацию принимаем за 100%), получаем:

$$\begin{aligned} \lg c_{\text{кон}} &= \lg 100 - \\ &- 3 [\lg(10 + 35 \cdot 1) - \lg 10] \\ \lg c_{\text{кон}} &= 2 - 3(1,653 - 1) = 0,041 \end{aligned}$$

Степень извлечения 98,88%.

Пример 3. Водный раствор, содержащий 100 мг индия, связанного в комплекс с бис-салицилальдеем (БСЭДИ), обрабатывают равным объемом изоамилового спирта при $\text{pH} = 8$. Затем комплекс реэкстрагируют водой при $\text{pH} = 5$.

Определить распределение индия в указанных трех растворах после экстракции и реэкстракции, пользуясь графиком, приведенным на рисунке.

Решение. При экстракции изоамиловым спиртом извлекается 65% комплекса индия. Следова-

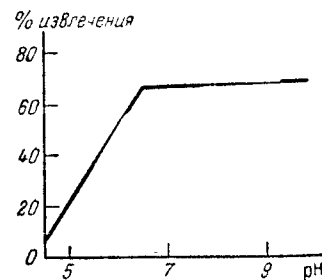


Рисунок к примеру 3.

тельно, в водной фазе остается 35 мг, в изоамиловом спирте — 65 мг.

При рекстракции в изоамиловом спирте остается 17%, а 83% рекстрагируется в водную фазу. Следовательно, содержание индия в изоамиловом спирте будет $\frac{65 \cdot 17}{100} = 11$ мг, в водной фазе — 54 мг.

Пример 4. К 100 мл 0,1 н. соляной кислоты добавили 5 г катионита в Na⁺-форме. После установления равновесия концентрация водородных ионов уменьшилась до 0,015 н.

Определить статическую обменную емкость для ионов водорода.

Решение. Определяем число грамм-эквивалентов Н⁺, которые адсорбировались катионитом:

$$n = \frac{(0,1 - 0,015) 100}{1000} = 0,0085 \text{ г-экв} = 8,5 \text{ мг-экв}$$

Отсюда статическая обменная емкость будет равна

$$K = \frac{8,5}{5} = 1,7 \text{ мг-экв/г}$$

Пример 5. Для определения динамической емкости катионита через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора кальция. При определении кальция в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050.

Определить динамическую емкость катионита по кальцию.

Решение. Подсчитываем число миллиграмм-эквивалентов Са, поглощенных из каждой порции элюата:

$$\text{I. } \frac{(0,050 - 0,003) 50}{1000} = 0,00235 \text{ г-экв} = 2,35 \text{ мг-экв}$$

$$\text{II. } \frac{(0,050 - 0,008) 50}{1000} = 2,1 \text{ мг-экв}$$

$$\text{III. } \frac{(0,050 - 0,015) 50}{1000} = 1,75 \text{ мг-экв}$$

$$\text{IV. } \frac{(0,050 - 0,025) 50}{1000} = 1,25 \text{ мг-экв}$$

$$\text{V. } \frac{(0,050 - 0,040) 50}{1000} = 0,50 \text{ мг-экв}$$

$$\text{VI. } 0 \text{ мг-экв}$$

Всего поглощено

$$2,35 + 2,10 + 1,75 + 1,25 + 0,50 = 7,95 \text{ мг-экв}$$

Отсюда динамическая емкость равна

$$K = \frac{7,95}{5} = 1,59 \text{ мг-экв/г}$$

Пример 6. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика $S_{\text{ф}}$ сравнивали с площадью пика о-ксилола $S_{\text{к}}$, который вводили в качестве стандарта. При этом были получены следующие площади пиков.

Для стандартного образца, содержащего 25%¹ фурфурола, $S_{\text{о-ксилола}} = 25 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 11 \text{ мм}^2$.

Для исследуемого образца $S_{\text{о-ксилола}} = 22 \text{ мм}^2$, $S_{\text{фурфурола}} = 18,5 \text{ мм}^2$.

Определить содержание фурфурола в исследуемом образце.

Решение. Концентрация в смеси пропорциональна отношению площадей пиков:

$$\frac{c_{\text{ст}}}{c_{\text{х}}} = \frac{\left(\frac{S_{\text{ф}}}{S_{\text{к}}}\right)_{\text{ст}}}{\left(\frac{S_{\text{ф}}}{S_{\text{к}}}\right)_{\text{х}}}$$

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\frac{25}{c_{\text{х}}} = \frac{\frac{11}{25}}{\frac{18,5}{22}}; \quad c_{\text{х}} = \frac{25 \cdot 18,5 \cdot 25}{22 \cdot 11} = 47,5\%$$

§ 2. ЗАДАЧИ

РАЗДЕЛ А

1. Рассчитать степень извлечения комплекса бензолом из водного раствора, если исходная концентрация комплекса 0,0025 моль/л, а содержание в бензоле 0,040 моль/л. Отношение объемов органической и водной фаз в процессе экстракции составляет 1 : 20.

2. Определить степень извлечения диметилглиоксимата никеля из 50 мл водного раствора при $pH = 8$ и двукратном встряхивании с 5 мл хлороформа. Коэффициент распределения $K = 410$.

3. Окрашенный комплекс концентрации 0,001 моль/л с оптической плотностью 0,65 при толщине слоя 10 мм экстрагировали амилацетатом, коэффициент распределения которого относительно подкисленного водного раствора $K = 99$.

Какова будет оптическая плотность водного раствора после однократной экстракции амиловым спиртом ($V_{сп} : V_{в} = 1 : 10$) и оптическая плотность экстракта после разбавления его в 10 раз, если при этом молярный коэффициент поглощения не изменится?

4. Из 100 мл водных 0,1 М растворов солей извлекают лантан, самарий и торий в виде оксихинолатов трехкратной экстракцией хлороформом.

Рассчитать минимальный объем растворителя, необходимый для однократной экстракции каждого из элементов, чтобы уменьшить их концентрацию в водном растворе до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Коэффициенты распределения соответственно равны $K_{La} = 370$, $K_{Sm} = 280$, $K_{Th} = 250$.

5. Для определения обменной емкости эспатита, находящегося в Ca^{2+} -форме, к 2 г эспатита добавили 25 мл 0,1 н. раствора NaOH. После установления равновесия раствор оттитровали 0,08 н. соляной кислотой. На титрование израсходовано 15,7 мл кислоты.

Определить обменную емкость эспатита.

6. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл 0,05 н. раствора соли никеля. Полная динамическая емкость в данных условиях разделения равна 1,4 мг-экв/г.

7. Через колонку, заполненную 5 г катионита, было пропущено 500 мл раствора меди. Выходящие порции раствора по 50 мл титровали иодометрически. Первые две порции не содержали меди. На титрование 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 порций израсходовано соответственно 5; 12; 17,6; 20; 26,2; 30,5; 39,2 и 39,22 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия.

Построить график зависимости концентрации меди от объема элюата. Рассчитать полную динамическую емкость и динамическую емкость.

8. При полярографировании 10 мл раствора меди получена волна высотой 55 мм; после добавления 1 мл стандартного раствора, содержащего медь, концентрации 0,1 мг/мл высота волны увеличилась до 59,5 мм. После обработки 100 мл раствора 5 г катионита высота полярографической волны меди, полученная при анализе 10 мл раствора, стала 11,5 мм, а после добавления того же стандартного раствора волна увеличилась до 30 мм.

Определить обменную емкость катионита.

9. Для определения никеля в ферритах методом бумажной хроматографии на бумаге, пропитанной диметилглиоксимом с водой в качестве растворителя, были получены следующие площади пятен в зависимости от концентраций никеля:

c , мг/0,2 мл	0,12	0,45	0,90	1,20	1,65
S , мм ²	26	44	66,5	83	105

При анализе феррита навеску его 500 мг растворили в кислотах и разбавили до 25 мл. Пипеткой на хроматографическую бумагу нанесли 0,20 мл раствора и после хроматографического разделения определили площадь пятна, которая оказалась равной 52,5 мм².

Определить содержание никеля в феррите (в %).

10. По приведенным ниже значениям R_f для двух растворителей построить двухмерную хроматограмму. Какие из указанных веществ не разделяются при одномерном хроматографировании с использованием двух растворителей? Какие вещества не разделяются методом двухмерной хроматографии?

	Этилацетат — вода — — уксусная кислота	Этилацетат — форма- мид — пиридин
Глицеро-1-фосфат . . .	0,80	0,54
Глицеро-2-фосфат . . .	0,82	0,23
Фруктоза-6-фосфат . .	0,54	0,54
Рибоза-1-фосфат . . .	0,47	0,50
Глюкоза-1-фосфат . . .	0,44	0,44
Глюкоза-6-фосфат . . .	0,36	0,50
Глицеро-2,3-дифосфат .	0,33	0,15
Фруктоза-1,6-дифосфат	0,24	0,13

11. При исследовании хроматограммы смесей хлорметилфосфиновых кислот, меченных ^{32}P , для 10 мг их смеси была получена радиохроматограмма участка от 10 до 20 см с пятнами различных кислот. Активность излучения этого участка приведена на рисунке а. Для исследуемого образца была получена вторая радиохроматограмма, приведенная на рисунке б. Пики соответствуют: 1 — $\text{CH}_2\text{ClPO}_3\text{H}_2$, 2 — $\text{HNC}_2\text{H}_4\text{PO}_3\text{H}_2$, 3 — $\text{CCl}_3\text{PO}_3\text{H}_2$.

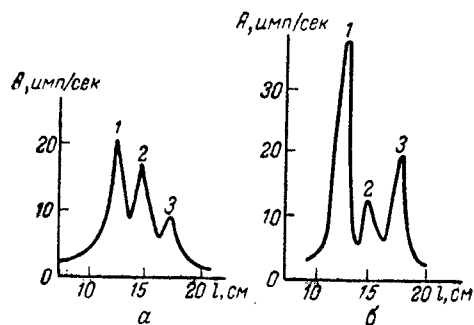


Рисунок к задаче 11.

Определить содержание (в мг) хлорфосфорпроизводных в исследуемом образце, принимая, что число импульсов пропорционально концентрации.

12. При определении этилового спирта методом газовой хроматографии были получены следующие пики в зависимости от содержания:

c , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
h , мм	18	37	48	66	83

Для 0,02 мл исследуемого раствора получен пик высотой 57 мм.

Определить содержание спирта в исследуемом растворе (в %), если плотность раствора $0,95 \text{ г/см}^3$.

РАЗДЕЛ Б

13**. Распределение фенола (в моль/л) между водой и бензолом характеризуется следующими величинами:

$c_{\text{вод}}$	0,032	0,12	0,33	0,75
$c_{\text{бенз}}$	0,077	0,016	0,25	0,39

Вычислить K и n в уравнении распределения

$$K = \frac{c_{\text{бенз}}^n}{c_{\text{вод}}}$$

Как изменится концентрация 0,2 М раствора фенола после обработки его равным объемом бензола?

14. Для определения следов железа навеску образца 9,9750 г растворили в 150 мл и железо перевели в нитрозоафталат. Затем после двукратной экстракции его изоамиловым спиртом порциями по 10 мл (степень извлечения 95%) объединенные экстракты разбавили спиртом до 25 мл и фотометрировали на спектрофотометре при 700 нм. Оптическая плотность полученного экстракта, измеренная относительно экстракта холостого опыта, равна 0,325 при $l = 5 \text{ см}$. Молярный коэффициент поглощения нитрозоафтолата железа состава FeX_2 в изоамиловом спирте $\epsilon = 45000$.

Определить содержание железа в образце (в %).

15. Для определения кобальта из 100 мл 0,01 н. водного раствора дважды экстрагируют изоамиловым спиртом порциями по 10 мл оксигинолят кобальта при $\text{pH} = 7$. Объединенный экстракт обрабатывают дважды равными объемами подкисленной воды при $\text{pH} = 2$.

Определить концентрацию кобальта в объединенном реэкстракте и потери кобальта в процессе реэкстракции, используя график зависимости логарифма коэффициента распределения оксигинолята кобальта между водой и изоамиловым спиртом от pH (см. рисунок).

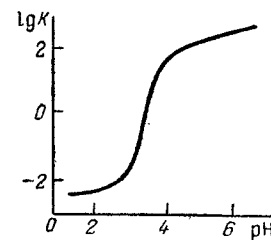


Рисунок к задаче 15.

16. Рассчитать степень извлечения меди из 500 мл 0,002 н. раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ пермутитом, если на титрование меди, извлеченной из окрашенной зоны 50 мл 5%-ной соляной кислоты, было израсходовано при иодометрическом определении меди 7,5 мл 0,06 н. раствора тиосульфата натрия.

17. Определить коэффициенты распределения и найти оптимальные условия хроматографического разделения Zn и Cd , если на комплексонометрическое титрование Zn и Cd в элюате при разной концентрации соляной кислоты израсходованы указанные ниже объемы 0,05 н. раствора комплексона III:

Нормальность раствора HCl	0,05	0,20	0,50	1,00
Расход раствора комплексона III на титрование, мл				
цинка	3,5	2,8	2,5	2,4
кадмия	3,4	2,7	2,4	2,2

Исходные количества цинка и кадмия 10 мг.

18. Навеску 1,095 г бериллиевой бронзы, содержащей Be и Cu , растворили и разбавили раствор водой до 50 мл. Раствор пропустили через колонку с 5 г катионита, обменная емкость которого 3,2 мг-экв/г. В выходящем растворе обнаружили 3 мг меди.

Определить степень разделения бериллия и меди на колонке (бериллий катионитом не задерживается).

19. При определении адипиновой кислоты в продукте гидрокарбоксилирования бутадиена методом бумажной хроматографии пятна, проявленные метиловым красным, вырезали, высушили и взвесили. Для искусственных смесей при различном содержании адипиновой кислоты были получены следующие данные:

Содержание кислоты, мкг . . .	5	10	15	20	25
Масса бумаги с пятном, мг . . .	78	123	154	172	191

Навеску анализируемого продукта 100 мг растворили в 10 мл воды и три порции полученного раствора по 0,02 мл хроматографировали. Масса полученных пятен была 105, 98 и 109 мг.

Определить среднее содержание адипиновой кислоты в анализируемом продукте (в %) и ошибку определения.

20. Навеску природного продукта 0,750 г растворили в 100 мл спирта и на бумагу нанесли 0,05 мл спиртового раствора. Полученные пятна уридиловой кислоты, рибозо-1,5-дифосфата и адениловой кис-

лоты вырезали, сплавляли с KOH и $K_2S_2O_8$ и после растворения сплава определили фосфор фотометрически. При этом были получены значения оптической плотности соответственно 0,43; 0,62 и 0,18. Из стандартного раствора фосфора с концентрацией фосфора 10 мкг/мл получен раствор с оптической плотностью 0,85.

Определить концентрацию этих производных в природном продукте (в %).

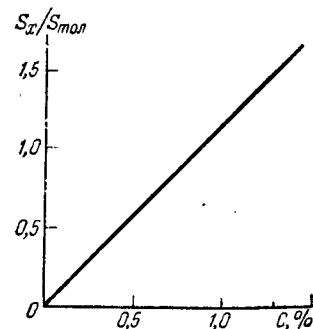


Рисунок к задаче 21.

21. На рисунке приведен график для количественного определения *цис*-1,2-дихлорэтилена в винилиденхлориде методом газовой хроматографии. В качестве пика сравнения использован пик толуола. При анализе трех производственных образцов были получены следующие данные:

Образец	I	II	III
Пик <i>цис</i> -1,2-дихлорэтилена			
основание	8	4	12
высота	35	12	60
Пик толуола			
основание	10	8	10
высота	52	45	50

Определить содержание *цис*-1,2-дихлорэтилена в смеси этих образцов с отношением 1:1:3 (в %).

22. Для определения примесей в гелии методом газовой хроматографии был построен по стандартным образцам калибровочный график (см. рисунок).

При определении планиметром площадей пиков для двух образцов были получены при пропускании 1 л гелия следующие отсчеты по шкале планиметра:

Пик	O ₂	H ₂	N ₂
I образец	3,40	0,80	2,20
II образец	1,90	0,60	1,70

Среднее значение отсчета по шкале планиметра для 1 см² равно 0,80.

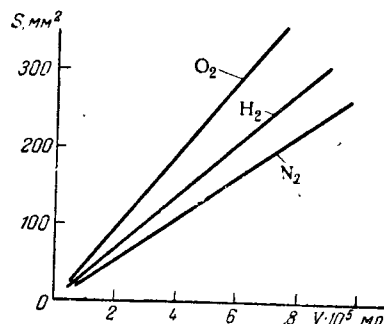


Рисунок к задаче 22.

Определить содержание газов в образцах (в %). Как изменится это содержание после каталитического дожигания водорода и конденсации водяных паров?

23. Для определения диоксидафенилметана в пищевых продуктах используют метод тонкослойного хроматографического разделения и количественного определения по площади пятна S и интенсивности фототока отражения I . Для стандартных образцов были получены следующие данные:

Концентрация диоксида- фенилметана, мкг/0,02 мл	1,25	2,56	6,40	18,2	33,1	77,3
Площадь пятна, мм² . . .	9	17	29	55	80	120
Интенсивность фототока отражения, ма	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	7,2

Для построения калибровочного графика использована зависимость $\lg S \cdot I$ от $\lg c$.

Обработали 150 г овощей 100 мл спирта, который затем упарили до 10 мл. От 0,02 мл этого раствора при хроматографировании получено пятно пло-

щадью 35 мм² с интенсивностью фототока отражения 2,5 ма.

Определить содержание диоксидафенилметана в овощах (в мкг/кг).

§ 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. В каких случаях коэффициент распределения при экстракции будет определяться по формуле

$$K = \frac{c_1(1 - \alpha_1)}{c_2(1 - \alpha_2)}$$

Укажите правильный ответ.

а. Когда экстрагенты диссоциируют в различной степени.

б. Когда экстрагируемое вещество различно диссоциирует в разных фазах.

в. Когда экстрагируемое вещество и экстрагент диссоциируют в различной степени.

г. Эта формула не используется.

2. По какой из приведенных формул определяется необходимое число экстракций P в зависимости от заданного уменьшения концентрации экстрагируемого вещества $m = \frac{c_{\text{нач}}}{c_{\text{кон}}}$?

а. $P = \frac{1}{1 + K \frac{V_{\text{экс}}}{V}} \cdot \lg m$

б. $\frac{1}{m} = \left(\frac{KV}{KV + V_{\text{экс}}} \right)^P$

в. $\lg P = \frac{1}{1 + K \frac{V}{V_{\text{экс}}}} \cdot m$

г. $m = \left(1 + K \frac{V_{\text{экс}}}{V} \right)^P$

3. В каких случаях применяют реэкстракцию для аналитических целей?

Укажите правильный ответ.

а. Для перевода экстрагированного вещества в состояние ионов.

б. Для усиления окраски экстрагированного вещества.

в. Для ослабления окраски экстрагированного вещества.

г. Когда определение экстрагированного вещества в органической фазе затруднительно.

4. На рисунке приведены кривые экстракции оксидиолятов Со и Мп хлороформом при различных значениях рН. При каких из указанных условий можно осуществить разделение этих ионов?

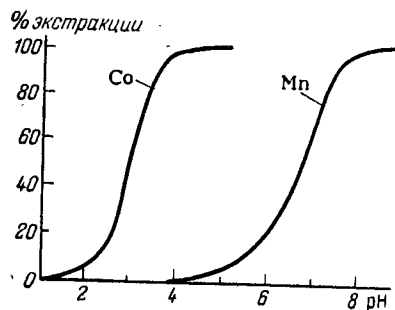


Рисунок к заданию 4.

а. Экстрагированием из раствора $pH = 3$.

б. Экстрагированием при $pH = 7$ и реэкстрагированием при $pH = 2$.

в. Экстрагированием при $pH = 8$ и реэкстрагированием при $pH = 4$.

г. Экстрагированием при $pH = 2$ и реэкстрагированием при $pH = 8$.

5. На рисунке а приведены кривые элюирования веществ А, Б, В, Г, Д, а на рисунке б полярограммы

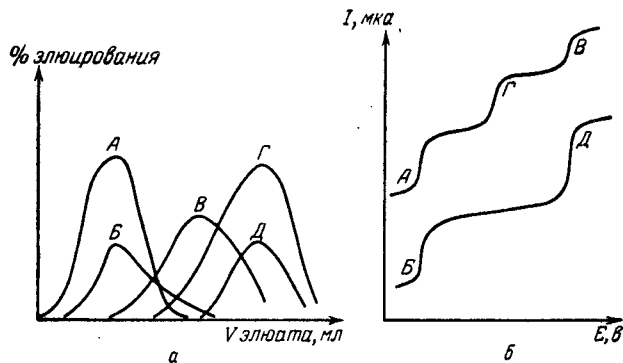


Рисунок к задаче 5.

восстановления этих веществ. Какие из приведенных веществ могут быть определены в элюате отдельно? Укажите правильный ответ.

а. Все можно определить отдельно.

б. Все мешают определению друг друга.

в. А и Б определяются вместе, остальные раздельно.

г. Г и Д определяются вместе, А, Б и В — раздельно.

6. При элюировании трех органических кислот были получены кривые элюирования, приведенные на рисунке. При анализе смеси этих кислот титровали объемы V_1 , V_2 , V_3 , отобранные в точках, соответствующих максимумам извлечения. Можно ли по

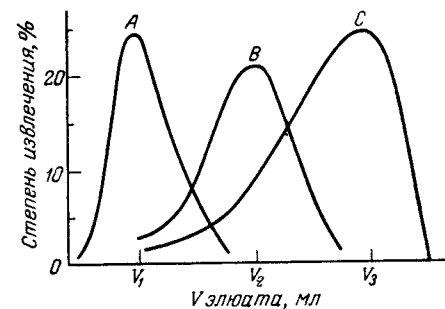


Рисунок к задаче 6.

этим данным определить раздельно содержание кислот в смеси?

Укажите правильный ответ.

а. $V_1 = K \cdot c_A$; $V_2 = K \cdot c_B$; $V_3 = K \cdot c_C$.

б. Раздельное определение провести нельзя.

в. $V_1 = K(c_A + 0,2c_B + 0,1c_C)$; $V_2 = K(c_B + 0,5c_C)$; $V_3 = K \cdot c_C$.

г. Можно провести раздельное определение только компонента В.

7. Для каких целей применяют двухмерную хроматографию на бумаге?

Укажите правильный ответ.

а. Для разделения веществ, из которых одно переносится одним подвижным растворителем; а другое — другим.

б. Для разделения двух веществ с одинаковыми R_f в обоих растворителях.

в. Для разделения веществ, из которых одни имеют близкие R_f в одном растворителе и различные — в другом.

г. Для повышения чувствительности хроматографического метода.

8. От каких факторов зависит скорость перемещения и R_f в бумажной хроматографии?

Укажите правильный ответ.

а. От концентрации определяемого вещества и температуры.

б. От природы бумаги и метода проявления пятна.

в. От применяемого растворителя и давления его пара.

г. От природы вещества и состава применяемого растворителя.

9. Чем отличается распределительная газовая хроматография от адсорбционной?

Укажите правильный ответ.

а. Различия нет.

б. В распределительной хроматографии газы поглощаются пленками различных жидкостей, а в адсорбционной — твердым адсорбентом.

в. Распределительная хроматография дает возможность точнее разделить смеси веществ.

г. В распределительной хроматографии используют более низкие температуры колонки.

10. Можно ли методом газовой хроматографии исследовать газообразные и твердые вещества?

Укажите правильный ответ.

а. Нельзя исследовать ни газообразные, ни твердые вещества.

б. Газообразные вещества можно исследовать, а твердые — нельзя.

в. Можно исследовать любые газообразные вещества, а твердые — только легколетучие.

г. Можно исследовать любые газообразные и твердые вещества.

Глава XIV

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОМБИНИРОВАННЫЕ ЗАДАЧИ

В эту главу включены задачи, охватывающие различные методы физико-химического анализа в сочетании с физико-химическими методами разделения, и несколько задач по кинетическим методам анализа.

§ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Для определения следов меди используют реакцию H_2O_2 с *n*-фенетидином, идущую с образованием окрашенных продуктов и катализируемую солями меди. Для количественного определения исследовано изменение оптической плотности раствора во времени в присутствии различных количеств меди:

Концентрация Cu , мкг/мл	0	0,0015	0,0030	0,0050	0,0075
Оптическая плотность через					
1 мин	0	0,05	0,09	0,11	0,17
2 мин	0,02	0,07	0,13	0,21	0,30
3 мин	0,03	0,12	0,21	0,34	0,43
4 мин	0,05	0,18	0,28	0,43	0,58
5 мин	0,04	0,19	0,36	0,53	0,76

Для раствора с неизвестным содержанием меди в аналогичных условиях были найдены следующие значения оптической плотности:

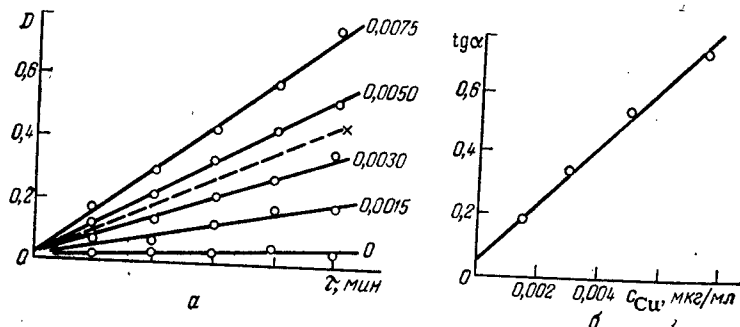
τ , мин . .	1	2	3	4	5
D	0,09	0,17	0,29	0,35	0,45

Определить концентрацию неизвестного раствора.
Решение. На основании данных строим график зависимости оптической плотности от времени (см.

рисунком *a*) и определяем тангенсы наклона полученных прямых:

c_{Cu} , $мкг/мл$. . .	0	0,0015	0,0030	0,0050	0,0075
$tg \alpha$	0,05	0,20	0,35	0,54	0,74

Строим график зависимости $tg \alpha$ от концентрации меди (см. рисунок *б*). Строим график зависимости D от времени для раствора с неизвестным содержанием меди и определяем для этой прямой



Рисунки к примеру 1.

тангенс угла наклона; $tg \alpha = 0,45$. По второму графику находим концентрацию — $0,0043$ $мкг/мл$.

Пример 2. Реакция восстановления иона никеля до металла гипофосфитом катализируется ионами платины. Скорость реакции определяют по изменению полярографической волны Ni через 10 мин после начала реакции. При этом получены следующие данные для нескольких начальных концентраций платины:

c_{Pt} , $мкг/мл$. . .	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h_{Ni} , $мм$	100	76	56,5	44,8	34,8	24,6

Для неизвестной концентрации Pt через 10 мин высота волны Ni в тех же условиях оказалась 41 $мм$. Определить концентрацию платины.

Решение. Для метода фиксированного времени медленных реакций строим калибровочный график в системе $h_{Ni} - c_{Pt}$, для быстрых реакций строим

график в системе $lg h_{Ni} - c_{Pt}$ (см. рисунок). Построив оба графика, можно легко убедиться, что для первого графика линейная зависимость отсутствует.

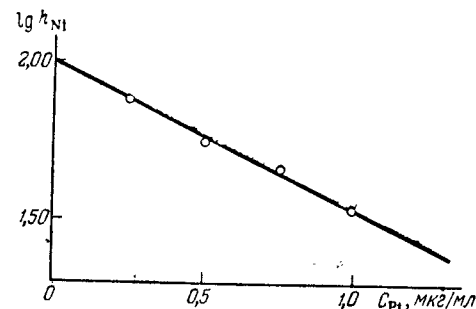


Рисунок к примеру 2.

Это свидетельствует о том, что протекает достаточно быстрая реакция. По графику, приведенному на рисунке, для высоты волны 41 $мм$ ($lg 41 = 1,61$) получаем концентрацию раствора платины $c = 0,83$ $мкг/мл$.

Пример 3. Реакция окисления люцигенина перекисью водорода сопровождается уменьшением люминесценции люцигенина и катализируется осмием. Люминесценция стандартных растворов достигает величины 25 единиц отсчета по шкале люминесцентного фотометра через следующие промежутки времени:

c_{Os} , $мкг/мл$. . .	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
τ , $мин$	11,2	6,25	3,55	2,7	2,17	1,83

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

Решение. В методе фиксированной концентрации используют следующие уравнения:

$$\text{для медленных реакций } \frac{1}{\tau} = \left(\frac{k}{c_{ин}} \right) c_{кат}$$

$$\text{для быстрых реакций } \frac{1}{\tau} = k \lg \left(\frac{c_{ин}^0 - c_{ин}}{c_{ин}^0} \right) c_{кат}$$

Проверяем первую из формул и строим график зависимости $\frac{1}{\tau} - c_{\text{кат}}$:

$c_{\text{кат}}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
τ , мин	11,20	6,25	3,55	2,70	2,17	1,83
$\frac{1}{\tau}$	0,090	0,160	0,285	0,370	0,475	0,545

Полученный график приведен на рисунке. По этому графику определяем значение концентрации

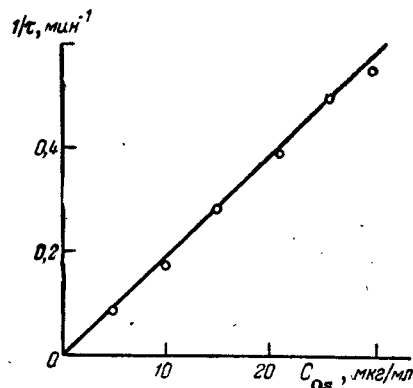


Рисунок к примеру 3.

для определяемого образца по величине $\tau = 4$ мин 25 сек или 4,416 мин; $\frac{1}{\tau} = 0,226$; $c_{\text{Os}} = 1,20$ мг/мл.

§ 2. ЗАДАЧИ

1. Рутений катализирует реакцию восстановления Fe^{3+} хлоридом олова. Для раствора, содержащего разные количества рутения, были получены следующие значения оптической плотности раствора роданида железа во времени:

τ , мин	3	4	5	6	7
Без Ru	0,55	0,50	0,46	0,43	0,40
$2,4 \cdot 10^{-6}$ г Ru	0,48	0,42	0,36	0,31	0,26
$4 \cdot 10^{-6}$ г Ru	0,42	0,35	0,28	0,21	0,15

Определить содержание рутения в растворе, если в тех же условиях значения оптической плотности

раствора изменяются во времени следующим образом:

τ , мин	3	5	7
D	0,39	0,32	0,23

2. При кинетическом определении ванадия методом добавок скорость окисления иодида калия перекисью водорода контролируется оптической плотностью окрашенного раствора иода с крахмалом.

Определить содержание ванадия в растворе, если известно, что оптическая плотность растворов изменялась во времени следующим образом:

τ , мин	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
Без V	0,08	0,12	0,17	0,21	0,29
0,3 мг V	0,20	0,30	0,40	0,50	0,69

3. Ванадий в присутствии винной кислоты катализирует реакцию окисления иодид-иона бромат-ионом. Ход реакции наблюдают по изменению полярографической волны BrO_3^- во времени. При построении калибровочного графика были получены следующие величины для высоты волны:

Концентрация V мг-ион/мл $\cdot 10^6$	0	3	5	7,5	10
Высота волны, мм через					
0 мин	110	102	95	105	100
2 мин	108	97	89	95	88
4 мин	107	95	84	85	77
6 мин	108	91	79	78	65
8 мин	105	87	71	68	55
10 мин	103	79	65	62	47

Исследуемый раствор был разбавлен в 25 раз и после добавления 2,5 мл этого раствора к смеси иодида и бромата калия были получены следующие данные:

τ , мин	0	3	6	8,5	10
h , мм	90	81	69	62	58

Определить концентрацию ванадия в исследуемом растворе (в мг/мл).

4. Реакция окисления ализарина перекисью водорода катализируется солями кобальта (см. рисунок).

При экстракции 10 мл хлороформа диэтилдитиокарбамата кобальта из 100 мл водной фазы оптическая плотность хлороформного слоя была 0,54. После

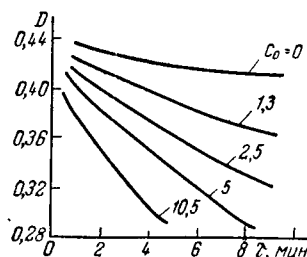
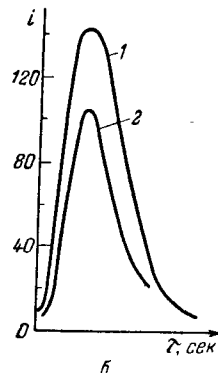
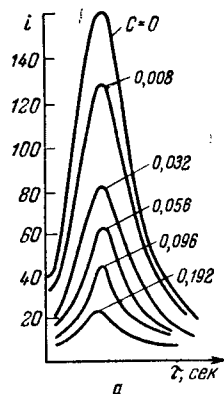


Рисунок к задаче 4. Кривые изменения оптической плотности раствора во времени при различных концентрациях кобальта. Цифры на кривых — концентрация C_0 (в $\text{ммоль/л} \cdot 10^3$).

добавления 0,25 мл раствора с концентрацией кобальта 10 мг/мл оптическая плотность возросла до 0,68. К катализируемой смеси прибавили 2 мл водного раствора кобальта и получили следующие значения изменения оптической плотности во времени:

τ , мин	2	5	7	10
D	0,42	0,36	0,33	0,30

Определить извлечение кобальта в процессе экстракции (в %).



Рисунки к задаче 5.

5**. На рисунке а приведены кривые зависимости интенсивности хемилюминесценции люминола с аммиаком меди и перекисью водорода от вре-

мени при различном содержании флороглюцина — ингибитора этой реакции (числа на кривых — содержание флороглюцина в мг/мл).

При исследовании неизвестного раствора флороглюцина были получены кривые до добавки (1) и после добавки (2) раствора люминола с аммиаком меди, приведенные на рисунке б.

Определить концентрацию флороглюцина в растворе (в моль/л).

6. Микроколичества молибдена в растворе определяют по каталитически ускоряемой молибденом реакции окисления иодид-иона перекисью водорода. Скорость реакции контролируется по величине оптической плотности окрашенного раствора иодида с крахмалом.

Рассчитать содержание Мо (в мкг/100 мл) в исследуемом растворе, если изменение оптической плотности исследуемого и стандартных растворов во времени характеризуется следующей зависимостью:

τ , мин	1,5	3,0	5,0	7,0
D растворов, содержащих Мо				
0 мкг/100 мл	0,03	0,05	0,10	0,13
0,1 мкг/100 мл	0,04	0,09	0,15	0,21
0,2 мкг/100 мл	0,06	0,13	0,21	0,29
0,3 мкг/100 мл	0,08	0,16	0,26	0,37
исследуемого	0,07	0,14	0,23	0,33

7. Концентрацию железа определяют по каталитически ускоряемой железом реакции окисления кислотного хром темно-синего перекисью водорода. При содержании железа 0,01; 0,02 и 0,03 мкг/мл оптические плотности растворов за 8 мин уменьшились от 0,40 до 0,30; 0,18 и 0,10 соответственно.

Рассчитать концентрацию железа в исследуемом растворе, если известно, что первоначальная оптическая плотность исследуемого раствора в тех же условиях за 8 мин уменьшилась от 0,40 до 0,25.

8. Реакция окисления аммиака до NO_2^- перекисью водорода катализируется кобальтом. Образующийся ион NO_2^- определяют по окраске с гваяколом в сернокислотной среде. Через 5 мин после добавления реактива для растворов с различным содержанием

кобальта были получены следующие значения оптической плотности:

c , мкг/мл .	0	0,5	1,0	1,5	2,0
D	0,08	0,28	0,50	0,72	0,88

Навеску сплава 0,8 г, содержащего следы кобальта, растворили в кислоте и раствор разбавили до 100 мл. Оптическая плотность аммиачного раствора после прибавления к нему 2 мл полученного раствора в указанных условиях через 5 мин была 0,62.

Определить содержание кобальта (в %).

9. Реакция окисления иона тиосульфата катализируется титаном. Ход реакции наблюдают по возрастанию мутности раствора за счет образующейся суспензии BaSO_4 . При фототурбидиметрическом исследовании отмечали время достижения постоянной мутности, соответствующей оптической плотности 0,25. В зависимости от концентрации титана были получены следующие данные:

c_{Ti} , мкг/л	1	3	5,5	7,0	10
τ , сек	2000	750	400	292	214

Из навески минерала 0,055 г после сплавления и обработки было получено 100 мл раствора. После добавления 1 мл полученного раствора к раствору, содержащему тиосульфат-ион, оптическая плотность 0,25 была достигнута через 345 сек.

Определить содержание TiO_2 в минерале (в %). Объем фотометрируемого раствора во всех случаях составлял 50 мл.

10**. Каталитическая реакция окисления иодиона перекисью водорода катализируется вольфрамом. Ход реакции наблюдают по возрастанию тока между электродами, опущенными в 50 мл раствора. При исследовании методом фиксированной концентрации отмечали время достижения тока силой 25 ма. В зависимости от концентрации вольфрама были получены следующие данные:

c_{W} , $\text{моль/л} \cdot 10^7$. . .	0	2	4	6	8	10
τ , мин	25	7,43	4,55	3,22	2,33	1,95

Навеску монокристалла сульфида кадмия 0,250 г растворили и после обработки разбавили раствор до 50 мл. Ток 25 ма для 1 мл полученного раствора, содержащего примесь вольфрама, был достигнут через 5 мин 28 сек.

Определить концентрацию вольфрама в сульфиде кадмия (в атом/см^3).

11. Окисление фенилендиамина иодатом калия с образованием окрашенных продуктов реакции катализируется ионами вольфрама. При определении методом фиксированного времени через 15 мин при разных концентрациях вольфрама были получены следующие оптические плотности:

c , мкг/мл	0	0,25	0,60	0,75	1,00
D	0,12	0,38	0,60	0,74	0,93

Навеску шлаков вольфрамового производства 1,5 г растворили в кислоте, обработали и разбавили раствор до 100 мл. Оптическая плотность 5 мл этого раствора через 15 мин была 0,67.

Определить потерю вольфрама в 1 т шлаков. Объем окрашенного раствора во всех случаях 100 мл.

12*. Определить электропроводность 0,1 н. раствора CuCl_2 при 20°C, если объем ячейки 25 мл, площадь электродов 0,75 см^2 , а расстояние между ними 0,5 см. Как изменится электропроводность после 10 мин электролиза при токе 1,5 а?

13**. Спиртовой раствор 1-ментона и α -вторичного бромистого бутила в трубке длиной 10 см вращает плоскость поляризации на $+3,2^\circ$.

Определить содержание этих веществ в растворе, если удельное вращение плоскости поляризации для них равно $-29,6$ и $+10,8^\circ$ соответственно, а масса сухого остатка 12,56 г.

14. Для диаллиламиноэтилметакрилата константа диффузионного тока в растворе формамида равна 3,45 мкА/ммоль , а после добавления фенола она становится равной 4,08 мкА/ммоль . Для диаллиламиноэтилакрилата эти значения соответственно равны 2,16 и 4,34 мкА/ммоль . Диффузионный ток смеси этих веществ в водном растворе диметилформамида

оказался равным 13,38 мка, а после добавления равного объема фенола — 10,59 мка.

Определить концентрацию составных частей (учесть разбавление раствора после добавления фенола).

15. При фотометрическом определении железа роданидным методом 0,1 М раствор роданида железа разбавляют в 20 раз и при 100%-ном избытке реагента общая ошибка определения составляет ± 10 отн.%. При определении содержания железа спектральным методом в трех эталонах ошибка определения не превышает ± 5 отн.%.

Определить, можно ли получить фотометрическим методом более точные результаты анализа, чем спектральным, и если возможно, то при каких условиях?

Ошибка фотометрического метода определяется только измерениями и отклонением от закона Бугера — Ламберта — Бера при разбавлении окрашенного раствора. По методике фотометрического анализа окрашенный раствор следует обязательно разбавлять не менее чем в 20 раз.

16. Коэффициенты распределения при экстрагировании ванадия диизоаллилпирофосфорной кислотой из 0,5 н. соляной кислоты равны для V^{IV} 50 и для V^V 5,5, а из 10 н. соляной кислоты — соответственно 2,8 и 83. Для 560 нм молярный коэффициент поглощения экстракта V^{IV} равен 200, а V^V — 670. После экстрагирования из 0,5 и 10 н. соляной кислоты оптические плотности экстрактов в кювете с толщиной слоя 2 см были соответственно 0,61 и 1,61.

Определить концентрацию V^{IV} и V^V в исходном растворе (в моль/л), если отношение объемов неорганической фазы к водной в процессе экстракции составляло 1:10.

17. Угол вращения плоскости поляризации смеси глюкозы ($[\alpha] = +55,5^\circ$) и фруктозы ($[\alpha] = -96^\circ$) в трубке длиной 10 см при $\lambda = 546$ нм равен $-7,95^\circ$. Разлагают 10 мл раствора смеси сахаров боргидридом калия и определяют после реакции количество непрореагировавшего боргидрида по количеству выделившегося H_2 при разложении HCl.

Определить содержание глюкозы и фруктозы в 100 мл раствора, если известно, что из боргидрида

калия, необходимого для разложения 10 мл раствора, до реакции с сахарами выделилось 240 мл H_2 , а после реакции — 72 мл.

18. Для экстракционно-фотометрического определения серебра его извлекают диэтилдитиофосфатом, содержащим радиоактивный фосфор ^{32}P . Комплекс полученного серебра экстрагируют CCl_4 , активность которого измеряют. В холостом опыте активность CCl_4 была 125 имп/мин. Эталонная проба, содержащая 50 мкг серебра в 50 мл, после экстракции 10 мл CCl_4 показала активность 3820 имп/мин. Из навески исследуемого материала 1,2 г после соответствующей обработки было получено 25 мл раствора, из которого комплекс серебра с диэтилдитиофосфатом был извлечен 10 мл CCl_4 . Активность экстракта оказалась равной 1220 имп/мин.

Определить содержание серебра в минерале (в %).

19. Для определения коэффициента распределения при экстракции Fe^{3+} из солянокислотного раствора равным объемом этилового эфира применяли фотоколориметрический и потенциометрический методы. Остаток Fe^{3+} в солянокислотном растворе разбавили до 100 мл и определяли фотоколориметрически; D оказалась равной 0,300. В органической фазе железо определяли потенциометрически; объем раствора железа после соответствующей обработки был равен 50 мл. Раствор восстановленного железа титровали раствором $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде, титр раствора $K_2Cr_2O_7$ по железу (II) равен 0,00032. Были получены следующие данные:

$V_{K_2Cr_2O_7}, \text{ мл}$	5	6	6,5	7,0	7,5	8,0	8,25	8,50
$E, \text{ мв}$	435	431	435	438	450	500	545	600
$V_{K_2Cr_2O_7}, \text{ мл}$	8,75	9,00	9,25	9,50	10,0	10,5	11	
$E, \text{ мв}$	655	700	728	750	753	756	760	

Для построения калибровочного графика при фотометрическом определении были использованы следующие значения оптической плотности в зависимости от концентрации железа:

$c, \text{ мг/100 мл}$	0,2	0,4	0,6	0,8
D	0,21	0,40	0,59	0,78

Определить коэффициент распределения трехвалентного железа между водой и этиловым эфиром.

20 **. Образец монокристалла селенида кадмия растворили в кислоте и разбавили до 25 мл. Аликвотную часть этого раствора 5 мл обработали для полярографического определения кадмия и разбавили до 10 мл. Полярографический пик соответствовал 3,6 мка. Пик кадмия при концентрации его в растворе 0,1 мг/мл соответствовал 1,9 мка.

Селен в растворе селенида кадмия определяли фотометрически. Для этого аликвотную часть 2 мл после соответствующей обработки разбавили до 25 мл и оптическая плотность раствора оказалась 0,35. При добавлении к этому раствору 1 мл стандартного раствора с концентрацией селена 0,1 мг/мл оптическая плотность увеличилась до 0,42.

Определить избыточную фазу в монокристалле (в мол. %).

21 **. При анализе монокристалла полупроводникового образца предполагаемого состава CdGeAs_2 кадмий и германий определяли полярографически, а мышьяк — фотометрически. Из навески 25 мг после растворения было получено 10 мл раствора. Для полярографического определения кадмия 1 мл раствора был разбавлен раствором-фоном до 10 мл и пик кадмия соответствовал 18,9 ма. После добавления 1 мл стандартного раствора с концентрацией кадмия 1 мг/мл пик соответствовал 38,4 ма. Для определения германия из аликвотной части 2 мл после соответствующей обработки было получено 5 мл раствора; пик германия соответствовал 10,3 ма. При полярографировании стандартного раствора с концентрацией германия 0,2 мг/мл пик соответствовал 11,7 ма. Для фотометрического определения мышьяка 1 мл исходного раствора после соответствующей обработки разбавили до 35 мл; оптическая плотность его оказалась 0,58. После добавления 0,0250 мг мышьяка она увеличилась до 0,89.

Определить, соответствует ли монокристалл заданному составу? Определить количество и состав избыточной фазы.

22. Никель из водного раствора объемом 100 мл экстрагируют в виде диметилглиоксимины 10 мл хлороформа и разбавляют экстракт хлороформом до

25 мл. Аликвотные части раствора 5 мл фотометрируют методом добавок.

Рассчитать содержание никеля в исследуемом растворе (в мкг) с учетом степени экстракции, если известно, что оптические плотности хлороформных экстрактов с добавкой 20 мкг никеля и без нее равны соответственно 0,45 и 0,20. Коэффициент распределения диметилглиоксимины никеля в системе хлороформ — вода равен 410.

23. Процесс комплексообразования ионов цинка с пиридил-2-азопарадиметиланилином исследуют потенциометрическим методом. Величина константы устойчивости, рассчитанная по опытным данным и экстраполированная к нулевой ионной силе раствора, составляет при 25 и 35°С соответственно 229 и 208.

Рассчитать термодинамические характеристики процесса комплексообразования и написать наиболее вероятное уравнение реакции, если известно, что состав образующегося комплекса отвечает отношению 1 : 1.

Глава XV

УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ И ОТВЕТЫ

§ 1. УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Глава I

23 и 24. По данным первой серии опытов рассчитать ошибку колориметрирования. По данным второй серии опытов рассчитать ошибку колориметрирования и химической обработки и затем отдельно ошибку химической обработки. По данным третьей серии опытов рассчитать общую ошибку определения и затем отдельно ошибку отбора пробы для анализа.

28. При решении надо сначала графически определить c_0 , а затем вывести уравнение указанного типа.

29. Между растворимостью газа S и температурой T существует зависимость

$$\lg S = A + \frac{B}{T}$$

Глава II

20. Концентрацию примеси (в атом/см³) рассчитывают по уравнению

$$n = \frac{x d_{\text{основы}}}{A_{\text{прим}}} \cdot 6,02 \cdot 10^{21}$$

где x — содержание примеси, вес. %.

22. См. указание к задаче 20.

23. Данные о пределах концентраций, для которых применим закон Бугера — Ламберта — Бера, — см. «Справочник химика», т. IV.

25. Данные о допустимой концентрации As_2O_3 в воздухе см. — «Справочник химика», дополнит. т.

29. См. указания к задаче 25.

22. См. указания к задаче 20 гл. II.

30. Подсчитываем среднее значение показаний фотометра во времени и по нему определяем количество NO_2 .

33. См. указания к задаче 25 (гл. II).

35, 36, 37, 38, 42 — Теорию методов расчета см. в книге Булатов М. Н., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия», 1968, стр. 177—209.

39. Данные об инфракрасных спектрах ксилолов см. в книге Кесслер И.; Методы инфракрасных спектроскопии в химическом анализе, Изд. «Мир», 1964, стр. 230.

41. Рекомендуется воспользоваться таблицей характеристических частот, приведенной в книге Накинаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», 1965.

Глава IV

17. По данным анализа вычислить формулу соединения и его молекулярный вес. Рассчитать его молярную рефракцию и сравнить ее с возможными вариантами связей в этом соединении и их групповыми рефракциями.

Глава V

11. По значению концентрации определить по формуле удельное вращение плоскости поляризации, а затем рассчитывать вращение при данной концентрации.

14. По значению вращения плоскости поляризации при произвольно выбранном значении удельного вращения плоскости поляризации определить концентрацию раствора, а затем пересчитать, учитывая значение удельного вращения при найденной концентрации.

Глава VI

13. См. указание к задаче 20 гл. II.

18. См. указание к задаче 30 гл. III.

Глава VII

13. Построить калибровочный график $n - \lg c$ приняв, что $n \sim I_{отн}$; отрезки, соответствующие изменению концентрации на один порядок, на обеих осях должны быть одинаковыми.

14. Состав латуни найти в справочнике для металлургов, а соответствующие спектральные линии найти по таблицам спектральных линий.

15. Воспользоваться формулой термического возбуждения

$$N_B = AN_0 e^{-E_B/kT}$$

где N_B — концентрация возбужденных атомов; N_0 — общая концентрация нейтральных атомов в источнике света; E_B — энергия возбужденного уровня, эв.

Принять $A = 1$; $k = 8,616 \cdot 10^{-5}$ эв/град.

17. См. книгу Вайнштейн Э., Кахан М. «Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии», Изд. АН СССР, 1953.

20. Измерить соотношение интенсивности линий ниобия и титана I_{Nb}/I_{Ti} по характеристической кривой спектра для исходной пробы и для спектра пробы с добавкой ниобия. Построить график в координатах $\Delta c_1 - I_{Nb}/I_{Ti}$ по этим двум точкам с абсциссами $\Delta c = 0$ и $\Delta c = 0,2\%$.

Продолжить график до пересечения с осью абсцисс. Искомая концентрация c_x равна абсолютной величине абсциссы точки пересечения.

21. Воспользоваться формулой

$$c_{Mn} \% = \frac{100 - (a + c_{Si})}{1 + c_{Fe}/c_{Mn}}$$

где a — сумма примесей, не определяемых спектральным путем.

24. Определить $\lg I_{ан}$ в каждом спектре пробы, усреднить результаты и по $\lg I_{ан}$ определять c .

26. Воспользоваться формулой для подсчета ошибок анализа по ошибкам отсчета

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2,3 \Delta n}{kbn}$$

где k — число делений на порядок концентрации; b — тангенс угла наклона калибровочного графика.

Об изменении калибровочного графика свидетельствует то, что проверочный отсчет отличается от прежнего более чем на $2\Delta n/\sqrt{3}$ (Δn — среднеквадратичная ошибка измерения величины n). Для проверки построить калибровочные графики при $k = 400$ мм (см. указание к задаче 13).

30. См. пояснение к задаче 17.

Глава VIII

20. Составить два уравнения по массе осадка и по расходу тока на выделенные смеси металлов.

Глава X

21, 22, 32. Теорию этих определений см. в книге Алесковский В. Б. и др., Изд. «Химия», 1970.

Глава XI

26. Составить два уравнения по силе тока до и после добавления фенола.

27. По графику температурной зависимости привести высоту волны при 45° к высоте волны при 30° и по калибровочному графику определить концентрацию.

29. Диффузионный характер волны проверить по прямолинейности графика в координатах $\lg \frac{1}{t_g - t} - E$.

По полученным данным определить высоту волны при высоте ртутного столба 360 мм и по калибровочному графику рассчитать концентрацию.

30, 31. С методами расчета констант устойчивости комплексов познакомиться по книге Россотти Ф., Россотти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, Изд. «Мир», 1965.

Глава XII

23. Выбрав величины m/e , для которых процент наибольший для данной составной части, составить систему уравнений, и решив их, определить содержание в смеси.

25. Начертить пики на миллиметровой бумаге и подсчитать их площади.

Глава XIII

13. Построить график зависимости между концентрациями в логарифмической системе координат и определить константы уравнения.

Глава XIV

5. По данным рисунка построить график относительного уменьшения интенсивности хемилюминесценции от концентрации флороглюцина и по этому графику определить неизвестную концентрацию, рассчитав для нее относительное уменьшение хемилюминесценции.

10. См. указание к задаче 20 гл. II.

13. По массе осадка и вращению плоскости поляризации составить два уравнения, по ним определить концентрации.

20, 21. Рассчитать содержание компонентов в мольных долях и выделив долю, приходящуюся на селенид кадмия, определить избыточную фазу.

§ 2. ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

При решении задач по физико-химическим методам анализа часто приходится пользоваться составлением графиков и калибровочных кривых. От выбранного масштаба и точности проведения кривой зависит результат. При расчетах можно использовать таблицы логарифмов, логарифмические линейки, счетные машины; в зависимости от того, что использовалось для расчета, ответ может меняться. Нормировать составление графиков и применяемые расчетные средства авторы не находят возможным. Поэтому отклонение на 3—5% от приведенных в ответах величин не должно считаться ошибкой. Это отклонение лежит в пределах обычной точности физико-химических измерений в лабораторных условиях.

Глава I

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. $91,2 \pm 1,4$. II. $42,0 \pm 2$. III. $8,8^{+2,1}_{-2,4}$. IV. 987 ± 3 . V. $19,5 \pm 0,6$. VI. $0,049$. VII. 171^{+8}_{-29} . VIII. $11,4^{+0,9}_{-1,5}$.

2. I. $x - \lg \frac{1}{y}$. II. $x - \frac{1}{\lg y}$. III. $\lg \frac{1}{x} - y$. IV. $\frac{1}{x} - \lg y$. V. $\frac{1}{\lg x} - \lg y$. VI. $\lg x - y$. VII. $\frac{1}{\lg x} - \frac{1}{y}$. VIII. $x^3 - y^2$.

3. I. $c = 55,6 \pm 0,2\%$. II. $c = 0,055 \pm 0,003\%$. III. $c = (3 \pm 1) 10^{-5}\%$. IV. $c = 15,2 \pm 0,1\%$. V. $c = 115,1 \pm 0,2$ мг. VI. $c = 9,66 \pm 0,03\%$. VII. $N = 0,034 \pm 0,0001$. VIII. $c = 2,63 \pm 0,02\%$.

§ 3. Задачи

1. $(31,1 \pm 0,1)\%$.

2. I аналитик: случайная ошибка $\pm 0,06\%$, систематическая ошибка $+0,01\%$, два измерения — грубые ошибки по критерию $3S_x$.

II аналитик: случайная ошибка $\pm 0,02\%$, систематическая ошибка $+0,09\%$, четыре измерения — грубые ошибки по критерию $3S_x$.

3. I аналитик: $S_x = 6,4$, четыре грубые ошибки, систематическая отрицательная ошибка.

II аналитик: $S_x = 7,0$, три грубые ошибки.

III аналитик: $S_x = 2,9$, две грубые ошибки.

4. $S_x = 1,5$ мкг. При малых концентрациях систематическая отрицательная ошибка, а при больших — положительная.

5. 83,88 ма.

6. $V_1 = 12,67$ мл, $V_2 = 18,68$ мл.

7. $M = 87,8 \pm 0,7$. Наибольшая ошибка за счет измерения температуры.

8. 2,67.

9. $(3,560 \pm 0,006) 10^{-3}$. Наибольшая ошибка за счет измерения объема пипеткой и бюреткой.

10. $A = -14 + 3,7 B$.

11. $(1,15_{-0,08}^{+0,14}) 10^{-3}$.

12. Система координат $\frac{1}{\lg \frac{P}{A}} - 1/t$.

13. $c_{Cu} = 11,48 \pm 0,01 \%$. Систематическая ошибка $-0,10 \%$.

14. $c_{MgCl_2} = (0,0106 \pm 0,0001) \text{ г/мл}$. Все серии определений по Q -критерию сопоставимы.

15. $t_1 = 7,88^\circ \text{C}$, $t_2 = 18,22^\circ \text{C}$.

16. $0,121 \pm 0,01$.

17. $\lg C = -0,966 \pm 0,675 \lg A$.

18. $R = 26,19 \pm 0,03$. Ошибка всех измерений примерно одинакова.

19. $\lg \eta = -0,235 + 125 1/T$, $T = 423^\circ \text{C}$.

20. $\frac{C_B^{1,68}}{C_0} = 5,4 \cdot 10^{-2}$.

21. Системы координат $\lg \lg 100 y - \lg \sin x$, $10^y - \frac{1}{\sin x}$; $\frac{1}{\lg y} - \lg x$.

22. Соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

I аналитик: $\varepsilon_\alpha = 0,0007$; II аналитик: $\varepsilon_\alpha = 0,0004$; III аналитик: $\varepsilon_\alpha = 0,0021$.

23. $c_{N1} = 2,50 \pm 0,20 \%$. Отбор пробы, $\varepsilon = 0,03$; обработка пробы, $\varepsilon = 0,14$; определение, $\varepsilon = 0,01$.

24. Отбор пробы, $\varepsilon = 0,01$; обработка пробы, $\varepsilon = 0,08$; определение, $\varepsilon = 0,06$.

25. $c_{Zn} = 3,50 \pm 0,06$. В определениях очень много (до 60%) грубых ошибок.

26. $i = 0,50 + 6 \cdot 10^{-3} t$; $t = 225^\circ \text{C}$.

27. $100,06 \text{ мл}$.

28. $c_0 = 2,32 \%$; $c_0 - c_\tau = -0,79 + 1,57 \lg \tau$, $\tau = 80 \text{ мин}$.

29. $\lg P = -3,525 + 10^3/T$, $t = 308^\circ \text{C}$.

30. $y^3 = \frac{3,48}{x^2}$.

31. $\Delta \lambda = 2(\Delta r + \Delta a + \Delta b)$.

§ 4. ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОПРОСА

1. в. 2. б. 3. б. 4. г. 5. а. 6. а. 7. г. 8. а.
9. г. 10. б.

Глава II

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 0,016. II. 0,128. III. $8 \cdot 10^{-4}$. IV. 0,120.
V. 0,28. VI. 0,465. VII. 0,75. VIII. 0,22.

2. I. 10,75. II. 0,195. III. 112. IV. 136. V. 10,7.
VI. 0,54. VII. 0,33. VIII. 84,7.

3. I. 4,4. II. 1,46. III. 405. IV. 5,15. V. 18,1.
VI. 27,8. VII. $8,25 \cdot 10^{-4}$. VIII. 40.

§ 3. Задачи

1. 35% первоначальной.

2. 0,37%.

3. 33,3%.

4. 0,025%.

5. 14,05%.

6. 2950 мг/л.

7. 22,5 мг/л.

8. 1,12%.

9. 1,29%.

10. 0,29%.

11. 8,40%.

12. 176 мг/л.

13. 3,75 см.

§ 3. Задачи

14. 18,6%.
15. 0,321 М.
16. 39,2 кг $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
17. 4,99%.
18. 39 мг/л, ошибка без учета поправок 7%.
19. $c = 2,4 \pm 0,1$, наибольшая ошибка за счет навески для приготовления стандартов.
20. $1,17 \cdot 10^{18}$ атом/см³.
21. Концентрация может быть измерена от 0,24 до 490 мг/мл.
22. Навеска образца 26,6 мг.
23. $2,22 \cdot 10^{-2}\%$.
24. 0,445%.
25. $c = 4$ мг/м³, выше допустимой в 13 раз.
26. $6,06 \cdot 10^{-2}\%$.
27. 0,64%.
28. $c = (0,67 \pm 0,03)\%$ Р, основная ошибка измерения за счет определения содержания Р в стандартном образце и измерения толщин слоев.
29. $c = 562$ мг/мл, выше допустимой в 11 раз.

§ 4. Задания для программированного опроса

1. б. 2. г. 3. в. 4. с. 5. в. 6. б. 7. в. 8. а.
10. в.

Глава III

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 0,58. II. 1,1. III. 14,85. IV. $5,12 \cdot 10^{-3}$. V. 5,66. VI. 0,366. VII. 3,16. VIII. 1,48.
2. I. $6,25 \cdot 10^{-2}$. II. $6,74 \cdot 10^{-2}$. III. 6,25. IV. 32,5. V. 5,98. VI. 15,73. VII. 840. VIII. 62,4.
3. I. 2,13. II. $2,27 \cdot 10^{-4}$. III. 1,32. IV. $1,07 \cdot 10^4$. V. 0,5. VI. 0,121. VII. 0,208. VIII. $1,18 \cdot 10^{-2}$.

1. 0,335.
2. 0,0275%.
3. 5,84 мг/л.
4. 2,04%.
5. 1,46%.
6. 4650.
7. $(6,6 \pm 0,8)\%$.
8. 0,44%.
9. 1,29%.
10. 0,118%.
11. 0,186 мг/мл.
12. 0,006 г·экв/л.
13. 0,3%.
14. $(2,87 \pm 0,08)\%$.
15. 12,3 г/м³.
16. $7,6 \cdot 10^{-2}\%$.
17. $c_{\text{Ni}} = 0,10\%$, $c_{\text{Co}} = 0,85\%$.
18. 0,23%.
19. 6,0 мг.
20. $\frac{g}{V} \simeq 1$.
21. 0,207 мг.
22. $1,17 \cdot 10^{20}$ атом/см³.
23. 14%.
24. 0,42 мкг/мл.
25. 0,236 мг.
26. $1,96 \cdot 10^{-5}$ мг/мл.
27. $1,04 \cdot 10^5$.
28. А — 94,6%, В — 99,0%.

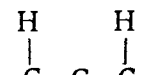
29. $K_2Cr_2O_7$ — 3,02 г, $CuSO_4$ — 1,21 г, ошибка без учета поправок для $K_2Cr_2O_7$ — 2%, для $CuSO_4$ — 53%.
30. 121 кг.
31. Bi — $4,33 \cdot 10^{-3}$ г, Pb — $7,86 \cdot 10^{-3}$ г.
32. $c_{Mn} = \frac{2,6D_{425} - 0,147D_{360}}{2} \cdot 10^{-4} M$.
33. $c = 0,03$ мг/м³, допустимая норма 0,3 мг/м³.
34. $c_{Cu} = 3,01 \cdot 10^{-5} M$, $c_{Co} = 1,97 \cdot 10^{-5} M$, $c_{Ni} = 1,02 \cdot 10^{-3} M$.
35. $1,61 \cdot 10^{-8} M$.
36. $7,06 \cdot 10^{-7}$.
37. $R:Co = 3:1$.
38. ПАР:Рб = 1:1.
39. Определяется ортоксилол $c = 1,9 \cdot 10^{-5}$ г/мл, $D = 1,86 \cdot 10^4$ с.
40. Концентрации 2,3-ДМГ — 0,302 М, 2,5-ДМГ — 0,528 М, 2,3,4-ТМП — 0,206 М.
41. Колебания 686 см⁻¹, 750 см⁻¹, 3100 см⁻¹ соответствуют группе $\equiv C-H$, 2260 см⁻¹ — группе $-N=C=O$, 1510 см⁻¹, 1600 см⁻¹ — -C-.
42. $K = 6,37 \cdot 10^{-12}$.

Глава IV

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 25,20. II. 19,05. III. 31,92. IV. 12,93. V. 23,81. VI. 26,94. VII. 17,42. VIII. 32,36.
2. I. 1,3449. II. 50° 04'. III. 1,8053. IV. 62° 39'. V. 1,6532. VI. 1,5721. VII. 1,3369. VIII. 60° 76'.
3. I. 4,49. II. 0,033. III. 22,44. IV. 0,760. V. 0,35. VI. 0,153. VII. 4,1. VIII. 20,8%.

§ 3. Задачи

1. $c_1 = 15,5\%$.
2. $c_1 = 51\%$, $c_2 = 93\%$.
3. $c_1 = 9,6\%$, $c_2 = 23,2\%$.
4. $6,9 \cdot 10^{-3}$ г/мл.
5. 1,415.
6. 53,5.
7. 12,9%.
8. 3,97 г/м³.
9. 16,2.
10. 1,744.
11. 1,246 н.
12. 24,8 объема. %.
13. $R = 43,6$, соответствует структура $H_3C-CH_2-C \equiv C-CH_2-CH \equiv CH-CH_2-$
 $-CH_2-CH_2$, где $R = 46,6$.
14. 14,5.
15. 0,32%.
17. .
18. 7,952 л.

§ 4. Задания для программированного опроса

1. в. 2. б. 3. г. 4. а. 5. в. 6. г. 7. в. 8. б.
9. г. 10. в.

Глава V

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 0,882. II. 0,28. III. —104°. IV. 1,57°. V. 1,32. VI. 172°. VII. 10. VIII. 184,5.

§ 3. Задачи

1. $131,2^\circ$.
2. $14,60^\circ$.
3. $0,048^\circ$.
4. $\alpha_{589} = 52^\circ 1'$, $\alpha_{486} = 80^\circ$, $\alpha_{434} = 104^\circ$.
5. $0,60$ г/100 мл.
6. $0,67$ г/100 мл.
7. $c_1 = 18,0\%$, $c_2 = 27,2\%$.
8. $0,716$ М.
9. $66,5 \pm 0,8^\circ$.
10. $1,52$ г/100 мл.
11. $\beta_1 = 3,85^\circ$, $\beta_2 = 3,97^\circ$, $\beta_3 = 3,83^\circ$.
12. $59,5\%$.
13. $(3,39 \pm 0,08)\%$.
14. $37,1\%$.
15. 90% .
16. $c_{\text{сн}} = 0,51$, $c_{\text{сп}} = 11,5\%$.
17. $c_{\text{пэф}} = \frac{1,64\beta_{546}}{l}$, $c_{\text{эф}} = \frac{\beta_{334} - 3,18\beta_{546}}{0,05l}$.
18. Прогидролизовано 16% сахарозы.
19. $c_c = 43,6$ мг/мл, $c_r = 12,5$ мг/мл.

Глава VI

§ 1. Задачи

1. $(35,3 \pm 0,7)$ мг/мл.
2. $0,546\%$.
3. $10,8$ г/м³.
4. $53,1\%$.
5. $1,45 \cdot 10^{-2}\%$.
6. $11,0$ мкг/мл

7. $1,3 \cdot 10^{-2}\%$.

8. $1,25\%$.

9. $1,26 \cdot 10^{-2}$ мг/мл.

10. $8,7 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

11. $0,013\%$.

12. $7,4 \cdot 10^{-5}\%$, квалификация «ч».

13. $5,65 \cdot 10^{16}$ атом/см³.

14. 30 г/м³.

15. $0,017$ кг/т.

16. $\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{l_0^2}\right) 10^4 = 0,260 \cdot c \cdot 10^{-7}$, $c = 2,92 \times$
 $\times 10^{-7}$ г-ион/л.

17. $7,8$ мг/л.

18. $129,2$ кг.

§ 2. Задания для программированного опроса

1. б. 2. а. 3. в. 4. г. 5. в. 6. г. 7. в. 8. г.
 9. а. 10. б.

Глава VII

§ 2. Многовариантные задачи

1 и 2 — см. таблицы спектральных линий.

4. I. 0,46. II. 1,5. III. 0,06. IV. 0,89. V. 0,54. VI. 0,07. VII. 0,84.

5. I. 18,98. II. 21,15. III. 345,86. IV. 7,54. V. 641,102. VI. 5,51. VII. 402,344.

6. I. 0,0165; 0,0165. II. 0,0165; 0,033. III. 0,2; 0,2. IV. 0,039; 0,019. V. 0,26; 0,20. VI. 0,125; 0,09. VII. 0,078; 0,078. VIII. 0,13; 0,13.

7. I. 0,32. II. 0,28. III. 0,26. IV. 0,56. V. 0,53. VI. 0,41. VII. 0,50. VIII. 0,38.

§ 3. Задачи

1. Линейная дисперсия увеличится в 2,25 раза.
2. 200—320 нм.
3. 66 спектрограмм.
4. На 60 мм.
5. Время освещения увеличить в 10 раз при коэффициенте $\rho = 1$.
6. Уменьшить площадь в 10 раз или снизить напряжение до 800 в.
7. I. Сталь углеродистая. II. Сталь ШХ6.
8. I проба: $c_{Mn} = 1,52 \pm 0,16\%$, $c_{Si} = 5 \pm 0,015\%$, $c_{Mo} = 0,25 \pm 0,02$, $c_{Cr} = 0,25 \pm 0,025\%$, $c_{Ni} = 0,38 \pm 0,04\%$.
9. В период 0—3 ч $c = 0,086$ мг/л, в период 3—6 ч $c = 0,064$ мг/л, в период 6—9 ч $c = 0,138$ мг/л.
10. I образец: $c_{Mn} = 1,18 \pm 0,07\%$, $c_{Cr} = 1,24 \pm 0,07\%$.
11. В неоне $c = 0,0024 \pm 0,0003\%$.
12. I проба: $c = 17,7$ мг/л ± 25 .
13. $c_{Mn} = 0,050\%$; $c_{Mg} = 0,39\%$; $c_{Ca} = 2,98\%$.
16. Для ИСП-30 $R_{эф} = 0,012$.
17. Повлияет на график, построенный по линиям $CuK_{\alpha_{1,2}}$ и $NiK_{\alpha_{1,2}}$.
19. 0,35%.
20. 0,13%.
21. 80,5%.
22. I проба: $c_{Fe} = 9,1 \pm 0,73\%$, $c_{Zn} = 5,9 \pm 0,44\%$.
23. I раствор: $c = 7,25 \pm 0,58$ мкг/мл.
24. $2,7 \cdot 10^{-4}\%$.
25. $(5,17 \pm 0,54) 10^{-3}\%$.
26. Начиная с одиннадцатого замера.
27. I образец: $c = (0,99 \pm 0,04) 10^{-2}\%$.
28. $c_{Pb} = 1,69\% \pm 2\sigma$, $c_{Fe} = 0,43\% \pm 2\sigma$.

29. $\pm 0,4\%$.

30. Латунь оловянистая.

31. Неизвестная линия свинца L_{β_1} (во II порядке) 980,24X.

§ 4. Задания для программированного опроса

1. а. 2. а. 3. б. 4. в. 5. б. 6. г. 7. б. 8. а
9. г. 10. г.

Глава VIII

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 0,3283. II. 1,572. III. 46,42. IV. 3,24. V. 2,39. VI. 45. VII. 0,343. VIII. 2,116.
2. I. 0,0872 г. II. 88,2 мг. III. 0,0499 г. IV. 80,77 мг. V. 1,5 г. VI. 1,02 г. VII. 0,223 н. VIII. 0,014 н.
3. I. 1,22. II. 0,93. III. 34,8. IV. 133,3. V. 69. VI. 32,5. VII. 40,2. VIII. 76.

§ 3. Задачи

1. $\tau = 2$ мин 16 сек, $V = 60$ мл.
3. $g = 83,08$ мг, металл — гадолиний.
4. $c_{Cu} = 10,3\%$, $c_{Pb} = 33,5\%$.
5. $\tau = 18$ мин 30 сек.
6. $c_{ZnO} = 26,59\%$.
7. $\tau = 11$ ч 15 мин, $g = 596$ г.
8. $1,89 \cdot 10^{-4}$ г.
9. $1,51 \cdot 10^{-4}$ г/мл.
10. 4,5 а.
11. $n = 0,332$ г/(а · ч), металл — алюминий.
12. 0,78%.
13. 306 · мл.
14. Остаточная концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ М.

15. $(3,65 \pm 0,08) 10^{-3}$ г-экв/л.
16. 23 мин 24 сек.
17. $2,67 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л.
18. 4 электрона.
19. 2,94%.
20. $g_{\text{Cd}} = 0,362$ г, $g_{\text{Zn}} = 0,043$ г.
21. $2,64 \cdot 10^{-2}$ %.

§ 4. Задания для программированного опроса

1. б. 2. а. 3. а. 4. г. 5. в. 6. в. 7. б. 8. а
9. в. 10. а.

Глава IX

§ 2. Многовариантные задачи

2. I. 5,30. II. $1,55 \cdot 10^{-2}$, 318. III. 0,0532. IV. 413.
V. 0,048. VI. 1,8. VII. 1,59. VIII. 1,61.
3. I. $1,4 \cdot 10^{-8}$. II. $1,2 \cdot 10^{-10}$. III. $4,7 \cdot 10^{-8}$. IV. $4,2 \times 10^{-9}$. V. $7,4 \cdot 10^{-11}$. VI. $8,5 \cdot 10^{-3}$. VII. $6,5 \cdot 10^{-8}$.
VIII. $9,6 \cdot 10^{-6}$.

§ 3. Задачи

1. $0,0106 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. $106 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.
2. $1,59 \cdot 10^{-2}$ а.
3. 231,3 ом.
4. 0,059 г-экв/л.
5. 0,504 г-экв/л.
6. 0,13 г-экв/л.
7. $c_{\text{HCl}} = 1,13$ г/л, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2,22$ г/л.
8. $0,36 \pm 0,02 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $138 \pm 8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.
9. $63,9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.
10. $1,7 \cdot 10^{-5}$.

11. $1,17 \cdot 10^{-5}$.
12. $\lg \chi \cdot 10^4 = 1,94 + 0,705 \lg c$, $c_x = 0,39$ М.
13. $2860 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, 2,35 г-экв/л.
14. $V_{\text{кон}} = 6$ мл, $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 8,4$ мл.
15. $1,88 \cdot 10^{-5}$.
16. $102,1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.
17. $5,1 \cdot 10^{-8}$, ошибка измерения χ не сказывается на определении K .
18. $P = 1,5 \cdot 10^{-5}$ М.
19. $(0,0735 \pm 0,0007)$ н.
20. Отношение в точке эквивалентности 1:2, реакция $2\text{KBrF}_4 + (\text{BrF}_2)_2\text{SnF}_6 \rightarrow \text{K}_2\text{SnF}_6 + 4\text{BrF}_3$.
21. Отношение морской воды к речной 1:2,4; $\chi = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
22. Отношение в точках эквивалентности 1:1 и 1:2
23. 475 кг.
24. Есть примесь.
25. 0,484 объемн. %.

Глава X

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. +0,308. II. -0,4462. III. -0,4795. IV. -1,900.
V. +0,334. VI. -0,435. VII. -0,772. VIII. -0,504.
2. I. 4,78. II. 4,44. III. 4,62. IV. 9,15. V. 3,75.
VI. 4,68. VII. 4,01. VIII. 2,95.
3. I. -0,09. II. -0,297. III. -0,405. IV. -0,2608.
V. 1,330. VI. 1,475. VII. 0,447.
VIII. 1,21.

§ 3. Задачи

1. -0,447 в.
2. -1,674 в, $E_2 = 1,9145$ в.
3. 0,0367 в.

4. 3,3.
5. 0,4439 в.
6. 0,5026 в.
7. $1,12 \cdot 10^{-2}$ М.
8. 0,0495 в.
9. $E_1 = 0,1904$ в, $E_2 = 0,1107$ в.
10. $E_1 = 0,37$ в, $E_2 = 0,274$ в, $E_3 = 0,823$ в. $E_4 = 0,550$ в, $E_5 = 0,344$ в, $E_6 = 1,213$ в.
13. $E_1 = 1,387$ в, $E_2 = 1,250$ в (не разделяются), $E_3 = 0,383$ в, $E_4 = 0,583$ в (разделяются).
14. 6,05, 5,70, 9,97 и 14,97 мл.
15. 225 мкг/л.
16. 0,109 в.
17. 1,1628 в.
18. 2,03.
19. 0,22 см³
20. 39,8 мл.
21. $5,26 \cdot 10^{-5}$ н.
22. $1,08 \cdot 10^{-2}$ н.
23. $C_{Ag} = 2,63 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, $V_{cl} = 0,68$ см³.
26. 7,70%.
27. $5,2 \cdot 10^{-17}$.
28. $1,15 \cdot 10^{-10}$.
29. $E_1 = 1,420$ в, $E_2 = 1,510$ в, $E_3 = 0,98$ в.
30. 0,0448 в.
31. $V_{экв} = 6,12$ мл, $c = 3,9$ мг/л.
32. $c_{NaOH} = 1,94 \cdot 10^{-3}$ г-экв/л, $c_{Na_2CO_3} = 4,5 \times 10^{-15}$ г-экв/л.
33. 0,0004 н.
34. 6,1%.
35. 9,4 г.
36. 217 мв.
37. $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 1,3\%$.

§ 4. Программированный опрос

1. б. 2. а. 3. г. 4. в. 5. в. 6. в. 7. г. 8. г
9. г. 10. г.

Глава XI

§ 2. Многовариантные задачи

1. I. 6,00. II. 74,7. III. 5,57. IV. 5,75. V. 0,978. VI. 285,3. VII. 2,53. VIII. 0,656.
2. I. 0,236. II. 0,121. III. 0,119. IV. 0,166. V. 0,073. VI. 0,045. VII. 0,016. VIII. 0,0146.
3. I. 0,0247. II. 0,0021. III. 0,032. IV. 0,0056. V. $1,7 \cdot 10^{-4}$. VI. 0,015. VII. $6 \cdot 10^{-4}$. VIII. $8 \cdot 10^{-4}$.
4. I. 3800; 3250. II. 1520; 5530; III. 380; 6670; IV. 152, 6898. V. 76, 6974. VI. 15,2; 7034,8; VII. 7,6; 7042,4; VIII. 3,8; 7046,2.
5. I. 1/5. II. 1/750. III. 1/1. IV. 1/100. V. 1/25. VI. 1/1000. VII. 1/5000. VIII. 1/25.

§ 3. Задачи

1. 2,03.
2. 0,0015 М.
3. 12,5 мка.
4. 0,20%.
5. 32,6 мг/л.
6. $5,6 \cdot 10^{-5}$ М.
7. $7 \cdot 10^{-2}\%$.
8. $c_1 = 0,0224$ г, $c_2 = 0,0121$ г, $c_3 = 0,0290$ г.
9. $3,75 \cdot 10^{-4}\%$.
12. Без примесей $E = -1,80$ в, в присутствии **Zn** $E = -0,35$ в или $-1,0$ в.
13. $2,5 \cdot 10^{-4}\%$.
14. $2,5 \cdot 10^{-5}\%$.
15. $E_{1/2} = -0,585$ в, $n = 2$.

16. $K = 1,92$.
17. $D = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $i = 55,9 \text{ мка}$.
18. $0,078\%$.
19. $0,022\%$.
20. $c_{\text{Sb}} = 23,4\%$, $c_{\text{Sn}} = 0,12\%$, $c_{\text{In}} = 18,7\%$, $c_{\text{Cd}} = 3,25\%$.
21. Температурный коэффициент 2 мм/град , $c = 4,7 \text{ ммоль/л}$.
22. $1,14 \text{ ммоль/л}$.
23. $0,0083\%$.
24. Состав соединения $\text{CdIn}_8\text{SnSb}_{10}$.
25. $c = 0,42 \text{ ммоль/л}$, $n = 2$.
26. $c_{\text{ДАМА}} = 0,973 \text{ ммоль/л}$, $c_{\text{ДАА}} = 3,26 \text{ ммоль/л}$.
27. $c = 0,145 \text{ ммоль/л}$.
28. $D = (2,1 \pm 0,2) 10^{-6}$.
29. $0,16 \text{ мг/мл}$.
30. $K = -7,9 \cdot 10^{-7}$, координационное число 4.
31. $K_{[\text{CuPy}_2]} = 3,55 \cdot 10^{-6}$, $K_{[\text{CuPy}_3]} = 3 \cdot 10^{-7}$, координационное число 4.

§ 4. Задания для программированного опроса

1. б. 2. а. 3. а. 4. г. 5. в. 6. б. 7. в. 8. а. 9. в. 10. а.

Глава XII

§ 2. Задачи

1. $c_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 36\%$, $c_{\text{MgC}_2\text{O}_4} = 41\%$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 20\%$, $c_{\text{SiO}_2} = 3\%$.
2. $c_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 24,85\%$, $c_{\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3} = 11,50\%$, $c_{\text{CaCO}_3} = 37,15\%$.
3. $c_{\text{H}} = 0,89\%$, $c_0 = 51,58\%$, $c_{\text{Mg}} = 2,18\%$, $c = 9,49\%$, $c_{\text{Fe}} = 7,60\%$, $c_{\text{Ca}} = 22,55\%$, $c_{\text{Si}} = 5,68\%$.

4. Гигроскопической воды 5% , кристаллизационной $40,95\%$, химически связанной $3,41\%$, формула соединения $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5. $c_{\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2} = 17,4\%$, $c_{\text{CaOCl}_2} = 12,9\%$, $c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 20,0\%$, $c_{\text{CaCO}_3} = 7,9\%$, $c_{\text{SiO}_2} = 29,8\%$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 12\%$.

6. 11% .

7. $8 - \text{CH}_4/2$, $13 - \text{CH}$, $14 - \text{CH}_2$, $15 - \text{CH}_3$, $16 - \text{CH}_4$, $28 - \text{CO}$, $44 - \text{CO}_2$.

8. 59 ± 2 .

10. $1,96\%$.

11. $2,38 \cdot 10^{-3}\%$.

12. $c_{\text{CaCO}_3} = 14,1\%$, $c_{\text{CaSO}_4} = 4,1\%$.

13. $1,26 \cdot 10^{-5}\%$.

14. $0,108\%$.

15. 40 мг .

17. $75 - 80^\circ \text{C}$ — удаление гигроскопической воды, 130°C — удаление трех молекул воды, $440 - 460^\circ \text{C}$ — разложение $\text{CaCr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CaO} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, 1070°C — частичное разложение $2\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$.

18. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 + 2\text{CO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$.

19. $c_{\text{CaCO}_3} = (2,5 \pm 0,7)\%$.

20. $14 - \text{CH}_2$, $28 - \text{CO}$, $42 - \text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_7$, $44 - \text{CO}_2$, $57,5 - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}$, $59 - \text{CH}_3\text{COO}$, $70 - \text{C}_5\text{H}_{10}$, $71 - \text{C}_5\text{H}_{11}$.

21. $39 - \text{C}_6\text{H}_5$, $50 - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{C} = \text{CH}_2$, $51 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2$, $77 - \text{C}_6\text{H}_3$, $78 - \text{C}_6\text{H}_6$, $103 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C}$, $104 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}$.

24. $c_0 = 3 \cdot 10^{-5}\%$, $c_{\text{Fe}^{+}} = 3,5 \cdot 10^{-4}\%$, $c_{\text{Cd}^{+}} = 2 \cdot 10^{-4}\%$.

25. По площадям $c = 6,1 \cdot 10^{-6}\%$, по высоте $c = 4,8 \cdot 10^{-6}\%$.

26. $44,5\%$.

27. 0,11 %.
28. $9,95 \cdot 10^{-10}$.
29. 10 мг.
30. 12,2 мг.
31. 0,166 М.
32. $c_{\text{Hg}} = 3,6 \text{ мг}$, $c_{\text{Zn}} = 1,21 \text{ мг}$.
33. $2,1 \cdot 10^{-7}$.
34. $P = 3,98 \cdot 10^{-3}$, $\text{ПР} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
35. После первой перегонки $c_{\text{As}} = 4,27 \cdot 10^{-2} \%$, после второй перегонки — $1,52 \cdot 10^{-2} \%$, после перегонки с медью — $2,33 \cdot 10^{-3} \%$.
36. $K = 603$, $c = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ мкг}$.

§ 3. Задания для программированного опроса

1. б. 2. г. 3. в. 4. б. 5. а. 6. в. 7. в. 8. г.
9. г. 10. в.

Глава XIII

§ 2. Задачи

1. 80 %.
2. 73,8 %.
3. $D_p = 0,06$, $D_s = 0,59$.
4. $V_{\text{La}} = 2,4 \text{ мл}$, $V_{\text{Th}} = 3,6 \text{ мл}$, $V_{\text{sm}} = 3,2 \text{ мл}$.
5. 0,62 мг-экв/г.
6. 0,323 г.
7. 0,47 мг-экв/л, $\text{ПДОЕ} = 0,801 \text{ мг-экв/г}$.
9. 16,0 %.
11. I — 18,2 мкг, II — 72 мкг, III — 20 мкг.
12. 3,58 %.
13. $c_{\delta^{1.7}}/c_{\text{в}} = 0,48$, $c = 0,067 \text{ М}$.
14. $2,13 \cdot 10^{-5} \%$.

15. $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ М}$.
16. 90 %.
18. 99,4 %.
19. $(3,7 \pm 0,4) \%$.
20. 0,034 %, 0,049 %, 0,014 %.
21. 0,83 %.
22. I образец — $c_0 = 8,9 \cdot 10^{-6} \%$, $c_{\text{H}} = 3,5 \cdot 10^{-6} \%$, $c_{\text{N}} = 1 \cdot 10^{-5} \%$.
После дожигания $c_{\text{N}} = 1 \cdot 10^{-5} \%$, $c_0 = 7,1 \times 10^{-6} \%$.
II образец — $c = 5 \cdot 10^{-6}$, $c_{\text{H}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$, $c_{\text{N}} = 7,7 \cdot 10^{-6}$.
После дожигания $c_{\text{N}} = 7,7 \cdot 10^{-6}$, $c_0 = 3,7 \cdot 10^{-6}$.
23. 18,0 мкг/кг.

§ 3. Задания для программированного опроса

1. б. 2. г. 3. г. 4. в. 5. в. 6. в. 7. в. 8. г.
9. б. 10. в.

Глава XIV

§ 2. Задачи

1. $1,60 \cdot 10^{-6} \text{ г}$.
2. 0,225 мкг.
3. $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ мкг/мл}$.
5. 0,111 М.
6. 27,0 мкг/100 мл.
7. 1,35 мкг/мл.
8. $8,1 \cdot 10^{-3} \%$.
9. $9,95 \cdot 10^{-2} \%$.
10. $1,45 \cdot 10^{18} \text{ атом/см}^2$.
11. 435 г.
12. $W_{\text{нач}} = 8,82 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}$, $W_{\text{кон}} = 3,82 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}$.

13. $g_M = 8,27 \text{ г}, g_6 = 4,28 \text{ г}.$
14. $c_1 = 1,98 \text{ ммоль/л}, c_2 = 3,01 \text{ ммоль/л}.$
16. $c_{\text{IV}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, c_{\text{V}} = 4,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$
17. Содержание глюкозы $0,33 \text{ г/100 мл}$, фруктозы — $1,32 \text{ г/100 мл}.$
18. $1,23 \cdot 10^{-3} \%$.
19. 16,1.
20. $\text{CdSe} \cdot \text{Cd}_{0,04}.$
21. $\text{CdGeAs}_2 \cdot (\text{CdAs})_{0,25}.$
22. 81,95 $\text{мкг}.$
23. $H^0 = -1,75 \text{ ккал/моль}.$

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

общая литература по физико-химическим методам анализа

1. Ляликов Ю. С., Физико-химические методы анализа, Изд. «Химия», 1964.
2. Крешков А. П., Основы аналитической химии, т. III, Изд. «Химия», 1971.
3. Юинг Г. В., Инструментальные методы химического анализа, Госатомиздат, 1963.
4. Алесковский В. Б. и др., Физико-химические методы анализа, Изд. «Химия», 1964.
5. Барковский В. Ф. и др., Практикум по физико-химическим методам анализа, Изд. «Высшая школа», 1963.
6. Сб. «Физические методы анализа следов элементов», Изд. «Мир», 1967.
7. Бабко А. К. и др., Физико-химические методы анализа, Изд. «Высшая школа», 1968.

Дополнительная литература к гл. I

1. Доерфель К., Статистика в аналитической химии, Изд. «Мир», 1969.
2. Зайдель А. Н., Элементарная оценка ошибок измерения, Изд. «Наука», 1968.
3. Щиглов Б. М., Математическая обработка результатов наблюдения, Изд. «Наука», 1969.
4. Спиридонов В. П., Лопатин А. А., Математическая обработка физико-химических данных, Изд. МГУ, 1970.

Дополнительная литература к гл. III и IV

1. Вулатов М. И., Калинин И. П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия», 1968.
2. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Фотометрический метод анализа, Изд. «Химия», 1968.
3. Сендэл Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», 1964.
4. Кесслер И., Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, Изд. «Мир», 1964.

Дополнительная литература к гл. V

1. Иоффе Б. В., Рефрактометрические методы химии, «Госхимиздат», 1960.

Дополнительная литература к гл. VI

1. Божевольнов Е. А., Люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», 1966.
1. Щербов Д. И., Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья, Изд. «Недра», 1965.
3. Столяров К. П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, Изд. «Химия», 1965.

Дополнительная литература к гл. VII

1. Кустанович И. М., Спектральный анализ, Изд. «Высшая школа», 1962.
2. Ломоносова Л. С., Фалькова О. Б., Спектральный анализ, «Металлургиздат», 1958.

Дополнительная литература к гл. VIII

1. Зозуля А. П., Кулонометрический метод анализа, Изд. «Химия», 1968.

Дополнительная литература к гл. IX

1. Лопатин Б. А., Кондуктометрия, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964.
2. Заринский В. А., Ермаков В. И., Высокочастотный химический анализ, Изд. «Наука», 1970.

Дополнительная литература к гл. X

1. Бейтс Р., Определение рН, Изд. «Химия», 1968.

Дополнительная литература к гл. XI

1. Гейровский Я., Кута Я., Основы полярографии, Изд. «Мир», 1965.
2. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В., Полярографический анализ, «Госхимиздат», 1959.
3. Сонгина О. А., Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», 1967.

Дополнительная литература к гл. XII

1. Нефедов В. Д. и др., Радиоактивные изотопы в химических исследованиях, Изд. «Химия», 1965.
2. Лаврухина А. К. и др., Радиохимический анализ, Изд. АН СССР, 1963.
3. Заборенко К. Б. и др., Метод радиоактивных индикаторов в химии, Изд. «Высшая школа», 1964.

4. Берг Л. Г., Введение в термографию, Изд. «Наука», 1970.
5. Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд. «Мир», 1964.

Дополнительная литература к гл. XIII

1. Треймийон Б., Разделение на ионообменных смолах, Изд. «Мир», 1967.
2. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, Изд. «Химия», 1967.
3. Стары И., Экстракция хелатов, Изд. «Мир», 1966.
4. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений, Изд. «Наука», 1968.

Дополнительная литература к гл. XIV

1. Яценковский К. Б., Кинетические методы анализа, Изд. «Химия», 1967.

*Юрий Сергеевич Ляликов,
Михаил Ильич Булатов,
Валерий Иванович Бодю,
Светлана Витольдовна Крачун*

**ЗАДАЧНИК ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДАМ АНАЛИЗА**

Издательство «Химия», Москва, 1972 г.
272 с. УДК 543.4/5 (076.1)

Редактор В. Л. Абрамова
Техн. редактор В. В. Коган
Корректоры: Г. Е. Потапова,
Р. А. Вилкомирская

Т-01337. Подписано к печати 9/II 1972 г. Формат
бумаги 84×108¹/₃₂. Печ. л. 8,5, Усл. печ. л. 14,28. Уч.-
изд. л. 13,54. Заказ № 1345. Цена 47 коп. Тираж 28000 экз.
Бумага тип. № 2. Темплан 1971 г. № 13.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете
Министров СССР, Измайловский проспект, 29.