

ФХМ

И

**ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

```
graph TD; A[ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА] --> B[Фотометрический метод анализа]; A --> C[Атомно-абсорбционный анализ]; A --> D[Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия]; A --> E[Нефелометрический и турбидиметрический анализ]; A --> F[Люминесцентный анализ];
```

**Фотометрический метод
анализа**

**Атомно-
абсорбционн
ый анализ**

**Эмиссионный
спектральный
анализ и
пламенная
эмиссионная
спектроскопия**

**Нефелометрическ
ий и
турбидиметричес
кий анализ**

**Люминесцент
ный анализ**

Фотометрический метод анализа

Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c$$

где: $A = -\lg(I / I_0) = -\lg T$ – оптическая плотность;

I_0 и I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него;

c – концентрация вещества, моль/л;

l – толщина светопоглощающего слоя;

ϵ – молярный

коэффициент светопоглощения;

T – коэффициент пропускания.

Фотометрический метод анализа

Метод
молярного
коэффициент
а поглощения.

Метод
добавок.

Метод
градуировочног
о
графика.

Метод
дифференциаль
ной
фотометрии.

Фотометрический метод анализа

Метод молярного коэффициента поглощения.

При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов $A_{\text{СТ}}$, для каждого раствора рассчитывают

$$\varepsilon = A_{\text{СТ}} / (l * c_{\text{СТ}})$$

и полученное значение ε усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_{X} и рассчитывают концентрацию c_{X} по формуле:

$$c_{\text{X}} = A_{\text{X}} / (\varepsilon l).$$

Фотометрический метод анализа

Метод градуировочного графика.

Готовят серию разведений стандартного раствора, измеряют их поглощение, строят график в координатах $A_{ст} - C_{ст}$. Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Фотометрический метод анализа

Метод добавок.

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь измеряют оптическую плотность $A_{x+ст}$.

Фотометрический метод анализа

Метод добавок.

Оптическая плотность A_x анализируемого раствора равна:

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного:

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (c_x + c_{ст}).$$

Концентрацию анализируемого раствора находим по формуле:

$$c_x = c_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

Фотометрический метод анализа

Метод дифференциальной фотометрии.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{\text{см}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

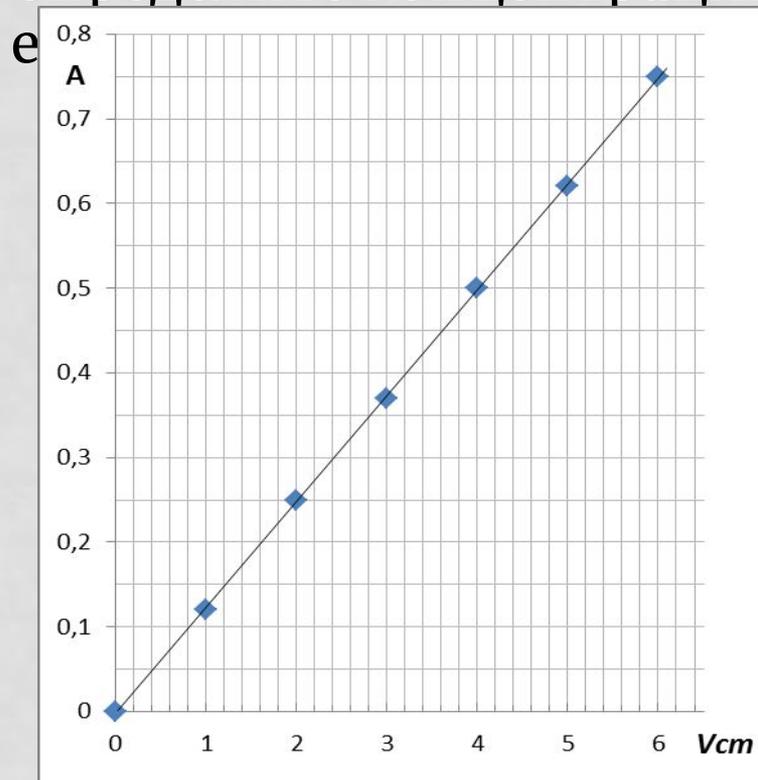
где: $A_{\text{см}}$ – оптическая плотность смеси; A_1, A_2, A_n – оптические плотности для различных компонентов смеси.

Фотометрический метод

анализа
Задача 1. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах,



цене равно $0,30$ и $0,55$.
Решение. Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении $0,30$ и $0,55$. Она равна 24 и 44 мг/100 см^3 соответственно.

Фотометрический метод

Задача 2. После растворения **0,2500 г** стали раствор разбавили до **100,0 мл**. В три колбы вместимостью **50,0 мл** поместили по **25,00** мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий **0,50 мг Ti**, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:

$$A_{\text{х+ст}} = 0,650, A_{\text{х}} = 0,250.$$

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором: $c_{\text{ст}} = 0,50 / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, где **0,50 мг** – масса добавленного титана; **50,00 мл** – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле:

$$c_{\text{х}} = c_{\text{ст}} \cdot A_{\text{х}} / (A_{\text{х+ст}} - A_{\text{х}}); c_{\text{х}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 / (0,650 - 0,250) = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}.$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = (6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0) / 25,00 = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$w = (1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100) / 0,2500 = 0,50\%$$

Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия

Эмиссионный спектральный анализ.

Эмпирическое уравнение Б.Б. Ломакина:

$$I = a c^b,$$

где:

I – интенсивность спектральной линии;

a – постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая линия, узкая, широкая), условия возбуждения (скорость испарения, скорость диффузии) и другие факторы;

c – концентрация элемента в пробе;

b – коэффициент самопоглощения.

Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия

Пламенная эмиссионная спектроскопия

Количественные определения проводят методом калибровочного графика и методом добавок по формуле:

$$c_x = c_{\text{доб}} I_x / (I_{x+\text{доб}} - I_x),$$

где:

c_x – концентрация определяемого элемента;

I_x и $I_{x+\text{доб}}$ – показания прибора

при фотометрировании

исследуемого раствора без добавок и с

добавкой стандартного раствора

определяемого элемента.

Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия

Задача 1. Для определения длины волны интересующей линии λ_x были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 325,436$ и $\lambda_2 = 328,026$ нм. На измерительной шкале микроскопа были получены следующие отсчеты: $b_1 = 9,12$, $b_2 = 10,48$, $b_x = 10,13$ мм.

Какова длина волны искомой линии в спектре анализируемого образца?

Решение. Так как выбранные линии железа λ_1 и λ_2 находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета λ_x используем уравнение

$$\lambda_x = \lambda_1 + (a_1 / (a_1 + a_2))(\lambda_2 - \lambda_1).$$

Сначала находим значения расстояний a_1 и a_2 на шкале по данным отсчета:

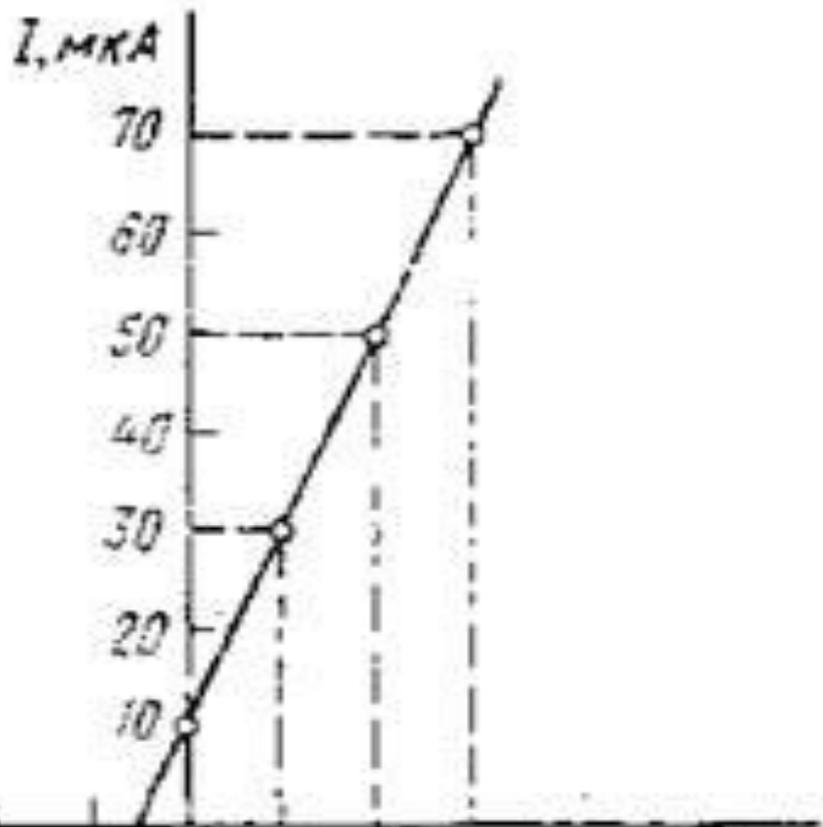
$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм}; \quad a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм}.$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 325,436 + 1,01 / (1,01 + 0,35) (328,026 - 325,436) = 327,360 \text{ нм}.$$

Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия

Задача 2. Определите содержание Ca^{2+} в растворе (в $\text{мкг}/\text{см}^3$), если при фотометрировании пламени этого раствора методом добавок получены следующие результаты при добавках стандарта $x=10 \text{ мкг}/\text{см}^3$



Решение.

Строим калибровочный график пламенно - фотометрического определения Ca^{2+} таким образом, чтобы раствор без добавки приравнялся к нулевой концентрации. Отрезок на оси абсцисс, отсекаемый прямой, дает $C_x = 5 \text{ мкг}/\text{см}^3$.

Ответ: Содержание Ca^{2+} в растворе равняется $5 \text{ мкг}/\text{см}^3$.

Атомно-абсорбционный анализ

Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением:

$$\lg(I_0/I) = A = k l c,$$

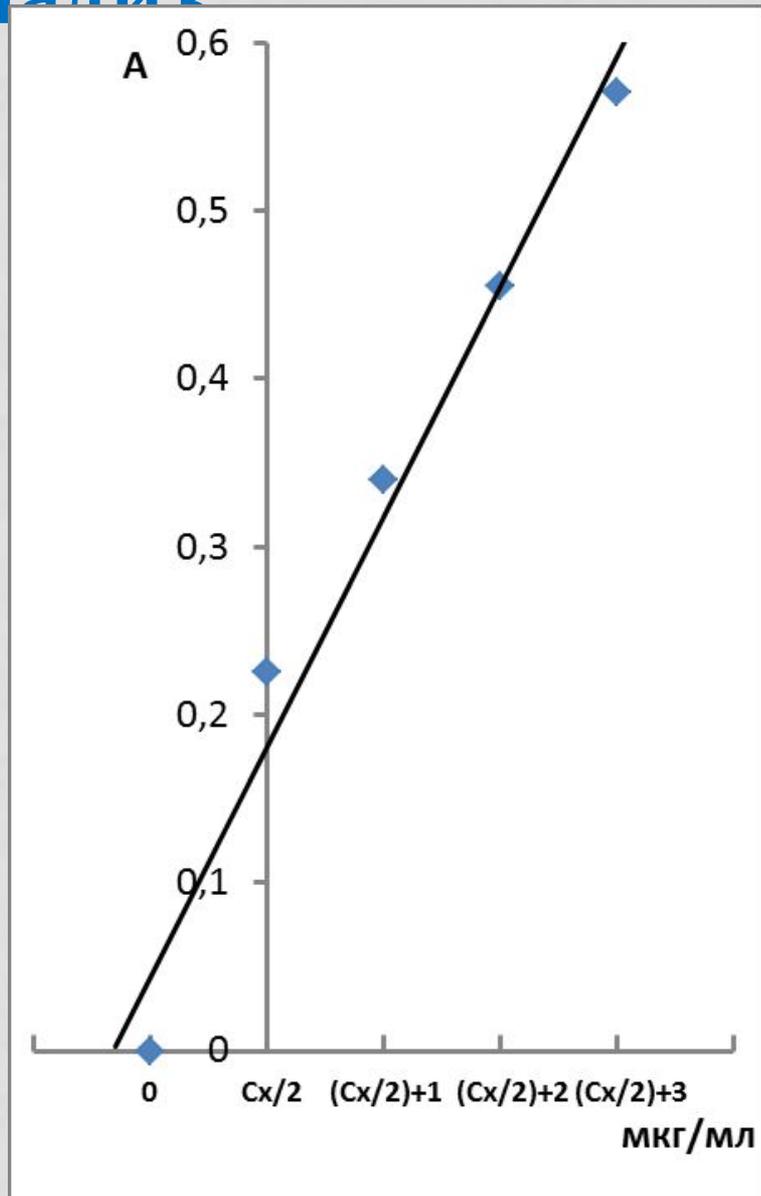
Где:

k – коэффициент поглощения;

l – толщина светопоглощающего слоя (пламени);

c – концентрация.

Атомно-абсорбционный анализ



Задача. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой **0,5000г** растворили и разбавили раствор до **200,0 мл**. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили такие же порции стандартных растворов марганца, содержащих **0; 2; 4; 6 мкг/мл марганца**. На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность для аналитической линии **279,48 нм**, распыляя растворы в пламени ацетилен-воздух. Получили значения оптической плотности соответственно

0,225; 0,340; 0,455; 0,570

Атомно-абсорбционный анализ

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

Считаем, что зависимость $A-c$ линейна, находим положение точки на прямой при $A=0$, экстраполируя построенную по четырем точкам прямую до пересечения с осью абсцисс, как это показано на рисунке. Длина отрезка $0-c_x/2$ соответствует $c_x/2=2,0$ мкг/мл. Следовательно, $c_x=4,0$ мкг/мл. Вычисляем массовую долю (%) Mn в сплаве:

$$w(Mn) = (4,0 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100\%) / 0,5 = 0,16\% Mn.$$

Ответ: Содержание Mn в сплаве $0,16\%$.

Нефелометрический и

турбидиметрический анализ

В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.



Нефелометрический и

Турбидиметрический анализ Пробу освещают потоком света с интенсивностью I_0 , а затем, так же как в молекулярной абсорбционной спектроскопии, измеряют интенсивность прошедшего излучения I_t или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определенным углом (например, I_{90} при 90°). С ростом числа частиц суспензии отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношения вида I_{90}/I_0 увеличиваются, во всяком случае, до умеренных концентраций. Для очень разбавленных суспензий измерение под углом гораздо чувствительнее, чем измерения, когда источник и приемник излучения находятся на одной линии

Нефелометрический и турбидиметрический анализ

Метод, в котором используют интенсивность прошедшего света I_t , называют *турбидиметрией*, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) – *нефелометрией*. При турбидиметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности и может быть определена из соотношения, аналогичного основному закону светопоглощения:

$$S = \lg (I_0/I) = k b N,$$

где: S – мутность; k – коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом мутности*; b –

Нефелометрический и турбидиметрический анализ

Используемое в нефелометрии расчетное соотношение следующее:

$$I = K_a c I_0,$$

где:

K_a – эмпирическая константа системы (a – угол, под которым проводят измерения);
 c – концентрация.

Нефелометрический и

Задание. Из навески $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$

массой **0,3260**

г приготовили **100,0 мл** раствора. В мерные колбы вместимостью **50,0 мл** вместили по V (**мл**) полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования $PbSO_4$, довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
$A_{каж}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу объемом **50,0 мл** анализируемой воды разбавили до **200,0 мл** и **10,00 мл** полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определите концентрацию (г/л) свинца

Вывод. Вы скажу, какая оптическая плотность стандартного раствора **0,51** после разбавления и строим градуировочный график в координатах $A_{каж}$ – c . По графику находим концентрацию свинца $c(Pb) = 1,00 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

$$c(Pb) = (1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 200,0 \cdot 50,0 \cdot 1000) / (10,00 \cdot 50,0) = 2,00 \text{ г/л}$$

Ответ: Концентрация свинца в воде равна **2,00 г/л**.

Люминесцентный анализ

Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения:



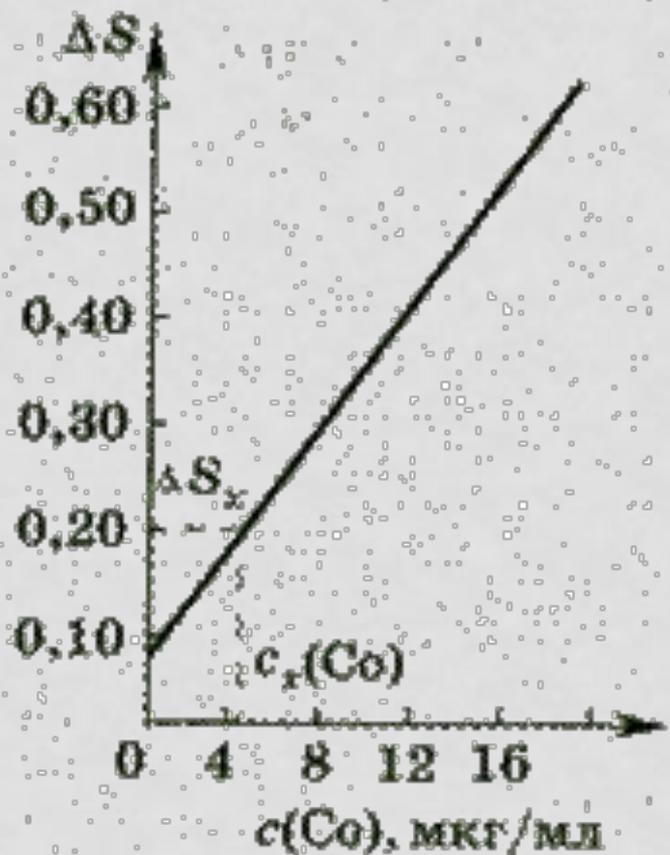
Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения, связывающего интенсивность флуоресценции $I_{\text{л}}$ с концентрацией флуоресцирующего вещества:

$$I_{\text{л}} = k c$$

Люминесцентный анализ

Задача. При анализе пробы массой **0,9816 г** на содержание кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом на одну фотопластинку снимали свечение пробы анализируемого раствора, стандартов и холостого опыта. В ячейки кюветы помещали по **0,5 мл** раствора соли кобальта, прибавляли салицилат натрия (для устранения мешающего действия катионов меди и железа) и одинаковое количество перекиси водорода. Затем кювету выдерживали до полного прекращения свечения; пластинку фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Значение ΔS стандартных растворов, содержащих **4,0; 8,0; 12,0; 16,0 мкг/мл** кобальта, составили **0,17; 0,28; 0,40; 0,53** соответственно. Вычислите массовую долю (%) кобальта в пробе, если $\Delta S_x = 0,20$.

Люминесцентный анализ



Определение кобальта
хемилюминесцентным
фотографическим методом

Решение. В хемилюминесцентном фотографическом методе используется зависимость ΔS – разности почернений пятен в их центрах и фона холостой пробы – от концентрации определяемого элемента. При соблюдении ряда условий эта зависимость близка к линейной.

Строим градуировочный график в координатах ΔS – c и по графику определяем концентрацию кобальта, равную **5,0 мкг/мл**. Массовую долю (%) кобальта в пробе находим по формуле:

$$\omega_{\text{Co}} = (m_{\text{Co}} \cdot 10^{-6} \cdot 100) / m = (5,0 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 100) / 0,9816 = 2,55 \cdot 10^{-4} \%$$

где m_{Co} – масса кобальта, мкг; m – навеска пробы, г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Потенциометрический метод анализа

Кулонометрический метод анализа

Кондуктометрический метод анализа

Вольт-амперометрический метод анализа



Потенциометрический метод анализа

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} \right)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n}$$

$$F) \ln \left(\frac{[\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}}}{([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})} \right),$$

где: R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль*К);

T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{окисл}}$, $a_{\text{восст}}$ – активности соответственно окисленной и

Потенциометрический метод анализа

Подставляя $T = 298,15 \text{ К}$ и числовые значения констант R и F в уравнение, получаем:

$$E = E^\circ + (0,059 / n) \lg (a_{\text{ОКИС}} / a_{\text{ВОССТ}})$$
$$E = E^\circ + (0,059 / n) \lg ([\text{ОКИСЛ}] \gamma_{\text{ОКИСЛ}} / ([\text{ВОССТ}] \gamma_{\text{ВОССТ}}))$$

Потенциометрический метод анализа

Задача 1. Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в раствор соли меди с концентрацией Cu^{2+} равной 0,1 моль/л; $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ} = 0,34 \text{ В}$.

Решение: $E = 0,34 + (0,058 / 2) \lg 10^{-1} = 0,311 \text{ В}$

Ответ: 0,311 В.

Задача 2. Рассчитайте концентрацию NH_4VO_3 в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора NH_4VO_3 0,1 моль-экв/л раствором FeSO_4 были получены следующие данные:

V(мл)	10,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
E(мВ)	730	700	680	650	550	500	480	470

Решение: Точка эквивалентности, найденная по графику соответствует 14,35 мл раствора FeSO_4 , затраченного на титрование анализируемого раствора NH_4VO_3 .

$$C(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 14,35 (0,1 / 20,0) = 0,0717 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,0717 моль-экв/л.

Кондуктометрический метод

По аналогии с сопротивлением проводников I рода, сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S :

где: ρ - удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{см}$).

$$R = \rho (l/S)$$

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью $\chi = 1/\rho$ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Кондуктометрический метод

анализа

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением :

$$\lambda = 1000 \chi / c,$$

где: c – молярная концентрация эквивалента, **МОЛЬ-ЭКВ/Л.**

Кондуктометрический метод анализа

Задача 1. Сопротивление ячейки с **0,1 моль-экв/л** раствора **NaCl** равно **46,8 Ом**. Площадь каждого электрода **1,50 см²**, а расстояние между ними **0,75 см**. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость.

Решение: Электрическая проводимость раствора вычисляется по формуле:

$$L = 1/R = 1/46,8 = 0,0214 \text{ Ом}^{-1} = 0,0214 \text{ См.}$$

Рассчитываем удельную электрическую проводимость:

$$L = \chi (S/l); \chi = L l / S; \chi = (0,0214 \cdot 0,75 / 1,50) = 0,0107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Рассчитываем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda = (\chi \cdot 1000) / c = (0,0107 \cdot 1000) / 0,1 = 107 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: $\chi = 0,0107 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; $\lambda = 107 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Кондуктометрический метод анализа

Задача 2. При кондуктометрическом титровании 50 мл раствора HCl 0,01 моль-экв/л NaOH были получены следующие данные

$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\chi \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Рассчитайте концентрацию HCl по данным кондуктометрического титрования.

Решение: Строим график кондуктометрического титрования в координатах : χ - V (удельная электрическая проводимость – объем раствора титранта) и определяем по графику точку эквивалентности (5,0 мл раствора NaOH). Рассчитываем молярную концентрацию эквивалента раствора HCl из соотношения:

$$C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$C(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V(\text{HCl}) = 0,01 \cdot 5,0 / 50 = 0,001 \text{ моль-экв/л}$$

Ответ: 0,001 моль-экв/л.

Кулонометрический метод анализа

Законы Фарадея формулируются следующим образом:

- Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.
- Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Электрохимический эквивалент – это масса

Кулонометрический метод анализа

число Фарадея $F=96500$ Кл/моль.

$$m = (Q / F) \cdot M / n ,$$

где:

Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M / n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции).

$$Q = I \cdot \tau ,$$

где:

I – сила тока, А (ампер);

Кулонометрический метод анализа

Задача 1. На полное восстановление цинка в кулонометрии понадобилось **26 мин** при силе тока **100 мА**. Определить содержание (г) и концентрацию (моль/л) цинка в растворе, если на кулонометрический анализ было взято **10 мл** раствора.

Решение: Рассчитываем содержание (г) цинка по формуле:

$m = (It / 96500) \cdot M / n$; $m_{\text{Zn}^{2+}} = (0,1 \cdot 26 \cdot 60 / 96500) \cdot 65,38 / 2 = 0,05285$ г в 10 мл раствора, тогда в 1 л будет содержаться **5,285 г/л** или $c_{\text{Zn}^{2+}} = m / M = 5,285 / 65,38 = 0,0808$ моль/л.

Ответ: $m_{\text{Zn}^{2+}} = 0,05285$ г; $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,0808$ моль/л.

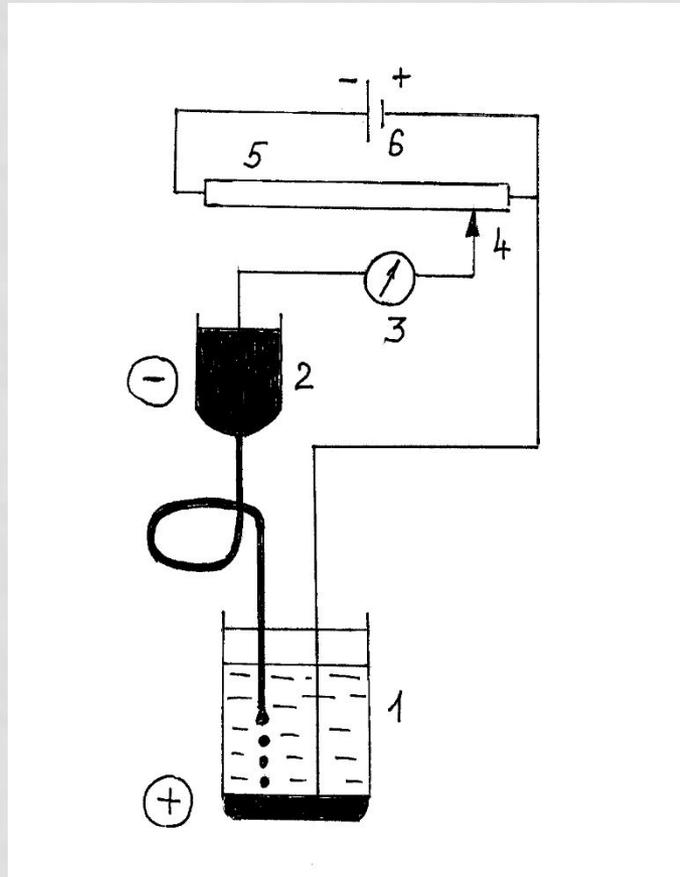
Задача 2. На кулонометрическое титрование **10 мл** раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось **22 мин** при силе тока **300 мА**. Определить количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Решение: Рассчитываем количество электричества: $Q = 0,3 \cdot 22 \cdot 60 = 396$ Кл и массу (г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158 \cdot 396 / (2 \cdot 96500) = 0,3242$ г в 10 мл раствора, в 1 л будет содержаться **32,42 г/л**.

$\text{Э}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 79$; $C = m / \text{Э}$; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 32,42 / 79 = 0,4104$ моль-экв/л.

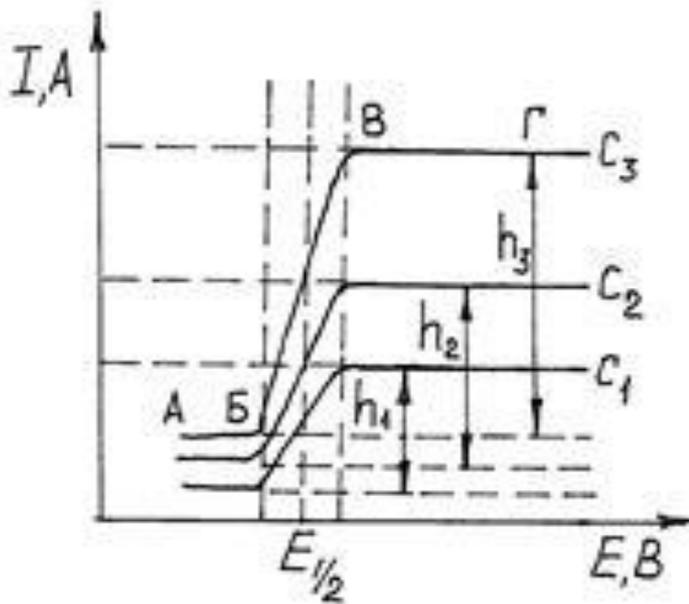
Вольт-амперометрический метод анализа

Я.
Гейровский



Принципиальная схема полярографической установки: 1 - электролизёр; 2 - сосуд с ртутью; 3 - гальванометр; 4 - передвигной контакт; 5 - реохорд; 6 - аккумулятор.

Вольт-амперометрический метод анализа



Типичный вид
полярограмм
определяемого
элемента

Зависимость тока I от приложенного напряжения E при обратимом электродном процессе:

$$E = E_{1/2} + (RT / nF) \ln (I_d - I) / I, \quad (1)$$

(уравнение полярографической волны)

где: $E_{1/2}$ – потенциал полуволны; I_d –

Вольт-амперометрический метод анализа

Количественный полярографический анализ основан на **уравнении Ильковича**, которое связывает диффузионный ток I_d с концентрацией иона c и рядом других величин:

где: z - заряд иона; D - коэффициент диффузии; m - масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг; τ - время образования капли (периода капания), с.

$$I_d = 605 z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (3)$$

При постоянных условиях полярографирования D , m , и τ постоянны, поэтому уравнение (3) переходит в

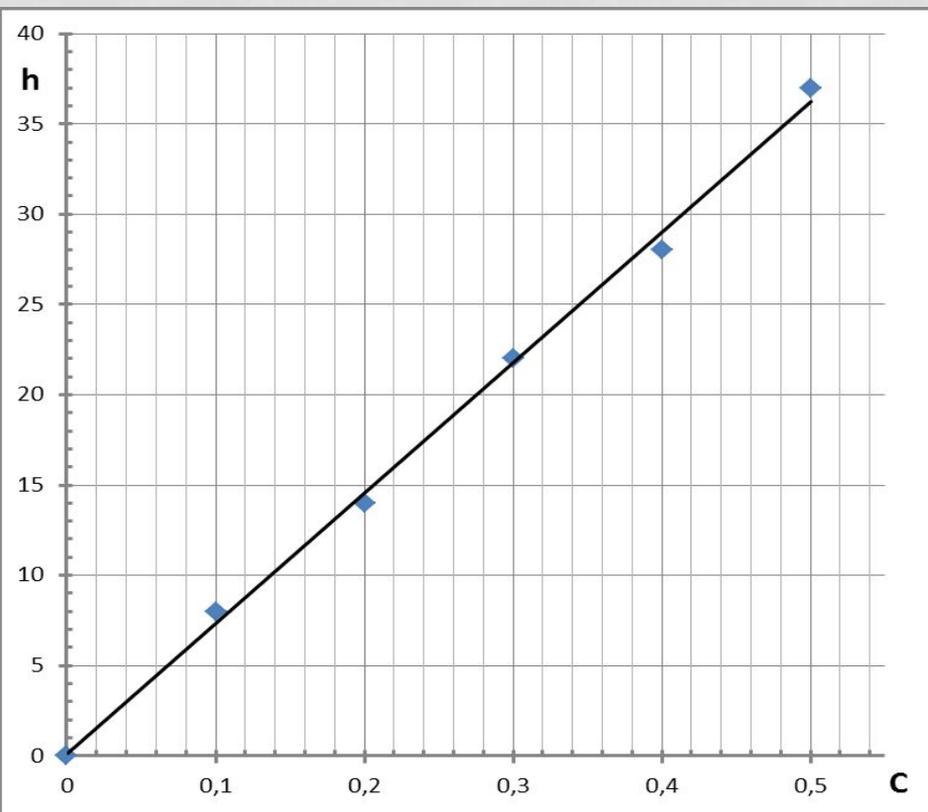
$$I_d = k c \quad (4)$$

Вольт-амперометрический метод анализа

Задача 1. При полярографировании стандартных растворов соли цинка определено:

$C_{\text{Zn}^{2+}}$, %	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
h , мм	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Вычислите содержание цинка в анализируемом растворе методом калибровочного графика, если высота полярографической волны (h) раствора **25,0 мм**.



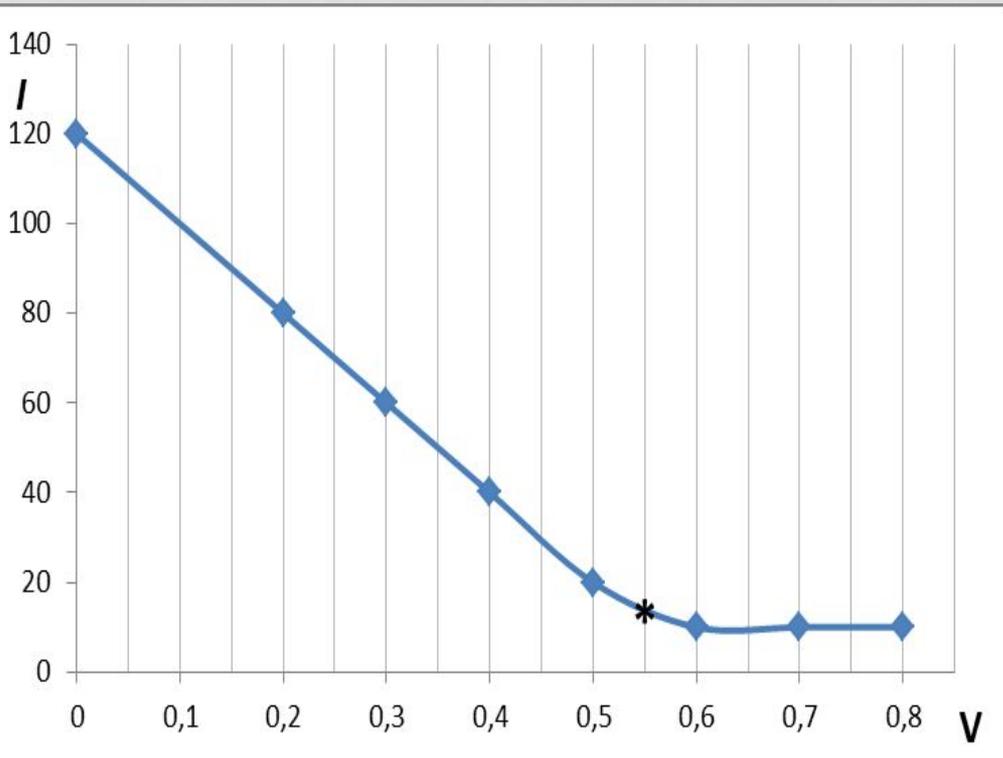
Решение: Строим график зависимости высоты полярографической волны h от содержания цинка (%). По графику находим содержание цинка, которое составляет **0,34 %**.

Ответ: **0,35%.**

Вольт-амперометрический метод анализа

Задача 2. Определите массу Fe^{2+} в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором $0,01$ моль-экв/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по Fe^{2+} $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл получены следующие результаты:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{ мл}}$	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$I, \text{ мкА}$	120	80	60	40	20	10	10	10



Решение: Находим точку эквивалентности по графику амперометрического титрования. Объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в точке эквивалентности $0,55$ мл. Рассчитываем содержание Fe^{2+} в анализируемой навеске исследуемого вещества:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}^{2+}} = 0,55 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография впервые была введена в аналитическую практику русским ботаником **М.С. Цветом**.

Закон адсорбционного замещения:

Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С,..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Классификация по агрегатному состоянию

Хроматография

ГАЗОВА

ЖИДКОСНА

газо-
жидкостну
ю

жидкостно
-
жидкостная

газо-
адсорбц
ионная

жидкостно
- гелевая

жидкостно
-
адсорбцион
ная

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Классификация по механизмам разделения

Хроматография

адсорбционная

распределительная

ионообменная

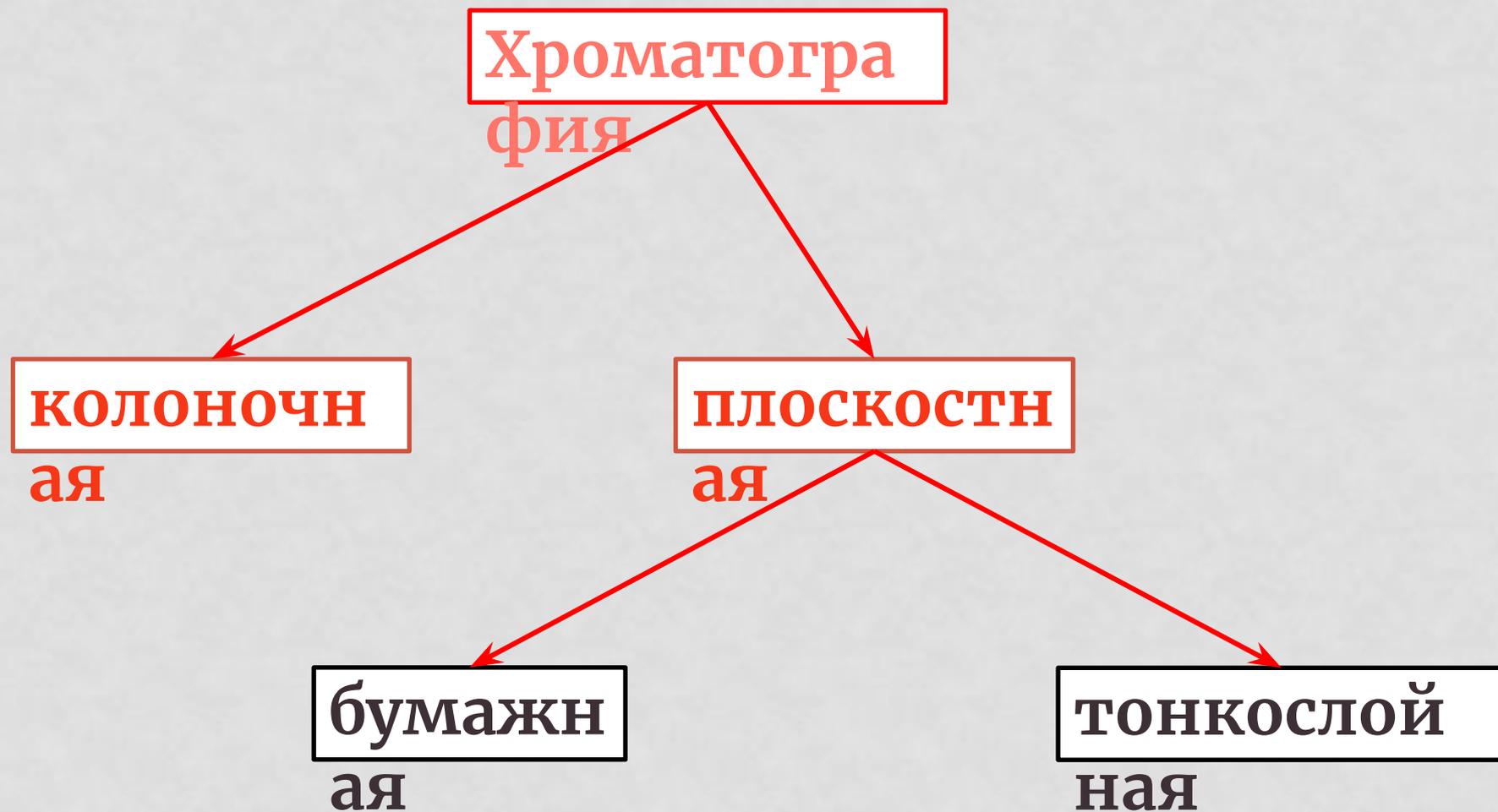
**адсорбционно-
комплексообразовательная**

проникающая

осадочная

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Классификация по применяемой технике



ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Коэффициент распределения вещества равен:

$$K_{п/н} = c_{п} / c_{н}$$

где: $c_{п}$ и $c_{н}$ – концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах.

$$R_f = x / x_f,$$

где: x – смещение зоны компонента; x_f – смещение фронта растворителя.

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в 1938 г.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *подвижностью*, т.е. величиной R_f , которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению:

$$R_f = X_i / X_f$$

где: X_i - расстояние от стартовой линии до центра зоны i -го компонента; X_f - расстояние, пройденное за это же время растворителем.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Задача 1. Определить массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент:	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Решение: Расчеты проводим по методу внутренней нормализации, согласно которому: $\omega_i = S_i \cdot k_i / \Sigma (S_i \cdot k_i) \cdot 100\%$, где ω_i – массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i – площадь пика i -го компонента; k_i – поправочный коэффициент, определяемый чувствительностью детектора к i -му компоненту.

Найдем приведенную суммарную площадь пиков:

$$\Sigma (S_i \cdot k_i) = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,4.$$

Отсюда массовая доля (%) пропана равна

$$\omega(\text{пропана}) = (175 \cdot 0,68 / 412,4) \cdot 100\% = 28,6\%.$$

Ответ: Массовая доля пропана 28,6%.

Аналогично находим массовые доли ω (%) остальных компонентов смеси: $\omega(\text{бутана}) = 33,46\%$, $\omega(\text{пентана}) = 30,46\%$, ω

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Задача 2. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить процент непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято толуола, г	12,7500
Внесено этилбензола, г	1,2530
<hr/> $S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	307
$k_{\text{толуола}}$	1,01
<hr/> $S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	352
$k_{\text{этилбензола}}$	1,02

Решение: Расчет проводят по методу внутреннего стандарта, используя формулу:

$$\omega_i = (S_i \cdot k_i) / (S_{\text{ст}} \cdot k_{\text{ст}}) \cdot R \cdot 100\%,$$

Подставляем данные задачи в эту формулу:

$$\omega_i = (307 \cdot 1,01) / (352 \cdot 1,02) \cdot (1,2530 / 12,75) \cdot 100 = 8,49\%$$

Ответ: 8,49%.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Задача 3. Для хроматографического определения никеля на бумаге, пропитанной раствором диметилглиоксима, приготовили три стандартных раствора. Для этого навеску $0,2480 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе на 50 мл . Затем из этой колбы взяли $5,0$; $10,0$ и $20,0 \text{ мл}$ и разбавили в колбах на 50 мл . Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл .

Постройте калибровочный график в координатах $h - C_{\text{Ni}}$ и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе,

если высота пиков стандартных растворов равна $h_1 = 25,5 \text{ мм}$, $h_2 = 37,5 \text{ мм}$, $h_3 = 61,3 \text{ мм}$, а высота пика исследуемого раствора равна $h_4 = 49,0 \text{ мм}$.

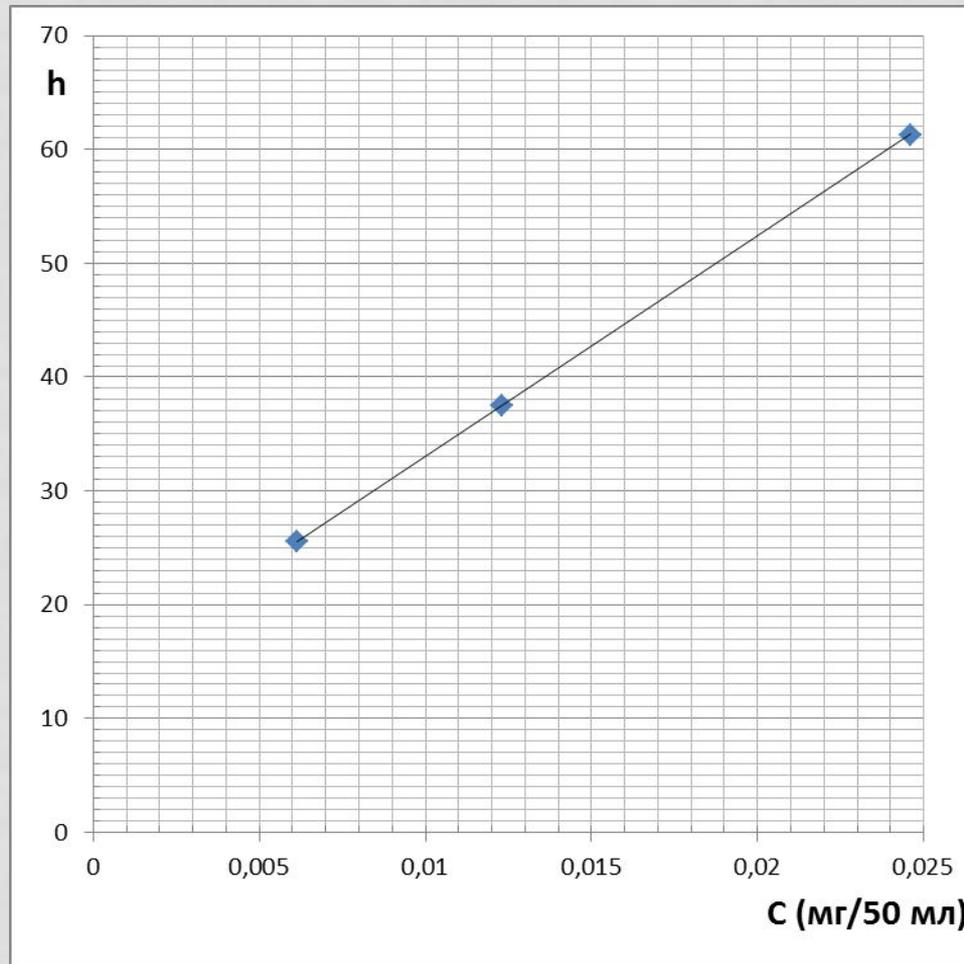
Решение: Находим массу никеля в навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, учитывая, что $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и $M(\text{Ni})$ – молярные массы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Ni соответственно равны 238 г/моль и 59 г/моль . Тогда масса никеля в исследуемой навеске $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составит: $m_{\text{Ni}} = (59 \cdot 0,248) / 238 = 0,0615 \text{ г}$.

$0,0615 \text{ г} - 50 \text{ мл}$ содержание никеля в первой колбе $0,00615 \text{ г/50мл}$; $X \text{ г} - 5 \text{ мл}$

$0,0615 \text{ г} - 50 \text{ мл}$ содержание никеля во второй колбе $0,0123 \text{ г/50мл}$; $X \text{ г} - 10 \text{ мл}$

На основании проведенных расчетов строим график в координатах h , содержание никеля (С, г/50 мл), $0,0246 \text{ г/50 мл}$; $X \text{ г} - 20 \text{ мл}$

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



На график наносим высоту пика исследуемого раствора $h=49$ мм и находим содержание никеля в исследуемом растворе $C = 18,45$ мг/50мл.

Ответ: 18,45 мг.