

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Е.В. Сальникова

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методические указания

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия

Оренбург

2020

УДК 543.24(075.8)
ББК 24.4 я 73
С 16

Рецензент - кандидат технических наук, доцент Т.Ф. Тарасова

Сальникова, Е.В.
С 16 Современные методы физико-химического анализа : методические указания / Е. В. Сальникова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2020.

Методические указания подготовлены в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом третьего поколения. В издании кратко изложены теоретические основы различных методов физико-химического анализа, лабораторные работы с описанием методики их выполнения и вычисления конечного результата, включены вопросы и тесты для самостоятельной работы. Предназначены обучающимся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

Выражаю благодарность Т.Г.Мишуковой за оказанную помощь в написании методических указаний.

УДК 543.24(075.8)
ББК 24.4 я 73

© Сальникова Е.В., 2020
© ОГУ, 2020

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| 1 Экспериментальная часть | 6 |
| 1.1 Лабораторная работа № 1 Количественное определение ионов железа (III) с индикатором салициловой кислотой методом фотометрического титрования | 6 |
| 1.2 Лабораторная работа № 2 Экстракционно-рентгено- флуоресцентное определение содержания РЗЭ и скандия в технологических растворах | 9 |
| 1.3 Лабораторная работа № 3 Электропроводность растворов. Определение константы диссоциации органической кислоты | 14 |
| 1.4 Лабораторная работа № 4 Кондуктометрическое титрование кислоты и её соли, образующей нерастворимое соединение | 17 |
| 1.5 Лабораторная работа № 5 Газохроматографический качественный анализ по параметрам удерживания | 20 |
| 1.6 Лабораторная работа № 6 Определение неорганических катионов (аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция) методом капиллярного электрофореза | 23 |
| 1.7 Лабораторная работа № 7 Определение неорганических анионов (хлорида, сульфата, нитрита, нитрата, фторида, фосфата) методом капиллярного электрофореза | 27 |
| 2 Тесты | 33 |
| 2. 1 Спектроскопические методы анализа | 33 |
| 2.2 Электрохимические методы анализа | 35 |
| 2.3 Хроматографические методы анализа | 37 |
| 2.4 Масс-спектрометрические методы исследования | 39 |
| Список использованных источников | 42 |

Введение

Физико-химические методы анализа, основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого соединения, растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих веществ и других. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химических методах анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и другие показатели.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра. К ним относится спектроскопия (например, люминесцентный анализ, спектральный анализ, нефелометрия, турбидиметрия и другие). К широко используемым физико-химическим методам анализа принадлежат электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества (кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия, амперометрия и другие), а также хроматография (например, газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). Успешно развиваются методы, основанные на измерении скоростей химических реакций (кинетические методы анализа), тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование), а также на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия).

При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, в связи с чем, эти методы часто называют инструментальными. Многие современные

приборы оснащены программами, которые позволяют находить оптимальные условия анализа (например, спектральную область получения наиболее точных результатов при анализе смеси окрашенных веществ), выполняют расчеты.

Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два основных приема: методы прямых измерений и титрования. В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимость сигнала от природы вещества - основа качественного анализа (например, потенциал полуволны в полярографии). В некоторых методах связь аналитического сигнала с природой вещества установлена строго теоретически. Например, спектр атома водорода может быть рассчитан по теоретически выведенным формулам. В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид

$$I = a + bc \text{ (уравнение связи)}$$

где I - интенсивность сигнала (сила диффузионного тока в полярографии, оптическая плотность в спектрофотометрии и другие показатели);

c – концентрация;

a и b - постоянные, причем во многих случаях, $a = 0$ (спектрофотометрия, полярография и другие).

В ряде физико-химических методов анализа уравнение связи установлено теоретически, например закон Бугера-Ламберта-Бера и уравнение Ильковича.

Численные значения констант в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных растворов и прочее. Только в методе кулонометрии, основанном на законе Фарадея, не требуется определение констант.

1 Экспериментальная часть

1.1 Лабораторная работа № 1 Количественное определение ионов железа (III) с индикатором салициловой кислотой методом фотометрического титрования

Сущность метода

Фотометрическое титрование с индикатором применяют в случаях, когда титруемое вещество, титрант и продукт реакции не поглощают свет (бесцветны). Чаще всего при этом используют реакции комплексообразования.

Определение основано на том, что салициловая кислота с Fe^{3+} образуют комплексный ион – салицилат железа, интенсивно окрашенное соединение с максимумом поглощения при $\lambda = 525$ нм. Этот комплекс в кислой среде ($\text{pH} = 2,4$) менее устойчив, чем бесцветный комплекс с Na_2 -ЭДТА, поэтому можно провести количественное определение Fe^{3+} , титруя фотометрически этот ион и его салицилат в кислой среде рабочим раствором Na_2 -ЭДТА до полного обесцвечивания, наблюдающегося в точке эквивалентности.

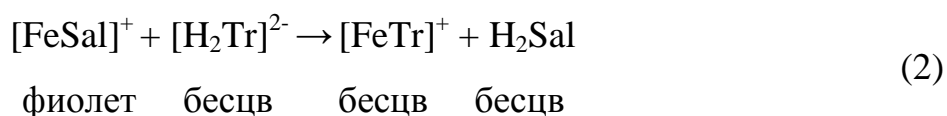
Схематически взаимодействие определяемого иона с индикатором можно представить следующим образом (1):



В этой схеме символом Sal^{2-} обозначен анион салициловой кислоты.

Комплексный ион $[\text{FeSal}]^+$ имеет фиолетовую окраску в кислой среде ($\text{pH}=2,4$).

При титровании $[\text{FeSal}]^+$ рабочим раствором Na_2 -ЭДТА происходит разрушение $[\text{FeSal}]^+$ как менее прочного комплекса и образование бесцветного, но более прочного комплекса железа (III) с Na_2 -ЭДТА, что можно представить схемой (2):



Цель работы: определить количество вещества и массу Fe^{3+} в анализируемом растворе методом фотометрического титрования.

Приборы, посуда и реактивы: прибор для фотометрического титрования, мерная колба объемом 50,0 мл, микробюретка объемом 2,0 мл, пипетка объемом 1,0 или 2,0 мл, анализируемый раствор Fe^{3+} - салицилат железа (III) $[\text{FeSal}]^+$, рабочий титрованный раствор трилона Б, $\text{C}(\text{Na}_2\text{-ЭДТА}) = 0,01$ моль/л.

Ход работы

- 1) подготовить прибор к работе по инструкции к прибору;
- 2) приготовить анализируемый раствор. Для этого 1,0 мл раствора салицилата железа поместить в мерную колбу объемом 50,0 мл и довести до метки дистиллированной водой, перемешать;
- 3) перенести весь объем раствора из мерной колбы в кювету прибора с магнитной мешалкой на дне. Наружная поверхность кюветы должна быть сухой;
- 4) микробюретку заполнить рабочим раствором $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ и направить носик бюретки в кювету с раствором. Включить мешалку;
- 5) титровать раствор $[\text{FeSal}]^+$ раствором $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$, приливая по 0,1 мл; результаты записывать в таблицу 1

Таблица 1 – Результаты фотометрического титрования

| | | | | | | | | | | |
|--------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объём титранта, мл | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | ... |
| Показания прибора | | | | | | | | | | |

- 6) титрование закончить, получив 5-6 одинаковых показаний прибора;
- 7) повторить титрование по пунктам 2-5 еще раз;

8) по результатам двух титрований построить две кривые титрования в координатах «показания прибора - V ($\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$)» и определить по точкам эквивалентности два объема рабочего раствора $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$, затраченного на взаимодействие с 1,0 мл раствора $[\text{FeSal}]^+$, вычислить средний объем;

9) для решения аналитической задачи получить у преподавателя в чистую мерную колбу объемом 50,0 мл неизвестный объем раствора салицилата железа и выполнить работу по пунктам 2-5;

10) по результатам титрования построить кривую титрования и определить объем рабочего раствора $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$, затраченный на взаимодействие с неизвестным объемом салицилата железа;

11) сравнивая результаты, полученные в пунктах 8 и 10, найти объем контрольного раствора, проверить его правильность и вычислить абсолютную и относительную ошибки определения;

12) по известной концентрации рабочего раствора $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ вычислить содержание в контрольном растворе массы и количества вещества Fe^{3+} .

Контрольные вопросы

1. Сущность колориметрического метода определения концентрации вещества в растворе. Принцип метода.

2. Применение фотометрического метода исследования.

3. Сущность метода фотометрического титрования как приема определения концентрации вещества.

4. Кривая титрования, ее построение и применение для получения конечных результатов анализа.

5. Виды кривых фотометрического титрования.

1.2 Лабораторная работа № 2 Экстракционно-рентгено-флуоресцентное определение содержания РЗЭ и скандия в технологических растворах

Сущность метода

Для извлечения неорганических ионов из водных растворов применяют расплавы твердых органических веществ, имеющих низкую температуру плавления. При нагревании они образуют легкоподвижные жидкости, быстро затвердевающие при охлаждении в сплошную массу, пристающую к стенкам сосуда. Температура плавления стеариновой кислоты составляет 69,6 °С. В зависимости от природы металла экстракционное извлечение происходит либо из слабокислых растворов, как, например, извлечение Sc, РЗЭ, Fe, либо из нейтральных растворов, например, Са.

Процесс экстракции РЗЭ при использовании системы стеариновая кислота – парафин - Д2ЭГФК характеризуется сравнительно высокой кинетикой реакций. Равновесие устанавливается в течение 15 мин для лантана и 20 минут для извлечения иттрия.

Сущность комбинированных методик экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в различных объектах заключается в предварительном экстракционном извлечении определяемых элементов, групповом или селективном, и в последующем определении выделенных элементов в твердых экстрактах. При количественной оценке интенсивностей линий в спектрах смесей РЗЭ возникают затруднения из-за самопоглощения излучения в толстых слоях, поскольку возбуждение атомов образца имеет место не только на его поверхности, но и в более глубоких слоях. Это приводит к необходимости вводить поправки или пользоваться набором стандартных смесей, аналогичных по составу. Предварительная экстракция металлов расплавами АМКК значительно упрощает состав матриц за счет снижения концентрации

сопутствующих элементов или их полного отделения, исключается наложение аналитических линий элементов.

Полученные экстракты являются очень удобными объектами для рентгеноспектрального анализа вследствие специфичности их химического состава: определяются содержания относительно тяжёлых металлов в легком наполнителе. В качестве образцов сравнения излучателей в работе используют экстракты на основе стандартных растворов металлов. Образцы должны быть гомогенны, представительны по химическому составу, иметь максимальную однородность и высокое качество поверхности.

Способ подготовки экстрактов к анализу заключается в том, что застывший экстракт помещают в специальные кюветы, лежащие на гладкой стеклянной поверхности. Применение литых излучателей исключает влияние неоднородности на результаты анализа, экстракты устойчивы во времени. При условии хранения образцов излучателей в бьюксах или полиэтиленовых пакетах их рентгеноспектральные характеристики воспроизводятся в течение нескольких лет. В качестве аналитического параметра в спектроскопии используют отношение интенсивности излучения определяемого элемента к интенсивности рассеянного анализируемым образцом первичного излучения. Режим измерения на спектрометре «Спектроскан - LF»: напряжение – 40 кВ, анодный ток – 100 мА, рентгеновская трубка с медным анодом, аналитические линии элементов – Sc ($K\alpha$), Y ($K\alpha$), La ($L\alpha$).

Содержание РЗЭ находят по предварительно установленным экспериментальным зависимостям. Диапазон определения иттрия, скандия и лантаноидов в образце составляет от 0,001 до 0,1 масс. %.

Цель работы: с помощью методики комбинированного экстракционного рентгено-флуоресцентного анализа определить содержания РЗЭ и скандия в технологических растворах.

Приборы, посуда и реактивы: солянокислые растворы, содержащие РЗЭ, скандий; соляная кислота; стакан вместимостью 50 мл; мерная колба объемом 1 л; индикаторный раствор; аммиак; хлорид лантана; стеариновая кислота

Ход работы:

1) навеску предложенного преподавателем на выбор оксида РЗЭ и скандия ($m(Y_2O_3) = 1,2699$ г; $m(Sc_2O_3) = 1,5171$ г, $m(La_2O_3) = 1,1727$ г), переносят в стакан вместимостью 50 мл и растворяют в минимальном количестве соляной кислоты;

2) полученный солянокислый раствор упаривают на плитке до влажных солей, переносят в мерную колбу объёмом 1 л и доводят до метки водой. Рабочие растворы получают путём разбавления исходных в 100 раз;

3) концентрацию лантана и иттрия в растворе определяют фотометрическим методом с помощью смешанного индикаторного раствора следующего состава: 160 г уротропина ($(CH_2)_6N_4$); 10 г сульфосалициловой кислоты ($C_7H_9O_6S$); 0,3000 г арсенazo I ($R-AsO_3H_2$). Раствор готовят в мерной колбе объёмом 1 литр. Буферный индикаторный раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до $pH = 6,75$. Значение pH контролируют с помощью ионометра.

В качестве экстрагентов в работе используют Д2ЭГФК, стеариновую кислоту, которую очищают от примесей металлов последовательной обработкой соляной кислотой (4 моль/л) и дистиллированной водой при температуре выше $70\text{ }^\circ\text{C}$. Инертным разбавителем служит нормальный парафин с числом атомов углерода более 15.

Твердые экстрагенты готовят в виде шаровидных гранул путём нагревания до $70\text{ }^\circ\text{C}$ смеси реагента и растворителей. Соотношение АМКК - реагент - парафин подбирают таким образом, чтобы получить максимальную ёмкость, высокую устойчивость и стабильность гранул экстрагента;

4) для приготовления раствора с концентрацией 15 % требуется 15 г Д2ЭГФК или триалкиламина (ТАА), 65 г высшей карбоновой кислоты и 20 г парафина. Расплав эмульгируют в равный объём дистиллированной воды той же температуры. Полученную эмульсию быстро выливают в холодную воду при постоянном перемешивании. Далее смесь охлаждают до комнатной температуры, гранулы отделяют на стеклянном фильтре и высушивают на воздухе.

Техника экстракции металлов расплавами АМКК заключается в механическом перемешивании гранул экстрагента с анализируемым раствором в течение определённого времени при температуре 90 °С, отделении экстрагента и формировании из него образца - излучателя. Отмечается четкое разделение водной и органической фаз. Гранулы легче воды и образуют верхний слой, что позволяет извлекать металл не только из растворов, но и из пульп. Содержание металлов определяют в водной и органической фазах соответственно спектрофотометрическим и рентгено - флуоресцентным методами.

Построение градуировочного графика для определения РЗЭ и скандия.

1) В серию стаканов объемом от 50 до 100 мл приливают переменный объем от 1 до 5 мл раствора хлорида лантана с концентрацией 1 г/л, 20 мл дистиллированной воды и создают рН раствора равным 6,5, приливая раствор аммиака с концентрацией 5 %. Затем добавляют дистиллированной воды до общего объема 30 мл. Делают по уровню раствора метку на стекле.

2) На аналитических весах взвешивают по 0,3000 г стеариновой кислоты. Экстрагент засыпают в стаканы и проводят экстракцию ионов лантана при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом при температуре 90 °С в интервале от 5 до 10 минут.

Необходимо поддерживать постоянным уровень раствора добавлением дистиллированной воды до метки.

3) После достижения экстракционного равновесия измеряют рН раствора. Доминирующий механизм экстракции катионообменный, поэтому возможно подкисление системы. Количественное извлечение РЗЭ и скандия наблюдается в диапазоне рН от 4,0 до 6,6.

Если рН раствора попадает в указанный интервал, застывший экстрагент фильтрованием отделяют от водной фазы, промывая на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды.

Если рН раствора не соответствует количественному извлечению элемента, систему подщелачивают аммиаком и вновь проводят экстракцию при перемешивании на магнитной мешалке с подогревом от 5 до 10 минут. Фильтраты

собирают в мерные колбы объемом 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют для фотометрического анализа остаточной концентрации элемента.

4) Высушенный на воздухе экстракт измельчают в ступке до состояния муки и полученный однородный порошок засыпают в кювету и сканируют на «Спектроскане LF» при параметрах сканирования концентратов РЗЭ.

5) По данным рентгено–флуоресцентных измерений строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию элемента в экстрагенте (мг/г), а по оси ординат соответствующую ей интенсивность спектральной линии элемента (имп/сек). Построение градуировочного графика для иттрия и скандия проводят аналогичным образом. Концентрацию элемента в экстрактах рассчитывают по разности концентраций исходной и остаточной после экстракции.

Контрольные вопросы

1. Рентгено-флуоресцентный анализ. Задача качественного анализа и его физическая основа.
2. Поясните последовательность построения градуировочного графика.
3. Перечислите требования, предъявляемые к образцам сравнения.
4. Опишите технику экстракции металлов расплавами АМКК.
5. Перечислите соединения, используемые в качестве экстрагентов.

1.3 Лабораторная работа № 3 Электропроводность растворов.

Определение константы диссоциации органической кислоты

Сущность метода

Проводники I рода – металлы и их расплавы в которых электричество переносится электронами.

Проводники II рода – растворы и расплавы электролитов с ионным типом проводимости.

Электролиты – вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы – электрически заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию в этих средах.

Сильные электролиты – вещества, практически полностью диссоциирующие при растворении в воде (NaCl, HCl, HNO₃ и т.д.).

Слабые электролиты – диссоциируют на ионы частично (органические кислоты, вода, аммиак, сероводород). Полнота диссоциации слабого электролита количественно характеризуется *степенью диссоциации α* – отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N_p), к общему числу молекул этого электролита, введенных в раствор (N_o)

$$\alpha = \frac{N_p}{N_o}$$

Степень диссоциации *α* выражают в долях единицы или в процентах.

Степень диссоциации электролита зависит от концентрации, температуры раствора, характера растворителя, присутствия в растворе одноименных ионов.

Цель работы: рассчитать мольную электропроводность, степень и константу диссоциации уксусной кислоты в интервале концентраций от 0,0125 М до 0,1 М. Сделать заключение о применимости закона действия масс и других

законов, справедливых для разбавленных растворов для описания свойств раствора слабого электролита.

Приборы, посуда и реактивы: портативный измеритель электропроводности и температуры для стандартных измерений, мерные колбы объемом 50 мл, пипетки вместимостью 25 мл, цилиндры, стаканы, 0,1 М CH_3COOH , дистиллированная вода.

Ход работы:

- 1) измерить температуру воздуха в лаборатории и записать в тетрадь;
- 2) промыть электрод с ячейкой дистиллированной водой и раствором уксусной кислоты концентрации 0,1 моль/л;
- 3) мерным цилиндром отмерить в стакан 50 мл раствора уксусной кислоты концентрации 0,1 моль/л;
- 4) опустить электрод с ячейкой в стакан с уксусной кислотой и измерить удельную электропроводность раствора;
- 5) приготовить в мерной колбе объемом 50 мл раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л, отмерив пипеткой 25 мл исходного раствора из стакана и добавив в колбу дистиллированной воды до метки. Тщательно перемешать раствор, перенести в стакан и измерить удельную электропроводность полученного раствора;
- 6) приготовленный по пункту 5 раствор разбавить вдвое для получения электролита с концентрацией 0,025 моль/л и измерить удельную электропроводность;
- 7) приготовленный по пункту 6 раствор разбавить вдвое для получения электролита с концентрацией 0,0125 моль/л и измерить удельную электропроводность;
- 8) записать температуру в помещении ($t = ^\circ\text{C}$), внести результаты измерений в таблицу 2

Таблица 2 – Удельная электропроводность, предельное разбавление, мольная электропроводность, степень диссоциации, константа диссоциации растворов различной концентрации

| С, моль/л | κ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}$ | V, $\text{см}^3/\text{моль}^{-1}$ | λ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ | α | K |
|--------------|--|--------------------------------------|--|----------|---|
| 0,1 | | | | | |
| 0,05 | | | | | |
| 0,025 | | | | | |
| 0,0125 | | | | | |

9) произвести вычисления по следующим формулам:

$$V = \frac{1000}{C},$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{C},$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}},$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Величину λ_{∞} рассчитать, используя подвижности анионов и катионов при измеренной температуре; записать результаты расчетов в таблицу 2

10) результаты работы представить в виде графиков зависимостей:

а) удельной электропроводности от разведения $\kappa = f(V)$;

б) мольной электропроводности от разведения $\lambda = f(V)$;

в) степени диссоциации от разведения $\alpha = f(V)$.

Контрольные вопросы

1. Перечислите факторы, влияющие на электропроводность растворов электролитов.

2. Объясните причины изменения удельной электропроводности растворов сильных и слабых электролитов при изменении их концентрации.

3. Поясните соотношение между абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью.

4. Дайте определение степени диссоциации и укажите факторы, влияющие на этот показатель.

5. Дайте определение константы диссоциации. Укажите взаимосвязь между степенью и константой диссоциации слабых электролитов.

1.4 Лабораторная работа № 4 Кондуктометрическое титрование кислоты и ее соли, образующей нерастворимое соединение

Сущность метода

Кондуктометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению электрической проводимости раствора в ходе титрования.

Кондуктометрическое титрование состоит в том, что к точному объему исследуемого раствора, помещенного в электрохимическую ячейку, добавляют из бюретки равными порциями титрант и после каждого добавления измеряют электрическое сопротивление в ячейке.

При титровании могут протекать различные химические реакции: нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окислительно-восстановительные. Общим требованием к ним является достаточно резкое различие в электропроводящих свойствах веществ, присутствующих в системе до и после точки эквивалентности. Наиболее часто это условие выполняется в реакциях нейтрализации.

Цель работы: определить массу серной кислоты и сульфата меди при совместном присутствии в растворе методом кондуктометрического

титрования.

Приборы, посуда и реактивы: прибор для высокочастотного титрования, бюретка на 25,0 мл, пипетка на 10,0 мл, стеклянная палочка с резиновым наконечником; раствор серной кислоты $C(1/2 H_2SO_4) = 0,01$ моль/л, раствор гидроксида калия $C(NaOH) = 0,01$ моль/л, раствор анализируемый – смесь растворов серной кислоты и сульфата меди.

Ход работы

1) подготовить прибор к работе в соответствии с инструкцией к прибору;

2) в стакан для титрования внести 10,0 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л, поместить электрод, долить дистиллированной воды до полного погружения в раствор электролитической ячейки;

3) бюретку заполнить раствором щёлочи;

4) титровать раствор в стакане раствором щёлочи, прибавляя по 1,0 мл, аккуратно перемешивая содержимое после каждой порции титранта и снимая показания прибора. Результаты записывать в таблицу 3. Титрование продолжать до получения не менее 6 показаний прибора после изменения их характера (от убывания к возрастанию или от возрастания к убыванию);

Таблица 3 – Результаты кондуктометрического титрования

| V (NaOH), мл | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | ... |
|-------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Показания прибора | | | | | | | | |

5) построить кривую титрования в координатах «показания прибора – V(NaOH)», найти точку эквивалентности и соответствующий ей объём раствора щёлочи, затраченный на нейтрализацию 10,0 мл раствора серной кислоты; по закону эквивалентов вычислить молярную концентрацию раствора щёлочи;

б) стакан для титрования освободить, промыть дистиллированной водой, поместить 10,0 мл раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата меди,

погрузить электрод, добавить дистиллированной воды. Бюретку заполнить раствором щёлочи;

7) титрование вести аналогично титрованию серной кислоты до получения не менее 6 показаний прибора после второй точки эквивалентности. Составить уравнения реакций, протекающих при титровании;

8) построить кривую титрования в координатах «показания прибора – $V(\text{NaOH})$ », найти две точки эквивалентности, установить объём раствора щёлочи, затраченный на титрование 10,0 мл смеси;

9) стакан для титрования освободить, промыть дистиллированной водой, получить у преподавателя неизвестный (контрольный) объём смеси растворов серной кислоты и сульфата меди;

10) выполнить работу по пунктам 6 и 7 и вычислить объём контрольного раствора; проверить результат у преподавателя, найти ошибку определения;

11) вычислить массы серной кислоты и сульфата меди в контрольном объёме раствора, пользуясь законом эквивалентов.

Контрольные вопросы:

1. Сущность кондуктометрического метода анализа.
2. Сущность метода прямой кондуктометрии.
3. Условия проведения прямых кондуктометрических измерений.
4. Достоинства и недостатки метода прямой кондуктометрии.
5. Реакции, применяемые в методе кондуктометрического титрования, приведите примеры.
6. Причины ошибок в методе кондуктометрического титрования при использовании реакций осаждения и окисления-восстановления.

1.5 Лабораторная работа № 5 Газохроматографический качественный анализ по параметрам удерживания

Сущность метода

Качественное исследование анализируемой смеси может быть осуществлено различными способами. Для идентификации возможно использование параметра удерживания. Исследуемый образец может быть подвергнут физическому или химическому воздействию до колонки, в самой колонке возможно осуществление химических реакций, а выделенные из колонки индивидуальные компоненты могут быть проанализированы независимыми методами.

Цель работы: провести идентификацию соединений с использованием эталонных образцов методом «сравнения» и методом «добавки», познакомиться с возможностью групповой идентификации исследуемых веществ на основе графических зависимостей между характеристиками удерживания веществ, их строением, свойствами и условиями опыта.

Приборы, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены): хроматограф «Цвет-530» или другой с ДИП, насадочная колонка(100x0,3) см, газ-носитель – аргон, температура термостата колонок 100 °С, температура термостата испарителя 130°С, температура термостата ДИП 130 °С, скорость газа-носителя 10 мл/мин, шкала чувствительности детектора (подбирается экспериментально) – 128x10⁹, объем вводимой в испаритель пробы – 0,4 мкл, скорость ленты самописца – 0,6 см/мин; сорбент – инертон АW-DMXS (от 0,16 до 0,12 мм); неподвижная жидкая фаза – карбовакс-6000 (10 %)

Искусственные смеси: возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-гексан, н-октан, н-нонан;
2. бензол, толуол, этилбензол;

3. этанол, пропанола, бутанола, пентанола;

4. ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Ход работы

1) вывести хроматограф на рабочий режим;

2) определить время выхода несорбирующегося компонента, сделав от 2 до 4 параллельных определения до получения воспроизводимых результатов;

3) проанализировать эталонные смеси, отмечая времена удерживания выходящих компонентов по секундомеру или с помощью интегратора. Необходимо добиться воспроизводимости времени удерживания, для чего сделать не менее двух параллельных ввода. Размер дозы и чувствительность шкалы регистратора необходимо подобрать так, чтобы пики на диаграммной ленте занимали $2/3$ ее ширины.

Закончив хроматографирование искусственной смеси, приступить к анализу (в тех же условиях) соединений, которые предстоит идентифицировать в этой смеси;

4) определить в эталонном образце параметры удерживания на обеих колонках, сделав не менее двух параллельных определения. Сравнить полученное время удерживания эталонного образца с временем удерживания, соединений входящих в состав смеси (сравнивают данные, полученные на одной и той же колонке). Идентифицировать это соединение на хроматограмме исходной смеси;

5) добавить тот же эталонный образец в исходную смесь и проанализировать аналогично, описанному выше (на обеих колонках, проводя по не менее двух параллельных определения);

6) определить относительное время удерживания, отметить на хроматограмме сигнал, площадь которого увеличилась. Предположительно этот сигнал соответствует наименованию эталонного образца. Точную идентификацию провести с учетом соображений, высказанных выше;

7) повторить описанный ход работы, взяв для анализа следующий эталонный образец;

8) по результатам проделанного анализа сделать идентификацию

определяемого образца на хроматограмме исходной смеси.

На одной из хроматограмм смеси и эталонного образца (любого) измерить расстояние удерживания. Сравнить данные для смеси и для эталона, пересчитать миллиметры в сантиметры и сравнить с данными секундомера, полученными при анализе. Таким образом, необходимо научиться переводить параметр «расстояние удерживания» в параметр «время удерживания»;

9) по указанию преподавателя представьте некоторые данные в виде параметра – «объем удерживания».

Полученные данные занести в таблицу 4. На хроматограмме исходной и анализируемой смеси указать наименования компонентов и приложить к отчету;

Таблица 4 – Параметры хроматографирования

| Вещество | R, с | t^1R , с | l^1R , мл | V^1R , мл | lgV^1R | Порядок выхода компонентов |
|---------------------|------|------------|-------------|-------------|----------|----------------------------|
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| Искусственная смесь | | | | | | |
| X1 | | | | | | |
| X2 | | | | | | |
| X3 | | | | | | |

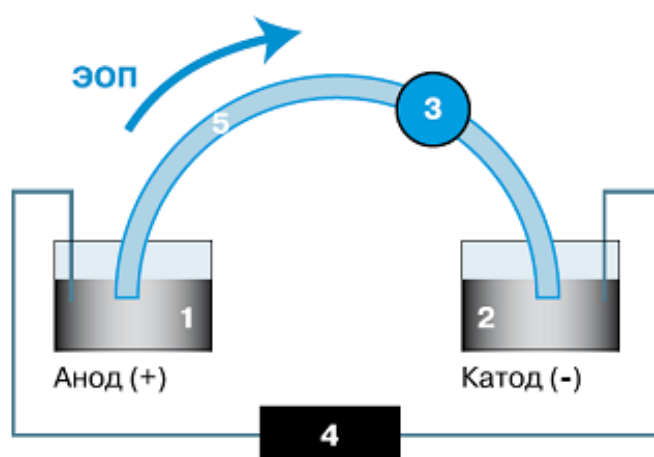
10) на основании полученных данных для смесей известного состава построить график зависимости логарифмов приведенных объемов удерживания на фазе карбовакс-6000 (полярная) от логарифмов приведенных объемов удерживания. Возможно использование и других НЖФ. С помощью построенного графика провести идентификацию анализируемых неизвестных соединений.

Отразите в выводе результаты полученного исследования.

1.6 Лабораторная работа № 6 Определение неорганических катионов (аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция) методом капиллярного электрофореза

Сущность метода

Для определения катионов ряда щелочных и щелочноземельных металлов в водных объектах в приборе «Капель» используют источник высокого напряжения положительной полярности. Это так называемая классическая схема, которая подразумевает, что детектор находится вблизи катода и электроосмотический поток (ЭОП) движется от анода к катоду (рисунок 1).



1– входная пробирка, анод; 2– выходная пробирка, катод; 3– зона детектирования; 4– высоковольтный блок; 5– кварцевый капилляр

Рисунок 1 – Классическая схема прибора для анализа неорганических катионов

В этом случае катионы будут двигаться к катоду в том же направлении, что и ЭОП, но быстрее него. Чтобы зарегистрировать пики катионов, применяют косвенное детектирование: в состав ведущего электролита вводят поглощающий катион бензимидазола (БИА) в концентрации 0,01 М, которая обеспечивает необходимую оптическую плотность исходного раствора. При разделении

катионы пробы эквивалентно замещают в растворе катион бензимидазолия, что приводит к снижению оптической плотности в зоне каждого катионного компонента.

Бензимидазол в водном растворе является слабым основанием, pK_a которого равен 5,8. Это означает, что при pH 5,8 в растворе в равных концентрациях находятся молекулярная и катионная формы бензимидазола (БИА), а при pH 4,8 концентрация катионной формы в 10 раз превышает концентрацию формы молекулярной. Так как для эквивалентного обмена катионов необходимо, чтобы концентрация катионной формы БИА в электролите была как можно больше, электролит должен быть слабокислым. Однако в таком случае резко уменьшается скорость ЭОП, а также возрастает общая концентрация электролита, что приводит к возрастанию тока в капилляре.

На практике ведущий электролит готовят на основе винной кислоты, анионы которой обладают малой подвижностью и, следовательно, увеличивают сопротивление электролита, а соотношение кислоты и основания подбирают так, чтобы был достигнут необходимый компромисс между временем анализа и величиной тока.

При электрофорезе катионы регистрируются в последовательности, которая определяется их электрофоретической подвижностью. Первыми мигрируют пики аммония и калия. Их электрофоретические подвижности одинаковы, поэтому без специальных мер, они выходят одним общим пиком. Для разделения аммония и калия в состав ведущего электролита вводят специальную добавку 18-краун-6, являющегося макроциклом с гидрофильной внутренней полостью, размер которой очень близок размеру ионного радиуса иона калия. В результате образуются комплексы включения по типу «гость»–«хозяин», где «гостем» являются катионы калия, а «хозяином» – молекулы краун-эфир, в основе такого комплексообразования лежат ион-дипольные взаимодействия катиона калия с атомами кислорода (рисунок 2). Благодаря образованию комплекса включения подвижность ионов калия снижается, а подвижность других ионов остается без изменений.

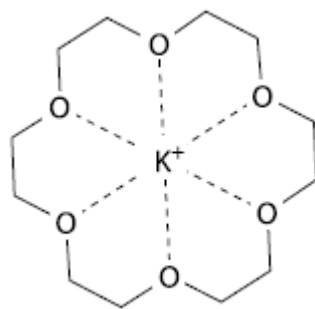


Рисунок 2 – Графическая формула комплекса катиона калия с 18-краун-6

Строго говоря, первыми появляются пики цезия и рубидия, а уже затем катионы аммония и калия. При совместном присутствии пики цезия и рубидия накладываются друг на друга. Если концентрация одного из этих ионов сильно преобладает, присутствие минорного компонента трудно заметить, но при близких концентрациях двойной пик наблюдается хорошо, хотя он не пригоден для количественной оценки содержания каждого из компонентов. Чтобы полностью разделить цезий и рубидий, следует ввести в состав буфера еще один краун-эфир (15-краун-5). После калия один за другим с хорошим разрешением мигрируют пики натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция (рисунок 3).

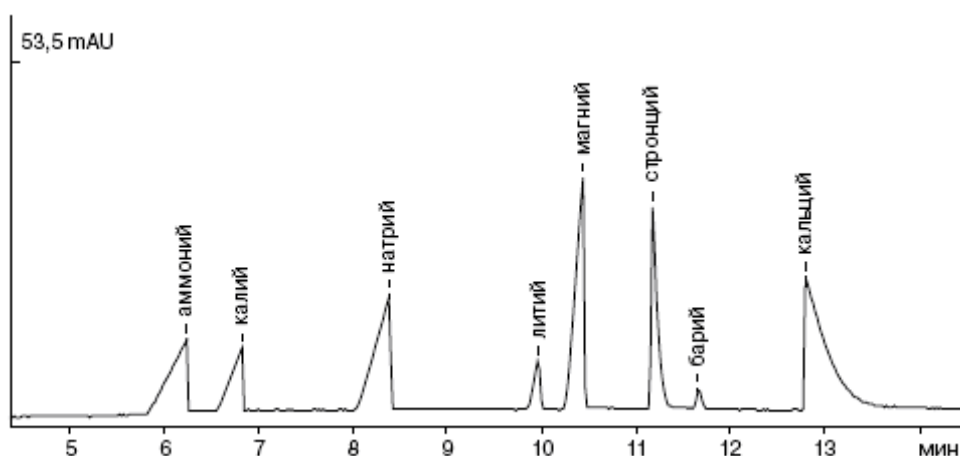


Рисунок 3 – Электрофореграмма модельного раствора катионов

Следует обратить внимание на частую необходимость разбавлять пробы перед анализом. Для разбавления используют ту воду – дистиллированную,

бидистиллированную, деионизованную, на основе которой были приготовлены градуировочные растворы, рабочие буферы и промывочные растворы. Важно при этом знать катионный состав такой воды, так как от этого будет зависеть возможность и достоверность определения низких концентраций анализируемых катионов. Это правило существенно влияет при выполнении анализа на содержание иона аммония.

Все растворы, контактирующие с капилляром (промывочные, буферные и растворы пробы), перед помещением их в прибор обязательно центрифугируют в течение времени от 3 до 5 минут при скорости вращения 5000 об/мин.

Для промывки капилляра между анализами настоятельно рекомендуется использовать отдельную пробирку с буфером, при этом составы промывочного и рабочего буферов должны быть одинаковыми. Буферные растворы, участвующие в анализе, заменяются через каждые 5 анализов или по мере их загрязнения (в зависимости от состава анализируемых образцов). Признаками загрязнения буферов являются появление на электрофореграмме ступеней, дрейфа базовой линии, а также изменение величины тока по сравнению с первыми анализами (не путать с небольшим (допустимым) дрейфом тока в ходе одного анализа).

Цель работы: познакомиться с возможностями метода капиллярного электрофореза; провести идентификацию и количественное определение анализируемых катионов с использованием эталонных образцов методом «внешнего стандарта».

Приборы, условия и объекты исследования: система капиллярного электрофореза «Капель 105» с положительной полярностью высокого напряжения; капилляр: $L_{эфф}/L_{общ} = 50/60$ см, ID = 75 мкм; температура 20 °С; напряжение: плюс 13 кВ; детектирование: 267 нм, косвенное; давление ввода пробы: 300 мбар·с; ведущий электролит: 2 мМ 18-краун-6; 10 мМ бензимидазол (БИА), 5 мМ винная кислота; время ввода пробы: 10 секунд; продолжительность анализа: 15 минут.

Исследуемые смеси: модельный раствор катионов в воде.

Ход работы

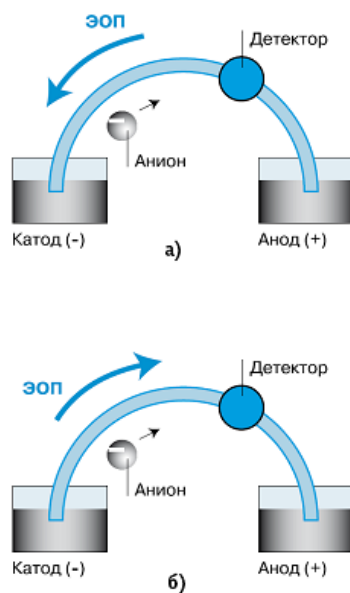
- 1) подготовить систему капиллярного электрофореза к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации;
- 2) анализируемую пробу (не менее 100 см³) фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» отбрасывают первые 25 см³ фильтрата;
- 3) в сухую пробирку типа Эппендорфа поместить 0,5 см³ отфильтрованной пробы и провести дегазацию с помощью центрифугирования или вакуумирования;
- 4) выполнить анализ в соответствии с рекомендуемыми условиями;
- 5) по окончании анализа проверить правильность идентификации и разметки пиков. Все данные заносить в лабораторный журнал;
- 6) после каждого анализа капилляр обязательно промывать буферным раствором.

1.7 Лабораторная работа № 7 Определение неорганических анионов (хлорида, сульфата, нитрита, нитрата, фторида, фосфата) методом капиллярного электрофореза

Сущность метода

Для определения анионов в приборе «Капель» необходимо установить источник высокого напряжения отрицательной полярности. Тогда электрод на входном конце капилляра будет катодом, а электрод выходного конца – анодом, и анионы будут мигрировать в сторону выходного конца, то есть к детектору. На рисунке 4 показано направление движения ЭОП в противоположную от анионов сторону. Скорость движения анионов заметно превосходит скорость течения жидкости в капилляре, тем не менее, разнонаправленные потоки могут в ряде случаев существенно увеличивать времена анализа анионов. Для использования

транспортной функции ЭОП, который только переносит зоны разделенных компонентов, не принимая участия в самом процессе разделения, принято обращать направление движения электроосмотического потока (рисунок 4), вводя в состав ведущего электролита специальные соединения.



а – без обращения ЭОП; б– с обращением ЭОП.

Рисунок 4 – Схемы анализа неорганических анионов

Ведущий электролит в случае анализа анионов должен удовлетворять нескольким обязательным условиям.

Во-первых, он должен быть щелочным, так как большинство определяемых анионов существуют только в щелочных средах.

Во-вторых, основой электролита должен быть анион, имеющий сильную полосу поглощения в области 254 нм, так как большинство анионов не обладают собственными полосами поглощения в указанной области, и их определение может быть выполнено только косвенным методом.

В-третьих, ведущий электролит должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока, так как в противном случае ЭОП, направленный к катоду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной, электромиграцию анионов к детектору.

В-четвертых, катионный компонент ведущего буферного раствора должен быть катионом достаточно сильного основания, и в то же время обладать малой подвижностью, чтобы обеспечить малую электропроводность раствора.

На практике рабочий буферный раствор состоит из смеси диэтаноламина (основание) и хромовой кислоты с добавкой катионного поверхностно-активного вещества бромида (или гидроксида) цетилтриметиламмония ЦТАБ или ЦТАОН. Избыток диэтаноламина (ДЭА) создает слабо щелочную среду ($\text{pH} \approx 9$), анион CrO_4^{2-} обеспечивает необходимое светопоглощение, а катион ЦТА^+ , сорбируясь на поверхности кварцевого капилляра, перезаряжает поверхность на положительную, чем достигается изменение направления ЭОП.

Бромид цетилтриметиламмония $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{Br}^-$ легко растворим в воде. Как всякое поверхностно-активное вещество, ЦТАБ при малых концентрациях образует истинные растворы, а при более высоких – коллоидные. Частицы коллоидного раствора – мицеллы – представляют собой сферические образования, состоящие от 60 до 100 катионов, обращенных азотным концом наружу, которые несут соответствующий положительный заряд, нейтрализуемый эквивалентным количеством анионов. Во время приготовления запасных растворов процесс образования коллоидных частиц из кристаллического вещества происходит достаточно медленно, однако при разбавлении запасного раствора до концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования, процесс деградации мицелл, и образование истинного раствора происходит быстро и количественно. Критическая концентрация мицеллообразования для ЦТАБ равна 0,007 моль/л.

Порядок миграции анионов: хлорид, нитрит, сульфат, нитрат, фторид, гидрофосфат (рисунок 5). Все пики разрешаются полностью. После выхода гидрофосфата через некоторое время выходит пик гидрокарбоната, который всегда присутствует как в буферном растворе, так и в растворе пробы. Выход пика гидрокарбоната может служить признаком и сигналом для окончания анализа.

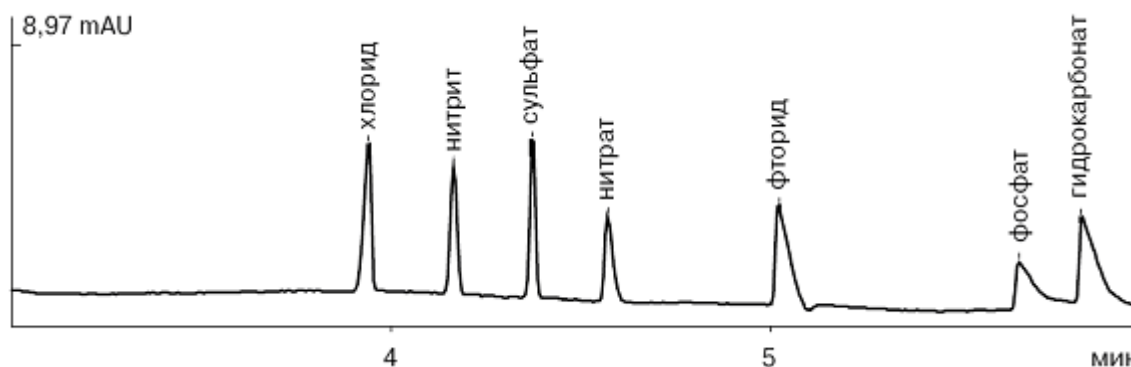


Рисунок 5 – Электрофоретическое разделение неорганических анионов

На электрофореграммах как стандартных растворов, так и растворов проб часто наблюдаются отрицательные пики. Такое появление связано с тем, что в растворах проб (стандартов) отсутствуют анионы, которые находятся в растворе ведущего электролита. Первый такой пик может наблюдаться между пиками хлорида и нитрита и связан с присутствием в составе ведущего электролита ионов брома (при использовании ЦТАБ в качестве модификатора ЭОП). Величина этого, так называемого, бромидного провала тем больше, чем больше общая концентрация анионов в пробе, и при большой их концентрации могут наблюдаться трудности с автоматической разметкой пика нитрита. В этом случае разметку рекомендуется исправить вручную.

Второй отрицательный пик часто наблюдается после выхода пика гидрофосфата. Его появление объясняется тем, что при хранении буферные растворы постепенно поглощают все большие и большие количества углекислого газа. В каких-то случаях концентрация карбоната в пробе может оказаться меньше, чем в ведущем электролите, и тогда на электрофореграмме на месте пика гидрокарбоната появляется отрицательный пик. В некоторых случаях он может быть настолько большим, что будет мешать автоматической разметке пика гидрофосфата. Это является сигналом к тому, чтобы заново приготовить свежий раствор ДЭА (быстрее всех поглощает CO_2) или полностью заменить компоненты ведущего электролита на свежеприготовленные. Количественное определение

гидрокарбоната невозможно из-за его неконтролируемого содержания в используемых растворах.

На электрофореграммах проб кроме пиков определяемых анионов могут присутствовать пики других анионов, которые в том числе затрудняют расшифровку электрофореграммы (например, пики формиат-иона, мигрирующего сразу же после фторида). Для идентификации определяемых анионов в этом случае применяют метод добавок.

Цель работы: провести идентификацию и количественное определение анализируемых анионов с использованием эталонных образцов методом «внешнего стандарта».

Приборы, условия и объекты исследования: система капиллярного электрофореза «Капель 105» с отрицательной полярностью высокого напряжения; капилляр: $L_{эфф}/L_{общ} = 50/60$ см, ID = 75 мкм; напряжение: минус 17 кВ; детектирование 375 нм, косвенное; температура 20 °С; давление ввода пробы: 30 мбар·с; ведущий электролит 5 mM CrO₃, 1,65 mM цетилтриметиламмония (ЦТАБ); 20 mM диэтаноламина (ДЭА); время ввода пробы 10 секунд; продолжительность анализа 7 минут.

Исследуемые смеси: модельный раствор анионов в воде.

Ход работы

- 1) подготовить систему капиллярного электрофореза к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации;
- 2) анализируемую пробу (не менее 100 см³) фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» отбрасывают первые 25 см³ фильтрата;
- 3) в сухую пробирку типа Эппендорфа помещают 0,5 см³ отфильтрованной пробы и проводят дегазацию с помощью центрифугирования или вакуумирования;
- 4) выполняют дальнейший анализ в соответствии с рекомендуемыми условиями;
- 5) по окончании анализа проверяют правильность идентификации и разметки пиков. Все данные заносятся в лабораторный журнал;

б) после каждого анализа капилляр обязательно промывается буферным раствором.

Контрольные вопросы

1. Раскройте физический смысл понятий:

- а) общее время удерживания;
- б) приведенное (исправленное) время удерживания;
- в) общий удерживаемый объем;
- г) приведенный (исправленный) удерживаемый объем.

2. Объясните сущность качественного хроматографического анализа по величине удерживаемого объема.

3. Поясните преимущество использования параметра «исправленный удерживаемый объем».

4. Перечислите параметры, используемые для идентификации компонентов смеси.

5. Поясните причины по которым не рекомендуется вести идентификацию компонентов по абсолютным временам удерживания.

2 Тесты

2. 1 Спектроскопические методы анализа

1. Укажите объекты анализа спектрофотометрического метода:

а) окрашенные и бесцветные растворы;

б) эмульсии и суспензии;

в) аэрозоли;

г) окрашенные коллоидные растворы.

2. Какое уравнение описывает взаимосвязь между светопропусканием (Т) и оптической плотностью (А) раствора?

а) $T = 1/A$;

б) $A = T/10$;

в) $A = -\lg T$;

г) $T = -\lg A$.

3. Вычислите оптическую плотность раствора с концентрацией 10^{-4} моль/л в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см, $\epsilon = 10^4$

а) 0,55;

б) 0,30;

в) 0,50;

г) 1,0.

4. Какая характеристика называется спектральной характеристикой раствора?

а) $A = f(\lambda)$;

б) $A = f(C)$;

в) $A = f(\epsilon)$;

г) $A = f(l)$.

5. Какое устройство отличает спектрофотометр от

фотоэлектроколориметра?

- а) фотоэлемент;
- б) микроамперметр;
- в) измерительная диафрагма;
- г) монохроматор.

6. Рассчитайте молярную концентрацию раствора ($\varepsilon = 10^3$), оптическая плотность которого равна 0,23 ($l = 0,1$ см)

- а) 0,023 моль/л;
- б) 0,0023 моль/л;
- в) 0,00023 моль/л;
- г) 0,23 моль/л.

7. Укажите диапазон длин волн (нм), в котором применим метод фотоэлектроколориметрии.

- а) 200 – 400;
- б) 400 – 1000;
- в) 200 – 760;
- г) 100 – 760.

8. Укажите уравнение, по которому рассчитывают молярный коэффициент поглощения.

- а) $\lg I_0/I_t = k \cdot c$;
- б) $A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$;
- в) $A = l \cdot c_{\lambda}$;
- г) $I_t = I_0 \cdot e^{-kl}$.

9. Рассчитайте оптимальную толщину поглощающего слоя кюветы (мм), необходимую для измерения оптической плотности раствора CuSO_4 , содержащего 4 мг соли в 50 мл раствора, $\varepsilon = 10^3$, $A = 0,52$.

- а) 10;
- б) 50;
- в) 5;
- г) 20.

10. В каких координатах строят градуировочный график в методе фотонелиметрии?

- а) оптическая плотность – концентрация;
- б) интенсивность преломлённого суспензией света – концентрация раствора;
- в) интенсивность рассеянного света – концентрация раствора;
- г) интенсивность прошедшего света – концентрация раствора.

2.2 Электрохимические методы анализа

1. Какое вещество оттитровывается первым при титровании смеси соляной и уксусной кислот раствором гидроксида натрия?

- а) соляная кислота;
- б) уксусная кислота;
- в) титруются одновременно;
- г) титрование невозможно.

2. Рассчитайте концентрацию молочной кислоты, если на потенциометрическое титрование 25 мл молока затрачено 2,5 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия.

- а) 0,015 моль/л;
- б) 0,001 моль/л;
- в) 0,1000 моль/л;
- г) 0,0100 моль/л.

3. Укажите электрод, для которого уравнение Нернста можно записать в виде $E = E_0 + 0,059 \lg \alpha_{H^+}$

- а) рН – стеклянный;
- б) хлорсеребряный;
- в) каломельный;

г) хингидронный.

4. Укажите размерность удельной электропроводности.

а) Ом · см;

б) См · см⁻¹;

в) Ом⁻¹;

г) См · см².

5. Укажите размерность эквивалентной электропроводности.

а) См · см⁻¹/(моль·экв);

б) См · см⁻¹;

в) См · см²/(моль·экв);

г) См · см².

6. Рассчитайте содержание хлорид - ионов (мг), если на кондуктометрическое титрование пробы затрачено 4,00 мл 0,01 моль/л раствора нитрата серебра.

а) 14,2;

б) 2,82;

в) 0,77;

г) 1,42.

7. Как изменяется эквивалентная электропроводность растворов электролитов с повышением концентрации?

а) не изменяется;

б) увеличивается;

в) уменьшается;

г) стремится к нулю.

8. Раствор дихромата калия объёмом 20,00 мл оттитровали ионами железа (II), генерируемыми при силе тока 0,200 А в течение 15 мин. Определить молярную концентрацию эквивалента K₂Cr₂O₇.

а) 0,0933 моль/л;

б) 0,1244 моль/л;

в) 0,1813 моль/л;

г) 0,1539 моль/л.

9. Навеску цинковой руды массой 1,250 г перевели в раствор и полностью выделили из него цинк путём электролиза при силе тока 1,00 А в течение 10 мин. Рассчитайте массу выделившегося цинка.

а) 0,2642 г;

б) 0,3252 г;

в) 0,4065 г;

г) 0,2033 г.

10. Из анализируемого раствора, содержащего ионы трёхвалентного металла, в результате электролиза при силе тока 1,000 А за время 15 минут было выделено на катоде 0,6497 г металла. Определите, какой металл был в растворе, если выход по току 100 %.

а) висмут;

б) серебро;

в) сурьма;

г) свинец.

2.3 Хроматографические методы анализа

1. Продолжите понятие: хроматографией называется физико-химический метод, основанный на:

а) поглощении излучения;

б) разделении смеси веществ;

в) измерении электродного потенциала;

г) испускании излучения.

2. Каким критерием характеризуется распределение вещества между двумя фазами?

а) время удерживания;

- б) коэффициент движения вещества;
- в) коэффициент распределения;
- г) скорость подачи и температура растворителя.

3. Где происходит разделение в методе колоночной хроматографии?

- а) на бумаге;
- б) на тонком слое сорбента;
- в) в хроматографической колонке;
- г) на угле.

4. Как называется графическое представление процесса разделения смеси веществ в методе хроматографии?

- а) градуировочный график;
- б) калибровочная кривая;
- в) кривая титрования;
- г) хроматограмма.

5. Что подразумевают под понятием «элюат»?

- а) растворитель;
- б) неподвижная фаза;
- в) подвижная фаза, выходящая из колонки;
- г) окрашенный компонент смеси.

6. Какая часть хроматографа отвечает за определение концентрации веществ в методе хроматографии?

- а) хроматографическая колонка;
- б) самописец;
- в) термостат;
- г) детектор.

7. Что подразумевают под понятием «сорбент»?

- а) растворитель;
- б) неподвижная фаза;
- в) подвижная фаза, выходящая из колонки;
- г) окрашенный компонент смеси.

8. Какая часть хроматографа отвечает за поддержание определенной температуры?

- а) хроматографическая колонка;
- б) самописец;
- в) термостат;
- г) детектор.

9. Какая часть хроматографа отвечает за разделение компонентов смеси?

- а) хроматографическая колонка;
- б) самописец;
- в) термостат;
- г) детектор.

10. Законы какого ученого лежат в основе кулонометрического метода анализа?

- а) Гесса;
- б) Фика;
- в) Фарадея;
- г) Мозли.

2.4 Масс-спектрометрические методы исследования

1. Какое определение наиболее точно можно выполнить, используя метод хроматомасс-спектрологии?

- а) состава и количества компонентов в смеси;
- б) отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов пробы;
- в) состава нефти и нефтепродуктов;
- г) чувствительности, разрешения и скорости протекания реакции в смеси.

2. Опыты какого ученого положены в основу принципов масс-

спектроскопического анализа?

- а) Дж. Томсона;
- б) М. Фарадея;
- в) Этторе Майорана;
- г) М. Цвета.

3. Для какого вида хроматографии наиболее подходит использование масс-спектрометр в качестве детектора?

- а) газовая хроматография;
- б) жидкостная хроматография;
- в) газо-жидкостная хроматография;
- г) жидкость-жидкостная хроматография.

4. В какой среде проводят определение органических веществ и следовых количеств компонентов в смесях методом хромато-масс-спектрометрии?

- а) любые смеси;
- б) жидкости;
- в) твердые вещества;
- г) газ.

5. Какой фактор не влияет на площадь пика при количественном хроматомасс-спектроскопическом анализе?

- а) степень поляризуемости молекулы;
- б) дискриминация по массе, в соответствии с отношением m/z ;
- в) сечение ионизации (количество ионов, образовавшихся из молекул в условиях эксперимента);
- г) количество частиц, находящихся в потоке.

6. Какую операцию необходимо провести для получения масс-спектра?

- а) превратить ионы в нейтральные частицы;
- б) перевести газовую фазу в жидкую;
- в) ионизировать нейтральные частицы;
- г) рекомбинировать ионы в газовой фазе.

7. Какое из определений не входит в исследование и анализ веществ по агрегатному состоянию?

- а) определение газов;
- б) определение структуры вещества;
- в) определение твердого тела;
- г) определение плазмы.

8. В каких единицах измеряются атомные единицы массы?

- а) Н (Ньютон);
- б) Кл (Кулон);
- в) Да (Дальтон);
- г) Дж (Джоуль).

9. Какую характеристику вещества невозможно установить методом масс-спектропии?

- а) молекулярную массу вещества;
- б) молекулярную формулу вещества;
- в) строение вещества;
- г) структуру вещества.

10. Поверхность какого раздела фаз не применима для концентрирования вещества в методе хромато-масс-спектропии?

- а) твёрдая-газообразная;
- б) жидкая-парообразная;
- в) твёрдая-жидкая;
- г) твёрдая-парообразная.

Список использованных источников

1 Сальникова, Е.В. Инструментальные методы анализа. Теоретические основы и практическое применение: учебное пособие / Е.В. Сальникова, Т.Г. Мишукова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2017. – 118 с. ISBN 978-5-7410-1725-8

2 Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа: учебное пособие / А.И. Жебентяев. - М.: НИЦ Инфра-М; Мн.: Нов.знание, 2013. - 206 с.

3 Кириллова, Е. А. Методы спектрального анализа: учебное пособие / Е.А. Кириллова, В. С. Маряхина; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования «Оренбург. гос. ун-т». - Оренбург : Университет, 2013. - 106 с. ISBN 978-5-4417-0324-6

5 Кощей, Е. В. Хроматографические методы анализа : учебное пособие для вузов / Е. В. Кощей, Д. В. Манаков. - Оренбург : ГОУ ОГУ, 2008. - 119 с. ISBN 978-5-7410-0734-1

6 Мурашова, В. И. Качественный химический дробный анализ : учебное пособие для вузов / В. И. Мурашова, А. Н. Тананаева, Р. Ф. Ховякова. - М. : Химия, 1976. - 280 с.

7 Анисимова, Ж. П. Электрохимические методы анализа: методические указания / Ж. П. Анисимова, Л.М. Рагузина, Е.В. Сальникова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – 38 с.

8 Сальникова, Е.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие для вузов / Е.В. Сальникова, Е.А. Кудрявцева.- М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования «Оренбург. гос. ун-т». – Оренбург : Университет, 2012. - 220 с.