

# 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;

$\epsilon$  – 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  $\varepsilon$  усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_{\text{X}}$  и рассчитывают концентрацию  $c_{\text{X}}$  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:

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

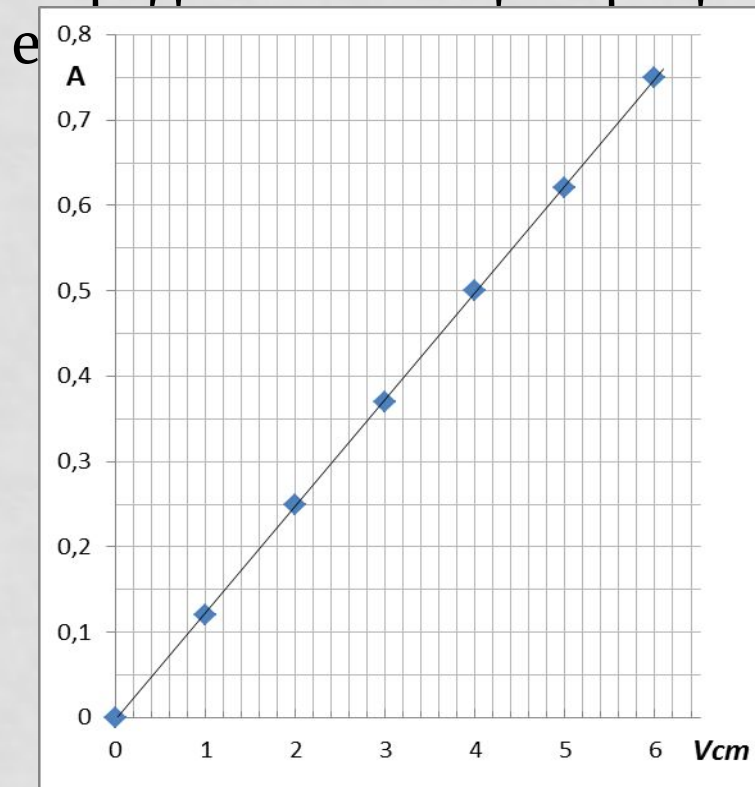
где:  $A_{\text{см}}$  – оптическая плотность смеси;  $A_1, A_2, A_n$  – оптические плотности для различных компонентов смеси.

# Фотометрический метод

**анализа**  
Задача 1. При фотоколориметрическом определении  $\text{Fe}^{3+}$  с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа  $10 \text{ мг/см}^3$  приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $44 \text{ мг/100 см}^3$  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:

$$A_{x+ст} = 0,650, A_x = 0,250.$$

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

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

Вычисляем концентрацию титана по формуле:

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

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  $\lambda_x$  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  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета  $\lambda_x$  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:

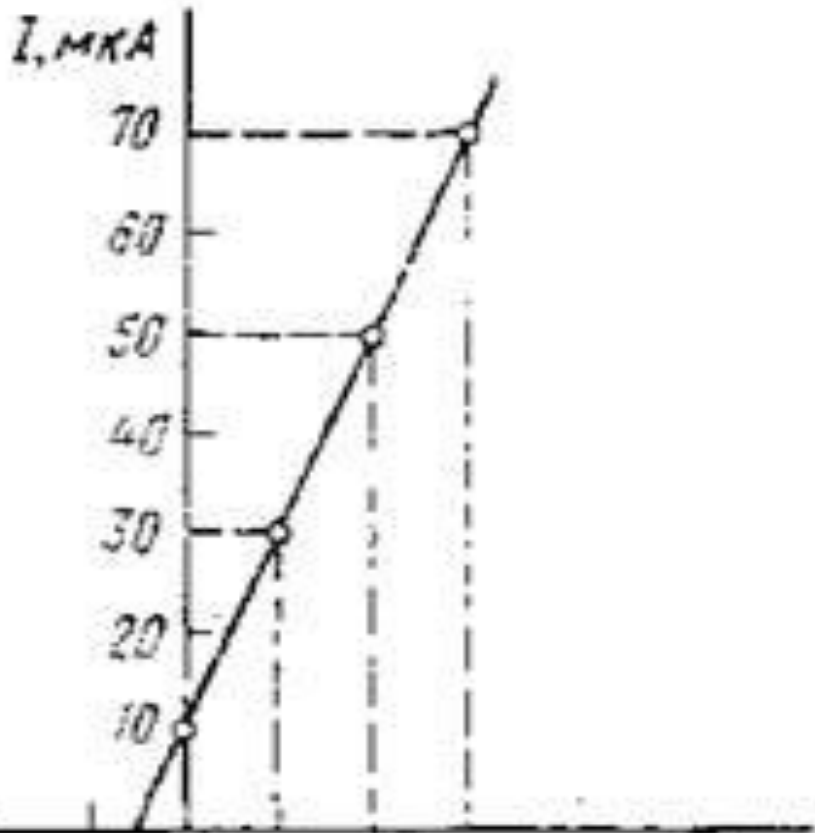
$$a_1 = b_x - b_1 = 10,13 - 9,12 = 1,01 \text{ мм}; \quad a_2 = b_2 - b_x = 10,48 - 10,13 = 0,35 \text{ мм}.$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение  $\lambda_x$  :

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

# Эмиссионный спектральный анализ и пламенная эмиссионная спектроскопия

**Задача 2.** Определите содержание  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  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:

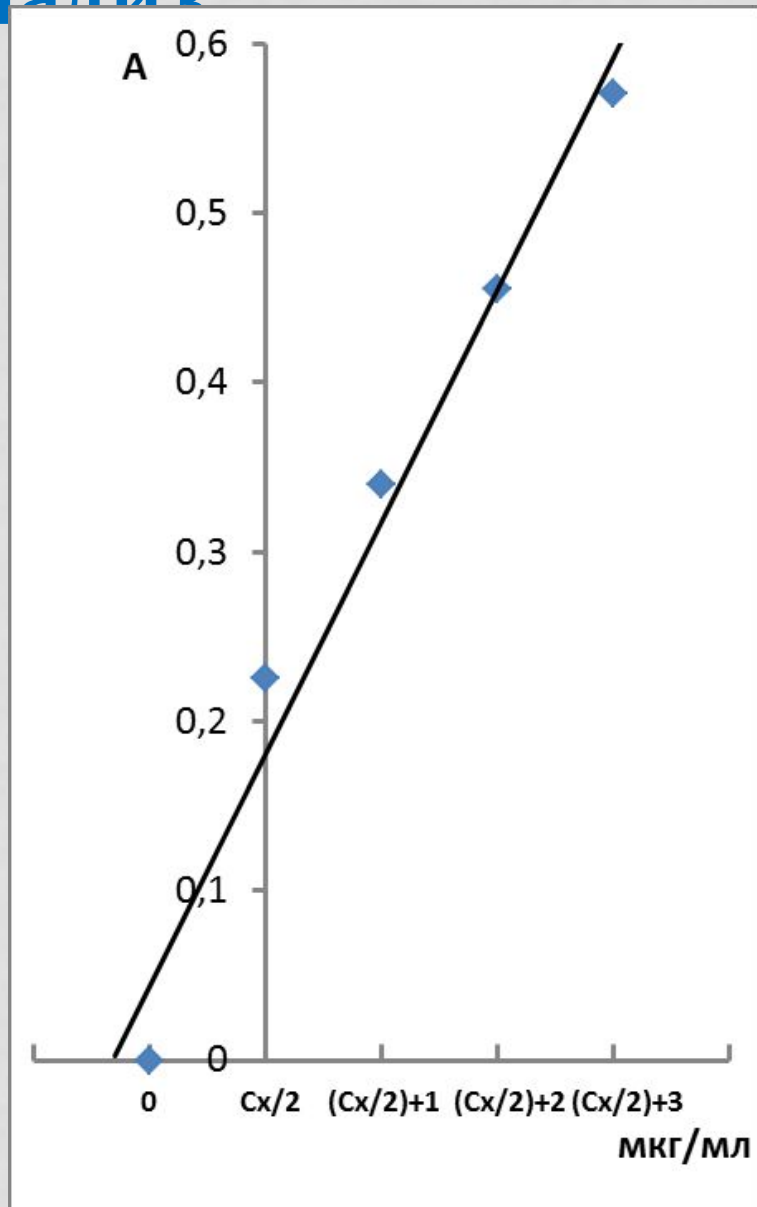
$k$  – коэффициент поглощения;

$l$  – 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  $90^\circ$ ). 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  $90^\circ$  (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  $Pb(S_2N_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$

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
$A_{\text{каж}}$	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.** Вискажушаяя опическаяплотностьстандарта **0,51** после разбавления и строим градуировочный график в координатах  $A_{\text{каж}} - c$ . 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:

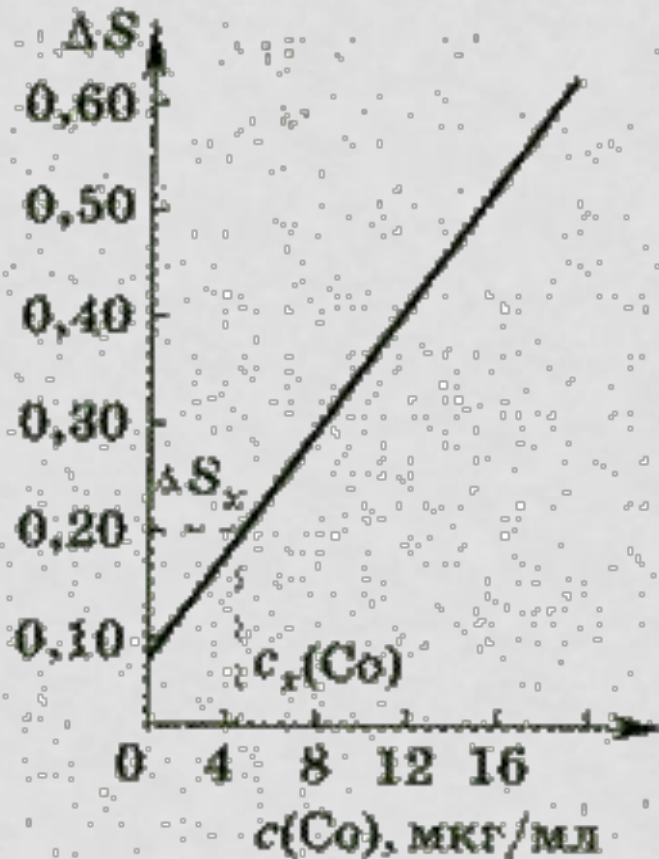
$$I_{\text{л}} = k c$$



# 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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  – 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  $\Delta S$ – $c$  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  $m_{\text{Co}}$  – масса кобальта, мкг;  $m$  – навеска пробы, г.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

```
graph TD; A[ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА] --> B[Потенциометрический метод анализа]; A --> C[Кулонометрический метод анализа]; A --> D[Кондуктометрический метод анализа]; A --> E[Вольт-амперометрический метод 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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в анализируемом растворе, если при потенциометрическом титровании 20,0 мл раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  0,1 моль-экв/л раствором  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{FeSO}_4$ , затраченного на титрование анализируемого раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

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

**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:  $\rho$  - 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 см<sup>2</sup>**, 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 :  $\chi$ - $V$  (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:

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

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

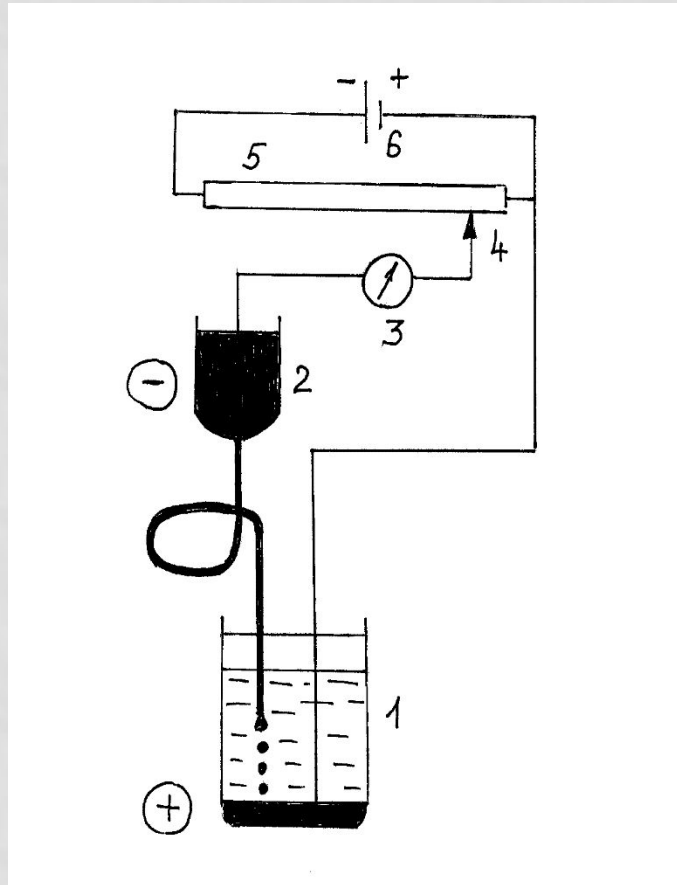
**Задача 2.** На кулонометрическое титрование **10 мл** раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  иодом, генерируемым в кулонометрической ячейке, понадобилось **22 мин** при силе тока **300 мА**. Определить количество затраченного электричества и молярную концентрацию эквивалента раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$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

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

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

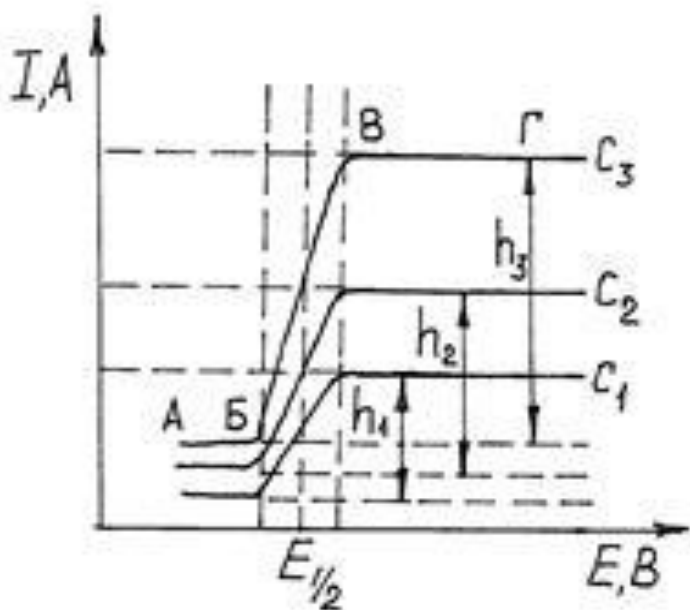
# Вольт-амперометрический метод анализа

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;  $\tau$  - 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  $\tau$  постоянны, поэтому уравнение (3) переходит в

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

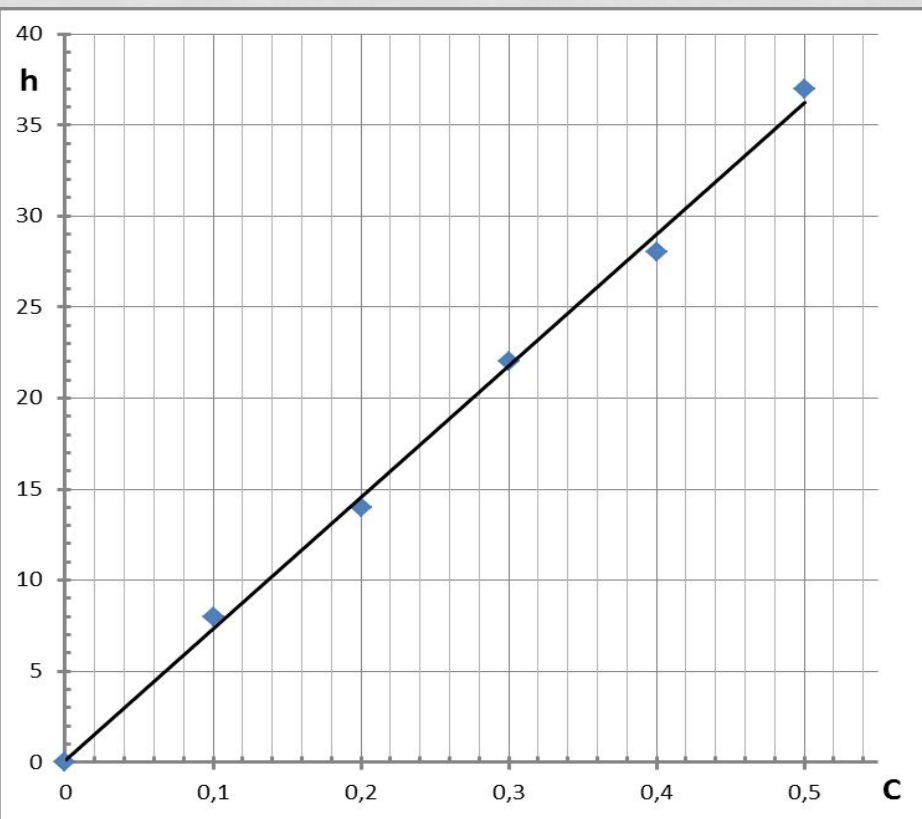


# Вольт-амперометрический метод анализа

**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**.



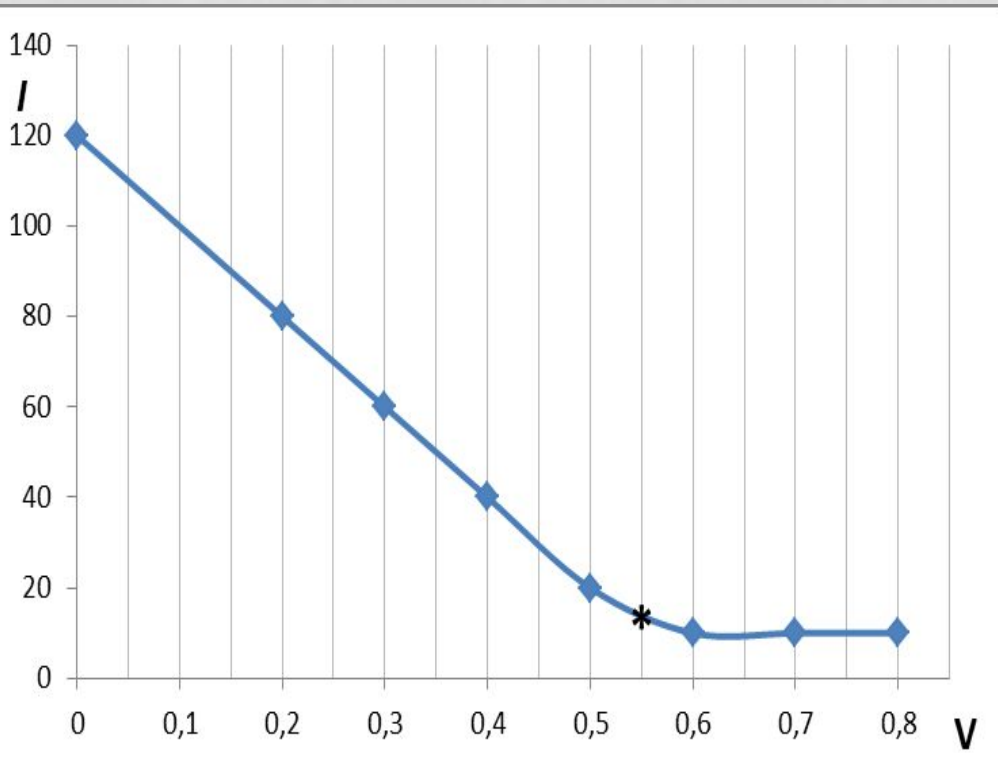
**Решение:** Строим график зависимости высоты полярографической волны  $h$  от содержания цинка (%). По графику находим содержание цинка, которое составляет **0,34 %**.

**Ответ:** **0,35%**.

# Вольт-амперометрический метод анализа

**Задача 2.** Определите массу  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$   $2,8 \cdot 10^{-4}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  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**

**проникающая**

**распределительная**

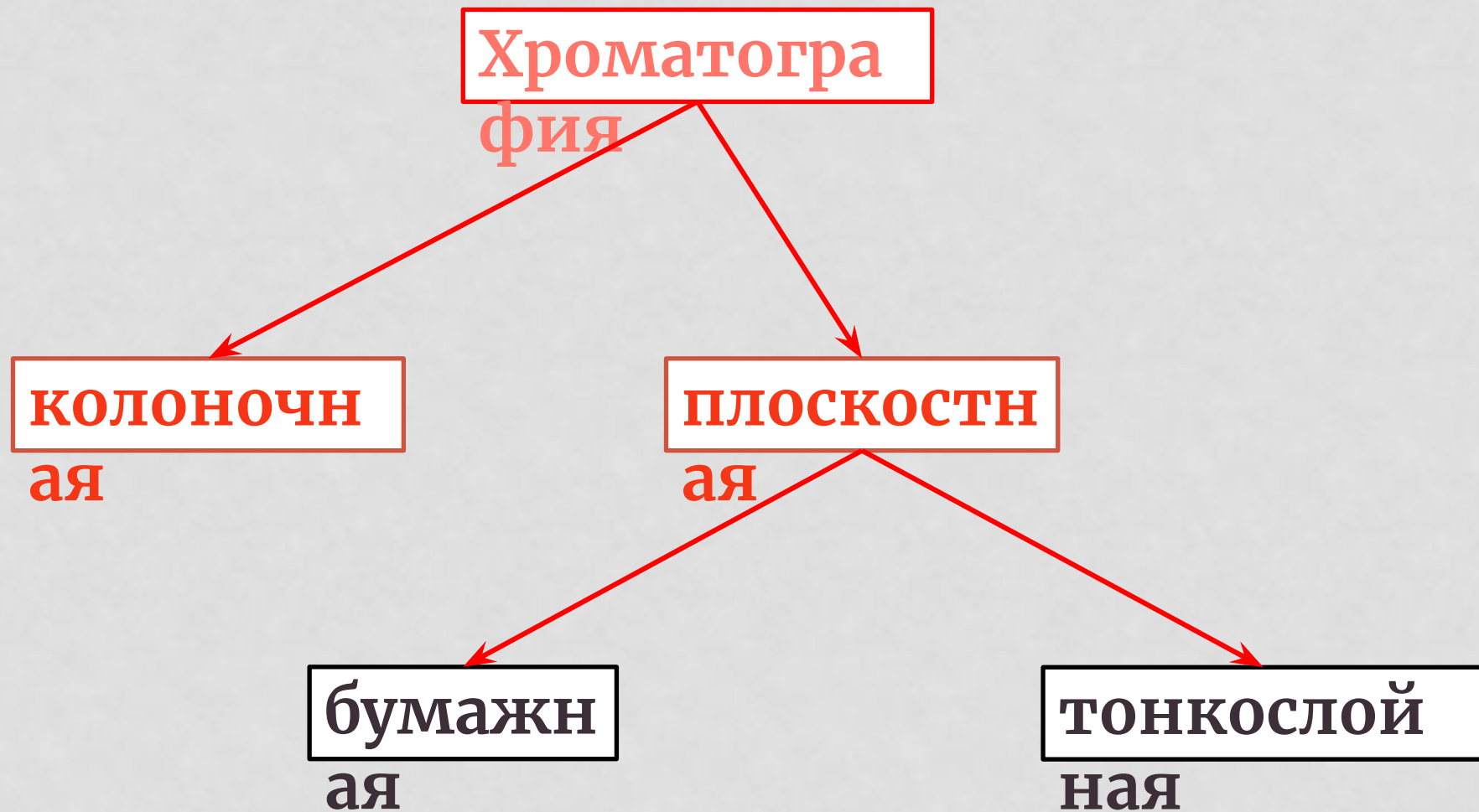
**осадочная**

**ионообменная**

**адсорбционно-  
комплексообразовательная**

# 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  $\omega_i$  – 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  $\omega$  (%) остальных компонентов смеси:  $\omega(\text{бутана}) = 33,46\%$ ,  $\omega(\text{пентана}) = 30,46\%$ ,  $\omega$

# 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  $50 \text{ мл}$ . Затем из этой колбы взяли  $5,0$ ;  $10,0$  и  $20,0 \text{ мл}$  и разбавили в колбах на  $50 \text{ мл}$ . Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на  $50 \text{ мл}$ .

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

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

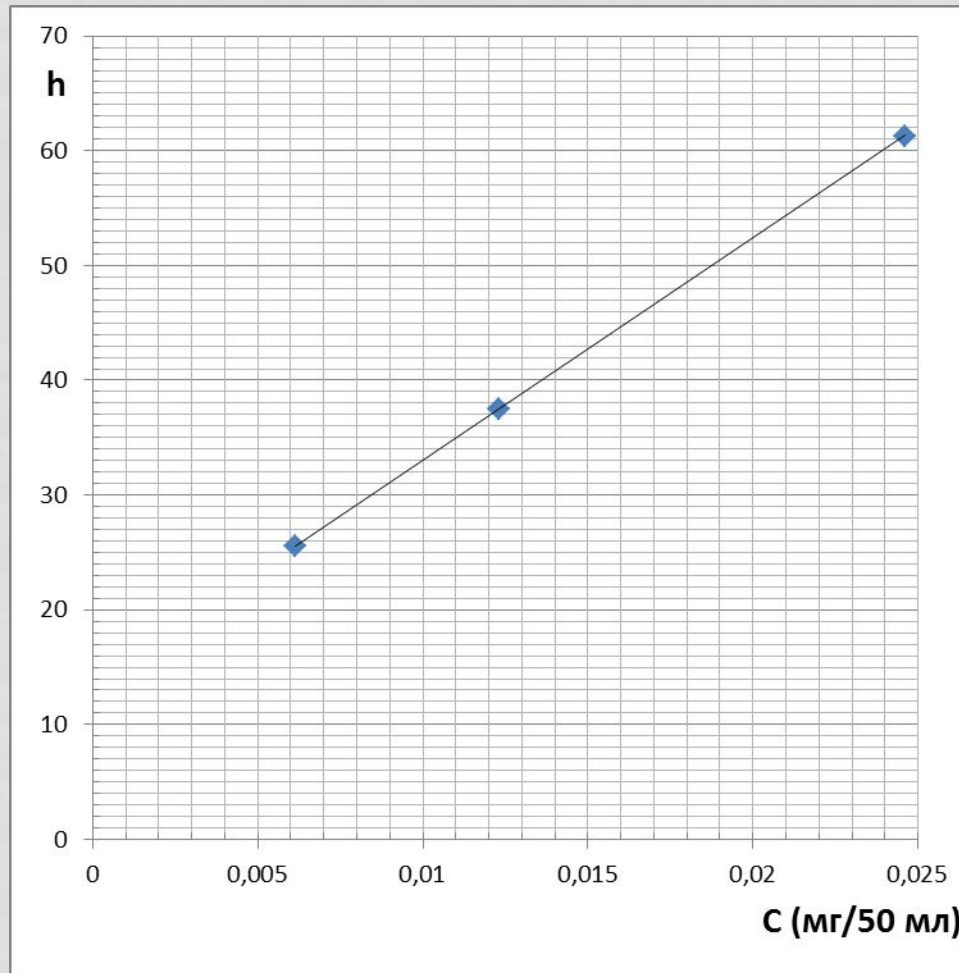
**Решение:** Находим массу никеля в навеске  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , учитывая, что  $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  и  $M(\text{Ni})$  – молярные массы  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}$  соответственно равны  $238 \text{ г/моль}$  и  $59 \text{ г/моль}$ . 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.