ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

«ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ» МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

О.В. Луганська Л.О. Омельянчик

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

як навчальний посібник

із фізико-хімічних методів аналізу для студентів вищих навчальних закладів

Запоріжжя 2023

УДК 543: 54.03/04 (075.8) ББК Г4я73

Л 83

Рецензенти:

Доктор хімічних наук, професор Дніпропетровського національного університету

*Л.П. Циганок*

Доктор хімічних наук, завідувач кафедри аналітичної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету *В.І. Ткач*

Доктор хімічних наук, завідувач кафедри біохімії та лабораторної діагностики Запорізького державного медичного університету

*К.В. Александрова*

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

як навчальний посібник із фізико-хімічних методів аналізу для студентів вищих навчальних закладів

Лист № 1.4/18-Г-2450 від 02.12.2023 р.

#### Луганська О.В., Омельянчик Л.О.

Л 83 Фізико-хімічні методи аналізу: навчальний посібник. - Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2023. - 236 с.

ISBN 978-966-599-272-1

Навчальний посібник відповідає програмі з аналітичної хімії для хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Складається з двох розділів, перший з яких присвячений електроаналітичним методам, де висвітлено основні теоретичні засади, запропоновано тести й запитання, які допоможуть студенту глибше засвоїти навчальний матеріал. Наведено приклад розв’язування типових задач та задачі для самостійного розв’язування. Другий розділ, що присвячений спектроскопічним методам аналізу, має аналогічну структуру і містить достатню кількість як прикладів розв’язування типових задач, так і задач для самостійного виконання. Подаються схеми правильного оформлення результатів обчислень.

УДК 543:54.03/04(0.75.8)

ББК Г4я73

© Запорізький національний університет, 2023 ISBN 978-966-599-272-1 © Луганська О.В., Омельянчик Л.О., 2023

ЗМІСТ

ВСТУП 6

1. Розділ 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 7
   1. Потенціометрія 7

Теоретичні засади методу 7

Приклади розв’язування типових задач 9

Задачі для самостійного розв’язування 12

Тести 26

Контрольні запитання 38

* 1. Електрогравіметрія 39

Теоретичні засади методу 39

Приклади розв’язування типових задач 40

Задачі для самостійного розв’язування 46

Тести 55

Контрольні запитання 56

* 1. Кулонометрія 57

Приклади розв’язування типових задач 58

Задачі для самостійного розв’язування 59

Контрольні запитання та завдання 67

* 1. Кондуктометрія 68

Теоретичні засади методу 68

Приклади розв’язування типових задач 69

Задачі для самостійного розв’язування 70

Контрольні запитання 74

* 1. Вольтамперометрія 75

Теоретичні основи методу 75

Приклади розв’язування типових задач 78

Задачі для самостійного розв’язування 80

Тести 93

Контрольні запитання та завдання 101

1. Розділ 2. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 103
   1. Молекулярна спектроскопія 103
      1. Фотометричні засади методів 103

Теоретичні засади методів 103

Приклади розв’язування типових задач 107

Задачі для самостійного розв’язування 111

Тести 134

Контрольні запитання та завдання 138

* + 1. Люмінесцентний аналіз 141

Теоретичні засади методу 141

Приклади розв’язування типових задач 143

Задачі для самостійного розв’язування 147

Тести 152

Контрольні запитання 154

* + 1. Нефелометрія та турбідиметрія 155

Теоретичні засади методу 155

Приклади розв’язування типової задачі 158

Задачі для самостійного розв’язування 159

Тести 161

Контрольні запитання та завдання 162

* 1. Атомна спектроскопія 163
     1. Емісійний спектральний аналіз 163

Теоретичні засади методу 163

Приклади розв’язування типових задач 165

Задачі для самостійного розв’язування 167

Тести 175

Контрольні запитання та завдання 176

* + 1. Полуменева фотометрія 177

Теоретичні засади методу 177

Приклади розв’язування типових задач 179

Задачі для самостійного розв’язування 182

Тести 184

Контрольні запитання та завдання 185

* + 1. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз 186

Теоретичні засади методу 186

Приклади розв’язування типових задач 191

Задачі для самостійного розв’язування 193

Тести 195

Контрольні запитання та завдання 196

* 1. Мас-спектрометрія 198

Теоретичні засади методу 198

Приклади розв’язування типових задач 199

Задачі для самостійного розв’язування 200

Тести 202

Контрольні запитання та завдання 203

* 1. Рефрактометрія 204

Теоретичні засади методу 204

Приклади розв’язування типових задач 207

Задачі для самостійного розв’язування 209

* 1. Поляриметрія 210

Теоретичні основи методу 210

Приклади розв’язування типових задач 213

Задачі для самостійного розв’язування 214

Тести 215

Контрольні запитання та завдання 216

* 1. Спектроскопія магнітного резонансу 217
     1. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) 217

Теоретичні засади методу 217

* + 1. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) 220

Теоретичні засади методу 220

Приклади розв’язування типових задач 221

Задачі для самостійного розв’язування 222

Тести 223

Контрольні запитання та завдання 225

* 1. Рентгеноспектральні методи аналізу 226

Теоретичні засади методів 226

Приклад розв’язування типової задачі 228

Задачі для самостійного розв’язування 229

Тести 232

Контрольні запитання та завдання 234

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 235

ВСТУП

Аналітична хімія являється хімічною наукою, яка займає провідне місце в ряді інших хімічних дисциплін. Разом з тим аналітична хімія щільно пов’язана з повсякденною практикою, оскільки без даних аналізу про зміст у сировині або кінцевому продукті основних компонентів і домішок неможливо досвідчене проведення технологічного процесу в металургійній, хімічній, фармацевтичній та багатьох інших галузях промисловості. Дані хімічного аналізу потрібні для рішення економічних та інших важливих питань.

Даний навчальний посібник складено згідно з програмою з аналітичної хімії для хімічних та хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів та містить викладення теоретичних основ з цієї науки з урахуванням сучасних тенденцій розвитку.

Навчальний посібник присвячений фізико-хімічним, або, як їх ще називають, інструментальним методам аналізу, теорія яких грунтується на фундоментальних законах фізики та хімії. В першу чергу розглянута можливість їх використання з хіміко-аналітичною метою. Разом з тим в посібнику даєтсья досить ретельне викладання питань практичного застосування різних методів аналізу, їх значення, можливостей та обмежень.

Посібник складається з двох частин. В першій частині розглядається електрохімічні методи аналізу, в другій – спектроскопічні методи аналізу.

Теоретичні основи класичних методів аналізу наводяться на початку кожного підрозділу, що має певні методичні переваги, оскільки часто одні й ті ж теоретичні положення використовуються в різних методах аналізу, а викладення будь-якого методу ґрунтується на сумі знань процесів в розчині.

Навчальний посібник присвячений фізико-хімічним методам аналізу. У посібнику досить ретельно викладені питання практичного застосування різних методів аналізу, їх значення, можливостей та обмежень.

В кінці кожного підрозділу навчального посібника наведені питання та задачі, рішення яких повинно сприяти більш поглибленому самостійному вивченню матеріалу.

Розділ 1 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

* 1. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Потенціометричний метод аналізу базується на вимірюванні потенціалу оборотного індикаторного електрода, зануреного в ана- лізований розчин. Залежність між величиною потенціалу та активностями компонентів в розчині, які визначають, математично відображає рівняння Нернста.

Пряма потенціометрія ґрунтується на безпосередньому використанні для практичних цілей вимірюваної величини рівноважного потенціалу електрода. У цьому випадку потенціал індикаторного електрода



або



де *Е°* і *Ео1 -* стандартні потенціали, виміряні за певних умов *(Т* = 298К, *а* = 1, *р* = 1 атм); n - кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі (заряд іонів); R *-* універсальна газова стала; *F-* число Фарадея; *Т-* температура в градусах Кельвіна; аМеn+ та аХn-- активність у розчині катіонів або аніонів.

Активність зв'язана з концентрацією іонів відомим рівнянням:



Потенціал індикаторного електрода вимірюють відносно електрода порівняння, потенціал якого є відомим та постійним за даних умов:



де *ЕРС -* електрорушійна сила гальванічного елемента, *Еінд* та Епорівн - потенціали електродів індикаторного та порівняння

відповідно.

Як електроди порівняння найчастіше використовують стандартний водневий (СВЕ), насичений каломельний (нас.КЕ) та

хлоридсрібний.

Значення рН розчинів вимірюють за допомогою водневого, хінгідронного або скляного електродів. У розчині з невідомим рН по- тенціал водневого електрода



деякщо t = 25° С. Стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, отже:



Потенціал хінгідронного електрода



Якщо концентрації хінону та гідрохінону однакові, то або

Залежно від рН потенціал скляного електрода

де const - стала, яка залежить від сорту скла та його іонообмінних властивостей.

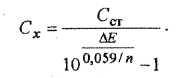
Величину електродного потенціалу для іон-селективних елект- родів визначають згідно з рівнянням



де *аа* та *аb* - активності визначуваного іона та того, що заважає,

*па* та *пb* - їх заряди відповідно, *Ка/b* - коефіцієнт селективності.

Одним із методів кількісних визначень у прямій потенціометрії є метод стандартної добавки. У цьому методі потенціал індикаторного електрода вимірюють до та після добавки невеликого об'єму стандартного розчину визначуваного іона. Припускають, що ця добавка не змінює іонної сили розчину та, відповідно, коефіцієнта активності визначуваної речовини. Невідому концентрацію визна- чають за формулою



Інший варіант потенціометрії - потенціометричне титрування. У цьому випадку потенціал індикаторного електрода змінюється залежно від кількості доданого титранту. З графіка залежності по- тенціалу від об'єму титранту знаходять величину об'єму доданого розчину, коли досягнута точка еквівалентності.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад** 1*.* Обчислити, за якої активності іонів Na+ похибка вимірювання потенціалу іон-селективного електрода в розчині з

*а* 2+ = 0,001 не перевищує 1% (К =0,01).

Mg

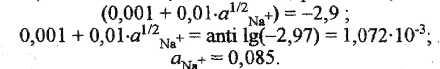
*Розв'язування*

Mg/Na

Логарифмічна частина рівняння для обчислення електродного потенціалу іон-селективних електродів у випадку відсутності іонів Na+



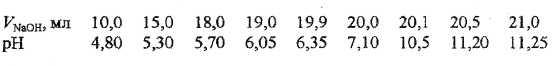
Якщо похибка вимірювання, спричинена присутністю в розчині іонів Na+, становить 1%, ця частина дорівнює -2,97. Тобто



Отже, похибка вимірювання величиною 1% спостерігається, якщо співвідношення іона, який визначають,та іона, який заважає, дорівнює 1:85.

*Відповідь.* За умови співвідношення 1:85.

**Приклад** 2. Побудувати криві потенціометричного титрування в координатах рН — *V* і ∆pH/∆*V - V* та визначити концентрацію ацетатної кислоти, якщо під час титрування 10,0 мл аналізованого розчину кислоти 0,5000 М розчином NaOH одержали такі результати:

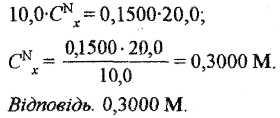


*Розв'язування*

Будуємо криві потенціометричного титрування в координатах

рН – V та ∆pH/∆*V* - *V.* Визначаємо, що об'єм титранту в точці еквівалентності на кривій р*H* - V дорівнює 20,0 мл. Максимум кривої в координатах ∆pH/∆*V* - *V* також відповідає 20,0 мл.

За законом еквівалентів обчислюємо концентрацію кислоти:



**Приклад 3.** Мідний електрод занурили в 1•10-2 М розчин солі NaA, насичений CuA2. У парі зі стандартним водневим електродом він є анодом. Обчислити *Кs(СиA2),* якщо потенціал системи дорівнює

0,0103 В (E0

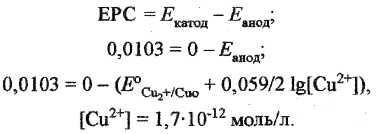
Cu

2+

/Cu

= 0,3370 В).

*Розв 'язування*



Оскільки концентрація А- за умовами задачі дорівнює 1•10-2М,

то



*Відповідь.* 1,7•10-16.

**Приклад** 4*.* Обчислити потенціал мідного електрода, зануреного

в розчин купрум нітрату, відносно насиченого хлоридсрібного електрода, якщо в 150 см3 розчину міститься 24,2 г Cu (NO3)2•3H2O.

*Розв'язування*

Стандартний потенціал пари Cu2+/Cu дорівнює 0,3450 В. Потенціал насиченого хлоридсрібного електрода Ехс становить 0,2010 В. Мідний електрод, занурений в розчин солі Купруму, є електродом І роду. Його потенціал залежить від природи потенціалвизначуваної пари і концентрації катіона Сu2+ (окисленої форми):



Концентрацію іона Cu2+ визначають за співвідношенням



де *т -* маса солі, г; *М-* молярна маса солі, г/моль; *V-* об'єм розчи- ну, в якому міститься сіль, л.



Підставимо значення С(Сu2+) у рівняння Нернста:



Потенціал одного електрода відносно іншого визначають як різницю потенціалів цих електродів, виміряних відносно стандартного водневого, при цьому завжди від більшої величини віднімають меншу.

Отже, ЕРС елемента, складеного з мідного та насиченого хло- ридсрібного електродів:



*Відповідь.* 0,139 В.

**Приклад** 5*.* Потенціал хінгідронного електрода відносно нор- мального каломельного дорівнює 0,170 В за температури 20 °С. Обчислити рН розчину, в який занурений хінгідронний електрод.

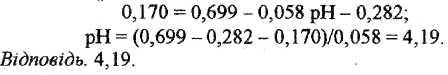
*Розв'язування*



Потенціал хінгідронного електрода (Ехгe ), якщо t = 20 °С, зв'язаний з концентрацією іонів Гідрогену в розчині (або рН) рівнянням



Електрорушійна сила елемента, складеного з хінгідронного *(Еxre)*

та каломельного *(Ек)* електродів: Оскільки *Ек =* 0,282 В:

**Приклад** 6. Обчислити потенціал платинового електрода, зануреного в розчин FeSO4, на 99% відтитрований розчином КМnО4.

*Розв'язування*

Потенціал платинового електрода, який є інертним, залежить від природи окисно-відновної пари та концентрацій окисленої й відновленої форм. У розчині є пара:

Fe3+ + ē = Fe2+,

для якої E0

Fe

3+

/Fe

2+ = 0,770 В.

*Е* = 0,770 + 0,059 lg[Fe3+]/[Fe2+].

Якщо вихідний розчин відтитрувати на 99%, то

Отже,

[Fe3+]/[ Fe2+] = 99/1 ~ 100.

Е= 0,770 + 0,059 lg100 = 0,878 В.

*Відповідь.* 0,878 В.

##### Задачі для самостійного розв'язування

1. Обчислити похибку (%) вимірювання потенціалу іон-

селективного електрода для визначення Сu2+ (*a* 2+ =0,01),

Cu

спричинену присутністю в розчині іонів Mg2+ (*a* 2+=0,01,

Mg

К 2+ 2+=0,001).

Cu /Mg

1. Визначити, за якої активності іонів Na+ похибка вимірювання

потенціалу іон-селективного електрода в розчині з *аСи2+ =* 0,001 не

перевищує 1% (*К*Ca2+ + =2•10-4).

/Na

1. Визначити тангенс кута нахилу прямої залежності *Е* (мВ) від рСа для мембранного Са-селективного електрода. Порівняти його з нахилом лінійної ділянки кривої залежності Е від рН для скляного електрода.
2. Обчислити рН розчинів: а) якщо потенціал хінгідронного електрода, виміряний відносно НКЕ, дорівнює 0,004 В. E0 хін/гідр = 0,699 В, *Е*НКЕ=0,247 В; б) якщо потенціал хінгідронного електрода, виміряний відносно хлоридсрібного електрода, дорівнює 0,006 В (*Е*0 AgCl/Ag =0,222 В).
3. Обчислити потенціал скляного електрода в розчині з рН5,0 відносно хлоридсрібного електрода. Константа скляного електрода

дорівнює 0,350 В ( *E*0 = 0,222 В).

AgCl/Ag

1. Обчислити, при якому співвідношенні окисленої та відновленої форм потенціал платинового електрода, виміряний відносно НКЕ, дорівнює 0,558 В, якщо він занурений у розчин, який

містить Fe3+ та Fe2+ (*E*0Fe3+/Fe2+= 0,771 В. *E*НКЕ= 0,247 В).

1. У насичений водний розчин малорозчинної солі Аргентуму занурені срібний індикаторний та стандартний водневий електроди. Потенціал срібного електрода +0,434 В. Обчислити концентрацію

іонів Ag+ у розчині, якщо *Е0* + =0,799 В.

Ag /Ag

1. Наважку сплаву масою 2,1574 г розчинили в кислоті та після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100,0 мл. Визначити вміст срібла в сплаві (%), якщо під час потенціометричного титрування зі срібним індикаторним електродом 25,0 мл одержаного розчину 0,1250 М розчином NaCl отримали такі результати:



1. Свинцевий електрод, занурений в 1 • 10-2 М розчин NaJ, який насичено PbJ2, у парі з НКЕ з катодом. Обчислити KS(PbJ2), якщо

потенціал елемента становить -0,540 В (E0 2+

=-0,126 В, E

=0,247

В).

Pb /Pb

НКЕ

1. Водневий електрод, занурений в розчин, який містить 0,1500 М розчин НА і 0,2500 М розчин NaA, у парі з СВЕ є анодом. Обчислити константу дисоціації слабкої кислоти НА, якщо потенціал елемента становить 0,310 В.
2. Обчислити розчинність CdA2 за такими даними: потенціал кадмієвого електрода, який є анодом відносно НКЕ, у розчині,

насиченому CdA2 та 0,01 М за NaA, дорівнює 0,971В (Е0 2+ = -

0,403 В, ЕНКЕ=0,247 В).

Cd /Cd

1. А. Обчислити стандартний потенціал напівреакції: Ag2S(тв.)

+ 2е = 2Ag(тв.) + S2-.

Б. Скласти схематичну комірку для визначення S2- зі срібним індикаторним електродом та насиченим каломельним електродом.

В. Скласти рівняння, яке зв'язує вимірюваний потенціал комірки Б з pS, виходячи з того, що дифузійний потенціал дорівнює нулю.

Г. Обчислити pS розчину, насиченого Ag2S, який використаний в комірці Б, якщо одержане значення потенціалу 0,538 В.

1. Запропонувати схему кожної з наведених нижче комірок та складіть рівняння залежності потенціалу комірки від концентрації досліджуваної речовини. Вважати, що дифузійним потенціалом мо- жна знехтувати, а концентрації (якщо вони необхідні) дорівнюють 1,00•10-4 М. У всіх випадках індикаторний електрод є катодом.
   1. Комірка з ртутним індикаторним електродом для визначення

рСІ.

Б. Комірка зі срібним індикаторним електродом для визначення

рСО3.

* 1. Комірка з платиновим електродом для визначення pSn(IV).

1. Запропонувати схему кожної з наведених нижче комірок та скласти рівняння залежності потенціалу комірки від концентрації визначуваної речовини. Вважати, що дифузійним потенціалом можна знехтувати, а концентрації (якщо вони потрібні) дорівнюють 1,00∙10-5 М. В усіх випадках індикаторний електрод є катодом.
   1. Комірка з кадмієвим індикаторним електродом для визначення рСО3.

Б. Комірка зі срібним індикаторним електродом для визначення

рСІ.

* 1. Комірка з платиновим електродом для визначення рIn(III).

1. Запропонувати схему кожної з наведених нижче комірок та скласти рівняння залежності потенціалу комірки від концентрації визначуваної речовини. Вважати, що дифузійним потенціалом можна знехтувати, а концентрації (якщо вони потрібні) дорівнюють

1,00•10-5 M. В усіх випадках індикаторний електрод є катодом.

* 1. Комірка зі срібним індикаторним електродом для визначення pSCN.

Б. Комірка з мідним індикаторним електродом для визначення

рJ.

* 1. Комірка з платиновим електродом для визначення pHg(II).

1. Запропонувати схему кожної з наведених нижче комірок та

скласти рівняння залежності потенціалу комірки від концентрації визначуваної речовини. Вважати, що дифузійним потенціалом можна знехтувати, а концентрації (якщо вони потрібні) дорівнюють 1,00•10-3 М. В усіх випадках індикаторний електрод є катодом.

* 1. Комірка з кадмієвим індикаторним електродом для визначення рС2О4.

Б. Комірка з мідним індикаторним електродом для визначення

рВr.

* 1. Комірка з платиновим електродом для визначення pFe(III).

1. Запропонувати схему кожної з наведених нижче комірок та

скласти рівняння залежності потенціалу комірки від концентрації визначуваної речовини. Вважати, що дифузійним потенціалом можна знехтувати, а концентрації (якщо вони потрібні) дорівнюють

1,00•10-3 М. В усіх випадках індикаторний електрод є катодом.

1. Комірка зі свинцевим індикаторним електродом для визна- чення pSO4.

Б. Комірка з мідним індикаторним електродом для визначення

рСІ.

1. Комірка з платиновим електродом для визначення рСr(ІІІ).
2. Для визначення рСrО4 використали таку комірку:

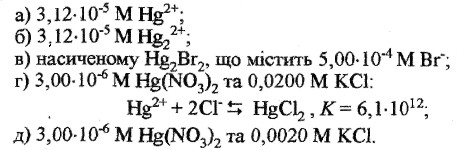
НКЕ || СrО 2 (х М), Ag CrО (нас.) | Ag.

4 2 4

Обчислити рСrO4, якщо потенціал комірки дорівнює 0,402 В.

1. Обчислити потенціал комірки (нехтуючи дифузійним потенціалом):

Індикаторний електрод || НКЕ, де індикаторним електродом є ртуть у розчині:



1. Обчислити стандартний потенціал напівреакції:

HgY2- + 2e = Hg(p.) + Y4- ,

де Y4- - аніон ЕДTА. Константа утворення для реакції

Hg2+ + Y4-=HgY2-

дорівнює 6,3∙1021.

1. Обчислити потенціал комірки:

Hg | HgY2-(7,24•10-4 М), ЕДТА (5•10-4 М), Са2+(х М) || НКЕ.

Розчин досить лужний, отже практично весь ЕДТА зв'язаний в комплекс з Кальцієм. Загальна концентрація іона Кальцію дорівнює: а) 0,0200 М; б) 0,0400 М; в) 0,1000 М. Значення Е° = 0,210 В.

1. Знайдено, що потенціал наведеної нижче комірки дорівнює 0,2094 В, якщо скляний електрод занурений в буферний розчин з рН 4,006:

скляний електрод | Н+(а=х) || НКЕ.

Нижче наведені значення потенціалів, одержаних після заміни буферного розчину розчинами з невідомим рН. Обчислити рН та активність іонів Гідрогену для кожного з розчинів: а) 0,3011 В; б) 0,0710 В; в) 0,4829 В; г) 0,6163 В.

1. Знайдено, що потенціал комірки:

ICE на Mg2+| Мg2+(а = 9,62∙10-3 M) || HKE

дорівнює 0,367 В.

А. Потенціал став дорівнювати 0,544 В, коли розчин з певною активністю іонів Магнію замінили розчином з невідомою активні- стю. Розрахувати pMg в цьому розчині.

Б. Яким є довірчий інтервал активностей іонів Магнію, всере- дині якого можна очікувати істинне значення цієї величини, якщо похибка визначення дифузійного потенціалу 0,002 В?

1. Знайдено, що потенціал комірки:

Pt (Н2 1 атм) | НА(0,3000 М), NaA(0,2000 М) || НКЕ

дорівнює 0,741 В. Розрахувати константу дисоціації НА, нехтуючи дифузійним потенціалом.

1. Аліквоту 40,0 мл 0,1000М розчину HNО2 розбавили до 75,0 мл та відтитрували 0,0400 М розчином Ce(IV). У процесі титрування

рН в розчині дорівнювало 1,00. (Формальний потенціал для системи Се+4/Се+3 = 1,44 В.)

А. Обчислити потенціал індикаторного електрода відносно на- сиченого каломельного електрода порівняння після додавання 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 40,0; 49,0; 50,0; 51,0; 55,0; 60,0 мл розчину Се(IV).

Б. За одержаними даними побудувати криву титрування.

1. Обчислити потенціал срібного електрода (відносно НКЕ) після додавання 5,0; 15,0; 25,0; 30,0; 35,0; 39,0; 40,0; 41,0; 45,0; 50,0

мл 0,1000 М розчину AgNO3 до 50,0 мл 0,0800 М розчину KSCN. За цими даними побудувати криву титрування (ДР для AgSCN дорівнює 4,0•10-16).

1. Обчислити потенціал в точці еквівалентності для кожного з наведених нижче випадків потенціометричного титрування. В усіх випадках вважати, що електрод порівняння - насичений каломе- льний, а всі вихідні молярні концентрації еквівалентів розчинів ре- агенту та речовини, яку титрують, дорівнюють 0,1000 М.
   1. Титрування СО 2- стандартним розчином Cd(NO ) (для

3 3 2

CdCO3 ДР=2,5∙10-14) з використанням кадмієвого індикаторного електрода.

Б. Титрування AsO 3- стандартним розчином AgNO3 (для

4

Ag3AsO4 ДР=1∙10-22) з використанням срібного індикаторного електрода.

* 1. Титрування Мn3+ розчином HNO2 з використанням платинового індикаторного електрода (вважати, що в точці еквівалентності [Н+] = 0,2000 моль/л).

Г. Титрування Ті3+ розчином МnО4- з використанням платиново- го індикаторного електрода (вважати, що в точці еквівалентності [Н+]

= 0,2500 моль/л).

1. Обчислити потенціал в точці еквівалентності для кожного з наведених нижче випадків потенціометричного титрування. В усіх випадках вважати, що електрод порівняння - насичений каломе- льний, а всі вихідні молярні концентрації еквівалентів в розчинах реагенту та речовини, яку титрують, дорівнюють 0,1000 М.
   1. Титрування CN- стандартним розчином Сu+ (для CuCN ДР=3,2•10-20) з використанням мідного індикаторного електрода.

Б. Титрування AsO 3- стандартним розчином Pb(NO ) (для

4 3 2

Pb3(AsО4)2 ДР = 4,1•10-36) з використанням свинцевого індикаторного електрода.

* 1. Титрування H2SO3 розчином Тl3+ з використанням платино-

вого індикаторного електрода (вважати, що в точці еквівалентності [Н+] = 0,750 моль/л).

Г. Титрування МnО - розчином V2+ з використанням платинового електрода (вважати, що в точці еквівалентності [Н+] = 0,5 моль/л).

4

1. Хінгідрон є еквімолярною сумішшю хінону Q та гідрохінону H2Q. Ці дві сполуки оборотно реагують на платиновому

електроді



Якщо розчин, насичений хінгідроном, помістити в ліву частину комірки



то можна визначати рН розчину. Знайдено, що потенціал такої комірки дорівнює -0,313 В. Яким є рН розчину, якщо вважати, що дифузійний потенціал дорівнює нулю?

1. A. Обчислити стандартний потенціал напівреакції



Б. Запропонувати схематичну комірку для визначення СО 2- зі свинцевим індикаторним електродом та нормальним каломельним електродом.

3

В. Скласти рівняння, яке зв’язує вимірюваний потенціал комірки Б з рСО3, виходячи з того, що дифузійний потенціал дорівнює нулю.

Г. Обчислити рСО3 для розчину карбонату, насиченого РbСО3, який контактує зі свинцевим електродом в комірці Б, якщо потенціал комірки 0,595 В.

1. А. Обчислити стандартний потенціал напівреакції



Б. Запропонувати схематичну комірку дня визначення S2- з мідним індикаторним електродом та насиченим каломельним електродом.

В. Скласти рівняння, яке зв'язує вимірюваний потенціал комірки Б з pS, виходячи з того, що дифузійний потенціал дорівнює нулю.

Г. Обчислити pS для розчину S2- в комірці Б, насиченого CuS, якщо потенціал комірки 0,400 В.

1. А. Обчислити стандартний потенціал напівреакції

Б. Запропонувати схематичну комірку для визначення J- з ртутним індикаторним електродом та насиченим каломельним

електродом.

В. Скласти рівняння, яке зв'язує вимірюваний потенціал комірки Б з pJ, виходячи з того, що дифузійний потенціал дорівнює нулю.

Г. Обчислити pJ для розчину J- в комірці Б, насиченого Hg2J2, якщо потенціал комірки 0,120 В.

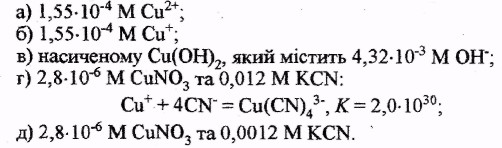
1. Для визначення рРО4 використали комірку:



Обчислити рРО4, якщо потенціал комірки 0,320 В.

1. Обчислити потенціал комірки (нехтуючи дифузійним поте- нціалом):

Індикаторний електрод || НКЕ,

де індикаторним електродом є мідна пластинка в розчині:

1. Константа утворення купрум (II) ацетату за реакцією Сu2+

+ 2Ас- = Сu(Ас)2 дорівнює 4,3•103. Обчислити стандартний потенціал напівреакції



1. Константа утворення комплексу Феруму (III) з 8- оксихіноліном за реакцією Fe3+ + 3C9H6NO- = Fe(C9H6NO)3 дорівнює 7,9•1033. Обчислити стандартний потенціал напівреакції



1. Обчислити стандартний потенціал напівреакції

де Y4- - аніон ЕДТА. Константа стійкості для реакції дорівнює 2,9•1016.

1. Обчислити потенціал комірки (нехтуючи дифузійним поте- нціалом):



де Y4- - аніон ЕДТА, константа утворення AgY3- дорівнює 2,1•107. (Для напівреакції AgY3- + ē = Ag(тв.) + Y4-, *E0* = 0,367В).

Концентрація Y4-: а) 2,50•10-1 М; б) 2,50•10-3 М; в) 2,50•10-5 М.

1. Обчислити потенціал комірки (нехтуючи дифузійним

потенціалом):

де Y4- - аніон ЕДТА, константа утворення CuY2- дорівнює 6,3•1018 (Для напівреакції CuY2- + 2 ē = Сu(тв.) + Y4-; *E0* = -0,217В). Kонцентрація Y4-: а) 4,04•10-1 М; б) 4,04•10-3 М; в)4,04•10-5 М.

1. Обчислити потенціал комірки (нехтуючи дифузійним поте- нціалом):



якщо рН розчину в лівій частині дорівнює: а) 4,00; б) 6,00; в) 8,00.

(Для напівреакції PbY2- + 2ē = РЬ(тв.) + Y4- , *E0* = -0,658 В.)

1. Обчисліть потенціал комірки (нехтуючи дифузійним потен- ціалом):



Розчин трохи кислий, отже практично весь ЕДТА зв'язаний в комплекс з Цинком. Загальна концентрація іона Цинку дорівнює:

а) 0,0400 М; б) 0,0800 М; в) 0,1200 М.

(Для напівреакції CdY2- + 2ē = Сd(тв.) + Y4-, E0 = -0,889 В.) (Для напівреакції PbY2- + 2ē = РЬ(тв.) + Y4-, E0 = -0,658В.)

1. У кислому розчині Ni2+ концентрації CuY2- та ЕДТА дорів- нюють відповідно 5,58•10-4 М і 3,12•10-4 М. Цей розчин є частиною комірки:



Обчислити pNi розчину, якщо потенціал комірки дорівнює: а) 0,110 В; б) 0,055 В; в)-0,055 В.

(Для напівреакції CuY2- + 2 ē = Сu(тв.) + Y4- , *E0* = -0,217 В.)

Вважати, що розчин досить кислий та що практично весь ЕДТА існує в розчині у вигляді CuY2-.

1. У лужному розчині Ва2+ концентрація PbY2- та ЕДТА дорів- нюють відповідно 7,34•10-4 М та 3,58•10-4 М. Цей розчин є частиною комірки:



Обчислити рВа розчину, якщо потенціал комірки дорівнює: а) 0,850 В; б)0,750 В; в) 0,700 В.

(Для напівреакції PbY2- + 2ē = РЬ(тв.) + Y4-, *Е0* = -0,658 В.)

Вважати, що розчин досить лужний та що практично весь ЕДТА існує в розчині у вигляді BaY2-.

1. Знайдено, що потенціал комірки



дорівнює 0,1850 В, якщо скляний електрод занурений в буферний розчин з рН 3,65:

Заміною буферного розчину іншими розчинами одержані такі значення потенціалів: а) 0,1908 В; б) 0,2807 В; в) 0,3706 В; г) 0,4605 В. Обчисліть рН та активність іонів Гідрогену для кожного з цих роз- чинів.

1. Знайдено, що потенціал комірки



дорівнює 0,3120 В, якщо скляний електрод занурений в буферний розчин з рН 6,7.

Заміною буферного розчину іншими розчинами одержані такі значення потенціалів: а) 0,0989 В; б) 0,1978 В; в) 0,2967В; г) 0,3956 В. Обчислити рН та активність іонів Гідрогену для кожного з роз- чинів.

1. Припустимо, що різниця дифузійних потенціалів під час калібрування та вимірювання рН у попередньому завданні дорівнює (-0,0007 В). Обчислити (у %) відносну похибку визначення рН та активності іонів Гідрогену.
2. Знайдено, що потенціал комірки

дорівнює 0,278 В.

А. Потенціал комірки дорівнював 0,385 В, коли розчин з відо- мою активністю іонів Кальцію замінили розчином з невідомою їх концентрацією. Визначити рСа в невідомому розчині.

Б. Визначити довірчий інтервал активностей Са2+, всередині якого може знаходитися дійсне значення цієї величини, якщо по- хибка визначення дифузійного потенціалу дорівнює ±0,004 В.

1. Знайдено, що потенціал комірки

дорівнює 0,405 В.

А. Потенціал комірки дорівнював 0,790 В, коли розчин з відо- мою активністю іонів Калію замінили розчином з невідомою їх концентрацією. Визначити рК в невідомому розчині.

Б. Визначити довірчий інтервал активностей К+, всередині якого може знаходитися дійсне значення цієї величини, якщо похибка визначення дифузійного потенціалу дорівнює ±0,003 В.

1. Знайдено, що потенціал комірки



дорівнює 0,767 В.

Обчислити розчинність CuX2 нехтуючи дифузійним потенціалом.

1. Знайдено, що потенціал комірки



дорівнює 0,230 В.

Обчислити розчинність Hg2X2, нехтуючи дифузійним потенціалом.

1. Знайдено, що потенціал комірки

дорівнює 0,850 В.

Обчислити константу дисоціації НА, нехтуючи дифузійним по- тенціалом.

1. Аліквоту 0,1000 М розчину HNO2 об'ємом 30,0 мл розбавили до 50,0 мл та відтитрували 0,0300 М розчином Со3+. У процесі

титрування рН в розчині підтримували зі значенням 1,00. (E0 3+ 2+=

1,842 B.)

Co /Co

А. Обчислити потенціал індикаторного платинового електрода відносно насиченого каломельного електрода порівняння після додавання 3,00; 6,00; 9,00; 15,0; 36,0; 49,0; 50,0; 51,0; 57,0; 60,0 мл

розчину Со(ІІІ).

Б. За одержаними даними побудувати криву титрування.

1. Аліквоту 0,1000 М розчину Sn2+ об'ємом 45,0 мл розбавили до 80,0 мл та відтитрували 0,0200 М розчином KMnO4. У процесі титрування рН в розчині підтримували зі значенням 1,00.

(E0 4+ 2+= 0,154 B.)

Sn /Sn

А. Обчислити потенціал індикаторного платинового електрода відносно насиченого каломельного електрода порівняння після додавання 10,0; 20,0; 30,0; 50,0; 80,0; 99,0; 100,0; 101,0; 110,0; 120,0

*мл* розчину КМnО4.

Б. За одержаними даними побудувати криву титрування.

1. Обчислити потенціал ртутного електрода (відносно НКЕ) після додавання 15,0; 25,0; 40,0; 49,0; 50,0; 51,0; 55,0; 60,0 мл 0,8000

М розчину КВr до 40,0 мл 1 М розчину Hg2(NO3)2. За цими даними побудувати криву титрування (ДР для Hg2Br2 дорівнює 5,8•10-23).

1. Обчислити потенціал свинцевого електрода (відносно НКЕ)

після додавання 10,0; 20,0; 35,0; 55,0; 70,0; 79,0; 80,0; 81,0; 90,0;100,0

мл 0,0400 М розчину Pb(NO3)2 до 40,0 мл 0,0800 М розчину Na2CrO4.

За цими даними побудувати криву титрування (ДР для РbСrО4 дорівнює 1,8•10-14).

1. Хінгідрон є еквімолярною сумішшю хінону Q та гідрохінону H2Q. Обидві сполуки оборотно реагують на платиновому електроді:



Якщо розчин, насичений хінгідроном, помістити в ліву частину комірки



то можна визначити рН розчину. Знайдено, що потенціал такої комірки (-0,111 В): Визначити рН розчину, вважаючи, що дифузійний потенціал дорівнює нулю.

1. Мідний електрод занурено в розчин, який містить 16*г* CuSO4 в 1000 см3 розчину. Обчислити його потенціал відносно ста- ндартного водневого електрода.
2. Хінгідронний електрод занурено в розчин кислоти з рН 2. Обчислити його потенціал відносно стандартного водневого елек- трода.
3. Обчислити потенціал водневого електрода, зануреного в 0,0200 М розчин ацетатної кислоти.
4. Нікелевий електрод занурено в насичений розчин нікель гідроксиду. Обчислити його потенціал відносно насиченого кало- мельного електрода.
5. Платиновий електрод занурений в розчин, який містить 15,8 г КМnО4 та 2,23 г MnSO4•4H2O в 0,5 дм3 розчину з рН 1. Обчислити його потенціал відносно стандартного водневого електрода.
6. На скільки мілівольт зміниться потенціал срібного елект- рода, зануреного в 200 см3 1•10-2 М розчину NH4SCN, після дода- вання до нього 10 см3 2•10-2 М розчину AgNO3?
7. Обчислити потенціал платинового електрода в розчині

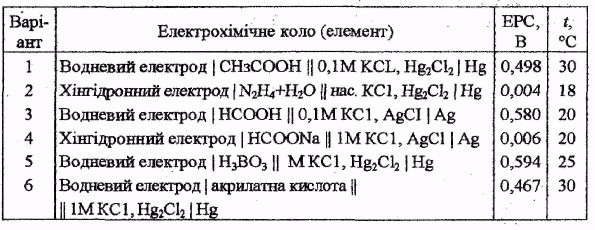
FeSO4, відтитрованому розчином К2Сr2О7 на: а) 50 %; б) 90 %; в) 99

%; г) 100 %; д) 100,1 %. Концентрація іонів Гідрогену в розчині дорівнює 1 моль/дм3.

1. Обчислити потенціал водневого електрода в 0,0500 М роз- чині NH4OH, відтитрованому 0,0500 М розчином НСl на: а) 10 %; б) 50 %; в) 90 %; г) 100 %; д) 100,1 %.
2. Обчислити потенціал срібного електрода відносно нормаль- ного хлоридсрібного в 1•10-2М розчині КСl, відтитрованому 1•10-2М розчином AgNO3 на: а) 50 %; б) 90 %; в) 99,9 %; г) 100 %; д) 100,1 %.
3. Обчислити потенціал водневого електрода в 20 мл 0,1000 М

розчині Н3РО4 під час титрування 0,1000 М розчином NaOH. Додано титранту: а) 10 мл; б)15 мл; в) 20 мл.

1. Обчислити рН розчину за такими даними:

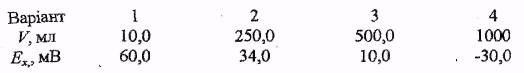


1. У стандартних розчинах солі калію з концентрацією С(К+) виміряли електродні потенціали калій-селективного електрода від- носно хлоридсрібного електрода і одержали такі дані:

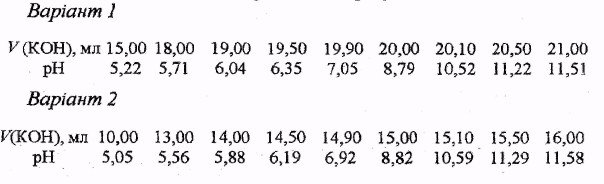


За наведеними даними побудували градуювальний графік в ко- ординатах *E-p* С(К+)*.*

Наважку зразка масою 0,2000 г, який містить калій, розчинили у воді та об'єм довели до *V мл*. Потім виміряли електродний потенціал калій-селективного електрода *(Ех)* в одержаному розчині і одержали такі дані:

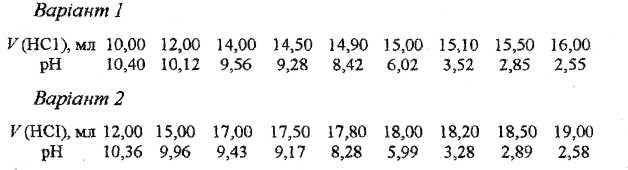


Визначити масову частку (%) калію у зразку.

1. Побудувати криві потенціометричного титрування в коор- динатах рН-V та ∆рН/∆V–*V* і визначити концентрацію розчину СН3СООН (*г/л*), якщо під час титрування 10,00 мл цієї кислоти 0,1000 М розчином КОН одержали такі результати:
2. Розчин метиламіну CH3NH2, який аналізують, об'ємом 20,00

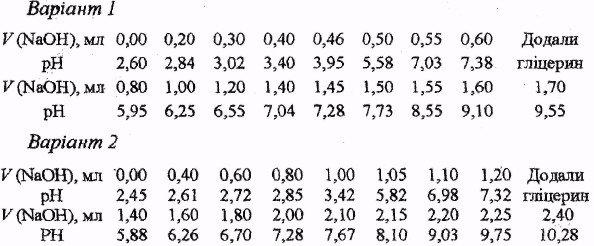
мл розбавили в мірній колбі до 100,0 мл. Аліквоту одержаного розчину в обсязі 10,00 мл потенціометрично відтитрували 0,1000 М розчином НСІ. Побудувати криві титрування в координатах pH-Vi

∆pH/∆V—V та визначити концентрацію вихідного розчину метил- аміну (моль/л) за такими даними:



1. Суміш хлоридної та боратної кислот послідовно потенціо- метрично відтитрували 0,1000 М розчином NaOH: спочатку відти- трували НСІ (використавши об'єм титранту *V1*), потім додали до розчину гліцерин та відтитрували Н3ВО3 за першим ступенем (ви- користавши сумарний об'єм титранту *V*2 )*.*

Побудувати криві титрування в координатах рН-V та ∆pH/∆V- V, визначити об'єми V1 і V*2* та концентрації НСІ і Н3ВО3 (г/л), якщо для аналізу було взято 20,00 мл суміші кислот і під час титрування одержали такі дані:



1. Наважку срібного сплаву масою 2,157 г розчинили та після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100,0 мл. Побудувати криві потенціометричного титрування в координатах *E-V* ∆*Е/* ∆V-V та визначити масову частку (%) срібла в сплаві, якщо під час титрування 25,00 мл приготовленого розчину 0,1200 М розчином NaCl одержали такі дані:



1. Побудувати криві потенціометричного титрування в коор-

динатах *Е-V* та ∆*E/*∆*V-V* i визначити концентрацію MgBr2 в розчині *(г/л),* якщо під час титрування 20,00 мл розчину 0,1000 М розчином Hg2(NО3)2 (*fекв*=1/2) одержали такі дані:



1. Наважку сталі масою 1,2000 г розчинили, Ферум перевели в Fe(II) і потенціометрично відтитрували 1,0000 М розчином Ce(SО4)2. Побудувати криві потенціометричного титрування в координатах *Е-* V та ∆*E/*∆*V-V* i розрахувати масову частку заліза (%) у сплаві за такими даними:



1. Наважку зразка масою 2,0400 г розчинили і Тl(1) потенціо- метрично відтитрували 0,1000 М розчином KBrO3 *(fекв*=1/6) в соля- нокислому середовищі:

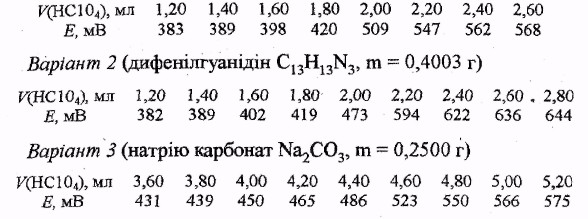


Побудувати криві потенціометричного титрування в координа- тах E-V та ∆E/∆V-V і розрахувати масову частку талію (%) у сплаві за такими даними:



1. Наважку установчої речовини масою *т* г розчинили в мірній колбі місткістю 50,00 мл і довели розчин до мітки льодяною ацетатною кислотою. Під час потенціометричного титрування 5,00 мл одержаного розчину хлоратною кислотою в безводній ацетатній кислоті одержали такі результати:

*Варіант 1* (калію гідрофталат КНС8Н4О4, m = 0,3996 г)



Побудувати криві потенціометричного титрування в координатах E-V та ∆E/∆V-V i розрахувати молярну концентрацію еквівалента розчину хлоратної кислоти за: 1) калій гідрофталатом; 2)

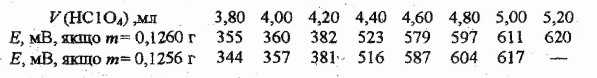
дифенілгуанідином; 3) натрій карбонатом.

1. Наважку проліну масою 0,0480 г (М= 115,13 г/моль) марки "ч" розчинили в льодяній ацетатній кислоті та відтитрували 0,1000 М (К=1,0350) розчином НСlО4 в безводній СН3СООН. Одержали такі результати потенціометричного титрування:



Побудувати криві потенціометричного титрування в координа- тах Е-V та ∆E/∆V-V і розрахувати масову частку (%) основної ре- човини у зразку.

1. Наважку лікарського препарату масою *m* г, який містить амі- допірин (М = 231,3 г/моль) та індиферентні домішки, розчинили в безводній ацетатній кислоті, додали дихлоретан і відтитрували 0,1000 М розчином (K=0,9109) НСlО4в льодяній ацетатній кислоті. Обчислити масову частку (%) основної речовини в препараті за такими результатами потенціометричного титрування:



Об'єм титранту в точці еквівалентності визначати за методом Грана.

*Тести Варіант 1*

1. Потенціометрія - це ...

а) метод визначення концентрації іонів, який базується на вимі- рюванні електрохімічного потенціалу індикаторного електрода,

зануреного в досліджуваний розчин. б) метод визначення концентрації іонів, який базується на вимірюванні сили струму, що виникає внаслідок електродного процесу. в) метод визначення маси речовини, який базується на вимірюванні електрохімічного потенці- алу індикаторного електрода, зануреного в досліджуваний розчин. г) метод визначення концентрації іонів, який базується на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину.

1. Електрод-це...

а) металевий провідник. б) два розчини, з'єднані сольовим міс- тком. в) система, що складається з металевого провідника, зануре- ного в розчин солі того ж металу. г) система, що складається з ме- талевого провідника, зануреного в буферний розчин.

1. Електродом II роду називається ...

а) металевий стержень, занурений в розчин добре розчинної солі цього металу. б) металевий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього металу. в) металевий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього металу і занурений у розчин добре розчинної солі, яка містить аніон малорозчинної сполуки. г) мета- левий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього ме- талу і занурений в розчин добре розчинної солі цього металу.

1. Напівелемент насиченого хлоридсрібного електрода можна записати у вигляді:

a) ||AgCl(нac.), KCl(lM) |Ag. б) ||AgCl(нac.), КСІ(нас.) |Ag. в)

||AgCl(нac.), КСІ(0,1М) |Ag. г) ||AgCl(lM), КСl(нас.) |Ag.

1. До основних типів індикаторних електродів належать ...

а) металеві електроди, потенціал яких встановлюється внаслідок електродної реакції. б) напівелементи, потенціали яких є постійними, легко відтворюваними та не залежать від складу розчину. в) мембранні електроди. г) стандартний водневий електрод.

1. Графік потенціометричного титрування за методом Грана бу- дують у координатах...

а) *Е- V.* б) *∆E/∆V- V.* в) *∆E/∆V- Е.* г) *∆V/∆E* - *V.*

1. В осаджувальному потенціометричному титруванні за інди- каторний використовують ...

а) скляний електрод. б) відповідний металевий електрод. в) мембранний електрод, чутливий до визначуваного іона або іона оса- джувача. г) електрод з благородного металу.

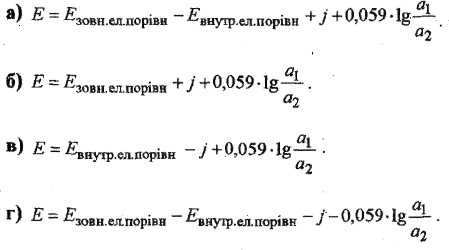
1. Іонометрія-це...

а) пряма потенціометрія з використанням ICE. б) потенціомет- ричне титрування. в) пряма потенціометрія з використанням елек- тродів І роду як індикаторних. г) пряма потенціометрія з викорис- танням електродів II роду як індикаторних.

1. Сольовий місток використовують для ...

а) видалення дифузійного потенціалу. б) створення дифузійного потенціалу. в) збільшення дифузійного потенціалу. г) вимірювання дифузійного потенціалу.

1. Потенціал скляного електрода відібражає рівняння ...

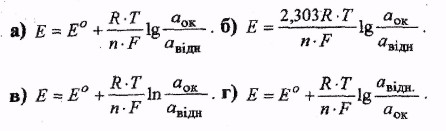


*Варіант 2*

1. Електродом І роду називають ...

а) металевий стержень, занурений в розчин добре розчинної солі цього металу. б) металевий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього металу. в) металевий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього металу і занурений у розчин добре розчинної солі, яка містить аніон малорозчинної сполуки. г) металевий стержень, вкритий шаром малорозчинної сполуки цього металу і занурений в розчин добре розчинної солі цього металу.

1. Рівняння Нернста має вигляд ...



1. Іонометрія - це ...

а) пряма потенціометрія з використанням ICE. б) потенціомет- ричне титрування. в) пряма потенціометрія з використанням елек- тродів І роду як індикаторних. г) пряма потенціометрія з викорис- танням електродів II роду як індикаторних.

1. Час відгуку ICE найчастіше дорівнює ... а) 40-60 с. б) 10 хв. в) 30 хв. г) 2 год.
2. Електродну функцію ICE будують у координатах ... а) *Е* - lgC. б) *Е* - С. в) Е - рС. г) I - рС.
3. У кислотно-основному титруванні за індикаторний викорис-

товують ...

а) скляний електрод. б) металевий електрод. в) мембранний еле- ктрод, чутливий до іона, який визначають. г) електрод з благород- ного металу.

1. Рівняння електродної реакції для сурм'яно-окисного елект- рода має вигляд...
2. Сольовий місток використовують для ...

а) видалення дифузійного потенціалу. б) створення дифузійного потенціалу. в) збільшення дифузійного потенціалу. г) вимірювання дифузійного потенціалу.

1. Диференційну криву потенціометричного титрування буду- ють у координатах...

а) *Е* – *V.* б*)∆E/∆V- V.* в) *∆Е/∆V*-*Е.* г) *∆V/∆E* - *V.*

1. Рідкі мембрани ICE мають потенціал, що встановлюється ... а) у шарі розчину між аналізованим розчином і рідиною, один з

компонентів якої селективно реагує з іоном, який визначають.

б) на межі розділу аналізованого й буферного розчинів. в) на межі розділу аналізованого розчину з рідиною, один з компонентів якої селективно реагує з іоном, який визначають. г) у шарі рідини, один з компонентів якої селективно реагує з іоном, який визначають.

*Варіант З*

1. Які з перелічених електродів використовують як електроди порівняння?

а) нормальний каломельний. б) скляний. в) хлоридсрібний. г) хінгідронний.

1. У прямій потенціометрії використовують залежність ...

а) потенціалу індикаторного електрода від концентрації речо- вини. б) сили струму від потенціалу індикаторного електрода.

в) сили струму від концентрації речовини. г) потенціалу індикаторного електрода від температури.

1. Напівелемент нормального каломельного електрода можна подати у вигляді...



1. Іон-селективні електроди - це ...

а) електрохімічні напівелементи, в яких різниця потенціалів на межі розділення фаз електродний матеріал-електроліт не залежить від концентрації визначуваного іона. б) електрохімічні напівелементи, в яких різниця потенціалів на межі розділення фаз електродний матеріал-електроліт залежить від концентрації визначуваного іона. в) електрохімічні напівелементи, в яких різниця потенціалів на межі розділення фаз електродний матеріал-електроліт залежить від температури розчину. г) електрохімічні напівелементи, в яких різниця потенціалів на межі розділення фаз електродний матеріал-електроліт залежить від природи електроліту, але не залежить від концентрації визначуваного іона.

1. За допомогою скляного електрода можна вимірювати рН роз- чину в межах...

а) 0-6 одиниць. б) 0-9 одиниць. в) 6-12 одиниць. г) 0-12 одиниць.

1. Сольовий місток звичайно наповнений ...

а) аналізованим розчином. б) розчином хлоридної кислоти. в) розчином калій хлориду. г) розчином сульфатної кислоти.

1. У комплексонометричному титруванні за індикаторний використовують...

а) скляний електрод. б) металевий електрод. в) мембранний еле- ктрод, чутливий до визначуваного іона. г) електрод з благородного металу.

1. Електродна реакція, яка перебігає в каломельному електроді, відповідає рівнянню ...
2. Газочутливі електроди належать до ...

а) металевих електродів. б) мембранних електродів. в) електро- дів порівняння. г) електродів II роду.

1. Для кількісних визначень у прямій потенціометрії викорис- товують ...

а) метод додатків. б) метод Грана. в) метод титрування під стру- мом. г) метод концентраційного елемента.

*Варіант 4*

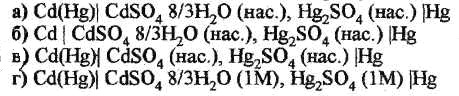
1. Потенціометрія - це ...
   1. метод визначення концентрації іонів, який базується на вимі- рюванні електрохімічного потенціалу індикаторного електрода, за-

нуреного в досліджуваний розчин. б) метод визначення концентрації іонів, який базується на вимірюванні сили струму, що виникає внаслідок здійснення електродного процесу. в) метод визначення маси речовини, який базується на вимірюванні електрохімічного потенціалу індикаторного електрода, зануреного в досліджуваний розчин. г) метод визначення концентрації іонів, який базується на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину.

1. Електродна реакція, яка перебігає в каломельному електроді, відповідає рівнянню...



1. Рівень рН розчинів можна виміряти за допомогою ...
   1. скляного електрода. б) нормального каломельного електрода. в) хлоридсрібного електрода. г) сурм'яно-окисного електрода.
2. Сольовий місток під час роботи з неводними розчинами на- повнюють ...
   1. спиртовим розчином KCNS. б) розчином спирту. в) розчином карбонової кислоти. г) розчином сульфатної кислоти.
3. Елемент Вестона схематично зображується так:



1. Газочутливі електроди складаються з.....

а) мембранного електрода і розчину електроліту. б) мембранного електрода і розчину неелектроліту. в) електрода порівняння, мембранного електрода і розчину електроліта, вміщеного в пластикову трубку. г) електрода порівняння і розчину електроліту, вміщеного в пластикову трубку.

1. В окисно-відновному титруванні за індикаторний використо- вують ...
   1. скляний електрод. б) металевий електрод. в) мембранний еле- ктрод, чутливий до іона, який визначають. г) електрод з благород- ного металу.
2. Кут нахилу електродної функції





1. Скляний електрод нечутливий до різних домішок у розчині за винятком іонів...

а) F-. б) Сl-. в) Са2+. г) А13+.

1. Рівняння електродної реакції для хінгідронного електрода має вигляд...



*Варіант 5*

1. Напівелемент нормального хлоридсрібного електрода можна подати увигляді ...



...

1. За допомогою сурм'яно-окисного електрода можна визначити

а) концентрацію сурми в розчині. б) концентрацію кисню в роз-

чині. в) рН розчину. г) що сурм'яно-окисний електрод не є індика- торним.

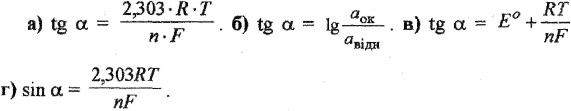
1. Виникнення дифузійного потенціалу зумовлено ...

а) різною електропровідністю розчинів. б) різною температурою розчинів. в) нерівномірним розподілом катіонов та аніонов на межі розділення розчинів. г) наявністю сольового містка.

1. Для диференційного титрування застосовують ...

а) два однакові електроди. б) два різні індикаторні електроди. в) два різні електроди, один з яких є індикаторним, а інший - еле- ктродом порівняння. г) два електроди порівняння.

1. Кут нахилу електродної функції



1. Графік потенціометричного титрування будують у координа- тах...



1. В осаджувальному титруванні за індикаторний використову- ють ...

а) скляний електрод. б) відповідний металевий електрод. в) мем-

бранний електрод, чутливий до іона, який визначають, або іона осаджувача. г) електрод з благородного металу.

1. Газочутливі електроди складаються з ...

а) мембранного електрода і розчину електроліту. б) мембранного електрода і розчину неелектроліту. в) електрода порівняння, мембранного електрода і розчину електроліта, вміщеного в пластикову трубку. г) електрода порівняння і розчину електроліту, вміщеного в пластикову трубку.

1. У твердих гомогенних мембранних електродах матеріалом мембрани є...

а) добре розчинні сполуки, які містять визначувані іони. б) бла- городні метали. в) малорозчинні сполуки, які містять визначувані іони. г) малорозчинні сполуки, індиферентні до визначуваних іонів.

1. Рідкі мембрани ICE мають потенціал, що встановлюється ... а) у товщі розчину між аналізованим розчином і рідиною, один

з компонентів якої селективно реагує з визначуваним іоном. б) на межі розділення аналізованого й буферного розчинів. в) на межі розділення аналізованого розчину з рідиною, один з компонентів якої селективно реагує з визначуваним іоном. г) у товщі рідини, один з компонентів якої селективно реагує з визначуваним іоном.

*Варіант 6*

1. Потенціал якого електрода залежить від концентрації визна- чуваного іона?

а) індикаторного. б) електрода порівняння. в) каломельного еле- ктрода. г) хлоридсрібного електрода.

1. На які групи можна розділити індикаторні електроди?

А. Металічні та мембранні. Б. Металічні, мембранні та скляні. В. Мембранні та скляні. Г. Електроди з рідкими мембранами та електроди з твердими мембранами.

1. Які типи мембранних електродів використовують в потенціо- метрії?

А. Скляні електроди, електроди з рідкими мембранами. Б. Еле- ктроди з твердими мембранами, металічні електроди. В. Електроди з твердими та газочутливими мембранами. Г. Електроди з твердими мембранами та металічні електроди.

1. Про що свідчить значення коефіцієнта селективності для натрієвого електрода KNa,K=2800?

А. Електрод у 2800 разів чутливіший до іонів натрію, ніж до іонів калію. Б. Електрод у 2800 разів селективніший до іонів натрію, ніж до іонів калію. В. Електрод у 2800 разів чутливіший до іонів калію, ніж до іонів натрію. Г. Електрод у 1/2800 разу селективніший до іонів натрію, ніж до іонів калію.

1. На яких засадах базується потенціометричний метод аналізу? А. На осадженні визначуваного іона на одному з електродів.

Б. На розділенні кількох визначуваних іонів з подальшим їх концентруванням. B. На вимірюванні різниці потенціалів між двома відповідними електродами, зануреними в розчин, який аналізують. Г. На вивченні графіків залежності сили струму від накладеної на електролітичну комірку напруги.

1. Які із зазначених металів можна використовувати як матеріал для виготовлення металічних індикаторних електродів?

A. Ag, Cu. Б. Fe, Сr, W. В. Co, Ni. Г. Hg, Pb, Cd.

1. Які із зазначених електродів належать до електродів II роду? А. Хлорид срібний. Б. Каломельний. В. Срібний. Г. Водневий.
2. Що характеризує головну властивість іон-селективних елект- родів?

А. Коефіцієнт селективності, час відгуку. Б. Дрейф потенціалу, електродна функція. В. Селективність визначення. Г. Чутливість визначення.

1. Дрейф потенціалу -це ...

а) проміжок часу між моментом занурення електрода в дослі- джуваний розчин і моментом досягнення рівноважного значення потенціалу. б) показник, що характеризує вплив іонів, що заважають, на потенціал електрода. в) зміна значення потенціалу електрода в розчині за одиницю часу. г) показник, який характеризує чутливість певного електрода.

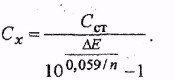
1. Які методи кількісних визначень використовують в іонометрії?

А. Метод градуювального графіка, метод додатків. Б. Метод концентраційного елемента. В. Метод гомологічних двійок, метод молярного коефіцієнта поглинання. Г. метод стандартних розчинів.

*Варіант 7*

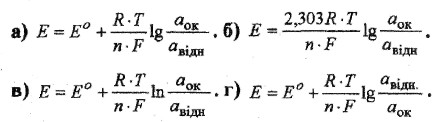
1. Дайте назву методу іонометричного аналізу, в якому спочатку вимірюють ЕРС комірки з досліджуваним розчином, потім додають

до неї певний об'єм стандартного розчину тієї ж речовини і знову вимірюють ЕРС. Концентрацію визначуваного іона розраховують за формулою



А. Метод градуювального графіка. Б. Метод концентраційного елемента. В. Метод стандартних розчинів. Г. Метод додатків.

1. Рівняння Нернста має вигляд:



1. Які із зазначених електродів належать до електродів II роду? А. Хлоридсрібний. Б. Каломельний. В. Срібний. Г. Водневий.
2. В якому з видів потенціометричного титрування використо- вують скляний електрод?

А. Кислотно-основному. Б. Комплексонометричному. В. Окис- но-відновному. Г. Осаджувальному.

1. Який вид потенціометричного титрування використовують для титрування суміші галоїдів, наприклад I- і Сl-, розчином аргентум нітрату?

А. Кислотно-основний. Б. Комплексонометричний. В. Окисно- відновний. Г) Осаджувальний.

1. Що характеризує головну властивість іон-селективних електродів?

А. Коефіцієнт селективності, час відгуку. Б. Дрейф потенціалу, електродна функція. В. Селективність визначення. Г. Чутливість визначення.

1. Графік потенціометричного титрування будують у координа- тах ...
   1. *E-V.* б*)* ∆*E/*∆*V-V.* в*)* ∆*E/*∆*V*-*Е.* г) ∆*V/*∆*E*- *V.*
2. Рівняння електродної реакції для хінгідронного електрода має вигляд:
3. В окисно-відновному титруванні за індикаторний використовують ...

а) скляний електрод. б) металевий електрод. в) мембранний еле- ктрод, чутливий до визначуваного іона. г) електрод з благородного металу.

1. За допомогою скляного електрода можна вимірювати рН роз- чину в межах...

а) 0 - 6 одиниць. б) 0 - 9 одиниць. в) 6 - 12 одиниць. г)0 - 12 одиниць.

*Варіант 8*

1. До індикаторних електродів належать ... а) хлоридсрібний електрод*.* б) платиновий електрод в окисно-відновних реакціях. в) кобальтовий електрод. г) хінгідронний електрод.
2. Яка з наведених напівреакцій найбільш повно відображає процеси, що перебігають на хлоридсрібному електроді?



1. В яких випадках водневий електрод є індикаторним?

А. У реакціях окиснення - відновлення. Б. У реакціях нейтралі- зації. В. У реакціях осадження. Г. У реакціях комплексоутворення.

1. Як внутрішній електрод порівняння в іон-селективних елект- родах найчастіше використовують ...

а) срібний електрод. б) каломельний електрод. в) хлоридсрібний електрод. г) платиновий електрод.

1. Практично постійним і добре відтворюваним потенціалом для проходження невеликих струмів має володіти ...

а) індикаторний електрод. б) хінгідронний електрод. в) електрод порівняння. г) мембранний електрод.

1. Селективність скляного електрода для вимірювання рН змен- шується...

а) у лужному середовищі з рН > 9. б) у присутності сильних окислювачів. в) електрод не має обмежень. г) у кислому середовищі з рН « 4.

1. В яких одиницях визначена концентрація в рівнянні Нернста? А. г-екв/л. Б. екв. В. моль/л. Г. моль.
2. Селективність фторидного електрода зменшується в присут- ності ...

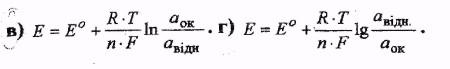
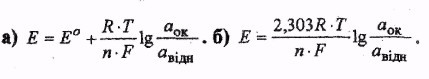
a) Hal-. б) ОН-. в) лігандів, які з La3+ утворюють стійкі коорди-

наційні сполуки. г) нітрат- і сульфат- іонів.

1. Чи можна за допомогою скляного рН-чутливого електрода виміряти концентрацію аніона малорозчинної сполуки?

А. Так. Б. Ні. В. За певних умов. Г. Шляхом титрування.

1. Рівняння Нернста має вигляд:



##### Варіант 9

1. Для заповнення сольового містка використовують насичений розчин...

а) калій нітрату. б) сульфатної кислоти. в) калій хлориду. г) хлоридної кислоти.

1. Некомпенсаційний метод потенціометричного титрування базується на вимірюванні...

а) ЕРС гальванічного елемента. б) сили струму в замкнутому колі. в) зовнішньої накладеної напруги. г) потенціалу індикаторного електрода.

1. Хінгідроний електрод не використовують...

а) у сильнолужному середовищі (рН>8). б) у сильнокислому середовищі (рН<3). в) у присутності сильних окислювачей або від- новників. г) електрод не має обмежень.

1. Стрибок потенціала під час потенціометричного титрування за методом осадження тим більший, чим ...

а) менший ДР осаду. б) більший ДР осаду. в) більша різниця стандартних потенціалів участників реакції. г) вища концентрація розчину, який титрують, та розчину титранту.

1. Точка еквівалентності в некомпенсаційному методі потенціо- метричного титрування фіксується за...

а) різким збільшенням струму. б) різким зменшенням струму. в) стрибком потенціалу. г) зміною кольору розчину.

1. Сумісне титрування осаджувальним методом суміші іонів можливе, якщо ДР утворених осадів відрізняються більше, ніж на...

а) один порядок. б) два порядки. в) три порядки. г) не відрізня- ються.

1. Стрибок потенціалу в окисно-відновному титруванні тим бі- льший, чим...

а) більшою є різниця стандартних окисно-відновних потенціалів. б) меншою є різниця стандартних окисно-відновних потенціалів. в) більшою є концентрація розчину, який титрують, та розчину титранту. г) меншою є концентрація розчину, який титрують, та розчину титранту.

1. Під час потенціометричного титрування багатоосновних кис- лот для одержання кількох стрибків на кривій титрування необхідно, щоб *К*д за першим та другим ступенем відрізнялись не менше, ніж на...

а) два порядки. б) три порядки. в) чотири порядки. г) не від- різнялись.

1. Які переваги використання поляризованих електродів в поте- нціометричному титруванні?

А. За їх допомогою можна окремо визначати стрибки титру- вання для систем, які зі звичайними електродами мають спільний стрибок. Б. Можна титрувати системи, рівноважний потенціал яких в умовах звичайного титрування встановлюється повільно. В. Можна титрувати розбавлені розчини кислот і основ. Г. Поляризовані електроди не мають жодних переваг у використанні.

1. Які типи мембранних електродів використовують в потенціометрії?

А. Скляні електроди, електроди з рідкими мембранами. Б. Еле- ктроди з твердими мембранами, металічні електроди. В. Електроди з твердими та газочутливими мембранами. Г. Електроди з твердими мембранами та металічні електроди.

##### Контрольні запитання

1. На чому базуються потенціометричні методи аналізу?
2. Напишіть рівняння Нернста та поясніть сутність величин, які до нього входять.
3. У чому полягає сутність прямої потенціометрії та потенціо- метричного титрування?
4. Які функції виконують індикаторні електроди? Які типи ін- дикаторних електродів вам відомі?
5. Наведіть приклади електродів І і II роду.
6. Які типи мембранних електродів Ви знаєте?
7. Зобразіть схему установки для потенціометричних вимірю- вань.
8. Навіщо потрібний стандартний гальванічний елемент? Який елемент зазвичай використовують у потенціометрії як стандартний?
9. Назвіть причини виникнення дифузійного потенціалу.
10. Що таке сольовий місток і для чого його використовують?
11. У чому полягає сутність потенціометричного визначення рН розчинів?
12. Які індикаторні електроди використовують для визначення

рН?

1. Яка будова скляного електрода? Вкажіть його переваги та

недоліки.

1. Зазначте переваги та недоліки методу прямої потенціометрії.
2. У яких координатах будують криві потенціометричного тит- рування?
3. У чому полягають переваги потенціометричної реєстрації кінцевої точки титрування?
4. Яким чином можна визначити точку еквівалентності в поте- нціометричному титруванні?
5. У чому полягає сутність некомпенсаційного методу потен- ціометричного титруванния?
6. Назвіть відповідні пари електродів та наведіть приклади потенціометричного титрування з використанням: а) реакції кис- лотно-основної взаємодії; б) реакції осадження; в) реакції компле- ксоутворення; г) реакції окислення - відновлення.
7. У чому полягають особливості потенціометричного титру- вання в неводному середовищі? Які вимоги ставляться до неводного розчинника?
8. Назвіть переваги та недоліки методу потенціометричного титрування в неводному середовищі.

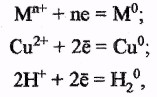
#### ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРІЯ

##### Теоретичні засади методу

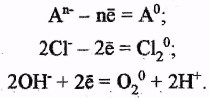
Електрогравіметричний метод належить до фізико-хімічних методів аналізу і базується на точному визначенні маси речовини, осадженої на електроді під час проходження електричного струму через розчин електроліту.

Під час проходження струму через розчини електролітів відбу-

вається виділення різних речовин (металів, неметалів, оксидів тощо). У цих умовах на катоді відбувається процес відновлення:



а на аноді - окислення:



Під час електрогравіметричного аналізу силу струму підтриму- ють постійною, регулюючи при цьому напругу джерела струму.

Без домішок і кількісно осадити визначуваний елемент можна, точно розрахувавши мінімальне значення накладеної ЕРС і макси- мальну напругу джерела струму.

Рівняння Нернста визначає залежність рівноважного потенціалу, який виникає на межі метал — розчин добре розчинної солі даного металу від концентрації іонів у розчині:

Напругу, необхідну для електролізу, розраховують за формулою де *Еа, Ек* - рівноважні потенціали анода і катода, розраховані за

рівнянням Нернста, В; *П*а, *Пк* - перенапруга на катоді і аноді, В; *І*- сила струму, A; *R* - опір кола, Ом.

Масу речовини, яка відновлюється на катоді або окислюється на аноді, визначають за законом Фарадея:



де *I* - сила струму, A; *t* - час електролізу, с; *М-* молярна (атомна) маса, г/моль; *n* - вихід за струмом, %; *п* - кількість електронів; *F-* число Фарадея, F = 96450.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1*.*** При якому значенні потенціалу катода відносно насиченого каломельного електрода концентрація [Hg2+] зменшиться до 1,0∙10-6 моль/л в розчині з рівноважною концентрацією [Вr-], яка дорівнює 0,2500 моль/л?

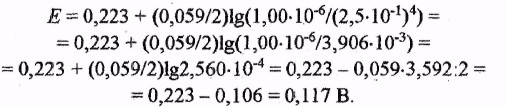
*Розв'язування*

Потенціал катода можна розрахувати за формулою Нернста:

Оскільки внаслідок дисоціації [HgBr4]2- утворюється 1 моль Hg2+, то концентрацію [HgBr42-] можна прирівняти до [Hg2+]:



Підставимо в рівняння Нернста числові значення відповідних величин:



Потенціал катода відносно насиченого каломельного електрода є різницею потенціалів електродів:



Потенціал насиченого каломельного електрода:



З урахуванням отриманих даних

*Відповідь.* (-0,123 В).

Приклад 2. Вісмут виділяють на катоді з розчину, який містить 0,1500 моль/л ВіО+ і 0,6000 М НСІО4. На платиновому аноді пло-

щиною 20 см2 перебігає реакція окислення води. Комірка має опір

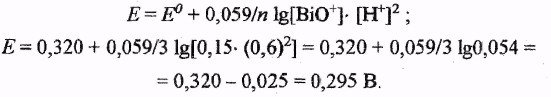
1,3 Ом. Обчислити перенапругу виділення О2.

*Розв'язування*

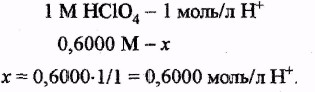
За довідником знаходимо стандартний потенціал:



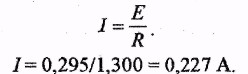
За рівнянням Нернста обчислюємо потенціал катода:



Оскільки внаслідок дисоціації 1 моля НСlО4 утворюється 1 моль Н+, то концентрація іонів [Н+] дорівнює 0,6000 моль/л.



Визначаємо силу струму за законом Ома:



Анодну густину струму знаходимо за формулою



Перенапругу виділення кисню визначаємо за довідником. Для платинового електрода в разі густини струму 0,01 А/см2 вона дорі- внює 0,850 В.

*Відповідь.* 0,850 В.

Приклад 3. Який об'єм кисню та водню виділиться під час еле- ктролізу розчину сульфатної кислоти протягом 15 хв, якщо сила струму дорівнює 2,5 А?

*Розв'язування*

Розраховуємо кількість електрики, яка пройшла крізь розчин сульфатної кислоти:



За законом Фарадея маса кисню, який виділився на аноді: а його об'єм:

Аналогічно розраховують об'єм водню, який виділився за цей час на катоді, враховуючи, що для виділення 11,2 дм3 його потрібно 26,8 А∙год:

*Відповідь.* 0,26 дм3.

Приклад 4*.* Чи можна розділити та кількісно визначити вміст Вісмуту і Плюмбуму в розчині, який містить 0,0800 моль/л ВіО+ і 0,0500 моль/л Рb2+ та 1,00 М НСlО4?

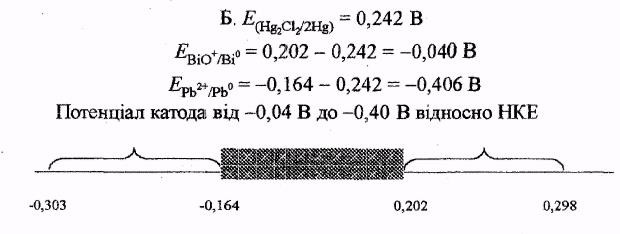
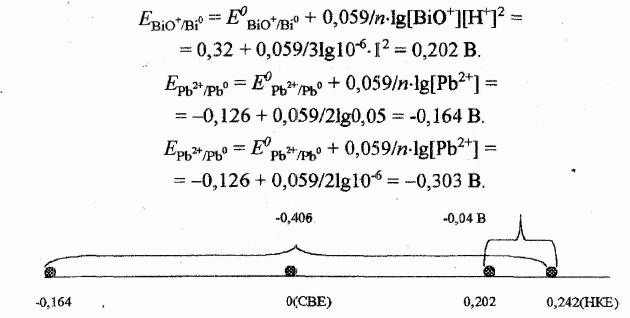
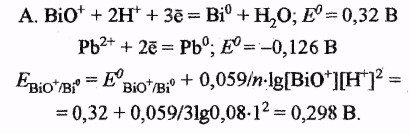
1. Вважаючи критерієм кількісного виділення металу зменшен- ня концентрації його іона в розчині до 1,00∙10-6 М, визначити, чи

можливе розділення цих елементів у випадку контрольованого по- тенціалу катода.

Б. Якщо розділення можливе, обчислити інтервал (відносно НКЕ), в якому слід підтримувати потенціал катода.

1. При якому потенціалі потрібно проводити кількісне осаджен- ня другого елемента після видалення першого?

*Розв'язування*



Отже, розділення неможливе.



(оскільки осадження РЬ відбувається, якщо Е 2+ 0=-0,303 В)

Pb /Pb

*Відповідь. А.* -0,303 В. *Б.* Розділення неможливе. *В.* (-0,303 В).

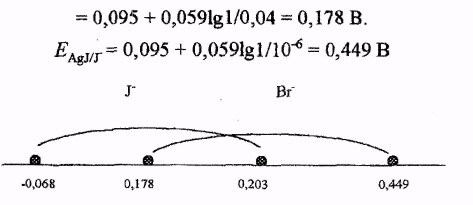
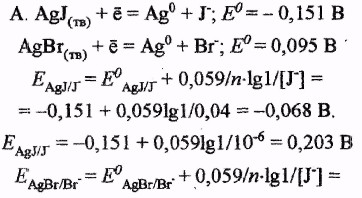
Приклад 5. Галогенід-іони можна осадити на срібному аноді у вигляді осадів внаслідок реакції:

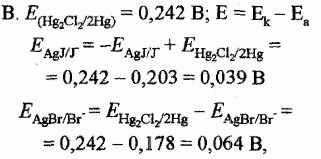
1. Визначити, чи можливе кількісне розділення J*-* і Вr- іонів у розчині, який містить по 0,0400 моль/л кожного іона, у випадку контрольованого потенціалу срібного анода. За критерій кількісного виділення кожного з іонів вважати зменшення вихідної концентрації до 1,00∙10-6 моль/л;

Б. Чи можливо теоретично розділити J- та Вr-?

1. Якщо розділення у випадках А або Б можливе, визначити, в якому інтервалі (відносно НКЕ) потрібно підтримувати значення потенціалу анода?

*Розв'язування*



Отже, розділення неможливе. Теоретично розділення можливе.

тобто у випадку Б потенціал анода потрібно підтримувати в інтервалі від 0,039 В до 0,064 В.

*Відповідь.* А. Розділення неможливе. Б. Теоретично розділення можливе. В. Від 0,039 В до 0,064 В.

Приклад 6*.* При якому значенні потенціалу (відносно насиченого каломельного електрода) вихідна концентрація Hg2+ зменшиться до 1,0∙10-6 моль/л в таких розчинах:

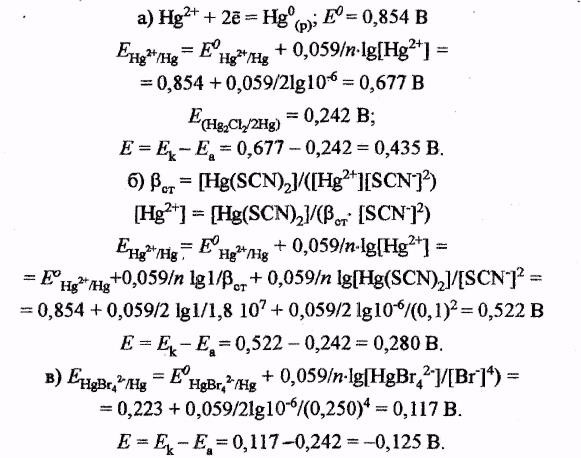
а) водному розчині Hg2+;

б) у розчині Hg2+ з рівноважною концентрацією SCN-, яка дорі- внює 0,1000моль/л

в) у розчині Hg2+ з рівноважною концентрацією Вr-, яка дорівнює 0,2500 моль/л?



*Розв'язування*



*Відповідь.* а) 0,435 В. б) 0,280 В. в)-0,125 В.

Приклад 7***.*** Чи можна розділити та кількісно визначити вміст Цинку, Купруму та Вісмуту в розчині, який містить 0,0650 моль/л ВІО+, 0,3300 моль/л Сu2+, 0,1400 моль/л Zn2+ та 1,05 М НСlO4.

А. Вважаючи критерієм кількісного виділення металу зменшен-

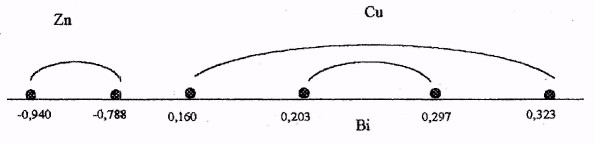
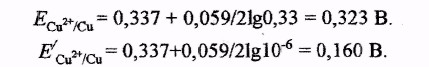
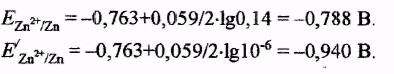
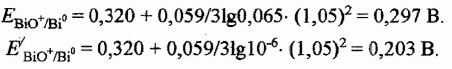
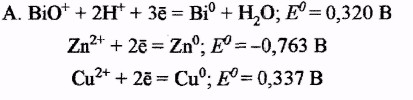
ня концентрації його іона в розчині до 1,00∙10-6 М, визначити, чи можливе розділення цих елементів у разі контрольованого потен- ціалу катода.

Б. Якщо розділення можливе, обчислити інтервал (відносно

НКЕ), в якому слід підтримувати значення потенціалу катода.

В. При якому значенні потенціалу слід проводити кількісне оса- дження цинку?

*Розв'язування.*



Повне розділення неможливе.

В. E = 0,242 В

EZn2+/Zn = -0,940 - 0,242 = -1,182 В.

*Відповідь.* А. Повне розділення неможливе. В. -1,182 В.

##### Задачі для самостійного розв’язування

1. Нікель виділяють на катоді з розчину, який містить 0,2000 М Ni2+ та 0,4000 М НСlО4. На платиновому аноді, площа якого 15 см2, виділяється кисень, якщо тиск дорівнює 0,8 атм. Комірка має опір 1,2 Ом.
   1. Обчислити термодинамічний (якщо струм відсутній) потен- ціал комірки.

Б. Обчислити величину *IR,* якщо сила струму 0,15 А.

* 1. Визначити перенапругу виділення О2.

Г. Визначити загальний накладений потенціал, необхідний для початку роботи комірки за вказаних умов.

Д. Який потенціал необхідно накласти на комірку, якщо конце-

нтрація Ni2+ дорівнює 0,1000 М?

1. Мідь виділяють на катоді з розчину, який містить 0,2500 моль/л Сu2+ та 0,7500 М H2SO4. На платиновому аноді, площа якого 16 см2, спостерігається виділення кисню, тиск якого становить 0,9 атм. Комірка має опір 1,5 Ом.
   1. Обчислити термодинамічний (якщо струм відсутній) потен- ціал комірки.

Б. Обчислити величину *IR,* якщо сила струму 0,016 А.

* 1. Визначити перенапругу О2.

Г. Визначити загальний накладений потенціал, необхідний для початку роботи комірки в запропонованих умовах.

Д. Який потенціал необхідно накласти на комірку, якщо конце- нтрація Ni2+ дорівнює 0,1250 моль/л?

1. Олово виділяють на катоді з розчину, який містить 0,1700 моль/л Sn2+ та 0,3500 М NaOH. На платиновому аноді, площа якого 10 см2, спостерігається виділення кисню, тиск якого становить 0,3 атм. Комірка має опір 2,3 Ом.

А. Обчислити термодинамічний (якщо струм відсутній) потен- ціал комірки.

Б. Обчислити величину *IR,* якщо сила струму 0,09 А. В. Визначити перенапругу О2.

Г. Визначити загальний накладений потенціал, необхідний для початку роботи комірки в запропонованих умовах;

Д. Який потенціал необхідно накласти, якщо концентрація Sn2+ дорівнює 0,0850 моль/л?

1. Алюміній виділяють на катоді з розчину, який містить 0,1300 моль/л А13+ та 0,8000 M NaOH. На платиновому аноді, площа якого 12 см2, спостерігається виділення кисню, тиск якого становить 0,73 атм. Комірка має опір 1,2 Ом.
   1. Обчислити термодинамічний (якщо струм відсутній) потен- ціал комірки.

Б. Обчислити величину *IR,* якщо сила струму 0,12 А.

* 1. Визначити перенапругу О2.

Г. Визначити загальний накладений потенціал, необхідний для початку роботи комірки в запропонованих умовах.

Д. Який потенціал необхідно накласти, якщо концентрація А13+ дорівнює 0,0700 моль/л?

1. Чи можна розділити та визначити Станум та Кадмій у розчині, який містить 0,0600 моль/л Sn2+ і 0,0900 моль/л Cd2+?
   1. Вважаючи критерієм кількісного виділення металу зменшен- ня концентрації його іона в розчині до 1,00∙10-6 М, визначте, чи можливе розділення цих елементів у випадку контрольованого по- тенціалу катода.

Б. Якщо розділення можливе, обчисліть інтервал (відносно НКЕ), в якому слід підтримувати значення потенціалу катода.

* 1. При якому значенні потенціалу потрібно проводити кількісне осадження другого елемента після видалення першого?

1. Чи можна розділити та визначити Купрум та Нікель у розчині, який містить 0,1000 моль/л Сu2+ і 0,0450 моль/л Ni2+?

А. Вважаючи критерієм кількісного виділення металу зменшен- ня концентрації його іона в розчині до 1,00∙10-6 М, визначте, чи можливе розділення цих елементів у випадку контрольованого потенціалу катода.

Б. Якщо розділення можливе, обчислити інтервал (відносно НКЕ), в якому слід підтримувати значення потенціалу катода.

В. За якого значення потенціалу потрібно проводити кількісне осадженя другого елемента після видалення першого?

1. Чи можна розділити та визначити Цинк, Купрум та Вісмут у розчині, який містить 0,0650 моль/л ВіО+, 0,3300 моль/л Сu2+, 0,1400 моль/л Zn2+ та 1,05 М НСlO4.
   1. Вважаючи критерієм кількісного виділення металу зменшен-

ня концентрації його іона в розчині до 1,00∙10-6 М, визначити, чи можливе розділення цих елементів у випадку контрольованого по- тенціалу катода.

Б. Якщо розділення можливе, обчислити інтервал (відносно НКЕ), в якому слід підтримувати значення потенціалу катода.

* 1. За якого значення потенціалу потрібно проводити кількісне осадження цинку?

1. Галогенід-іони можна осадити на срібному аноді у ході реакції



* 1. Визначити, чи можливе кількісне розділення J- і Вr- іонів в розчині, який містить по 0,0150 моль/л кожного іона, у випадку контрольованого потенціалу срібного анода. За критерій кількісного виділення кожного з іонів вважати зменшення вихідної концентрації до 1,00∙10-6 моль/л.

Б. Чи можливо теоретично розділити J- та Вr-?

* 1. Якщо розділення у випадках А або Б можливе, визначити, в

якому інтервалі (відносно НКЕ) потрібно підтримувати значення потенціалу анода?

1. Іони X- можна осадити на срібному аноді у ході реакції



А. Визначити, чи можливе кількісне розділення CN- і SCN-ioнів у розчині, який містить по 0,2000 моль/л кожного іона, у випадку контрольованого потенціалу срібного анода. За критерій кількісного виділення кожного з іонів вважати зменшення вихідної концентрації до 1,00∙10-6 моль/л;

Б. Чи можливо теоретично розділити CN- і SCN ?

В. Якщо розділення у випадках А або Б можливе, визначити, в якому інтервалі (відносно НКЕ) потрібно підтримувати значення потенціалу анода?

1. За якого значення потенціалу (відносно НКЕ) вихідна кон- центрація Pd2+ зменшиться до 1∙10-6 моль/л у таких розчинах:

а) розчині Pd2+?

б) розчині Pd2+ з рівноважною концентрацією СІ-, яка дорівнює 0,6300 моль/л:



в) розчині Pd2+ з рівноважною концентрацією Ас-, яка дорівнює 0,0800 *моль/л* (Ас- - аніон СН3СОО-)?

1. За якого значення потенціалу (відносно НКЕ) вихідна кон-

центрація Ag+ зменшиться до 1,8∙10-6 моль/л у таких розчинах: а) розчині Ag+ в хлоратній кислоті?

б) розчині Ag+ з рівноважною концентрацією CN-, яка дорівнює 0,3700 *моль/л:*



в) розчині Ag+ з рівноважною концентрацією Y4-, яка дорівнює 4,4∙10-3 моль/л (Y 4- - аніон ЕДТА)?

1. За якого значення потенціалу (відносно НКЕ) вихідна кон- центрація Zn2+ зменшиться до 1,5∙10-6 моль/л у таких розчинах:

а) лужному розчині Zn2+

б) розчині Zn2+ з рівноважною концентрацією ОН-, яка дорівнює 0,0680 моль/л:



в) розчиніZn2+ з рівноважною концентрацією CN-, яка дорівнює 0,7000 моль/л:



1. За якого значення потенціалу (відносно НКЕ) вихідна кон- центрація Сu+ зменшиться до 2,3∙10-6 моль/л у таких розчинах:

а) кислому розчині Сu +

б) розчині Сu + з рівноважною концентрацією Сl-, яка дорівнює 0,1700 моль/л:

в) розчині Сu + з рівноважною концентрацією CN-, яка дорівнює 0,0700 моль/л:



1. Катодне відділення комірки для внутрішнього електролізу містить 75,0 мл 0,3000 моль/л розчину Ni2+ та нікелевий електрод. Анодом є магнієвий електрод, занурений в 35,0 мл розчину з кон- центрацією Mg2+ 7,5∙10-4 моль/л. Опір комірки 6,0 Ом.

Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) початкову силу струму, який виникає після замикання електродів накоротко провідником; в) потенціал у випадку змен- шення концентрації Ni2+ до 1,00∙10-5 моль/л; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Ni2+ зменшиться до 1,00∙10-5 моль/л, а опір комірки не зміниться.

1. Комірка для внутрішнього електролізу складається з цинко- вого катода, зануреного в 400,0 мл сантимолярного розчину Zn2+, і магнієвого анода, зануреного в 200,0 мл розчину з концентрацією Mg2+ 1,25∙10-4 моль/л. Опір комірки 6,7 Ом.

Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) потенціал у випадку зменшення концентрації Zn2+ до 1,00∙10-5 моль/л; в) початкову силу струму, який виникає після за- микання електродів накоротко провідником; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Zn2+ зменшиться до 1,50∙10-4 моль/л, а опір комірки не зміниться.

1. Комірка для внутрішнього електролізу складається з мідного катода, зануреного в 250,0 мл 0,7000 М розчину Сu2+, і цинкового анода, зануреного в 200,0 мл розчину з концентрацією Zn2+ 1,20∙10-4 моль/л. Опір комірки 5,5 Ом.

Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) потенціал у випадку зменшення концентрації Сu2+ до 1,0∙10-4 моль/л; в) початкову силу струму, який виникає після зами- кання електродів накоротко провідником; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Сu2+ зменшиться до 1,00∙10-4 моль/л, а опір комірки не зміниться.

1. Катодне відділення комірки для внутрішнього електролізу містить 30,0 мл 0,3450 моль/л розчину Ni2+ і нікелевий електрод. Анодом є магнієвий електрод, занурений в 15,0 мл розчину з кон- центрацією Mg2+ 0,9∙10-3 моль/л. Опір комірки 5,9 Ом.

Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) початкову силу струму, який виникає після замикання

електродів накоротко провідником; в) потенціал у випадку змен- шення концентрації Ni2+ до 1,75∙10-5 моль/л; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Ni2+ зменшиться до 1,75∙10-5 моль/л, а опір комірки не зміниться.

1. Галогенід-іони можна осадити на срібному аноді у ході реакції

Ag(тв) + X- = AgX(тв)+ē.

* 1. Визначити, чи можливе кількісне розділення J*-* і Вr- іонів у розчині, який містить по 0,0400 моль/л кожного іона, у випадку контрольованого потенціалу срібного анода. За критерій кількісного виділення кожного з іонів вважати зменшення вихідної концентрації до 1,00∙10-6 моль/л.

Б. Чи можливо теоретично розділити J- та Вr-?

* 1. Якщо розділення у випадках А або Б можливе, визначити, в якому інтервалі (відносно НКЕ) потрібно підтримувати потенціал анода?

1. За якого значення потенціалу (відносно НКЕ) вихідна кон- центрація Ni2+ зменшиться до 1,0∙10-5 моль/л в таких розчинах:

а) розчині Ni2+ в кислоті?

б) розчині Ni2+ з рівноважною концентрацією CN-, яка дорівнює 0,0100 моль/л:



в) розчині Ni2+ з рівноважною концентрацією Y4-, яка дорівнює 1,0∙10-2 моль/л (Y4- - аніон ЕДТА)?

1. Катодне відділення комірки для внутрішнього електролізу містить 30,0 мл 0,1500 моль/л розчину Сu2+ і мідний електрод. Ано- дом є цинковий електрод, занурений в 30,0 мл розчину з концент- рацією Zn2+ 2,00∙10-3 моль/л. Опір комірки 5,5 Ом.

Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) початкову силу струму, який виникає у випадку зами- кання електродів накоротко провідником; в) потенціал у випадку зменшення концентрації Сu2+ до 1,00∙10-7 моль/л; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Сu2+ зменшиться до 1,00∙10-7 моль/л, а

опір комірки не зміниться.

1. Катодне відділення комірки для внутрішнього електролізу містить100,0 мл 0,1000 моль/л розчину Со2+і кобальтовий електрод. Анодом є магнієвий електрод, занурений в 20,0 мл розчину з концентрацією Mg2+ 1,00∙10-3 моль/л. Опір комірки 7,5 Ом.

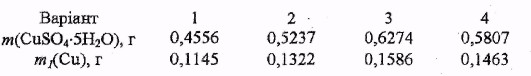
Визначити: а) початковий потенціал комірки до проходження струму; б) початкову силу струму, який виникає у випадку зами- кання електродів накоротко провідником; в) потенціал у випадку зменшення концентрації Со2+ до 1,00∙10-5 моль/л; г) теоретичну силу струму, якщо концентрація Co2+ зменшиться до 1,00∙10-5 моль/л, а опір комірки не зміниться.

1. Під час електролізу 30 см3 розчину плюмбум нітрату на аноді виділилось 0,2345 г РbО2. Визначити молярну концентрацію ек- вівалента Pb(NO3)2
2. Внаслідок проходження струму послідовно через електролізери, які містять ціаніди срібла й золота, у першому електролізері на катоді виділилось 0,1079 г Ag, у другому - 0,0657 г Аu. Визначити ступінь окислення Ауруму в сполуці, яку піддали електролізу.
3. Скільки часу потрібно для повного виділення нікелю з 50 см3 розчину з масовою часткою NiSO4∙7H2O 20 % (*ρ* = 1,01 г/см3), якщо сила струму 0,3 А, а вихід за струмом становить 90 %?
4. Якої сили струм треба пропустити через розчин Bi(NO3)3 концентрацією C[l/3 Bi(NO3)3] = 0,1000 моль/дм3 , щоб протягом 30 хв повністю виділити метал з 30 см3 розчину, якщо вихід за струмом дорівнює 100 %?
5. Під час електролізу розчину ZnSO4 на катоді за 768 с виділи- лось 0,1200 г цинку. Яку силу струму необхідно було підтримувати для електролізу, якщо вихід за струмом становив 90 %?
6. *З* аналізованого розчину, який містить іони тривалентного металу, внаслідок електролізу з силою струму 1А за 35 хв на катоді виділилось 0,3774 г металу. Що це за метал?
7. Обчислити електрохімічний еквівалент тривалентного ме- талу, якщо внаслідок електролізу розчину його солі під дією струму силою 3 А протягом 35 хв виділяється 0,5815 г цього металу. Який це метал?
8. За якої концентрації Сu2+ електродний потенціал мідного електроду в розчині CuSO4 дорівнюватиме нулю?
9. Наважку бронзи масою 0,2596 г розчинили в суміші кислот

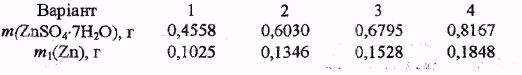
HNO3 і НСl. Через одержаний розчин пропускали струм силою 0,1 А протягом 3,5 хв. Внаслідок цього на катоді виділився вісмут.

Визначити масову частку (%) вісмуту в бронзі, якщо вихід за стру- мом 85%.

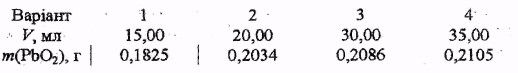
1. Визначити масову частку (%) індиферентних домішок у зра- зку мідного купоросу, якщо після розчинення наважки його масою *т* г y нітратній кислоті і електролізу одержаного розчину виділено на платиновому катоді *т1* г металічної міді. Для розв'язування задачі скористатися такими даними:



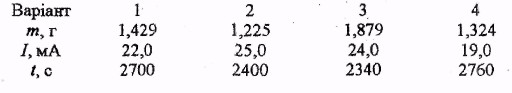
1. Визначити масову частку (%) домішок у зразку солі ZnSO4∙7H2O, якщо після розчинення наважки її масою *т г* і елект- ролізу одержаного розчину виділено *т1 г* металічного цинку. Для розв'язування задачі скористатися такими даними:



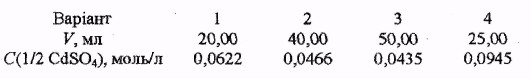
1. Визнанити молярну концентрацію еквівалента Рb(СН3СОО)2 (*f*екв=1/2), якщо під час електролізу розчину Рb(СН3СОО)2 об'ємом V мл на аноді виділилось *т* г РЬО2. Для розв'язування задачі ско- ристатися такими даними:

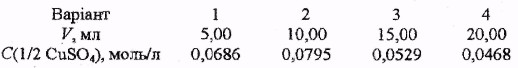


1. Визначити масові частки цинку й свинцю у сплаві, наважку якого масою *т* г розчинили і внаслідок електролізу за постійної сили струму *І* мА протягом *t* с виділили на катоді цинк, а на аноді - Плюмбум у вигляді РbО2 (вихід за струмом 95 %).



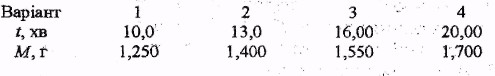
1. Визначити час, необхідний для повного виділення на катоді кадмію з V мл розчину CdSO4 зазначеної концентрації, якщо елек- троліз відбувався під дією струму силою 0,1 А, а вихід за струмом становив 100 %. Для розв'язування задачі скористатися такими даними:



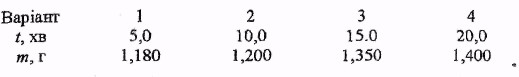
1. Через розчин CuSO4 зазначеної концентрації пропустили струм силою 0,2 А, внаслідок чого на катоді повністю виділилася мідь. Визначити час, необхідний для цього процесу, якщо об'єм розчину, який піддали електролізу становив V мл (вихід за струмом 95 %). Використати такі дані:
2. Визначити, розчин солі якого двовалентного металу піддали електролізу під дією струму силою 0,5 А, якщо за час *t* хв на катоді було виділено *т* г цього металу (вихід за струмом 95 %). Викорис- тати такі дані:



1. Наважку цинкової руди масою *т* г перевели в розчин і по- вністю виділили з нього цинк шляхом електролізу протягом *t* хв під дією струму силою 1 А. Визначити масу цинку (г), який виділився на катоді, та масову частку (%) ZnO в руді (вихід за струмом 100 %), за такими даними:



1. Визначити масу виділеного внаслідок електролізу кадмію *(г)* і масову частку (%) CdO у сплаві, якщо наважку сплаву масою *т* г розчинили і крізь одержаний розчин пропустили струм силою 0,7 А протягом *t* хв (вихід за струмом 90 %). Використати такі дані:



1. Під час електролізу аналізованого розчину на катоді осадили 0,3150 мг тривалентного металу. Електроліз здійснювали струмом силою 1,05 А протягом 47 хв. Визначити атомну масу металу.
2. Наважку сплаву масою 0,5470 г розчинили і через одержаний розчин пропускали струм силою 0,962 А протягом 15 хв. Внаслідок електролізу на катоді виділилася мідь, а на аноді - плюмбум (II) оксид. Визначити масові частки (%) металів у сплаві (вихід за

струмом 85 %).

1. Чи можна провести електрогравіметричне розділення свин- цю й кадмію з 0,5000 М кислого розчину їх фосфатів? Обчислити концентрацію іонів Рb2+ в момент, коли почнеться виділення кадмію. Визначити, при якому значенні рН можливе кількісне виділення кадмію з розчину до початку виділення водню.
2. Срібло з розчину його солі виділили електролітично струмом силою 1,5 А протягом 30 хв. Якої сили струм необхідно пропустити, щоб вихідна концентрація солі срібла в тому ж розчині зменшилася удвічі за 10 хв?
3. Визначити час, необхідний для повного виділення на катоді кадмію з 30мл 0,1500М розчину кадмій сульфату, якщо електроліз розчину здійснювали струмом силою 0,2 А, а вихід за струмом ста- новив 95 %.
4. З аналізованого розчину, який містить іони двовалентного металу, шляхом електролізу з силою струму 1,67 А за 17 хв було виділено 0,4658 г металу. Визначити, який метал міститься в розчині.
5. Який об'єм кисню та водню виділиться внаслідок електролізу розчину сульфатної кислоти протягом 15 хв з силою струму 2,5 А?

##### Тести

1. Електрогравіметричний метод аналізу підпорядковується за- кону ...
   1. Фарадея. б) Ома. в) Менделєєва-Клапейрона. г) Больцмана.
2. Електрохімічний еквівалент - це …

а) кількість речовини, яку виділяє 1 кулон електрики. б) маса речовини, яку виділяє 1 кулон електрики. в) кількість речовини, яка виділяється під час проходження струму в 1 А. г) маса речовини, яка виділяється за 1 хв.

1. Чому дорівнює електрохімічний еквівалент речовини під час електролізу розчину CuSO4?

А. МCu. Б. МCuSO4 .В. MCu/2.Г. МCuSO4/2.

1. На фізичні характеристики осадів впливає... ,

а) наявність конкуруючих електродних процесів. б) величина густини струму. в) наявність перемішування. г) величина сили стру- му. д) вплив температури. е) рН та комплексоутворення. ж) наявність електроліту- коагулянту.

1. Осади мають бути ...

а) добре зчеплені з підкладкою. б) крихкими та макрокристалі- чними. в) щільними, гладкими, мати мікрокристалічну структуру. г) мікрокристалічними. д) аморфними.

1. Під час електролізу розчину мідного купоросу ...

а) на катоді відновлюється мідь. б) на аноді окислюється мідь. в) на аноді відновлюється кисень. г) на аноді окислюється Н2О.

1. Електроаналітичні визначення у випадку постійної сили стру- му можливі ...

а) якщо потенціл катода встановлюється на рівні, визначеному стандартним потенціалом та перенапругою нової електродної реа- акції. б) якщо різниця стандартних потенціалів 0,3 В. в) у випадку використання триелектродної комірки. г) у випадку використання відповідної густини струму.

1. Переваги метода внутрішнього електролізу полягають у ... а) повному виділенні металу на електроді. б) можливості про-

ведення точних електрохімічних відокремлень. в) простоті апара- турного оформлення. г) високої якості одержаних осадів.

1. Умови кількісного розділення 1-, 2- і 3-зарядних іонів...
   1. 0,4 В; 0,3 В; 0,1 В відповідно. б) 0,3 В; 0,15 В; 0,1 В

відповідно. в) 0,3 В; 0,2 В; 0,1 В відповідно. г) 0,1 В; 0,25 В; 0,3 В відповідно.

##### Контрольні запитання

1. У чому полягає сутність електрогравіметричного методу ана- лізу?
2. На використанні яких законів базується метод електрограві- метрії?
3. Які процеси відбуваються під час електрогравіметричного аналізу?
4. Що означає поняття "електрохімічний еквівалент речовини"?
5. Як впливають на електроліз сила та щільність струму?
6. Що ми розуміємо під терміном "вихід за струмом" і яким чи- ном його враховують у визначеннях?
7. Як впливає на потенціал електрода концентрація розчину?
8. Яка послідовність виділення металів під час електролізу роз- чину, який містить катіони кількох металів?
9. Яким чином впливає на електрогравіметричні визначення при-

сутність у розчині комплексоутворювачів?

1. Яким чином можна прискорити електроліз?
2. Що є основою процесу електрогравіметричного розділення?
3. У чому полягають переваги та недоліки внутрішнього елек- тролізу?
4. У чому полягають переваги електролізу на ртутному катоді?
   1. КУЛОНОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Кулонометричний метод аналізу базується на вимірюванні кі- лькості електрики, затраченої на електрохімічне перетворення ре- човини (окислення або відновлення). За законом Фарадея масу електрохімічно окисленої або відновленої речовини можна розраху- вати за формулою



де *т -* маса електрохімічно перетвореної речовини, г; М - моляр- на, іонна або атомна маса речовини, г/моль; *Q -* кількість електрики, Кл; Q = I∙t (I — сила струму, *A*;t - час, с); *п* - кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції; *F* - число Фарадея, *F =* 98500 Кл/моль·екв.

У прямій кулонометрії визначувана речовина безпосередньо під- дається електрохімічному окисленню або відновленню, отже, вона має бути електроактивною. Потенціал робочого електрода під час електролізу підтримується постійним. За кількістю електрики, використаної на окислення або відновлення, визначають масу речовини.

Кількість електрики визначають за допомогою увімкненого в електрохімічне коло послідовно з коміркою інтегратора струм-час або кулонометра - тобто ектролізера, в якому відбувається електрохімічний процес із 100% виходом за струмом з виділенням речовини, кількість якої можна легко й точно встановити.

Згідно із законом Фарадея,

де *т(Х), т(К)* - маса (г) визначуваної речовини *X* та речовини, яка виділяється в кулонометрі, відповідно, г*;М(Х), М(К)* - молярні маси еквівалентів речовини *X* і речовини, виділеної в кулонометрі,

г/моль·екв. Отже,



У випадку використання інтегратора струм-час кількість елек- трики знаходять за формулою



де *k -* тангенс кута нахилу прямої (tg α), побудованої в координа- тах lg I- *t* (час електролізу).

У кулонометричному титруванні визначувана речовина може бути не електроактивною, але вона повинна кількісно хімічно взає-

модіяти з кулонометричним титрантом. Останній утворюється в процесі електролізу спеціально введеного реактиву (допоміжного реагенту). Електрогенерація титранту відбувається протягом фік- сованого часу за умови постійної сили струму. Потреба вводити в аналізований розчин допоміжний реагент зникає у разі кулономет- ричного титрування кислот та основ у водних розчинах, оскільки титранти (іони ОН- та Н3О+) генеруються під час електролізу води в катодній та анодній камерах комірки.

Джерелом електрогенерованого титранту може бути електрод (так званий генераторний), який виготовляють з металу, здатного до анодного розчинення (Ті, Sn, V, Cr, Fe, Cu, Hg тощо).

У прямій кулонометрії, так само як і у випадку кулонометрич- ного титрування, кількість електрики має витрачатися тільки на електрохімічне перетворення визначуваної речовини або на гене- рацію кулонометричного титранту. Отже, у кулонометрії можна використовувати тільки ті електрохімічні реакції, які перебігають із 100 % виходом за струмом або вихід за струмом яких можна точно визначити.

##### Приклади розв'язування типових задач

Приклад 1. Кулонометричне титрування іонів Се4+ в 0,1000 М розчині Fe3+ електрогенерованими іонами Fe2+ з силою струму 24,0 мА закінчилось за 100 с. Визначити масу іонів Се4+ у розчині.

*Розв 'язування*

У ході титрування відбувається реакція:



Згідно із законом Фарадея,



*Відповідь.* 0,0035 г.

Приклад 2**.** Визначити вміст (%) нітробензолу в 210 мг суміші органічних речовин, розчинених в 100 мл СН3ОН, якщо для відно- влення його на ртутному катоді використано 26,74 Кл електрики. Відновлення нітробензолу відбувається за реакцією



*Розв'язування*

Для визначення маси відновленого нітробензолу використовує- мо формулу



*Відповідь.* 4,06 %.

Приклад 3*.* Який об'єм водню і кисню виділиться під час елек- тролізу розчину сульфатної кислоти протягом 15 хв, якщо підтри- мувати силу струму 2 А?

*Розв'язування*

Для електролізу використали кількість електрики:



Для виділення одного моля еквівалента необхідно 96500 Кл або 26,8 А∙год. Отже,



*Відповідь.* 208,95 мл газу.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Наважку руди масою 1,2540 г розчинили в суміші кислот, від- новили Ферум до Fe2+ і перевели в мірну колбу об'ємом 250 мл. Аліквоту розчину в обсязі 2 мл відтитрували іонами Ванадію (V), електрогенерованими з ванадієвого електрода. Визначити вміст (%) заліза в руді, якщо генерування іонів Ванадію (V) відбувалося під дією струму силою 40 мА протягом 15 хв 40 с.
2. Визначити вміст фенолу *(мкг/мл)* у стічній воді, якщо пробу останньої об'ємом 50 мл підкислили та додали надлишок КВr. Для реакції



реагент генерували протягом 2 хв 42 с струмом силою 30 мА.

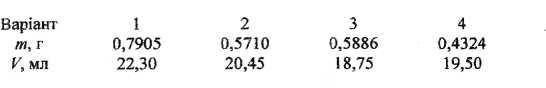
1. Визначити кількість електронів, які беруть участь в анодному розчиненні ванадію зі струмом силою 300 мА протягом 5 хв 47 с, якщо на титрування одержаних продуктів електролізу використано 20,47 мл 0,0050 М розчину солі Fe2+.
2. Визначити масу *(мг)* гідрогенсульфіду, який міститься в літрі води, якщо для титрування 20 мл проби генерували І2 протягом 6 хв 5 с зі струмом силою 50 мА. Титрування відбувається за реакцією



1. Для визначення вмісту іонів Са2+ у воді до проби об'ємом 25 мл додали надлишок комплексону ртуті (HgY2-). Аніон ЕДТА генеру- вали на ртутному катоді зі струмом силою 20,1 мА протягом 2 хв 56 с. Визначити вміст СаСО3 *(мг/л)* у воді.
2. Під час кулонометричного аналізу розчину, який містить іони Cd2+ і Zn2+, у процесі електролізу отримали 0,4050 г осаду металів. За цей же час у срібному кулонометрі виділилось 0,8366 г срібла. Визначити вміст (г) іонів Cd2+ і Zn2+ в електроліті.
3. Під час визначення вмісту кобальту в 1,5 г кольорового сплаву в срібному кулонометрі виділилось 0,0755 г срібла. Визначити вміст кобальту (%) у сплаві.
4. Наважку вольфрамової присадки масою 0,6000 г перевели в розчин і виділили Алюміній у вигляді оксихінолінату. Осад після очищення розчинили в невеликому об'ємі концентрованої НСl і 8- оксихінолін, який виділився, відтитрували в кулонометричній ко- мірці бромом, генерованим з КВr. Кінець реакції визначали біам- перометрично. Знайти масову частку (%) Аl в досліджуваному зра- зку, якщо титрування відбувалось зі струмом силою 8,0 мА протягом 128 с (вихід за струмом 100 %).
5. Наважку сплаву масою 0,5287 г розчинили і виділили Куп- рум у вигляді оксихінолінату. Осад розчинили в невеликому об'ємі концентрованої НСl і 8-оксихінолін, який виділився, відтитрували зі струмом силою 6,5 мА протягом 135 с в кулонометричній комірці бромом, генерованим з КВr. Кінець реакції визначали біамперо- метрично. Обчислити вміст (%) Купруму в досліджуваному зразку (вихід за струмом 95 %).
6. Під час кулонометричного аналізу розчину, який містить іони Сu2+ і Ni2+, внаслідок електролізу виділилось 0,4050 г металів. За той же час у срібному кулонометрі виділилось 0,2750 г срібла. Ви- значити вміст (г) іонів Сu2+ і Ni2+ в розчині.
7. Для визначення ацетатної кислоти в ацетонітрилі

використали метод кулонометричного титрування його іонами ОН-, які утворюються під час електролізу води в катодному прострорі комірки. Визначити молярну концентрацію СН3СООН у розчині, якщо електроліз здійснювали зі струмом силою 25,0 мА протягом 85 с, а об'єм досліджуваного розчину становив 60,0 см3.

1. Кулонометричне титрування іонів Се4+ електрогенерованими зі струмом силою 25,2 мА іонами Fe2+ закінчилось за 200 с. Визначити масу іонів Се4+, які містяться в розчині.
2. Наважку алюмінію масою 1,2245 г розчинили і іони Fe3+, які містяться в пробі як домішка, кулонометрично відтитрували електровідновленими (зі струмом силою 4,0 мА) іонами Sn2+. Генера- ція титранту тривала 80 с. Визначити масову частку (%) заліза в алюмінії.
3. Визначити масову частку Са2+ в досліджуваному зразку, якщо наважку цього зразка масою 0,2536 г розчинили і іони Са2+ титрували зі струмом силою 6,0 мА протягом 150 с іонами ЕДТА, генерованими з ртутного комплексу в кулонометричній комірці (у генеруванні 1 моль ЕДТА беруть участь 2 електрони). Кінець реакції визначали потенціометричним методом (вихід за струмом 90 %).
4. Наважку руди масою *т* г розчинили і відновили Ферум до Fe+2, а потім у кулонометричній комірці кількісно окислили його на платиновому аноді з контрольованим потенціалом. Кількість використаної електрики визначили за допомогою кулонометра, який мав платиновий анод, занурений в розчин КІ. На титрування йоду, який виділився в кулонометрі, витратили *V* мл 0,0500 М розчину Na2S2O2. Визначити масову частку (%) Феруму в руді за такими даними:



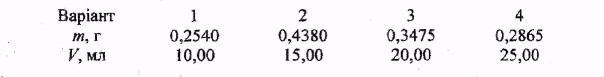
1. Пробу речовини, яка містить Арсен, масою *т* г перевели в розчин. Арсен відновили до ступеня окислення +3. Після видалення надлишку відновника Арсен (III) окислили електрогенерованим Вr2 у слаболужному середовищі за реакцією

HAsO 2- + Вr + 2НСО 2- = HAsO 2- + 2Вr- + 2СО + Н О

3 2 3 4 2 2

Кількість витраченої електрики визначили кулонометром, який мав платиновий анод, занурений у розчин КІ. На титрування йоду витратили Vмл 0,0025 М розчину Na2S2O3. Визначити масову

частку (%) Арсену у вихідному зразку за такими даними:



1. Пікратну кислоту повністю відновили в кулонометричній комірці за реакцією



Кількість витраченої електрики визначили за кількістю йоду, який виділився в йодидному кулонометрі, на титрування якого ви- тратили Vмл 0,0200 М розчину Na2S2O3. Визначити масу пікратної кислоти в розчині *(мг)* за такими даними:

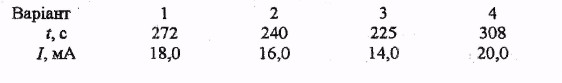


1. Для титрування йодид-іонів використовували іони МпО -, які генерувались в анодному просторі кулонометричної комірки в сульфатнокислому середовищі. Точку еквівалентності встановили потенціометрично.

4

Визначити масу йодидів у розчині, якщо титрування тривало

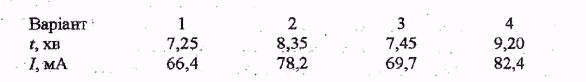
*t* c з постійною силою струму *І* мА, використовуючи такі дані:



1. Вміст гідрогенсульфіду у воді визначали в кулонометричній комірці електрогенерованими іонами йоду. Після додавання KI до проби води для титрування було протрібно пропустити струм силою I мА протягом *t* хв. Титрування здійснювали за реакцією

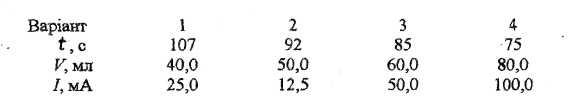


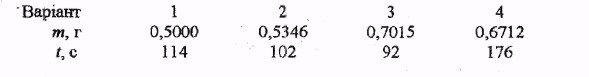
Визначити масу H2S (мг) у пробі за такими даними:



1. Для визначення вмісту ацетатної кислоти в ацетонітрилі використали метод кулонометричного титрування її ОН- іонами, які утворюються під час електролізу води в прикатодному просторі. Точку еквівалентності встановили потенціометрично. Визначити молярну концентрацію СН3СООН, якщо сила струму, при якій ге- нерували титрант, становила *І* мА, електроліз здійснювали протягом *t*

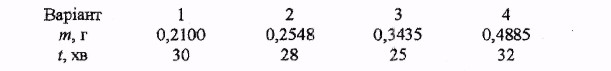
c, а об'єми використаних розчинів були такими:



1. Наважку сурми масою *т* г перевели в розчин і домішку алюмінію, яка міститься в пробі, виділили у вигляді оксихінолінату. Після очищення й розчинення осаду в хлоридній кислоті виконали кулонометирчне титрування оксихіноліну бромом, генерованим з КВr зі струмом силою 8,5 мА. Точку еквівалентності визначили біампeрометрично через *t* c. Визначити масову частку (%) алюмінію в сурмі за такими даними:
2. Нітробензол, який міститься в *т* г суміші органічних речовин, відновлювали на ртутному катоді до фенілгідроксиламіну з потенціалом -0,96 В (відносно НКЕ) за реакцією



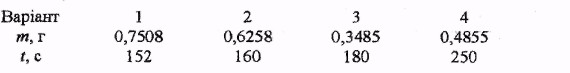
Зразок суміші розчинили в метанолі, відновлення здійснювали зі струмом силою 7,5 мА протягом *t* хв. Визначити масову частку (%) нітробензолу в суміші за такими даними:



1. На ртутному катоді карбону тетрахлорид відновлюється до хлороформу (Е = -1,0 В відносно НКЕ) за реакцією



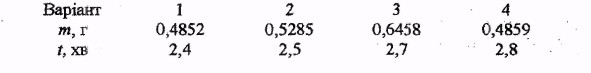
Зразок речовини масою *т* г, яка містить ССl4, розчинили в метанолі та піддавали електролізу *(*Е = -1,0 В) до того часу *t* c, доки струм не зменшувався до нуля. Сила струму при цьому дорівнювала 6,25 мА. Визначити масову частку (%) ССl4 в речовині за такими даними:



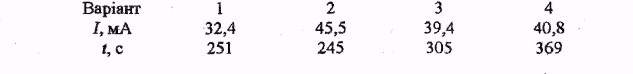
1. На ртутному катоді хлороформ відновлюється *(Е =* -1,80 В відносно НКЕ) з утворенням метану за реакцією:



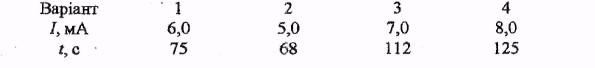
Зразок речовини масою *т* г, яка містить СНС13, розчинили в метанолі та піддали електролізу *(Е* = -1,80 В) протягом *t* хв. Сила струму при цьому становила 8,5 мА. Визначити масову частку (%) СНСl3 в речовині за такими даними:



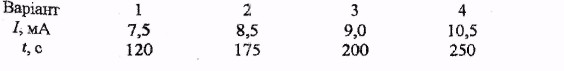
1. Масу наважки органічної кислоти визначали після розчи- нення очищеної сполуки у водно-спиртовій суміші кулонометричним титруванням електрогенерованими гідроксил-іонами. Для за- вершення реакції в присутності фенолфталеїну потрібно пропустити струм силою I А протягом *t* с. Визначити масу сполуки (Мекв = =172 г/моль·екв.) за такими даними:



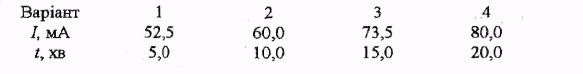
1. Розчин 8-oксихіноліну титрували бромом, генерованим з КВr в присутності H2SO4 струмом силою І мА. Кінець реакції визначали біамперометрично. Визначити масу 8-оксихіноліну (мг), якщо електроліз тривав *t* c, а для окислення 1 моля оксихіноліну потрібно 2 молі Вr2. Використати такі дані:



1. Залізо, яке міститься у сплаві, після переведення в розчин відновили до ступеня окислення +2, а потім кількісно окислили на платиновому аноді. Розчин Fe3+ титрували йодом, генерованим з КI зі струмом силою I мА. Визначити масу заліза, якщо час електролізу становив *t* с, а для окислення 1 моля іонів Феруму потрібен 1 моль І2*.* Використати такі дані:



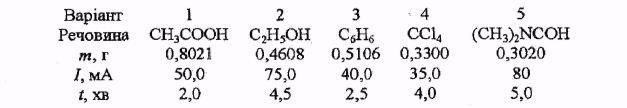
1. Вміст гідрогенсульфіду у воді визначали кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом, який одержували зі струмом силою *І* мА протягом *t* хв. Визначити масу H2S *(мг)* у пробі води за такими даними:



1. В анодне відділення кулонометричної комірки ввели

розчин SO2 в піридині і розчин КІ в метанолі, встановивши силу струму в генераційному ланцюзі. Потім провели генерування йоду з КІ до досягнення заданого значення струму в індикаторному ланцюзі. У комірку внесли пробу органічного розчинника масою *т* г, включили секундомір і провели титрування води, яка міститься в розчиннику, до одержання того ж значення індикаторного струму.

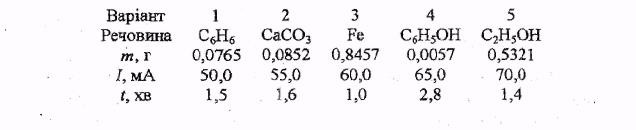
Під час експерименту зареєстровані такі дані:



Визначити масову частку (%) води в органічному розчиннику, якщо на 1 моль води під час взаємодії з одержаним при генеровані реактивом Фішера (SO2, І2, C5H5N) за реакцією

необхідно 2 електрони.

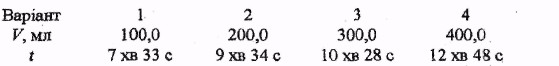
1. Визначити масову частку органічних домішок у воді масою *т* г, якщо для кулонометричного титрування її зразка протягом *t* хв використаний струм силою *І* мА (у реакції титрування здійснювалося перенесення 2 електронів). Використати такі дані:



1. Вміст фенолу у воді, яка витікає з печі для коксування вугілля, визначали кулонометричним методом. Пробу води об'ємом *Vмл* підкислили і додали надлишок КВr. Для одержання Вr2 за реакцією

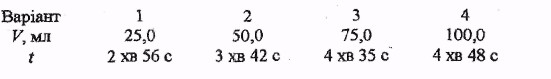


через розчин пропускали струм силою 0,0313 А протягом часу *t.* Визначити вміст фенолу *(мкг/мл) у* пробі води, виходячи з того, що густина води дорівнює 1,00 г/см3, а також використовуючи такі дані:

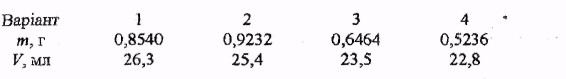


1. Для визначення вмісту Са2+ до проби води об'ємом *V* мл додали надлишок іонів HgNH3Y2-. Аніон ЕДТА генерували на рту-

тному катоді. Для досягнення кінцевої точки було потрібно пропу- скати струм силою 20,0 мА протягом часу *t.* Визначити вміст СаСО3 (мг/л) в аналізованій воді за такими даними:



1. Наважку руди масою *т* г, яка містить Ферум, розчинили в суміші кислот. Іони Fe3+ відновили до ступеня окислення +2, а потім кількісно окислили на платиновому аноді *(Е* = -1,0 В відносно НКЕ). Кількість електрики, необхідної для завершення реакції, визначили кулонометром з платиновим анодом, зануреним в розчин надлишку йодид-іонів. На титрування йоду, який виділився внаслідок проходження струму, використали V мл 0,0197 М розчину Na2S2O3 Визначити масову частку (%) Fe3O4 в руді за такими даними:



1. Нітробензол, який міститься в 210 мг суміші органічних речовин, відновили на ртутному катоді до фенілгідроксиламіну *(Е =*

-0,96 В відносно НКЕ) за реакцією

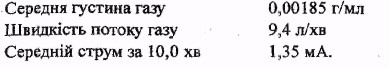


Аналізовану суміш розчинили в 100 мл метанолу і піддали електролізу. Процес здійснювали протягом 30 хв. Електронний кулонометр, послідовно з'єднаний з коміркою, показав, що на віднов- лення витрачено 26,74 Кл електрики. Визначити масову частку (%) нітробензолу в суміші.

1. Зразок суміші масою 0,1309 г, яка містить СНСl3 і H2Cl2, розчинили в метанолі, а потім розчин піддали електролізу на ртут- ному катоді. Потенціал катода підтримували величиною -1,80 В (відносно НКЕ). Обидві сполуки відновлювали до СН4. Визначити масові частки (%) СНСl3 і СН2Сl2 в суміші, якщо для завершення реакції витратили 306,7 Кл електрики.
2. Для визначення вмісту кисню в потоці легкого вуглеводню густиною 0,00140 г/мл використали спеціальний прилад. На пробу об'ємом 20,0 л витрачено 3,13 Кл електрики. Визначити вміст кисню (%) у пробі.
3. Концентрацію одоранту в побутовому газі можна визначити, пропускаючи потік газу через розчин, який містить надлишок бромід-іонів. Електрогенерований бром швидко реагує з

меркаптановою групою одоранту за реакцією

За допомогою системи електродів, яка сигналізує про необхідність додавання брому для окислення меркаптану, можна проводити безперервний аналіз. Звичайно струм, необхідний для перебігу реакції з одорантом, автоматично записують як функцію часу. Визначити середню масову частку (%) одоранту в газі за такими даними:



*Контрольні запитання та завдання*

1. У чому полягає метод кулонометрії?
2. У чому полягає відмінність між методами прямої кулонометрії і кулонометричного титрування?
3. Які закони використовують у методі кулонометрії?
4. Які особливості методу кулонометрії для випадку контрольованого потенціалу?
5. Які переваги кулонометричного аналізу з контрольованою силою струму?
6. Навести принципову схему комірки для кулонометричного титрування.
7. За яким законом змінюється сила струму у прямих кулонометричних визначеннях? Навести приклади таких визначень.
8. Назвати найбільш розповсюджені способи фіксування точки еквівалентності під час кулонометричного титрування.
9. Навести приклади кулонометричного титрування: а) електрогенерованими окисниками;

б) електрогенерованими відновниками; в) з використанням реакцій осадження;

г) з використанням реакцій комплексоутвореня;

г) з використанням реакцій кислотно-основної взаємодії.

1. У чому полягає сутність аналізу води методом кулонометричного титрування?
2. Вказати переваги й недоліки кулонометричних методів аналізу.

#### КОНДУКТОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Кондуктометричний метод аналізу базується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідністю *(W)* називають величину, обернену до опору *(R),* яку визначають в Ом-1:



Електропровідність розчину залежить від кількості іонів в одиниці об'єму розчину, тобто від концентрації С, а також від рухли- вості цих іонів - величини *и.*

Згідно з відомими із фізики та фізичної хімії співвідношеннями, електропровідність розчину



де z - відстань між електродами, см; *S -* площа електродів, см2; к-коефіцієнт пропорційності.

Для певної пари електродів, якщо відстань між якими не змінюється, величина S/z є сталою. Тоді



У розрахунках в кондуктометрії використовують поняття питомої електропровідності *х*, а саме електропровідність розчину, який міститься між пласкими електродами, площа кожного з яких 1 см2 та які знаходяться один відносно одного на відстані 1 см:



У розрахунках зручно користуватися поняттям еквівалентної електропровідності (λ):



де *п* - кількість молей еквівалента в 1 см3 розчину. Еквівалентна електропровідність у випадку нескінченного розбавлення λ∞ дорівнює сумі рухливостей катіона *и+* та аніона *и\_*.

Відношення еквівалентної електропровідності розчину

слабкого електроліту до еквівалентної електропровідності цього електроліту у випадку нескінченного розбавлення дорівнює ступеню дисоціації цього електроліту (α):



*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад *1.*** Визначити масову частку ацетатної кислоти в розчині, якщо його питома електропровідність дорівнює 0,75 Ом-1∙ см-1, а залежність між концентрацією ацетатної кислоти у воді та питомою електропровідністю установлена такою:



*Розв 'язування*

Побудуємо графік залежності концентрації від питомої елект- ропровідності. За графіком знайдемо концентрацію ацетатної кис- лоти, яка дорівнює 2 моль/л. За таблицею, згідно з довідником, ви- значаємо, що такій концентрації відповідає 11,7 % кислоти у розчині.

*Відповідь.* 11,7%;

**Приклад 2.** Під час кондуктометричного титрування калій сульфату 1,2 М розчином барій ацетату встановлена така залежність між електропровідністю *W* розчину та доданим об'ємом титранту *V:*



Визначити кількість речовини калій сульфату в розчині.

*Розв 'язування*

Побудуємо графік залежності електропровідності від об'єму доданого розчину Ва(СН3СОО)2. За даними цього графіка знайдемо об'єм барій ацетату в точці еквівалентності, який дорівнює 2,75 мл. Отже, у досліджуваному розчині міститься 2,75-1,2 = 3,3 моль калій сульфату.

*Відповідь.* 3,3 моль.

**Приклад 3.** Питома електропровідність 0,0109 М розчину аміаку 1,02 ·10-4 Ом-1 см-1. Визначити константу дисоціації цієї речовини.

*Розв 'язування*

Визначимо еквівалентну електропровідність розчину:



За довідником знайдемо значення рухливості іонів NH4+ і ОН- та обчислимо еквівалентну електропровідність за умови нескінчен- ного розбавлення:



Ступінь дисоціації



Отже, константа дисоціації



*Відповідь.* 1,26-10-5.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Для водного розчину КСl виміряли такі залежності питомої електропровідності від масової частки розчинів:



Визначити титр розчину КС1, якщо питома електропровідність його дорівнює 0,220 Ом-1∙см-1. Густина розчину 1 г/см3.

1. За наведеними нижче даними побудувати графік залежності опору від концентрації спиртового розчину КІ та визначити молярну концентрацію аналізованого розчину, якщо опір його дорівнює 2,5 Ом.



1. Для кількох стандартних розчинів ацетатної кислоти одержали такі значення питомої електропровідності:



Визначити титр аналізованого розчину кислоти, якщо його пи- тома електропровідність 1,00 Ом-1см-1.

1. Якою має бути відстань між електродами діаметром 1,5 см, якщо напруга на електродах 2,5 В, а сила струму, який тече через 5∙10-4 М розчин натрій хлориду, за температури 20°С дорівнює 2,5 мА?
2. Чому дорівнює сила струму, який тече через розчин сульфатної кислоти з масовою часткою 10 %, якщо площа електродів 2,5 см2, відстань між електродами 1 см, напруга на електродах 0,5 В, а питома електропровідність становить 0,15 Ом-1см-1?
3. Через розчин аргентум (І) нітрату концентрацією 3∙10-4 г/дм3 пропускали струм напругою 0,55 В та силою 5 мА; відстань між

електродами 1,8 см; а площа електродів 1,64 см2. Визначити екві- валентну електропровідність розчину.

1. Під час титрування 50 мл розчину ацетатної кислоти 1 М розчином калій гідроксиду одержали такі результати:



Визначити титр розчину ацетатної кислоти.

1. Під час титрування 25 мл нітратної кислоти 10%-вим розчином натрій гідроксиду отримали такі результати;



Визначити молярну концентрацію нітратної кислоти.

1. Визначити питомий опір розчину сульфатної кислоти з титром 0,245 г/мл, якщо була отримана така залежність питомої елек- тропровідності від концентрації розчину:



1. Чому дорівнює питомий опір 4,2 М розчину магній сульфату, якщо між концентрацією та питомою електропровідністю існує така залежність:



1. Під час кондукгометричного титрування 10 мл розчину натрій сульфату 0,1000 М розчином барій ацетату отримали такі ре- зультати:



Визначити кількість речовини еквіваленту Na2SО4 в досліджуваному розчині.

1. Під час кондуктометричного титрування 0,0500 М розчину Na2SO4 0,8000 М розчином Ва(ОН)2 отримали такі результати:



Визначити об'єм розчину натрій сульфату, який аналізували.

1. Під час кондуктометричного титрування 50 мл суміші хлоридної і ацетатної кислот 1 М розчином аміаку одержали такі ре-

зультати:



Визначити співвідношення кислот у суміші.

1. Визначити питому електропровідність 0,0100 М розчину НIО3, якщо *Кдис* кислоти дорівнює 0,16.
2. Визначити ступінь дисоціації етиламіну C2H5NH3OH в 6,25∙10-2 М розчині, якщо рухливість іона C2H5NH3+ дорівнює 58,6, а еквівалентна електропровідність цього розчину 20,99 Ом-

1∙моль.екв-1∙см2.

1. Константа дисоціації NH4OH дорівнює 1,7∙10-5. Визначити питому електропровідність 0,0205 М розчину цієї речовини.
2. Визначити опір розчину хлоридної кислоти (Ом), якщо площа електродів 5,5 см2 , відстань між електродами 0,5 см, а питома електропровідність становить 1,00 Ом-1∙см-1.
3. Визначити площу квадратного електрода, якщо відстань між електродами дорівнює 0,2 см2, опір 0,2500 М розчину натрій броміду 2,5 Ом, а еквівалентна електропровідність λ= 250 Ом-

1∙моль-1∙см2.

1. Визначити питому електропровідність розчину натрій сульфату, якщо його опір 1,5 Ом, площа електродів 2,5 см2, а відстань між ними 0,5 см.
2. Визначити опір 0,5000 М розчину аргентум (І) хлориду, якщо площа електродів 1,50 см2, відстань між ними 0,61 см, а еквівалентна електропровідність AgCl дорівнює 79,6 см2/Ом∙моль.
3. Визначити ступінь дисоціації етиламіну C2H5NH3OH в 5,26∙10-3 М розчині, якщо рухливість іона C2H5NH + дорівнює 58,6, а еквівалентна електропровідність цього розчину становить

3

20,12 Ом-1∙моль.екв-1∙см2.

1. Константа дисоціації NH4OH дорівнює 1,76∙10-5. Визначити питому електропровідність 0,0125 М розчину цієї речовини.
2. Для різних концентрацій КОН у воді одержали такі значення еквівалентної електропровідності розчинів:



Визначити масову частку (%) КОН у розчині, якщо питома електропровідність його становить 0,026 Ом-1∙см-1.

1. За наведеними нижче даними визначити молярну

концентрацію деякого розчину, опір якого становить 5,0 Ом.



1. Під час вимірювання електропровідності розчинів КСl у воді різної концентрації одержали такі дані:



Визначити молярну концентрацію еквівалента в розчині КСl, якщо його питома електропровідність 6,0 Ом-1см-1.

1. Під час титрування 50 мл розчину ацетатної кислоти 1,0100 М розчином натрій гідроксиду одержали такі результати:



Визначити титр розчину ацетатної кислоти.

1. Під час титрування 25 мл розчину хлоридної кислоти 15

%-вим розчином калій гідроксиду одержали такі результати:



Визначити молярну концентрацію хлоридної кислоти.

1. Визначити питомий опір розчину сульфатної кислоти з титром 0,368000 *г/мл,* якщо одержали таку залежність питомої елект- ропровідності від концентрації розчину:



1. Під час кондуктометричного титрування 10 мл розчину калій сульфату 0,2500 М розчином кальцій ацетату одержали такі дані:



Визначити кількість молей еквівалентів K2SO4 в розчині.

1. Під час кондуктометричного титрування 0,0250 М розчину Ag2SO4 0,2000 М розчином Ва(ОН)2 одержали таку залежність:



Визначити об'єм розчину Ag2SO4, взятий для аналізу.

*Контрольні запитання та завдання*

лізу?

1. У чому полягає сутність кондуктометричного методу ана-
2. Яким чином відбувається перенесення електрики в

розчинах?

1. Яка залежність існує між електропровідністю та опором се- редовища?
2. Що таке питомий опір розчину?
3. Що таке питома електропровідність розчину?
4. Яка залежність існує між електропровідністю та питомою електропровідністю?
5. Яка залежність існує між питомим опором та питомою електропровідністю розчину?
6. Що таке еквівалентна або молярна електропровідність та як вони зв'язані з питомою електропровідністю?
7. Як розрахувати еквівалентну електропровідність для випадку нескінченного розбавлення?
8. Як розрахувати ступінь дисоціації слабкого електроліту за відомою еквівалентною електропровідністю розчину відомої кон- центрації?
9. Визначити еквівалентну електропровідність для випадку нескінченного розбавлення таких електролітів: 1)Н2О; 2)K4Fe(CN)6; 3)(NH4)3Fe(CN)6; 4)PbCrO4; 5)FeBr3; 6)Ba3(PO4)2; 7)AgI; 8)СаСl2;

9)Sr(NO3)2; l0)Zn(ClO4)2; 11)MgCO3; 12)NaIO3, якщо температура розчинів 25 °С.

1. У чому полягає сутність кондуктометричного титрування?
2. У чому полягають переваги та недоліки кондуктометричного методу аналізу?
3. Чи можна використовувати кондуктометрію в автоматичному контролі хімічних виробництв?
4. У чому полягає сутність високочастотного титрування?
5. Які види комірок для високочастотного титрування вам відомі? Чим вони відрізняються одна від одної?
   1. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Вольтамперометрія об'єднує групу електрохімічних методів аналізу, які базуються на вивченні поляризаційних кривих.

У вольтамперометрії застосовують електролітичні комірки, які містять електрод малої площі, що легко поляризується, та елект- род порівняння. У випадку, коли використовують ртутний краплин- ний електрод, метод називають *полярографією.* Вольтамперомет- ричні дані одержують шляхом вимірювання сили струму, який тече через електролітичну комірку і є функцією потенціалу, поданого на індикаторний електрод. Графічну залежність сили струму від потенціалу називають вольтамперною кривою або полярограмою.

На початку електролізу, коли значення поданого потенціалу є незначним, сила струму збільшується дуже повільно. Такий струм називають *залишковим. Як* тільки потенціал катода досягає значення, необхідного для відновлення іонів, починається їх розряження на краплині ртуті:



На катоді утворюється розбавлена амальгама металу Me(Hg), яка розкладається на складові, як тільки краплина попадає на анод:



Після досягнення значення потенціалу, при якому відбувається відновлення іонів металу, сила струму стрімко зростає, але після досягнення певного значення вона залишається постійною, незважаючи на збільшення потенціалу, що подається. Цей струм має назву *граничного,* зазвичай його величина пропорційна концентрації визначуваної речовини.

Під час одержання вольтамперної кривої до досліджуваного розчину додають певний індиферентний електроліт з катіонами, які відновлюються значно важче за визначуваний катіон, наприклад КСl, KNO3, NH4C1, з концентрацією в 100-1000 разів вищою від концентрації визначуваної речовини. Такий електроліт називають *фоном.* Його додають до досліджуваного розчину для збільшення електропровідності та для екранування електричного поля індикаторного електрода (катода). Тому катіони визначуваної ре- човини не притягуються електричним полем катода, а рухаються до нього за рахунок дифузії.

Найважливішими характеристиками полярограми є потенціал напівхвилі *Е1/2* та висота полярографічної хвилі *h,* яка відповідає дифузійному струму.

Величину „потенціал напівхвилі" використовують в якісному полярографічному аналізі. Потенціали напівхвиль різних речовин, розташовані в порядку збільшення їх негативних значень, утворюють так званий полярографічний спектр (таблиці значень *E1/2).* Оскільки потенціал напівхвилі суттєво залежить від складу розчину (середовища), у полярографічних таблицях вказують фон.

У кількісному полярографічному аналізі використовують кілька методів: градуювального графіка, додатків та порівняння.

За методом градуювального графіка одержують полярограми кількох стандартних розчинів, вимірюють висоту хвилі *(h)* та бу- дують градуювальний графік у координатах висота хвилі - конце- нтрація. На одержаному графіку за висотою хвилі для досліджува- ного розчину *(hх)* визначають невідому концентрацію *(Сх).*

За методом порівняння вимірюють висоту хвилі на полярограмах двох-трьох стандартних розчинів і визначають середній коефіцієнт пропорційності.



Звідси

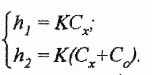


Вимірявши висоту хвилі досліджуваного розчину та використавши розрахований коефіцієнт пропорційності, визначають *Сх:*



За методом додатків вимірюють висоту хвилі для досліджува- ного розчину *h1,* потім до нього додають певний об'єм стандартного розчину з концентрацією *Со* і знову визначають висоту хвилі *h2.*

Визначувану концентрацію речовини *Сх* знаходять, розв'язуючи систему рівнянь:



Амперометричне титрування є різновидом титриметричного аналізу, в якому точку еквівалентності встановлюють полярогра-

фічним методом.

У випадку амперометричного титрування необхідно попередньо визначити, при якому значенні потенціалу відбувається електрохімічна реакція окислення або відновлення визначуваного іона. Потім зі знайденим значенням потенціалу здійснюють титрування, реєструючи силу струму залежно від доданого об'єму титранту. За одержаними даними будують криву титрування. За точкою перетину відрізків прямих визначають об'єм титранту в точці еквівалентності.

У класичній полярографії з використанням ртутного краплин- ного електрода залежність сили дифузійного струму від концентрації виражена рівнянням Ільковича;



де *Id* - сила дифузійного струму, мкА; *п* - кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції, *D* - коефіцієнт дифузії іона, см2 с-1; *т* - швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с; *t -* час утворення краплини, с; *См —* концентрація визначуваної речовини, моль/л.

Величина m2/3∙*t*1/6 є характеристикою капіляра, яку можна до- сить просто визначити експериментально. Величина n залежить від природи іона, який бере участь в електрохімічній реакції. Величина коефіцієнта дифузії *D* залежить від багатьох факторів (природи електроактивного іона, наявності сторонніх іонів у розчині). Для деяких іонів ці величини наведені в довідниках. За певних умов, коли точно відомі концентрація іона, величина дифузійного струму і константа капіляра, коефіцієнт дифузії можна розрахувати досить просто.

У методі полярографії зі змінним струмом базою для кількіс- них розрахунків є рівняння



де *Іmax* - струм піка, мкА; *D* - коефіцієнт дифузії, см2∙с-1; n - кількість електронів; *w* - частота; *А -* площа електрода, см2; С - кон- центрація, ммоль/я; *∆Е -* амплітуда змінної напруги, мВ.

У методі інверсійної вольтамперомметри (ІВА) величина аналітичного сигналу залежить від низки факторів (часу попереднього електролізу, потенціалу електрода, швидкості перемішування розчину, об'єму досліджуваного розчину), а також від концентрації утвореної амальгами, яка функціонально зв'язана з

концентрацією деполяризатора в розчині. За сталих умов попереднього концентрування та наступного анодного розчинення амальгами залежність максимальної величини струму від деяких факторів визначається рівнянням Рендлса – Шевчика:



де Ір - струм піка, мкА; *А -* площа електрода, см2; *D* — коефіцієнт дифузії, см2/с; *V —* швидкість розгортання потенціалу, мВ/с; *п -* кількість електронів; С - концентрація деполяризатора в розчині, моль/л.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1.** Визначити величину граничного дифузійного струму Тl(I) на фоні 0,1000 М розчину калій нітрату, якщо

С = 5,0∙10-4М, D=1,8∙10-5 см2 ∙с-1 , m=5,2 мг/с, *t*=2,3 с.

*Розв 'язування*

Підставляючи наведені дані у рівняння Ільконича, одержимо Id=605∙1∙5,22/32,31/6(1,8∙10-5)1/20,5∙10-4=

=605∙1∙2,97∙1,14∙0,004∙0,5=4,09мкА

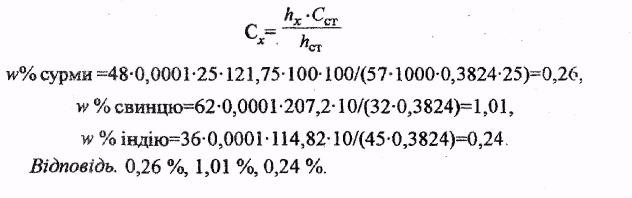
*Відповідь.* 4,09 мкА.

Приклад 2. Для аналізу сплаву, який містить домішки сурми, свинцю та індію, наважку 0,3824 г розчинили в кислоті та після оброблення довели об'єм розчину водою до 100 мл. Під час поля- рографування 25 мл одержаного розчину на фоні 2 М хлоридної кислоти висота хвилі домішок становила: для сурми - 48 мм, свинцю

- 62 мм, індію - 36 мм. Під час полярографування 25 мл стандартного хлоридного розчину, що містив по 0,0001 М іонів зазначених металів, висота хвилі дорівнювала 57, 32, 45 мм відовідно. Визначити (%) вміст домішки металів у сплаві.

*Розв'язування*

Використаємо метод порівняння із стандартом



**Приклад 3.** За полярографічними даними для солі Талію на фоні ЕДТА



Визначити потенціал напівхвилі Талію.

*Розв 'язування*

За наведеними даними будуємо графік, згідно з яким визначаємо *ЕІ/2.* Після побудови полярограми проводимо дотичні до верхньої, нижньої та середньої частини кривої (прямі, проведені через дві перші, дві середні та дві останні точки на кривій). Через точки перетину цих прямих проводимо прямі, параллельні до осі абсцис. Відстань між ними відповідає величині дифузійного струму. Потенціал, за якого сила струму дорівнює h/2, є потенціалом напівхвилі;



*Відповідь.* -0,74 В.

**Приклад** 4. Наважку сплаву масою 0,1000 г, який містить ко- бальт, розчинили в суміші кислот та розбавили до 100 мл. Для по- лярографування відібрали 10 мл одержаного розчину, розбавили його фоном до 20 мл. Висота хвилі становила 35 мм.

Для побудови градуювального графіка приготували 1∙10-3 М розчин солі Кобальту, аліквотну частину якого розбавили до 20 мл тим же фоном та під час полярографування одержали такі дані:



Визначити масову частку кобальту, який міститься в сплаві.

*Розв'язування*

Будуємо градуювальник графік залежності висоти хвилі *h* від об'єму V розчину солі Кобальту. За графіком визначаємо, що висоті хвилі 25 мм відповідає об'єм солі Кобальту, який дорівнює 3,5 мл.

Вміст кобальту в цьому об'ємі



Оскільки така кількість кобальту міститься в 10 мл досліджуваного розчину, тоді його кількість у 100 мл



а масова частка кобальту у сплаві



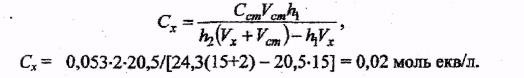
*Відповідь.* 2,06 %.

Приклад 5*.* Визначити концентрацію іонів Кадмію в розчині,

якщо під час аналізу методом додатків 15 мл розчину, який містить іони Кадмію, висота полярографічної хвилі становила 20,5 мм, а після додавання 2 мл 0,053 М стандартного розчину кадмій хлориду висота хвилі збільшилася до 24,3 мм.

*Розв'язування*

Використаємо рівняння



*Відповідь.* 0,02 моль екв/л.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Визначити характеристику капіляра РКЕ, якщо значення поданого потенціалу дорівнює -0,6 В відносно донної ртуті, 25 крап- лин ртуті мають масу 0,2835 г, а час утворення 10 краплин становить 17 с.
2. *.* Розрахувати концентрацію іонів Свинцю в розчині, якщо відомо, що D = 0,98∙10-5∙см2∙с-1, *т* = 3,1 мг/с, *t* = 2,3 с, а сила гранич- ного дифузійного струму 7,2 мкА.
3. У результаті полярографування 0,0010 М розчину Тl(І) величина граничого дифузійного струму, визначена з використанням капіляра з періодом крапання 2,4 с та швидкістю витікання ртуті 2,7 мг/с, дорівнює 5,7 мкА. Для розчину Тl(І) невідомої концентрації на тому ж фоні величина граничного струму, яка дорівнювала 20,5 мкА, була одержана для нового капіляра з періодом крапання 3,7 с, при цьому маса 100 краплин становила 0,9754 г. Обчислити невідому концентрацію Тl(І) у розчині.
4. Під час полярографування 25 мл розчину, який містить 3,5∙10-4 М солі Купруму, 1,8∙10-4 М солі Кадмію та 2,7∙10-4М солі Цинку, висота хвилі становила відповідно 41, 23, 32 мм. Який об'єм 1∙10-2 М стандартних розчинів солей Купруму, Кадмію та Цинку необхідно додати в комірку, щоб висота хвилі вказаних металів збільшилася в 1,8-2,5 рази?
5. Наважку калій хлориду масою 1,472 г, який містить доміш- ки солей Купруму, Кадмію та Цинку, розчинили, розчин перенесли до мірної колби об'ємом 100 мл та довели до мітки дистильованою водою. Для полярографування взяли 15 мл одержаного розчину. Висота хвилі становила 25,39 та 15 мм відповідно. Визначити масову

частку (%) зазначених металів у зразку солі, якщо після додавання в комірку одночасно 0,2 мл, 0,4 мл та 0,25 мл стандартних 1∙10-2М розчинів солей вказаних металів висота хвилі збільшилася до 41,65 та 32 мм відповідно.

1. Для визначення методом інверсійної вольтамперометрії вмісту мікродомішок свинцю та кадмію в спектрально чистому на- трій хлориді наважку солі масою 1,5380 г розчинили в мірній колбі на 50 мл, а потім довели об'єм розчину до мітки. Для аналізу віді- брали 25 мл одержаного розчину. Після проведення попереднього електролізу на стаціонарному ртутному мікроелектроді протягом 30 хв зі значенням потенціалу -1,5 В та отримання вольтамлерної кривої висота піків визначуваних металів дорівнювала 8 та 23 мм відповідно. Визначити вміст (%) мікродомішок цих металів у зразку солі, якщо відомо, що після додавання в комірку 0,5 мл і 1,0 мл стандартних розчинів РЬ2+ і Cd2+ концентрацією 5,0∙10-7 М та по- вторення за тих же умов попереднього електролізу, висота піків становила 20 і 53 мм.
2. Наважку хромонікелевого сплаву масою 0,6325 г, який міс- тить сурму та вісмут, розчинили в мінімальній кількості концент- рованої нітратної кислоти, а потім одержаний розчин нейтралізували надлишком амоній гідроксиду. Осад хром гідроксиду, який використали як колектор для співосадження слідів сурми та вісмуту, після оброблення та відокремлення розчинили в 25 мл 4 М су- льфатної кислоти. Для полярографування в комірку відібрали 10 мл розчину та одержали зміннострумову полярограму в діапазоні (+0,2 В) - (-0,5 В) відносно донної ртуті. Висота піків вісмуту (*E*n *=* 0,00 В) та сурми *(Еп=* -0,15 В) становила відповідно 15 і 48 мм. Після додавання в досліджуваний розчин 2,5 та 4,5 мл стандартних 1∙10-5 М розчинів солей цих металів висота піків зросла до 25 і 60 мм відповідно. Обчислити вміст (%) сурми та вісмуту в сплаві.
3. Під час аналізу полярографічної хвилі відновлення іонів Кадмію (II) на фоні 0,2000 М розчину калій хлориду одержали такі дані: граничний дифузійний струм 90 мкА, сила дифузійного струму, що відповідає потенціалам висхідної частини полярограми, ста- новить 2 мкА, якщо *Е* = -0,55 В, та 88 мкА, якщо *E=* -0,65 В. Обчи- слити потенціал напівхвилі та кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції.
4. Під час полярографування розчину Тl(l) на фоні 0,1000 М розчину амоній сульфату з використанням ртутного краплинного

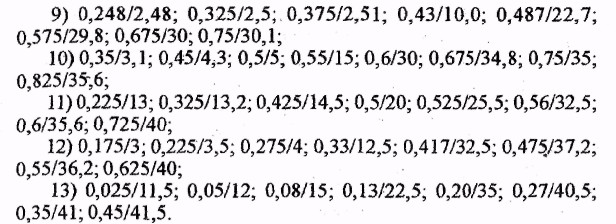
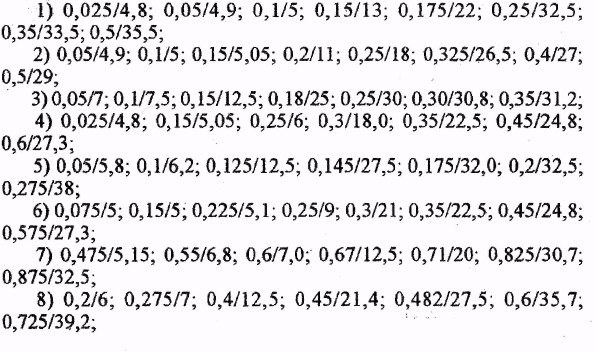
електрода в інтервалі потенціалів від -0,3 В до -0,7 В (відносно донної ртуті) одержали такі дані:



Висота хвилі за результатами вимірювань становила 160 мм.

Обчислити кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції та потенціал напівхвилі Тl(l) на запропонованому фоні.

1. Побудувати вольтамперні криві та визначити потенціал напівхвилі елемента, якщо під час полярографуровання досліджува- ного розчину одержали такі дані (у чисельнику - від'ємний потенціал, В; у знаменнику - струм, мкА):



1. Визначити, який елемент присутній в досліджуваному розчині, якщо під час полярографування на ртутному краплинному електроді на фоні 1 М розчину калій гідроксиду його потенціал напівхвилі дорівнює 1,03 В.
2. Під час полярографування на ртутному краплинному еле- ктроді на фоні 1 М розчину хлоридної кислоти одержали такі дані:



Побудувати вольтамперну криву та визначити, який елемент присутній у розчині.

1. Щоб побудувати градуювальний графік для визначення цинку використовували 1∙10-4 М розчин солі Цинку, аліквотні части- ни якого розбавляли аміачним буферним розчином до 25 мл та по- лярографували. При цьому одержали такі дані:



Наважку сплаву масою 1,0000 г, який містить цинк, розчинили в 25 мл суміші кислот, відібрали 5 мл одержаного розчину та розбавили тим же буферним розчином до 25 мл. Під час полярографування одержали висоту хвилі 24,7 мм. Обчислити масову частку (%) цинку у сплаві.

1. Щоб побудувати градуювальний графік для визначення титану використовували 1∙10-4М розчин його солі, аліквотні частини якого розбавляли аміачним буферним розчином до 25 мл та поля- рографували. При цьому одержали такі дані:



Наважку сплаву масою 0,2000 г, який містить титан, розчинили в 50 мл суміші кислот, відібрали 5 мл одержаного розчину та розбавили тим же буферним розчином до 25 мл. Під час полярографування одержали висоту хвилі 10,8 мм. Обчислити масову частку (%) титану у сплаві.

1. Визначити молярну концентрацію іонів Сu2+ в розчині, під час полярографування 10 мл якого одержали хвилю висотою 10,5 мм, а після додавання 2 мл стандартного розчину Сu2+ концентрацією 0,0500 моль/л висота хвилі зросла до 24 мм.
2. Визначити молярну концентрацію іонів Cd2+ в розчині, під час полярографування 20 мл якого одержали хвилю висотою 15 мм, а після додавання 3 мл стандартного розчину Cd2+ концентрацією 0,1000 моль/л висота хвилі зросла до 17,8 мм.
3. Визначити молярну концентрацію As(ІІІ) в розчині, під час полярографування 25 мл якого одержали хвилю висотою 22 мм, а після додавання 4 мл стандартного розчину As(III) концентрацією 2∙10-4 г/л висота хвилі зросла до 26,5 мм.
4. Досліджуваний розчин, який містить іони Ni2+, об'ємом 25

мл внесли до мірної колби місткістю 100 мл та довели до мітки 0,1000 М розчином натрій ацетату. В електролізер помістили 20 мл одержаного розчину та за допомогою 0,0020 М розчину диметилг- ліоксиму (ДМГ) провели амперометричне титрування *(Е* = - 1,7 В). Побудувати криву титрування, визначити об'єм титранту в точці еквівалентності та обчислити масу іонів Ni2+ (мг) у пробі за вказа- ними нижче даними, враховуючи, що 1 моль нікелю реагує з 2 мо- лями ДМГ:



1. Під час амперометричного титрування 10 мл розчину іонів Zn2+ свіжоприготованим розчином K4Fe(CN)6 з титром за цинком 0,002445 г/мл *(Е=* -1,46 В) одержали такі дані:



Визначити молярну концентрацію іонів Zn2+ в досліджува- ному розчині.

1. Визначити молярну концетрацію еквівалента іонів Рb2+ у розчині, якщо під час амперометричного титрування 10,0 мл цього розчину розчином калій сульфату з титром 0,005340 г/мл (*Е=* 1,0 В) одержали такі дані:



1. Визначити титр розчину іонів Cd2+, якщо під час амперометричного титрування 10,0 мл цього розчину розчином калій сульфату з молярною концентрацією еквівалента 0,06117 моль/л *(Е*=1,0 В) одержали такі дані:
2. Визначити концентрацію іонів Zn2+ *(мг/л),* якщо під час ам-перометричного титрування його аліквоти об'ємом 10,0 мл розчи- ном калій сульфату з концентрацією 5,34 г/л *(Е=* 1,5 В) одержали такі дані:

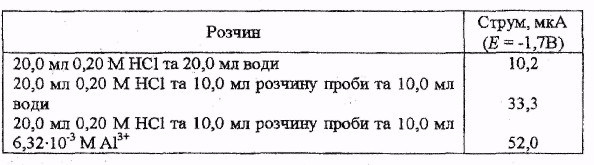


1. Полярографічне визначення Арсену в стічній воді методом порівняння виконують в середовищі 0,0400 М H2SO4 *(Е =* - 0,97 В НКЕ). Під час полярографування двох стандартних розчинів Арсену з молярними концентраціями 0,0010 та 0,0015 моль/л одержали хвилю висотою 25,6 та 31,5 мм відповідно. Визначити молярну концентрацію досліджуваного розчину Арсену, якщо умови

полярографування однакові, а висота хвилі для нього 30,0 мм.



1. Вміст Германію у вугіллі визначали методом порівняння в аміачному розчині з рН 8,3 *(Е1/2=* -1,3 В НКЕ). Під час полярографування досліджуваного розчину одержали хвилю висотою 17,5 см. За цих же умов полярографували стандартні розчини з концентраціями 0,001105 та 0,001421 моль/л, яким відповідала висота хвилі 13,2 та 20,0 см. Визначити молярну концентрацію Германію в досліджуваному розчині.
2. Обчислити концентрацію іонів А13+ (мг/л) в досліджуваному розчині за такими даними:

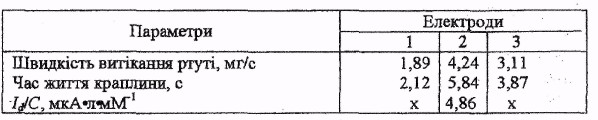


1. Маса ртуті, що витікає з краплинного електрода за 100 с, дорівнює 0,1960 г. Час життя 10 краплин ртуті становить 43,2 с.

Працюючи з цим електродом в 1,00∙10-3 М розчині Рb2+, зареєстрували струм 8,76 мкА. Для іншого капіляра з періодом крапання 6,13 с та швидкістю витікання ртуті 3,85 мг/с в розчині Рb2+ невідомої концентрації зареєстрували струм 16,31 мкА. Обчислити невідому концентрацію іонів Плюмбуму.

1. Для трьох ртутних краплинних електродів одержали такі

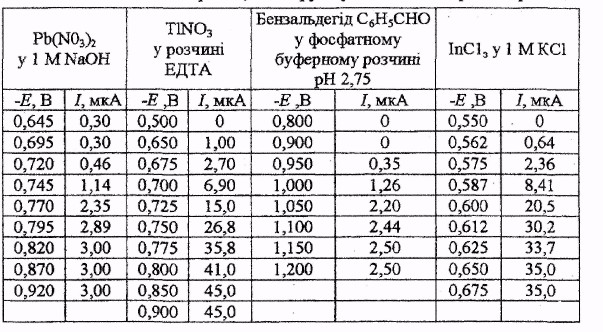
дані:



Розрахувати відсутні дані для електродів 1 та 3.

1. Потенціал напівхвилі Ni(II) в 0,1000 М розчині NaClO4 має значення -1,02В (НКЕ). У розчині, який містить 0,1000 М NaClO4 та 0,1000 М етилендіаміну (en), потенціал напівхвилі комплексу Ni(II) дорівнює -1,60 В (НКЕ). Обчислити константу стійкості ети- лендіамінового комплексу Ni(II), виходячи з того, що його склад відповідає формулі Ni(en)32+.
2. Європій (ІІІ) в присутності 0,1000 М KNO3 утворює полярографічну хвилю, яка відповідає оборотному відновленню Еu3+ до металу. Для 1,00∙10-3 М розчину іонів Еu3+ в присутності різних концентрацій аніона А- одержали такі значення потенціалу напівхвилі:

Обчислити константу стійкості комплексу Європію та його координаційне число.

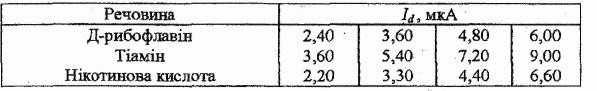
1. За наведеними в таблиці даними визначити потенціал напівхвилі та кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції:
2. Для побудови градуювального графіка записали полярограми чотирьох стандартних розчинів Сu(ІІ) та виміряли висоту хвилі *h*ст., мм. Одержали такі дані:



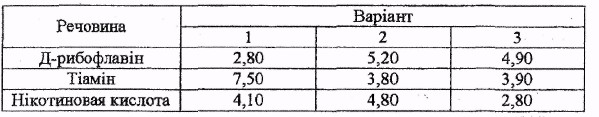
Наважку латуні масою *т* г розчинили і розчин розбавили до 50,00 мл. Визначити масову частку (%) міді в аналізованих зразках, якщо для висоти хвилі зразка на полярограмі одержали такі дані:



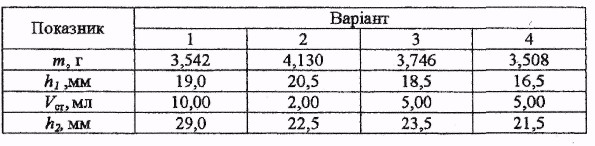
1. У 0,1 М розчині КСІ (рН 7) Д-рибофлавін (C17H20N4O6, тіамін C12H17N4OSCl∙НСІ та нікотинова кислота C5H4NCOOH мають потенціали напівхвиль *Е1/2,* відповідно: -0,35; -1,25; -1,17 В. Для

одержання градуювальних графіків записали полярограми чотирьох стандартних розчинів цих речовин з концентраціями 0,0004; 0,0006; 0,0008 та 0,0010 моль/л і виміряли силу дифузійного струму *I*d *(МКА)* у відповідних умовах (—0,6; -1,5; -1,8 В). Результати вимірювань зведено в таблицю:

Визначити концентрації (мг/мл) D-рибофлавіну, тіаміну та ні- котинової кислоти в аналізованому розчині, якщо їх полярограма мала три хвилі, а значення дифузійних струмів *І*d (мкА) подані в таблиці:



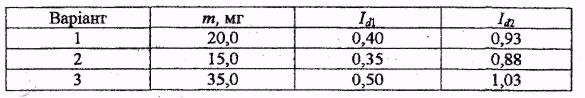
1. Для визначення вмісту кадмію у сплаві наважку цього сплаву масою *т* г розчинили в суміші кислот і розчин розбавили до 250,0 мл. Аліквоту розчину об'ємом 20,00 мл полярографували та виміряли висоту полярографічної хвилі кадмію *h1.* Інші компоненти сплаву в цих умовах визначенню кадмію не заважали. Після дода- вання в елекгролізер стандартного розчину CdS04 об'ємом *V*ст мл та концентрацією 0,0300 М висота хвилі зросла до *h2* .Визначити масову частку (%) кадмію в сплаві за такими даними:



1. Після відповідної обробки наважки біологічного матеріалу масою *т* мг одержали 20,00 мл лужного розчину, який містить білірубін [M(C33H3606N4) = 584,67 г/моль]. Виміряли дифузійний струм катодного відновлення білірубіну *Іd1.* Потім в елекгролізер додали 5,00 мл стандартного розчину білірубіну концентрацією 5,00∙10-4 моль/л та знов виміряли *Id2* за тих же умов.

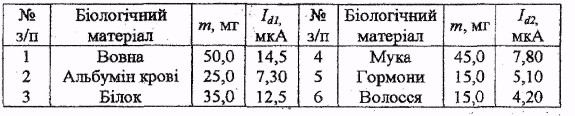
Визначити концентрацію (мг/г) білірубіну в зразках біологіч-

них матеріалів за такими даними:

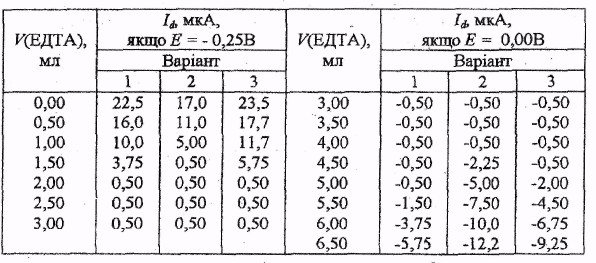


1. Наважку біологічного матеріалу масою *т* мг піддали гід- ролізу, до одержаного гідролізату протеїну додали розчини кобальт хлориду, амонійного буферного розчину і розбавили до 50,00 мл. Полярографічна хвиля цього розчину спричинена каталітичним виділенням водню на катоді в присутності утвореної комплексної сполуки Со(ІІ) з цистином, який міститься в гідролізаті протеїну. Виміряли висоту каталітичної хвилі *Іd1 (Е =* =-1,6 В). До розчину додали 5,00 мл стандартного розчину цистину [M(HOOCCH(NH2)CH2S)2 = 240,291 г/моль] концентрацією 2,00∙10-5 моль/л. Зростання висоти каталітичної хвилі при тому ж значенні потенціалу *∆Id* становило 7,20 мкА.

Визначити концентрацію (мг/кг) цистину в нижчевказаних біологічних матеріалах за такими даними:



1. У комірку для амперометричного титрування помістили 50,00 мл розчину, який містить Сu(ІІ) та Са(II), і титрували 0,0100 М розчином ЕДТА (E = -0,25 В НКЕ) в амонійному буферному сере- довищі. За цих умов відновлюється тільки аміачний комплекс Сu(ІІ). Після досягнення точки еквівалентності установили потенціал *Е* = 0,00 В і продовжили титрування, вимірюючи дифузійний струм ЕДТА. Одержали такі дані:



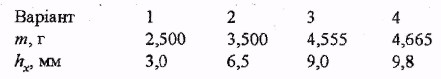
Побудувати криві титрування та розрахувати концентрацію

(мг/л) міді та кальцію в досліджуваному розчині.

1. Різниця потенціалів напівхвиль Ni і Co на фоні НСl та піридину дає змогу визначати вміст нікелю в кобальтових солях. Наважку кобальт сульфату масою 3,5000 г розчинили, додали необхідні реактиви *(*HСІ*,* желатину, піридин) та розбавили до 100,0 мл. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 50,0 мл полярографували, одержавши дифузійний струм силою 1,40 мкА. Потім у поляро- графічну комірку додали 10,00 мл стандартного розчину NiСl2 концентрацією 1,00∙10-2 моль/л та одержали дифузійний струм силою 4,60 мкА. Визначити масову частку (%) нікелю в препараті.
2. Під час полярографування стандартних розчинів Zn(II) одержали такі результати:

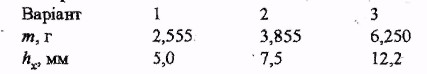


Наважку сплаву масою *т* мг розчинили і розчин розбавили до 50,00 мл. Висота полярографічної хвилі Zn(II) в одержаному розчині *hx.* Визначити масову частку (%) Zn(II) в аналізованих зразках за такими даними:



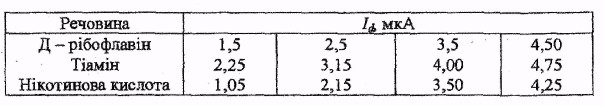
1. Для побудови градуювального графіка записали полярограми чотирьох стандартних розчинів Сu(II) та виміряли висоту хвилі hст, мм:



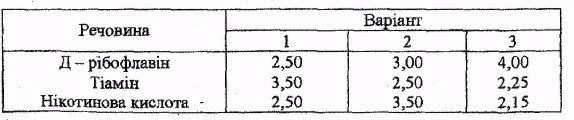
Наважку сплаву масою *т* мг розчинили і розчин розбавили до 50,00 мл. Висота полярографічної хвилі Си(ІІ) в одержаному розчині дорівнювала *hx.* Визначити масову частку (%)Сu(II) в аналізованих зразках:

1. У 0,1 М розчині КС1 (рН 7) Д-рібофлавін C17H20N40, тіамін C12H17N4OSHCl∙HCl та нікотинова кислота C5H4NCOOH мають зна- чення потенціалів на півхвиль *Е1/2* (-0,35); (-1,25); (-1,17) відповідно. Для побудови градуювальних графіків записали полярограми чо- тирьох стандартних розчинів цих речовин концентрацією 0,0005; 0,0010; 0,0015; 0,0020 моль/л та виміряли силу дифузійного струму *Id*

за відповідних умов *(Е =* -0,6; -1,5; -1,8 В відповідно).

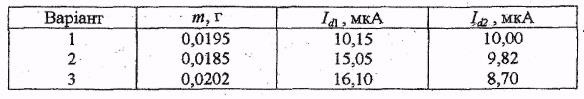


Визначити концентрації (мг/мл) Д - рібофлавіну, тіаміну та нікотинової кислоти в аналізованому розчині, якщо полярограма мі- стила при відповідних значеннях потенціалів три хвилі, а для ди- фузійного струму *ld* (мкА) одержали такі дані;

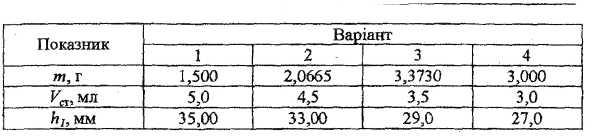


1. Під час полярографування на фоні диметілформаміду стандартних розчинів діаліламіноетилметакрилату (ДАМА) та діаліламінаетилакрілату (ДАА) концентрацією 0,40 мг/мл кожний одержали дифузійний струм *Id* величиною 6,90 і 4,32 мкА відповідно.

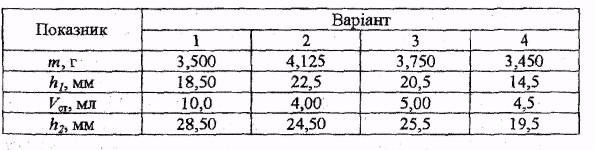
Потім у полярографічну комірку додали однакові об'єми розчинів фенолу та виміряли силу дифузійного струму *Id* яка становила 4,08 мкА для ДАМА і 4,34 мкА для ДАА. В умовах вимірювання фенол неелектроактивний. Наважку досліджуваного зразка масою *т* г розчинили в 20,00 мл суміші диметилформаміду з водою, помістили в комірку та виміряли величину *Id1*, Потім додали 20,00 мл розчину фенолу та виміряли *Id2.* Визначити масову частку (%) ДАМА і ДАА у зразку за такими даними:



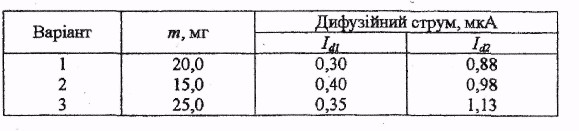
1. Для полярографічного визначення вмісту свинцю в цинковій руді наважку руди масою *т* г розчинили і об'єм розчину довели до 200 мл. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 20,00 мл полярографували, висота хвилі Рb2+ становила 25,0 мм. Після додавання *Vcm* мл 0,0080 М розчину Pb(NO3)2 висота хвилі дорівнювала *h1* Визначити вміст (%) свинцю в руді за такими даними:



1. Для полярографічного визначення вмісту кадмію в сплаві наважку сплаву масою *т* г розчинили в суміші кислот і розчин розбавили до 250,0 мл. Аліквоту одержаного розчину об'ємом 20,00 мл полярографували та виміряли висоту полярографічної хвилі Cd(II). Інші компоненти сплаву в цих умовах визначенню не заважають. Після додавання в елекгролізер *V*ст мл стандартного 0,0300 М розчину CdSO4 висота хвилі збільшилася до *h2.* Визначити масову частку (%) кадмію у сплаві для таких варіантів:

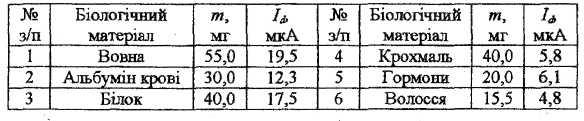


1. Після відповідної обробки наважки біологічного матеріа- лу масою *т* мг одержали 20,00 мл розчину аміназіну (C17H2OC12N2S). Виміряли дифузійний струм аміназіну Idl, додали в електролізер 5,00 мл стандартного розчину цієї речовини концентрацією 5,5∙10-4 моль/л та виміряли *Id* за тих же умов. Визначити концентрацію (мг/г) аміназіну в зразках біологічних матеріалів (Мам, = 355 г/моль) за такими даними:

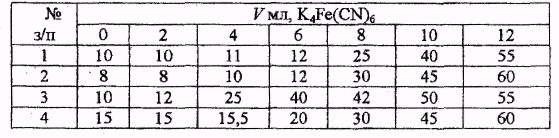


1. Наважку біологічного матеріалу масою *т* мг піддали гід- ролізу, до одержаного гідролізату протеїну додали розчин кобальт хлориду, амонійний буферний розчин та розбавили до 50,00 мл. Полярографічна хвиля цього розчину спричиняється каталітичним виділенням водню на катоді в присутності утвореної комплексної сполуки Со(II) з цистином, який існує в гідролізаті протеїну. Виміряли висоту каталітичної хвилі *Id* (E = -1,6 В). До розчину додали 5,00 мл стандартного розчину цистину (М = 240,29 г/моль)

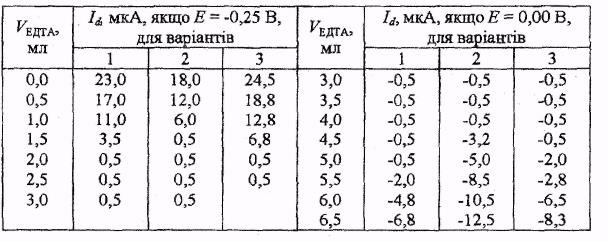
концентрацією 2,00∙10-5 моль/л. Збільшення висоти каталітичної хвилі при тому ж значенні потенціалу *∆Id =* 7,20 мкА. Визначити вміст (мг/кг) цистину в біологічних матеріалах за такими даними:



1. Визначити концентрацію іонів Са2+ *(мг/л)* в розчині, якщо під час амперметричного титрування *(Е* = 0,7... 1,0 В) 10,00 мл цього розчину розчином K4Fe(CN)6 з T(K4Fe(CN)6)/Ca)=0,002320 для *Id* (мкА) одержали такі значення:



1. У комірку для амперметричного титрування помістили 50,00 мл розчину, який містить Zn(II) та Ві(ІІІ), і титрували 0,0100 М розчином ЕДТА *(Е* = -0,25 В НКЕ) в солянокислому буферному середовищі. За цих умов відновлюється тільки аміачний комплекс Zn(II). Після досягнення точки еквівалентності встановили потенціал *Е =* 0,00 В і продовжили титрування, вимірюючи дифузійний струм ЕДГА. Одержали такі дані:



Побудувати криві титрування та визначити вміст металів у досліджуваному зразку.

*Тести Варіант 1*

1. Полярограма є графічним зображенням залежності сили струму від ...

а) різниці потенціалів. б) потенціалу, накладеного на поляро- графічну комірку. в) концентрації.

1. Дифузійний струм є ...

а) різницею між граничним та залишковим струмом. б) стру- мом, спричиненим електростатичною взаємодією. в) різницею між залишковим струмом та струмом зарядження.

1. Потенціал напівхвилі ~ це потенціал, при якому струм дорівнює половині...

а) дифузійного струму. б) граничного струму. в) залишкового

струму.

1. Наявність залишкового струму обумовлена ....

а) відновленням слідових кількостей домішок. б) електростатичними силами. в) наявністю заряду на ртутній краплині.

1. Висота хвилі в полярографії залежить від ...

а) складу електроліту. б) концентрації відновлюваного іона. в) характеристики капіляра.

1. У випадку наявності на полярограмі максимумів другого роду рух поверхні ртуті пов'язаний з ...

а) витіканням краплин ртуті з капіляра. б) неоднаковою густиною розподілу негативних зарядів на поверхні краплини. в) неоднаковою густиною разподілу позитивних зарядів на поверхні краплини.

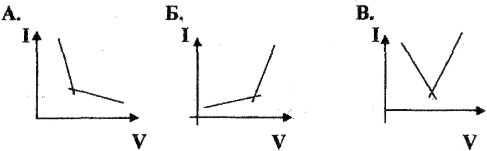
1. Характеристика капіляра у рівнянні Ільковича визначена в

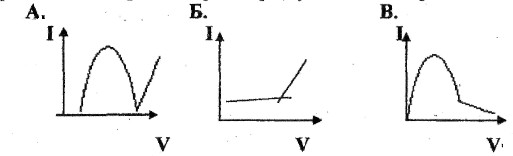
... а) мг∙с-1. б) см2∙с-1. в) мг2/3∙с-3/6 г) мг2/3∙с-2/3.

1. Метод, який базується на дослідженні явищ, що перебігають на ртутному електроді, має назву ...

а) інверсійна вольтамперометрія. б) класична полярографія. в) полярографія змінного струму.

1. Який із нижченаведених графіків амперометричного титру- вання відповідає випадку, коли і титрант, і визначувана речовина є електроактивними?



1. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли визначувана речевина і титрант оборотно реагують на електроді?

*Варіант 2*

1. Величина дифузійного струму залежить від ... а) концентрації деполяризатора в об'ємі розчину.

б) потенціалу електрода. в) концентрації деполяризатора біля поверхні електрода.

1. Наявність залишкового струму обумовлена ...

а) відновленням слідових кількостей домішок. б) наявністю струму зарядження (конденсаторного струму). в) обидві відповіді правильні.

1. Потенціал виділення - це потенціал, за якого ... а) струм дорівнює половині дифузійного струму.

б) на полярограмі спостерігається збільшення струму порівняно зі значенням залишкового струму. в) струм дорівнює половині граничного струму.

1. Маса ртуті, що витікає з капіляра за одну секунду, залежить від ...

а) радіуса капіляра. б) довжини капіляра. в) концентрації роз-

чину. нена ...

1. Висока відтворюваність полярографічних кривих спричи- а) розрядом іонів металу на поверхні ртутної краплини.

б) значною перенапругою іонів Гідрогену на ртутній

краплині. в) постійним відновленням поверхні краплинного електрода.

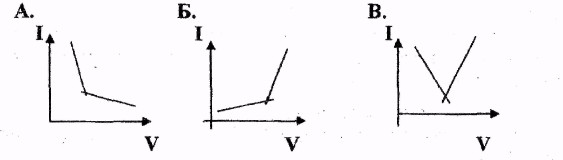
1. Поверхнево-активні речовини використовують для пригні- чення ...

а) максимумів першого роду. б) максимумів другого роду. в) обидві відповіді правильні.

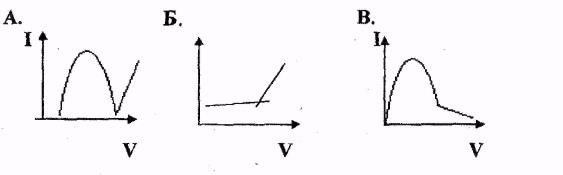
1. Рівняння Ільковича має вигляд ... а) І = KC. б) *І* = 605 *п D1/2 m2/3t1/6 C.* B)I=605 nD1/2m2/3*t*1/6C2.
2. Коефіцієнт дифузії визначуваного іона у рівнянні Ільковича виражений в ...

а)мг∙с-1. б) мг∙с. в) см2∙с-1.

1. Який із графіків амперометричного титрування відповідає випадку, коли визначувана речовина є електроактивною, а титрант - ні?



1. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли тільки визна- чувана речовина реагує оборотно?



*Варіант 3*

1. Граничний струм ...

а) прямо пропорціональний загальній концентрації визначуваних іонів у розчині. б) обернено пропорціональний загальній концентрації визначуваних іонів у розчині,

1. У випадку амперометричного титрування необхідно, щоб еле-ктроактивним був ...

а) титрант. б) продукт. в) визначувана речовина. г) хоча б

один з учасників реакції.

1. Метод, в якому швидкість зміни потенціалу 50-100 мВ/с, а реєстрація вольтамперної кривої триває близько 1 хв, називається...

а) полярографією змінного струму.

б) вольтамперометрією зі швидким розгортанням потенціалу. в) диференційного імпульсною полярографією.

1. Полярографічно визначати іони металів, розташовані в ряді напруг зліва від Гідрогену (іони лужних та лужноземельних металів) дозволяє ...

а) розряд іонів металу на поверхні краплинного електрода. б) значна перенапруга іонів водню на ртутній краплин.

в) наявність фонового елетроліта.

1. Період крапання залежить від ...

а) складу розчину, який полярографують. в) потенціалу електрода. в) маси ртуті в електроді.

1. Максимуми другого роду можна усунути ...

а) зниженням концентрації стороннього електроліта.

б) введен-ням в розчин ПАР. в) підвищенням концентрації стороннього електроліту.

1. Концентрація у рівнянні Ільковича вказана в ... а) моль/л.

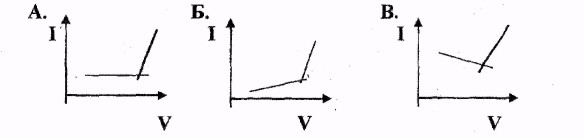
б) ммоль/л. в) г/л. г) мг/л.

1. Граничний струм визначається ...

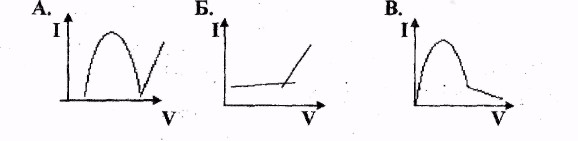
а) сумарною швидкістю руху іонів внаслідок дифузії.

б) електростатичним притягуванням іонів до електрода з протилежним зарядом. в) обидві відповіді вірні.

1. Який із графіків амперометричного титрування відповідає випадку, коли титрант є електроактивним, а визначувана речовина - ні?



1. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли тільки титрант реагує оборотно?



*Варіант 4*

1. Наявність залишкового струму обумовлена ...

а) відновленням слідових кількостей домішок. б) градієнтом концентрації. в) наявністю струму зарядження (конденсаторного струму). г) усі відповіді вірні.

1. Величина дифузійного струму залежить від ...

а) концентрації деполяризатора в розчині. б) потенціалу елект-рода. в) градієнта концентрації.

1. Можливість визначати лужні та лужноземельні метали методом полярографії обумовлена ...

а) разрядом іонів металу на поверхні ртутної краплини. б) по- стійним відновленням поверхні краплинного електрода. в) значною перенапругою іонів Гідрогену на ртутній краплині.

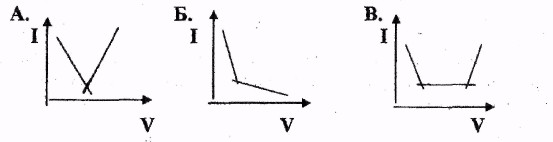
1. Максимуми другого роду можна усунути ...

а) зниженням концентрації фонового електроліту. б) підвищенням концентрації фонового електроліту. в) введенням у розчин ПАР.

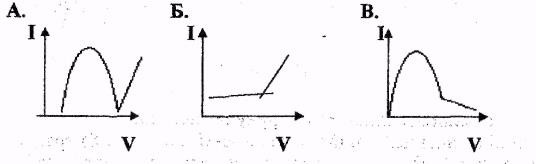
1. Рівняння Ільковича має вигляд ...

а) *І* = *КС.* б) *І* = 605 *п D т2/3 t1/6 С.* в) *І* = 605 *п D1/2 т2/3 t1/6 C .*

1. Який із графіків амперометричного титрування відповідає випадку, коли визначувана речовина є електроактивною, а титрант - ні?



1. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли тільки визначувана речовина реагує оборотно?



1. Період крапання залежить від . ...

а) властивостей розчину, який полярографують. б) потенціалу електрода. в) обидві відповіді правильні.

1. Граничний струм визначається ....

а) сумарною швидкістю руху іонів внаслідок дифузії. б) електростатичним притягуванням іонів до електрода протилежного заряду. в) обидві відповіді правильні.

1. Коефіцієнт дифузії визначуваного іона в рівнянні Ільковича виражений в …

а) мг∙с-1. б) см2∙с-1. в) мг∙с.

*Варіант 5*

1. Полярограма є графічним зображенням залежності сили струму від ...

а) різниці потенціалів. б) потенціалу, поданого на полярографічну комірку. в) концентрації.

1. Висота хвилі в полярографії залежить від ...

а) складу електроліту. б) характеристики капіляра. в) концентрації відновлюваного іона.

1. Потенціал виділення - це потенціал, при якому...

а) струм дорівнює половині дифузійного струму. б) струм дорівнює половині граничного струму. в) на полярограмі спо- стерігається збільшення струму відносно його залишкового зна- чення.

1. Граничний струм ...

а) не залежить від поданої напруги. б) залежить від поданої напруги. в) залежить від конденсаторного струму.

1. У випадку виникнення максимумів другого роду рух поверхні ртутної краплини пов'язаний з ...

а) витіканням ртуті з капіляра. б) неоднаковою густиною

розподілу негативних зарядів на поверхні краплини. в) неоднаковою густиною розподілу позитивних зарядів на поверхні краплини.

1. Метод, який базується на вивченні явищ, що перебігають на ртутному краплинному електроді, має назву ...

а) інверсійна вольтамперометрія. б) вольтамперометрія змінного струму. в) класична полярографія.

1. Потенціал напівхвилі - це потенціал, при якому струм дорівнює половині...

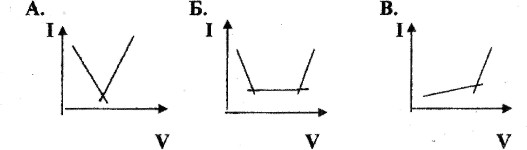
а) граничного струму. б) дифузійного струму. в) залишкового

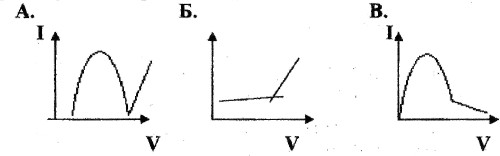
струму.

1. Для амперометричного титрування необхідно, щоб

електроактивним був ...

а) титрант. б) визначувана речовина. в) продукт. г) хоча б один з учасників реакції.

1. Який із нижченаведених графіків амперометричного титру- вання відповідає випадку, коли визначувана речовина і продукт реакції є електроактивними?
2. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли тільки визна- чувана речовина реагує оборотно?



*Варіант б*

1. Метод, в якому швидкість зміни потенціалу становить 50 - 100 мВ/с та записування вольтамперної кривої триває близько 1 хв, має назву ...

а) полярографія змінного струму. б) вольтамперометрія зі

швидкою розгорткою потенціалу. в) диференційна полярографія.

1. У чому полягають переваги амперомегричного титрування з індикатором:

а) титрування відбувається з більшою точністю. б) особливих переваг немає. в) визначувана речовина і титрант можуть бути по- лярографічно неактивними. г) можна титрувати за більш позитивних потенціалів.

1. Дифузійний струм визначають як ...

а) різницю між граничним та залишковим струмом. б) функцію поданої напруги. в) обидві відповіді вірні.

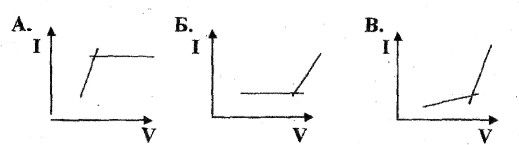
1. Період крапання залежить від ...

а) складу розчину, який полярографують. б) потенціалу електродами обидві відповіді вірні.

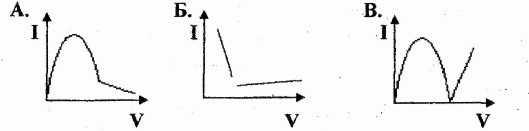
1. У чому полягають переваги методу додатків у кількісних полярографічних визначеннях?

А. Дозволяє визначати концентрації, які не можна визначити методом градуювального графіка. Б) Метод більш експресний, не по- требує наявності градуювального графіка, дає змогу полярографу- вати досліджуваний та стандартний розчини в однакових умовах. В. Можна визначати іони, висота хвилі яких не пропорціональна концентрації.

1. Який із графіків амперометричного титрування відповідає випадку, коли продукт реакції є електроактивним?



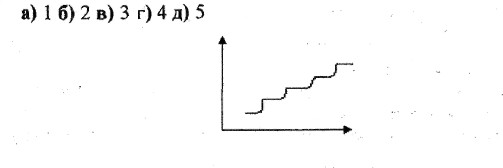
1. Який із графіків амперометричного титрування з двома поляризованими електродами відповідає випадку, коли тільки титрант реагує оборотно?



1. Концентрація в рівнянні Ільковича визначена в ... а) г/л. б) моль/л. в) ммоль/л. г) мг/л.
2. Наявність залишкового струму обумовлена ...

а) електростатичними силами . б) відновленням слідових кількостей домішок, в) наявністю заряду на ртутній краплині.

1. У розчині (визначити за графіком) міститься ... відновлених речовин.



##### Контрольні запитання та завдання

1. У чому полягає сутність вольтамперометричного методу аналізу? .
2. Які вимоги ставляться до електродів у полярографії?
3. У чому полягають переваги та недоліки використання ртутного краплинного електрода?
4. У чому полягають переваги та недоліки твердих електродів?
5. Що називають вольтамперною кривою?
6. Який параметр вольтамперної кривої характеризує природу деполяризатора, його концентрацію?
7. Чим обумовлена форма класичної, осцилографічної, змінно-струмової полярограми?
8. Напишіть рівняння полярографічної хвилі (рівняння Гейровського-Ільковича).
9. Напишіть рівняння Ільковича.
10. На чому грунтується якісний полярографічний аналіз?
11. На чому грунтується кількісний полярографічний аналіз?
12. Що називають полярографічним фоном і для чого його використовують ?
13. Що спричиняє аномалії на полярограмах та як їх можна усунути?
14. Поясніть природу граничного дифузійного струму.
15. Як можна підвищити чутливість визначення в поляро-

графії?

1. Наведіть принципову схему полярографічної установки.
2. У чому полягають особливості полярографічного аналізу в середовищі органічних розчинників?
3. У чому полягає сутність амперометричного титрування?
4. Що називають граничним дифузійним струмом?
5. Назвіть фактори, які визначають величину дифузійного

струму.

1. Яка апаратура використовується в установках для амперо-

метричного титрування?

1. Наведіть схему установки для амперометричного титру-

вання.

1. Які електроди використовують у методі

амперометричного титрування?

1. У чому полягає амперометричне титрування з використанням ртутного краплинного електрода. У якому інтервалі потенціалів працює цей електрод?
2. Поясніть будову ртутного краплинного електрода.
3. Які тверді електроди використовують в амперометричному титруванні і в чому полягають їх переваги?
4. Поясніть будову твердих електродів, які використовують у вольтамперометрії.
5. Який вигляд мають криві амперометричного титрування?
6. Як визначають кінцеву точку амперометричного титру-

вання?

1. Як обирають потенціал індикаторного електрода для

амперометричного титрування?

#### Розділ 2

СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

* 1. МОЛЕКУЛЯРНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Методи молекулярної спектроскопії ґрунтуються на вимірюванні інтенсивності електромагнітного випромінювання, що поглинається (методи спектрофотореметрії, фотометрії, колориметрії, трубідиметрії) або розсіюється (метод нефелометрії) чи випускається (методи люмінесценції) аналізованою речовиною. Усі ці методи широко застосовуються в різних галузях науки і техніки.

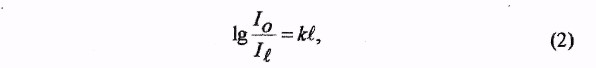
* + 1. Фотометричні методи

*Теоретичні засади методів*

Спектрофотометричний метод аналізу належить до оптичних груп: в його основу покладено взаємодію речовини з випромінюванням УФ, видимої і ІЧ-ділянок електромагнітного спектра. Фотометрія знаходить застосування, головним чином, у галузях, де працюють з випромінюванням в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра.

Основні закони поглинання (наприклад, закон Бугера- Ламберта) установлюють зв'язок електромагнітного випромінення з довжиною поглинаючого шару. Згідно із законом Бугера-Ламберта.

*Il=I0∙10-kl*



де *І0, Iℓ* - інтенсивність потоку монохроматичного випромінювання, що падає, та того, що пройшло через розчин, відповідно; *ℓ -* товщина поглинального шару; ***k*** - коефіцієнт поглинання.

Закон Бера відображає зв'язок між інтенсивністю поглинання і концентрацією речовини:

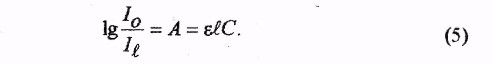


де ε - коефіцієнт пропорційності, *С* - концентрація речовини в розчині.

Об’єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера записується так:



або



де ε - молярний коефіцієнт поглинання, якщо концентрація речовини виражена в молях на літр, а товщина поглинального шару - у сантиметрах.

Величина ***lg I 0*** називається оптичною густиною розчину *(А),* а

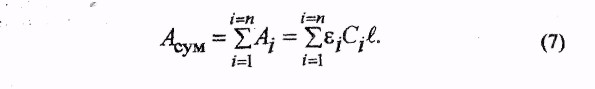
***I*** 

відношення *Іℓ*/*Іо* - пропусканням (Т) розчину.

Якщо *Т* виражено у відсотках, *то А* і *Т* зв'язані між собою співвідношенням



Закон адитивності констатує, що для даної довжини хвилі оптична густина суміші компонентів, які не взаємодіють між собою, дорівнює сумі оптичних густин окремих компонентів з тією ж довжиною хвилі:



*Методи розрахунку концентрацій розчинів на основі фотометричних вимірів*

*Метод градуювального графіка.* За таблицями значень оптичної густини серії еталонних розчинів будують градуювальний графік *A=f(С)* (або знаходять рівняння цій' залежності). Визначивши А виробуваного розчину для тих же умов, за графіком знаходять Сх.

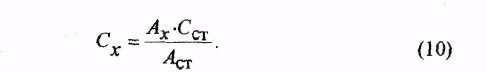
*Метод порівняння.* Ґрунтується на порівнянні оптичної густини стандартного і випробуваного розчинів, приготованих за однакових умов:



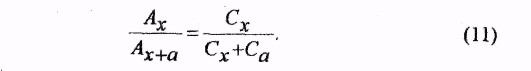
Оскільки ελ та ℓ в даному випадку сталі величини , то

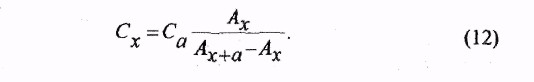


тобто

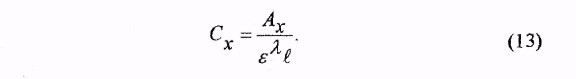


*Метод добавок.* Порівнюють оптичну густину досліджуваного розчину й цього ж розчину з добавкою (Са) відомої кількості конкетної речовини. *Сх* розраховують за рівнянням



Звідси

Концентрацію можна також знайти за відомою величиною молярного коефіцієнта поглинання після того, як виміряна оптична густина досліджуваного розчину.

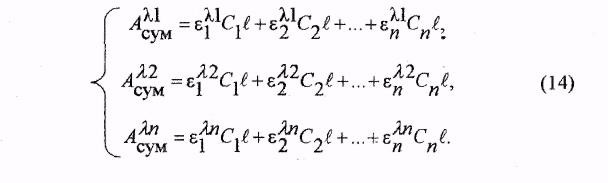


*Метод фотометричного титрування*

Метод фотометричного титрування полягає у послідовному вимірюванні оптичної густини розчину в процесі титрування. За результатами вимірів будують криву титрування *А* - ***Vтитр*** (***V титр*** - об’єм титранту). Точка еквівалентності знаходиться як точка перетину двох прямолінійних ділянок кривої титрування.

*Аналіз багатокомпонентних систем*

Аналіз багатокомпонентних систем ґрунтується на законі адитивності поглинання. Для ***n*** - компонентної системи, коли спектри поглинання окремих компонентів перекриваються, вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину за ***n*** різними обраними довжинами хвиль, а потім концентрації всіх компонентів знаходять як розв'язок системи рівнянь:



*Знаходження констант дисоціації*

Константи дисоціації органічних реагентів розраховують на основі результатів спектрофотометричних вимірів. Коли органічний реагент дисоціює як одноосновна кислота, константа дисоціації

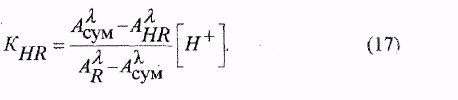


Поглинання розчину, що містить недисоційовану і дисоційовану форми реагенту, відповідно до визначеної довжини хвилі:



де *С* - загальна концентрація кислоти, *х і (1 -х) -* частки молярних концентрацій R- і HR-форм.

Розв'язуючи рівняння (15) і (16) як систему, одержимо вираз для знаходження константи дисоціації:



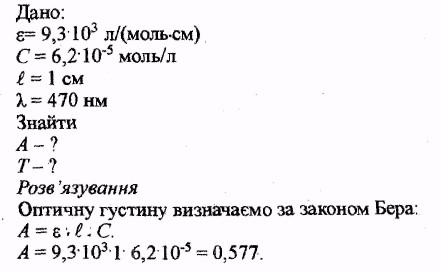
Отже, для обчислення *KHR* необхідно визначити *АλHR, АλR* - а також

*Аλсум* хоча б для одного значення рН.

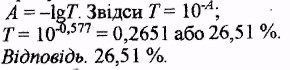
*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1.** Молярний коефіцієнт поглинання комплексу Ві(ІІІ) з тіомочевиною ε = 9,3∙103 л∙см-1∙моль-1. Яка оптична густина 6,2∙10-5 моль/л розчину, виміряна на лінії спектра 470 нм у кюветі

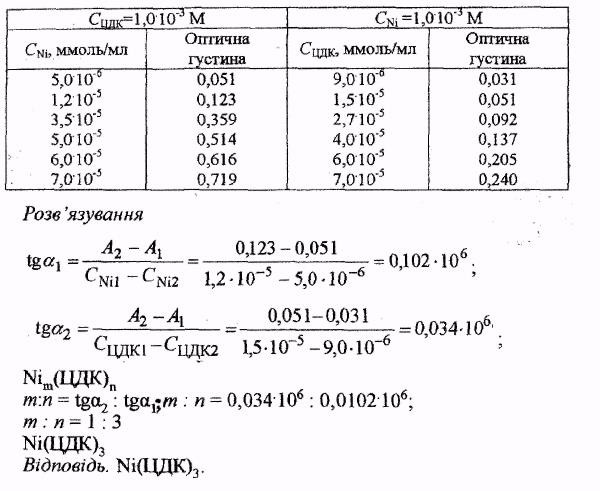
завдовжки 1 см? Яке пропускання цього розчину у відсотках.



Пропускання зв'язане з оптичною густиною виразом



**Приклад 2.** Наведені в таблиці дані отримані під час дослідження відносних кутів нахилу продуктів взаємодії Ni(II) з 1-циклопентен-1- дитіокарбоновою кислотою (ЦДК). Вимірювання виконано на лінії спектра 530 нм у кюветах завдовжки 1,0 см. Знайти склад комплексу.



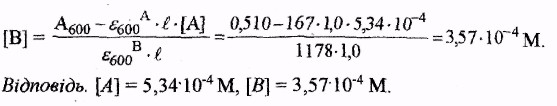
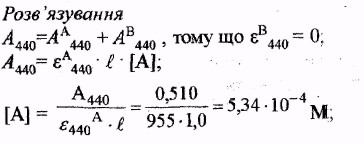
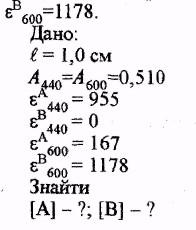
Приклад 3. Оптична густина розчину, що містить сполуки А та В, на лініях 440 і 600 нм у кюветі завдовжки 1,0 см становить 0,510.

Знайти концентрації А і В, якщо εА =955, εВ =0; εА =167,

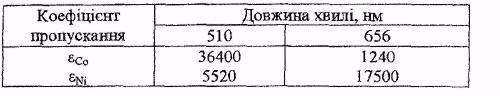
440

440

600

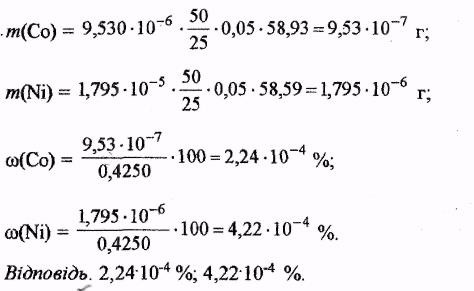
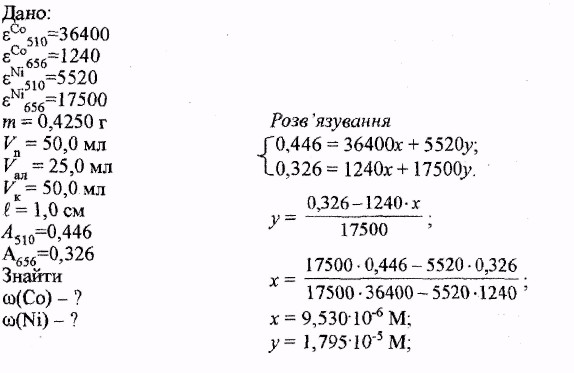


**Приклад 4.** У таблиці наведені значення молярних коефіцієнтів поглинання комплексу нікелю і кобальту з 2,3-хіноксаліндитіолом за відповідних максимумів поглинання:



0,4250 г проби розчинили і потім розбавили до 50,0 мл. З аліквотної частини (25,0 мл) видалили домішки, що заважають; після додавання 2,3-хіноксаліндитіолу об'єм довели до 50,0 мл. Оптична густина отриманого розчину в кюветі довжиною 1,0 см дорівнює 0,446, якщо довжина хвилі 510 нм, та 0,326, якщо довжина

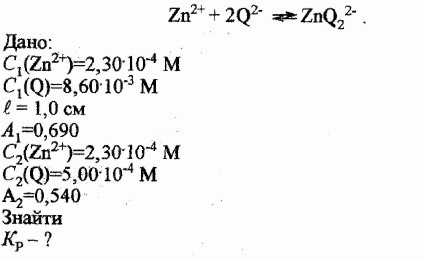
хвилі 656 нм. Визначити процентний вміст кобальту і нікелю в пробі.



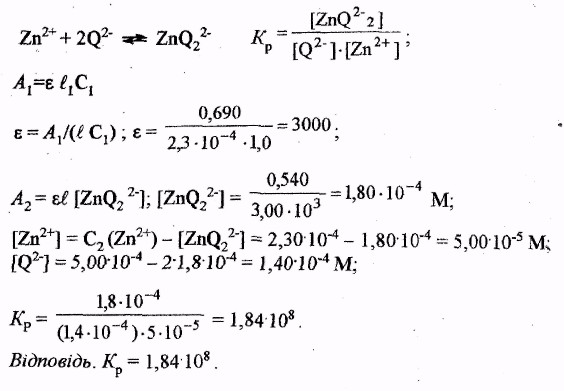
**Приклад 5.** Максимум поглинання хелату ZnQ22- лежить на лінії з довжиною хвилі 480 нм. Якщо реагент присутній принаймні в п'ятикратному надлишку, оптична густина залежить тільки від концентрації Zn(II) і розчини відповідають закону Бера в широкому інтервалі концентрацій. Ні Zn2+, ні Q2- не поглинають випромінювання з довжиною хвилі 480 нм.

Оптична густина розчину, що містить 2,3∙10-4 М Zn2+ і 8,6∙10-3 М Q, на лінії 480 нм у кюветі довжиною 1,0 см дорівнює 0,690. Оптична густина розчину, що містить 2,3∙10-4 М Zn2+ і 5,0∙10-4 М Q, за тих же

умов становить 0,540. Визначити чисельне значення *К* реакції



*Розв'язування*



*Задачі для самостійного розв'язування*

1. З наважки сталі масою 0,200 г після відповідної обробки приготували 100,0 мл розчину, що містить МnО4- і Сr2О 2-, і вимі- ряли його оптичну густину з використанням світлофільтрів з λеф=533 нм і λеф =432 нм (А533, А432). У шість мірних колб місткіс- тю 100,0 мл влили 5,00; 8,00, 10,0 мл стандартного розчину пер- манганату (Т(Мn)=0,000109) та таку ж кількість дихромату (Т(Сr)=0,001210); розбавили водою до мітки і фотометрували за

7

тих самих умов.

Визначити масову частку (%)Мn і Сr у сталі для таких варіантів.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| пара- метр | Стандартний розчин | | | | | | досліджуваний розчин | | |
| КMnO4 | | | К2Cr2O7 | | | 1 | 2 | 3 |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| V,мл | 5,0 | 8,0 | 10,0 | 5,0 | 8,0 | 10,0 | - | - | - |
| А533 | 0,230 | 0,365 | 0,450 | - | - | - | 0,280 | 0,330 | 0,370 |
| А432 | 0,095 | 0,150 | 0,190 | 0,430 | 0,640 | 0,780 | 0,820 | 0,760 | 0,720 |

1. Наважку сплаву масою 0,5112 г розчинили і після відповідної обробки іони Сu2+ відтитрували розчином 0,0984 М ЕДТА спект- рофотометричним методом за умови λеф=620 нм.

Побудувати криву титрування і розрахувати масову частку ( %) міді в сплаві за такими даними:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A | 0,16 | 0,25 | 0,35 | 0,44 | 0,45 | 0,45 |
| V, мл | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

1. Наважку саліцилату натрію М (С7 Н5 О3Na) = 160,10 г/моль масою 0,0515 г розчинили в крижаній оцтовій кислоті й відтитрувалн фотометричними методами з індикатором тропе- оліном 00, за умови λ = 540 нм, на фотометрі ЛМФ-89, використо- вуючи як титрант 0,100 М НСІО4, у крижаній оцтовій кислоті.

Розрахувати масову частку (% ) саліцилату натрію в препараті за такими результатами титрування:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V (HClO4), мл | 0,0 | 1,0 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 2,4 | 2,6 |
| А | 0,020 | 0,040 | 0,040 | 0,050 | 0,070 | 0,110 | 0,150 |
| V (HClO4), мл | 2,8 | 3,0 | 3,1 | 3,2 | 3,4 | 3,6 | 4,0 4,4 |
| А | 0,230 | 0,440 | 0,680 | 1,04 | 1,07 | 1,07 | 1,07 1,07 |

4 . 3 наважки метиленхлориду СН2СІ2, масою 20,00 г приготу- вали 100,0 мл розчину в хлороформі для побудови градуювально- го графіка. У мірні колби місткістю 50 мл внесли по V мл цього розчину і довели до мітки хлороформом. Методом базової лінії з довжиною хвилі 7,98 мкм знайшли значення А=lgI0/І , наведені нижче:

V, мл 2,00 4,00 6,00 8,00 10,00

А 0,085 0,155 0,225 0,300 0,375

Обчислити концентрацію (г/л) метиленхлориду в досліджува- ному розчині, якщо після розведення 25 мл його хлороформом до 50 мл знайдено значення А=0,28.

1. Розчин СuSO4, отриманий після оброблення 2 г наважки

шлаку, перенесли в колбу місткістю 100 мл, додали до нього розчин аміаку і розбавили водою до мітки. Серію стандартів приготували з п'яти розчинів, що містили: 10; 20; ЗО; 40 і 50 мг/л Сu. За

однакової товщини шару інтенсивність кольору аналізованого розчину збіглася з кольором третього стандартного розчину. Обчислити вміст міді в шлаку у відсотках.

1. Визначення вмісту NH + у воді було виконане з реактивом Несслера в колориметрі занурення. Однакова інтенсивність кольору була досягнута, коли висота шару аналізованої води становила

4

40, а стандарту - 36 поділок.

Обчислити вміст NH + у воді (мг/л), якщо стандартний розчин містить NH4Сl у концентрації 3 мг/л.

4

1. Обчислити молярний коефіцієнт поглинання міді, якщо оптична густина розчину, що містить 0,24 мг міді у 250,0 мл, у разі товщини шару кювети 2,0 см, дорівнює 0,14.
2. Під час визначення вмісту марганцю об'єм розчину після розкладання 2,0000 г сухого ґрунту становив 250 мл. Який процентний вміст Мn у ґрунті, якщо для його фотометрування у формі

МnО4- іона аліквоту 50,0 мл помістили в мірну колбу місткістю

100 мл. Оптична густина за умови λ= 528 нм становить 0,355, товщина шару рідини в кюветі 1 см, а ε528 = 2,4∙103.

1. Для визначення загального вмісту марганцю 1,0355 г ґрунту сплавили, сплав розчинили, а потім розчин перенесли в мірну колбу місткістю 250,0 мл. Аліквоту розчину 20,0 мл розбавили в мірній колбі до об'єму 100,0 мл. З цього розчину для фотометричного

визначення марганцю у формі МnО --іона взяли 10 мл і помістили в мірну молбу місткістю 50,0 мл. Знайти процентний вміст Мn у ґрунті, якщо концентрація Мn, визначена за графіком, дорівнює 0,028 мг у 50 мл розчину.

4

1. Визначити вміст Fе3+ (у мг/л), якщо оптичне поглинання розчину солі Fе3+ із сульфосаліциловою кислотою в кюветі довжи- ною 2 см дорівнює 0,44. Оптичне поглинання стандартного розчи- ну, що містить 2 мг/л, становить 0,28.
2. Для фотоколориметричного визначення Fе3+ із сульфосалі- циловою кислотою зі стандартного розчину з вмістом заліза 10 мг/мл приготували ряд розведень у мірних колбах місткістю 100 см3, ви- міряли оптичне поглинання й одержали такі дані:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Vст, МЛ | 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 |

Визначити концентрацію Fе3+ в аналізованих розчинах, якщо їх світлопоглинання відповідно 0,30 і 0,50.

1. Визначити вміст Fе3+ (у мг/л), якщо оптичне поглинання його розчину із сульфосаліциловою кислотою дорівнює 0,45 у кюветі завдовжки 2 см, а ε = 4∙103.
2. Молярні коефіцієнти світлопоглинання моноетиламіну на лініях з довжиною хвилі 785 і 728 см-1 відповідно ε785,1=1,67 і ε728,1=0,0932, а для діетиламіну ε785,1=0,0446 і ε728,1= 1,17 Визна- чити концентрацію моно- і діетиламіну в технічному тріетиламіні, якщо вимірювана за тих самих умов оптична густина А785 = 0,525, А785= 0,715, а довжина кювети 1 см.
3. У дві мірні колби на 100 мл влили по 10 мл стічної води, що містить мідь. Туди ж увели необхідну кількість аміаку, а також роз- чину рубеанової кислоти. В одну із колб додали 10,0 мл стандарт- ного розчину СuSО4 (ТСuSО4 = 0,001). Вміст обох колб довели до мітки. Після фільтрування розчини фотометрували. Одержали зна- чення Аx = 0,24; Ах+ст = 0,38. Визначити концентрацію міді.
4. Яка маса іонів міді міститься в 1л розчину, якщо оптична густина його у випадку товщини шару розчину в кюветі 2 см дорі- внює 0,14 (ε=4650)?
5. До 10 мл розчину солі заліза (ІІІ) додали ацетон, розчин ро- даніду амонію і довели об'єм водою до 100 мл. Розчин фотометру- вали в кюветі з ℓ= 2 см. Оптична густина 0,75. Визначити концен- трацію заліза (III), якщо ε = 14000.
6. Розрахувати вміст РЬ і Ві у суміші за світлопоглинанням водних розчинів комплексонатів цих металів, якщо λ = 240 і λ =

=365 нм. Значення оптичної густини розчину суміші комплексона- тів РЬ і Ві у кюветі з товщиною шару розчину 3 см, А240=0,87; A365=1,24 відповідно. Загальний об'єм фотометрованого розчину 50 мл. Значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання компле- ксів:

εРЬ-ЕДТА εВі-ЕДТА

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| λ = 240нм | 8900 | 2800 |
| λ = З65нм | 900 | 9900 |

1. Розрахувати невідомий вміст заліза в 50 мл аналізованого розчину за результатами фотометрування методом добавок. Опти- чна густина досліджуваного зафарбованого розчину, приготовано- го з 5 мл аналізованого розчину, дорівнює 0,45; значення оптичної густини такого ж досліджуваного розчину з добавкою 100 мкг заліза, виміряне за тих же умов, становить 0,85.
2. Наповнювач двох таблеток вітаміну загальною масою 6,08 г піддали мокрому озоленню для руйнування органічної речовини, а потім розчин розбавили до 1,0 л у мірній колбі. Розрахувати про- центний вміст заліза в одній таблетці, використовуючи такі дані вимірювання:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 06'см розбавленої  проби, мл | Об’єм компонента, мл | | | Оптична  густина |
| Fе(III),1мкг/мл | Реагент | Вода |
| 10,0  10,0 | 0  15,0 | 25,0  25,0 | 15,0  0 | 0,492  0,571 |

1. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу FеSСN2`+ на лі- нії 580 нм дорівнює 7,0∙103 л∙см-1∙моль-1 Розрахувати оптичну гус- тину розчину з концентрацією 2,5∙10-5 1 моль/л, яку вимірюють на лінії 580 нм у кюветі 1,5 см.
2. Після трьох послідовних розведень одержали розчин, що містить 3,061∙10-4 г циклопентадієну в 9,3721 г гексану (густина гексану 0,6603). Оптична густина розчину в кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см, якщо λмакс=240нм, становить 1,1. Обчисли- ти молярний коефіцієнт поглинання.
3. Відомо, що алюміній (ІІІ) утворює комплекс із натрієвою сіллю 2-хіналізаринсульфонової кислоти, що інтенсивно поглинає випромінювання з довжиною хвилі 260 нм. Використайте наведе-

ні нижче: дані для встановлення сполуки комплексу СAl =3,7∙10-5 М у всіх розчинах; усі виміри виконані в кюветах завдовжки 1,0 см.

|  |  |
| --- | --- |
| Концентрація ліганду, М | Оптична густина, А |
| 1,0∙10-5 | 0,131 |
| 2,0∙10-5 | 0,265 |
| 3,0∙10-5 | 0,396 |
| 4,0∙10-5 | 0,468 |
| 5,0∙10-5 | 0,487 |
| 6,0∙10-5 | 0,498 |
| 8,0∙10-5 | 0,499 |
| 1,0∙10-4 | 0,500 |

1. Розрахувати концентрацію Сr(VІ) і Мn(VІІ) у розчині за та- кими даними:

довжина хвилі 550 нм для Сr(VІ) ε = 0; для Мn(VІІ)- 2100 довжина хвилі 430 нм для Сr(VІ) ε = 220; для Мn(VІІ) - 500. Довжина хвилі 430 нм А= 0,42; довжина хвилі 550 мкм A=0,71 (кювета ℓ = 2,0 см).

1. Наважку сталі масою мг розчинили в колбі місткістю 50,0 мл. У такі ж дві мірні колби відібрали аліквоти по 20,0 мл. В одну кол-

бу додали розчин, що містить 0,0010 г титану. До обох колб долили

пероксид водню і довели водою до мітки.

Обчислити масову частку (%) титану а сталі, якщо під час фото- метрування розчинів одержали такі значення оптичної густини:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Показник | Варіант | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| m, г | 0,4600 | 0,4828 | 0,5000 | 0,6150 |
| Ax | 0,20 | 0,19 | 0,22 | 0,25 |
| Ax+ст | 0,42 | 0,41 | 0,44 | 0,47 |

1. Молярний коефіцієнт світлопоглинання дитизонату міді (ІІ)

у тетрахлориді вуглецю ε = 4,52∙104, якщо λеф=550 нм. Яку масову частку (%) міді можна визначити з дитизоном, якщо з наважки зра- зка сплаву масою 1,0000 г одержують 25,0 мл розчину дитизонату в ССІ4 і вимірюють мінімальну оптичну густину 0,02 у кюветі з

ℓ = 5,0см.

1. Відносна оптична густина розчину сульфосаліцилатного комплексу заліза (ІІІ) Авідн.х=0,29 (ℓ = 5,0 см).

Обчислити концентрацію (мг/мл) заліза, якщо розчин порівняння містив 0,0576 мг заліза в 50,0 мл, а молярний коефіцієнт світлопо- глинання сульфосаліцилатного комплексу заліза (III) ε = 3000

1. Двя визначення заліза (ІІІ) у концентрованій сірчаній кислоті у вигляді сульфосаліцилату наважку поміщають у колбу місткістю 100,0 мл, додають необхідні реактиви і доводять до мітки водою. Вимірюють оптичну густину з λеф = 420 нм (ε=6,0∙103) та довжиною кювети 1 см.

Розрахувати масу наважки кислоти для аналізу, якщо оптимальне значення оптичної густини 0,435

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Варіант | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ω(Fe(III)), % | 0,001 | 0,005 | 0,010 |
| ℓ, см | 5,00 | 3,0 | 1,0 |

1. Малярні коефіцієнти світлопоглинаиия 8-оксихіноліятів кобальту (ІІ) і нікелю (II) у розчині соляна кислота - ацетон, якщо λеф.=365 нм,

набувають значення εСо = 3530, εNi = 3230 відповідно. Якщо λеф=700 нм, світло поглинає тільки 8-оксихінолят кобальту

з εСо = 429.

З 10,0 мл досліджуваного розчину одержали осад 8-оксихінолятів кобальту й нікелю, розчинили їх у 25,0 мл суміші НС1 - ацетон і виміряли оптичну густину з 365 і 700 нм у кюветі ℓ = 1,0 см.

Обчислити концентрацію (мкг/мл) кобальту й нікелю в розчині для таких варіантів: 1) А365=0,820; А700=0,083; 2) А365=0,860, А700=0,050;3) А365=0,920;А700=0,075.

1. Розрахувати невідомий вміст заліза в 50,0 мл аналізова-

ного розчину за результатами фотометрування методом добавок. Оптична густина досліджуваного зафарбованого розчину, при- готованого з 5,0 мл аналізованого розчину, дорівнює 0,45; зна- чення оптичної густини такого ж досліджуваного розчину з до- бавкою 100 мкг заліза, виміряної в тих же умовах, становить 0,85.

1. Розрахувати умовний коефіцієнт чутливості (ефективний перетин кювети 1 см2) спектрофотометричного визначення міді з піридилазонафтолом на лінії 550 нм. Молярні коефіцієнти світло- поглинання комплексу і реагенту з довжиною хвилі 550 нм відповідно дорівнюють 4,5∙10-4 та 4,0∙102. Мінімальне значення оптичної густини 0,005. Сполука комплексу 1:1
2. Залізо утворює хелат з реагентом Р. Установити сполуку FeРn за такими данними:

СFe(ІІ) = 2,00∙10-3 М, Ср = 2,00∙10-3 М

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Концентрація  Р, М | Оптична  густина, А | Концентрація  Fe, М | Оптична  густина, А |
| 4,00∙10-6 | 0,025 | 6,00∙10-6 | 0,113 |
| 1,50∙10-5 | 0,094 | 1,00∙10-5 | 0,189 |
| 3,00∙10-5 | 0,189 | 1,75∙10-5 | 0,330 |
| 5,00∙10-5 | 0,314 | 3,00∙10-5 | 0,566 |
| 7,00∙10-5 | 0,440 | 4,00∙10-5 | 0,754 |

1. Використовуючи наведені в таблиці дані, розрахувати відсу- тні в ній значення.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Оптична густина, А | Молярний коефіцієнт  поглинання | Товщина шару, см | Концентрація |
| 0,547 | ? | 1,0 | 3,64∙10-5 М |
| ? | 3688 | 2,5 | 6,51 мкг/мл  (М=200) |
| 0,229 | 2,96∙103 | ? | 3,86∙10-5 М |
| 0,477 | 6121 | 1,0 | ? М |
| 0,581 | 4,27∙103 | 1,5 | ? МКГ/МЛ  (М=254) |

1. Визначити пропускання у відсотках за такими показниками оптичної густини: а) 0,064; б) 0,765; в) 0,318; г) 0,209; д) 0,437;

е) 0,413.

1. Молярний коефіцієнт поглинання КМnO4 з довжиною хвилі 546 нм дорівнює 2420. Оптична густина досліджуваного розчину в кюветі, де товщина шару розчину 2,0 см, становить 0,80. Чому до- рівнює Т (KМnО4/Мn), г/мл?
2. Для визначення нікелю в каталізаторі гідрування жирів на- важку каталізатора, що дорівнює 0,2150 г, розчинили, довели до мітки в мірній колбі місткістю 200,0 мл. До 10,0 мл цього розчину додали тартрат калію-натрію, аміак, персульфат амонію, диметил- гліоксим, підігрівали суміш протягом 5 хв, а потім остудили. За градуювальним графіком визначили, що в аналізованому розчині міститься 2,1 мг нікелю. Визначити масову частку нікелю в каталі- заторі.
3. Світлопропускання досліджуваного розчину дорівнює 80 %. Обчислити оптичну густину цього розчину.
4. Для визначення вмісту заліза в промисловій воді зі 100,0 мл такої води після розпарювання й оброблення о-фенантроліном було отримано 25,0 мл зафарбованого розчину. Оптична густина цього розчину з товщиною шару 1,0см виявилася 0,460.

Визначити вміст заліза в промисловій воді (мг/л), якщо моляр- ний коефіцієнт поглинання цієї зафарбованої сполуки дорівнює 1100.

1. Розрахувати концентрацію Fе3+ у досліджуваному розчині

за такими даними фотометричного визначення його із сульфосалі- циловою кислотою: λ. = 416 нм; ℓ = 2,0 см (досліджуваний і станда- ртний розчин готували для фотометрування в однакових умовах).

Стандартний розчин з концентрацією 2,00 мг/л мав оптичну густи- ну 0,285, а розчин з концентрацією 4,00 мг/л - густину 0,56. Опти- чна густина досліджуваного розчину дорівнювала 0,45.

Розрахувати молярний коефіцієнт світлопоглинання зафарбова- них розчинів, отриманих за даних умов.

1. Знайти чутливість визначення марганцю (для ∆A = ±0,05) у складі КМnО4, і молярний коефіцієнт світлопоглинання за такими даними:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| СMn, мкг/мл | 0,50 | 1,00 | 1,50 | 2,00 |
| А (якщо ℓ = 1,0см) | 0,22 | 0,43 | 0,65 | 0,87 |

1. Розрахувати границі вимірювання оптичної густини розчи- нів, якщо границі вимірювання поглинання світла змінюються від 5 до 90%.
2. Молярний коефіцієнт поглинання свинцю з дитизоном, якщо λ=485 нм, становить 6,8 • 104. Чому дорівнює оптична густина розчину, що містить 3 мкг РЬО2 у 5,0 мл за умови вимірювання в односантиметровій кюветі?
3. Оптична густина розчину, що містить 0,24 мг заліза в 100 мл, для визначення заліза у вигляді моносульфосаліцилату дорівнюва- ла 0,284, коли товщина шару кювети становила 2 см. Обчислити значення уявного молярного коефіцієнта поглинання моносульфо- саліцилату.
4. Наважку сталі масою 0,1250г розчинили в 100 мл кислоти й

у дві мірні колби на 50 мл помістили по 10 мл отриманого розчину. У другу колбу додали розчин, що містить 0,03 мг нікелю. Виміряні значення оптичної густини 0,15 і 0,39 відповідно. Визначити про-

центний вміст нікелю в сталі.

1. 3 1 г руди отримали 200 мл азотнокислого розчину, що міс- тить фосфат-іони. До 20 мл цього розчину додали реактиви для утворення жовтого молібден-ванадієвого комплексу фосфору і до- вели водою до загального об'єму 50 мл. Отриманий розчин у кю- веті з довжиною шару 2 см мав оптичну густину 0,64 (синій світло-

фільтр). До 20 мл стандартного розчину КН2РО4, що містить 0,025 мл фосфору в 1 мл, додали ті ж реактиви, а також воду до 50 мл. Опти- чна густина цього розчину в тих же умовах становила 0,60. Визна- чити масову частку фосфору в руді.

1. Для проведення аналізу 2 г проби відпрацьованого мастила помістили в мірну колбу на 25 мл, розчинили в 2- мітил-4 пентано- ні і розчинником довели розчин до мітки. Для визначення Сu і РЬ вибрали такі довжини хвиль: λPb=233,3 нм; λCu=324,7 нм. Знайти процентний вміст Сu і РЬ за такими даними:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | АPb | АCu |
| ССТ =4∙10-6 г/л | 0,073 | 0,392 |
| Досліджуваний розчин | 0,247 | 0,371 |

1. Вміст міді у напівпровідникових матеріалах 1∙10-5 %. Який мінімальний коефіцієнт світлопоглинання повинен мати комплекс міді, якщо наважка не повинна перевищувати 1 г, кінцевий об´єм 5 мл, ℓ = 5 см, мінімальна оптична густина 0,02?
2. Розрахувати обумовлений мінімум нікелю з ксиленоловим жовтогарячим, якщо відомо, що концентрація ліганду, узятою в надлишку, 5∙10-5 моль/л, константа стійкості β=2∙106. Сполука ком- плексу 1:1, загальний об'єм 50 мл. Оптична густина, виміряна в кюветах з довжиною шару розчину 5 см, дорівнює 0,005 (моляр- ний коефіцієнт поглинання 3,6∙104).
3. Визначаючи ванадій за методом добавок, наважку сталі 0,5036 г перевели в розчин, а потім довели об'єм останнього до

50,0 мл. У дві мірні колби на 50 мл відібрали аліквоти розчину по 20,0 мл, в одну з цих колб додали стандартний розчин, що містить 0,003 г V, потім в обидві колби - перекис водню. Розчини в колбах довели до мітки, профотометрували й одержали такі показники: Аx 0,20 і Аx+ст = 0,48. Розрахувати процентний вміст ванадію в сталі.

1. Наважку сталі 0,2025 г розчинили, відокремили іони, що заважають, окислили Мn до МnO4- і Сr до Сr2O 2-. Об'єм роз- чину довели до 100,0 мл і виміряли його оптичну густину на ФМ-56 за двома світлофільтрами. Для побудови градуювальних графіків використовували вихідні розчини марганцю й хрому з

7

T(КМnО4/Мn) =0,000109 і T(K2Сr2O7/Сr)=0,001210. Об'єми 10,00,

15,00 і 20,00 мл кожного стандартного розчину розбавляли во- дою до мітки в колбах на 100,0 мл і фотометрували з тими ж сві- тлофільтрами. Визначити процентний вміст Мn і Сr у сталі за та- кими даними:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № світло фільтра | Стандартні розчини, мл | | | | | | Досліджува ний розчин (Суміш Мn і  Сr) |
| КМnO4 | | | К2Сг2О7 | | |
| 10,00 | 15,00 | 20,00 | 10,00 | 15,00 | 20,00 |
| 5 (λ1=533  нм)  8 (λ2=432  нм) | Оптична густина | | | | | | |
| 0,23 | 0,35 | 0,47 | - | - | - | 0,32 |
| 0,10 | 0,14 | 0,18 | 0,43 | 0,60 | 0,78 | 0,72 |

1. У суміші вуглеводів за допомогою ІЧ-спектрів зняли криві світлопоглинання у смузі 11,6 мкм для досліджуваного розчину (Сх) і трьох розчинів з відомими концентраціями циклогексану (Сст). У кювету порівняння в усіх випадках вливали розчин з однаковою концентрацією циклогексану. Методом базової лінії одержали такі дані:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Інтенсивність  поглинання | Стандартні розчини, % | | | Досліджуваний розчин |
| Сст.1=75,51 | Сст.2=80,45 | Сст.3= 84,35 |
| ІА | 57,5 | 49,7 | 46,7 | 53,2 |
| ІВ | 65,2 | 62,6 | 64,7 | 64,6 |

Визначити концентрацію циклогексану в досліджуваному розчині.

1. Для визначення титану методом добавок наважку сталі α розчинили, об'єм розчину довели до 50,0 мл. Потім аліквоти розчину по 20,0 мл підібрали у дві мірні колби по 50 мл. В одну з них додали наважки солі титану, що містить 0,0010 г Ті. В обидві колби додали перекис водню й об'єми довели до мітки. Обчислити процентний вміст титану в сталі, якщо після фотометрування розчинів отримали такі результати:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Показник | Варіант | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| α, г | 0,5000 | 0,4828 | 0,4600 | 0,6150 |
| Ах | 0,22 | 0,19 | 0,20 | 0.25 |
| Ах+ст | 0,44 | 0,39 | 0,42 | 0,45 |

1. Наважку сплаву α розчинили в колбі на 100,0 мл. У мірну колбу на 50 мл відібрали 2,00 мл розчину, додали розчин цирконо- лу і довели об'єм до мітки водою. Відносна оптична густина цього розчину, виміряна щодо розчину порівняння, що містить 1 мг Zr у 50,0 мл, вказана в доданій до задачі таблиці. Відносна оптична гу-

стина чотирьох стандартних розчинів, що містять у 50,0 мл 1,2; 1,5; 1,7 і 2,0 мл розчину з концентрацією 1 мг/мл Zr, виявилася

0,28; 0,35; 0,40 і 0,47 відповідно

Побудувати градуювальннй графік у координатах Авідн, СZr і ви- значити процентний вміст цирконію у сплаві для таких варіантів:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показник | Варіант | | |
| 1 | 2 | 3 |
| α, г | 0,0800 | 0,1092 | 0,0984 |
| Ах(відн) | 0,32 | 0,44 | 0,38 |

1. Перекисні комплекси титану й ванадію для випадку λеф=432 нм (с. ф. 8) інтенсивно поглинають світло. Якщо ж λеф=619 нм (с. ф. 3), поглинає практично тільки комплекс ванадію. Для побудови градуювального графіка приготували по чотири стандартні розчини перекисних комплексів, що містять по 0,2; 0,4; 0,5 і 0,6 мг/мл V і Ті. Досліджуваний розчин довели водою до об'єму 100,0 мл.

Побудувати градуювальний графік і визначити вміст V і Ті (г) у осліджуваному розчині, якщо під час вимірювання оптичної густини

стандартних розчинів і досліджуваного одержали такі результати (кювета 1 см):

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| с.ф. | Стандартні розчини, мг/мл | | | | | | | | Досліджуваний розчин | | | | |
| V | | | | Ti | | | | Варіант | | | | |
| 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 3  8 | Оптична густина | | | | | | | | | | | | |
| 0,16 | 0,28 | 0,34 | 0,40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,38 | 0,20 | 0,32 | 0,22 | 0,26 |
| 0,36 | 0,68 | 0,83 | 1,00 | 0,51 | 1,10 | 1,40 | 1,68 | 1,58 | 1,54 | 1,70 | 1,32 | 1,55 |

1. Для аналізу остаточної газової суміші під час синтезу азотної кислоти в паровій фазі застосували метод базової лінії. ІЧ-спектри фотографували за допомогою однопроменевого приладу в смузі 1,44 мкм. Залежно від температури t °С, тиску Р, співвідношеній концентрацій N02 і H2О у вихідній суміші (n=[ N02]:[Н2О]) одержали значення інтенсивностей смуг IA і IB, вказані в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t,0C(1атм) | n=2 | | n=4 | | n=6 | | n=8 | |
| IA | IB | IA | IB | IA | IB | IA | IB |
| 25 | 67,6 | 68,2 | 61,4 | 62,3 | 64,7 | 65,2 | 57,8 | 58,4 |
| 50 | 65,4 | 68,5 | 60,2 | 63,1 | 61,3 | 74,6 | 54,5 | 57,8 |
| 75 | 62,5 | 67,4 | 56,4 | 61,3 | 58,8 | 64,2 | 54,2 | 58,8 |
| 100 | 63,5 | 67,8 | 57,4 | 61,6 | 59,7 | 63,7 | 54,3 | 58,6 |
| 150 | 65,7 | 68,1 | 59,4 | 61,8 | 61,3 | 63,9 | 55,3 | 58,2 |
| 200 | 67,7 | 67,6 | 61,2 | 62,2 | 63,0 | 64,2 | 56,6 | 57,6 |

Таблиця 2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t,0C(n=2) | р=2атм | | р=4атм | | р=6атм | |
| IA | IB | IA | IB | IA | IB |
| 50 | 51,3 | 55,8 | 51,4 | 59,6 | - | - |
| 75 | 50,2 | 56,5 | 49,2 | 58,9 | 51,1 | 67,2 |
| 100 | 47,8 | 55,2 | 48,3 | 59,8 | 50,5 | 67,8 |
| 150 | 51,2 | 55,7 | 51,6 | 60,2 | 47,8 | 68,2 |
| 200 | 53,6 | 56,2 | 55,3 | 59,2 | 60,1 | 67,5 |

За даними тайн. З знайти процентний вміст азотної кислотя.

Таблиця 3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № з/п | t,0C | n | P, атм |
| 1 | 25 | 2 | 1 |
| 2 | 75 | 4 | 1 |
| 3 | 50 | 2 | 4 |
| 4 | 100 | 2 | 4 |
| 5 | 100 | 6 | 1 |
| 6 | 150 | 2 | 6 |
| 7 | 150 | 8 | 1 |
| 8 | 100 | 2 | 6 |
| 9 | 200 | 4 | 1 |
| 10 | 150 | 4 | 1 |
| №з/п | t, °С | n | Р.aтм |
| 11 | 200 | 2 | 4 |
| 12 | 50 | 6 | 1 |
| 13 | 100 | 8 | 1 |
| 14 | 150 | 2 | 2 |
| 15 | 75 | 2 | 4 |
| 16 | 200 | 2 | 6 |
| 17 | 150 | 2 | 4 |
| 18 | 75 | 2 | 6 |
| 19 | 50 | 4 | 1 |
| 20 | 25 | 4 | 1 |

Для побудови градуювального графіка використати такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| СHNO3, % | 1,48 1,71 2,07 2,58 3,18 | 4,35 | 5,95 |
| IA | 64,8 64,2 62,0 60,1 58,7 | 55,6 | 49,8 |
| Iв | 70,5 71,0 69,8 69,5 70,8 | 71,2 | 70,2 |

1. Переведіть дані вимірювання пропускання в оптичну густину: а) 22,2 %; б) 52,2 %; в) 79,8 %.
2. Пропускання розчину з концентрацією речовини 3,2 мг

Аl у 100 мл, виміряне на лінії 480 нм у кюветі з ℓ = 2 см, стано- вить 34,6 %. Розрахувати молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини.

1. До аліквотної частини 25,0 мл розчину, що містить 4,5 мкг/мл заліза(ІІІ), додали надлишок КSСN і розбавили його до остаточного об'єму 50см3. Яка оптична густина отриманого розчину, якщо її вимірюють на лінії 570 нм у кюветі з ℓ = 2 см. Коефіцієнт молярного поглинання роданідного комплексу заліза становить 5,5∙103.
2. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу берилію з aцетилацетоном у CHCl3, якщо λ = 290 нм, становить 30000. Який мінімальний вміст берилію (у %) можна визначити в наважці 1 г, розчиненій в 50 мл у кюветі з ℓ = 5 см, якщо мінімальне значення оптичної густини, яке із задовільною точністю можна виміряти на ФЭК-М, становить 0,02?

У зафарбованій сполуці співвідношення берилію й ацетилаце- тону становить 1:1.

1. Наважку сталі 1,2 г розчинили в кислоті і розбавили роз-

чин водою до 50 мл 3 5 мл цього розчину після відповідної оброб- ки було отримано 100 мл зафарбованого розчину. Оптична густина цього розчину виявилася 0,12. Зі стандартного розчину, що містить 0,1124 г Н2МоО4∙2Н2О в 100 мл розчину, були відібрані зазначені нижче об'єми і після оброблення фенілгідразином та розведення

до 100 мл отримали такі значення оптичної густини:

Відібраний об'єм, мл 2 4 6 8 10

Оптична густина 0,05 0,11 0,16 0,21 0,25 Обчислити масову частку молібдену в сталі (у %).

1. Обчислити коефіцієнт молярного поглинання комплексу

міді, якщо оптична густина розчину, що містить 0,40 мг міді в 250 мл, з товщиною шару кювети ℓ = 1 см становить 0,150.

1. Коефіцієнт молярного поглинання зафарбованого компле- ксу нікелю з α-бензоїлдіоксимом, якщо λ = 406 нм, становить

12500. Яку мінімальну концентрацію нікелю (мг/мл) можна визна- чити фотометричне в кюветі з ℓ = 0,5 см, якщо мінімальна оптична густина приблизно становить 0,02?

1. З наважки кольорового сплаву 0,350 г після розчинення й обробки аміаком було отримано 250 мл зафарбованого розчину, оптична густина якого в кюветі ℓ = 1 см становить 0,200. Визначи- ти масову частку міді (%), якщо коефіцієнт молярного поглинання аміакату міді дорівнює 450.
2. Коефіцієнт молярного поглинання комплексної сполуки алюмінію з алізарином S становить 1,6∙10-4, якщо λ = 485 нм. Яку кювету слід вибрати для фотометрування, щоб оптична густина розчину була не меншою ніж 0,3, якщо вміст алюмінію у фотомет- рованому розчині 10-5 моль/л?
3. Для фотометричного визначення молібдену в мінералі з дитіопом приготували стандартний розчин молібдату амонію роз- чиненням 0,1000 г його в 500 мл. Аліквотні частини розчину (V) після оброблення реактивом і доведення об'єму до 50 мл фотомет- рували. Одержали такі дані:

V,мл 0,5 1,0 1,5 2,0

А 0,231 0,465 0,690 0,940

Визначити вміст МоО3 у мінералі, якщо для аналізу наважку

0,2400 г, розчинили в 100 мл. До 10 мл аліквотноі' частини її додали той же реактив, довівши об'єм до 50 мл. Оптична густина такого розчину 0,510.

1. Для визначенні в стічній воді вісмуту (мг/л) пробу її 10 мл помістили в мірну колбу місткістю 50 мл, підкислили розведеною азотною кислотою, додали розчин вісмутолу-1 (реагент на вісмут), довели до мітки водою. Оптична густина отриманого розчину за умови λ = 440 нм у кюветі з ℓ = 2 см виявилася 0,150. Оптична густина стандартного розчину, отриманого обробкою 1 мл 10-4 М розчину Ві(NО3)3∙5Н2O в аналогічних умовах, становить 0,200. Який вміст вісмуту у воді? Чи не перевищує він ГДК, який має значення 0,5 мг/л?
2. З 1 мл розчину ZnС12 з T(ZnС12/Zn) = 1 мкг/мл цинк проек-

страгували 10 мл чотирихлористого вуглецю. Оптична густина ек- стракту за умови λ = 535 нм становить 0,408 у 3-сантиметровій кюветі. До іншої порції розчину ZnС12, також об'ємом 1 мл, дода- ли 10 мл проби аналізованої води, виконали всі операції. Оптична густина екстракту виявилася 0,624. Визначити вміст (мг/л) цинку у воді. Чи відповідає дана вода санітарній нормі за цинком, якщо ГДК(Zn)=1мг/л?

1. ГДК для фенолу (РhОН) у природній волі 0,001 мг/л. Для визначення фенолів у воді виробництва формальдегідних смол 100 мл води розбавили до 500 мл, пропустили через стовпчик з активованим вугіллям для видалення домішок, що заважають ви- значенню; далі феноли проекстрагували в кислому середовищі, до екстракту додали 4-аміноантипірин, з яким феноли за умови

рН 10,00 утворять зафарбовані сполуки з максимумом поглинання λ = 460 нм. Оптична густина досліджуванного розчнну становить 0,160. Стандартний розчин приготовлений розведенням 1 мл розчину з Т(РhОН) = 1 мкг/мл у мірній колбі місткістю 500 мл.

Оптична густина стандартного розчину, проведеного через усі стадії аналізу, виявилася рівною 0,175. Яка концентрація фенолу в сті- чній воді? Чи можна таку воду випустити в природну водойму?

1. Виміряна за умови λ = 480 нм у кюветі з ℓ = 1 см оптична густина розчину роданідного комплексу заліза [FеSCN]2+, що міс- тить 1 мкг/мл заліза, дорівнює 0,126. Обчислити значення моляр- ного коефіцієнта поглинання комплексу.
2. Яка концентрація молібдену в розчині, якщо у випадку ви- значення його із саліцилфлуороном оптична густина досліджува- ного розчину, виміряна в кюветі з ℓ = 2 см, дорівнювала 0,352, а стандартний розчин, приготовлений аналогічно досліджуваному з вмістом молібдену 0,1 мкг, мав оптичну густину 0,270, яку визна- чали в тій же кюветі і за тієї ж умови, що λ = 515 нм. (Розчин порі- вняння в обох випадках - хлороформний розчин реактивів, що не містить молібдену).
3. Розрахувати вміст кобальту і нікелю за спільною присут-

ністю в розчині на основі спектрофотометричних вимірів. Оптич- на густина хлороформних розчинів їхніх комплексів з 8-оксихіно-

ліном А 365 = 1,302; А 700 = 0,105; ℓ = 1 см. Значення молярних

сум сум

коефіцієнтів поглинання комплексів відомі:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Довжина хвилі | ε (СоОх2) | ε (NіОх2) |
| λ = 365 нм | 3529 | 3228 |
| λ = 700 нм | 428,9 | 0 |

1. Оптична густина досліджуваного розчину становить 0,520. Обчислити пропускання цього розчину у відсотках.
2. Яка повинна бути товщина шару поглинального розчину

для ослаблення в 5 разів світлового потоку, що падає, якщо коефі- цієнт поглинання розчину становить 0,233.

1. Оптична густина розчину комплексонату свинцю, що мі- стить 5 мкг/мл РЬ, становить 0,643, якщо λ = 240 нм і ℓ = 3 см. Обчислити значення молярного коефіцієнта поглинання цієї спо- луки.
2. Розрахувати поглинання розчину, що містить 1 ∙ 10-4 М ме-

талу і 1 ∙ 10-2 М реагенту, якщо відомо, що молярний коефіцієнт по- глинання для комплексу МR2 і реагенту R за обраної довжини хви- лі 10000 і 10 відповідно. Вимірювання проводять у кюветі з ℓ = 1 см. В умовах визначення весь метал знаходиться в розчині у вигляді комплексної сполуки.

1. Молярний коефіцієнт поглинання комплексної сполуки ко- бальту (сполуки 1:1) з λmax = 368 нм становить 15000. Розрахувати мінімальну концентрацію кобальту в мг/л, яку можна вимірити в кюветі з ℓ = 5 см, якщо мінімальна оптична густина розчину, за якої похибка виміру не перевищує 10 %, становить 0,020.
2. Алюміній (III) утворить з 8-оксихіноліном внутрішньоко- мплексну сполуку А1(С9Н6ON)з, молярний коефіцієнт поглинан-

ня якої, якщо λ=395 нм, має значення 7,3-103 (у хлороформі). Роз- рахувати молярну концентрацію алюмінію (ІІІ) в досліджувано- му розчині, якщо оптична густина його в кюветі з ℓ = 3 см становить 0,782.

1. Під час фотометричного вивчення трисульфосаліцилатно- го комплексу заліза (ІІІ) одержали такі результати (ℓ = 2 см):

CFe ∙102, мг/мл A416

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 0,050 | 0,100 | 0,150 | 0,200 | 0,250 0,300 |
| 0,104 | 0,208 | 0,313 | 0,415 | 0,521 0,624 |

Побудувати градуювальний графік, розрахувати значення моля- рного коефіцієнта поглинання комплексу, а також концентрацію заліза (III) у досліджуваному розчині, якщо оптична густина його, виміряна в тій же кюветі, дорівнює 0,374.

1. Під час фотометричного визначення А1 (III) еріохромціані- ном використали метод порівняння. У мірну колбу на 50 мл поміс- тили 20 мл досліджуваного розчину, додали всі необхідні реактиви і довели об'єм розчину водою до мітки. Оптична густина такого розчину, виміряна за умови λ = 535 нм у кюветі з ℓ = 1 см, станови- ла 0,289. Виміряна за тих же самих умов оптична густина стандар- тних розчинів комплексу алюмінію з еріохромціаніном, що містять 0,10 і 0,15 мкг/мл А1, дорівнювала 0,241 і 0,361 відповідно. Роз-

рахувати концентрацію алюмінію в досліджуваному розчині в мкг/мл і моль/л.

1. Для визначення вмісту титану в легованій сталі методом добавок наважку 0,2500 г розчинили, перенесли в мірну колбу на 100 мл і довели об'єм розчину до мітки. Для приготування зафар- бованого розчину титану і пероксид водню відібрали аліквотну ча- стину (25 мл), додали необхідні реактиви і довели об'єм розчину

до 50 мл. Оптичної густина досліджуваного розчину і такого ж роз- чину і добавкою 0,25 мг титану, виміряна у кюветі з ℓ = 3 см відно- сно нульового розчину, що не містить титан, має значення 0,210 і 0,429 відповідно. Розрахувати процентний вміст титану в сталі.

1. Розрахувати вміст (мкг) міді, кобальту і нікелю за їх спільної присутності в розчині за даними спектрофотометричного

вимірювання. До досліджуваного розчину додали необхідні реактиви й діетилдитіокарбамінат натрію (ДДК). Отримані комплекси металів проекстрагували тетрахлоридом вуглецю. Оптична густина екстракіу (25 мл), виміряна для трьох довжин хвиль, має такі значення: Асумλ436=0,234;Асумλ367=0,431, Асумλ328=0,860; ℓ = 1 см. Відповідні молярні коефіцієнти поглинання комплексів наведені в таблиці:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Довжина хвилі, нм | εCu(ДДК)2 ∙103 | εCо(ДДК)2 ∙103 | εNi(ДДК)2 ∙103 |
| 436 | 12,8 | 2,26 | 1,72 |
| 367 | 1,26 | 14,3 | 3,91 |
| 328 | 2,23 | 21,8 | 35,2 |

1. Обчислити константу дисоціації метилового жовтогарячого, якщо μ =0,1. Максимуми поглинання молекулярної і сольової форм реагенту припадають на лінії 522 і 464 нм відповідно. Оптична гус- тина розчину реагенту з рН = 3,32, виміряна, коли λ = 522 нм, має значення 0,360, а розчинів з тією ж концентрацією реагенту, що зна- ходитеся майже повністю в молекулярній і сольовій формах, дорів- нює 0,590 і 0,040 відповідно (у всій серії дослідів ℓ = 2 см).
2. Оптичне поглинання розчину зафарбованої сполуки заліза, що містить 1 мг/л Fe3+, у монохроматичному світлі в кюветі за

втовшки 3 см дорівнює 0,450. Визначити молярне поглинання Fe3+ у цій сполуці.

1. Визначаючи вміст марганцю у вигляді перманганату, уста- новили, що оптична густина розчину, який містить 0,12 мг марганцю в 100 мл, дорівнює 0,152. Вимірювали її за умови λ = 525 нм у кюветі з товщиною шару 3 см. Обчислити уявний молярний коефіцієнт світлопоглинання ?
2. Під час спектрофотометричного визначення нікелю у вигля- ді сполуки з диметалгліоксимом у присутності окислювача в

лужному середовищі для розчину з концентрацією нікелю 0,025 мг у 50 мл було одержано значення оптичної густини 0,324 (вимірювали в кюветі з товщиною шару 2 см, за умови λ = 470 нм). Обчислити значення уявного молярного коефіцієнта світлопоглинання.

1. Визначити коефіцієнт поглинання зафарбованого розчину,

якщо відомо, що під час проходження через шар 5 см цього розчину первісна інтенсивність світлового потоку зменшилася у 5 разів.

1. Розрахувати найменшу концентрацію речовини, яку можна визначити фотоколориметричним методом, якщо відомо, що молярний коефіцієнт світлопоглинання εmax зафарбованої речовини має значення 5∙104, а найменше значення оптичної густини, виміряне для товщини шару 5 см, становить 0,01.
2. Для визначення вмісту у воді NО2- за допомогою реактиву Грісса 100 мл аналізованої проби розбавили водою до 1 л, а 1 мл стандартного розчину, що містить 1,5 г NаNО2 в 1 л, довели водою до 1000 мл. Однакової інтенсивності забарвлення, за яким спостерігають за допомогою колориметра ФЕК-56, було досягнуто тоді, коли покази оптичних клинів становили для аналізованого

розчину 44, а для стандартного - 40 поділок. Обчислити вміст NО - у

2

воді в мг/мл.

1. З наважки 5 г шихти для варіння скла після відповідної

обробки одержали розчин, який перенесли в колбу місткістю 100 мл, додали туди ж соляної кислоти і довели водою до мітки. Як стан- дарт розчинили 0,2 г NН4Fе(SO4)2 ∙ 12 H2O в 250 мл води, підкисле- ної соляною кислотою, і розбавили розчин у 5 разів. В один ци- ліндр помістили 10 мл аналізованого розчину і 6 мл розчину КSСN, в інших 5 мл аналізованого розчину, 10 мл стандартного і 9 мл розчину КSСN. Забарвлення однакової інтенсивності отримали, коли висота стовпа в першому циліндрі досягала 40, у другому - 44 поділки. Обчислити процентний вміст Fе2О3, у шихті.

1. Розрахувати точність визначення концентрації розчину з такими значеннями оптичної густини:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| А | 0,1 | 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 |
| (%) | 6,4 | 3,4 2,7 2,9 3,3 4,3 6,0 |

якщо точність визначення пропускання світла 0,01, або 1%,

незалежно від концентрації розчину. Знайти оптимальну опти- чну густину розчину, якщо виміри виконано з мінімальною по- хибкою.

1. Під час колориметричного титрування Fе3+ у присутності саліцилової кислоти 0,1 н розчином Nа-ЕДТА за умови рН = 2,4 одержано такі дані:

V, мл 0 2 4 6 8

A525 0,71 0,45 0,19 0 0

Розрахувати кількість Fе3+ у розчині.

1. Пропускання розчину перманганату калію з концентрацією речовини 3,75 мг у 100 мл, виміряне з λ = 480 нм у кюветі задовжки 1,5 см, становить 39,6 %. Розрахувати молярний коефіцієнт погли- нання цієї речовини.
2. Аналіз розведеного розчину іона Сu2+ провели на колориметрі Дюбоска. Виявилося, що шар розчину невідомої концентрації завтовшки 7,96 см еквівалентний шару завтовшки 4,23 см стандартного розчину, що містить 12,3 мкг/мл Сu2+ і надлишок А. Розрахувати невідому концентрацію міді.
3. Нaважку кристалогідрату Fe2(SO4)3 ∙ 9Н2О обробили відповідним способом і перенесли в колбу місткістю 50 мл. Аліквоту

об'ємoм 5 мл розбавили водою до 25 мл. Оптична густина одержа- ного розчину в кюветі завдовжки 2 см, коли довжина хвилі 416 нм, має значення 1,500 (молярний коефіцієнт речовини 4000). Розра- хувати масу наважки кристалогідрату.

1. Методом фотометрування 15 мл розчину, що містить залізо

(III) у середовищі NН4ОН, одержали значення оптичної густини 0,01. Виміри проводилися в кюветі завдовжки 5 см. Молярний ко- ефіцієнт поглинання комплексу, що утворився, становить 400. Знай- ти концентрацію заліза у вихідному об'ємі.

1. Одночасно визначаючи кобальт і нікель за методом, що гру- нтується на поглинанні відповідних хінолінових комплексів, у мак-

симумі поглинання одержали такі молярні коефіцієнти поглинання:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| λ | 365 нм | 700 нм |
| εСо | 3529 | 428,9 |
| εNi | 3228 | 0 |

На основі наведених нижче експериментальних даних розрахува- ти концентрацію нікелю й кобальту в розчині (кювета з ℓ = 1,00 см):

Довжинa хвилі 365 нм 700 нм

Оптична густина 0,724 0,071

*Тести*

1. Молекулярні коливання викликаються...

а) ІЧ-випромінюванням. б) УФ-випромінюванням. в) видимим

- випромінюванням. г) радіовипромінюванням.

1. Енергія електромагнітного випромінювання описується рів- нянням…

а) Е = hσ, де σ -хвильове число, б) Е = hv. в) разом а) та б). г) жодним з них.

1. Спектрофотометрія, люмінесцентний аналіз, фосфоресцен- ція - це методи, що грунтуються на взаємодії…

а) сполуки з магнітною складовою ЕМВ. б) ЕМВ з внутрішніми АО і МО в) ЕМВ з валентними АО.

1. Для одержання УФ-випромінювання використовують...

а) лампу Ернста. б) Глобар (Sі). в) ніхромовий дріт. г) аргонову лампу.

1. Для одержання випромінювання у видимій ділянці спектра можна використовувати конструкційний матеріал...

а) Lі. б) силікатне скло. в) NаС1, КВr. г) усе перераховане.

1. Для вимірювання поглинання в ІЧ-ділянці спектра застосову- ють...

а) термоелементи. б) болометри. в) спектрофотометри. г) разом а) та б)

1. Око - це детектор у...

а) фотометрах. б) колориметрах в) спектрофотометрах. г) ра- зом а) та б).

1. Пристроєм для одержання світла із заданою λ є світлофільт- ри у…

а) фотометрах. б) колориметрах. в) спектрофотометрах. г) ра- зом а) та 6).

1. Дозволяють одержати випромінювання з довжиною хвилі 1 нм...

а) світлофільтри. б) призми. в) дифракційні гратки. г) разом. б) і в)

1. Одержати світло з довжиною хвилі зі значенням десятків нанометрів дозволяють...

а) світлофільтри. б) призми. в) дифракційні ґратки. г) разом б) і в).

1. Оптичну густину за силою струму дозволяють оцінити...

а) термоелементи, б) болометри, в) спектрофотометри, г) разом а) та б).

1. Зміну електроопору детектора дозволяють оцінити...

ж) термоелементи. б) болометри. в) спектрофотометри. г) разом а) та б).

1. Випадкові похибки вимірювання пропусканя світла на спе-

ктрофотометрах лежать в інтервалі..

а) ±0,03 до ±0,1. б),001 до±0,1. в) ±0,1 до ±1. г) ±0,002 до

±0,01.

1. Спектром поглинання називають...

а) розподіл за частотами значень молярного коефіцієнта погли- нання. б) розподіл за довжинами хвиль молярного коефіцієнта по- глинання. в) і те й інше. г) жодне з них.

1. Зсув смуги поглинання убік більш довгих хвиль називається...

а) батохромним зсувом. б) гіпсохромним зсувом. в) переходом Рідберга. г) принципом Франка – Кондома.

1. Кривою фотометричного титрування називають...

а) графік залежності виправленої оптичної густини від об'єму титрування. б) графік залежності інтенсивності випромінювання, яке пройшло через розчин, від об'єму титранту. в) графік залежно- сті зміни молярного коефіцієнта поглинання від об'єму титранту. г) усе перераховане.

1. Умовам: εS>0; εP =εt>0 відповідає графік …

А А

* 1. б)

V**t** V**t**

А А

в) г)

V**t** V**t**

1. Умовам: εS = εP =0; εt>0 відповідає графік...

Див. рисунок до задачі 17.

1. Умовам: εS > εt >0; εP=0 відповідає графік...

Див. рисунок до задачі 17.

1. Якщо Т=0,1, то оптична густина дорівнює... а) 1,000. 6) 0,100. в) 0,010. г) 0,00.
2. Якщо А=0,345; ℓ = 2 см, С = 4,25∙10-4 М,то ε=... а) ε =345 б) ε = 406. в) ε = 305. г) ε = 412.
3. Якщо Сст =1,3∙10-5М; Ах=0,28; Ах+ст=0,35,то згідно з методом добавок Сх дорівнює...

а) 3,2∙10-5. б) 1,6∙10-5. в) 7,2∙10-5.г)5,2∙10-5.

*Контрольні запитання та завдання*

1. Охарактеризуйте такі поняття, як коефіцієнт поглинання та оптична густина. Який зв'язок між ними?
2. Запишіть математичний вираз основного закону світлопогли- нання. Поясніть фізичний зміст коефіцієнта молярного світлопог- линання.
3. У чому полягає сутність поняття адитивності оптичної гус- тини?
4. Які фактори можуть призвести до порушення лінійної залеж- ності оптичної густини від концентрації?
5. В яких одиницях зображують графік спектра поглинання?
6. Що характеризує смуга поглинання в спектрі?
7. Як вибрати довжину хвилі (світлофільтр) для аналізу світло- поглинання речовини?
8. За яких значень Т та А забезпечується мінімальна похибка ви- мірювання?
9. У чому полягає особливість фотометричного визначення за- ліза в присутності нікелю, хрому й марганцю та двох барвників без попереднього їхнього поділу?
10. Як вибрати концентрацію розчину для аналізу його за світ- лопоглинанням речовини?
11. Наведіть приклади використання у фотометричному ана-

лізі реакцій комплексоутворення для одержання зафарбованих ре- човин.

1. Наведіть приклади використання у фотометричному ана- лізі з тією ж метою реакція окислювання-відновлення, утворен-

ня малорозчинних сполук, синтезу й руйнування органічних сполук.

1. Як вибрати довжину хвилі для аналізу розчину за світлопог- линанням речовини, якщо в спектрі поглинання спостерігається кілька максимумів?
2. У чому полягає сутність методу порівняння у фотометрич- ному (спектрофотометричному) аналізі?
3. У чому полягає сутність методу стандартних добавок у фо- тометричному аналізі та які його особливості?
4. У чому полягає сутність методу градуювального графіка у фотометричному аналізі?
5. Які особливості застосування рівняння градуювального гра- фіка, параметри якого обчислюються за методом найменших квад- ратів?
6. У чому полягають особливості методу диференціальної фо- тометрії у фотометричному методі аналізу?
7. У чому полягають особливості методу фотометричного (спе- ктрофотометрнчного) титрування?
8. У чому сутність фотометричного визначення суміші зафар- бованих речовин без їхнього поділу?
9. Наведіть приклади фотометричного визначення речовин за їх власним світлопоглинанням.
10. Назвіть основні вузли приладів, що застосовуються для ана- лізу за світлопоглинанням; поясніть їхнє призначення.
11. Охарактеризуйте особливості спектрофотометрії в ультра- фіолетовій ділянці спектра.
12. У чому полягає сутність і призначення нульових розчинів та

розчинів порівняння?

1. Який фізичний зміст молярного коефіцієнта поглинання? Від яких факторів залежать: а) температура; б) довжина хвилі світла, яке проходить через поглинальний шар; в) концентрація розчину; г) природа речовини?
2. Які електронні переходи обумовлюють велику висоту мак- симуму в спектрі поглинання: а) усередині атома; б) від атома до атома?
3. Виведіть оптимальне значення Т та А, за яких забезпечуєть- ся найменша відносна похибка вимірювання.
4. У чому сутність якісного аналізу розчинів за світлопогли- нанням?
5. Назвіть особливості спектрофотометрії в ультрафіолетовій ділянці спектра.
6. Які особливості інфрачервоних спектрів? Яка природа по- глинання в інфрачервоній ділянці спектра?
7. На чому заснований якісний аналіз за даними поглинання в інфрачервоній ділянці спектра?
8. Наведіть приклали кількісних визначень за даними погли- нання в інфрачервоній ділянці спектра: а) в неорганічній хімії, б) в органічній хімії.
9. Назвіть переваги та недоліки спектрофотометрії в інфрачер- воній ділянці спектра.
10. Назвіть фотометричні прилади, призначені для роботи у ділянках спектра: а) видимій; б) ультрафіолетовій; в) інфрачер- воній.

##### Люмінесцентний аналіз.

***Теоретичні засади методу***

Згідно з визначенням С. І. Вавілова, люмінесценцією називають світіння, надлишкове над температурним, з тривалістю не менше ніж 10-10с, що перевищує період світлових коливань. Від випромінювання нагрітих тіл вона відрізняється своєю нерівноважністю: люмінесценція практично не використовує теплової енергії випромінюючої системи, тому її часто називають холодним світлом. Це визначення відрізняє люмінесценцію також від усіх інших видів нерівноважного світіння - розсіювання та відображення світла, комбінаційного розсіювання, випромінювання Вавілова - Черенкова і т. д.

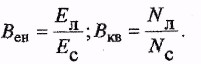
Люмінесценція виникає в результаті електронного переходу під час повернення часток зі збудженого стану в нормальний. Таким чином, молекула перетворює поглинену енергію у власне випромінювання. Цим люмінесценція також відрізняється від процесів невласного випромінювання - розсіювання та відображення світла. Речовини, що люмінесціюють, можуть знаходитися в будь- якому агрегатному стані.

У збуджений стан частинки речовини, що люмінесціюють, можуть переходити під дією світла і тоді люмінесценцію називають фотолюмінесценцією (флуоресценцією або фосфоресценцією), під дією рентгенівського випромінювання - відповідно рентгенолюмінесценцією, у результаті хімічної реакції - хемілюмінесценцією і т. д.

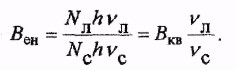
*Енергетичний і квантовий виходи люмінесценції*

Ефективність перетворення енергії поглиненого світла в енергію люмінесценції характеризується енергетичним і квантовим виходами люмінесценції. Відношення випромінюваної енергії люмінесценції до енергії поглиненого світла називають енергетичним виходом люмінесценції, а відношення числа випромінюваних квантів до числа поглинених - квантовим виходом люмінесценції.

Якщо *Веи* - енергетичний, а *Вкв*- квантовий вихід люмінесценції, *Ел* і *Ес -* відповідно енергія люмінесценції й енергія поглиненого світла, а *Nл i Nс -* число випущених і поглинених квантів, то очевидно, що



Зв'язок між *Вен* і *Вкв* легко установити, якщо врахувати, що енергія N квантів Е = *Nhv* :

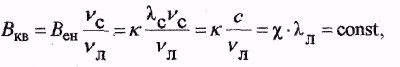


Залежність енергетичного виходу люмінесценції від довжини хвилі світла, що збуджує, відповідає закону Вавілова. Тобто енергетичний вихід люмінесценції зі збільшенням довжини хвилі світла, що збуджує, спочатку зростає пропорційно довжині хвилі, потім залишається постійним і після досягнення деякої граничної довжини хвилі різко спадає.

З урахуванням пропорційності енергетичного виходу довжині хвилі світла:



і співвідношення λ=С/ν, одержуємо

(4)

тобто пропорційність енергетичного виходу довжині хвилі поглиненого світла (4) означає сталість квантового виходу люмінесценції в цьому спектральному інтервалі. Очевидно, чим більший квантовий вихід люмінесценції, тим меншою є кількість речовини, що люмінесціює; її можна визначити за світінням.

*Інтенсивність люмінесценції*

Лінійна залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації

(5)

матиме місце за умови сталості таких факторів, як квантовий вихід, інтенсивність світла, що збуджує, і т.д. Також істотною є умова низької концентрації речовини, що люмінесціює.

Зі збільшенням концентрації умова εℓс ≤ 10-2 буде порушуватися і залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації буде відхилятися від лінійної. У випадку досить великої концентрації інтенсивність люмінесценції взагалі може зменшуватися, тобто може початися так назване концентраційне гасіння люмінесценції. У зв'язку з цим верхня межа концентрації розчину в люмінесцентному аналізі звичайно не перевищує 10-3... 10-4моль/л.

*Гасіння люмінесценції*

Концентраційне гасіння люмінесценції за С. І. Вавіловим в широкому інтервалі концентрацій у багатьох випадках описується рівнянням



де *В* і *Во -* вихід люмінесценції, якщо концентрація *С >* 0; Со - гранична концентрація, після досягнення якої розвивається концентраційне гасіння; *к -* стала.

*Приклади розв'язування типових задач*

Приклад 1. Для визначення свинцю в соляній кислоті 0,2 мл аналізованого розчину (ρ = 1,19 г/мл) заморозили рідким азотом, потім записали сплеск люмінесценції під час розморожування розчину *(Іх* = 20 поділок шкали).

Аналогічно зареєстрували сплеск люмінесценції аналізованого розчину з добавкою 0,4 мл розчину свинцю, що містить 0,02 мкг свинцю в 1,0 мл (*Іх+ст*. = 40 поділок шкали ).

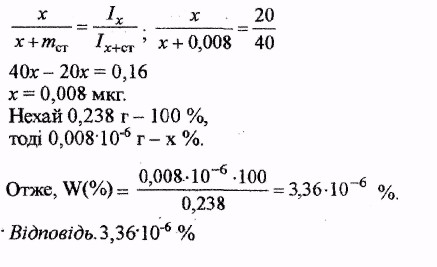
Обчислити масову частку (%) в аналізованій пробі.

*Розв'язування*

Припустимо, що в наважці mн міститься *х* мкг свинцю:

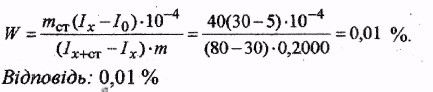


Тоді



**Приклад 2**. Для визначення рибофлавіну (вітаміну В2) методом добавок наважку харчового продукту масою 0,2000 г розчинили і після відповідної обробки виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину: *Іх* = 30. Після додавання стандартного розчину, що містить 40 мкг вітаміну В2, інтенсивність люмінесценції збільшилася до *Іх+ст.* = 80. Визначити масову частку (%) вітаміну В2 у продукті, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину дорівнює 5.

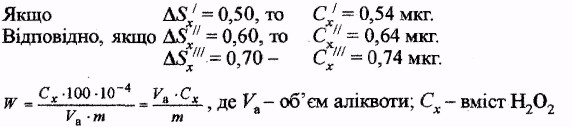
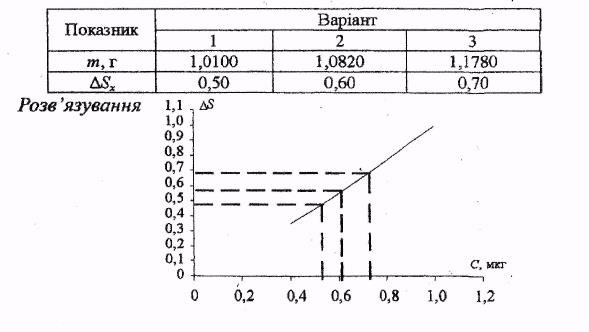
*Розв'язування*

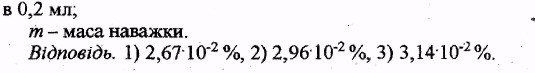


**Приклад 3.** Під час аналізу технічного продукту на вміст Н2О2 хемілюмінесцентним методом наважку масою ***m*** г розчинили в 100,0 мл і в чарунки кювети відібрали по 0,20 мл досліджуваного й стандартного розчинів. Кювету помістили у прилад з фотопластинкою і додали в кожну чарунку суміш лужного розчину люмінолу й сульфату міді. Пластинку фотометрували на МФ-2.

Значення ∆S для чотирьох стандартних розчинів, що містять 0,4; 0,6; 0,8 і 1,0 мкг H2O2, становили 0,35; 0,55; 0,77 і 1,00 відповідно.

Обчислити масову частку (%) пероксиду водню в пробі за такими даними:



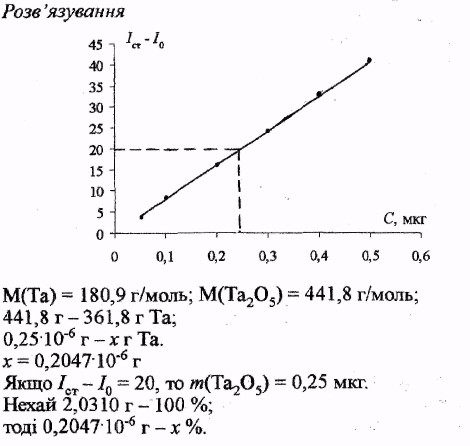


**Приклад 4**. Наважку діоксиду кремнію масою 2,0310 г розклали фтороводневою кислотою, додали розчин родаміну 6Ж і бензолу. Інтенсивність флуоресценції екстракту виміряли відносно розчину холостого досліду, проведеного в тих же умовах. Одержали, що

*Іх* - *І0*=20. /

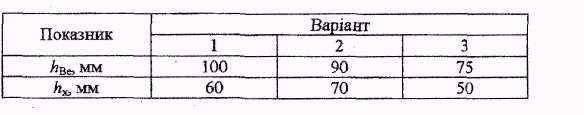
Для побудови градуювального графіка до розчину, що містить 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 і 0,50 мкг Та2О5 додали родамін 6Ж і екстрагували бензолом. Виміряли флуоресценцію екстрактів відносно флуоресценції нульового розчину й одержали (*Іх* - *І0*): 4, 8, 16, 24, 33, 41 відповідно.

Обчислити масову частку (%) танталу в SiO2.

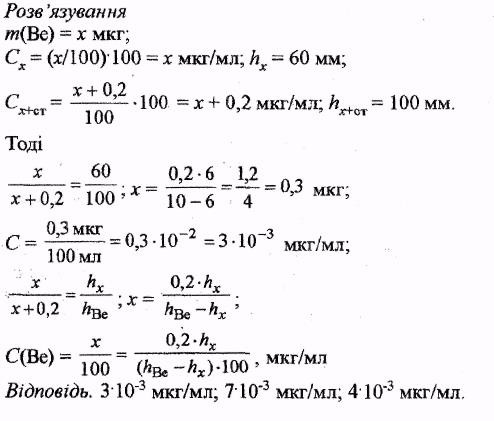


**Приклад 5**. Під час аналізу стічних вод на вміст берилію пробу об'ємом 100,0 мл упарили до 1,0 мл і додали розчини ацетатного буферу та дибензоїлметану. Після введення в розчин ізоамілового спирту відокремили органічну фазу і зняли спектр фосфоресценції отриманого комплексу берилію за температури рідкого азоту.

Паралельно приготували таку ж пробу з уведенням 0,2 мкг берилію і зняли спектр її фосфоресценції; виміряли висоти піків в обох пробах *hx* і *h*Ве і одержали такі дані:



Обчислити концентрацію (мкг/мл) берилію в аналізованому розчині.



*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Під час флуориметрування серії стандартних розчинів тіаміну отримали такі дані (покази флуорометра для контрольного розчину 0,15):



Чому дорівнює концентрація (%) розчину, що досліджується, якщо покази флуорометра 0,46, а для його контрольного розчину 0,07?

1. Інтенсивність люмінесценції досліджуваного розчину алюмінію в 8-оксихінолші 0,99 у. о. Визначити концентрацію алюмінію в цьому розчині *(мкг/мл),* якщо інтенсивність люмінесценції стандартного розчину, що містить 5 мкг алюмінію в 1 мл, за тих же умов 0,45 у. о. Інтенсивність люмінесценції в умовах визначення пропорційна концентрації алюмінію.
2. Осмій каталізує реакцію окиснення люцигеніну пероксидом водню, що супроводжується зменшенням люмінесценції розчину. Люмінесценція стандартних розчинів досягає 25 одиниць відліку за шкалою люмінесцентного фотометра за певні проміжки часу:



Визначити концентрацію осмію в розчині, якщо 25 поділок на шкалі фотометра досягаються за 4,42 хв.

1. Визначити вміст алюмінію в соляній кислоті (густина 1,18) за нижченаведеними даними люмінесцентного визначення його із саліцилаль-о-амінофенолом. Із 7,00 мл аналізованої кислоти (після випаровування, розчинення в кислотному буфері) приготовано три розчини: а) без додавання А13+; б) з додаванням 0,04 мкг А13+ ; в) з додаванням 0,08 мкг А13+. До цих розчинів, а також до холостого розчину додана однакова кількість саліцилаль-о-амінофенолу. У результаті вимірювання люмінесценції отримали такі дані:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***m*** А13+, мкг | 0 | *х* | *х*+0,04 | *х*+0,08 |
| Інтенсивність | 2 | 11 | 17 | 21 |

1. Для визначення вітаміну В12 методом добавок наважку харчового продукту масою 0,2500 г розчинили і після відповідної обробки виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину: *І*х= 36. Після додавання стандартного розчину, що містить 25 мкг вітаміну В12 в продукті, інтенсивність люмінесценції холостого розчину дорівнює 6.
2. Чому дорівнює концентрація розчину, що досліджується, якщо флуорометр показує значення 0,64, для контрольного – 0,12, для стандартного розчину (1,2 мкг/мл) - 0,47, а його контрольного - 0,08.
3. Розрахувати концентрацію елемента в розчині за такими даними:

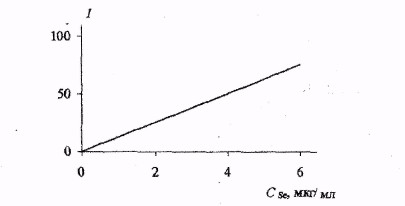


1. Під час аналізу розчину рибофлавіну покази флуорометра становили 0,38, а контрольного розчину - 0,06. Яка концентрація розчину рибофлавіну, якщо під час флуориметрування його стандартного розчину з вмістом 1 мкг/мл флуорометр показував значення 0,68, а контрольного розчину - 0,04?
2. Під час флуориметрування серії стандартних розчинів сахарози отримані такі дані (покази флуорометра для контрольного розчину 0,18):



Яка концентрація розчину, що досліджується, якщо покази флуорометра для нього 0,38, а для контрольного розчину - 0,05?

1. Наважку напівпровідникового металу 0,75 г розчинили в 10 мл розчинника і з 1 мл отриманого розчину після оброблення приготували 25 мл розчину, інтенсивність люмінесценції якого виявилась 35 у.о. Визначити вміст домішки селену в цьому металі, користуючись градуювальним графіком, наведеним на рисунку.



1. Нижче наведені результати вимірювання квантового виходу флуоресценції органолюмінофору *X* зі зростанням його концентрації у водному розчині:

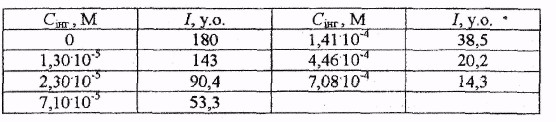


Як можна інтерпретувати одержані результати?

1. Наважку уранової руди масою 0,1500г розчинили і після оброблення розчину розбавили водою до 100,0 мл. Інтенсивність флуоресценції розчину 60,0 у.о. Після додавання до 20 мл цього розчину 5,0 мкг урану інтенсивність флуоресценції зросла до 110,0 у.о. Розрахувати масову частку урану (%), вважаючи, що інтенсивність флуоресценції пропорційна концентрації урану, а інтенсивність флуоресценції контрольного досліду еквівалентна флуоресценції 1 мкг урану. Яка кількість урану *(кг)* міститься 1т

руди?

1. На основі даних, які характеризують залежність інтенсивності флуоресценції розчину сполуки люмінолу з аміачним комплексом міді та пероксидом водню від концентрації інгібітору - флороглюцину.



1. побудувати графік залежності lg*І* від lg*C*iнг i на його основі отримати аналітичний вираз цієї залежності у вигляді функції lg*І* = f(lgCiнг);
2. виходячи з функції lg*І* = f(lgCiнг), розрахувати коефіцієнт чутливості флуориметричного визначення флороглюцину.
3. Для різних значень оптичної густини люмінесцентного розчину (від 0,001 до 2,000) розрахувати відносну похибку, обумовлену використанням замість точної формули *І = ЕкІо*(1-10-kℓC) спрощеної формули *І=2,303ЕкІокℓС* і записати результати розрахунку у вигляді таблиці. За даними таблиці побудувати графік залежності відносної похибки від оптичної густини люмінесцентного розчину. За якого значення оптичної густини відносна похибка не перевищує: а) 1 %; б) 5 %.
4. Інтенсивність флуоресценції розчинів, що містять комплекс алюмінію з саліцилаль-о-амінофенолом, з урахуванням концентрації гасінням описується емпіричною формулою



де *І* - інтенсивність флуоресценції, у.о.; *С* - концентрація алюмінію, мкг/мл. Вплив концентраційного гасіння в наведеній формулі враховується співмножником е-0,13С.

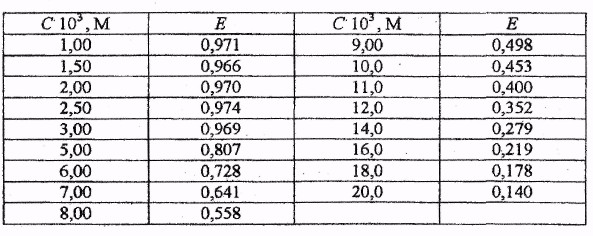
А. Користуючись емпіричною формулою, побудувати графік залежності *І* від *С* і визначити ділянку його лінійності (ділянку, де

різниця між сигналом та величиною, що розрахована з використанням лінійного наближення, не перевищує 5 %). Б. Оцінити коефіцієнт чутливості визначення алюмінію із саліцилаль-о-амінофенолом *(мкг/мл),*

В. Вважаючи, що в наведеній вище формулі член е-0,13С = 1, побудувати графік залежності *І* від С, нехтуючи концентраційним гасінням.

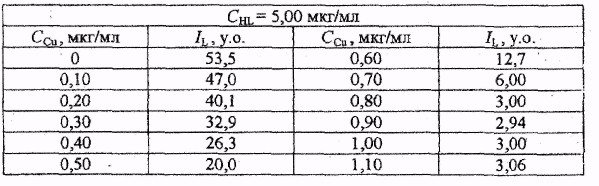
Г. Порівнюючи обидва графіки, визначити діапазон концентрацій, в якому концентраційним гасінням можна знехтувати (тобто діапазон, в якому різниця сигналів, розрахованих з участю і без участі гасіння, не перевищує 5 %).

1. У таблиці наведені результати зміни квантового виходу родаміну Б зі зміною його концентрації в метанолі:



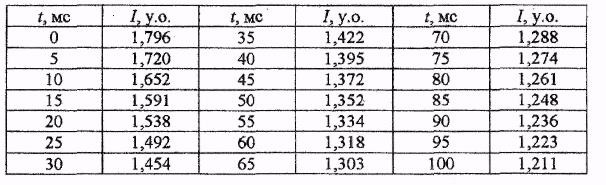
Які характеристики можна отримати з цих даних?

1. 2-(о-оксифеніл)-бензоксазол (HL) має зелену флуоресценцію, яка слабшає в присутності іонів Сu(ІІ). Вважаючи, що послаблення флуоресценції пов'язано з утворенням комплексної сполуки, яка не флуоресціює, визначити його склад, використовуючи такі дані:



Яке співвідношення компонентів у комплексі міді з 2-(о-оксифеніл)- бензоксазолом? Молярна маса: M(HL) = 212,22; M(Cu) = 63,5.

1. У таблиці наведені результати вимірювання з довжиною хвилі λ інтенсивності фосфоресценції розчину, який містить суміш двох сполук *X* і У:



За цими даними: а) оцінити відносну концентрацію обох речовин у розчині, враховуючи, що чутливість фосфориметричного визначення речовин *X* та У, якщо довжина хвилі λ однакова; б) визначити середній час життя молекул *X* і У у збудженому стані.

1. Наважку руди масою 0,2500 г, яка містить цирконій, перевели в розчин, об'єм якого довели до 25,0 мл. Потім 2,00 мл цього розчину помістили в мірну колбу на 25,0 мл, додали морин і виміряли інтенсивність флуоресценції. Вона дорівнювала 35 у. о. Стандартний розчин цирконій-моринового комплексу, який містить 2 мкг цирконію в 25,0 мл, має флуоресценцію 70 у.о. В обидва розчини ввели залишок ЕДТА, що гасить флуоресценцію цирконій- моринового комплексу. Остаточна флуоресценція для розчину, що аналізується, дорівнює 3 у. о., а для стандартного розчину - 4 у. о. Розрахувати масову частку (%) цирконію в руді.

*Тести*

* 1. Люмінесценція - це...

а) теплове випромінювання, б) поглинання світла, в) світіння атомів, г) світіння іонів, д) світіння молекул.

* 1. Внутрішня конверсія - це...

а) перехід електронів без випромінювання, б) перехід з випромінюванням, в) перехід з одного рівня на інший.

* 1. Форма спектра флуоресценції...

а) залежить від λ світла, що збуджує, б) не залежить від λ світла, що збуджує, в) залежить від температури, г) залежить і від температури, і від λ*.*

* 1. Спектр флуоресценції та його максимум порівняно зі спект- ром поглинання та його максимумом завжди зсунені в область...

а) більших λ*.* б) менших λ*.* в) більших ν. г) більших λ*,* тобто менших ν.

* 1. Флуоресценція - переходи з випромінюванням між станом... а) однакової мультиплетності. б) різної мультиплетності.
  2. Фосфоресценція - це перехід з випромінюванням між станом...

а) однакової мультиплетності. б) різної мультиплетності.

* 1. Спектр люмінесценції - це залежність...

а) інтенсивності випромінювання від λ. б) енергії випромінювання від λ*.* в) інтенсивності від енергії випромінювання.

* 1. Час життя люмінесценції - це час, за який інтенсивність випромінювання зменшиться...

а) у 2 рази; б) в 10 разів; в) в ℓ разів.

* 1. Квантовий вихід - це відношення...

а) числа квантів, що не випромінювались, до числа, що випромінювалися, б) числа квантів, що не випромінювались, до числа, що поглинались, в) числа квантів, що не випромінювались, до числа, що не поглинались.

* 1. Хемілюмінесценція має прояв під час...

а) проходження хімічних реакцій, б) дії світла, в) дії

температури.

* 1. Сонолюмінесценція - світіння в разі збудження...

а) ІЧ. б) УФ. в) УЗВ. г) мікрохвильовим випромінюванням.

* 1. Чутливість люмінесценції має значення в моль/л...

а) 10-3. б) 10-5. в) 10-7. г) 10-9. д) правильної відповіді немає.

* 1. Який індикатор використовується в хемілюмінесценції?

а) метиловий оранжевий, б) лофін, в) фероїн, г) дифеніламін.

* 1. Рекомбінаційна люмінесценція найчастіше спостерігається у...

а) газах, б) рідинах, в) твердих речовинах, г) кристалофосфорах.

* 1. Кандолюмінесценція спостерігається під впливом... а) дії світла, б) механічної дії, в) температури.

*Контрольні запитання*

1. Чому за кімнатної температури не всі речовини люмінесціюють?
2. Чи являє собою люмінесценція як рівноважний процес?
3. Чим пояснюється більш висока селективність люмінесцентних методів аналізу порівняно із фотометричними? Чому флуоресцентні методи більш чутливі, ніж фотометричні?
4. Що називається люмінесцентним випромінюванням і яка його природа?
5. Які види люмінесценції розрізняють залежно від способу збудження?
6. Що таке фосфоресценція й флуоресценція?
7. На чому ґрунтується якісний люмінесцентний аналіз?
8. Які приклади кількісного визначення методом люмінесценції в техніці, сільському господарстві, медицині і т. д. Вам відомі?
9. Яка залежність використовується в кількісному люмінесцен- тному аналізі?
10. Які основні вузли мають прилади люмінесцентного аналізу та яка схема флуориметра?
11. Які переваги й недоліки люмінесценції?
    * 1. *Нефелометрія та турбідиметрія Теоретичні засади методу*

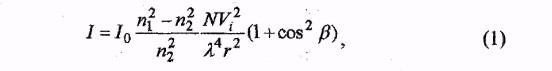
Нефелометричний і турбідиметричний методи застосовують для аналізу суспензій, емульсій та інших мутних середовищ.

Інтенсивність пучка світла, що проходить через таке середовище, зменшується за рахунок розсіювання та інших процесів взаємодії світла з вагомими частинками.

Нефелометричний метод визначення концентрації ґрунтується на вимірюванні інтенсивності світла, яке розсіюють вагомі частинки, а турбідиметричний - на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через це середовище.

*Розсіювання світла*

Розсіювання світла частинками, розміри яких перевищують довжину хвилі світла, що проникло через мутне середовище, називають розсіянням Мі за прізвищем ученого, який розробив теорію цього явища (1908 p.). Згідно із законом Релея інтенсивність світла, розсіяного цими частинками,



де *n1* і *n2 -* показники заломлення світла частинками та середовищем відповідно; *N -* загальне число частинок, що розсіюють світло; *Vi -* об'єм даної частинки; λ - довжина хвилі світла, що падає; r - відстань до приймача розсіяного світла, β - кут між світлом, що падає, і тим, що розсіюється.

За наявності крупних часток, діаметр яких вимірюється, наприклад, десятками нанометрів, закон Релея не виконується, однак це не викликає особливих труднощів в аналітичній роботі, оскільки зв'язок концентрації з інтенсивністю встановлюють за

градуювальним графіком. У дослідженнях заданої системи показники заломлення *n1* і *n2* залишаються сталими, r i β залежать від конструкції приладу й теж не змінюються. За цих умов залежність (1) переходить у рівняння



Множник 1/λ4 вказує на швидке зростання інтенсивності розсіяного світла зі зменшенням довжини хвилі світла, що падає. Концентрація, за визначенням, характеризує число частинок в одиниці об'єму:



де *V -* об'єм суспензії; *NA -* стала Авогадро.

З урахуванням (3) інтенсивність розсіяного світла



Якщо строго дотримуватися умов приготування суспензій, об'єми суспендованих частинок будуть приблизно однаковими, а їх розміри задовільно відтворюватимуться з досліду до досліду. Якщо *V*, *Vλ λ* сталі величини, то рівняння (4) набуде вигляду



або



Рівняння (6) показує, що відношення інтенсивності розсіяного світла до інтенсивності світла, яке падає, пропорційне концентрації вагомих частинок. Градуювальний графік у координатах *І/І 0* як функція *С* буде лінійний.

З рівняння (6) випливає, що



тобто уявна оптична густина *А*уявн зменшується зі зростанням концентрації, оскільки зі збільшенням концентрації збільшується число частинок, що розсіюють світло, тому й інтенсивність розсіяного світла підвищується.

Згідно з рівнянням (7), графік у координатах *Ауяв -* lg*C* буде лінійним напротивагу графіку в координатах *Ауяв* - *С.*

За умови достатнього розведення розчину інтенсивність світла *Іt*, що пройшло через суспензію або інше каламутне середовище, описується рівнянням, яке має, за сталості деяких умов, вигляд, аналогічний закону Бугера – Ламберта – Бера:



де ℓ - товщина шару, а k іноді називають молярним коефіцієнтом мутності розчину.

Рівняння (8) справедливе за строгої сталості умов отримання суспензії.

*Прилади для нефелометричного й турбідиметричного визначення*

Пучок світла, який має інтенсивність *І*о, від електричної лампи розжарювання падає на кювету із суспензією або емульсією, що аналізується і частково розсіюється вагомими частинками.

Інтенсивність розсіяного світла позначають *І,* інтенсивність світла, що пройшло через кювету, *Іt*. Розсіяне світло спостерігається під прямим кутом у напрямку до світла, що падає. Інтенсивність розсіяного світла і світла, що пройшло через суміш, яку аналізують, може бути виміряна за допомогою фотоелементів або візуально. У нефелометрі НФМ, який випускається промисловістю, інтенсивність розсіяного світла вимірюють візуально. Для вимірювання інтенси- вності світла, що пройшло через мутне середовище, успішно використовуються фотоелектроколориметри. Кількісні визначення проводяться методом градуювального графіка. У випадку нефелометричяих вимірів, відповідно до рівняння (7) або (8), графік

будується в координатах І/І0 - *С* або *Ауяв* - lg*C*, а в разі турбідиметричних вимірювань - у координатах *А - С.* Відомі також методики турбідиметричного титрування, що ґрунтуються на реакціях утворення осадів малорозчинних сполук. Під час титрування, наприклад, магнію фосфатом оптична густина збільшується, оскільки збільшується концентрація вагомих частинок фосфату магнію, а після досягнення точки еквівалентності вона залишається сталою.

Основною перевагою нефелометричних й турбідиметричних методів є їх висока чутливість, що особливо цінно стосовно елеме- нтів або іонів, для яких відсутні кольорові реакції й не розроблені колориметричні (фотометричні) методи. На практиці широко за- стосовують нефелометричне визначення хлориду й сульфату у при- родних водах та аналогічних об'єктах. За точністю турбідиметрія та нефелометрія поступаються фотометричним методам, що пов'язано, головним чином, із труднощами отримання суспензій, які мають однаковий розмір частинок, стабільність за часом та ін. До звичайних невеликих похибок фотометричного визначення додаються помилки, пов'язані із недостатньою відтворюваністю хіміко-аналітичних властивостей суспензій.

*Приклад розв'язування типової задачі*

**Приклад.** Для побудови градуювального графіка під час нефелометричного визначення сульфат іона 25,0 мл розчину H2SO4, що містить 0,1075 мг/мл SO3, помістили в мірну колбу на 100 мл.

Потім у мірних колбах на 100 мл, що містили 20,0; 15,0; 10,0; 6,00 і 2,00 мл цього розчину, приготували суспензії BaSO4 і виміряли уявну оптичну густину кожної з них. Одержали такі результати:



За цими даними побудували градуювальний графік. Аналізований розчин 50,0 мл розбавили в мірній колбі на 100 мл.

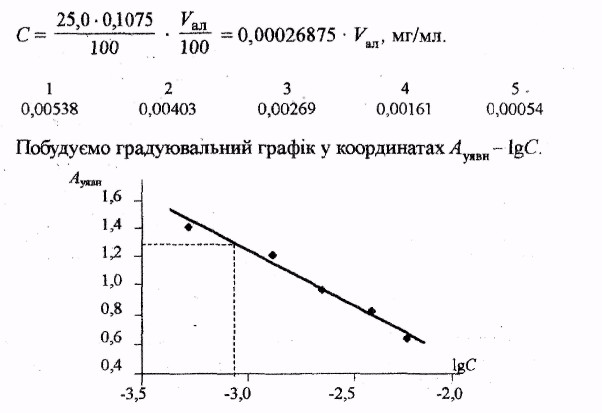
Потім 10,0 мл; цього розчину перенесли в мірну колбу місткістю 100 мл, приготували в ній суспензію BaSO4 і довели водою до мітки.

Уявна оптична густина цього розчину виявилася такою:

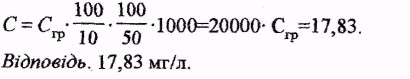


Визначити вміст SO3 в аналізованому розчині *(мг/л). Розв'язування*

Знайдемо концентрації каліброваних розчинів. Для всіх розведень формула розрахунку має вигляд:



За графікам знайдемо lg*C*, а потім С (Сгр) для досліджуваних розчинів. За формулою розведень знаходимо вміст SO3 в аналізованих розчинах *(мг/л).*



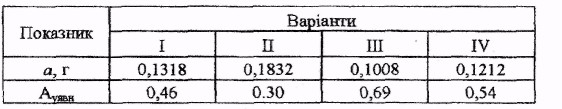
*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Для нефелометричного визначення сірки в кам'яному вугіллі приготували стандартний розчин, розбавивши 2,5 мл 0,0100 М H2SO4 водою до 1000,0 мл (розчин 1). Потім у мірні колби місткістю 100,0

мл додали 20,0; 15,0; 12,0; 8,0; 4,0 і 2,0 мл розчину 1, приготували в них суспензії BaSO4 і виміряли уявну оптичну густину кожної з них:



За цими даними побудували градуювальний графік. Наважку кам'яного вугілля *а* розчинили, розбавили водою до 1000,0 мл. Потім 20,0 мл цього розчину після відповідної обробки помістили в мірну колбу місткістю 250,0 мл, приготували в ній суспензію BaSO4 і довели водою до мітки. Уявна оптична густина розчину виявилася такою:



Визначити процентний вміст сірки в кам'яному вугіллі.

1. Під час нефелометричного визначення цинку для побудови градуювального графіка в мірні колби місткістю 50,0 мл ввели 18,0; 14,0; 10,0; 6,0 і 2,0 мл стандартного розчину солі цинку, що містить 5 мг/мл Zn, приготували в них суспензії К2Zn3[Fе(СN)6]2 і виміряли уявну оптичну густину кожної з них:



Аналізований розчин 25,0 мл помістили в мірну колбу місткістю 50 мл і приготували в ній суспензію K2Zn3[Fe(CN)6]2. Уявна оптична густина цього розчину виявилася такою:



Визначити вміст цинку в аналізованому розчині *(г/л).*

1. Для побудови градуювального графіка під час

нефелометричного визначення сульфат-іона 25,0 мл розчину H2SO4

що містить 0,215 мг/мл *SO*3 , помістили в мірну колбу на 100 мл.

Потім у мірних колбах на 100 мл, що містять 20,0; 15,0; 10,0; 6,00 і

2,00 мл цього розчину, приготували суспензії *BaSO*4 і виміряли уявну оптичну густину кожної з них:

*V* (*H*2*SO*4 ) , мл 20,0 15,0 10,0 6,0 2,0

*Aуявн*

0,71 0,82 1,00 1,18 1,42

За цими даними побудували градуювальний графік. Аналізований розчин 50,0 мл розбавили в мірній колбі на 100 мл. Потім 10,0 мл нього розчину перенесли в мірну колбу місткістю 100 мл, приготували в ній суспензію і довели водою до мітки. Уявна оптична густина цього розчину дорівнювала 1,30.

Визначити вміст (мг/л) *SO*3 в аналізованому розчині.

##### Тести

1. У турбідиметрії застосовують вимірювання...

а) під кутом 45°. б) під кутом 90°. в) лінійне. г) під будь-яким кутом.

1. У нефелометри застосовують вимірювання…

а) під кутом 45°. б) під кутом 90°. в) лінійне. г) під будь-яким кутом.

1. Каламутністю у турбідиметричних вимірюваннях називають... а) дифузійний потенціал. б) інтенсивність розсіяного

випромінювання. в) число частинок, що розсіюють. г) оптичну густину.

1. Як нефелометр можна використовувати…

а) полярограф. б) колориметр. в) флуориметр. г) спектрофотометр.

1. Для турбідиметричних вимірювань можна використовувати...

а) полярограф. б) колориметр. в) флуорометр. г) спектрофотометр.

1. Нефелометричний та турбідиметричний методи застосовують для аналізу...

а) забарвлених розчинів. б) незабарвлених розчинів. в) сплавів. г) суспензій. д) каламутей.

1. У випадку нефелометричних вимірювань графік будують у координатах...

а) *Aуявн* -С. б) *I*

*I*0 -С. в)

*Aуявн* - lg *C* . г) lg( *I*

*I*0 ) -С.

1. У випадку турбідиметричних вимірювань графік будують у координатах...

а) А-С. б) *I*

*I*0 -С. в)

*Aуявн* -С. г) lg( *I*

*I*0 ) -С.

##### Контрольні запитання та завдання

1. На чому ґрунтуються методи нефелометрії і турбідиметрії?
2. Запишіть рівняння основного закону світлового розсіювання (рівняння Релея) та охарактеризуйте величини, що входять у це рівняннях.
3. Виходячи з рівняння Релея, виведіть залежність уявної оптичної густини від концентрації речовини в суспензії, що аналізується.
4. Побудуйте графіки залежності

*Aуявн* від lg *C* .

*Aуявн*

від С,

*Tуявн*

від С та

1. Зобразіть оптичну схему нефелометра (НФМ). На якому принципі побудована дія цього приладу? Який порядок роботи на НФМ?
2. Яких вимог слід дотримуватися для забезпечення достатньої точності нефелометричних визначень?
3. Чому основним прийомом аналізу в нефелометрії є метод градуювального графіка?
4. Назвіть приклади нефелометричних визначень та умови проведення відповідного аналізу.
5. Як у методі турбідиметрії пов'язана інтенсивність світла, що пройшло через суспензію, з концентрацією речовини, що аналізується.
6. Яких вимог необхідно дотримуватися для забезпечення достатньої точності турбідиметричних визначень?
7. Які прилади використовують у методі турбідиметрії?
8. У чому сутність фотонефелометричного та фототурбідимеричного титрування?
9. Який вигляд мають криві нефелометричного та турбідиметричного титрування?
10. Назвіть переваги й недоліки методів нефелометрії й турбідиметрії.

#### АТОМНА СПЕКТРОСКОПІЯ

##### Емісійний спектральний аналіз Теоретичні засади методу

Кількісний атомно-емісійиий аналіз заснований на емпіричній залежності між інтенсивністю спектральної лінії обумовленого елемента та концентрацією його в пробі. У загальному вигляді ця залежність описується рівняннями, запропонованими:

Ломакіним (1930р.)

lg *I*  *b* lg *C*  lg *a*

### ( 1 )

та Шейбе (1931р.)

*I*  *aCb*

### ( 1 )

де ***I*** - інтенсивність спектральної лінії; ***C*** - концентрація елемента в пробі;

***a*** і ***b*** - емпіричні коефіцієнти, які характеризують процеси, що відбуваються на поверхні електродів ( ***a*** ) та у хмарі розряду ( ***b*** ).

Інтенсивність спектральних ліній елемента відразу ж після включення дуги або іскри сильно коливається. Час, необхідний для досягнення рівноваги фізико-хімічних процесів на електродах, визначають експериментальним шляхом за допомогою кривих випалювання або обіскрювання. Для цього включають дугу або іскру і через кожні 5 - 10 с переміщають касету спектрографа з фотографічною пластинкою. Після її проявлення за результатами фотометрування спектрограми будують криві випалювання або обіскрювання, відкладаючи на осі ординат почорніння ліній п'яти вибраних елементів, а на осі абсцис - тривалість горіння дуги чи іскри в секундах.

Інтенсивність спектральних ліній елементів, що мають невелику спорідненість з киснем, чи таких, що схильні до карбідоутворення, у

процесі обіскрювання зростає. Тому для одержання правильних результатів аналізу у випадку зйомки спектрів металів і сплавів необхідно перед експонуванням проводити попереднє обіскрювання або випалювання із закритою щілиною спектрографа. Оскільки умови порушення спектральних ліній можуть змінюватися в кожному досліді через коливання напруги в мережі або

зміни стану поверхні електродів у процесі експозиції, то вимірювання абсолютної інтенсивності спектральних ліній не може бути основою для кількісного аналізу.

У більшості випадків у кількісному спектральному аналізі використовують прийом, який ґрунтується на вимірюванні відносної інтенсивності, тобто на відношенні інтенсивності спектральних ліній

досліджуваного елемента ***I 1*** та елемента порівняння ***I 2*** , що

утворюють аналітичну пару ліній. Лінія обраного елемента має бути концентраційно чутлива, на лінії аналітичної пари не повинні накладатися лінії інших елементів, що містяться у пробі. Обидві лінії аналітичної пари повинні бути гомологічними, тобто належати або збудженим атомам, або іонам, мати близькі потенціали порушення і знаходитися поблизу в одній спектральній ділянці. Як лінію порівняння звичайно використовують слабку лінію елемента основи аналізованого металу, який не реагує на коливання його вмісту в пробі. Для аналізу гірських порід, промислових розчинів використовують лінію точної кількості елемента, який вводиться спеціально в усі проби, але не міститься в аналізованому матеріалі (внутрішній стандарт).

Для аналітичної пари ліній відношення *I*1*I*2 може бути подане

інакше. Виділивши в явному вигляді множник, що залежить від температури збурення, формулу (2) для лінії домішки й лінії порівняння можна записати так:

***I 1* ** ***a1 e***

* ***E1***

***kT C b*** , (3)

і

***I 2* ** ***a2e***

* ***E1***

***kT C b*** , (4)

Якщо вважати концентрацію елемента порівняння внутрішнього стандарту величиною постійною, то відносну інтенсивність лівій аналітичної пари можна записати у вигляді:

*I*1  *Ae*  (*E*1  *E*2 ) *Cb* . (5)

*I*2 *kT*

З рівняння (5) випливає, що інтенсивність аналітичної пари ліній залежить від температури збурення, а її зміна може призвести до появи похибок. Для гомологічної пари ліній їхні потенціали повинні бути однаковими ( ***E1* ** ***E 2*** ). Тоді залежність (5) набуде вигляду (3).

Приймаючи інтенсивність лінії порівняння ***I 2*** за постійну в даних

умовах аналізу величину і розділивши на неї рівняння Ломакіна- Шейбе, одержимо співвідношення

*I*1 

*I*2

*aCb*

*I*2

 *a**Cb*

. (6)

Логарифмування виразу (6) дає формулу, що лежить в основі всіх методів кількісного спектрального аналізу:

lg *I*1 *I*2

 *b* lg *C*  lg *a* . (7)

Усі кількісні методи атомно-емісійного аналізу за способами реєстрації спектрів розділяють на візуальні, фотографічні та фотоелектричні.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1.** Розрахувати почорніння (і перетворене почорніння) спектральної лінії на фотопластинці, якщо під час вимірювання інтенсивності світла, що пройшло через дану лінію, покази мікроамперметра дорівнюють 45 поділкам, а покази його для світла, що пройшло через пластинку, становлять 95 поділок.

*Розв'язування*

Почорніння на фотопластинці, викликане спектральною лінією, виражається формулою

***S*** = lg( *n*0  *n*) .Отже,

***S*** = lg 95

## 45

= 0,324; lg( 95 45 1) = 0,045.

*Відповідь*: 0,324 і 0,045.

**Приклад 2**. Відстань (х20) між двома спектральними лініями



заліза 3075,7 і 3083,7 ***A*** дорівнює 10,5 мм. Відстань від першої лінії

до лінії визначуваного елемента (убік другої лінії) дорівнює 8,4 мм.

Розрахувати довжину хвилі цього елемента і дисперсію для даної довжини хвилі.

*Розв'язування*

Дисперсію знаходимо як відношення ∆λ/∆ℓ;

∆λ/∆ℓ =

## 3083,7 • 3075,7 0.76

10,5



***A*** /мм

λ = λ +(λ -λ )ℓ /ℓ = 3075,7+(3083,7-3075,7)∙ ***8 ,4***

# 1 2 1 x 10 ,5



= 3082,1 ***A*** .

 

*Відповідь*. 0,76 ***A*** /мм; 3082,1 ***A*** .

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Визначити масову частку нікелю в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Ni*** ,% | 0,48 | 1,25 | 4,10 |
| ***S Ni*** | 0,05 | 0,25 | 0,82 |
| ***S Fe*** | 0,25 | 0,17 | 0,25 |

Аналізований зразок: ***S Ni*** = 0,70; ***S Fe*** = 0,35.

1. Визначити масову частку (%) марганцю в алюмінії, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Mn*** ,% | 0,22 | 0,78 | 1,15 |
| ***S Mn*** | 0,23 | 0,50 | 0,58 |
| ***S Al*** | 0,38 | 0,40 | 0,38 |

Аналізований зразок: ***S Mn*** = 0,41; ***S Al*** = 0,30.

1. Визначити масову частку ніобію в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Nb*** ,% | 0,10 | 0,87 | 2,43 |
| ***S Nb*** | 0,192 | 1,030 | 1,300 |
| ***S Fe*** | 0,590 | 0,610 | 0,590 |

Аналізований зразок: ***S Nb*** = 1,160; ***S Fe*** = 0,590;

1. Визначити довжину хвилі резонансної лінії в атомних спектрах елементів за енергією порушення резонансного рівня.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Елемент | K | Li | Cu | Be |
| Енергія порушення, eB | 1,6 | 1,9 | 2,8 | 5,3 |

1. Потенціал порушення для 4р-рівня атома кальцію 2,95 еВ. Визначити довжину хвилі спектральної лінії, що відповідає переходу з 4р-рівня на 48-рівень основного стану.
2. Аналізуючи алюмінієвий сплав на кремній за методом одного еталона, визначали степінь почорніння (S) лінії гомологічної пари в

спектрах еталона ( ***S Si*** = 1,09 і ***S Al*** = 0,37, коли ***C Si*** = 0,95%) і

аналізованого зразка ( ***S Si*** = 0,86 і ***S Al*** = 0,34).

Визначити процентний вміст кремнію у зразку, якщо ∆ ***S*** = 0 за умови ***C Si*** 0=0,45 %.

1. Для визначення олова в бронзі методом постійного графіка сфотографували на одній пластинці спектри чотирьох еталонів і одержали такі результати:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| ∆ ***S*** = ***S Sn*** - ***S Cu*** | 0,690 | 0,772 | 0,831 | 0,910 |
| ***C Sn*** ,% | 6,23 | 8,02 | 9,34 | 11,63 |

Спектр одного з еталонів знімали через триступеневий послаблювач; при цьому для обраної лінії Sn різниця рівня почорнінь двох ступенів ∆ ***S*** ступ=1,065.

Спектр аналізованого зразка зняли на іншій пластинці також через триступеневий послаблювач і одержали такі результати:

∆ ***S*** ступ=0,925 - різниця інтенсивності почорнінь двох ступенів обраної лінії олова; ∆ ***S*** х = 0,695 - різниця інтенсивності почорнінь ліній гомологічної пари Sn-Cu.

Визначити процентний вміст олова у зразку.

1. Визначити процентний вміст марганцю в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Mn*** ,% | 1,20 | 0,94 | 0,48 |
| ∆S | 0,47 | 0,39 | 0,17 |

Аналізований зразок має ∆Sх = 0,30.

1. Визначити процентний вміст нікелю в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Ni*** ,% | 1,86 | 3,80 | 10,23 |
| ***S Ni*** | 0,082 | 0,108 | 0,122 |
| ***S Fe*** | 0,062 | 0,066 | 0,047 |

Аналізований зразок має ***S Ni*** = 0,106 і ***S Fe*** = 0,067.

1. Визначити процентний вміст кремнію у сплаві, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Si*** | 0,63 | 1,65 | 3,86 |
| ***S Si*** | 0,186 | 0,189 | 0,191 |
| ***S Al*** | 0,184 | 0,184 | 0,184 |

Аналізований зразок має ***S Si***

= 0,190 та ***S Al***

= 0,184.

1. Визначити відсотковий вміст ванадію в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***CV*** ,% | 0,11 | 0,97 | 2,79 |
| ***SV*** | 0,228 | 1,015 | 1,328 |
| ***S Fe*** | 0,608 | 0,662 | 0,575 |

Аналізований зразок має ***SV***

= 1,190 і ***S Fe***

= 0,640.

1. Під час визначення кремнію в алюмінієвому сплаві ∆ ***S*** = 0

відповідала концентрації ***C Si***

***0***

= 1,70 %, а для еталона з

концентрацією ***C 1***

= 0,72 %

∆ ***S 1*** = -0,48. Побудувати градуювальний графік і визначити процентний вміст кремнію в досліджуваному зразку,

якщо ∆ ***S*** х =-0,24.

1. Під час визначення марганцю в алюмінієвому сплаві ∆ ***S*** = 0 відповідала концентрації ***C Mn*** , а для еталона з концентрацією С1, одержали ∆ ***S 1*** . Побудувати градуювальний графік і визначити процентний вміст марганцю в досліджуваному зразку, якщо одержали

такі значення ∆ ***S*** х :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Зразок | | | | |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ***C Mn*** ,% | 0,14 | 0,37 | 0,42 | 0,56 | 1,40 |
| ***C 1*** | 0,22 | 0,19 | 0,66 | 0,29 | 2,20 |
| ∆ ***S 1*** | 0,26 | -0,44 | 0,39 | -0,66 | 0,52 |
| ∆ ***S x*** | 0,14 | -0,25 | 0,25 | -0,34 | 0,27 |

1. Щоб побудувати градуювальний графік для визначення олова в бронзі, одержали такі дані:

***0***

***C***

,%

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 6,23 | 8,02 | 9,34 | 11,63 |
| 0,690 | 0,772 | 0,831 | 0,910 |

***Sn***

∆ ***S*** = ***S Sn*** - ***S Cu***

Фотометрування спектра, яке виконали через триступеневий послаблювач, показало, що для двох ступенів обраної лінії ***Sn***

∆ ***Sступ*** = 1,055. Під час фотометрування спектра зразка бронзи,

сфотографованого на іншій пластинці, для двох ступенів тієї ж ліній

***Sn*** одержали ∆ ***S ' ступ*** , а для аналітичної пари Sn-Cu у спектрі зразка

на тій же пластинці ∆ ***S ' x*** . Визначити процентний вміст олова у зразках за такими даними:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Зразок | | | | |
|  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ∆ ***S ' ступ*** | 0,930 | 0,920 | 0,890 | 0,900 | 0,910 |
| ∆ ***S ' x*** | 0,635 | 0,663 | 0,746 | 0,725 | 0,694 |

1. Визначити масову частку вольфраму в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***CW*** ,% | 0,48 | 1,25 | 4,10 |
| ***SW*** | 0,05 | 0,25 | 0,82 |
| ***S Fe*** | 0,25 | 0,17 | 0,25 |

Аналізований зразок: ***SW*** = 0,70; ***S Fe*** = 0,35.

1. Визначити масову частку хрому в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Cr*** ,% | 0,22 | 0,78 | 1,15 |
| ***S Cr*** | 0,23 | 0,50 | 0,58 |
| ***S Fe*** | 0,38 | 0,40 | 0,38 |

Аналізований зразок: ***S Cr***

= 0,41; ***S Fe***

= 0,30.

1. Визначити масову частку ніобію в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Nb*** ,% | 0,50 | 1,40 | 1,98 |
| ∆ ***S*** | 0,05 | 0,42 | 0,67 |

Аналізований зразок: ∆ ***S*** х = 0,20.

1. Визначити процентний вміст вольфраму в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***CW*** ,% | 1,20 | 0,94 | 0,48 |
| ∆ ***S*** | 0,47 | 0,39 | 0,17 |

Аналізований зразок має ∆ ***S*** х = 0,30.

1. Визначити процентний вміст міді в алюмінії, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Cu*** ,% | 1,86 | 3,80 | 10,23 |
| ***S Cu*** | 0,082 | 0,108 | 0,122 |
| ***S Al*** | 0,062 | 0,066 | 0,047 |

Аналізований зразок має ***S Cu*** = 0,106 і ***S Al*** = 0,067.

1. Визначити процентний вміст хрому в сталі, якщо під час фотометрування одержали такі дані:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Cr*** ,% | 0,63 | 1,65 | 3,86 |
| ***S Cr*** | 0,186 | 0,189 | 0,191 |
| ***S Fe*** | 0,184 | 0,184 | 0,184 |

Аналізований зразок мас ***S Cr*** = 0,190 і ***S Fe*** = 0,184.

1. Під час аналізу сталі на хром за методом трьох еталонів на мікрофотометрі МФ-2 вимірювали почорніння ( ***S*** ) ліній гомологічної пари в спектрах еталонів і досліджуваного зразка. Знайти відсотковий вміст хрому (***C Cr*** ) за такими даними:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C Cr*** ,% | 0,11 | 0,97 | 2,79 |
| ***SCr*** | 0,228 | 1,015 | 1,328 |
| ***S Fe*** | 0,608 | 0,662 | 0,575 |

Аналізований зразок має ***SCr*** = 1,190 і ***S Fe*** = 0,640.

1. Під час визначення олова в бронзі методом постійного графіка сфотографували на одній пластинці спектри чотирьох еталонів і одержали такі результати:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Еталон | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| ∆ ***S*** = ***S Sn*** -  ***S Cu*** | 0,690 | 0,772 | 0,831 | 0,910 |
| ***C Sn*** ,% | 6,23 | 8,02 | 9,34 | 11,63 |

Спектр одного з еталонів знятий через триступеневий послаблювач, при цьому для обраної лінії ***Sn*** різниця почорнінь

двох ступенів ∆ ***Sступ*** = 1,060.

Спектр аналізованого зразка сфотографували на іншій пластинці також через триступеневий послаблювач і одержали такі результати:

∆ ***S ' ступ*** = 0,875 - різниця інтенсивності почорнінь двох ступенів

обраної лінії олова; ∆ ***S ' x*** = 0,615 - різниця інтенсивності почорнінь

ліній гомологічної пари Sn-Cu.

Визначити процентний вміст олова у зразку.

1. Під час визначення кремнію в алюмінієвому сплаві ∆ ***S*** = 0

відповідала концентрації ***C Fe*** = 0,32 %, а для еталона з концентрацією С1 = 0,44 %

∆ ***S 1*** = 0,50. Побудувати градуювальний графік і визначити

процентний вміст кремнію в досліджуваному зразку, якщо

∆ ***S x*** = 0,38.

1. Під час визначення марганцю в алюмінієвому сплаві ∆ ***S*** = 0

відповідала концентрації ***C Mn*** = 0,19 %, а для еталона з

концентрацією ***C 1*** = 0,27 одержано ∆ ***S 1*** = 0,35. Побудувати

градуювальний графік і визначити процентний вміст марганцю в

досліджуваному зразку, якщо ∆ ***S x*** = 0,30.

1. Обчислити довжину хвилі резонансної лінії атома натрію, якщо енергія порушення резонансного рівня 2,1 еВ.



1. У спектрі проби між лініями заліза λ1 = 3042,66 ***A*** та



λ2 = 3045,08 ***A*** є ще одна лінія. Розрахувати довжину хвилі цієї лінії λx, якщо на екрані спектропроектора вона віддалена від першої лінії заліза на 1,5 мм, а від другої - на 2,5 мм.

1. Відстань (х20) між двома спектральними лініями заліза 3075,7



і 3083,7 ***A*** дорівнює 10,5 мм. Відстань від першої лінії до лінії

елемента, що визначається, (убік другої лінії) 8,4 мм. Розрахувати довжину хвилі цього елемента і дисперсію для даної довжини хвилі.

1. Для визначення довжини хвилі певної лінії λх вибрали дві лінії в спектрі нікелю з відомими значеннями довжини хвилі: λ1 = 438,52 та λ2 = 440,11 нм і на вимірювальній шкалі мікроскопа одержали такі

покази: ***b 1***

= 8,92; ***b 2***

= 11,53; ***bx***

= 10,08 мм. Розрахувати довжину

хвилі шуканої лінії у спектрі аналізованого зразка.

1. Розрахувати інтенсивність почорніння (і перетворене почорніння) спектральної лінії на фотопластинці, якщо під час вимірювання інтенсивності світла, що пройшло через дану лінію, покази мікроамперметра становили 37 поділок, а покази його для світла, що пройшло через фон пластинки, 83 поділки.
2. Визначити відносну інтенсивність даної спектральної лінії відносно спектральної лінії порівняння, якщо злиття ліній відбувається після ослаблення даної лінії оптичним клином з пропусканням 25 %,

*Тести*

* 1. Основними джерелами збудження в емісійній спектроскопії є…

а) полум'я. б) дуга. в) світло. г) ультразвук.

* 1. Світлочутливий шар фотопластини - це...

а) галогеніди срібла. б) сульфат барію. в) сульфід свинцю.

* 1. Рівняння Ломакіна має вигляд...

а) *I* = *acb* . б) lg *I* = *b* lg *c* - ***lg a*** . в) *I* = *ac* .

* 1. Температура дуги досягає...

а) 3500 °С. б) 5500 °С. в) 7500 °С. г) 8000 °С.

* 1. Суміш ацетилену з киснем має температуру горіння... а) 3000 °С. б) 5000 °С. в) 7000 °С. г) 8000 °С.

*Контрольні запитання та завдання*

1. Яка природа спектрів випромінювання?
2. Чому атомні спектри мають лінійчастий характер?
3. Якими квантовими числами описується енергетичний стан електрона в атомі? Що характеризують квантові числа ***n*** , ℓ, ***m*** ℓ, ***m S*** ?Сформулюйте правило Гунда.
4. Які електронні переходи називаються дозволеними, недозволеними, резонансними?
5. Назвіть основні правила добору.
6. Назвіть основні вузли спектральних приладів та поясніть їх призначення.
7. Які переваги й недоліки таких засобів збудження: а) полум'я; б) електрична дуга; в) конденсована іскра? В яких випадках застосовується як засіб збудження мікроіскра, плазмова дуга (плазмотрон), лазерний мікрозонд?
8. Дати порівняльну характеристику призми та дифракційної ґратки як диспергуючих пристроїв. Які переваги й недоліки призм, виготовлених зі скла та кварцу?
9. Які приймачі спектра використовуються в емісійній спектроскопії?
10. Для якої області довжин хвиль використовують спектральні фотопластинки? Що таке сенсибілізовані фотопластинки? Чим характеризується чутливість фотопластинки? Що таке експозиція?
11. Що називається почорнінням фотопластинки? В яких межах змінюється ця величина?
12. Що являє собою характеристична крива фотопластинки?
13. Які переваги та недоліки фотопластинки як рецептора?
14. Які фотоелементи використовують як приймачі спектра випромінювання?
15. На чому ґрунтується якісний спектральний аналіз? Які прилади використовуються в цьому аналізі?
16. Виведіть розрахункову формулу для визначення довжини хвилі лінії за вторинним стандартом (спектром).
17. Як виконується якісний спектральний аналіз? А. За допомогою планшетів спектральних ліній. Б. За "останніми" лініями.
18. На чому засновані методи кількісного спектрального аналізу?
19. Як залежить інтенсивність спектральних ліній від умов збудження? Що являє собою відносна інтенсивність спектральних ліній?
20. Що називається гомологічною парою ліній? У чому полягає сутність таких методів напівкількісного спектрального аналізу: а) появи помітних ліній; б) спектрів порівняння; в) гомологічних пар?
21. Залишіть рівняння Ломакіна і дайте характеристику величин, що до нього входять.
22. Виведіть основне рівняння фотографічних методів кількісного емісійного аналізу.
23. У чому сутність таких методів: а) трьох еталонів, б) одного еталона; в) сталого графіка; г) фотометричного інтерпонування?

##### Полуменева фотометрія

*Теоретичні засади методу*

Полуменева фотометрія - розділ атомно-емісійного спектрального аналізу. В основу методу покладено порушення спектра від полум'я елемента, що визначається, і безпосереднє вимірювання інтенсивності аналітичної лінії.

Аналізований розчин за допомогою розпилювача переводять в аерозоль і подають у полум'я пальника. Під дією високої температури випаровується розчинник, видаляється кристалізаційна вода, випаровуються тверді залишки, молекули яких розпадаються на атоми і, збуджуючись, випускають спектр. У полум'ї можливий аналіз не тільки рідких, але й твердих порошкоподібних проб.

Термічна енергія високотемпературного полум'я значно нижча

від енергії дуги або іскри. Тому в полум'ї збуджуються тільки більш чутливі спектральні лінії з низькими потенціалами порушення. Число елементів, обумовлених цим методом, значно менше, ніж у разі порушення електричними джерелами світла. У полуменевому фотометрі будь-якого типу розрізняють три основні частини: системи порушення та виділення аналітичної спектральної лінії і систему реєстрації інтенсивності випромінювання лінії.

Система порушення спектральних ліній складається з розпилювача й розпилювальної камери, змішувача та відстійника, пальника й полум'я. Паливом для пальника служать горючі гази і газ-окислювач

- балонний кисень або стиснене повітря від компресора.

Система виділення спектральної лінії складається із світлофільтрів або спектральних приладів-монохроматорів. Світлофільтр слід вибирати таким чином, щоб максимум його пропущення збігався з довжиною хвилі спектральної лінії чи молекулярної смуги елемента, що визначається. Для розділення кількох близько розташованих спектральних ліній зручніше застосовувати монохроматори або поліхроматори – спектральні прилади, у яких на виході встановлені щілини, що дозволяють виділити необхідні лінії. Це

так звані полуменеві спектрофотометри.

У реєстраційній системі поєднані всі засоби виявлення й реєстрації інтенсивності випромінювання спектральної лінії. У неї входять фотоелементи або фотоелектромножники, підсилювальні реєструвальні прилади.

Одній з основних частин полуменевого фотометра чи спектрофотометра є розпилювачі й пальники. У полуменевій фотометрії застосовують пальники двох типів: такі, що не розпорошують (ламінарні), і такі, що розпорошують (турбулентні). Пальники, які не розпорошують, мають зовнішню розпорошувальну систему. Утворені в ній аерозолі разом з газом-окислювачем подаються в конденсаційну камеру – змішувач, де змішуються з пальним газом і потім попадають у полум'я пальника. У комбінованих пальниках розпорошувачах як окислювач застосовують кисень. Для стабілізації режиму горіння таких пальників необхідно збільшувати швидкість витікання газів із сопла пальника, що робить потік газів турбулентним. У пальниках такого типу аналізований розчин втягується газом-окислювачем у капіляр і потім розпорошується в реакційну зону полум'я. Важливою частиною пальників, які не розпорошують, є їхні наконечники з тонкою захисною сіткою або щілинні, що забезпечують рівномірне горіння полум'я без проскакування його в корпус пальника.

Основними факторами, що визначають властивості й температуру полум'я, є речовина горючої суміші, що складається з газупалива і газу-окислювача; кількість і речовина аналізованого розчину, що вводиться в полум'я; закономірності процесу генерації аерозолю й

випарювання крапель, що формують дію сопла пальника на потік аерозолю.

У ламінарному полум'ї пальника, який не розпорошує, розрізняють три основні зони: внутрішній і зовнішній конуси та тонку високотемпературну зону. Поверхня внутрішньою конуса полум'я визначається положенням фронту горіння газової суміші Дія стабілізації полум'я в просторі необхідно, щоб швидкість витікання потоку газів із сопла пальника і швидкість поширення фронту горіння газової суміші були приблизно однакові. Швидкість поширення фронту горіння для застосовувальних у полуменевій фотометри сумішей горючих газів з повітрям становить 0,2-0,4 м/с, а з киснем на порядок вище. Тому для забезпечення стабільного режиму горіння необхідно вибирати й відповідну швидкість витікання пальцевої суміші із сопла пальника.

Для підвищення чутливості полуменево-спектрофотометричних визначень іноді застосовують додаткове іскрове порушення аерозолю. Для цього домагаються, щоб іскровий заряд між двома електродами перетинав полум’я над внутрішнім відновлювальним конусом. Число елементів, що визначається за методом полуменевої фотометрії, залежить головним чином від температури полум’я, способів виділення аналітичної лінії та реєстрації її інтенсивності. Застосування полуменевих спектрофотометрів дозволяє розпізнати понад сімдесят елементів. Звичайно цим методом визначають лужні й лужно-земельні елементи, які мають потенціал порушення не більше 5 еВ. Практично неможливо визначити цим методом неметали.

Чутливість полуменево-фотометричних визначень значною мірою залежить від чутливості використовуваних для аналізу спектральних ліній, їхньої інтенсивності, температури полум'я, конструкції приладу й системи реєстрації випромінювання. Межа виявлення методом полуменевої фотометри (у г/мл) для одних елементів на найбільш чутливих лініях рС=8 (Ві, Сu, Li, Мn, Na, Rb), а для інших рС = 3 (Zn).

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1**. Наважку добрива 2,0000 г обробили під час кип'ятіння насиченим розчином оксалату амонію, після охолодження розчин розбавили в мірній колбі на 500 мл і профільтрували. Аліквоту

фільтрату 5,00 мл розбавили до 250,0 мл. Отриманий розчин фотометрували в полум'ї так само, як і стандартні розчини, приготовлені з КС1. Дані фотометрування наведені в таблиці:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | Зразок | | |
| 1 | 2 | 3 | І | ІІ | ІІІ |
| ***C K*** , мг/л | 5 | 10 | 15 | - | - | - |
| ***I відн*** | 8,0 | 15,0 | 24,2 | 12,7 | 18,4 | 20,8 |

Побудувати градуювальний графік і визначити процентний вміст калію в досліджуваному зразку.

*Розв'язування*

Будуємо градуювальний графік у координатах знаходимо ***C K*** (мг/л) у розчині:



30

20

10

0

0

5

10

**C**

15

20

**Івідн**

*Iвідн*  *С* і

***I*** . ***C K*** =8 мг/л. ***II*** . ***C K*** =11,5 мг/л. ***III*** . ***C K*** =13 мг/л. Процентний вміст калію знаходимо за відповідною формулою:

***C* ** ***0 ,25 C K***

***100* *100* ** ***1 ,25 C %***

# K 1000 2 ,0000 K

*Відповідь*. ***I*** . ***C K*** =10,00 %. ***II*** . ***C K*** =14,40 %. ***III*** .

***C K*** =16,25 %.

**Приклад 2.** Порцію досліджуваної води об'ємом 25,00 мл розбавили дистильованою водою в мірній колбі на 500,0 мл і фотометрували в полум'ї так само, як і стандартні розчини, приготовлені з ***CaCO 3*** . Результати фотометрування наведені в

таблиці:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | | Зразок | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | І | ІІ | ІІІ |
| *CCa* , мг/л | 10 | 30 | 50 | 70 | - | - | - |
| ***I відн*** | 1,6 | 47,6 | 80,2 | 111,0 | 32,0 | 76,9 | 101,8 |

Побудувати градуювальний графік і визначити концентрацію (мг/л) кальцію в досліджуваній воді.

*Разв'язування*

Будуємо градуювальний графік у координатах

*Iвідн*  *С*

знаходимо

***C Ca*** (мг/л) у розчині:

І. ***C x ,Ca*** = 20,0 мг/л. ІІ. ***C x ,Ca*** = 48,0 мг/л. ІІІ. ***C x ,Ca*** = 64,0 мг/л

120

100

80

60

40

20

0

0

20

40

**С**

60

80

**Івідн**

Процентний вміст калію знаходимо за формулою

*CCa*

 *Cx*,*Ca*  500  20*C*

## 25

*x*,*Ca* .

*Відповідь*. ***I*** . ***C Ca*** = 400,0 мг/л. ***II*** . ***C Ca*** = 960,0 мг/л. ***III*** . ***C Ca***

= 1280,0 мг/л.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Наважку сталі 0,1200 г розчинили в 100 мл кислоти, відібрали 15 мл і помістили в мірну полбу на 50 мл. За градуювальним графіком знайшли, що кобальт ній міститься в кількості 0,15 мг. Розрахувати масову частку кобальту в сталі.
2. Визначити вмісі ***K* ** в розчині (мкг/мл), якщо на

полуменевому фотометрі одержано такі дані:

***C*** , мкг/мл 15 25 х

****

***K***

***I*** , мкА 35,5 55,5 43

1. Наважку скла 0,1000 г розчинили в суміші ***H 2 SO 4*** і ***HF*** ,

розчин випарили, залишок змочили соляною кислотою і перенесли в мірну колбу на 250 мл. Отриманий розчин фотометрували в полум'ї так само, як і стандартні розчини, приготовлені з ***NaCl*** .

Дані фотометрування наведені в таблиці ( ***I відн*** - відносна інтенсивність випромінювання):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | Зразок | | |
| 1 | 2 | 3 | І | ІІ | ІІІ |
| ***C Na*** , мг/л | 10 | 20 | 30 | - | - | - |
| ***I відн*** | 16,0 | 31,5 | 47,5 | 24,0 | 35,0 | 42,5 |

Побудувати градуювальний графік у координатах ***I відн*** -***С*** визначітти процентний вміст натрію у зразку.

1. Порцію досліджуваної води об'ємом 25,00 мл розбавили дистильованою водою в мірній колбі на 500,0 мл і фотометрували в полум'ї так само, як і стандартні розчини, приготовлені з ***CaCO 4*** . Результати фотометрування наведені в таблиці:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | | Зразок | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | І | ІІ | ІІІ |
| ***C Ca*** , мг/л | 10 | 30 | 50 | 70 | - | - | - |
| ***I відн*** | 1,6 | 47,6 | 80,2 | 111,0 | 32,0 | 76,9 | 101,8 |

Побудувати градуюваліний графік і визначити концентрацію (мг/л) кальцію в досліджуваній воді.

1. Наважку цеоліту 0,5000 г сплавили із содою в платиновому тиглі, розчинили в ***HCl*** (1:3) і перенесли в мірну колбу місткістю 200 мл. Вміст пальцю визначали методом градуювального графіка. Дані фотометрування наведені нижче:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | | | Зразок | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | І | ІІ | ІІІ | ІV | V |
| ***C Ca*** ,  мг/л | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |  |  |  |  |  |
| ***I відн*** | 12 | 25 | 34 | 43 | 50 | 15 | 20 | 40 | 55 | 30 |

Побудувати градуювальний графік і визначити масову частку кальцію в пробах.

1. Для того щоб визначити вміст натрію в силікатах методом добавок, наважку силікату 0,2000 г перевели в розчин і довели його об'єм до 100 мл. У три мірні колби місткістю 25 см3 влили по 10 см3 аналізованого розчину і, відповідно, у другу й третю по 0,125 і 0,250 мг натрію у формі стандартного розчину. Об'єми розчинів у мірних колбах довели до мітки дистильованою водою і фотометрували.

Отримали такі дані: ***I x***

= 36; *Ix*  *ст*(1)

= 54; *Ix*  *ст*( 2)

= 68. Побудувати

градуювальний графік і розрахувати масові частки натрію в силікаті.

1. Для того щоб визначити вміст калію в склі, наважку скла 0,5000 г розчинили і перенесли в мірну колбу місткістю 250 см3. Калій визначали методом добавок. У дві мірні колби місткістю 25 см3 помістили: у першу 20 см3 аналізованого розчину, у другу - 20 см3 аналізованого розчину та 0,5 мг калію у формі стандартного розчину. Рівень розчинів у мірних колбах довели до мітки дистильованою водою. Інтенсивності отриманих розчинів виявилися 28 і 46 у.о. відповідно. Побудувати градуювальний графік і визначити масову частку калію в склі. Задачу розв'язати розрахунковим способом.
2. Наважку добрива 0,8000 г обробили під час кип'ятіння насиченим розчином оксалату амонію, після охолодження розчин розбавили в мірній колбі на 200 мл і профільтрували. Аліквоту фільтрату 10,00 мл розбавили до 500,0 мл. Отриманий розчин фотометрували в полум'ї так само, як і стандартні розчини, приготовлені з ***KCl*** . Дані фотометрування наведеш в таблиці:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Стандартний розчин | | | Зразок |
| 1 | 2 | 3 |
| ***C K*** , мг/л | 5 | 10 | 15 | ? |
| ***I відн*** | 10,0 | 17,0 | 26,2 | 13,4 |

Побудувати градуювальний графік; і визначите процентний вміст калію в досліджуваному зразку.

*Тести*

* 1. Полуменева фотометрія - це метод...

а) атомно-абсорбційного спектрального аналізу. б) емісійного спектрального аналізу. в) абсорбційної спектроскопії. г) рентгено- спектрального аналізу.

* 1. Джерелом порушення в полуминевій фотометрії є...

а) лампа з порожнистим катодом. б) полуменевнй пальник. в) електрична дуга. г) штифт Ернста.

* 1. Аналізована речовина в полум'я пальника вводиться у вигляді…

а) емульсії, б) порошку, в) аерозолю, і) газу.

* 1. Полуменева фотометрія застосовується переважно для визначення...

а) галогенів. б) лужних металів. в) інертних газів. г) перехідних елементів.

* 1. Інтенсивність випромінювання полум'я для характеристичної довжини хвилі даного елемента пропорційна...

а) його молекулярній масі. б) його концентрації. в) його ізотопній сполуці. г) його температурі плавлення.

* 1. Спектри, одержані в полум'ї, більш прості, ніж іскрові й дугові, тому що...

а) температура полум'я вище, ніж в електричних джерелах порушення. б) температура полум'я нижче, ніж в електричних джерелах порушення. в) температура полум'я не залежить від складу горючої суміші. г) температура полум'я коливається в широких межах.

* 1. У полум'ї пальника досліджувана речовина...

а) дисоціюється на молекули. б) дисоціюється на іони. в)дисоціюється на атоми. г) не дисоціюється взагалі.

* 1. Границя чутливості виявлення у випадку використання методу полуменевої фотометрії становить...

а) 0,01 мг/мл. б) 0,001 мкг/л. в) 0,001 мкг/мл. г) 0,0001 мг/л.

*Контрольні запитання*

1. У чому полягає принцип методу полуменевої фотометрії?
2. У чому полягають особливості методу фотометрії полум’я?
3. Які галузі застосування методу вам відомі?
4. Який агрегатний стан проби?
5. Дайте характеристику полум'я як джерела порушення атомів.
6. 3 яких основних частин складається полуменевий фотометр?
7. Яке призначення світлофільтрів у полуменевому фотометрі?
8. У чому полягає принцип виникнення спектрів?
9. Якими є спектри металів у полум'ї?
10. Як впливає температура на спектр?
11. Якими методами вимірюють концентрацію в полуменевій фотометрії?
12. Які прилади використовуються для полуменевого фотометричного аналізу?
13. На якій залежності аналітичного сигналу від концентрації заснований метод полуменевої фотометрії?
14. Від яких факторів залежить величина аналітичного сигналу у фотометрії полум'я?
15. Які хімічні елементи можна визначати методом фотометрії полум'я?
16. У якому вигляді одержують аналітичний сигнал у методі полуменевої фотометрії?
17. Які переваги має метод фотометрії полум'я порівняно з іншими фізико-хімічними методами?
18. Що таке потенціал іонізації?
19. Яке призначення фотоелемента в полуменевій фотометрії?

##### Атомно-абсорбційний спектральний аналіз

*Теоретичні засади методу*

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз - це фізичний метод визначення концентрації за поглинанням шаром пари елемента монохроматичного світла, довжина хвилі якого відповідає центру лінії поглинання. Аналіз проводять за найбільш чутливими до поглинання спектральними лініями, що відповідають переходам з основного в більш високий енергетичний стан. У більшості випадків ці лінії є також і найбільш чутливими і в емісійному аналізі. Якщо молекули речовини поглинають світло смугами в широких інтервалах хвиль, то поглинання парами атомів відбувається у вузьких межах, що відповідають тисячним часткам нанометра (центр лінії).

Для атомного поглинання, як і для молекулярного, характерний експоненціальний закон зменшення інтенсивності світла, що пройшло, залежно від довжини поглинального шару. Цей закон аналогічний закону Бугера:

*A*  lg

*I*0  *k Cb* , (1)

*I *

де А - оптична густина поглинання; ***I 0 , I*** - інтенсивності світла, що

падає, та того, що пройшло відповідно; *k* - коефіцієнт поглинання,

що залежить від частоти світла; С - концентрація атомів, що поглинають; b - товщина поглинального шару.

В атомно-абсорбційному аналізі аналізована речовина під дією теплової енергії розкладається на атоми. Цей процес називають атомізацією, тобто переведенням речовини в пароподібний стан, під час якого елементи, які визначаються, знаходяться у вигляді вільних атомів, здатних до поглинання світла. Явища випромінювання й поглинання світла під впливом зовнішньої енергії зв'язані з процесами переходу атомів з одного стаціонарного стану ( ***i*** , ***Ei*** ) в інший ( ***k*** , ***Ek*** ). Збуджуючись, атоми переходять у стаціонарний стан

***k*** з енергією ***Ek*** і потім, повертаючись у вихідний основний

(незбуджений) стан з енергією ***Ei*** випускають світло з частотою ** *ki* .

Випромінювальні переходи здійснюються спонтанно без будь-якого зовнішнього впливу. Підвищення температури хмари, що випромінює, значною мірою позначається на збільшенні в ньому концентрації збуджених атомів, на інтенсивності спектральних ліній і, отже, на чутливості атомно-емісійного спектрального аналізу.

Поряд з випромінювальними переходами в полум'ї можливі й переходи зі стаціонарного стану ***i*** в стаціонарний стан ***k*** , що відбуваються вимушено - внаслідок поглинання зовнішнього випромінювання з частотою ** *ki* .

На відміну від атомного випромінювання, атомне поглинання визначається заселеністю нижнього рівня. Тому теплова енергія повинна бути використана тільки для атомізації аналізованих речовин. Збільшення ж числа атомів у збудженому стані за рахунок атомів, що знаходяться в основному стані, призводить до зменшення чутливості визначення атомно-абсорбційним методом.

Як джерело світла в атомно-абсорбційному аналізі використовують стабілізовані випромінювачі, лампи з порожнистим катодом або високочастотні культові лампи, що випускають дуговий чи іскровий спектр елемента, що визначається. Таке джерело світла повинно давати вузькі і яскраві спектральні лінії елементів, що визначаються, зі стабільною інтенсивністю. Для виділення

спектральних ліній застосовують монохроматори з фотоелектричними

приймачами світла.

Атомне поглинання було відоме ще на початку минулого століття, однак для аналітичних цілей його почали застосовувати з 1955 р., коли фізик Уолш запропонував схему приладу. Такий прилад складається із джерела світла, полум'я, монохроматорів і блоку посилення та реєстрації. Світло від лампи порожнистого катода, який випромінює дуговий спектр металу, що визначається, проходить через полум'я пальника і розкладається монохроматором у спектр.

Монохроматор виділяє необхідну аналітичну лінію, інтенсивність світіння якої реєструється фотоелектричним приймачем. У разі відсутності в полум'ї атомів, що поглинають, покази реєструвального приладу повинні бути максимальними. Аналізований розчин за допомогою розпилювача переводиться в аерозоль і подається в полум'я пальника. Під дією високої температури розчинник випаровується, а солі, що знаходяться в розчинні. Розпадаються на атоми, які здатні поглинати. 3 підвищенням вмісту елемента,

що визначається, в аналізованому розчині збільшується кількість атомів, які поглинають у полум'ї. Аналіз проводиться за градуювальним графіком, побудованим у системі координат: атомне поглинання (аналітичний сигнал)- концентрація елемента в аналізованому розчині.

*Джерела світла*

До основних вимог відносно джерел світла в атомно- абсорбційному аналізі належать велика яскравість і стабільність світіння резонансних ліній, простота й безпека роботи з ними.

Промисловість випускає для потреб атомно-абсорбційного аналізу лампи з порожнистим катодом і високочастотні безелектродні кулькові лампи.

*Лампи з порожнистим катодам*

Являють собою скляний циліндричний балон діаметром 3-5 см з вихідним вікном, виготовленим із кварцу або скла. Катод лампи з металу у вигляді циліндра чи склянки закріплений на стержні, упаяному в балон. Анодом є металевий стержень. Лампи заповнені

інертним газом (аргоном або неоном) до тиску 0,2-1 кПа. Лампи з порожнистим катодом живляться від стабілізованих випрямлячів, що дають напругу 300-500 В та розрядний струм у кілька міліамперів.

Під час горіння лампи густина розрядного струму на внутрішній поверхні катода вище, ніж на зовнішній, тому отвір катода світиться яскравіше. Катоди таких ламп виготовляються з важкорозпилюваних металів або сплавів, які містять один чи кілька елементів, що визначаються. Легкоплавкі елементи або їх амальгами наносять тонким шаром на внутрішню поверхню катода, виконаного з іншого металу.

*Високочастотні безелектродні кулькові лампи*

Являють собою порожнисті скляні або кварцові кульки діаметром 1 і 2 см, заповнені невеликою кількістю галоїдних солей або елементів, легкоплавкими елементами та інертним газом під тиском 0,1-0,2 кПа. Кулькову лампу встановлюють у витках хвилеводу, який живиться від стандартного високочастотного генератора ППБЛ-3, що працює на частоті 2450 МГц.

Атомізація аналізованих речовин, тобто одержання шарів, що поглинають, відбувається за кілька стадій: випаровування проби, термічна дисоціація молекул, одержання пари атомів та їх локалізація. Через високу температуру атомізації та відсутність придатних матеріалів для комірок приладів вимірюють поглинання хмари парів, що розпливається. Вона створюється або короткочасним імпульсним випарюванням проби, або шляхом безупинної подачі аналізованого розчину та його випарювання.

Способи атомізаціі можна розділити на полуменеві і неполуменеві.

*Пламена*

Пламена найбільш часто застосовують як у полуменевій фотометрії, так і в атомно-абсорбційному та атомно- флуоресцентному аналізі. Докладніше вони розглядалися вище.

В атомно-абсорбційному аналізі для підвищення чутливості визначення збільшують довжину поглинального шару. Це досягається через застосування спеціальних щілинних пальників, трубокадаптерів, в які направляється вихідний потік газів від

полум'я, або ж за допомогою дзеркальних систем для багаторазового проходження променя через полум'я.

*Електротермічні атомізатори (ЕТА)*

ЕТА складаються з мініатюрних графітових трубок, які нагріваються в атмосфері інертного газу потужною електричною дугою (піч Кінга, графітова кювета Львова) або електричним струмом, який пропускають через стінки трубки (печі Кінга і Массмана), для випарювання проб, які подаються у вигляді або розчину, або порошку. Розроблено різні варіанти ЕТА з використанням графітових, вольфрамових, платинових ниток або петель, стержнів, стрічок, які

нагріваються електричним струмом. В усіх цих конструкціях аналізований розчин за допомогою піпетки-дозатора (10-100 мкл) вводять у графітову трубку через отвір, який знаходиться посередині її бічної стінки, або наносять на поверхню нитки чи стрічки.

У промислових конструкціях ЕТА є спеціальний блок живлення, який дозволяє за заздалегідь заданою програмою, залежно від методики, регулювати час і температуру нагрівання трубки. На першій стадії піч нагрівається до температури, за якої видаляються розчинник і кристалізаційна вода (100-120°С). На другій стадії температура підвищується настільки, щоб можна було зруйнувати солі металів з неорганічними чи органічними аніонами. На третій стадії температура повинна бути різко підвищена. При цьому утворені на попередньому етапі оксиди відновлюються до вільного металу, що переходить у пароподібний стан (процес атомізації).

Четверта високотемпературна стадія призначена для очищення печі від залишків проби шляхом винесення їх інертним газом. Після цього прилад готовий для аналізу нової порції розчину. Щоб запобігти руйнуванню графітових трубок під час їх нагрівання, а також для прискорення винесення парів аналізованого матеріалу, через внутрішні й зовнішні стінки трубки пропускають інертний газ. На стадії атомізації, коли необхідно підвищити концентрацію вільних атомів, передбачена можливість автоматичного відключення потоку інертного газу.

В атомно-абсорбційному аналізі застосовують одно-, двох- і багатоканальні спектрометри. Для посилення стабільності роботи і зменшення впливу джерел похибок вимірювання на результати

аналізу застосовують промінь порівняння, яким може бути немонохроматичне світло від лампи з порожнистим катодом або будь-яка нерезонансна спектральна лінія. Найчастіше з цією метою використовують резонансну лінію, яку виділяють за допомогою освітлювальної системи. Світло від лампи з порожнистим катодом попадає на світлорозділювач, який ділить його на два потоки однакової інтенсивності. Один з цих потоків проходить через шар атомізованих іонів в комірці. За допомогою системи дзеркал обидва потоки можуть бути сфальцьовані на щілину приладу. Модулятор - обертове секторне дзеркало - поперемінно направляє світло обох потоків у монохроматор, де за допомогою дискримінатора для поділу сигналів радіотехнічним способом та фотомножника вимірюють їхню інтенсивність. Для підвищення чутливості визначення й зменшення впливу фону використовують дейтерієву лампу.

Атомно-абсорбційний метод нині є одним із найбільш розповсюджених метолів аналізу. У цьому методі, як і в атомно- емісійному, немає необхідності проводити груповий поділ елементів. Попередня підготовка проб зводиться до їхнього переведення в розчин і виділення нерозчинних компонентів, наприклад ***SiO 2*** .

Подальша аналітична операція зводиться до подачі аналізованого розчину в розпилювач і наступного вимірювання сигналу. Завдяки таким універсальним прийомам цей метод дозволяє визначати більш ніж 60 елементів з досить низькою межею виявлення.

Метод атомно-абсорбційного аналізу застосовують для визначення малих і високих концентрацій металів. Багатоканальні, типу квантометрів прилади, які випускаються промисловістю, дозволяють виконувати аналіз багатокомпонентних матеріалів.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1**. Для визначення олова в бронзі методом порівняння наважку бронзи масою 0,2500 г розчинили в суміші кислот і перенесли в мірну колбу місткістю 100,0 мл. Атомне поглинання світла з довжиною хвилі 286,3 нм для цього розчину та для стандартного з концентрацією 1 мг олова в 1 мл дорівнювало 6,5 і 4,0 поділок шкали відповідно. Визначити масову частку (%) олова в бронзі.

*Розв'язування*

*Cx*  *Cст* 

*Ax Aст*

; *Сx*

##  1 6,5  0,72

9,0

мг/мл;

0,72 мг ***Sn*** - 1,0 мл; ***x*** мг ***Sn*** - 100,0 мл. ***x*** = 72 мг ***Sn*** ;

## 72 103 100

*WSn*  0,25  28,8 %.

*Відповідь*. 28,8 %.

**Приклад 2**. Для визначення міді в електроліті методом порівняння аналізований розчин розбавили в 100 разів. Атомному поглинанню цим розчином світла з довжиною хвилі 324,8 нм відповідає 24 поділки на шкалі приладу. Для стандартного розчину з концентрацією 100 мкг міді в 1 мл покази поглинання становлять 32 поділки. Визначити концентрацію міді в електроліті (г/л).

*Розв'язування*

*Cx*  *Cст* 

*Ax Aст*

; *Сx*

 100  24  75 мкг/мл;

## 32

з урахуванням 100-кратного розведення

***C Cu*** =7,5∙10-3 г/мл; 7,5∙10-3 г ***Cu*** - 10-3 л,

***x*** г ***Cu*** - 1 л.

***x*** = 7,5 г/л.

*Відповідь*. 7,5 г/л.

**Приклад 3.** Для визначення магнію "методом стандартних добавок" у дві мірні колби місткістю 25,0 мл влили по 10,0 мл аналізованого розчину і в одну з них - 10,0 мл стандартного розчину

магнію з концентрацією 1 мкг магнію в 1 мл. Після цього об'єми розчинів у мірних колбах довели до мітки дистильованою водою. Атомне поглинання цими розчинами світла з довжиною хвилі 285,1 нм становить 20 і 38 одиниць відповідно. Визначити концентрацію магнію в аналізованому розчині (мг/л).

*Розв'язування*

*C*  *C*  *Ax*

; ***С* ** ***10* ** ***20***

**** ***11 ,1***

мкг/10 мл.

*x ст*

*Ax**ст*

 *Ax*

***38* □** ***20***

***x***

## *C* 103 1000 11,1103 103

*m*(*Mg*)   *x* 

## 10 10

 1,1 мг/л.

*Відповідь.* 1,1 мг/л.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Для визначення свинцю в біологічному об'єкті методом порівняння взяли 100 мл проби, розбавили її в 5 разів і відібрали для аналізу 25 мл цього розчину. Свинець екстрагували метилпентилкетоном (10 мл) у формі діетилдитіокарбамату. Для порівняння використовували 10 мл стандартного розчину свинцю з концентрацією 0,4 мкг ***Pb*** у 1 мл. Екстракцію свинцю виконували аналогічно. Атомне поглинання екстрактів аналізованого і стандартного розчинів світла з довжиною хвилі 283,3 нм дорівнює 0,240 і 0,320 відповідно. Визначити концентрацію свинцю (мг/л) в аналізованому розчині.
2. Для визначення вмісту свинцю в біологічному об'єкті використали "метод стандартних добавок". Для аналізу взяли по 50 мл досліджуваного розчину й перенесли у дві ділильні лійки. В одну з них додали 0,5 мл стандартного розчину свинцю з концентрацією 60 мг/л. Свинець екстрагували в органічну фазу його і вміст у ній визначали атомно-абсорбційним методом на лінії поглинання з довжиною хвилі 283,3 нм. Визначити концентрацію свинцю в аналізованому об'єкті (мг/л), якщо поглинання екстракту свинцю в аналізованому розчині й у розчині з добавкою стандартного розчину дорівнює 0,300 і 0,620 відповідно.
3. Для визначення кальцію в повітрі цементного заводу була відібрана проба повітря об'ємом 100 л. Повітря пропустили через кислотний уловлювач. У результаті одержали 500,0 мл аналізованого розчину. Для визначення кальцію використовували метод порівняння. Інтенсивність випромінювання стандартного розчину кальцію з концентрацією 50 мг/л склала 16 одиниць. Інтенсивність випромінювання аналізованого розчину виявилася рівною 35 одиницям. Визначити концентрацію кальцію в міліграмах на 1 л повітря.
4. Для визначення натрію в стічних водах застосували метод порівняння. Інтенсивність стандартного розчину натрію з концентрацією 5 мг/л дорівнює 20 умовним одиницям. Аналізований розчин мав інтенсивність 30 умовних одиниць. Визначити концентрацію (мг/л) натрію в стічній воді.
5. Обчислити довжину хвилі резонансної лінії атома натрію, якщо енергія порушення резонансного рівня дорівнює 2,1 еВ.
6. Обчислити, яка масова частка хрому повинна бути в сталі, щоб та не піддавалася корозії. Аналіз проводили в такий спосіб: наважку сталі 2,0534 г розчинили в 100 мл кислоти, відібрали аліквоту 25 мл і помістили в мірну колбу на 50 мл. За градуювальним графіком знайшли, що хрому в ній міститься 64 мкг.
7. Визначити процентний вміст марганцю в чавуні, якщо наважку чавуну масою 1,3475 г обробили відповідними реактивами і перенесли в колбу на 100 мл. Відібрали аліквоту 20 мл, помістили в мірну колбу на 50 мл і довели об'єм до мітки водою. За градуювальним графіком знайшли, що марганцю в ній міститься 4,2 мкг.
8. Для проведення аналізу 1,5000 г проби відібраного мастила помістили в мірну колбу на 50,0 мл, розчинили в 2-метил-4- пентаноні і розчинником довели до мітки. Для визначення свинцю вибрали довжину хвилі 233 нм.

Розрахувати процентний вміст свинцю в пробі виходячи з того, що концентрація стандартного розчину 5-10-5 М, а оптична густина досліджуваного розчину дорівнює 0,358.

1. Два зразки сталі, стандартний й аналізований, масою по 1,0500 г розбавили метилізобутилкетоном і розпорошили в полум'ї атомно- абсорбційного спектрофотометра. Оптична густина лінії марганцю

для зразка з відомим вмістом марганцю *ст* = 0,03 % становила ***Аст***

= 0,152 і для зразка з невідомим вмістом ***Ах***

масову частку (%) марганцю.

*Тести*

= 0,320. Обчислити

* 1. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз запропонував... а) Планк. б) Цвет. в) Уолш. г) Шредингер.
  2. Фізичну основу атомно-абсорбційної спектроскопії становить явище...

а) випущення світла атомами. б) поглинання світла атомами. в) розсіювання світла атомами. г) відображення світла.

* 1. В атомно-абсорбційній спектроскопії аналітичним сигналом є...

а) зменшення інтенсивності поглинання. б) збільшення інтенсивності випромінювання. в) збільшення інтенсивності поглинання. г) зменшення інтенсивності випромінювання.

* 1. Аналітичний сигнал в атомно-абсорбційному аналізі пов'язаний з числом...

а) збуджених атомів. б) молекул, що розпалися на атоми. в) незбуджених атомів. г) вільних атомів.

* 1. Джерелом випромінювання в установці для атомно- абсорбційного аналізу є...

а) вольфрамова лампа розжарювання. б) іскра. в) штифт Ернста. г) лампа з порожнистим катодом.

* 1. Концентраційна залежність оптичної щільності в атомно- абсорбційній спектроскопії виражається рівнянням...

а) ***I* ** ***aC b*** . б) ***lg( I I )*** = ***A*** = ***k*** ℓ***C*** . в) ***I* ** ***kC*** . г)

***0***

***lg( I I 0 )* ** ***A* ** ***kC*** .

* 1. Аналітичний сигнал в атомно-абсорбційному аналізі у разі невеликих коливань температури...

а) різко змінюється. б) незначно змінюється. в) не змінюється. г) узагалі зникає.

* 1. Проба для атомно-абсорбційного аналізу повинна бути… а) газоподібною. б) твердою. в) рідкою. г) не зафарбованою.
  2. Атомно-абсорбційним методом не можна визначити елементи, резонансні лінії яких знаходяться…

а) на ближній інфрачервоній ділянці спектра. б) на далекій ультрафіолетовій ділянці спектра. в) на видимій ділянці спектра. г) на ближній ультрафіолетовій ділянці спектра.

* 1. Похибка виявлення за допомогою атомно-абсорбційного аналізу характеризується величиною порядку

а) 10-6 % . б) 10-3 – 10-4 %. в) 10-2 %. г) 10-5 %.

* 1. На виникнення фонового сигналу в атомно-абсорбційній спектроскопїї не впливає...

а) випромінювання, що випускається нагрітим пробоєм. б) поглинання інших компонентів проби. в) потужність джерела випромінювання. г) турбулентність

* 1. Як неполуменевий атомізатор в атомно-абсорбційному аналізі використовують...

а) лампу з порожнистим катодом. б) графітову кювету Львова. в) газонаповнену водневу лампу. г) ксенонову газорозрядну лампу.

* 1. Для кількісних визначень в атомно-абсорбційній спектроскопії найчастіше застосовують...

а) метод добавок. б) метод трьох еталонів. в) метод перевідного коефіцієнта. г) метод молярної властивості.

* 1. Як горючий газ в атомно-абсорбційній спектроскопії найчастіше застосовують…

а) ацетилен. б) різні ефіри. в) бензол. г) стиснене повітря.

* 1. Для аналізу органічних розчинників, олій краще використати ароматизатор...

а) полуменевий. б) іскровий. в) неполуменевий. г) будь-який.

*Контрольні запитання*

1. У чому полягає сутність атомно-абсорбційного аналізу?
2. Що є аналітичним сигналом в атомно-абсорбційній спектроскопії? Як він позв'язаний з концентрацією обумовленої сполуки?
3. Які фізичні процеси відбуваються в атомізаторі?
4. Перелічіть основні типи атомізаторів, що застосовуються в атомно-абсорбційній спектроскопії.
5. У чому полягають переваги електротермічного способу атомізації порівняно з полуменевим в атомно-абсорбційній спектроскопії?
6. Чому в атомно-абсорбційній спектроскопії необхідно використовувати досить монохроматичні джерела випромінювання?
7. Які основні типи джерел випромінювання в атомно- абсорбційній спектроскопії вам відомі?
8. Які прилади використовуються а атомно-абсорбційному аналізі?
9. З яких основних вузлів складається атомно-абсорбційний спектрофотометр?
10. У якому вигляді одержують аналітичний сигнал в атомно- абсорбційному методі?
11. Яка роль лампи з порожнистим катодом?
12. Які ділянки спектра досліджуються в атомно-абсорбційному методі?
13. Яким рівнянням описується поглинання атомної плазми?
14. Якими методами визначають концентрації розчинів в атомно- абсорбційному аналізі?
15. У чому сутність явищ випромінювання й поглинання світла в атомно-абсорбційній спектроскопії? Як з цими явищами борються?
16. У чому полягає сутність методу графітової кювети?
17. Який з атомізаторів (полуменевий чи неполуменевий) краще використати для аналізу органічних розчинників, олій тощо?
18. Який із методів є найкращим для проведення повного якісного аналізу: метод атомно-абсорбційної чи емісійної спектроскопії?
19. Які недоліки й переваги методу атомно-абсорбційної спектроскопії?

#### МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Мас-спектральний аналіз заснований на здатності газоподібних іонів розділятися в магнітному полі залежно від відношення m/е, де ***m*** - маса, е - заряд іона. Іонізація молекул у газі відбувається під дією потоку електронів. Найбільш імовірними є процеси утворення позитивних однозарядних іонів:

М+е- = М++2е-

Утворення двох і більше високозаряджених іонів, а також захоплення електрона з утворенням негативних іонів є менш імовірними процесами. За величиною m/е визначають масове число іона, а за інтенсивністю відповідного сигналу - концентрацію іонів.

Іонізація молекулярного пучка газоподібної проби може бути викликана фотонами, іонами, електричним полем, електронним ударом та іншими способами. Найбільшого поширення в аналітичній практиці набули прилади, у яких іонізація здійснюється електронним чи іонним бомбардуванням проби або іскровим розрядом.

Якісний мас-спектральний аналіз ґрунтується на вимірюванні маси іонів. Ідентифікацію мас проводять за положенням лінії на фотопластинці, яке фіксують, вимірюючи відстань між лініями з відомою масою й аналізованою лінією.

Кількісні визначення в мас-спектрометрії виконують за величиною струму, який фіксує детектор, або за почорнінням фотопластинки. У першому випадку розрахунки засновані на тому, що пік іонного струму ***I*** пропорційний вмісту компонента або його парціальному тиску:

*I*  *kC*  *p* ,

де ***k*** , δ - коефіцієнти пропорційності; С - концентрація; р - тиск.

Практичне застосування мас-спектрометрії досить різноманітне. Її застосовують в аналізі твердих, рідких і газоподібних проб, зокрема металів, напівпровідників, органічних і неорганічних речовин. Мас- спектрометричний метод дозволяє визначити домішки як на поверхні, так і всередині (по всьому об'єму) проби. Мас-

спектрометрія застосовується також для встановлення складу молекул, визначення термодинамічних характеристик газоподібних речовин.

Мас-спектральний метод характеризується високою універсальністю Він придатний для визначення майже всіх елементів періодичної системи із середньою межею виявлення 10-3-10-4 %, а за сприятливих умов і до 10-7 %. Одна з переваг методу - це можливість одночасного визначення декількох елементів і використання в роботі невеликих наважок (1 мг і менше). Похибка методу 5…10%,

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1**. Мас-спектр азоту, отриманого з повітря, характеризується наявністю в ньому піків ізотопних форм азоту

***14 N 14N***

(у %).

і ***14 N 15N***

відповідно 680 і 5 мм. Визначити вміст ***15 N***

*Розв'язування*

Вміст азоту визначаємо за формулою

*x*  100 ,

2  *R*  1

де ***R*** - відношення висот піків ізотопів даного елемента в мас- спектрі.

***H 14***

***R* ** ***N***

***H 15***

***N***

; ***R* ** ***680***

# 5

**** ***136*** .

Звідки

*x*  100

2 136 1

 100  0,37 %

273

*Відповідь*. 0,37 %.

**Приклад 2**. Іон, маса того ***m*** = 100 а.о.м., а заряд *z* = 1, піддали дії напруги прискорення, V = 1 кВ. Обчислити швидкість руху іона в м/с.

*Розв'язування*

Оскільки енергія позитивно заряджених іонів *z* , що пройшли через пластини прискорення, у мас-аналізаторі дорівнює кінетичній

енергії іонів ***mv 2 / 2*** , які залишають іонне джерело зі швидкістю

***v*** , тому: *zV*  *mv*2 / 2 .

Отже, *v* 

2  *z* *V*

*m*

; *v* 



 4,472 м/с.

*Відповідь.* 4,472 м/с.

2 1103

100

20

**Приклад 3**. Іон, описаний у задач 2, зіштовхнувся з магнітним полем, геометрія якого вимагає, щоб радіус кривизни ***R 1*** , дорівнював 10 см, іони повинні досягати вихідної щілини. Якою повинна бути напруженість поля?

*Розв'язування*

Заряджені частинки рухаються в магнітному полі по траєкторіях, радіуси яких визначаються згідно із співвідношенням:

*R*   *v*  *m* ; *H*  *v*  *m* , де ***H*** - напруженість магнітного поля; ***v*** -

*H*  *z R*  *z*

швидкість руху іона. Звідси

## *H*  4,472 100  4472 В.

0,11

*Відповідь*. 4472 В.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Мас-спектр кисню, отриманого з важкої води, характеризується

наявністю в ньому піків ізотопних форм кисню ***16O 16O*** та ***16O 18O***

з висотою хвилі відповідно 101 і 25 мм. Визначити вміст ***18O*** в суміші (у %).

1. Визначити за мас-спектром нікелю (див. рисунок) атомну вагу нікелю і порівняти її з табличним значенням. Обчислити похибку визначення, якщо величина сигналу відраховується з точністю до однієї десятої.

**Відноста інтенсивність**

1. У мас-спектрі стиролу C6H5CH=CH2 спостерігаються лінії, що відповідають таким значенням *m*/ *z* : 39; 50; 51; 77; 78; 103; 104. Яким іонам можуть належати ці ліні?

12

10

8

6

4

2

0

11,2

4,4

0,2 0,8

0,1

58 59 60 61 62 63 64

**Масове число**

1. У мас-спектрах олефінів С2Н4 і С3Н6 спостерігаються лінії, що відповідають наведеним нижче іонізованим молекулам та іонам з відносним вмістом (у %):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Радикали | СН | СН2 | СН3 | С2Н | С2Н2 | С2Н3 |
| С2Н4 | 0,7 | 1,8 | 0,3 | 7,3 | 50 | 54,5 |
| С3Н6 | 0,3 | 0,8 | 1,7 | 0,8 | 5,8 | 24,7 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Радикали | С2Н4 | С3Н | С3Н3 | С3Н4 | С3Н5 | С3Н6 |
| С2Н4 | 100 | - | - | - | - | - |
| С3Н6 | 1,2 | 9,0 | 61 | 24,7 | 100 | 69,2 |

Побудувати мас-спектр цих сполук.

1. Припустити шляхи фрагментації, що приводять до утворення іонів у мас-спектрах:

а) бензилметилкетону: *m*/ *z*

134, 119, 92, 91, 65, 51, 43;

б) метилізопропілкарбінолу: *m*/ *z*

73, 55, 45, 43.

1. Які піки будуть спостерігатися в мас-спектрах:

а) бутирофенону; б) 3,3-диметилгексану; в) етил-н- бутилового ефіру?

*Тести*

* 1. Мас-спектральний аналіз заснований на здатності...

а) газоподібних іонів з'єднуватися в магнітному полі залежно від відношення ***z / m*** . б) іонів, що знаходяться в розчині, з'єднуватися в магнітному полі залежно від відношення *m*/ *z* . в) атомів твердих речовин розділятися в магнітному полі залежно від відношення *m*/ *z* . г) газоподібних іонів розділятися в магнітному полі залежно від відношення *m*/ *z* .

* 1. Іонізація молекул у мас-спектральному методі відбувається під дією…

а) γ – випромінювання. б) потоку електронів. в) полум'я. г) α - випромінювання.

* 1. Найбільш імовірним у мас-спектральному аналізі є процес утворення…

а) двозарядних позитивних іонів. б) однозарядних негативних іонів. в) однозарядних позитивних іонів. г) нейтральних атомів.

* 1. За величиною *m*/ *z*

визначають …

а) концентрацію іонів. б) процентний вміст іонів. в) масове число. г) густину заряду іона.

* 1. Аналізована речовина в камері мас-спектрометра переходить...

а) у рідкий стан. б) у газоподібний стан. в) у твердий стан. г) залишається в колишньому стані.

* 1. У мас-спектральному аналізі детектування іонів відбувається...

а) фотометричним способом. б) фотографічним способом. в) хроматографічним способом. г) потенціометричним способом.

* 1. Мас-спектр зображують у вигляді...

а) хроматограми. б) полярограми. в) лінійного графіка. г) спектрограми.

* 1. Якісний мас-спектральний аналіз заснований на вимірюванні…

а) маси іонів. б) заряду іонів. в) радіуса іонів. г) кількості іонів.

* 1. Кількісні виміри в мас-спектрометрії проводять... а) за величиною піка іонного струму. б) за почорнінням

детектора. в) за різницею в масі іонів. г) за швидкістю іонів.

* 1. Середня межа виявлення в мас-спектральному аналізі становить...

а) 10-2 %. б) 10-3-10-4 %. в) 10-5 %. г) 10-8 %.

*Контрольні запитання та завдання*

1. На чому заснований мас-спектрометричний аналіз?
2. Накресліть схему мас-спектрометра і поясніть призначення окремих частин приладу.
3. Яким чином здійснюється іонізація проби в мас- спектральному аналізі?
4. Виведіть рівняння залежності радіуса дуги, яку описують іони в мас-спектрометрі, від характеристик мас-аналізатора

та *m*/ *z*

іона.

1. На чому заснований якісний мас-спектральний аналіз?
2. На чому заснований кількісний мас-спектральний аналіз?
3. Вкажіть основні шляхи фрагментації органічних сполук.
4. Вкажіть області практичного застосування мас-спектрального аналізу.
5. Назвіть переваги та недоліки мас-спектрального методу аналізу.

#### РЕФРАКТОМЕТРІЯ

*Теоретичні засади методу*

Рефрактометрія - метод дослідження й аналізу речовин, який ґрунтується на вимірюванні показника заломлення ***N*** або різниці показників заломлення речовин. Показник заломлення-стала величина для кожної речовини. Розрізняють абсолютний ( ***N*** ) і відносний ( ***n*** ) показники заломлення. Світло, як електромагнітне випромінювання, під час проходження через будь-яке середовище, внаслідок взаємодії з частинками речовини (молекулами, атомами, іонами, радикалами та ін.), змінює швидкість. Найбільша швидкість

світлових хвиль у вакуумі (***c0*** = 3∙1010 см/с). У повітрі швидкість

світла менша. Значення абсолютного показника заломлення світла у повітрі

*N*  *с*0  1,00027 .

*п с*

*п*

Показники заломлення інших речовин виміряли відносно повітря.

Ці значення є у довідниках.

Відносний показник заломлення світла - це відношення швидкості світла у повітрі до швидкості світла у даному середовищі:

*n*  *cп* .

*с*0

Таким чином, абсолютний (відносно до вакууму) показник заломлення повітря ***N*** та відносний ***n*** зв'язані між собою залежністю

*n*  *N* .

## 1,00027

Показник заломлення можна записати як відношення синусів кута падіння світла на поверхню поділу двох середовищ та кута заломлення світла:

*n*  sin ** .

## sin **

Показник заломлення залежить не від кута падіння світла, а від довжини хвилі світла, що падає, та від температури. У зв'язку з цим показник заломлення речовини вимірюють у монохроматичному світлі і за сталої температури. Їх значення вказують у вигляді

індексів при показнику заломлення. Наприклад ***n 20*** означає, що

***D***

вимірювання проводили з довжиною хвилі 589,3 нм (жовтий колір лінії натрію) за температури 20 °С.

Показник заломлення вимірюють на рефрактометрах. Один із перших рефрактометрів побудував М. В. Ломоносов у 1756 р.

Найбільш розповсюдженими є рефрактометри типу Аббе й типу Пульфриха, вони діють за принципом вимірювання граничного кута заломлення.

У рефрактометрах типу Пульфриха (рис. 1,6) блок заломлення являє собою призму 7 з наклеєним на грань циліндричним стаканчином 8. Промінь світла від натрієвої лампи направляється вздовж поверхні поділу рідини й призми і заломлюється. Навколо осі призми обертається зорова трубка з візіром 6, і за спільної межею світла й тіні визначають граничний кут. Рефрактометри Пульфриха мають змінні призми з різними показниками заломлення. За допомогою таблиць, що додаються до приладу, покази рефрактометра переводять на кут заломлення.

До рефрактометрів типу Аббе (рис. 1, а) належать РЛУ, ІРФ-22РЛ. Перші два дають можливість виконувати виміри з найбільшою точністю, а саме 2∙10-4. Межі вимірювання у випадку роботи з

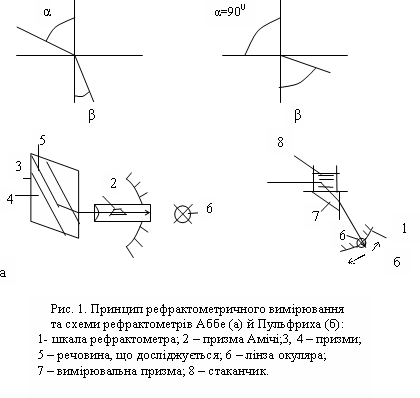
водними розчинами ***n D*** = 1,3-1,7. У рефрактометрах типу Аббе

призмовий блок являє собою головний вузол. Він складається з двох призм 3 і 4, між якими вміщують досліджувану рідину 5.

Освітлювана поверхня нижньої призми, на яку наноситься досліджуваний розчин, виконана матовою для розсіювання світла. Пройшовши через нижню призму, світло потрапляє в досліджуваний розчин і на межі між розчином та верхньою гранню вимірювальної призми заломлюється. Потім заломлений промінь потрапляє до зорової трубки, де знаходиться система лінз і компенсатор дисперсії

- призма Амічі (2), що склеєна з трьох призм з різних сортів скла. Ця

призма знищує дисперсію променя світла. На лінзу окуляра 6 нанесено перехрестя, що відповідає осі зорової трубки. Поворотом призми або зорової трубки навколо осі призми сполучають оптичну вісь з передільним променем. З блоком, що обертається, зв'язана шкала рефрактометра 1.



Працюючи з розчинами, вимірюють показник заломлення розчину, а потім показник заломлення розчинника, значення якого віднімають від показника заломлення розчину.

Концентрацію речовини (у %) знаходять за калібрувальним графіком, за таблицями значень показників заломлення для різних концентрацій даної речовини або за рефрактометричним фактором. В останньому випадку використовують формулу

С=(np-n0)/F,

де np - показник заломлення розчину; n0 - показник заломлення розчинника; F - аналітичний рефрактометричний фактор, який визначається експериментально, він дорівнює збільшенню показника на 1%.

Для уникнення вплину температури під час рефрактометричних вимірювань використовують термостатування. Рефрактометричний аналіз застосовують для визначення концентрацій спирту, складу багатьох лікарських речовин та інших речовин. Недоліком методу є висока межа виявлення та невелика точність.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1**. Визначити показник заломлення 4,50 %-ного розчину ***KJ*** за температури 17 °С , якщо його рефрактометричний фактор дорівнює 0,007.

*Розв'язування*

Із формули

*n*20  *n*20

*C*   *Dx D*0

*x F*

знаходимо *n*20  *c*  *F*  *n*20  4,50  0,007 1,3333 1,3648 .

*Dx D*0

Для обчислення показника заломлення за температури 17 °С застосовуємо формулу

## *n*17  *n*20  (20 17)  0,0002 .

*D D*

## *n*17  1,3648  3 0,0002  1,3654 .

*D*

*Відповідь*. 1,3654.

**Приклад 2.** Для визначення водно-ацетонової суміші знаходили показники заломлення стандартних розчинів:

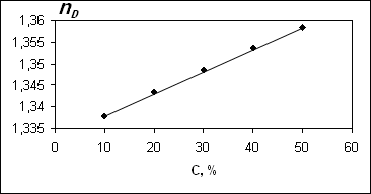
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***C*** , % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| ***nD*** | 1,3380 | 1,3435 | 1,3485 | 1,3535 | 1,3585 |

Визначити вміст ацетону у двох сумішах (%), якщо показники

заломлення ***n1*** = 1,3425 та ***n2*** = 1,3475.

*Розв’язування*

Побудуємо градуювальний графік, згідно з яким значенню показника заломлення 1,3475 відповідає концентрація 27 %, а показнику 1,3425 - концентрації 18 %.



Задачу можна розв'язати, використовуючи рівняння калібрувального графіка. Рівняння складаємо методом вибраних точок. На прямій вибираємо точки, що відповідають 15 %

( ***nD*** =1,3412) та 35 % ( ***nD*** =1,3513). За формулою nx=n0+F∙ck складаємо два рівняння: 1,3412=n0+F∙15 та 1,3513= n0+F∙35

Розв'язуємо їх як систему двох рівнянь. У результаті одержуємо

## *F*  1,3513 1,3412  5,05 104

20

та n0=1,3412-5,05∙10-4∙15=1,3336.

За формулою *Cx*

 *nx*  *n*0

*F*

обчислюємо вміст ацетону Сx1 та Сx2

у сумішах з n1=1,3425 та n2=1,3475.

*Cx*1

*Cx*2

 1,3425 1,3336  17,57 %;

5,05104

 1,3475 1,3336  27,48 %.

5,05 104

*Відповідь*. 17,57 %, 27,48 %.

**Приклад 3**. Визначити молярну рефракцію хлороформу СНСl3,

якщо його показник заломлення ***n 20*** = 1,4456; р20 = 1,4491 г/см3;

***D***

М = 119,38 г/моль. Порівняти знайдену рефракцію з розрахованою за табличними значеннями рефракцій атомів та рефракцій зв'язків.

*Розв'язування*

Знаходимо молярну рефракцію за формулою RM = ***r*** ∙M.

## (1,44562 1) 119,38

*RM*  (1,44562  2) 1,4891  21,36

З таблиці довідника знаходимо: R0 = 2,59; RH = 1,03; RCl = 5,84.

Обчислюємо суму: ***RCHCl*** = RC + RH +3RCl = 2,59 + 1,03 +3∙5,84 =

***3***

=21,14 або RC-Cl = 6,51; RC-H = 1,68, а їх сума: ***RCHCl*** = 3RC-Cl + RC-H =

***3***

=21,21. Знайдені значення задовільно збігаються з визначеними експериментально.

*Відповідь*. 21,36.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Визначити молярну рефракцію бромистого етилу, якщо його

показник заломлення ***n 20*** = 1,4248; ρ20 = 1,4606 г/см3. Порівняти

***D***

знайдену рефракцію з розрахованою за табличними значеннями рефракцій атомів і рефракцій зв'язків.

1. Користуючись табличними значення, визначити концентрацію

розчину СаСl2∙6Н2О, якщо його ***n 17*** = 1,342.

***D***

1. Для встановлення складу водно-ацетонової суміші визначили показники заломлення стандартних розчинів:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| nD | 1,3340 | 1,3410 | 1,3485 | 1,3550 | 1,3610 |

Знайти вміст ацетону у двох сумішах (у %), якщо їх показники

заломлення ***n1*** = 1,3500 та ***n2*** = 1,3400.

1. За таблицями рефракцій атомів та рефракцій зв'язків розрахувати молярну рефракцію ацетону і визначити його показник заломлення, якщо густина його за температури 20 °С дорівнює 1,2715 г/см3.
2. Визначити показник заломлення 5,0 %-ного розчину солі за температури 19 °С , якщо відомо, що його рефрактометричний фактор дорівнює 0,001.

#### ПОЛЯРИМЕТРІЯ

*Теоретичні основи методу*

Обертання площини поляризації відкрили Д. Араго (1811 р.) та Ж. Біо (1815 р.). Поляриметричні вимірювання ґрунтуються на визначенні кута обертання.

У звичайного природного променя коливання світлової хвилі спостерігається в усіх площинах, перпендикулярних до напрямку світла. Промінь, у якого ці коливання відбуваються тільки в якійсь одній площині, називають поляризованим, а площину, в якій відбуваються коливання, - площиною коливання. Площина, перпендикулярна до неї, називається площиною поляризації. Деякі кристали здатні пропускати світло одного якогось коливання. Після проходження такого кристала промінь світла стає поляризованим. Речовини, які здатні змінювати площину поляризації, називають оптично активними речовинами, а ті, що не здатні, - оптично неактивними. Під час проходження поляризованого світла через оптично активну речовину відбувається поворот площини

поляризації на деякий кут, який називається кутом обертання площини поляризації. Обертання називають правим і додатним (+), якщо воно відбувається за годинниковою стрілкою, і лівим та від'ємним (-), якщо воно відбувається проти руху годинникової стрілки. Перед назвою або хімічною формулою правообертальної речовини вказують літеру ***d*** , а лівообертальної – літеру ***l*** . Оптично неактивну еквімолярну суміш право- й лівообертальних ізомерів називають рацемічними сполуками. Перед їх назвою пишуть обидві літери. Наприклад, рацемат яблучної кислоти називається ***dl*** - яблучною кислотою. Великі літери ***D*** і ***L*** перед назвою або формулою оптично активної сполуки (моносахариду або α - амінокислоти) указують на її належність до стеричних рядів ***D*** - або ***L*** -гліцеринового альдегіду, який обрано як сполуку порівняння. До ***D*** -ряду належать сполуки, які можна отримати з ***D*** -форми гліцеринового альдегіду, а до ***L*** -ряду - з ***L*** -форми цього ж альдегіду:

СНО СНО

| |

Н−С−ОН HO−C−H

| |

СН2ОН СН2ОН

D-CH2OHCHOHCHO L-CH2OHCHOHCHO

Обертання площини поляризації кристалічними речовинами є важливою характеристикою кристала, котра широко використовується в техніці, мікроскопії та в кристалохімії. Оптична активність газоподібних молекул або розчинних речовин пов'язана з особливостями будови молекул (наприклад, відсутністю в них центра й площини симетрії).

Кут обертання площини поляризації **α** зв'язаний з концентрацією оптично активної речовини у розчині **с** (г/мл) і товщиною шару розчина ***l*** (дм) співвідношенням

α = αпитℓс, (1)

де αпит - питоме обертання площини поляризації, яке залежить від природи речовини, довжини хвилі світла, що поляризується, розчинника й температури. Рівняння (1) лежить в основі кількісних поляриметричних методів. Молярне обертання площини поляризації Ф дорівнює добутку αпит на молярну масу М:

Ф = αпитМ.

Залежність питомого або молярного обертання площини поляризації від довжини хвилі світла називають дисперсією оптичного обертання.

Оптичне обертання зростає зі зменшенням довжини хвилі. На ділянці спектра поглинання воно досягає максимуму і потім швидко спадає до мінімуму, після чого повільно зростає (ефект Коттона).

Крива ефекту Коттона зображена на рис. 2.

Величину

**  *Ф*max  *Ф*min

## 100

називають амплітудою, а відстань на осі довжин хвиль ***b*** - шириною ефекту Коттона. Особливий аналітичний інтерес викликає та ділянка спектра, де питоме або молярне обертання змінює свій знак.

Довжину хвилі світла, за якої обертання площини поляризації не відбувається, називають довжиною хвилі нульового обертання.

Ф

b

λ

Рис. 2. Крива дисперсії оптичного обертання

Її знаходять як точку перетину кривої залежності питомого або молярного обертання від довжини хвилі з віссю довжин хвиль.

Плоскополяризована хвиля складається з двох циркулярно поляризованих компонент (лівообертальної ***L*** й правообертальної

***R*** ), кожна з яких має свій показник заломлення ***nL*** та ***nR*** у даному

середовищі та свої молярні коефіцієнти поглинання εL й εR. Різниця молярних коефіцієнтів поглинання характеризує круговий (циркулярний) дихроїзм:

∆ε = εL – εR.

Він може також бути виражений молярною еліптичністю θ:

## **  2,303 4500 (**

** *L*

 ** *R*

## )  3300**

Характеристики ефекту Коттона, залежність кругового дихроїзму від довжини хвилі дають цінну інформацію про структуру, стереохімію та конформацію органічних і координаційних сполук.

*Приклади розв'язування типових задач*.

**Приклад 1**. Визначити концентрацію аскорбінової кислоти

***( моль / дм 3 )*** , якщо розчин у кюветі завдовжки 20,00 см обертає

площину поляризації вправо на 4,75°, а М=176,12 г/моль.

*Розв’язування*

З таблиць знаходимо, що питоме обертання аскорбінової кислоти

[** ]20 = 23,00. З формули ***[ *** ***] 20* ** ****** ***100*** , отримуємо, що

*D* ***D C* **

*C*  ** 100 ; *C*  4,75 100  10,33*г* /100*см*3 , а концентрація (в

*D*

# моль /

[** ]20

# дм 3 )

## 23,00  2

***С* ** ***10 ,33* *10***

# 176 ,12

**** ***0 ,59 моль /***

***дм 3*** .

Відповідь. 0,59моль/дм3.

**Приклад 2.** Визначити молярне обертання аскорбінової кислоти.

*Розв'язування*

Розрахувавши молярну масу аскорбінової кислоти М=176,12г/моль і знайшовши значення питомого обертання з таблиць, обчислюємо

молярне обертання за формулою [** ]20 =[** ]20 ∙М.

*D D*

[** ]20 =23∙176,12 = 4050,76.

*D*

*Відповідь*: 4050,76.

##### Задачі для самостійного розв'язування

1. Визначити питоме обертання площини поляризації рафінози С18Н32О16∙Н2О, якщо розчин, що містить 5 г рафінози в 1 л, у трубці завдовжки 25 см обертає площину поляризації вправо на 1,3°.
2. Для побудови калібрувального графіка для винної кислого отримали такі дані за допомогою клинового поляриметра:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрація розчинів винної кислоти, % | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Покази поляриметра, мм | 9,9 | 19,1 | 27,3 | 34,9 |

Скільки грамів винної кислоти треба розчинити у 250 мл води, щоб відлік за шкалою поляриметра становив 23,5 мм.

1. Визначити концентрацію розчину мигдалевої кислоти (*моль/дм3*), якщо розчин у кюветі довжиною 15 см обертає площину поляризації вправо на 7,42°.
2. Наважку фруктози 7,500 г розчинили в мірній колбі, об'єм якої 100 см3. Кут обертання розчину за температури 20 °С з довжиною кювети 10 см дорівнював 7,23°. Розрахувати питоме й молярне обертання фруктози.
3. Визначити концентрацію водного розчину ***D*** -винної кислоти (*г/100см3 і моль/дм3*), якщо довжина кювети 15 см, а кут обертання площини поляризації становить 1,48°.
4. Визначити концентрацію розчину ***L*** -морфіну (*г/100см3* ) у метанолі, якщо довжина кювети 25 см, а кут обертання площини поляризації дорівнює - 4,92°.
5. Наважку рафінози 2,0000 г розчинили в мірній колбі, об'єм якої 50 мл. Кут обертання розчину за температури 20 °С і довжини кювети 30 см становить 7,25°. Розрахувати питоме й молярне обертання фруктози.
6. Визначити концентрацію розчину рафінози (*г/100 см3*), якщо розчин в кюветі довжиною 20 см обертає площину поляризації вправо на 6,46°, а М=594 г/моль.
7. Наважку аскорбінової кислоти 2,0000 г розчинили в мірній колбі, об'єм якої 100 см3. Кут обертання розчину за температури 20°С дорівнював 7,39°. Питоме обертання 23,00. Розрахувати довжину кювети.

*Тести*

* 1. Основу рефрактометричного методу аналізу становить... а) відбивання світла. б) поглинання світла. в) заломлення світла. г) розсіювання світла.
  2. Відносний показник заломлення - це показник заломлення... а) відносно якого проводять дослідження. б) іншого середовища відносно першого. в) першого середовища відносно другого. г) відносно вакууму.
  3. Кут повного внутрішнього відбиття - це...

а) кут, за якого заломлення має місце. б) кут, за якого заломленій не спостерігається. г) кут 180°. д) кут 360°.

* 1. Показник заломлення залежить від...

а) температури. б) довжини хвилі світла, що падає. в) в'язкості розчину. г) сили світла.

* 1. Формула для розрахунку молярної рефракції...

а) R=r/M. б) r=R∙M. в) R=M/r. г) r=R/M. д) R=r∙M.

* 1. У рефрактометрі джерелом світла є...

a) натрієва лампа. б) ртутна лампа. в) газорозрядна трубка. г) полум'я.

* 1. Рефрактоденсиметричний метод ґрунтується на вимірюванні...

а) показника заломлення. б) показника заломлення і густини. в) кута заломлення. г) кута відбиття.

* 1. Поляриметричні вимірювання засновані на визначенні... а) кута заломлення. б) кута розсіювання.
  2. Поляризований промінь - це промінь, у якого коливання відбуваються...

а) у різних площинах. б) в однакових площинах. в) у взаємно перпендикулярних площинах.

* 1. Питоме обертання площини поляризації залежить від... а) природи речовини. б) довжини хвилі. в) розчинника. г) температури.
  2. Оптичне обертання зростає...

а) зі збільшенням довжини хвилі. б) зі збільшенням концентрації. в) зі зменшенням довжини хвилі.

г) зі зменшенням концентрації.

* 1. Як поляризатор використовують…

а) пластинки бікварцу. б) призму з ісландського шпату. в) призму Ніколя. г) призму з оптичного скла.

*Контрольні запитання та завдання*

1. У чому полягає сутність рефрактометричного методу аналізу?
2. Що відбувається під час падіння променя світла на межу поділу двох прозорих середовищ?
3. Сформулюйте закон заломлення світла. Які його основні характеристики?
4. Від яких факторів залежить показник заломлення? Наведіть приклади.
5. Сформулюйте правило адитивності молярних рефракцій.
6. На якому принципі побудована робота рефрактометра? Поясніть принципову схему дії приладу.
7. У чому полягає сутність рефрактоденсиметричного і дисперсіометричного методів аналізу та методу вилучення?
8. Назвіть переваги та недоліки рефрактометрії.
9. Де застосовується рефрактометрія?
10. Розкрийте сутність поляриметричного методу аналізу.
11. Які основні характеристики поляриметричного методу аналізу?
12. Назвіть номенклатуру сполук, що обертають.
13. У чому полягає ефект Коттона?
14. Назвіть основні складові елементи поляриметра.
15. Назвіть основні переваги та недоліки поляриметричного методу аналізу.

#### СПЕКТРОСКОПІЯ МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

##### Ядерний магнітний резонанс (ЯМР)

*Теоретичні засади методу*

Явище ЯМР відкрили в 1946 р. американські фізики Ф. Бліх і Е. Персел. Сутність явища полягає в тому, що ядро елемента з непарним порядковим номером або ізотоп якого-небудь (навіть парного) елемента з непарним масовим числом володіє спіном, відмінним від нуля. Очевидно, що в ізотопів парних елементів з

парним масовим числом спін від нуля не відрізняється. Наприклад, ізотоп вуглецю 12С з масовим числом 12 спіном не володіє, а ізотоп

13С має спін, який дорівнює ***S*** . Наявність неспареного спіну в 13С

викликає появу в нього ядерного магнітного моменту, у той час як ядра ізотопів 12С магнітного моменту не мають. У зв'язку з цим зовнішнє магнітне поле не буде впливати на хаотичний розподіл за енергією ядер 12С, але позначатиметься на розподілі ядер 13С, усуваючи виродження енергетичних рівнів.

Спій ядра, який дорівнює ***S*** , відповідає двом можливим орієнтаціям вектора магнітного моменту ядра: за полем ( ***mi*** = ***S*** ) і проти поля ( ***mi*** =- ***S*** ); при цьому стан ***mi*** =- ***S*** володіє у

зовнішньому полі трохи більш високою енергією, ніж стан ***mi*** = ***S*** . Енергія переходу між цими станами

∆Е=2µН0,

де µ - магнітний момент ядра; Н0- напруженість зовнішнього магнітного поля.

Якщо у змінному електромагнітному полі з частотою ***v 0*** і

напруженістю магнітного поля Н0 енергія кванта ***hv 0*** збігається з енергією переходу 2µН0, тобто

***hv 0*** =2µН0 (1)

то, внаслідок поглинання енергії поля, ядра з нижнього енергетичного рівня будуть переходити на верхній.

Важливою характеристикою властивостей ядер є гіромагнітне відношення γ, яке дорівнює відношенню магнітного моменту ядра до його механічного обертального моменту:

γ = 4πµ/ ***h*** (2)

Об'єднання рівнянь (1) і (2) дає

**  2*v*0

*H* 0

або *v*0  **

*H*0 .

2**

Ядра з гіромагнітним відношенням γ, цю знаходяться в однорідному магнітному полі з напруженістю Н0, під впливом змінного поля, яке має частоту ***v 0*** , переходять у стан з більш

високою енергією. Цей перехід називають магнітним резонансом або магнітним резонансним переходом. Гіромагнітне відношення характеризує частоту і напруженість поля, що задовольняють умові

резонансу. Частоту *v*0 називають резонансною.

Сукупність сигналів ЯМР, тобто залежність інтенсивності поглинання від напруженості магнітного поля (чи від частоти), називають спектром ЯМР. Основними його характеристиками є

висота (максимальна інтенсивність) і ширина, вимірювана на половині максимальної висоти сигналу.

Теорія ЯМР зв'язує ширину сигналу ∆***v*** з часом спін-грятчастої і спін-спінової релаксації співвідношенням

*v*  1  1 .

2**1 2**2

*Хімічний зсув*

Величину δ, яку називають хімічним зсувом, виражають в умовних одиницях - мільйонних частках магнітного поля (м. ч.), множачи

основне значення

*Hx*  *Hст*

*Нст*

на 106, тобто

**  *Нх*  *Нст* 106

*Нст*

м.ч. (3)

де Нх і Нст - напруженості поля, за яких відбувається резонансне поглинання ядрами досліджуваної і стандартної речовини.

Якщо вимірюється не поле, а частота, замість (3) користуються виразам

**  *vх*  *vст* 106

*vст*

м.ч.,

де ***v x*** і ***v ст*** - резонансна частота досліджуваного зразка і стандарту

відповідно.

*Кількісний аналіз на основі методу ЯМР*

Застосування методу ЯМР у неорганічному аналізі засноване на тому, що присутність парамагнітних речовин скорочує час ядерної релаксації. Швидкості релаксації ядер у присутності парамагнітних речовин відповідають рівнянням

**1  *k*1*c* ; **2  *k*2*c* ,

де υ1 і υ2 - швидкість відповідно спін-гратчатої та спін-спінової

релаксації даних ядер; ***k 1*** і ***k 2*** - коефіцієнти релаксаційної

ефективності парамагнітних частинок відносно даних ядер, причому індекс "1" стосується спин-гратчатої, а індекс "2" - спін-спінової релаксації; с - концентрація парамагнітних частинок у розчині.

Коефіцієнти ***k 1*** і ***k 2*** залежать від природи аналізованих

парамагнітних часток і досліджуваних ядер, від розчинника, температури і деяких інших факторів.

##### Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

*Теоретичні засади методу*

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) відкрив у 1944 р. фізик Є.К. Завойський. У методі ЕПР використовується явище резонансного поглинання електромагнітних хвиль речовиною в постійному магнітному полі. Однак ЕПР зв'язаний уже з магнітними властивостями електрона. Магнітне поле електрона приблизно на три порядки перевищує поле ядра. У разі відсутності магнітного поля спінові енергетичні стани електрона вироджені. Під час накладення магнітного поля виродження знімається і з'являються два

енергетичні рівні: верхній, який має спін ***ms*** = 1/2, і нижній зі

спіном ***ms*** = -1/2. Різниця енергій між цими станами

∆Е = gβН,

де g - фактор спектроскопічного розщеплення, його називають

g -фактором; β - магнетон Бора; Н - напруженість магнітного поля.

Магнетоном називають одиницю вимірювання магнітного моменту, яку іноді розглядають як "квант" магнітного моменту системи.

Різниця енергій електрона ∆Е в цих станах незначна, тому заселеність обох рівнів за кімнатної температури буде приблизно однаковою з дуже невеликою перевагою станів з меншою енергією.

У результаті накладення на цю систему змінного магнітного поля з частотою ***v*** , яка задовольняє умові

***hv*** = gβН,

почнеться резонансне поглинання енергії поля, і електрони з нижнього рівня будуть переходити на верхній.

Спектр ЕПР часто записують не тільки у вигляді залежності інтенсивності поглинання від напруженості поля, але й у вигляді залежності першої похідної поглинання від напруги магнітного поля.

*Приклади розв'язування типових задач*

**Приклад 1**. Визначити розміщення смуг поглинання в спектрі ЯМР оцтової кислоти СН3СООН у шкалі хімічних зсувів δ і частот

∆***v*** для приладу з ***v ген***

= 40МГц. Указати можливе число піків і спів-

відношення їх відносних інтенсивностей.

*Розв 'язування*

Згідно з формулою оцтової кислоти протони, резонансне поглинання енергії якими викликає появу спектрів ЯМР, входять до складу двох угруповань: а) СН3-С=О і б) НООС-R. У таблицях значення δ для зазначених угруповань відповідно: а) δ1 = 2,6...2,1 м.д.; б) δ2 = 12,2...11 м.д. У цьому разі в спектрі ЯМР оцтової кислоти будуть спостерігатися два піки з δ1 = 2,6...2,1 м.д. і δ2 = 12,2...11 м.д. та відносною інтенсивністю 3:1, пропорційної числу резонуючих протонів в угрупованнях.

Відповідні значення ∆***v*** знаходимо за формулами: ∆***v*** 1 = δ1∙***v ген*** ;

∆***v*** 1 = (2,6…2,1)∙40=104…84 Гц; ∆***v*** 2 = δ2∙***v ген*** ; ∆***v*** 2 = (12,2…11)∙40

= 488…440 Гц.

*Відповідь*. 104...84 Гц; 448...440 Гц.

**Приклад 2**. Побудувати очікуваний спектр ЯМР бензальдегіду

С6Н5СОН. Указати положення піків поглинання в шкалі δ (м.д.) і в

шкалі частот (Гц), якщо ***v ген*** = 40МГц. Указати відносні

інтенсивності піків поглинання.

*Розв'язування*

12 10 8

6

4

2

У спектрі два піки з відносною інтенсивністю 5 : 1. Для С6Н5-: δ1 = 7,5 м.д., ∆***v*** 1 = ***v ген*** ∙δ1 = 300 Гц.

Для – СОН: δ2 = 10,0…9,7м.д., ∆***v*** 2 = ***v ген*** ∙δ2 = 400…388 Гц.

*Відповідь*. 300 Гц; 400…384 Гц.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. За якої напруженості магнітного поля можна спостерігати резонанс на ядрах ***19F*** , якщо частота 220 МГц.
2. Яка відносна чутливість детектування методом ЯМР ізотопу

***15 N*** , якщо він має такі характеристики: І = 1/2, поширеність у

природі 0,37 %, резонансна частота за умови 1 Т дорівнює 4,314 Гц.

1. На спектрометрі з ***v ген*** = 100 МГц піки поглинання в спектрі

ЯМР з'являються, якщо частота дорівнює 722 Гц (стандарт ТМС). Визначити частоту (Гц), за якої з'явиться цей пік на приладі з

***v ген*** = 220 МГц, виразити значення хімічного зсуву в шкалі δ; знайти

δ, якщо як стандарт використовувати бензол, воду.

1. Побудувати спектр ЯМР бензойної кислоти, указати положення смуг поглинання в шкалі δ (м.д.) та в шкалі частот (Гц), якщо

***v ген***

= 60 МГц. Вказати інтегральні відносні інтенсивності піків

поглинання.

1. Для визначення вмісту нікелю в солях кобальту взяли наважку СоSO4∙Н2О, маса якої 1,304 г, перевели в розчин, додали необхідні реактиви й відтитрували 0,1000 М розчином диметилгліоксиму магнітно-релаксаційним методом, вимірюючи зміну швидкості релаксації. Результати титрування наведені у таблиці:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***V*** (диметил- гліоксиму) | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,00 | 1,20 | 1,40 | 1,60 | 1,80 | 2,00 |
| А | 82,0 | 70,0 | 59,0 | 58,0 | 37,0 | 26,0 | 26,0 | 26,0 | 26,0 | 26,0 |

Обчислити масову частку (%) нікелю в досліджуваній солі.

*Тести*

* 1. Електронний парамагнітний резонанс характеризується взаємодією з полем ...

а) магнітного моменту ядра. б) магнітного моменту протона. в) магнітного моменту електрона. г) магнітного моменту

фотона.

* 1. Ядерний магнітний резонанс відображає взаємодію з полем магнітного моменту...

а) нейтрона. б) електрона. в) протона. г) ядра.

* 1. Основою ЯМР і ЕПР є ефект...

а) Доплера. б) Мессбауера. в) Зеємана. г) Шпольського.

* 1. В основі ЯМР і ЕПР лежить явище...

а) розщеплення спектральних ліній у магнітному полі на окремі компоненти. б) розщеплення магнітного поля на окремі компоненти. в) накладення спектральних ліній у магнітному полі однієї на одну. г) розщеплення спектральних ліній і зникнення їх у магнітному полі.

* 1. Спектром ЯМР називається...

а) залежність інтенсивності випромінювання від напруженості магнітного поля. б) залежність інтенсивності поглинання від напруженості магнітного поля. в) залежність швидкості поглинання від напруженості магнітного поля. г) залежність частоти випромінювання від напруженості магнітного поля.

* 1. Хімічний зсув - це зсув ...

а) резонансної довжини хвилі. б) резонансної напруги. в) резонансної частоти. г) резонансного магнітного моменту.

* 1. Якісний аналіз методом ЯМР побудовано...

а) на різниці розщеплення електронів різних функціональних груп у магнітному полі. б) на різниці розщеплення протонів різних функціональних груп у магнітному полі. в) на різниці розщеплення атомів різних молекул у магнітному полі. г) на ідентичності розщеплення протонів різних функціональних груп у магнітному полі.

* 1. Кількісний аналіз методом ЯМР побудовано на вимірюванні...

а) напруженості розщеплення. б) швидкості розщеплення. в) швидкості поглинання. г) швидкості випромінювання.

* 1. Для кількісного аналізу за методом ЯМР застосовують метод...

а) спінової луни. б) трьох еталонів. в) молярної властивості. г) спінової напруги.

* 1. Метод ЯМР дозволяє визначати концентрації досліджуваних речовин в інтервалі...

а) 10-6-10-5. б) 10-7-10-3. в) 10-2-10-1. г) 10-6-1.

* 1. Магнетон Бора використовується для опису магнітних властивостей…

а) протона. б) атома. в) нейтрона. г) електрона.

* 1. Надтонке розщеплення спектрів ЕПР обумовлено взаємодією спинів:

а) електрона та ядра. б) електрона і протона. в) протона та ядра. г) ядра та нейтрона.

* 1. Чутливість спектрів ЕПР досягає значення ... а)10-20. б) 10-2. в) 10-12. г)10-6.

*Контрольні запитання та завдання*

1. У чому полягає сутність ядерного магнітного резонансу?
2. У чому полягає сутність електронного парамагнітного резонансу?
3. Які ядра мають парамагнітні, а які - діамагнітні властивості?
4. Сформулюйте умову резонансного поглинання в магнітному полі з частотою Н0 Гц.
5. Як розрахувати хімічний зсув? Що він характеризує?
6. Які вимоги ставляться до стандартів ЯМР? Які речовини використовуються як стандарти для зняття спектрів ЯМР?
7. Назвіть способи спрощення складних ЯМР спектрів.
8. Подайте класифікацію спінових систем.
9. Зобразіть схему ЯМР спектрометра. Вкажіть основні вузли.
10. У чому сутність якісного й структурного аналізів за спектрами ЯМР?
11. Що таке час ядерної релаксації, як він зв'язаний з концентрацією парамагнітної речовини?
12. Які методи кількісного аналізу використовують в ЯМР?
13. У чому сутність магнітно-релаксаційного титрування?
14. Назвіть переваги й недоліки аналізу за спектрами ЯМР і ЕПР.

#### РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

##### Теоретичні засади методів

*Рентгенівські спектри*

Швидкорухомі частинки, наприклад електрони, можуть викликати збудження чи іонізацію атомів не лише в газоподібному стані. Під час зіткнення електрона з якою-небудь твердою поверхнею можна також спостерігати збудження або іонізацію атомів. Якщо енергія електрона, що летить, достатня, відбувається вибивання електрона з внутрішніх К- чи ***L*** -оболонок атомів речовини, що зазнає бомбардування. На місце, що звільнилося у К- чи ***L*** -оболонці, переходить електрон з більш високого енергетичного рівня, що супроводжується характеристичним рентгенівським випромінюванням.

*Поглинання рентгенівського випромінювання*

Ослаблення рентгенівського випромінювання під час проходження через пробу підлягає закону світлопоглинання:

І = І0∙10-µρℓ, (1)

де І0 і І - інтенсивність рентгенівського випромінювання, що падає, та того, що пройшло через пробу, відповідно; µ - масовий коефіцієнт поглинання, ℓ- товщина шару; ρ - густина речовини.

Залежність масового коефіцієнта поглинання від атомного номера елемента і довжини хвилі випромінювання, що падає, у першому наближенні виражається співвідношенням

µ = kz3λ3. (2)

*Кількісний рентгеноспектральний аналіз*

Для проведення кількісного аналізу використовують як первинне, так і вторинне (флуоресцентне) рентгенівське випромінювання. У разі застосування первинного випромінювання порошкоподібну пробу звичайно втирають у рифлену поверхню анода. Якщо

аналізується металева проба, анодом служить аналізований зразок.

Рентгеноспектральний аналіз зі вторинним (флуоресцентним) випромінюванням має істотні переваги порівняно з аналізом за первинним рентгенівським випромінюванням. Аналіз за флуоресцентним випромінюванням має більш високу чутливість, тому що при цьому відсутній фон безупинного рентгенівського спектра. Неабияке значення має також спрощення експериментальної методики, оскільки аналізований зразок знаходиться поза вакуумною системою рентгенівської трубки. Щоправда, інтенсивність вторинних спектрів менша, ніж первинних, і тому, наприклад, фотографічну реєстрацію тут не застосовують. Однак досить висока чутливість лічильників рентгенівських квантів забезпечує швидке й точне вимірювання інтенсивності ліній.

Кількісні визначення засновані на пропорційності між інтенсивністю лінії характеристичного випромінювання і концентрацією елемента в пробі. На абсолютну інтенсивність ліній впливають умови збудження й інші фактори, зокрема хімічний склад проби, який доводиться враховувати за допомогою серії спеціальних вимірів і теоретичних розрахунків. Залежність інтенсивності ліній рентгенівського спектра від концентрації елемента має більш складний характер, ніж концентраційна залежність інтенсивності ліній в емісійній спектроскопи.

У методах внутрішнього стандарту порівнюється інтенсивність ліній елемента, що визначається, з лінією стандартного, спеціально введеного в пробу елемента в темно відомій кількості. Порівнювані лінії повинні мати близькі потенціали збудження, тобто близькі довжини хвиль і не занадто сильно розрізнятися за інтенсивністю. Зручним стандартним елементом є сусідній елемент періодичної системи. Відносна інтенсивність ліній значно менше залежить від складу проби, умов одержання й реєстрації спектрів та інших факторів, ніж їхня абсолютна інтенсивність. Відношення інтенсивностей ліній елемента, що визначається, й елемента- стандарту передбачається пропорційним їх концентрації:

*I x*  *k I x*

*Cx*

*Cст*

(3)

де ***I x***

і ***I cn***

- інтенсивності ліній елемента, що визначається, та

стандартного елемента; Сх і Сст - їх концентрації.

Через неможливість точного обліку усіх факторів коефіцієнт і визначають емпірично за інтенсивністю ліній стандартних зразків. На основі рівняли (3) будують також градуювальний графік.

В аналізі за методом зовнішнього стандарту інтенсивність лінії елемента, що визначається, порівнюється з інтенсивністю цієї лінії в спектрах стандартних зразків з відомим вмістом. Відношення інтенсивностей ліній вважають таким, що дорівнює відношенню концентрацій елемента. Точні результати отримують за умови, що склад аналізованої проби і стандартних зразків відносно основних компонентів досить близький, тому що інтенсивність ліній залежить від загального складу проби, особливо від наявності так званих елементів, що заважають.

Успішно застосовується метод добавок, наприклад, в аналізі лантаноїдів.

Розроблені також методи аналізу, що базуються на явищі поглинання рентгенівського випромінювання. В основі визначення лежить метод градуювального графіка.

*Приклад розв'язування типової задачі*

**Задача**. Металевий зразок опромінювали в рентгенівському спектрометрі випромінюванням рентгенівської трубки з вольфрамовою мішенню. У спектрометрі встановлений кристал кальциту з міжплощинною відстанню 302,9 пм. Коли кут 2θ=34˚23', спостерігалася сильна лінія. Розрахувати довжину хвилі рентгенівського випромінювання, що спостерігається (спектр першого порядку).

*Розв 'язування*

Дифракція рентгенівських променів у кристалі відбувається відповідно до закону Вульфа - Брегга:

*n*  2*d* sin ** ,

де ***n*** - ціле число, що показує порядок спектра; ***d*** - найкоротша

відстань між сусідніми площинами кристала; θ - кут падіння паралельного пучка рентгенівького випромінювання на площину кристала (його називають кутом ковзання). Отже,

λ = 2d sinθ/n, a θ = 34˚23'/2, λ = 2∙302,9∙sin 17˚12',

λ = 405,9 нм.

*Відповідь*. 405,9 нм.

*Задачі для самостійного розв'язування*

1. Відомі такі значення µ для кобальту, якщо довжина хвилі λ:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| λ, пм | 50,0 | 100,0 | 150,0 | 200,0 | 250,0 | 300,0 |
| µ | 15,5 | 110,0 | 345,0 | 87,0 | 177,0 | 270,0 |

Кα - випромінювання Nі має місце, якщо λ = 150 пм. Густина Со 8,9 г/см3. Інтенсивність Кα - лінії Nі приблизно в три рази більша Кβ - лінії Nі, що випускається мішенню. Побудувати залежність коефіцієнта поглинання Со і визначити його значення для довжин хвиль Кα - і Кβ - випромінювання Nі.

1. Довжина хвилі Кα - випромінювання Nі дорівнює 165 пм.

А. Чому дорівнює енергія кожного фотона в кілоелектронвольтах? Б. Припустимо, що в якому-небудь приладі під час вимірювання Кα

- випромінювання Nі ідеальний детектор (зі 100%-вою ефективністю) дає 100 імп/с. Підрахувати енергію (у мікроватах), що надходить на детектор.

1. На рисунку зображена залежність атомного коефіцієнта поглинання заліза від довжини хвилі в рентгенівському діапазоні спектра.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| (µ)10 |  |  |
| 4000 |  |  |
| 3000 |  |  |
| 2000 |  |  |
| 1000 |  |  |
| 0 |  |  |
|  | 0,6 1,0 1,4 1,8 2,2 | λ, нм |

Чи вплине зміна вмісту заліза в сплавах на калібровані графіки для визначення міді й нікелю?

1. Розробляючи методику рентгеноспектрального аналізу сплавів на мідній основі, установили, що покази приладу на лівії міді залежать від концентрації свинцю в пробах:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CCu, % | 54,1 | 54,2 | 57,8 | 61,5 | 61,7 | 62,7 | 64,5 | 64,6 |
| CPb, % | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 |
| Покази приладу  (імп/хв)∙103 | 805 | 820 | 866 | 920 | 915 | 945 | 964 | 972 |

Яка максимальна похибка аналізу обумовлена впливом складу сплаву, якщо прилад калібрований для визначення вмісту міді за стандартом, що містить 2 % свинцю, а можливий діапазон зміни концентрації цього елемента в пробах 1,5-2,5 % та 1- 3 %.

Порівняти ці похибки з квадратичною похибкою, обумовленою статистичним характером рентгенівського випромінювання.

1. У лабораторію надійшов на дослідження латунний виріб без маркування. Для того щоб визначити марку латуні без пошкодження виробу, спектр металу записали за допомогою рентгеноспектрального скануючого аналізатора, що має кварцовий кристал з відбивними площинами (1010). Визначити марку латуні за схематичним зображенням спектра, наведеним на рисунку.

9˚43´ 10˚28´

8˚45´ 9˚25´

6˚37´

20´ 20´ 20´ 20´ 40´ 20´

6˚ 7˚ 8˚ 9˚ 10˚ 11˚

1. Для якісного аналізу поліметалевої руди на плівку сфотографували ділянку рентгенівського спектра досліджуваної проби і спектр чистого заліза (див. рисунок). Спектральний діапазон



приладу 0,5-2 *A* . Напруга на рентгенівській трубці 50 кВ.

Ототожнити невідому лінію λх, вважаючи дисперсію аналізатора постійною на всій досліджуваній ділянці спектра.

λ1

λ2 λ3 λх

8,85 мм

0,18 мм

0,07 мм

1,12 мм

λ

1. Чи можна для збудження флуоресцентного випромінювання Cu Kα використовувати випромінювання Аu Lα (0,1276 нм)? Скористатися такими даними щодо енергії електронних оболонок атома міді, еВ:

1s1/2 2s1/2 2p1/2 1p3/2

8979 1096 951 931

1. Оцінити, у скільки разів довжина хвилі випромінювання Мn Кα більша від довжини хвилі випромінювання Zn Кα.
2. Із закону Вульфа-Брегга вивести формули залежності спектрального розрізнення в рентгеноемісійних спектрах від порядку відображення (m) і від кута падіння (Q) рентгенівських променів

на поверхню кристала-аналізатора. Оцінити значення:

a) Rm=2/Rm=1; б) RQ=60/RQ=30.

1. Розрахувати товщину золотої фольги, якщо інтенсивність випромінювання Мо Кα, що пройшло через неї, зменшилася в 5 разів? Масовий коефіцієнт поглинання Мо Кα і густина золота дорівнюють 111,3 см2/м і 19,28 г/см3 відповідно.

*Тести*

* 1. Характеристичне рентгенівське випромінювання відбувається...

а) при переході електрона з більш високого енергетичного рівня на більш низький. б) при переході електрона з більш низького енергетичного рівня на більш високий. в) при переході електрона на стаціонарний енергетичний рівень. г) при переході електрона у вільний стан.

* 1. Емісійний рентгенівський спектр являє собою...

а) безупинний фон, покритий лініями характеристичного випромінювання. б) звичайний лінійчастий спектр. в) переривистий фон, вкритий лініями флуоресцентного випромінювання. г) характеристичний лінійчатий спектр.

* 1. ОЖЕ-ефекг у рентгеноспектральному аналізі характеризує... а) приєднання електрона до атома в разі характеристичного випромінювання. б) відрив електрона від атома під час безвипромінювального переходу. в) перехід електрона на стаціонарний енергетичний рівень під час

безвипромінювального переходу. г) відрив електрона від атома під час характеристичного випромінювання.

* 1. Характеристичні лінії рентгенівського випромінювання під час переходу від одного елемента до іншого зсуваються...

а) на різні величини, відповідно до атомних мас елементів. б) на ту саму величину. в) на різні величини, відповідно до зарядів атомів елементів. г) на різні величини, відповідно до атомних радіусів елементів.

* 1. Інтенсивність ліній рентгенівського спектра залежить від... а) атомних мас елементів. б) розподілу елементів у пробі. в) розподілу електронів, що бомбардують, за швидкостями. г) розподілу електронів, що бомбардують, за енергетичними рівнями.
  2. Ослаблення рентгенівського випромінювання під час проходження через пробу підлягає закону світлопоглинання і виражається рівнянням…

а) І = І0•10-kℓC. б) І = І0•10-µρℓ. в) І = kС. г) I = аСb.

* 1. Джерелом збудження у рентгеноспектральному аналізі найчастіше є…

а) лампа з порожнистим катодом. б) вольфрамова лампа розжарювання. с) рентгенівська трубка. г) штифт Нернста.

* 1. Рентгенівським спектральним приладом не є...

а) квантометр. б) електронний мікрозонд. в) рентгенівський спектрограф. г) рентгенівський полярограф.

* 1. Закон Мозлі зв'язує атомний номер елемента з...

а) частотою рентгенівського випромінювання. б) частотою рентгенівського поглинання. в) інтенсивністю рентгенівського випромінювання. г) інтенсивністю рентгенівського поглинання.

* 1. Якісний рентгеноспектральний аналіз проводять шляхом визначення...

а) інтенсивності рентгенівського випромінювання. б) довжин

хвиль ліній елементів. в) атомних радіусів елементів. г) частот ліній елементів.

* 1. Кількісний рентгеноспектральний аналіз заснований на… а) прямій залежності між інтенсивністю лінії характеристичного випромінювання і її частотою. б) обернено пропорційній залежності між інтенсивністю лінії характеристичного випромінювання та її довжиною. в) пропорційності між інтенсивністю лінії характеристичного випромінювання і концентрацією елемента в пробі. г) пропорційності між атомним радіусом елемента і його концентрацією в пробі.
  2. Межа виявлення рентгеноспектральними методами аналізу обмежується величинами порядку...

а) 10-2-10-3 %. б) 10-3-10-4 %. в) 10-4-10-5 %. г) 10-5-10-6 %.

*Контрольні запитання та завдання*

1. У чому полягає сутність рентгеноспектрального методу аналізу?
2. Назвіть основні вузли рентгеноспектральних приладів і вкажіть їх призначення.
3. Зобразіть схему пристрою рентгенівської трубки та поясніть принцип її дії.
4. Запишіть рівняння закону Вульфа-Брегга. Для розв'язування яких основних задач воно застосовується?
5. Запишіть рівняння закону Мозлі. Вкажіть його теоретичне і практичне застосування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Скуг Д. Основы аналитической химии: в 2т./Д.Скуг, Д.Уэст. – М.: Мир, 1979. – Т. 1-2.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Юлий Юльевич Лурье. – М.: Химия, 1989. -448с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 т./Владимир Павлович Васильев. – М.: Высш. шк., 1989. –Т. 1-2.
4. Основы аналитической химии: в 2 т./Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. –Т. 1-2.
5. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия: в 2кн./А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. –Кн. 1-2.
6. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа/Юинг Г. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
7. Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. –М.: Высш. шк., 2001. -463с.
8. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина. –М.: Химия, 2001. -496с.
9. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. Ю.А. Золотова. –М.: Высш. шк., 2002. -412с.
10. Петерс Д. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: в 2кн./ Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. –М.: Химия, 1978. –Кн. 1-2.
11. Сборник вопросов и задач по аналитической химии / Под ред. В.П. Васильева. –М.: Высш. шк., 1976. -216с.
12. Задачник по аналитической химии / Под ред. Н.Ф. Клещева. – М.: Химия, 1993. -224с.
13. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа/Ляликов Ю.С. –Кишинев: Штиинца, 1974. -228с.
14. Улахович Н.А. Сборник задач по аналитической химии/Улахович Н.А. –Казань: изд-во Казанского ун-та, 1987. -254с.

Навчальне видання (українською мовою)

Луганська Ольга Василівна Омельянчик Людмила Олександрівна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник із фізико-хімічних методів аналізу для студентів вищих навчальних закладів

Редактор Н.П. Лашко Технічний редактор Л.А. Данілевська

Коректор Г.А. Лагрон

Підп. до друку 10.11.2008. Формат 60×90/16. Папір офсетний.

Друк різографічний. Умовн. друк. арк. 14,7.

Замовлення № 180. Наклад 100 прим.

Запорізький національний університет 69600, м. Запоріжжя, МСП-41

вул. Жуковського, 66

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 2952 від 30.08.2007 р.