Самарский Государственный Технический Университет

Контрольная работа

По аналитической химии

Количественный анализ

Рябинина Екатерина Александровна

№ 84. Рассчитать процентный состав смеси по следующим результатам хроматографирования

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Компонент | o-ксилол | m-ксилол | n-ксилол | Этилбензол |
| Площадь пика, мм2 | 16,7 | 20,3 | 8,5 | 30,4 |
| Поправочный коэффициент | 0,84 | 0,81 | 0,81 | 0,82 |

Найти:

W(o-ксилол)-?; W(m -ксилол)-?; W(n -ксилол)-?; W(Этилбензол)-?.

Решение

Для расчета массовых долей o-ксилола, m-ксилола, n-ксилола, этилбензола используем формулу внутренней нормализации:



16,7∙0,84+20,3∙0,81+8,5∙0,81+30,4∙0,82=62,28%

W(o-ксилола)=

W(m -ксилола)= 

W(n -ксилола)= 

W(этилбензол)= 

Ответ: W(o-ксилол)=22,53%; W(m -ксилола)=26,40%; W(n -ксилола)=11,06%; W(этилбензола)=40,03%

№ 50

Для определения содержания Pb в цинковой руде методом добавок навеску руды 2,2665 г. растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200 мл для снятия полярограммы взяли 20мл этого раствора. Высота волны оказалась равной 25 мм. После добавки 4,5 мл 0,008 М соли свинца высота волны увеличилась до 35 мм. Определить процентное содержание Pb в руде.

Дано: m руды=2,2665 г.

Найти: W(Pb) в руде =?%

Vобщ.р-ра=200 мл

Vр-ра водн на анализ=20 мл

hx=25 мм

V(Pb соли)=4,5 мл

С (Pb соли) =0,008 М

Hдобавк.=35 мл

Решение

1. Находим содержание свинца в 4,5 мл добавке:

n=V∙c=0.0045 л∙0,008 моль/л = 0,000036 моль

2. Находим количество свинца в 20 мл исследуемого раствора:





3. Находим количество вещества свинца в 200мл раствора:

0,00009 моль Pb находится в 200 мл общего раствора



4. Находим массу свинца в руде:



5. Находим массовую долю свинца в руде:

W(Pb)=

Ответ: W(Pb)=8,22%.

№ 38 Опишите основы качественного полярографического анализа. Нарисуйте полярограмму, укажите на ней потенциал полуволны. Докажите, что потенциал полуволны не зависит от концентрации разряжающихся на электроде ионов.

Решение

Методы примой полярограммы основаны на непосредственном применении уравнения полярографической волны

 (1)

Потенциал полуволны не зависит от концентрации и является качественной характеристикой вещества. Обычно потенциал полуволны определяют графическим методом. Уравнение (1) показывает, что  является линейной функцией Е, и, следовательно, если на график нанести  как функцию Е, то получиться прямая, которая пересекает ось абсцисс в точке, где Е=Е01/2, т.е. когда =0 (рис.1).

Графическое определение потенциала полуволны

Е

0

Е1/2

Lg(Id-I)/I

Для идентификации неизвестного вещества можно этим методом определить потенциал полуволны и, пользуясь таблицей потенциалов полуволны или полярографическим спектром, установить наиболее вероятный элемент. Однако чаще всего это свойство используется для выбора фонового электролита. Зная качественный состав пробы, подбирают по табличным данным такой фон, на котором полярографическая волна определяемого элемента может быть получена без каких-либо искажений за счет волны мешающего элемента или ионного электродного процесса.

№27

Укажите возможности амперометрического титрования. Приведите основные типы кривых амперометрического титрования.

Решение

Амперометрическое титрование применяется для определения катионов и анионов в различных технических и природных объектах, минеральном сырье и продуктах его переработки, природных водах, промышленных растворах, продуктах металлургии и т.д., а также в анализе многих органических веществ. Использование реакций различного типа (осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления) позволяет подбирать условия амперометрического титрования для большинства элементов периодической системы. Значительно расширились возможности амперометрического титрования в связи с применением органических реагентов, аналитические достоинства которых (селективность, чувствительность) хорошо известны. Многие из них способны к электрохимическим превращениям на электродах, что еще больше повышает их ценность, так как позволяет проводить амперометрическое титрование по току титранта. Для амперометрического титрования характерна экспрессность, его можно проводить в разбавленных растворах (до 10-5 моль/л и меньше) и анализировать мутные и окрашенные растворы.

С помощью амперометрического титрования можно:

1) определить концентрацию изучаемого соединения в растворе;

2) устанавливать стехиометрические соотношения, при которых образуются соединения в результате химического взаимодействия между определяемым веществом и титрантом;

3) определить величину произведения растворимости осадка, образующегося в процессе титрования.

В зависимости от того, какое из веществ окисляется или восстанавливается на электроде при выбранном значении потенциала, кривые титрования могут быть различного типа (см. рис 1).

1. Электрохимически активно только определяемое вещество, т.е. только оно восстанавливается или окисляется на электроде. Пример: титрования солей Fe2+ окислителями при потенциале вращающегося платинового электрода +0,8В (рис.1а). В этом случае на электроде протекает реакция окисления:

Fe2+ - ē → Fe3+

и, следовательно, величина предельного тока будет зависеть от концентрации в растворе соли Fe2+ .

1. Электрохимически активен только титрант (реагент), т.е. он окисляется или восстанавливается на электроде: например, титрование солей Zn2+, Cd2+, Mn2+, Pb2+, Cu2+ ферроцианидом при значении потенциала платинового вращающегося электрода, равном +0,8 В (рис.1б). В этом случае на электроде протекает реакция окисления ферроцианид-ионов, предельный ток пропорционален концентрации ферроцианида в растворе.
2. Восстанавливаются или окисляются на электроде два вещества - определяемое соединение и титрант. Например, титрование солей Cu2+, Cd2+, Zn2+ ортооксихинолином при значении потенциала ртутного капающего электрода равном -1,6 В (рис.1в). В этом случае на электроде до момента эквивалентности восстанавливаются ионы Cu2+, Cd2+, Zn2+, а ортооксихинолин - после момента эквивалентности. Т.о., в этом случае величина предельного тока будет прямо пропорциональна концентрации определяемых ионов Cu2+, Cd2+, Zn2+ в растворе - до точки эквивалентности - и концентрации в растворе ортооксихинолина - после точки эквивалентности.
3. Электрохимически активны как определяемое вещество, так и титрант, причем одно восстанавливается на электроде, другое - окисляется. Например, титрование соли Fe3+ раствором TiCl3 при значении потенциала ртутного электрода, равном -0,25В. Точка эквивалентности обнаруживается вследствие различия угла наклона прямых id - v мл реагента, описывающих изменение тока до и после момента эквивалентности; это связано, с различным числом электронов, принимающих участие в электродных реакциях определяемого вещества и титранта, а также с различием в коэффициентах диффузии этих веществ (рис.1г). В приведенном примере до момента эквивалентности на электроде восстанавливаются ионы Fe3+, величина предельного тока пропорциональна концентрации соли Fe3+ в растворе. После момента эквивалентности на электроде протекает процесс окисления соли титана (III), величина предельного тока пропорциональна концентрации последней в растворе.
4. Электрохимически активен только продукт химической реакции, т.е. на электроде протекает восстановление или окисление образующегося в результате химической реакции соединения (рис.1д). Пример: титрование соединений пятивалентного мышьяка иодидами в кислой среде: в результате химической реакции образуется йод, который восстанавливается на вращающемся платиновом электроде. Предельный ток в этом случае прямо пропорционален концентрации йода, образующегося в растворе.
5. Реагирующие вещества и продукты реакции электрохимически неактивны. Тогда специально в раствор вводится электрохимически активное вещество - «полярографический индикатор». Пример: титрование с «полярографическим индикатором» - солью Fe3+, вводимым перед титрованием соединений алюминия, магния или циркония, раствором фторида; электрод - вращающийся платиновый, значение потенциала равно 0,0 В и отвечает предельному току восстановления активированных ионов Fe3+. В этом случае до точки эквивалентности происходит взаимодействие ионов фтора с определяемым веществом с образованием прочных соединений; только после точки эквивалентности ионы фтора смогут взаимодействовать с Fe3+ (полярографическим индикатором), поскольку образующийся фторидный комплекс менее устойчив. В результате падения концентрации ионов Fe3+ после точки эквивалентности величина предельного тока начинает убывать (рис.1е).

Последний вид титрования основан на использовании различной прочности соединений: определяемое вещество - титрант, «полярографический индикатор» - титрант, образующихся в процессе титрования.

Можно использовать Fe(II) в качестве «полярографического индикатора» при амперометрических титрованиях с ЭДТА. При потенциале +0,4В на платиновом электроде окисляется не Fe(II), а хелат железа (II) с ЭДТА, и, т.о., после достижения точки эквивалентности предельный ток растет. Вид кривой титрования соответствует случаю, изображенному на рис.1 б). Резкий подъем тока наблюдается при рН 4 для большинства ионов металлов, образующих с ЭДТА хелаты, константы, устойчивости которых больше, чем 1018.

В отдельных, редких случаях можно проводить титрование, когда на поляризуемом (индикаторном) электроде сначала происходит восстановление (или окисление) определяемого вещества, а после момента эквивалентности - титранта. При этом излом на кривой титрования в точке эквивалентности вызван различием в величинах коэффициентов диффузии этих веществ, а также в числе электронов. Примером такого вида титрования может служить определение ванадия (IV) раствором Се(IV). До точки эквивалентности V(IV), взаимодействуя с раствором Ce (IV), переходит в V(V), который, являясь электрохимически активным, восстанавливается на электроде. После момента эквивалентности на электроде протекает восстановление ионов Се(IV). Вид кривой титрования изображен на рис.1

ν,мл

ν т.э.

а

id

id

id

б

ν, мл

ν т.э

ν. мл

ν т.э.

в

Id

ν т.э

г

Id

Id

Id

ν т.э

ν т.э

ν т.э

ν,мл

ν,мл

ν,мл

ν,мл

д

е

ж

ν,мл

ν т.э.

а

id

id

id

б

ν, мл

ν т.э

ν. мл

ν т.э.

в

Id

ν т.э

г

Id

Id

Id

ν т.э

ν т.э

ν т.э

ν,мл

ν,мл

ν,мл

ν,мл

д

е

ж

Рис.1

№62

Опишите устройство рН-метра. Охарактеризуйте индикаторный электрод и электрод сравнения, применяемые в рН-метрах.

Решение

Прибор -рН-метр, представляет собой электронный вольтметр с высоким входным сопротивлением или потенциометр с электронным усилителем (вместо гальванометра). В последнем случае усиленный на несколько порядков ток в цепи с исследуемым элементом можно детектировать грубым миллиамперметром.

Для измерения рН используют стеклянный электрод и электрод сравнения (каломельный).

Наиболее распространен [стеклянный электрод](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4205.html), который представляет собой тонкостенный шарик из стекла специального состава (напр., 72% SiO2, 8% СаО, 20% Na2O), припаянный к стеклянной трубке. Внутрь шарика наливают 0,1 М р-р НСl и погружают в него [хлорсеребряный электрод](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5063.html) (серебряная проволока в насыщенном растворе AgCl)- внутренний [электрод сравнения](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5298.html). Чувствительной к [ионам](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1752.html) Н+ является только стеклянная [мембрана](http://www.xumuk.ru/biospravochnik/596.html) на кончике [электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html), которую предварительно хорошо вымачивают в 0,1 М растворе НСl.

Каломельный электрод сравнения изготавливают, используя [ртуть](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3936.html) и растворы [каломели](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1812.html) в [хлориде калия](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1808.html). Электродная реакция на этом [электроде](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html) отвечает уравнению: 2Hg + 2Сl- Hg2Cl2, а соответствующее уравнение Нернста имеет вид:



где E0 - [стандартный потенциал](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4187.html). В зависимости от [концентрации](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) КС1 различают насыщенный, нормальный и децинормальный каломельные электроды сравнения. Эти электроды сравнения хорошо воспроизводимы, устойчивы и пригодны для работы при температурах до 80 °С. При более высоких температурах начинается разложение [хлорида](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5040.html) [ртути](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3936.html). Часто каломельный электрод сравнения подсоединяют через солевой мостик, состоящий из концентрированного раствора КС1 для снижения [диффузионного потенциала](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1437.html). Потенциал Е каломельного электрода сравнения зависит от температуры, причем температурный коэффициент минимален для децинормального [электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html), для которого Е =0,3365 - 6 х 10-5(t-25), где t - температура (°С).

Для измерения рН [стеклянный электрод](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4205.html) и [электрод сравнения](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5298.html) погружают сначала в буферный раствор с известным рНст (рН-стандарт) и настраивают рН-метр на величину рН этого раствора. Затем [электроды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html) промывают и переносят в исследуемый раствор с рНx; при этом рНх = рНст + [(Еx - Eст)F/2,303RT], где Ех и Eст-соответствующие потенциалы [стеклянного электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4205.html). Для удобства шкалу рН-метра градуируют в единицах рН и снабжают специальным устройством для контроля температуры раствора (чтобы регулировать величину 2,303RT).

Для градуирования [стеклянного электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4205.html) в качестве рН-стандартов рекомендованы: насыщенный раствор [тартрата](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4319.html) К, 0,05 М раствор бифталата К, смесь 0,05 М раствора КН2РО4 и 0,025 М раствора Na2HPO4, смесь 0,008695 М раствора КН2РО3 и 0,03043 М раствора Na2HPO4, 0,01 М раствор Na2B4O7. При 25°С величины рН этих Растворов равны 3,56; 4,01; 6,87; 7,41; 9,18 соответственно. Причем рН будет иметь одно и то же значение независимо от того, какой из рН-стандартов был взят при градуировке [электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html).

Хотя измеренные рН-метром значения рН равны — lgaHзO+ только для очень разбавленных водных растворов, тем не менее эти величины служат полезной характеристикой кислотности растворов, в т.ч. и неводных. При замене [воды](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/786.html) неводным растворителем увеличивается электрическое сопротивление раствора, становится менее воспроизводимым потенциал [электрода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5297.html), поэтому рекомендуется рассматривать каждый растворитель как независимую систему с собственной шкалой кислотности, протяженность которой определяется величиной константы автопротолиза растворителя.

№73

Охарактеризуйте способы классификации хроматографического анализа

Решение

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и не подвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент-сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную, жидкостногазотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: распределительная хроматография основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах; ионообменная хроматография – на разной способности веществ к ионному обмену; адсорбционная хроматография - на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; эксклюзивная хроматография – на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ, аффинная хроматография - на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существуют пары веществ, реагирующих в растворах с высокой избирательностью, например антитело и антиген, фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор, и т.п. Если одно из соединений пары удерживается ковалентной связью на носителе, то последний можно использовать для избирательного извлечения второго соединения пары.

Этими видами не исчерпываются все механизмы разделения, например существует осадочная хроматография, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, адсорбционно-комплексообразовательная, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, то классификация по механизму весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения выделяют колоночную хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках, и плоскостную хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге(бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

По цели хроматографирования выделяют аналитическую хроматографию (качественный и количественный анализ); препаративную хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); промышленную (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Хроматографию широко используют для исследования растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т.п.

№49

Для определения содержания меди в латуни навеску последней в 0,1435 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 50 мл. При снятии полярограммы полученного раствора высота волны оказалась равной 28 мм. Определите процентное содержание меди в анализируемом образце. Калибровочный график постройте по условию:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu2+ ∙ 10-3 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |
| h, мм | 5,0 | 15,0 | 25,0 | 35,0 |

Дано: Найти: W(Cu)=?%

m(навески)=0,1435 г

V(р-ра)=50 мл

h=28 мм

Решение

1.Строим калибровочный график:



2. По калибровочному графику находим концентрацию раствора Cu2+ соответствующую длине волны 28 мм. C=1,68∙10-3 г/мл.

3. находим содержание меди в 50 мл раствора:

m(Cu)=c∙V=1,68∙10-3 г/мл∙50мл=0,084 г.

4. Находим массовую долю меди в латуни:

W(Cu)=

Ответ: W(Cu)=58,54%

№16

Рассчитать силу тока при электролизе 40 мл 0,0466 М раствора сульфата кадмия, необходимую для полного выделения металла из раствора в течение 30 мин. Выход по току 80%.

Дано: Найти: I=? А

V=40 мл

c(CdSO4)=0,0466 М

ŋ=80%

t=30 мин

Решение

1. Находим количество вещества CdSO4 в 40 мл раствора:

n=c∙V=0,0466 моль/л∙0,04 л=0,0019 моль

2. Находим массу CdSO4 :

m=n∙M=0,0019 моль∙208,4 г/моль=0,388 г.

3. Находим массу CdSO4,которая могла бы получиться в соответствии с законом Фарадея:

ŋ=



4. Находим силу тока:



Z - число эквивалентности = 2, так как для восстановления Cd из раствора потребуется 2 ē.





Ответ: I=0,25А.

№204

Сколько г хлора содержит исследуемый раствор NH4Cl, если на титрование его затрачено 30 мл раствора AgNO3, титр которого по хлору равен 0,003512 г/мл?

Дано: Найти: m(Cl2) - ?

V(AgNO3) =30 мл

T(AgNO3/Cl) =0,003512 г/мл

NH4Cl – исследуемый раствор

Решение

Найдем массу Cl2 согласно формуле:





m(Cl2)= T(AgNO3/Cl) ∙ V(AgNO3) = 30 мл ∙ 0,003512 г/мл=0,1054 г.

Ответ: m(Cl2) =0,1054 г.

№ 231

К раствору 0,226 г вещества содержащего хлор, прибавили 30 мл раствора AgNO3 концентрацией 0,1120 моль/л, а затем избыток серебра оттитровали 0,5 мл раствора NH4Cl. Рассчитать процентное содержание хлора в растворе.

Дано: Найти: W(Сl2)=?%

m(р-ра)=0,226 г

V(AgNO3) =30 мл

V(NH4Cl) = 0,5 мл

c=0,1120 моль/л

Решение

1. Из условий задачи видно, что определение велось методом обратного титрования (по остатку). Уравнения титрования:

1.Cl2+2AgNO3→2AgCl↓+2NO3 –

n(1/2Cl2)= n(AgNO3)

2. AgNO3+NH4Cl→AgCl↓+NH4NO3

n(NH4Cl)= n(AgNO3)





Найдем n(NH4Cl) = 

Найдем n(AgNO3) = 0.03 л ∙0,1120 моль/л=0,0034 моль

Найдем массу Сl-



Найдем массовую долю хлора:



Ответ: W(Сl-)=0.08%.

№177

К 3750 мл раствора HNO3 c Т=0,005601 г/мл добавлено 3 мл HNO3 плотностью 1,395. Чему равны Н,Т и поправочный коэффициент в расчете на раствор концентрации 0,1 моль/л?

Дано: Найти: Н=?, Т=?, k=?.

V1(HNO3)=3750 мл

T(HNO3)=0,005601 г/мл

V2(HNO3)=3 мл

ρ=1,395 г/см3

c(HNO3)= 0,1 моль/л

Решение

1. Найдем титр полученного раствора с концентрацией 0,1 моль/л.





2. Найдем нормальность раствора HNO3.



3. Найдем поправочный коэффициент k.

Для этого рассчитаем массу HNO3 в исходном растворе HNO3 и в добавленном.

m1= ρ∙V=1,395г/мл∙3мл=4,185 г.

m2= Т∙V=0,005601 г/мл∙3750 мл=21,00375 г.

mобщ. =4,185 г+21,00375 г=25,1888 г.

Vобщ. 3750 мл+3 мл=3753 мл.

Найдем Трасч..





Ответ:Н=0,1 моль/л; Т=0,0063 г/мл; k=0,94.