

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт ядерной энергии и промышленности

Н. А. Бежин

**М Е Т О Д Ы
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Практикум

Севастополь
СевГУ
2024

УДК 66.01+543.6(076.5)

ББК 35.10+24.46я73

Б388

Рецензенты:

Э.А. Токарь – канд. хим. наук, заведующий лабораторией
фундаментальной и прикладной химии ФГАОУ ВО «СахГУ»

И.Г. Тананаев – д-р хим. наук, член-корреспондент РАН,
директор Института химии и технологии редких
элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН

Бежин Н. А.

Б388 Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики: практикум / Н.А. Бежин ; Севастопольский государственный университет, Институт ядерной энергии и промышленности. – Севастополь: СевГУ, 2024. – 86 с. – Текст : электронный.

Содержит учебно-методические указания по решению основных типов задач и контрольные задачи по курсу «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики» для студентов, обучающихся по специальности 18.03.01 «Химическая технология».

Предназначен для помощи студентам в изучении дисциплины.

УДК 66.01+543.6(076.5)

ББК 35.10 + 24.46я73

Рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры «Химия и химические технологии», протокол № 1 от 30 августа 2024 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
I. Спектральные методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики	6
1.1 Фотометрические методы анализа	6
1.2 Эмиссионная фотометрия пламени	13
1.3 Нефелометрия и турбидиметрия	18
1.4 Рефрактометрия	21
1.5 Контрольные задачи	25
II. Электрохимические методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики	34
2.1 Полярография (вольтамперометрия)	34
2.2 Потенциометрия	38
2.3 Кондуктометрия	42
2.4 Кулонометрия	44
2.5 Контрольные задачи	51
III. Методы разделения и концентрирования в производстве материалов современной энергетики	60
3.1 Экстракция	60
3.2 Сорбция	64
3.3 Ионный обмен	67
3.4 Хроматография	71
3.5 Контрольные задачи	78
Литература	85

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях производства материалов современной энергетики широко используются физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа, обладающие низким пределом обнаружения, экспрессностью, избирательностью и другими качествами.

В связи с развитием новых отраслей науки и техники непрерывно возрастает потребность в редких металлах и их разнообразных химических соединениях. В то же самое время низкое содержание редких элементов в исходном сырье и концентратах, близость химических свойств некоторых групп редких элементов, повышенные требования к чистоте готовых продуктов являются причиной сложности их получения, многоступенчатости технологических схем и сравнительно высокой стоимости.

Для осуществления процессов выделения, разделения, предварительной и глубокой очистки редких металлов используются современные технологические приемы, такие, как ионный обмен, экстракция, ректификация, дистилляция и т.п. Для реализации указанных методов в производственных условиях применяется сложное и часто нестандартное оборудование, дорогостоящие материалы и реактивы. Перечисленные характерные особенности технологии материалов современной энергетики предъявляют высокие требования к системе контроля и управления производственными процессами.

Главной функцией инженеров-химиков на производстве является контроль и управление технологическими процессами, поэтому знания, приобретенные при изучении данной дисциплины, имеют большое значение в практической деятельности будущих специалистов.

Инженер-химик принимает решения по регулированию процесса, опираясь на результаты аналитического контроля. Как специалист он должен знать организацию системы контроля и управления на предприятии производства материалов современной энергетики и методы контроля параметров по всей технологической схеме производства.

Практикум по дисциплине «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики» предназначен для студентов, обучающихся на специальности 18.03.01 «Химическая технология». Пособие облегчает студентам изучение курса, дает возможность последовательно изучать основные разделы дисциплины.

Данное пособие является практикумом по решению основных типов задач по дисциплине «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики». Практические задачи и задания, приведенные в практикуме, непосредственно связаны с основными положениями, излагаемыми в учебниках и лекциях, и способствуют лучшему усвоению материала и приобретению практических навыков.

В пособии рассмотрены задачи по спектральным и электрохимическим методам аналитического контроля, а также методам разделения и концентрирования в производстве материалов современной энергетики. Задачи сопровождаются необходимым теоретическим материалом, а также подробными решениями. В пособии приведены все сведения, необходимые для освоения и самостоятельного решения практических задач.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

1.1. Фотометрические методы анализа

Закон Бугера – Ламберта – Бера:

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (1)$$

где A – оптическая плотность раствора;

ε – молярный коэффициент поглощения;

C – молярная концентрация, моль/л;

l – толщиной слоя (кюветы), см.

Закон аддитивности светопоглощения:

Оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера и в отсутствие химического взаимодействия между ними.

Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеют:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_m, \quad (2)$$

$$A_\lambda = l (\varepsilon_{\lambda,1} C_1 + \varepsilon_{\lambda,2} C_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,m} C_m). \quad (3)$$

Закон эквивалентов:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2, \quad (4)$$

где C_1 и C_2 – концентрации взаимодействующих веществ, моль/л (г/л);

V_1 и V_2 – объемы взаимодействующих веществ, л.

Масса анализируемого вещества:

$$m = C_M \cdot M \cdot V = C_m \cdot V \text{ г}, \quad (5)$$

где V – объем анализируемого раствора, л;

M – молярная масса, г/моль;

C_M – молярная (нормальная) концентрация, моль/л;

C_m – массовая концентрация, г/л.

$$m = T \cdot V \text{ г}, \quad (6)$$

где V – объем анализируемого раствора, мл;

T – титр, г/мл.

Метод добавок:

$$\frac{C_x}{C_{cm}} = \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}, \quad (7)$$

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{x+cm} - A_x} \text{ моль/л (г/л)}, \quad (8)$$

где C_x – концентрация исследуемого раствора, моль/л (г/л);

C_{cm} – концентрация добавки (стандартного раствора), моль/л (г/л);

A_x – оптическая плотность исследуемого раствора;

A_{x+cm} – оптическая плотность исследуемого раствора и добавки.

Метод дифференциальной фотометрии:

В методе дифференциальной фотометрии измеренное значение оптической плотности представляет собой разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения:

$$A_1' = A_x - A_{cp}, \quad (9)$$

$$A_2' = A_{cm} - A_{cp}, \quad (10)$$

или

$$A_1' = \varepsilon l (C_x - C_{cp}), \quad (11)$$

$$A_2' = \varepsilon l (C_{cm} - C_{cp}), \quad (12)$$

где C_{cp} – концентрация раствора сравнения, моль/л (г/л);

A_{cp} – оптическая плотность раствора сравнения.

Отсюда

$$\frac{A_1'}{A_2'} = \frac{C_x - C_{cp}}{C_{cm} - C_{cp}}, \quad (13)$$

$$C_x = \frac{A_1'}{A_2'} \cdot (C_{cm} - C_{cp}) + C_{cp} \text{ моль/л (г/л)}. \quad (14)$$

Пример 1. При спектрофотометрическом определении Ca^{2+} в виде комплексного соединения с комплексоном III оптическая плотность раствора, содержащего 0,022 мг Ca^{2+} в 50 мл органического растворителя, оказалась равной 0,326. Измерения проводились в кювете с толщиной слоя 5 см. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

Решение

Значение молярного коэффициента поглощения определяют из закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

Рассчитывают концентрацию Ca^{2+} в 50,0 мл:

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot V},$$
$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,022 \cdot 10^{-3}}{40,08 \cdot 0,05} = 1,098 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Определяют значение молярного коэффициента поглощения:

$$e = \frac{A}{C \cdot l},$$
$$e = \frac{0,326}{1,098 \cdot 10^{-5} \cdot 5} = 5939,13.$$

Ответ: $\varepsilon = 5939,13$.

Пример 2. Для определения содержания Fe в анализируемом образце методом добавок навеску 0,325 г растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора отобрали аликвоту 20 мл, добавили необходимые реактивы и довели объем раствора до 50 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой 0,2 мг Fe равны $A_x = 0,25$ и $A_{x+cm} = 0,37$ соответственно. Рассчитать массовую долю Fe (%) в образце.

Решение

Согласно методу добавок:

$$\frac{C_x}{C_{cm}} = \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}.$$

Определяют концентрацию Fe в стандартном и анализируемом растворах:

$$C_{cm} = \frac{m}{V},$$
$$C_{cm} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,004 \text{ г/л,}$$
$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{x+cm} - A_x},$$
$$C_x = \frac{0,25 \cdot 0,004}{0,37 - 0,25} = 0,00833 \text{ г/л.}$$

В мерную колбу вместимостью 50 мл была помещена аликвота объемом 20 мл. По закону эквивалентов определяют концентрацию Fe до разбавления:

$$C = \frac{0,00833 \cdot 50}{20} = 0,0208 \text{ г/л.}$$

Концентрация железа в 20 мл и в 100 мл одинаковая. Рассчитывают массу железа, которая содержится в мерной колбе на 100 мл:

$$m = C \cdot V,$$

$$m = C \cdot V = 0,0208 \cdot 0,1 = 0,00208 \text{ г.}$$

Определяют массовую долю железа в навеске:

$$w = \frac{m_{Fe}}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w = \frac{0,00208}{0,325} \cdot 100 = 0,64\%.$$

Ответ: $\omega = 0,64\%$.

Пример 3. Рассчитать концентрацию MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ (моль/л) при их совместном присутствии в растворе по следующим данным спектрофотометрических измерений:

Ион	λ , нм	$A_{см}$	$e_{MnO_4^-}$	$e_{Cr_2O_7^{2-}}$
MnO_4^-	550	0,71	2100	0
$Cr_2O_7^{2-}$	430	0,42	500	220

Решение

Определение MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ в смеси основано на законе аддитивности светопоглощения. При длине волны 550 нм поглощает только MnO_4^- , а при 430 нм поглощают MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$. Следовательно, при 550 нм:

$$A_{смеси, 550} = A_{MnO_4^-, 550},$$

при 430 нм:

$$A_{смеси, 430} = A_{MnO_4^-, 430} + A_{Cr_2O_7^{2-}, 430}.$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера данную систему записывают как:

$$A_{смеси, 550} = e_{MnO_4^-, 550} \cdot C_{MnO_4^-} \cdot l,$$

$$A_{смеси, 430} = e_{MnO_4^-, 430} \cdot C_{MnO_4^-} \cdot l + e_{Cr_2O_7^{2-}, 430} \cdot C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot l.$$

В условии задачи не дано значение толщины слоя l , поэтому принимают данное значение равным 1. Подставляют численные значения и решают полученную систему уравнений:

$$\begin{aligned} 0,71 &= 2100 \cdot C_{MnO_4^-}, \\ 0,42 &= 500 \cdot C_{MnO_4^-} + 220 \cdot C_{Cr_2O_7^{2-}}, \\ C_{MnO_4^-} &= 3,381 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \\ C_{Cr_2O_7^{2-}} &= 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Ответ: $C_{MnO_4^-} = 3,381 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Cr_2O_7^{2-}} = 1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 4. Навеску $K_2Cr_2O_7$ массой 0,7323 г растворили в колбе вместимостью 500 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили V_n , мл этого раствора, добавили реактивы и довели до метки:

V_n , мл	10	12	14	16	18
$A_{отн}$	0,25	0,45	0,65	0,85	0,95

Измерили оптические плотности относительно первого раствора. Навеску анализируемого образца массой 1,258 г растворили в колбе вместимостью 100 мл. Аликвоту 10 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика $A_{отн,х} = 0,4$. Вычислить массовую долю хрома (%) в образце.

Решение

Определяют концентрацию Cr в 250 мл раствора:

$$\begin{aligned} C_{K_2Cr_2O_7} &= \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7} \cdot V}, \\ C_{K_2Cr_2O_7} &= \frac{0,7323}{294,185 \cdot 0,5} = 0,005 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Определяют концентрации растворов, которые использовались для построения градуировочного графика:

$$\begin{aligned} C_1 V_1 &= C_2 V_2, \\ C_1 &= \frac{0,005 \cdot 10}{50} = 0,001 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом рассчитывают остальные концентрации. Результаты расчета сводят в табл. 1.

Строят градуировочный график (рис. 1). На оси ординат откладывают $A_{отн,x} = 0,4$, проводят линию до пересечения с прямой, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и находят концентрацию стандарта в анализируемом растворе (50 мл) – $C = 1,15 \cdot 10^{-3}$ М.

Таблица 1

Результаты расчета концентраций растворов

V_n , мл	10	12	14	16	18
C , моль/л	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$A_{отн}$	0,25	0,45	0,65	0,85	0,95

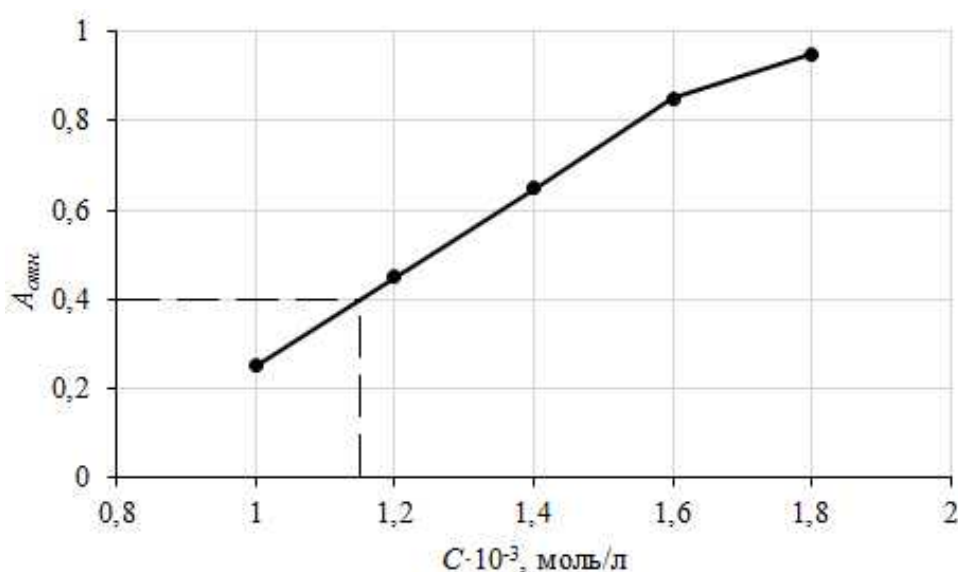


Рис. 1. Градуировочный график

По закону эквивалентов определяют концентрацию до разбавления:

$$C = \frac{0,00115 \cdot 50}{10} = 0,00575 \text{ моль/л.}$$

Концентрация хрома в аликвоте (10 мл) и в растворе объемом 100 мл одинаковая. Определяют массу хрома в 100 мл раствора:

$$m = C_{Cr} \cdot M_{Cr} \cdot V,$$

$$m = 0,00575 \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 0,05954 \text{ г.}$$

Определяют его массовую долю:

$$w_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w_{Cr} = \frac{0,05954}{1,258} \cdot 100\% = 4,73\%.$$

Ответ: $\omega_{Cr} = 4,73\%$.

Пример 5. Навеску 1,5432 г образца после растворения поместили в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 5 мл и оттитровали 0,05 н. раствором ЭДТА при определенной длине волны:

$V_{ЭДТА}$, мл	1,9	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	3,1
A	0,7	0,7	0,72	0,98	1,23	1,25	1,25

Построить кривую титрования и определить массовую долю Zn (%) в образце.

Решение

Строят кривую титрования (рис. 2):

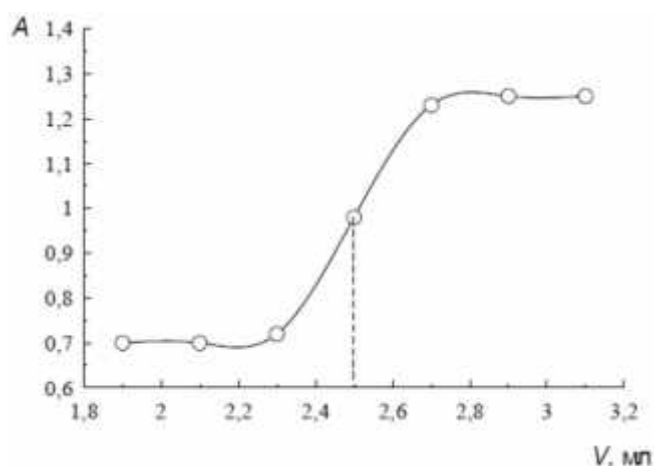


Рис. 2. Кривая титрования

По кривой титрования определяют точку эквивалентности и соответствующий ей объем ЭДТА: $V = 2,5$ мл.

Определяют массу цинка в аликвоте:

$$m_{Zn^{2+}} = C_{Na_2H_2Y} \cdot V \cdot M_{Zn^{2+}},$$

$$m = 0,05 \cdot 0,0025 \cdot 65,38 = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Для определения массы Zn^{2+} в мерной колбе составляют пропорцию:

$$\begin{aligned} &8,17 \cdot 10^{-3} \text{ г содержится в } 5 \text{ мл,} \\ &x \text{ г содержится в } 200 \text{ мл,} \\ &x = \frac{8,17 \cdot 10^{-3} \cdot 200}{5} = 0,327 \text{ г.} \end{aligned}$$

Определяют массовую долю цинка в образце:

$$w_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{m_{нав}} \cdot 100\% ,$$
$$w_{Zn} = \frac{0,327}{1,5432} \cdot 100 = 21,18\% .$$

Ответ: $\omega_{Zn} = 21,18\%$.

Пример 6. Из навески стали массой 0,2542 г после обработки получили 100 мл окрашенного раствора никеля. Оптическая плотность, измеренная по методу дифференциальной фотометрии по отношению к раствору сравнения, содержащему 6 мг никеля в 100 мл, равна 0,440. Оптическая плотность стандартного раствора с содержанием 8 мг никеля в 100 мл равна 0,240. Вычислить массовую долю никеля в стали.

Решение

Используют метод дифференциальной фотометрии для определения концентрации никеля:

$$C_x = \frac{A'_1}{A'_2} \cdot (C_{cm} - C_{cp}) + C_{cp} ,$$
$$C_x = \frac{0,440}{0,240} \cdot (0,08 - 0,06) + 0,06 = 9,67 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл} = 9,67 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} ,$$

Определяют массу хрома в 100 мл раствора:

$$m_{Ni} = C \cdot V ,$$
$$m_{Ni} = 9,67 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 9,67 \cdot 10^{-3} \text{ г} .$$

Определяют его массовую долю:

$$w_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{m_{нав}} \cdot 100\% ,$$
$$w_{Ni} = \frac{9,67 \cdot 10^{-3}}{0,2542} \cdot 100 = 3,84\% .$$

Ответ: $\omega_{Ni} = 21,18\%$.

1.2. Эмиссионная фотометрия пламени

Зависимость интенсивности излучения от концентрации:

$$I = k \cdot C, \tag{15}$$

где k – коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы.

Тогда для анализируемого и стандартного растворов соответственно записывают:

$$I_x = k \cdot C_x, \quad (16)$$

$$I_{cm} = k \cdot C_{cm}. \quad (17)$$

Разделив одно уравнение на другое, получают:

$$\frac{I_x}{I_{cm}} = \frac{C_x}{C_{cm}}, \quad (18)$$

выражают концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{I_x \cdot C_{cm}}{I_{cm}}. \quad (19)$$

Пример 7. Для определения калия методом градуировочного графика приготовили серию стандартных растворов KCl и провели их фотометрирование в пламени. Результаты фотометрирования:

C_K , мг/л	1	2	4	6	8	10
показания прибора	12	23	50	71	92	122

Навеску образца соли 0,2548 г растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвоту раствора 10 мл поместили в колбу вместимостью 250 мл и довели до метки дистиллированной водой. Полученный раствор фотометрировали при тех же условиях, что и стандартные растворы, отсчет составил 82 ед. Построить градуировочный график и определить содержание калия (%) в образце.

Решение

Строят градуировочный график (рис. 3):

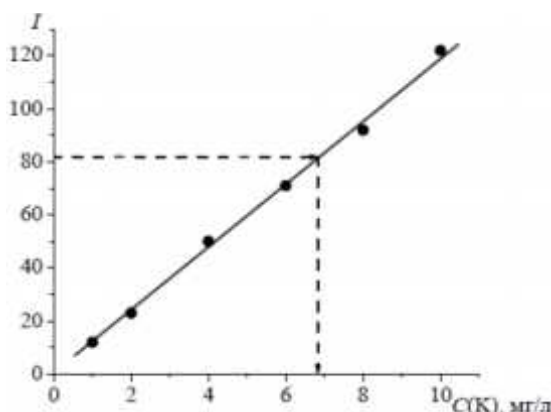


Рис. 3. Градуировочный график

По графику определяют концентрацию калия, соответствующую отсчету 82 ед. – она составляет 6,8 мг/л.

Так как исходный раствор соли перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

$$C_K^{ucx} = \frac{6,8 \cdot 250}{10} = 170 \text{ мг/л.}$$

Рассчитывают массу калия в исходном растворе (и, соответственно, в растворенной навеске):

$$m_K = C_K^{ucx} \cdot V_{p-pa},$$

$$m_K = 170 \cdot 0,1 = 17 \text{ мг.}$$

Определяют содержание калия в образце:

$$w_K = \frac{m_K}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w_K = \frac{17 \cdot 10^{-3}}{0,2548} \cdot 100 = 6,67\%.$$

Ответ: $\omega_K = 6,67\%$.

Пример 8. Для определения калия в образце методом двух добавок навеску образца 0,2146 г растворили в 200 мл дистиллированной воды. В три мерные колбы вместимостью 50 мл поместили по 15 мл этого раствора. Во вторую и третью колбы добавили соответственно 5 и 10 мл стандартного раствора, полученного растворением 0,1525 г KCl в 100 мл дистиллированной воды. Все растворы довели до метки и измерили интенсивность излучения калия в пламени. Результаты фотометрирования: $I_x = 38$; $I_{x+cm1} = 62,5$; $I_{x+cm2} = 87$. Определить массовую долю калия в образце.

Решение

Рассчитывают концентрацию стандартного раствора:

$$C_{KCl}^0 = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl} \cdot V_{p-pa}},$$

$$C_{KCl}^0 = \frac{0,1525}{74,5513 \cdot 0,1} = 0,0205 \text{ моль/л.}$$

Рассчитывают концентрации добавки в фотометрируемых растворах с учетом разбавления:

$$C_{cm} = \frac{C_{KCl}^0 \cdot V_{cm}}{50},$$

$$C_{cm1} = \frac{0,0205 \cdot 5}{50} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$C_{cm2} = \frac{0,0205 \cdot 10}{50} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Строят график $I = f(C_{доб})$ (рис. 4):

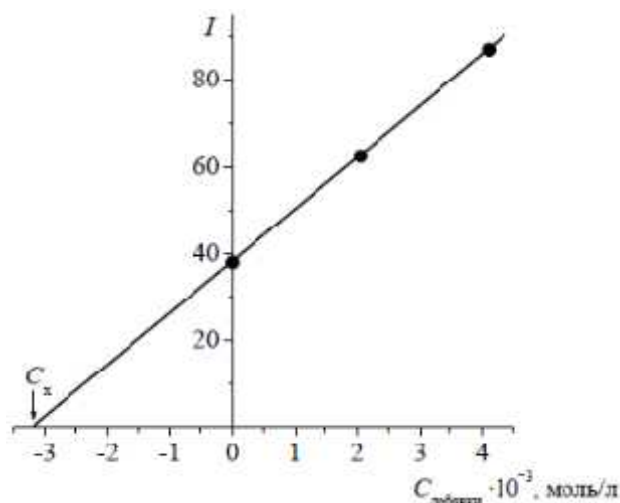


Рис. 4. Графический вариант метода двух добавок

Отрезок, отсекаемый прямой по оси абсцисс, соответствует концентрации KCl в анализируемом растворе. Таким образом, $C_{xKCl} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Так как исходный раствор, приготовленный из навески образца, был разбавлен для измерений, то рассчитывают его концентрацию с учетом проведенного разбавления:

$$C_{исхKCl} = \frac{C_{xKCl} \cdot V_x}{V_{исх}},$$

$$C_{исхKCl} = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 50}{15} = 0,0107 \text{ моль/л.}$$

Так как $C_K = C_{KCl}$, рассчитывают массу калия в исходном растворе (т.е. в навеске образца):

$$m_K = C_K \cdot V_{p-ра} \cdot A_K,$$

$$m_K = 0,0107 \cdot 0,2 \cdot 39,0983 = 0,0837 \text{ г.}$$

Определяют содержание калия в образце:

$$w_K = \frac{m_K}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w_K = \frac{0,0837}{0,2146} \cdot 100\% = 39\% .$$

Ответ: $\omega_K = 39\%$.

Пример 9. При определении содержания марганца в легированной стали применили метод сравнения. Навеску стали 4,9912 г растворили в кислоте и довели объем раствора до 250 мл. Для измерений отобрали аликвоту раствора 10 мл, поместили в колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки. При фотометрировании в высокотемпературном пламени интенсивность излучения составила 78 ед. Интенсивность излучения стандартного $3 \cdot 10^{-4}$ М раствора MnCl_2 составила 54 ед. Определить содержание марганца (%) в стали.

Решение

Используя зависимость интенсивности излучения от концентрации, определяют концентрацию марганца:

$$C_x = \frac{I_x \cdot C_{cm}}{I_{cm}},$$

$$C_{Mn} = \frac{78 \cdot 3 \cdot 10^{-4}}{54} = 4,33 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Так как исходный раствор, приготовленный из навески стали, перед измерением был разбавлен, определяют его концентрацию с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

$$C_{\text{исх}Mn} = \frac{4,33 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{10} = 2,165 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитывают массу марганца:

$$m_{Mn} = C_{\text{исх}Mn} \cdot V_{p-pa} \cdot A_{Mn},$$

$$m_{Mn} = 2,165 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 \cdot 54,938 = 0,0297 \text{ г.}$$

Определяют содержание марганца в стали:

$$w_{Mn} = \frac{m_{Mn}}{m_{нав}} \cdot 100\% ,$$

$$w_{Mn} = \frac{0,0297}{4,9912} \cdot 100\% = 0,6\% .$$

Ответ: $\omega_{Mn} = 0,6\%$.

1.3. Нефелометрия и турбидиметрия

Пример 10. Для определения Sr (II) в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску 0,5369 г анализируемого вещества поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 15 мл, добавили необходимые реагенты и оттитровали 0,05 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Построить кривую титрования и определить массовую долю Sr (II) (%) в образце по результатам измерений:

$V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}, \text{ мл}$	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
A	0,3	0,4	0,5	0,6	1,1	1,7	2,2

Решение

Строят кривую титрования (рис. 5):

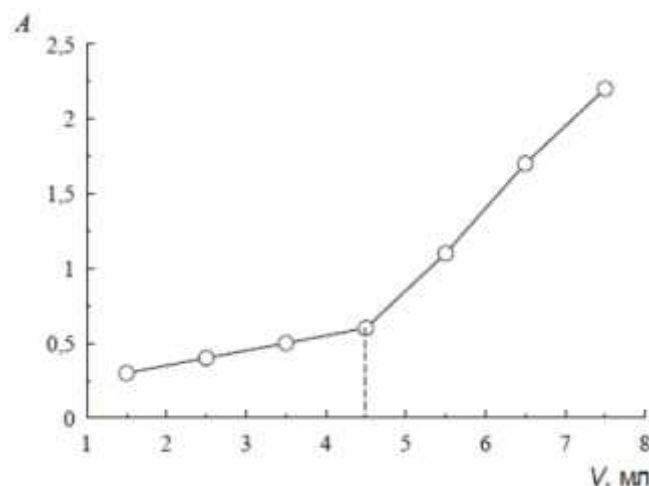


Рис. 5. Кривая титрования

По пересечению касательных, проведенных к прямолинейным участкам кривой титрования, определяют точку эквивалентности и соответствующий ей объем титранта $V = 4,55$ мл.

Концентрации анализируемых веществ рассчитывают из закона эквивалентов:

$$C_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{C_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{титр}}}{V_{\text{алик}}},$$
$$C_{\text{Sr}^{2+}} = \frac{0,05 \cdot 4,55}{15} = 0,01517 \text{ моль/л.}$$

Концентрации веществ в аликвоте (15 мл) и в объеме мерной колбы (100 мл) равны.

Определяют массу анализируемого вещества:

$$m_{Sr^{2+}} = C_{Sr^{2+}} \cdot M_{Sr^{2+}} \cdot V,$$

$$m = 0,01517 \cdot 87,62 \cdot 0,1 = 0,1329 \text{ г.}$$

Определяют массовую долю стронция в образце:

$$w_{Sr^{2+}} = \frac{m_{Sr^{2+}}}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w_{Sr^{2+}} = \frac{0,1329}{0,5369} \cdot 100 = 24,75\%.$$

Ответ: $w_{Sr^{2+}} = 24,75\%$.

Пример 11. При турбидиметрическом определении Mg^{2+} в мерную колбу вместимостью 50 мл поместили 0,1997 г $MgCl_2$ и довели раствор до метки. Для построения градуировочного графика отобрали объемы V_n этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и необходимых реагентов довели водой до 100 мл, а затем измерили кажущиеся оптические плотности раствора:

V_n , мл	2	4	6	8
A	0,25	0,35	0,45	0,56

Навеску природного объекта массой 35,0269 г обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью 1 л. Аликвоту 10 мл анализируемого раствора разбавили до 250 мл, затем 5 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100 мл и приготовили в ней суспензию. Значение оптической плотности данного раствора $A_x = 0,38$. Определить концентрацию (г/л) и массовую долю Mg^{2+} (%) в анализируемом растворе.

Решение

Определяют концентрацию Mg^{2+} в 50 мл воды.

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{m_{MgCl_2}}{M_{MgCl_2} \cdot V},$$

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{0,1977}{95,211 \cdot 0,05} = 0,04153 \text{ моль/л.}$$

Определяют концентрации стандартных растворов:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} \text{ моль/л.}$$

$$C_1 = \frac{0,04153 \cdot 2}{100} = 8,394 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Аналогичным образом рассчитывают остальные концентрации. Результаты расчета сводят в табл. 2.

По ним строят градуировочный график (рис. 6). На оси ординат откладывают $A_x = 0,38$, проводят линию до пересечения с прямой, опускают перпендикуляр на ось абсцисс и определяют концентрацию анализируемого раствора в объеме 100 мл: $C = 1,931 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 2

Результаты расчетов концентраций стандартных растворов

V_n , мл	2	4	6	8
C , моль/л	$8,394 \cdot 10^{-4}$	$1,679 \cdot 10^{-3}$	$2,518 \cdot 10^{-3}$	$3,358 \cdot 10^{-3}$
A	0,25	0,35	0,45	0,56

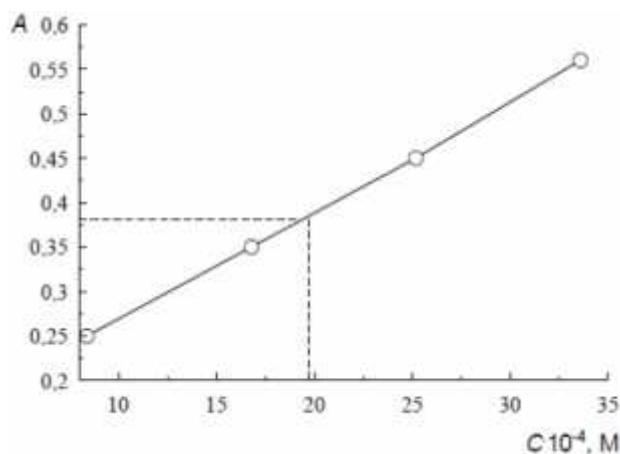


Рис. 6. Градуировочный график

По закону эквивалентов определяют концентрацию в растворе до разбавления (5 мл):

$$C = \frac{1,931 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{5} = 3,862 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрация в аликвоте раствора (5 мл) и в мерной колбе (250 мл) одинаковая. Определяют концентрацию в аликвоте 10 мл исследуемого раствора:

$$C_m = \frac{3,862 \cdot 10^{-2} \cdot 250}{10} = 0,9655 \text{ моль/л.}$$

Концентрация магния в аликвоте (10 мл) и в исходном растворе (1 л) одинаковая. Определяют массовую концентрацию магния в исходном растворе:

$$C_m = C_M \cdot M,$$

$$C_m = 0,9655 \cdot 24,305 = 23,67 \text{ г/л.}$$

Определяют массу магния в 1 л раствора:

$$m_{Mg^{2+}} = C_m \cdot V,$$

$$m_{Mg^{2+}} = 23,67 \cdot 1 = 23,67 \text{ г.}$$

Определяют массовую долю магния:

$$w_{Mg^{2+}} = \frac{m_{Mg^{2+}}}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$

$$w_{Mg^{2+}} = \frac{23,67}{35,0269} \cdot 100 = 67,58\%.$$

Ответ: $C_m = 23,67 \text{ г/л}$, $w_{Mg^{2+}} = 67,58\%$.

1.4. Рефрактометрия

I. Рефрактометрический фактор:

$$F = \frac{n - n_0}{C}, \quad (20)$$

где n – показатель преломления;

n_0 – начальный показатель преломления (часто, $n_0 = n_{H_2O} = 1,333$);

C – концентрация исследуемого раствора, % (моль/л, г/л).

Отсюда:

$$C = \frac{n_x - n_0}{F}, \quad (21)$$

II. Удельная рефракция отдельного компонента смеси:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \text{ мл/г}, \quad (22)$$

где ρ – плотность раствора, г/мл.

III. Правило аддитивности рефракций:

$$r_{см} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2 \cdot \omega_2 \text{ мл/г}, \quad (23)$$

где r_1 и r_2 – удельные рефракции компонентов смеси, мл/г;

ω_1 и ω_2 – массовые доли компонентов смеси.

Поскольку

$$\omega_1 + \omega_2 = 1, \quad (24)$$

то

$$r_{см} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1 - \omega_1) \text{ мл/г.} \quad (25)$$

Пример 12. Определить процентную концентрацию муравьиной кислоты, если показатель преломления 12,21 % раствора ее равен 1,3405, а показатель преломления исследуемого раствора равен 1,3375, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость ($n_{H_2O} = 1,333$).

Решение

Рассчитывают рефрактометрический фактор, приняв в качестве n_0 показатель преломления воды:

$$F = \frac{n - n_0}{C_{\%}},$$
$$F = \frac{1,3405 - 1,333}{12,21} = 6,14 \cdot 10^{-4}.$$

Рассчитывают процентную концентрацию муравьиной кислоты:

$$C_{\%} = \frac{n_x - n_o}{F},$$
$$C_{\%} = \frac{1,3375 - 1,333}{6,14 \cdot 10^{-4}} = 7,33\%.$$

Ответ: $C_{\%} = 7,33\%$.

Пример 13. Найти концентрацию (масс. %) нитроэтана в смеси с нитробензолом если удельная рефракция смеси 0,255 мл/г, плотности $\rho_{C_2H_5NO_2} = 1,038$ г/мл и $\rho_{C_6H_5NO_2} = 1,193$ г/мл; а показатели преломления $n_{C_2H_5NO_2} = 1,3902$ и $n_{C_6H_5NO_2} = 1,5526$.

Решение

Используют правило аддитивности рефракций:

$$r_{см} = r_1 \cdot \omega_1 + r_2(1 - \omega_1).$$

Рассчитывают удельную рефракцию каждого компонента смеси:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{r},$$

$$r_{C_2H_5NO_2} = \frac{1,3902^2 - 1}{1,3902^2 + 2} \cdot \frac{1}{1,038} = 0,2285,$$

$$r_{C_6H_5NO_2} = \frac{1,5526^2 - 1}{1,5526^2 + 2} \cdot \frac{1}{1,193} = 0,268.$$

Подставляют величины удельных рефракций:

$$0,255 = 0,2285 \cdot \omega_1 + 0,2680 \cdot (1 - \omega_1)$$

и рассчитывают массовую долю компонентов

$$\omega_1 = 0,329,$$

$$\omega_2 = 1 - \omega_1 = 0,671.$$

Рассчитывают процентную концентрацию компонентов как $\omega \cdot 100$ %. Процентное содержание нитроэтана составляет 32,9 %, а нитробензола 67,1 %.

Ответ: $\omega_{\text{нитроэтана}} = 32,9$ %, $\omega_{\text{нитробензола}} = 67,1$ %.

Пример 14. Для определения состава раствора этилового спирта в воде были определены показатели преломления стандартных растворов:

C, г/100 мл	5	10	15	20	25
n	1,3362	1,3396	1,3433	1,347	1,3504

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,345. Рассчитать молярную концентрацию этилового спирта.

Решение

Строят градуировочный график $n = f(C)$ (рис. 7).

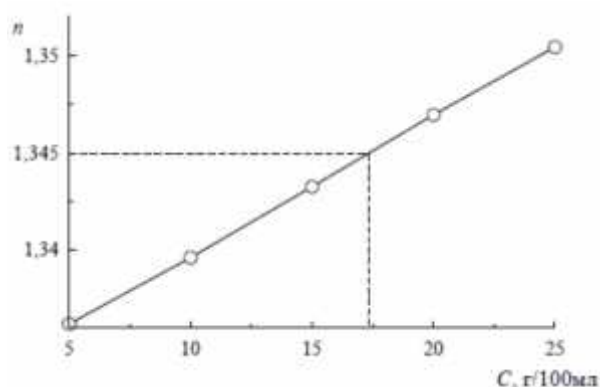


Рис. 7. Зависимость показателя преломления этилового спирта от концентрации

По графику определяют $C_x = 17$ г/100 мл или 170 г/л.

Рассчитывают молярную концентрацию этилового спирта:

$$C = \frac{170}{46} = 3,7 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C = 3,7$ моль/л.

Пример 15. Получены показатели преломления растворов NaNO_3 при различных концентрациях:

C , г/100 мл	2	4	6	8	10
n	1,3354	1,3376	1,3397	1,3418	1,3439

Рассчитайте рефрактометрические факторы, усредните и определите концентрацию вещества (моль/л) в растворе, если его показатель преломления равен 1,3385.

Решение

Рассчитывают рефрактометрические факторы, приняв в качестве n_0 показатель преломления воды, равный 1,333:

$$F = \frac{n - n_0}{C},$$

$$F_1 = \frac{1,3354 - 1,333}{2} = 0,0012,$$

$$F_2 = \frac{1,3376 - 1,333}{4} = 0,00115,$$

$$F_3 = \frac{1,3397 - 1,333}{6} = 0,00112,$$

$$F_4 = \frac{1,3418 - 1,333}{8} = 0,0011,$$

$$F_5 = \frac{1,3439 - 1,333}{10} = 0,00109.$$

Рассчитывают среднее значение рефрактометрического фактора:

$$F_{cp} = \frac{0,0012 + 0,00115 + 0,00112 + 0,0011 + 0,00109}{5} = 0,00113.$$

Рассчитывают концентрацию вещества в растворе:

$$C = \frac{n_x - n_0}{F},$$

$$C = \frac{1,3385 - 1,333}{0,00113} = 4,87 \text{ г /100мл.}$$

Рассчитывают молярную концентрацию NaNO_3 :

$$C_M = \frac{C \cdot 10}{M_{NaNO_3}},$$

$$C_M = \frac{4,87 \cdot 10}{84,9947} = 0,573 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_M = 0,573$ моль/л.

1.5. Контрольные задачи

1. Для определения содержания Тi в анализируемом образце методом добавок навеску 0,25 г растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора Тi отобрали аликвотную часть (25 мл), добавили необходимые реактивы и довели объем раствора до 50 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой 0,25 мг Тi равна 0,21 и 0,429 соответственно. Рассчитать массовую долю Тi (%) в образце.

2. Для определения содержания Си в анализируемом образце методом добавок навеску 0,5 г растворили, перенесли в мерную колбу вместимостью 50 мл и довели объем раствора до метки. Для приготовления окрашенного раствора Си отобрали аликвотную часть (10 мл), добавили необходимые реактивы и довели объем раствора до 50 мл. Оптическая плотность исследуемого раствора и такого же раствора с добавкой 0,18 мг Си равна 0,461 и 0,575 соответственно. Рассчитать массовую долю Си (%) в образце.

3. При спектрофотометрическом определении Cu^{2+} в виде комплексного соединения с диэтилдитиокарбамином оптическая плотность раствора, содержащего 0,029 мг Cu^{2+} в 50 мл органического растворителя, оказалась равной 0,256. Измерения проводились в кювете толщиной слоя 2 см при определенных условиях. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

4. При спектрофотометрическом определении Pb^{2+} в виде комплексного соединения с комплексом оптическая плотность раствора, содержащего 0,025 мг Pb^{2+} в 50 мл органического растворителя, оказалась равной 0,643. Измерения проводились в кювете толщиной слоя 3 см при определенных условиях. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения комплекса.

5. Рассчитать концентрацию (моль/л) Pr и Nd при их совместном присутствии в растворе по данным спектрофотометрических измерений:

Элемент	λ , нм	$A_{смеси}$	$\epsilon_{Pr} \cdot 10^3$	$\epsilon_{Nd} \cdot 10^3$
Pr	444	0,364	10,2	0,55
Nd	575	0,101	0,39	7

6. Рассчитать концентрацию (моль/л) Cu, Co и Ni при их совместном присутствии в растворе по данным спектрофотометрических измерений:

Элемент	λ , нм	$A_{\text{смеси}}$	$\epsilon_{\text{Cu}} \cdot 10^3$	$\epsilon_{\text{Co}} \cdot 10^3$	$\epsilon_{\text{Ni}} \cdot 10^3$
Cu	436	0,234	12,8	2,26	1,72
Co	367	0,431	1,26	14,3	3,91
Ni	328	0,86	2,23	21,8	35,2

7. Навеску вещества массой 1,25 г растворили в колбе вместимостью 1000 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 250 мл поместили V_n этого раствора, добавили реактивы и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора:

V_n , мл	11	12	13	14	15
$A_{\text{отн}}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,01

Навеску анализируемого образца массой 3,5 г растворили в колбе вместимостью 1000 мл. Аликвоту 50 мл поместили в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика $A_{\text{отн}, x} = 0,42$. Вычислить массовую долю Mn (%) в образцах.

8. Навеску вещества массой 0,0375 г растворили в колбе вместимостью 500 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл поместили V_n этого раствора, добавили реактивы и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора:

V_n , мл	5,2	5,4	5,6	5,8	6
$A_{\text{отн}}$	0,105	0,215	0,33	0,44	0,55

Навеску анализируемого образца массой 0,25 г растворили в колбе вместимостью 500 мл. Аликвоту 5 мл поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика $A_{\text{отн}, x} = 0,36$. Вычислить массовую долю Si (%) в образцах.

9. Навеску вещества массой 0,5046 г растворили в колбе вместимостью 1000 мл. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл поместили V_n этого раствора, добавили реактивы и довели до метки. Измерили оптические плотности относительно первого раствора:

V_n , мл	20	25	30	35
$A_{\text{отн}}$	0,186	0,258	0,38	0,475

Навеску анализируемого образца массой 0,3 г растворили в колбе вместимостью 250 мл. Аликвоту 20 мл поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки. Измерили относительную оптическую плотность, как при построении градуировочного графика $A_{\text{отн}, x} = 0,415$. Вычислить массовую долю P_2O_5 (%) в образцах.

10. Навеску анализируемого образца массой 1,038 г растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Fe^{2+} 0,1075 н. раствором KMnO_4 фотометрически. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю Fe^{2+} (%) в образце по следующим результатам измерений:

V_{KMnO_4} , мл	10	12	14	16	18
A	0,01	0,01	0,01	0,05	0,1

11. Навеску анализируемого образца массой 0,511 г растворили и после соответствующей обработки оттитровали ионы Cu^{2+} 0,09842 М раствором ЭДТА фотометрически. Построить кривую титрования и рассчитать массовую долю Cu^{2+} (%) в образце по следующим результатам измерений:

$V_{\text{ЭДТА}}$, мл	10	12	14	16	18
A	0,16	0,25	0,35	0,44	0,45

12. Для определения соединения Fe^{3+} в образце методом фотоколориметрического титрования навеску 0,01 г анализируемого сплава после растворения поместили в мерную колбу на 100 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 20 мл и оттитровали титрантом ЭДТА с концентрацией 0,01 М при определенной длине волны. Построить кривую титрования и определить массовую долю Fe^{3+} (%) в образце по результатам измерений:

$V_{\text{ЭДТА}}$, мл	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7
A	0,9	0,54	0,18	0,06	0,06

13. Для определения соединения Ca^{2+} в образце методом фотоколориметрического титрования навеску 1 г анализируемого сплава после растворения поместили в мерную колбу на 100 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 10 мл и оттитровали титрантом ЭДТА с концентрацией 0,1 М при определенной длине волны. Построить кривую титрования и определить массовую долю элемента Ca^{2+} (%) в образце по результатам измерений:

$V_{\text{ЭДТА}}$, мл	2,8	3,4	3,6	3,7	3,8	4
A	0,1	0,17	0,33	0,67	1,07	1,07

14. Для определения соединения Fe^{2+} в образце методом фотоколориметрического титрования навеску 1,0389 г анализируемого сплава после растворения поместили в мерную колбу на 100 мл, добавили необходимые реагенты для получения окрашенного раствора и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 10 мл и оттитровали титрантом KMnO_4 с концентрацией 0,02 М при определенной длине волны. Построить кривую титрования и определить массовую долю Fe^{2+} в образце по результатам измерений:

V_{KMnO_4} , мл	10	12	14	16	18	20
A	0,01	0,01	0,01	0,05	0,1	0,15

15. Навеску силиката массой 0,2 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , раствор выпарили, остаток обработали HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл. Определение натрия проводили методом градуировочного графика. Перед измерением анализируемые растворы разбавляли в 2 раза. Данные фотометрирования:

C_{Na^+} , мг/л	2,5	5	7,5	10
I	10	20	30	40

Интенсивность излучения анализируемого раствора составила 41. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) натрия в силикате.

16. Порцию оборотной воды бумажного производства объемом 250 мл разбавили в мерной колбе до 500 мл и фотометрировали в пламени так же, как и стандартные растворы, приготовленные из CaCO_3 . Данные фотометрирования:

C_{Na^+} , мг/л	10	20	30	40	50
I	12	24	34	43	54

Интенсивность излучения анализируемого раствора составила 28. Построить градуировочный график и определить концентрацию кальция (моль/л) в оборотной воде.

17. Для определения кальция навеску цеолита 0,5 г сплавляли с содой в платиновом тигле, растворили в HCl (1:3) и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Кальций определяли методом градуировочного графика. Данные фотометрирования:

C_{Na^+} , мг/л	25	50	63	100	125
I	9	16	21	34	41

Интенсивность излучения анализируемого раствора составила 30. Построить градуировочный график и определить массовую долю кальция (%) в пробе.

18. Для определения натрия в силикате методом двух добавок навеску силиката 0,2 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. В три мерные колбы вместимостью 25 мл поместили по 10 мл анализируемого раствора и по 0,125 мг и 0,25 мг натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Получены данные: $I_x = 36$, $I_{x+cm1} = 54$, $I_{x+cm2} = 68$. Построить график и определить массовую долю натрия (%) в силикате.

19. Для определения натрия в силикате методом двух добавок навеску силиката 0,3 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. В три мерные колбы вместимостью 50 мл поместили по 20 мл анализируемого раствора и по 0,15 мг и 0,3 г натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Получены данные: $I_x = 33$, $I_{x+cm1} = 50$, $I_{x+cm2} = 67$. Построить график и определить массовую долю натрия (%) в силикате.

20. Для определения натрия в силикате методом двух добавок навеску силиката 0,4 г растворили и перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл. В три мерные колбы вместимостью 25 мл поместили по 10 мл анализируемого раствора и по 0,12 мг и 0,24 мг натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Получены данные: $I_x = 30$, $I_{x+cm1} = 40$, $I_{x+cm2} = 50$. Построить график и определить массовую долю натрия (%) в силикате.

21. Для определения кальция в воздухе была отобрана проба воздуха объемом 1000 мл. Воздух пропущен через кислотную ловушку. В результате получен анализируемый раствор объемом 500 мл. Для определения кальция использовали метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией 0,5 мг/л составила 16, а интенсивность анализируемого раствора оказалась равной 35. Определить концентрацию кальция в воздухе (мг/л).

22. Для определения кальция в воздухе была отобрана проба воздуха объемом 500 мл. Воздух пропущен через кислотную ловушку. В результате получен анализируемый раствор объемом 250 мл. Для определения кальция использовали метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией 0,45 мг/л составила 33, а интенсивность анализируемого раствора оказалась равной 50. Определить концентрацию кальция в воздухе (мг/л).

23. Для определения натрия в сточной воде взяли пробу объемом 500 мл, упарили ее до 100 мл и определили натрий методом сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 10 мг/л была равна 25, а интенсивность анализируемого раствора – 10. Определить концентрацию натрия в сточной воде (мг/л).

24. Для определения натрия в сточной воде взяли пробу объемом 1000 мл, упарили ее до 250 мл и определили натрий методом сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 10 мг/л была равна 40, а интенсивность анализируемого раствора – 22. Определить концентрацию натрия в сточной воде (мг/л).

25. Для определения Ca^{2+} в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску 0,4328 г анализируемого вещества поместили в мерную колбу на 100 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 20 мл, добавили необходимые реагенты и оттитровали титрантом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с концентрацией 0,1 М. Построить кривую титрования и определить массовую долю Ca^{2+} (%) в образце по результатам измерений объемов титранта и соответствующих им оптических плотностей:

$V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}$, мл	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
A	0,1	0,2	0,3	0,4	0,9	1,5	2

26. Для определения Ag^+ в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску 1,0456 г анализируемого вещества поместили в мерную колбу на 100 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 10 мл, добавили необходимые реагенты и оттитровывали титрантом KCl с концентрацией 0,1 М. Построить кривую титрования и определить массовую долю Ag^+ (%) в образце по результатам измерений объемов титранта и соответствующих им оптических плотностей:

$V_{\text{KCl}}, \text{ мл}$	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6
A	0,18	0,2	0,24	0,26	0,4	0,98	1,55

27. Для определения Ba^{2+} в образце методом фототурбидиметрического титрования навеску 1,0389 г анализируемого вещества поместили в мерную колбу на 100 мл и довели объем до метки дистиллированной водой. Затем взяли аликвоту 10 мл, добавили необходимые реагенты и оттитровывали титрантом Na_2SO_4 с концентрацией 0,02 М. Построить кривую титрования и определить массовую долю Ba^{2+} (%) в образце по результатам измерений объемов титранта и соответствующих им оптических плотностей:

$V_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, \text{ мл}$	1	1,4	1,8	2,2	2,6	3
A	0,1	0,1	0,1	0,5	1	1,5

28. При турбидиметрическом определении Ag^+ в мерную колбу вместимостью 100 мл поместили 0,025 г вещества AgNO_3 и довели раствор до метки. Для построения калибровочного графика отобрали объемы V_n этого раствора, которые после добавления стабилизирующего коллоида и необходимых реагентов довели водой до 50 мл, а затем измерили кажущиеся оптические плотности раствора:

$V_n, \text{ мл}$	2	4	6	8
$A_{\text{каж}}$	0,15	0,25	0,32	0,42

Пробу 50 мл анализируемого раствора разбавили до 2350 мл, затем 5 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 50 мл и приготовили в ней суспензию. Определить концентрацию Ag^+ (мг/л) в анализируемом растворе по измеренной оптической плотности $A_x = 0,35$.

29. Для турбидиметрического определения S приготовили серию стандартных растворов. Для этого V раствора H_2SO_4 концентрацией 0,01 моль/л перенесли в мерные колбы вместимостью 100 мл, добавили реактивы, необходимые для получения суспензии, и довели растворы до метки. Затем измерили кажущиеся оптические плотности и по полученным данным построили градуировочный график:

V, мл	20	15	12	8	4	2
$A_{\text{каж}}$	0,21	0,33	0,42	0,6	0,8	0,92

Навеску природного объекта массой 1,832 г обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки, затем аликвоту 20 мл этого раствора поместили в мерную колбу

вместимостью 250 мл, довели до метки и далее измерили кажущуюся оптическую плотность. Определить массовую долю S (%) по измеренной оптической плотности $A_x = 0,69$.

30. Для турбидиметрического определения NaCl приготовили серию стандартных растворов. Для этого V раствора NaCl концентрацией 1,712 моль/л перенесли в мерные колбы вместимостью 25 мл, добавили реактивы, необходимые для получения суспензии, и довели растворы до метки. Затем измерили кажущиеся оптические плотности и по полученным данным построили градуировочный график:

V , мл	0,3	0,5	0,8	1	1,2
$A_{\text{каж}}$	0,67	0,55	0,39	0,25	0,16

Навеску природного объекта массой 21,74 г обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки, затем аликвоту 5 мл этого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 25 мл, довели до метки и далее измерили кажущуюся оптическую плотность. Определить массовую долю NaCl (%) по измеренной оптической плотности $A_x = 0,3$.

31. Для турбидиметрического определения Cl^- приготовили серию стандартных растворов. Для этого V раствора BaCl_2 концентрацией 1 моль/л перенесли в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавили реактивы, необходимые для получения суспензии, и довели растворы до метки. Затем измерили кажущиеся оптические плотности и по полученным данным построили градуировочный график.

V , мл	5	10	15	20	25
$A_{\text{каж}}$	0,045	0,105	0,22	0,32	0,43

Навеску природного объекта массой 20 г обработали, перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавили реактивы и довели раствор до метки, затем аликвоту 25 мл этого раствора поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, довели до метки и далее измерили кажущуюся оптическую плотность. Определить массовую долю Cl^- (%) по измеренной оптической плотности $A_x = 0,3$.

32. Определить процентную концентрацию уксусной кислоты, если показатель преломления 19,25 % раствора ее равен 1,3468, а показатель преломления исследуемого раствора 1,3385, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3330$).

33. Определить процентную концентрацию уксусной кислоты, если показатель преломления 15,2 % раствора ее равен 1,3439, а показатель преломления исследуемого раствора 1,3422, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3330$).

34. Определить процентную концентрацию уксусной кислоты, если показатель преломления 11,45 % раствора ее равен 1,3412, а показатель преломления исследуемого раствора 1,3461, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость ($n_{H_2O} = 1,3330$).

35. Для определения состава водно-ацетоновых растворов были определены показатели преломления стандартных растворов:

C, г/100мл	10	20	30	40	50
n	1,334	1,341	1,349	1,356	1,361

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,35. Построить градуировочный график и определить содержание ацетона в анализируемом растворе.

36. Для определения состава водно-ацетоновых растворов были определены показатели преломления стандартных растворов:

C, г/100мл	10	20	30	40	50
n	1,334	1,341	1,349	1,356	1,361

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,336. Построить градуировочный график и определить содержание ацетона в анализируемом растворе.

37. Результаты измерений показателей преломления стандартных растворов сахарозы:

C, г/100мл	3,9	7,7	11,4	13,2	18,4
n	1,337	1,343	1,349	1,352	1,360

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,355. Построить градуировочный график и определить молярную концентрацию сахарозы в анализируемом растворе ($M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342$ г/моль).

38. Найти концентрацию хлороформа (мас. %) в смеси с четыреххлористым углеродом, если известно, что удельная рефракция смеси $r = 0,175$ см³/г; плотности $\rho_{CHCl_3} = 1,489$ и $\rho_{CCl_4} = 1,5939$ г/см³; $n_{CHCl_3} = 1,4456$ и $n_{CCl_4} = 1,4603$.

39. Найти концентрацию бензола (мас. %) в смеси с нитротолуолом, если известно, что удельная рефракция смеси $r = 0,225$ см³/г; плотности $\rho_{C_6H_6} = 0,879$ и $\rho_{C_6H_5NO_2} = 1,2033$ г/см³; $n_{C_6H_6} = 1,5011$ и $n_{C_6H_5NO_2} = 1,5524$.

40. Получены показатели преломления растворов CaCl₂ при различных концентрациях:

C, г/100мл	2	4	6	8	10
n	1,3354	1,3377	1,3400	1,3422	1,3445

Рассчитайте рефрактометрический фактор, усредните его и определите концентрацию вещества (моль/л) в анализируемом растворе, если его показатель преломления равен 1,3408.

41. Получены показатели преломления растворов NaCl при различных концентрациях:

C , г/100мл	2	4	6	8	10
n	1,3364	1,3397	1,3430	1,3462	1,3495

Рассчитайте рефрактометрический фактор, усредните его и определите концентрацию вещества (моль/л) в анализируемом растворе, если его показатель преломления равен 1,3482.

42. Получены показатели преломления растворов KI при различных концентрациях:

C , г/100мл	2	4	6	8	10
n	1,3356	1,3382	1,3408	1,3434	1,3460

Рассчитайте рефрактометрический фактор, усредните его и определите концентрацию вещества (моль/л) в анализируемом растворе, если его показатель преломления равен 1,3385.

43. Из навески стали массой 0,4355 г после обработки получили 100 мл окрашенного раствора никеля. Оптическая плотность, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 10 мг никеля в 100 мл, равна 0,540. Оптическая плотность стандартного раствора с содержанием 15 мг никеля в 100 мл равна 0,440. Вычислить массовую долю никеля в стали.

44. Из навески стали массой 0,6575 г после обработки получили 100 мл окрашенного раствора никеля. Оптическая плотность, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 5 мг никеля в 100 мл, равна 0,650. Оптическая плотность стандартного раствора с содержанием 10 мг никеля в 100 мл равна 0,340. Вычислить массовую долю никеля в стали.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

2.1. Полярография (вольтамперометрия)

Расчетный метод определения в количественной полярографии – по уравнению Ильковича:

$$I_d = K \cdot C \text{ мкА}, \quad (26)$$

$$h = K \cdot C \text{ мм}, \quad (27)$$

где I_d – сила диффузионного тока, мкА;

h – высота волны, мм;

K – коэффициент, зависящий от свойств рабочего электрода;

C – концентрация иона в растворе, моль/л (г/л).

Метод градуировочного графика – снимают полярограммы нескольких стандартных растворов с известной концентрацией определяемого иона, определяют по ним высоты волн и строят график зависимости h от C (рис. 8).

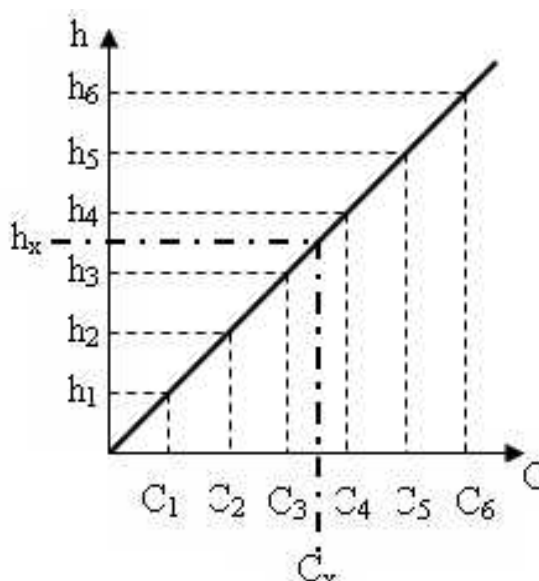


Рис.8. График зависимости h от C

Затем снимают полярограмму анализируемого раствора, определяют высоту волны h_x и по графику находят C_x .

Количество вещества в образце по градуировочному графику определяют по формуле

$$w_{\text{в-ва}} = \frac{C_{x \text{ в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%, \quad (28)$$

Метод стандартов – в строго одинаковых условиях снимают полярограммы стандартного и анализируемого растворов и рассчитывают C_x по формуле

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x}{h_{cm}} \text{ моль/л (г/л)}, \quad (29)$$

где C_x – концентрация анализируемого раствора, моль/л (г/л);

C_{cm} – концентрация стандартного раствора, моль/л (г/л);

h_x – высота волны анализируемого раствора, мм;

h_{cm} – высота волны стандартного раствора, мм.

Метод добавок – снимают полярограмму анализируемого раствора (определяют h_x), затем к анализируемому раствору добавляют точное количество стандартного раствора (с известной концентрацией) и вновь снимают полярограмму, определяют высоту волны ($h_{x+доб}$). Расчет ведут по формуле

$$C_x = \frac{h_x \cdot V_{доб} \cdot C_{cm}}{h_{x+доб} \cdot V_{доб} + (h_{x+доб} - h_x) \cdot V} \text{ моль/л (г/л)}. \quad (30)$$

где $V_{доб}$ – объем добавляемого стандартного раствора, л;

V – объем анализируемого раствора

$h_{x+доб}$ – высота волны анализируемого раствора с добавкой, мм.

Пример 16. Навеску алюминиевого сплава массой 4,85 г, содержащего свинец, растворили, и раствор разбавили до 50 мл. Высота волны в полученном растворе оказалась равной $h_x = 7$ мм. При полярографировании стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

$C_{Pb}, \text{ г/мл}$	$0,25 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
$h, \text{ мм}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Вычислите массовую долю свинца (%) в образце.

Решение

1. Строят градуировочный график (рис. 9)

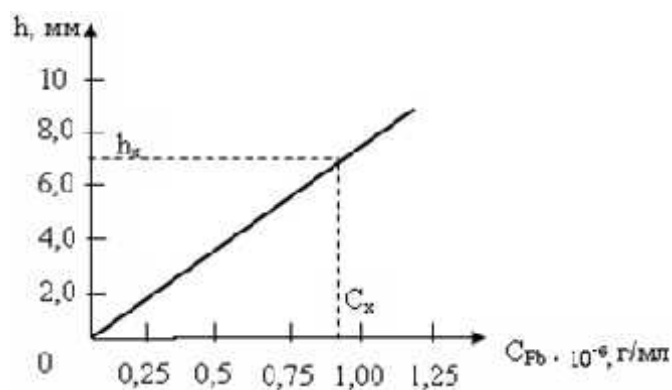


Рис. 9. Градуировочный график

По графику определяют $C_{x\text{ Pb}} = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

2. Рассчитывают количество вещества в сплаве:

$$w_{\text{в-ва}} = \frac{C_{x\text{ в-ва}} \cdot V_k}{m_{\text{спл}}} \cdot 100\%,$$
$$w_{\text{Pb}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50}{4,85} \cdot 100 = 8,97 \cdot 10^{-4}\%.$$

Ответ: $\omega_{\text{Pb}} = 8,97 \cdot 10^{-4} \%$.

Пример 17. Вычислить концентрацию кадмия в растворе, если при анализе методом добавок 15 мл раствора, содержащего кадмий, высота волны составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл $5,3 \cdot 10^{-2}$ М стандартного раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм.

Решение

Рассчитывают C_x по методу добавок:

$$C_x = \frac{h_x \cdot V_{\text{доб}} \cdot C_{\text{ст}}}{h_{x+\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} + (h_{x+\text{доб}} - h_x) \cdot V},$$
$$C_x = \frac{20,5 \cdot 2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-2}}{24,3 \cdot 2 + (24,3 - 20,5) \cdot 15} = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_{\text{Cd}} = 0,02$ моль/л.

Пример 18. При полярографировании исследуемого раствора висмута получена высота волны 120 мм, а при полярографировании в тех же условиях двух стандартных растворов с титром 0,000125 г/мл и 0,000202 г/мл получили соответственно волны 85 и 153 мм. Определить массу висмута в 50 мл анализируемого раствора.

Решение

Расчет в методе стандартов ведут по формуле

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x}{h_{\text{ст}}}.$$

В задаче концентрация выражена через Т, поэтому

$$T_x = \frac{T_{\text{ст}} \cdot h_x}{h_{\text{ст}}},$$
$$T_{x_1} = \frac{0,000125 \cdot 120}{85} = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл,}$$

$$T_{x_2} = \frac{0,000202 \cdot 120}{153} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл},$$

$$T_{x_{cp}} = \frac{T_{x_1} + T_{x_2}}{2},$$

$$T_{x_{cp}} = \frac{1,76 \cdot 10^{-4} + 1,58 \cdot 10^{-4}}{2} = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл},$$

Определяют массу висмута:

$$m_{Bi} = T_{x_{cp}} V_{p-pa},$$

$$m_{Bi} = 1,67 \cdot 10^{-4} \cdot 50 = 8,35 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Ответ: $m_{Bi} = 8,35 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

Пример 19. Определить концентрацию железа (II) в исследуемом растворе (г/мл), если при амперометрическом титровании 10 мл этого раствора раствором KMnO_4 с $T_{\text{KMnO}_4} = 0,0271 \text{ г/мл}$ получили следующие результаты:

$V_{\text{KMnO}_4}, \text{ мл}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
$I_d, \text{ мкА}$	22,5	16	10	3,75	0,5	0,5	0,5

Решение

По данным строят график $I_d = f(V)$ (рис. 10).

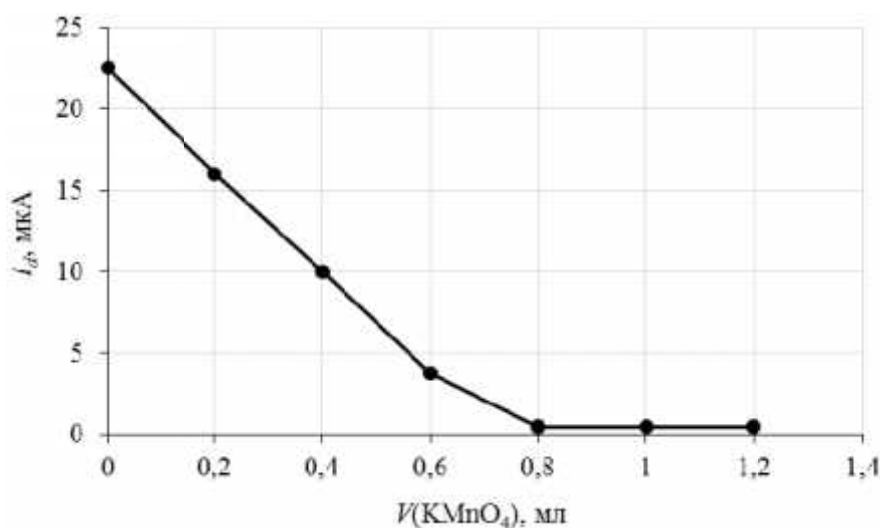


Рис. 10. График $I_d = f(V_{\text{KMnO}_4})$

Из графика определяют V_{KMnO_4} в точке эквивалентности: $V_{\text{KMnO}_4}^{m.э.} = 0,8 \text{ мл}$.
Рассчитывают концентрацию Fe^{2+} :

$$T_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}} = T_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}^{m.э.},$$

$$T_{Fe^{2+}} = \frac{0,0271 \cdot 0,8}{10} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

Ответ: $T_{Fe^{2+}} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$

2.2. Потенциометрия

Пример 20. Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения:

$C_F, \text{ М}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$E, \text{ мВ}$	330	275	225	170	120

Используя полученные данные, построить калибровочный график. По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в исследуемом образце, если 15 мл исследуемого раствора поместили в колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 195 мВ.

Решение

Согласно уравнению Нернста, потенциал электрода E является функцией $-\lg C$, поэтому преобразовывают исходные данные (табл.3).

Таблица 3

Преобразованные исходные данные

$-\lg C_F, \text{ М}$	5	4	3	2	1
$E, \text{ мВ}$	330	275	225	170	120

По ним строят соответствующий график (рис.11):

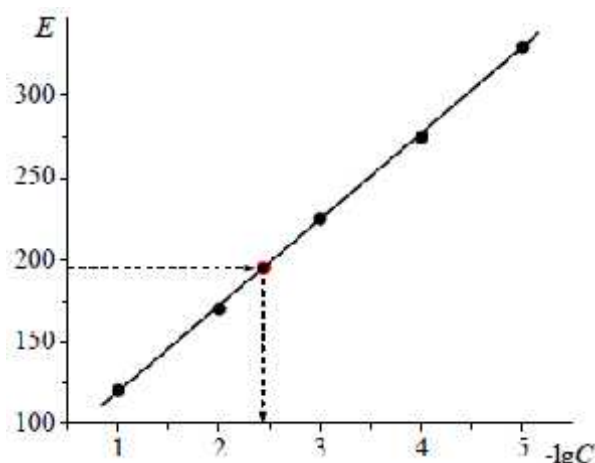


Рис.11. Градуировочный график фторидного электрода

По графику определяют концентрацию фторид-ионов в растворе, соответствующую значению потенциала 195 мВ:

$$-\lg C_x = 2,43, \\ C_x = 10^{-2,43} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Так как исходный анализируемый раствор перед измерением был разбавлен, то с учетом разбавления:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2, \\ C_x = \frac{3,72 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{15} = 0,0248 \text{ моль/л.}$$

Для перевода молярной концентрации в массовую используют значение относительной молярной массы фторид-иона – 18,9984 г/моль:

$$C_F = 0,0248 \cdot 18,9984 = 0,4712 \text{ г/л.}$$

Ответ: $C_F = 0,4712 \text{ г/л.}$

Пример 21. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 20 мл этого раствора 0,2 М раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	22	24	24,5	24,9	25	25,1	25,5	26	28
E , мВ	342	370	388	428	517	606	646	664	692

Решение

Строят график потенциометрического титрования $E = f(V)$ (рис. 12):

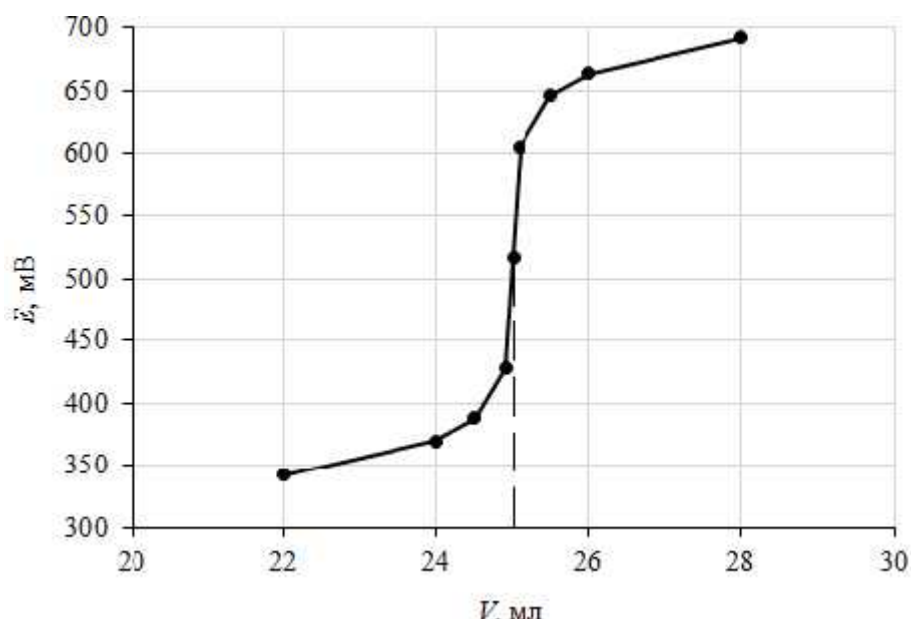


Рис. 12. График потенциометрического титрования

Из графика находят эквивалентный объем титранта нитрата серебра, затраченный на титрование хлорида натрия: $V_{AgNO_3}^{m.э.} = 25$ мл.

Из закона эквивалентов рассчитывают молярную концентрацию хлорида натрия:

$$C_{NaCl} = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}^{m.э.}}{V_{NaCl}},$$

$$C_{NaCl} = \frac{0,2 \cdot 25}{20} = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Делают пересчет на массовую концентрацию:

$$C_{mNaCl} = C_{NaCl} \cdot M,$$

$$C_{mNaCl} = 0,25 \cdot 58,5 = 14,61 \text{ г/л.}$$

Ответ: $C_{mNaCl} = 14,61$ г/л.

Пример 22. Навеску железосодержащей руды массой 0,3241 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл, поместили в стакан для титрования и оттитровали железо (II) потенциометрически 0,05 н. раствором $KMnO_4$. По полученным результатам:

V, мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145

построить интегральную и дифференциальную кривые титрования и рассчитать массовую долю железа в руде.

Решение

Для нахождения $V_{m.э.}$ строят интегральную кривую потенциометрического титрования $E = f(V)$ (рис. 13):

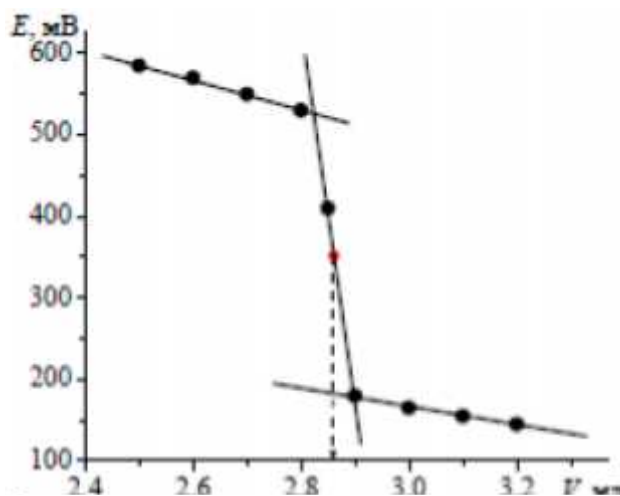


Рис. 13. Интегральная кривая потенциометрического титрования

Точку эквивалентности определяют по точке перегиба кривой титрования. Экстраполируют линейные участки и в точке перегиба определяют точку эквивалентности: $V_{м.э.} = 2,86$ мл.

Строят дифференциальную кривую титрования $\Delta E/\Delta V = f(V)$ (рис. 14), для этого преобразуют исходные данные (табл. 4)

Таблица 4

Преобразованные исходные данные

V, мл	2,5	2,6	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,1	3,2
ΔV	-	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
E, мВ	585	570	550	530	410	180	165	155	145
ΔE	-	15	20	20	120	230	15	10	10
$\Delta E/\Delta V$	-	1,5	2	2	2400	4600	1,5	1	1

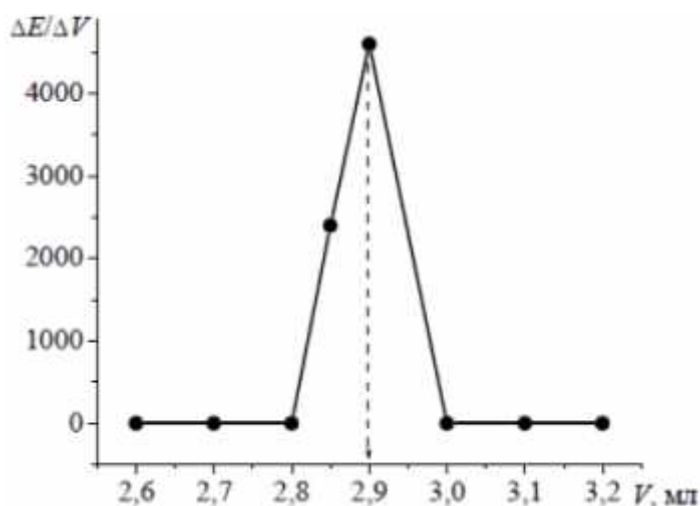


Рис. 14. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

Точку эквивалентности определяют по максимуму на дифференциальной кривой: $V_{м.э.} = 2,9$ мл.

Рассчитывают концентрацию железа в титруемом растворе согласно закону эквивалентов:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

$$C_{1Fe} = \frac{0,05 \cdot 2,9}{10} = 0,0145 \text{ моль-экв/л.}$$

С учетом исходного объема раствора и атомной массы железа определяют массу железа в исследуемом растворе, и, соответственно, в навеске руды:

$$m_{Fe} = C_{1Fe} \cdot V_{p-ра} \cdot A_{1Fe}.$$

$$m_{Fe} = 0,0145 \cdot 0,2 \cdot 55,845 = 0,1620 \text{ г.}$$

Определяют содержание железа в руде:

$$w_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{m_{руды}} \cdot 100\%,$$

$$w_{Fe} = \frac{0,162}{0,3241} \cdot 100 = 49,98\%.$$

Ответ: $\omega_{Fe} = 49,98 \%$.

2.3. Кондуктометрия

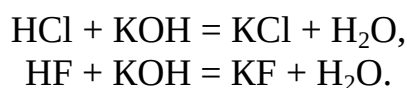
Пример 23. Анализируемую смесь веществ HCl и HF массой 1,2365 г поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки. При титровании аликвоты 10 мл раствором KOH с концентрацией 0,09999 н получили следующие результаты:

$V_{\text{KOH}}, \text{ мл}$	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$I, \text{ мА}$	2,42	2,15	1,88	1,76	1,8	1,83	1,86	1,98	2,44	2,9

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли анализируемых веществ (%).

Решение

Записывают уравнения реакций:



В первой точке эквивалентности заканчивает титроваться сильная кислота HCl, а во второй – слабая HF.

Строят кривую титрования (рис. 15):

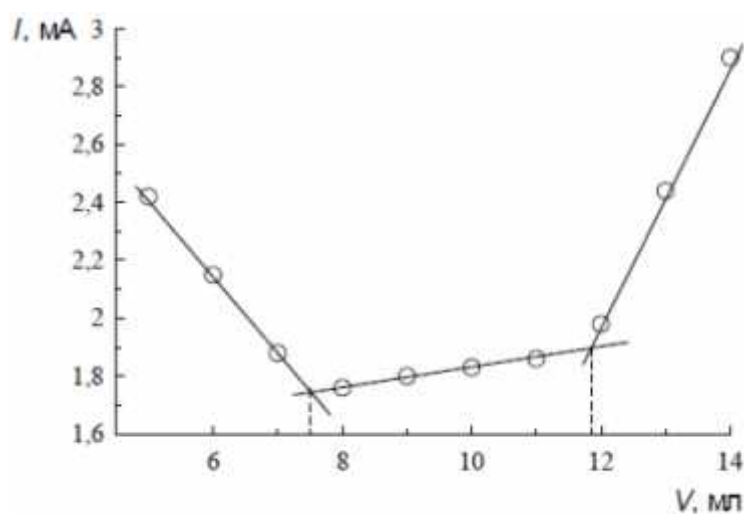


Рис. 15. Кривая титрования смеси HCl и HF

По кривой титрования определяют объем титранта в точках эквивалентности: $V_1 = 7,5$ мл, $V_2 = 11,77$ мл. Значит, на титрование HCl затрачено 7,5 мл щелочи, а на HF приходится:

$$V_3 = V_2 - V_1 = 11,77 - 7,50 = 4,27 \text{ мл.}$$

Концентрации анализируемых веществ рассчитывают из закона эквивалентов:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{KOH}} V_1}{V_{\text{аликв}}},$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,09999 \cdot 7,5}{10} = 0,07499 \text{ н,}$$

$$C_{\text{HF}} = \frac{C_{\text{KOH}} V_3}{V_{\text{аликв}}},$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,09999 \cdot 4,27}{10} = 0,0427 \text{ н.}$$

Концентрации веществ в аликвоте (10 мл) и в объеме мерной колбы (100 мл) равны.

Определяют массы анализируемых веществ:

$$m = C \cdot M \cdot V,$$

$$m_{\text{HCl}} = 0,07499 \cdot 36,461 \cdot 0,1 = 0,2734 \text{ г,}$$

$$m_{\text{HF}} = 0,04270 \cdot 20,006 \cdot 0,1 = 0,0854 \text{ г.}$$

Определяют массовые концентрации:

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

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,2734}{0,1} = 2,734 \text{ г/л,}$$

$$C_{\text{HF}} = \frac{0,0854}{0,1} = 0,854 \text{ г/л.}$$

Определяют массовые доли:

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100\%$$

$$w_{\text{HCl}} = \frac{0,2734}{1,2365} \cdot 100 = 22,11\%$$

$$w_{\text{HF}} = \frac{0,0854}{1,2365} \cdot 100 = 6,91\%$$

Ответ: $\omega_{HCl} = 22,11 \%$; $\omega_{HF} = 6,91 \%$;

Пример 24. Используя стандартные растворы получили следующие значения:

$C, \text{ н.}$	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
$\chi, \text{ См/см}$	209	203	196	187	178

При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 200 \text{ См/см}$. Определить массовую и нормальную концентрации NaOH.

Решение

Строят градуировочный график (рис. 16).

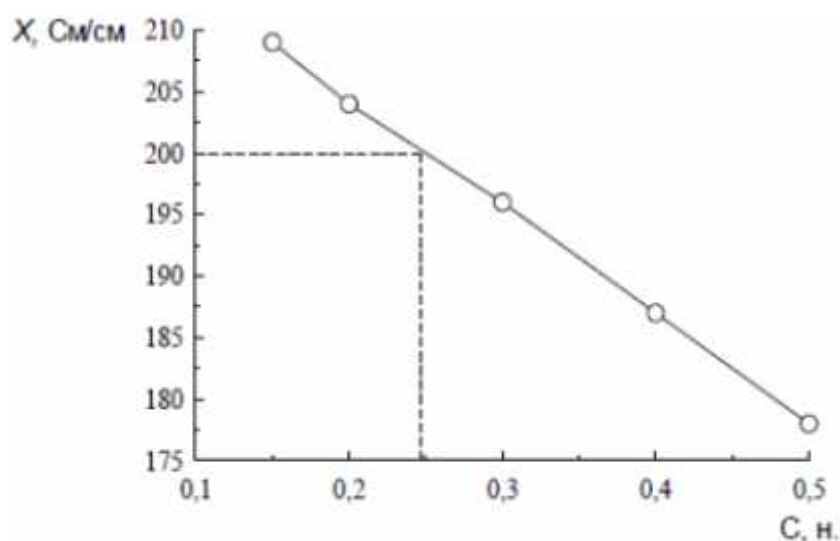


Рис. 16. Градуировочный график

Определяют по графику значение концентрации, соответствующее заданному аналитическому сигналу $\chi_x = 200 \text{ См/см}$: $C = 0,24 \text{ н.}$

Определяют массовую концентрацию NaOH:

$$C_{NaOH} = C_n \cdot M_{eqNaOH}$$

$$C_{NaOH} = 0,24 \cdot 39,9971 = 9,5993 \text{ г/л.}$$

Ответ: $C_{NaOH} = 9,5993 \text{ г/л.}$

2.4. Кулонометрия

Законы Фарадея:

Согласно первому закону масса вещества, выделившегося на электроде при прохождении постоянного тока через электролит, прямо пропорционально силе тока и времени его прохождения:

$$m = q \cdot I \cdot t = q \cdot Q \text{ г,} \quad (31)$$

где q – электрохимический эквивалент, г-экв/(А·ч) (г-экв/(А·с));

m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

I – сила постоянного тока, А;

τ – время прохождения тока, ч (с);

Q – количество электричества, Кл.

Согласно второму закону Фарадея электрохимические эквиваленты веществ пропорциональны их химическим эквивалентам (химический эквивалент металла равен частному от деления атомной массы металла на валентность). Второй закон Фарадея выражают уравнением:

$$q = \frac{\mathcal{E}}{F} \text{ г-экв}/(\text{А}\cdot\text{ч}) \text{ (г-экв}/(\text{А}\cdot\text{с})), \quad (32)$$

где $\mathcal{E}$ – химический эквивалент веществ;

F – число Фарадея, $F = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{г-экв} = 96500 \text{ А}\cdot\text{с}/\text{г-экв}$.

Объединив оба закона, получают формулу для расчёта массы вещества, выделившегося на электроде:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau \text{ г}. \quad (33)$$

Выход по току:

Расчёты массы вещества, выделившихся на электродах, по уравнениям (31) – (33) дают точные результаты в том случае, когда ток, проходящий через электролизёр, затрачивается полностью на выделение полезных продуктов. Но на практике часть тока тратится непроизводительно: короткие замыкания электродов, утечка в землю, обратное растворение катодного металла в кислых электролитах, выделение ионов водорода и других побочных процессов. Чтобы рассчитать производительность электролизёра по катодному металлу, приходится учитывать только полезную часть тока. Для этого в уравнения (31) – (33) вводят коэффициент использования тока, называемый выходом по току (η_T). Выход по току представляет собой отношение массы металла, фактически полученного при электролизе, к тому его количеству, которое должно было получиться в соответствии с законами Фарадея:

$$\eta_T = \frac{m_{np}}{m}, \quad (34)$$

где m_{np} – масса металла, фактически полученного при электролизе, г.

Подставив значение m из уравнения (33) в уравнение (34), получим:

$$\eta_T = \frac{m_{np} \cdot F}{I \cdot \tau \cdot \mathcal{E}}. \quad (35)$$

Выход по току выражают в долях единицы или в процентах.

С учётом уравнения (35) реальную производительность электролизёра рассчитывают по формуле:

$$m_{np} = q \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_T = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau \cdot \eta_T \text{ г.} \quad (36)$$

Ток, потребляемый на восстановление металла:

$$I = D_k \cdot S_k \text{ А,} \quad (37)$$

где D_k – плотность тока, А/м²;

S_k – общая площадь катодов, м².

Удельный расход энергии и выход по энергии:

Расход электроэнергии постоянного тока при электролизе равен:

$$W = I \cdot U_{cp} \cdot t \text{ Вт·ч,} \quad (38)$$

где U_{cp} – среднее напряжение на электролизёре, В.

Удельный расход электроэнергии определяют из отношения:

$$W_y = \frac{W}{m_{np}} \text{ Вт·ч/г,} \quad (39)$$

или после подстановки в уравнение (39) уравнений (35) и (38) получим:

$$W_y = \frac{U_{cp} \cdot F}{\mathcal{E} \cdot h_T} \text{ Вт·ч/г,} \quad (40)$$

$$W_y = \frac{U_{cp}}{q \cdot h_T} \text{ Вт·ч/г,} \quad (41)$$

Иногда использование электроэнергии оценивают величиной, обратной удельному расходу энергии, – выходом по энергии:

$$h_{\mathcal{E}} = \frac{1}{W_y} \text{ г/(Вт·ч),} \quad (42)$$

$$h_{\mathcal{E}} = \frac{q \cdot h_T}{U_{cp}} \text{ г/(Вт·ч).} \quad (43)$$

Как видно из уравнения (43), выход по энергии тем выше, чем больше выход по току и чем ниже среднее напряжение на электролизёре.

Пример 25. Навеску сплава массой 0,6578 г растворили и через полученный раствор в течение 20 мин пропускали ток силой 0,2 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Определить массовую долю меди в сплаве, если выход по току составил 80 %.

Решение

Определяют теоретического значение, выделившейся меди, согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{теор}}^{\text{Cu}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}{F} \cdot I \cdot t ,$$

$$m_{\text{теор}}^{\text{Cu}} = \frac{63,55}{2 \cdot 96500} \cdot 0,2 \cdot 1200 = 0,079 \text{ г.}$$

Определяют практическое значение, выделившейся меди, из уравнения выхода по току:

$$h = \frac{m^{\text{np}}}{m^{\text{теор}}} \cdot 100\% ,$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{np}} = \frac{h \cdot m^{\text{теор}}}{100} ,$$

$$m_{\text{Cu}}^{\text{np}} = \frac{80 \cdot 0,079}{100} = 0,0632 \text{ г.}$$

Определяют массовую долю меди в сплаве:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}^{\text{np}}}{m_{\text{спл}}} \cdot 100\% ,$$

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0,0632}{0,6578} \cdot 100 = 9,6\% .$$

Ответ: $\omega_{\text{Cu}} = 9,6\%$.

Пример 26. Сколько времени потребуется для полного выделения никеля из 50 мл 20 % раствора NiSO_4 ($\rho = 1,01$ г/мл) при силе тока 0,3 А если выход по току – 90 %?

Решение

Из закона Фарадея выражают время электролиза:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Ni}}}{F} \cdot I \cdot t ,$$

$$t = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot F}{\mathcal{E}_{\text{Ni}} \cdot I} .$$

Находят массу Ni в растворе:

$$m_{p-pa} = V \cdot \rho,$$
$$m_{p-pa} = 50 \cdot 1,01 = 50,5 \text{ г.}$$

Так как $C\% = 20\%$, то

20 г NiSO_4 содержится в 100 г раствора,
а x г NiSO_4 содержится в 50,5 г раствора,

$$m_{\text{NiSO}_4} = x = \frac{20 \cdot 50,5}{100} = 10,1 \text{ г,}$$

58,7 г Ni содержится в 154,7 г NiSO_4 ,
а x г Ni содержится в 10,1 г NiSO_4 ,

$$m_{\text{Ni}} = x = \frac{58,7 \cdot 10,1}{154,7} = 3,83 \text{ г.}$$

это $m_{\text{Ni}}^{\text{np}}$, т.е. то количество Ni, которое выделится на катоде.

Определяют теоретическое значение, выделившегося никеля, из уравнения выхода по току:

$$h = \frac{m^{\text{np}}}{m^{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{теор}} = \frac{m_{\text{Ni}}^{\text{np}} \cdot 100}{h},$$

$$m_{\text{Ni}}^{\text{теор}} = \frac{3,83 \cdot 100}{90} = 4,26 \text{ г.}$$

Находят время электролиза:

$$t = \frac{4,26 \cdot 2 \cdot 96500}{58,7 \cdot 0,3} = 46688 \text{ с} = 12,97 \text{ ч.}$$

Ответ: $t = 12,97 \text{ ч.}$

Пример 27. При кулонометрическом анализе 1,5 г сплава с целью определения в нем кобальта в серебряном кулонометре выделилось 0,0755 г серебра. Определить массовую долю кобальта в сплаве.

Решение

По закону Фарадея:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Ag}}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{\mathcal{E}_{\text{Ag}}}{F} \cdot Q,$$

$$Q = \frac{m_{Ag} \cdot F}{\mathcal{E}_{Ag}},$$

$$Q = \frac{0,0755 \cdot 1 \cdot 96500}{108} = 67,46 \text{ Кл.}$$

Находят массу кобальта:

$$m_{Co} = \frac{\mathcal{E}_{Co}}{F} \cdot Q,$$

$$m_{Co} = \frac{59}{2 \cdot 96500} \cdot 67,46 = 0,021 \text{ г.}$$

Определяют массовую долю кобальта:

$$w_{Co} = \frac{m_{Co}}{m_{cпл}} \cdot 100\%,$$

$$w_{Co} = \frac{0,021}{1,5} \cdot 100\% = 1,4\%.$$

Ответ: $\omega_{Co} = 1,4 \%$.

Пример 28. Определить удельный расход электроэнергии, выход по энергии и массу выделившегося золота на катодах с общей площадью 5 м^2 за 8 ч электролиза золотого сплава плотности тока 1200 А/м^2 и катодном выходе по току 0,98. Среднее напряжение на ванне 1,0 В. Анодный выход по току 0,90.

Решение

Определяют ток, потребляемый на восстановление золота:

$$I = D_{\kappa} \cdot S_{\kappa},$$

$$I = 1200 \cdot 5 = 6000 \text{ А.}$$

Определяют массу осаждённого на катодах золота:

$$m_{np} = \frac{\mathcal{E}_{Au}}{F} \cdot I \cdot t \cdot h_T^{\kappa},$$

$$m_{np} = \frac{196,967}{3 \cdot 26,8} \cdot 6000 \cdot 8 \cdot 0,98 = 115248 \text{ г} = 115,25 \text{ кг.}$$

Определяют удельный расход электроэнергии на анодное растворение 1 кг золота:

$$W_y = \frac{U_{cp}}{q_{Au} \cdot h_T^a},$$

$$W_y = \frac{1}{115248 \cdot 0,9} = 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ Вт} \cdot \text{ч/г Au или } 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Au}.$$

Определяют выход по энергии:

$$h_{\text{Э}} = \frac{1}{W_y},$$

$$h_{\text{Э}} = \frac{1}{9,64 \cdot 10^{-6}} = 1,037 \cdot 10^5 \text{ кг Au/кВт} \cdot \text{ч}.$$

Ответ: $W_y = 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Au}$; $\eta_{\text{Э}} = 1,037 \cdot 10^5 \text{ кг Au/кВт} \cdot \text{ч}$;
 $m_{np} = 115,25 \text{ кг}.$

Пример 29. Определить массу аффинированного серебра, получаемого при электролитическом рафинировании серебряного сплава в течение 24 ч при силе тока, подаваемого на электролизёры, 9000 А. Катодный выход по току – 95 %. Среднее напряжение на ванне 1,6 В. Определить расход электроэнергии на производство 1 кг серебра и выход по энергии.

Решение

Определяют массу осаждённого на катодах серебра:

$$m_{np} = q_{Ag} \cdot I \cdot t \cdot h_T \text{ г},$$

$$q_{Ag} = \frac{\text{Э}}{F} \text{ г-экв/А} \cdot \text{ч},$$

$$q_{Ag} = \frac{107,868}{1 \cdot 26,8} = 4,025 \text{ г-экв/А} \cdot \text{ч},$$

$$m_{np} = 4,025 \cdot 9000 \cdot 24 \cdot 0,95 = 825930 \text{ г} = 825,93 \text{ кг}.$$

Определяют расход электроэнергии на выделение 1 кг катодного серебра:

$$W_y = \frac{U_{cp}}{q_{Ag} \cdot h_T} \text{ Вт} \cdot \text{ч/г},$$

$$W_y = \frac{1,6}{4,025 \cdot 0,95} = 0,418 \text{ Вт} \cdot \text{ч/г Ag или } 0,418 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Ag}.$$

Определяют выход по энергии:

$$h_{\text{э}} = \frac{1}{W_y} \text{ кг/кВт}\cdot\text{ч},$$

$$h_{\text{э}} = \frac{1}{0,418} = 2,39 \text{ кг Ag/кВт}\cdot\text{ч}.$$

Ответ: $m_{np} = 825,93 \text{ кг}$, $W_y = 0,418 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг Ag}$; $\eta_{\text{э}} = 2,39 \text{ кг Ag/кВт}\cdot\text{ч}$.

2.5. Контрольные задачи

1. Навеску циркониевого сплава массой 10 г, содержащего гафний, растворили, и раствор разбавили до 100 мл. Высота волны в полученном растворе оказалась равной $h_x = 15 \text{ мм}$. При полярографировании стандартных растворов гафния получили следующие результаты:

C_{Hf} , г/мл	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
h , мм	4	8	12	16	20

Вычислите массовую долю (%) гафния в образце.

2. Навеску селенового сплава массой 8 г, содержащего теллур, растворили, и раствор разбавили до 75 мл. Высота волны в полученном растворе оказалась равной $h_x = 12 \text{ мм}$. При полярографировании стандартных растворов теллура получили следующие результаты:

C_{Te} , г/мл	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,45 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$
h , мм	5	10	15	20	25

Вычислите массовую долю (%) теллура в образце.

3. Навеску танталового сплава массой 12 г, содержащего ниобий, растворили, и раствор разбавили до 150 мл. Высота волны в полученном растворе оказалась равной $h_x = 10 \text{ мм}$. При полярографировании стандартных растворов ниобия получили следующие результаты:

C_{Nb} , г/мл	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
h , мм	3	6	9	12	15

Вычислите массовую долю (%) ниобия в образце.

4. Навеску теллуrowого сплава массой 9 г, содержащего селен, растворили, и раствор разбавили до 125 мл. Высота волны в полученном растворе оказалась равной $h_x = 20 \text{ мм}$. При полярографировании стандартных растворов теллура получили следующие результаты:

C_{Te} , г/мл	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,45 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$
h , мм	6	12	18	24	30

Вычислите массовую долю (%) селена в образце.

5. Вычислить концентрацию лития в растворе, если при анализе методом добавок 30 мл раствора, содержащего литий, высота волны составила 20 мм, а после добавления 3 мл $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ стандартного раствора хлорида лития высота волны увеличилась до 23 мм.

6. Вычислить концентрацию стронция в растворе, если при анализе методом добавок 20 мл раствора, содержащего стронций, высота волны составила 22 мм, а после добавления 2 мл $3 \cdot 10^{-2}$ М стандартного раствора хлорида лития высота волны увеличилась до 25 мм.

7. Вычислить концентрацию германия в растворе, если при анализе методом добавок 50 мл раствора, содержащего германий, высота волны составила 25 мм, а после добавления 5 мл $4 \cdot 10^{-2}$ М стандартного раствора хлорида германия высота волны увеличилась до 30 мм.

8. Вычислить концентрацию рения в растворе, если при анализе методом добавок 40 мл раствора, содержащего рений, высота волны составила 17 мм, а после добавления 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М стандартного раствора хлорида рения высота волны увеличилась до 19 мм.

9. При полярографировании исследуемого раствора цезия получена высота волны 100 мм, а при полярографировании в тех же условиях двух стандартных растворов с титром 0,00015 г/мл и 0,00019 г/мл получили соответственно волны 90 и 140 мм. Определить массу цезия в 100 мл анализируемого раствора.

10. При полярографировании исследуемого раствора рения получена высота волны 90 мм, а при полярографировании в тех же условиях двух стандартных растворов с титром 0,00013 г/мл и 0,00021 г/мл получили соответственно волны 80 и 150 мм. Определить массу рения в 75 мл анализируемого раствора.

11. При полярографировании исследуемого раствора тантала получена высота волны 80 мм, а при полярографировании в тех же условиях двух стандартных растворов с титром 0,0001 г/мл и 0,00012 г/мл получили соответственно волны 70 и 110 мм. Определить массу тантала в 50 мл анализируемого раствора.

12. При полярографировании исследуемого раствора ниобия получена высота волны 70 мм, а при полярографировании в тех же условиях двух стандартных растворов с титром 0,00015 г/мл и 0,00021 г/мл получили соответственно волны 60 и 100 мм. Определить массу ниобия в 25 мл анализируемого раствора.

13. Определить концентрацию железа (II) в исследуемом растворе (г/мл), если при амперометрическом титровании 15 мл этого раствора раствором KMnO_4 с $T(\text{KMnO}_4) = 0,05$ г/мл получили следующие результаты:

V_{KMnO_4} , мл	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
I_d , мкА	30	22	14	6	2	2	2

14. Определить концентрацию кадмия в исследуемом растворе (мг/л), если при амперометрическом титровании 25 мл этого раствора раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $T_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 0,00358$ г/мл получили следующие результаты:

$V_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$, мл	0	0,2	0,4	0,5	1	1,5	2
I_d , мкА	75	75	75	75	120	165	210

15. Определить концентрацию цинка в исследуемом растворе (мг/л), если при амперометрическом титровании 10 мл этого раствора раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ с $T_{K_4[Fe(CN)_6]} = 0,00244$ г/мл получили следующие результаты:

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}, \text{ мл}$	0	0,2	0,4	0,5	1	1,5	2
$I_d, \text{ мкА}$	20	20	31	40	94	146	200

16. Определить концентрацию железа (II) в исследуемом растворе (г/мл), если при амперометрическом титровании 5 мл этого раствора раствором $KMnO_4$ с $T(KMnO_4) = 0,05$ г/мл получили следующие результаты:

$V_{KMnO_4}, \text{ мл}$	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
$I_d, \text{ мкА}$	25	18	11	4	1	1	1

17. Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения:

$C_F^-, \text{ моль/л}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$E, \text{ мВ}$	500	400	300	200	100

Используя полученные данные, построить калибровочный график. По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в исследуемом образце, если 10 мл исследуемого раствора поместили в колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 250 мВ.

18. Для определения фторид-ионов методом калибровочного графика приготовили серию стандартных растворов и измерили потенциалы фторид-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения:

$C_F^-, \text{ моль/л}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$E, \text{ мВ}$	350	300	250	200	150

Используя полученные данные, построить калибровочный график. По калибровочному графику определить концентрацию фторид-ионов (г/л) в исследуемом образце, если 20 мл исследуемого раствора поместили в колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки фоновым раствором. Потенциал фторид-селективного электрода в полученном растворе составил 225 мВ.

19. В стандартных растворах соли Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы кадмий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода (ионная сила растворов постоянна):

$C_{Cd^{2+}}, \text{ моль/л}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$E, \text{ мВ}$	-75	-100	-122	-146	-170

Исследуемый раствор Cd^{2+} объемом 10 мл поместили в мерную колбу и довели объем до 50 мл. Затем измерили электродный потенциал кадмий-селективного электрода $E_x = -94$ мВ в полученном растворе. Постройте

график в координатах $E = f(-\lg[C(\text{Cd}^{2+})])$, и определите концентрацию Cd^{2+} (г/л).

20. В стандартных растворах соли Cd^{2+} были измерены электродные потенциалы кадмий-селективного электрода относительно хлорсеребряного электрода (ионная сила растворов постоянна):

$C_{\text{Cd}^{2+}}$, моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
E , мВ	100	46	-7	-60	-116

Исследуемый раствор Cd^{2+} объемом 20 мл поместили в мерную колбу и довели объем до 50 мл. Затем измерили электродный потенциал кадмий-селективного электрода $E_x = -40$ мВ в полученном растворе. Постройте график в координатах $E = f(-\lg[C(\text{Cd}^{2+})])$, и определите концентрацию Cd^{2+} (г/л).

21. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 25 мл этого раствора 2 М раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5
E , мВ	220	235	260	280	320	410	500	540

22. Определить концентрацию NaCl в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 10 мл этого раствора 1 М раствором AgNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	10	12	14	14,5	14,9	15	15,1	15,5
E , мВ	170	185	210	230	270	360	450	490

23. Определить концентрацию NaOH в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 15 мл этого раствора 3 М раствором HNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	13	15	17	17,5	17,9	18	18,1	18,5
E , мВ	200	215	240	260	300	390	480	520

24. Определить концентрацию NaOH в растворе (г/л), если при потенциометрическом титровании 5 мл этого раствора 2,5 М раствором HNO_3 получили следующие результаты:

V_{AgNO_3} , мл	12	14	16	16,5	16,9	17	17,1	17,5
E , мВ	200	215	240	260	300	390	480	520

25. HCl перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 20 мл оттитровали потенциометрически 0,18 н. раствором NaOH . По полученным данным:

V , мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
pH	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,5

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л) и массу HCl (мг) в растворе.

26. CH_3COOH перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 10 мл оттитровали потенциометрически 0,1 н. раствором KOH . По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
pH	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,5

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л) и массу CH_3COOH в растворе.

27. CH_3NH_2 перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 10 мл оттитровали потенциометрически 0,11 н. раствором HCl . По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
pH	3,05	3,36	3,64	4,05	6,98	9,95	10,5

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л) и массу CH_3NH_2 в растворе.

28. Сплав массой 2,157 г обработали соответствующим образом, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 25 мл оттитровали потенциометрически 0,12 н. раствором NaCl . По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
E, мВ	670	652	634	594	518	440	401

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л), массу и массовую долю Ag в сплаве.

29. CaCl_2 перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 20 мл оттитровали потенциометрически 0,05 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
E, мВ	670	652	634	594	518	440	401

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л) и массу CaCl_2 в растворе.

30. MgBr_2 перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 20 мл оттитровали потенциометрически 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
E, мВ	670	652	634	594	518	440	401

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л) и массу MgBr_2 в растворе.

31. Сталь массой 0,1265 г обработали соответствующим образом, перенесли в мерную колбу на 150 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полученного раствора 15 мл оттитровали потенциометрически 1 н. раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
E, мВ	670	652	634	594	518	440	401

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л), массу и массовую долю Fe^{2+} в стали.

32. Сплав массой 0,6 г обработали соответствующим образом, перенесли в мерную колбу на 150 мл и довели раствор до метки. Аликвоту полу-

ченного раствора 15 мл оттитровали потенциометрически 0,0957 н. раствором CrCl_3 . По полученным данным:

V, мл	1,8	1,9	1,95	1,98	2	2,02	2,05
E, мВ	670	652	634	594	518	440	401

построить дифференциальную и интегральную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л), массу и массовую долю Ti^{2+} (%) в сплаве.

33. Навеску железосодержащей руды массой 0,5 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 250 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл, поместили в стакан для титрования и оттитровали железо (II) потенциометрически 0,1 н раствором KMnO_4 . По полученным результатам:

V, мл	5,2	5,4	5,6	5,7	5,8	6	6,2
E, мВ	465	445	425	305	75	60	50

построить интегральную и дифференциальную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л), массу и массовую долю железа в руде.

34. Навеску железосодержащей руды массой 1 г растворили в кислоте без доступа воздуха, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки. Отобрали аликвоту полученного раствора 10 мл, поместили в стакан для титрования и оттитровали железо (II) потенциометрически 0,2 н раствором KMnO_4 . По полученным результатам:

V, мл	3,1	3,2	3,3	3,35	3,4	3,5	3,6
E, мВ	590	570	550	530	200	180	170

построить интегральную и дифференциальную кривые титрования. Определить концентрацию (моль/л; г/л), массу и массовую долю железа в руде.

35. Анализируемую смесь веществ HCl и HF массой 3 г поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки. При титровании аликвоты 10 мл раствором KOH с концентрацией 0,2 н получили следующие результаты:

V_{KOH} , мл	16	17	18	19	20	21	22	23
I, мА	3,2	2,9	2,7	2,8	2,85	2,9	3	3,5

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли (%) анализируемых веществ.

36. Анализируемую смесь веществ HCl и CH_3COOH массой 5 г поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки. При титровании аликвоты 10 мл раствором NaOH с концентрацией 0,1104 н. получили следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	8	9	10	11	12	13	14	15
I, мА	2,39	2,12	2,02	2,04	2,08	2,11	2,25	2,6

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли (%) анализируемых веществ.

37. Анализируемую смесь веществ NaOH и NH_3 массой 4 г поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели объем до метки. При тит-

ровании аликвоты 25 мл раствором HCl с концентрацией 0,0965 н. получили следующие результаты:

V_{NaOH} , мл	8	9	10	11	12	13	14	15
I , мА	2,35	2,08	1,96	2	2,03	2,06	2,38	2,74

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли (%) анализируемых веществ.

38. Анализируемую смесь веществ HNO_3 и CH_3COOH поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл и довели объем до метки. При титровании аликвоты 15 мл раствором КОН с концентрацией 1,235 н. получили следующие результаты:

V_{KOH} , мл	8	9	10	11	12	13	14	15
I , мА	2,39	2,12	2,02	2,04	2,08	2,11	2,25	2,6

Построить кривую титрования и вычислить массу, массовые концентрации и массовые доли (%) анализируемых веществ.

39. Используя стандартные растворы, получили следующие значения:

C , н.	0,3	0,4	0,6	0,8	1
χ , См/см	220	210	200	190	180

При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 195$ См/см. Определить массовую и нормальную концентрации нитрата стронция.

40. Используя стандартные растворы, получили следующие значения:

C , н.	1	2	3	4	5
χ , См/см	200	180	160	140	120

При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 150$ См/см. Определить массовую и нормальную концентрации хлорида цезия.

41. Используя стандартные растворы, получили следующие значения:

C , н.	2	4	6	8	20
χ , См/см	300	275	250	225	200

При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 240$ См/см. Определить массовую и нормальную концентрации роданида цезия.

42. Используя стандартные растворы, получили следующие значения:

C , н.	0,4	0,8	1,2	1,6	2
χ , См/см	300	250	200	150	100

При измерении была получена величина аналитического сигнала $\chi_x = 150$ См/см. Определить массовую и нормальную концентрации нитрата лития.

43. Навеску сплава массой 1 г растворили и через полученный раствор в течение 30 мин пропускали ток силой 1,5 А, в результате чего на катоде полностью выделился цирконий. Определить массовую долю циркония в сплаве, если выход по току составил 70 %.

44. Навеску сплава массой 2 г растворили и через полученный раствор в течение 15 мин пропускали ток силой 0,8 А, в результате чего на катоде полностью выделился вольфрам. Определить массовую долю вольфрама в сплаве, если выход по току составил 75 %.

45. Навеску сплава массой 3 г растворили и через полученный раствор в течение 25 мин пропускали ток силой 1 А, в результате чего на катоде полностью выделился ванадий. Определить массовую долю ванадия в сплаве, если выход по току составил 85 %.

46. Навеску сплава массой 5 г растворили и через полученный раствор в течение 45 мин пропускали ток силой 2 А, в результате чего на катоде полностью выделился ниобий. Определить массовую долю ниобия в сплаве, если выход по току составил 75 %.

47. Сколько времени потребуется для полного выделения гадолиния из 100 мл 25 % раствора сульфата гадолиния (III) ($\rho = 4,139$ г/мл) при силе тока 1 А, если выход по току – 80 %?

48. Сколько времени потребуется для полного выделения ниобия из 75 мл 30 % раствора хлорида ниобия (V) ($\rho = 2,75$ г/мл) при силе тока 2 А, если выход по току – 85 %?

49. Сколько времени потребуется для полного выделения титана из 125 мл 20 % раствора оксида титана (IV) ($\rho = 4,26$ г/мл) при силе тока 1,5 А, если выход по току – 90 %?

50. Сколько времени потребуется для полного выделения селена из 150 мл 40 % раствора тетрахлорида селена ($\rho = 3,82$ г/мл) при силе тока 2,5 А, если выход по току – 70 %?

51. При кулонометрическом анализе 2 г сплава с целью определения в нем кобальта в серебряном кулонометре выделилось 0,1 г серебра. Определить массовую долю кобальта в сплаве.

52. При кулонометрическом анализе 5 г сплава с целью определения в нем кобальта в серебряном кулонометре выделилось 0,25 г серебра. Определить массовую долю кобальта в сплаве.

53. Определить удельный расход электроэнергии, выход по энергии и массу выделившегося ванадия на катодах с общей площадью 3 м^2 за 10 ч электролиза ванадиевого сплава плотности тока 1000 А/м^2 и катодном выходе по току 90 %. Среднее напряжение на ванне 2 В.

54. Определить удельный расход электроэнергии, выход по энергии и массу выделившегося вольфрама на катодах с общей площадью 7 м^2 за 5 ч электролиза вольфрамового сплава плотности тока 1500 А/м^2 и катодном выходе по току 95 %. Среднее напряжение на ванне 5 В.

55. Определить удельный расход электроэнергии, выход по энергии и массу выделившегося тантала на катодах с общей площадью 4 м^2 за 8 ч электролиза танталового сплава плотности тока 1200 А/м^2 и катодном выходе по току 85 %. Среднее напряжение на ванне 3 В.

56. Определить удельный расход электроэнергии, выход по энергии и массу выделившегося теллура на катодах с общей площадью 9 м^2 за 6 ч электролиза теллуристого сплава плотности тока 1700 А/м^2 и катодном выходе по току 80 %. Среднее напряжение на ванне 4 В.

57. Определить массу аффинированного тантала, получаемого при электролитическом рафинировании танталового сплава в течение 20 ч при силе тока, подаваемого на электролизёры, 8000 А. Катодный выход по току – 90 %. Среднее напряжение на ванне 5 В. Определить расход электроэнергии на производство 2 кг тантала и выход по энергии.

58. Определить массу аффинированного титана, получаемого при электролитическом рафинировании титанового сплава в течение 15 ч при силе тока, подаваемого на электролизёры, 5000 А. Катодный выход по току – 98 %. Среднее напряжение на ванне 4 В. Определить расход электроэнергии на производство 1,5 кг титана и выход по энергии.

59. Определить массу аффинированного ниобия, получаемого при электролитическом рафинировании ниобиевого сплава в течение 17 ч при силе тока, подаваемого на электролизёры, 7000 А. Катодный выход по току – 95 %. Среднее напряжение на ванне 3 В. Определить расход электроэнергии на производство 1 кг ниобия и выход по энергии.

60. Определить массу аффинированного циркония, получаемого при электролитическом рафинировании циркониевого сплава в течение 13 ч при силе тока, подаваемого на электролизёры, 4000 А. Катодный выход по току – 92 %. Среднее напряжение на ванне 6 В. Определить расход электроэнергии на производство 2,5 кг циркония и выход по энергии.

III. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

3.1. Экстракция

Коэффициент распределения:

$$D = \frac{C_o}{C_v}, \quad (44)$$

где C_o , C_v – равновесная концентрации экстрагируемого вещества в органической и водной фазах соответственно, моль/л (г/л).

Коэффициент экстракции:

$$e = \frac{C_o V_o}{C_v V_v} = D \frac{V_o}{V_v} = Dn, \quad (45)$$

где V_o , V_v – объем органической и водной фаз соответственно, л;
 n – соотношение объемов органической и водной фаз.

Степень извлечения:

$$R = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_v V_v} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_v}{V_o}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{1}{n}} \cdot 100\%, \quad (46)$$

тогда коэффициент распределения:

$$D = \frac{V_v}{V_o} \cdot \frac{R}{100 - R} = \frac{1}{n} \cdot \frac{R}{100 - R}. \quad (47)$$

Степень извлечения после n -кратной экстракции:

$$R = \left(1 - \frac{1}{\left(D \frac{V_o}{V_v} + 1 \right)^n} \right) \cdot 100\%. \quad (48)$$

Процент оставшегося в водной фазе извлекаемого вещества после экстракции:

$$q = 100 - R \%. \quad (49)$$

Коэффициент разделения:

$$b_{1/2} = \frac{D_1}{D_2}. \quad (50)$$

Пример 30. Рn (III) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ равным объемом ТБФ. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения и коэффициент экстракции Рn (III) при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 2 г/л, а концентрация после экстракции – 0,05 г/л.

Решение

Определяют коэффициент распределения Рn (III):

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_o}{C_{\text{г}}}, \\ C_o &= C_{\text{г}}^0 - C_{\text{г}}, \\ D &= \frac{C_{\text{г}}^0 - C_{\text{г}}}{C_{\text{г}}}, \\ D &= \frac{2 - 0,05}{0,05} = 39. \end{aligned}$$

Определяют степень извлечения Рn (III):

$$R = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_{\text{г}} V_{\text{г}}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{г}}}{V_o}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{1}{n}} \cdot 100\%.$$

Так как $V_o = V_{\text{г}}$, то

$$\begin{aligned} R &= \frac{D}{D + 1} \cdot 100\%, \\ R &= \frac{39}{39 + 1} \cdot 100 = 97,5\%. \end{aligned}$$

Определяют коэффициент экстракции Рn (III):

$$e = \frac{C_o V_o}{C_{\text{г}} V_{\text{г}}} = D \frac{V_o}{V_{\text{г}}} = Dn.$$

Так как $V_o = V_{\text{г}}$, то

$$e = D,$$

$$e = 39.$$

Ответ: $D = 39$, $R = 97,5 \%$, $\varepsilon = 39$.

Пример 31. U (IV) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ Д-2-ЭГФК по редокс-процессу. Коэффициент распределения U (IV) в этих условиях равен 15,5. Рассчитайте концентрацию U (IV), оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 2 л его 0,1 М раствора следующими количествами Д-2-ЭГФК: а) одной порцией объемом 2 л; б) двумя порциями по 1 л; в) четырьмя порциями по 0,5 л.

Решение

а) Определяют степень извлечения U (IV):

$$R = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_e V_e} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_o}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{1}{n}} \cdot 100\%,$$

$$R = \frac{15,5}{15,5 + \frac{2}{2}} \cdot 100 = 93,9\%.$$

Определяют процент U (IV), оставшегося в водном растворе, после экстракции:

$$q = 100 - R\%,$$

$$q = 100 - 93,9 = 6,1\%.$$

Определяют концентрацию U (IV), оставшуюся в водной фазе, после экстракции:

$$[U]_e = [U]_o^0 \cdot \theta,$$

$$[U]_e = 0,1 \cdot 0,061 = 0,0061 \text{ М} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

б) Определяют степень извлечения U (IV):

$$R = \left(1 - \frac{1}{\left(D \frac{V_o}{V_e} + 1 \right)^n} \right) \cdot 100\%,$$

$$R = \left(1 - \frac{1}{\left(15,5 \frac{1}{2} + 1 \right)^2} \right) \cdot 100 = 98,7\%.$$

Определяют процент U (IV), оставшегося в водном растворе, после экстракции:

$$q = 100 - R \%. \\ q = 100 - 98,7 = 1,3 \%.$$

Определяют концентрацию U (IV), оставшуюся в водной фазе, после экстракции:

$$[U]_в = [U]_н^0 \cdot \theta, \\ [U]_в = 0,1 \cdot 0,013 = 0,0013 \text{ М} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

в) Определяют степень извлечения U (IV):

$$R = \left(1 - \frac{1}{\left(D \frac{V_o}{V_в} + 1 \right)^n} \right) \cdot 100\%, \\ R = \left(1 - \frac{1}{\left(15,5 \frac{0,5}{2} + 1 \right)^4} \right) \cdot 100 = 99,8\%.$$

Определяют процент U (IV), оставшегося в водном растворе, после экстракции:

$$q = 100 - R \%. \\ q = 100 - 99,8 = 0,2 \%.$$

Определяют концентрацию U (IV), оставшуюся в водной фазе, после экстракции:

$$[U]_в = [U]_н^0 \cdot \theta, \\ [U]_в = 0,1 \cdot 0,002 = 0,0002 \text{ М} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Ответ: а) $[U]_в = 8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; б) $[U]_в = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; в) $[U]_в = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Пример 32. Ионы U (IV) и Pu (IV) с равной концентрацией $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ экстрагируются 3 М раствором ТБФ из азотнокислого раствора ОЯТ ($V_в = V_o$). Степень извлечения равна 90% для U (IV) и 2% для Pu (IV). Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

Решение

1. Определяют коэффициенты распределения U (IV) и Pu (IV) из формулы определения степени извлечения:

$$R = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_s V_s} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{V_s}{V_o}} \cdot 100\% = \frac{D}{D + \frac{1}{n}} \cdot 100\%,$$
$$D = \frac{V_s}{V_o} \cdot \frac{R}{100 - R} = \frac{1}{n} \cdot \frac{R}{100 - R}.$$

Так как $V_o = V_s$, то

$$D = \frac{R}{100 - R},$$
$$D_U = \frac{90}{100 - 90} = 9,$$
$$D_U = \frac{2}{100 - 2} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

2. Определяют коэффициенты разделения U (IV) и Pu (IV):

$$b_{U/Pu} = \frac{D_U}{D_{Pu}},$$
$$b_{U/Pu} = \frac{9}{2 \cdot 10^{-2}} = 4,5 \cdot 10^2.$$

Ответ: $b_{U/Pu} = 4,5 \cdot 10^2$.

3.2. Сорбция

Коэффициент распределения:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V_p}{m_{cop}} \text{ мл/г}, \quad (51)$$

где C_0 – исходная концентрация извлекаемого вещества, мг/л;
 C – равновесная концентрация извлекаемого вещества, мг/л;
 V_p – объем раствора, поступившего на сорбцию, мл;
 m_{cop} – масса сорбента, поступившего на сорбцию, г.

Степень извлечения:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (52)$$

тогда коэффициент распределения:

$$K_p = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}} \text{ мл/г.} \quad (53)$$

Емкость сорбента:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{M_{\text{Ме}}} \cdot \frac{V_p \cdot 10^{-3}}{m_{\text{сор}}} \text{ ммоль/г,} \quad (54)$$

где $M_{\text{Ме}}$ – молекулярная масса извлекаемого металла, г/моль.

Концентрация извлекаемого металла в сорбенте:

$$\bar{C} = (C_0 - C) \cdot \frac{V_p \cdot \rho_{\text{сор}}}{m_{\text{сор}}} \text{ мг/л,} \quad (55)$$

где $\rho_{\text{сор}}$ – плотность сорбента, г/мл.

Эффективность сорбции:

$$E = \frac{\bar{C}}{C_0} \cdot \frac{m_{\text{сор}}}{V_p}. \quad (56)$$

Коэффициент распределения при десорбции:

$$K_p^{\partial} = \frac{(C_0 - C) - C_{\partial}}{C_{\partial}} \cdot \frac{V_p^{\partial}}{m_{\text{сор}}} \text{ мл/г,} \quad (57)$$

где C_{∂} – равновесная концентрация извлекаемого вещества после десорбции, мг/л.

Пример 33. Концентрация тория в исходном растворе 10 мг/л, в растворе после сорбции 0,1 мг/л, в растворе после десорбции 8 мг/л. Объемы растворов, поступивших на сорбцию и десорбцию, равны 10 л каждый, масса сорбента – 0,5 кг, плотность – 0,9 г/мл. Определить коэффициенты распределения сорбции и десорбции, степень извлечения, емкость сорбента, концентрацию тория в сорбенте, эффективность сорбции.

Решение

Определяют коэффициент распределения:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}},$$
$$K_p = \frac{10 - 0,1}{0,1} \cdot \frac{10000}{500} = 1980 \text{ мл/г.}$$

Определяют коэффициент распределения при десорбции:

$$K_p^{\partial} = \frac{(C_0 - C) - C_{\partial}}{C_{\partial}} \cdot \frac{V_p^{\partial}}{m_{\text{сор}}},$$
$$K_p^{\partial} = \frac{(10 - 0,1) - 8}{8} \cdot \frac{10000}{500} = 4,75 \text{ мл/г.}$$

Определяют степень извлечения:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$
$$R = \frac{10 - 0,1}{10} \cdot 100 = 99 \text{ \%}.$$

Определяют емкость сорбента:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{M_{\text{Ме}}} \cdot \frac{V_p \cdot 10^{-3}}{m_{\text{сор}}},$$
$$\Gamma = \frac{10 - 0,1}{232} \cdot \frac{10000 \cdot 10^{-3}}{500} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/г.}$$

Определяют концентрацию извлекаемого металла в сорбенте:

$$\bar{C} = (C_0 - C) \cdot \frac{V_p \cdot r_{\text{сор}}}{m_{\text{сор}}},$$
$$\bar{C} = (10 - 0,1) \cdot \frac{10000 \cdot 0,9}{500} = 178,2 \text{ мг/л.}$$

Определяют эффективность сорбции:

$$E = \frac{\bar{C}}{C_0} \cdot \frac{m_{\text{сор}}}{V_p},$$
$$E = \frac{178,2}{10} \cdot \frac{500}{10000} = 0,891.$$

Ответ: $K_p = 1980$ мл/г, $K_p^\partial = 4,75$ мл/г, $R = 99\%$, $\Gamma = 8,5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г,
 $\bar{C} = 178,2$ мг/л, $E = 0,891$.

Пример 34. Определить массу сорбента, необходимого для переработки 1 л ЖРО. Степень извлечения 95 %, коэффициент распределения 250 мл/г.

Решение

Определяют коэффициенты распределения из формулы определения степени извлечения:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}},$$

$$K_p = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{m_{\text{сор}}}.$$

Выражают массу сорбента:

$$m_{\text{сор}} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{K_p},$$

$$m_{\text{сор}} = \frac{95}{100 - 95} \cdot \frac{1000}{250} = 76 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{\text{сор}} = 76$ г.

3.3. Ионный обмен

Количество пропущенных моль-эквивалентов ионов:

$$n_{\text{проп}} \left(\frac{1}{z} Me^{z+} \right) = C \left(\frac{1}{z} Me^{z+} \right) \cdot V_{p-ra} = z \cdot C_M \cdot V_{p-ra} = C_n \cdot V_{p-ra} \text{ ммоль-ЭКВ.} \quad (58)$$

Количество оставшихся моль-эквивалентов ионов:

$$n_{\text{ост}} = n_{\text{проп}} - n_{\text{погл}} \text{ ммоль-ЭКВ.} \quad (59)$$

где $n_{\text{погл}}$ – количество оставшихся моль-эквивалентов ионов, ммоль-ЭКВ.

Обменная емкость:

$$\text{ОЕ} = \frac{n_{\text{погл}}}{m_{\text{ионита}}} \text{ ммоль-ЭКВ/г,} \quad (60)$$

$$\text{ОЕ} = \frac{n_{\text{погл}}}{V_{\text{ионита}}} \text{ ммоль-ЭКВ/мл.} \quad (61)$$

В зависимости от условий определения различают *статическую* (СОЕ) и *динамическую* (ДОЕ) обменную ёмкость, причём $СОЕ \neq ДОЕ$.

Виды динамической обменной ёмкости:

– *до проскока поглощаемого иона, или рабочая* (ДОЕ), показывает, какое количество ионов может поглотить ионит до момента появления их в элюате (проскока);

– *полная* (ПДОЕ) – показывает, какое количество ионов может поглотить ионит до момента полного насыщения ионогенных групп в данных условиях.

Масса ионов, оставшихся в растворе:

$$m(Me^{z+}) = n_{ост} \cdot M_z(Me^{z+}) \text{ г.} \quad (62)$$

Пример 35. Для определения примесей в загрязненной соли KCl навеску 1,3551 г растворили в 200 мл дистиллированной воды. Для анализа отобрали аликвоту 10 мл и пропустили через колонку с анионитом в OH-форме. Элюат оттитровали 0,1 н раствором HCl. Определить массовую долю примесей в соли, если на титрование израсходовано 8,3 мл HCl.

Решение

При пропускании хлорида калия через слой анионообменника ROH на границе фаз протекает ионообменная реакция:



в результате которой образуется щелочь KOH, количество которой эквивалентно количеству исходной соли:

$$C_{KOH} \cdot V_{KOH} = C_{KCl} \cdot V_{KCl}.$$

По результатам титрования определяют C_{KOH} в элюате в соответствии с законом эквивалентов:

$$C_{KOH} \cdot V_{KOH} = C_{HCl} \cdot V_{HCl}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} C_{KCl} \cdot V_{KCl} &= C_{HCl} \cdot V_{HCl}, \\ C_{KCl} &= \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{KCl}}, \\ C_{KCl} &= \frac{0,1 \cdot 8,3}{10} = 0,083 \text{ моль-экв/л.} \end{aligned}$$

Определяют массу KCl в исследуемом растворе:

$$\begin{aligned} m_{KCl} &= C_{KCl} \cdot V_{p-pa} \cdot M_{KCl}, \\ m_{KCl} &= 0,083 \cdot 0,2 \cdot 74,5513 = 1,2376 \text{ г.} \end{aligned}$$

Соответственно, масса примесей в исходной навеске:

$$m_{np} = m_{нав} - m_{KCl},$$
$$m_{np} = 1,3551 - 1,2376 = 0,1175 \text{ г.}$$

Рассчитывают массовую долю примесей в соли:

$$w_{np} = \frac{m_{np}}{m_{нав}} \cdot 100\%,$$
$$w_{np} = \frac{0,1175}{1,3551} \cdot 100\% = 8,67\%.$$

Ответ: $\omega_{np} = 8,67\%$.

Пример 36. К навеске набухшего катионита в H^+ -форме (2,5 г в пересчете на сухой ионит), обменная емкость которого составляет 3,6 ммоль-экв/г, прилили 100 мл 0,06 М раствора $CuSO_4$. Определить концентрацию (моль/л) и массу ионов Cu^{2+} в растворе после установления равновесия.

Решение

Рассчитывают количество моль-эквивалентов ионов Cu^{2+} , пропущенных через колонку с ионитом:

$$n_{1/2Cu^{2+}}^{npon} = C_{1/2Cu^{2+}} \cdot V_{p-pa},$$
$$n_{1/2Cu^{2+}}^{npon} = 2 \cdot 0,06 \cdot 0,1 = 0,012 \text{ моль-экв} = 12 \text{ ммоль-экв.}$$

Определяют количество миллимоль эквивалентов Cu^{2+} -ионов, поглощенных 2,5 г сухого ионита:

$$ДОЕ = \frac{n}{m_{ионита}},$$
$$n_{1/2Cu^{2+}}^{погл} = 2,5 \cdot 3,6 = 9 \text{ ммоль-экв.}$$

После установления равновесия в растворе останется:

$$n_{1/2Cu^{2+}}^{ост} = 12 - 9 = 3 \text{ ммоль-экв.}$$

Соответственно, концентрация ионов Cu^{2+} составит:

$$C_{1/2Cu^{2+}} = \frac{n_{1/2Cu^{2+}}^{ост}}{V_{p-pa}},$$
$$C_{1/2Cu^{2+}} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль-экв/л,}$$

$$C_{Cu^{2+}} = \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 0,015 \text{ моль/л.}$$

Определяют массу Cu^{2+} -ионов, оставшихся в растворе:

$$M_{\text{э}Cu^{2+}} = M_{Cu^{2+}} \cdot f_z,$$

$$M_{\text{э}Cu^{2+}} = 64 \cdot \frac{1}{2} = 32 \text{ г/(моль·экв),}$$

$$m_{Cu^{2+}} = n_3 \cdot M_{\text{э}Cu^{2+}}$$

$$m_{Cu^{2+}} = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,096 \text{ г.}$$

Ответ: $C_{Cu^{2+}} = 0,015 \text{ моль/л, } m_{Cu^{2+}} = 0,096 \text{ г.}$

Пример 37. Через колонку, содержащую 4 г катионита в H^+ -форме, пропустили 150 мл 0,05 М $FeCl_3$. Выходящий из колонки элюат собирали порциями по 25 мл, обрабатывали раствором $KCNS + HNO_3$ для получения окрашенных комплексов и фотометрически определяли концентрацию железа (III) в элюате:

№ порции	1	2	3	4	5	6
$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	0	0	0,004	0,03	0,05	0,05

Рассчитать полную динамическую обменную емкость катионита (ПДОЕ) по железу.

Решение

Рассчитывают количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} , поступившего в колонку:

$$n_{1/3Fe^{3+}}^0 = C_{1/3Fe^{3+}} \cdot V_{p-pa},$$

$$n_{1/3Fe^{3+}}^0 = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,15 \cdot 1000 = 22,5 \text{ ммоль-экв.}$$

Чтобы найти суммарное количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} на выходе из колонки, рассчитывают количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} в каждой порции элюата.

В порциях № 1 и № 2 Fe^{3+} отсутствует.

В порции № 3:

$$n_{1/3Fe^{3+}} = 3 \cdot 0,004 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 0,3 \text{ ммоль-экв.}$$

В порции № 4:

$$n_{1/3Fe^{3+}} = 3 \cdot 0,03 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 2,25 \text{ ммоль-экв.}$$

В порциях № 5 и № 6 содержится одинаковое количество Fe^{3+} :

$$n_{1/3Fe^{3+}} = 3 \cdot 0,05 \cdot 0,025 \cdot 1000 = 3,75 \text{ ммоль-экв.}$$

Суммируют:

$$\sum n_{1/3Fe^{3+}} = 0,3 + 2,25 + 2 \cdot 3,75 = 10,05 \text{ ммоль-экв.}$$

Рассчитывают количество ммоль-эквивалентов Fe^{3+} , поглощенного катионитом, по разности поступившего и вышедшего количества:

$$\begin{aligned} n_{1/3Fe^{3+}}^{полг} &= n_{1/3Fe^{3+}}^0 - \sum n_{1/3Fe^{3+}} \\ n_{1/3Fe^{3+}}^{полг} &= 22,5 - 10,05 = 12,45 \text{ ммоль-экв.} \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \text{ПДОЕ} &= \frac{n_{1/3Fe^{3+}}^{полг}}{m_{кат}}, \\ \text{ПДОЕ} &= \frac{12,45}{4} = 3,11 \text{ ммоль-экв/г.} \end{aligned}$$

Ответ: ПДОЕ = 3,11 ммоль-экв/г.

3.4. Хроматография

Время удерживания:

$$t_R = t_m + t_s \text{ мин,} \quad (63)$$

где t_m – время пребывания веществ в подвижной фазе, мин;

t_s – время пребывания в неподвижной фазе, мин.

Удерживаемый объем:

$$V_R = Ft_R \text{ мл,} \quad (64)$$

где F – объемная скорость потока подвижной фазы, мл/мин.

Коэффициент удерживания (замедления):

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{V_m}{V_R}, \quad (65)$$

где L – длина колонки, мм;

V_m – объем подвижной фазы, мл.

Учитывая время удержания, получают:

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + \frac{t_s}{t_m}}. \quad (66)$$

Коэффициент распределения:

$$D = \frac{c_s}{c_m}, \quad (67)$$

где c_m и c_s – концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно, моль/л (г/л).

Коэффициент распределения связан с хроматографическими параметрами следующим образом:

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m}, \quad (68)$$

где V_s – объем неподвижной фазы, мл.

Подставляя уравнение (65) в предыдущее выражение, получают:

$$R = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_m}} = \frac{V_m}{V_m + D V_s}, \quad (69)$$

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1 - R}{R} \right). \quad (70)$$

Подставив уравнение (65) в уравнение (70), получают **основное уравнение хроматографии**:

$$V_R = V_m + D V_s. \quad (71)$$

Коэффициент емкости:

$$k' = \frac{D V_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m}. \quad (72)$$

Количественно **эффективность колонки** выражают числом теоретических тарелок и высотой, эквивалентной теоретической тарелке:

$$H = \frac{L}{N} \text{ мм.} \quad (73)$$

где N – число теоретических тарелок;

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке, мм.

Число теоретических тарелок:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2. \quad (74)$$

где W – ширины пика, мин.

Значения времени удерживания (t_R) и ширины пика (W) должны быть выражены в одних единицах: либо времени, либо длины.

Разделение двух соседних пиков характеризуется **разрешением**:

$$R_s = \frac{(t_{R2} - t_{R1}) \cdot 2}{W_1 + W_2}, \quad (75)$$

где t_{R2} , t_{R1} – времена удерживания компонентов 2 и 1 соответственно, мин;

W_2 и W_1 – ширина пиков компонентов 2 и 1 соответственно, мин.

Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разделение считается полным, если $R_s \geq 1,5$.

Фактор разделения (коэффициент селективности):

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{D_2}{D_1}. \quad (76)$$

Для разделения двух веществ необходимо, чтобы $D_1 \neq D_2$.

Суммарное влияние основных параметров хроматографической колонки (эффективности, селективности и коэффициентов емкости) на разрешение хроматографических пиков учитывает формула:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1 + k'_2} \right). \quad (77)$$

Метод внутренней нормализации:

$$w_i = \frac{k_i \cdot S_i}{\sum (k_i \cdot S_i)} \cdot 100\%, \quad (78)$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента;

S_i – площади пиков i -го компонента, мм².

Метод внутреннего стандарта:

$$w_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot r}{k_{cm} \cdot S_{cm}} \cdot 100\%, \quad (79)$$

где k_i – относительный поправочный коэффициент i -го компонента;
 S_i и S_{cm} – площади пиков i -го компонента и внутреннего стандарта, мм²;
 r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемой смеси (без стандарта):

$$r = \frac{m_{cm}}{m_{cm}}. \quad (80)$$

Пример 38. На хроматограмме получены пики при 0,84 мин (неудерживаемый компонент Н), при 10,6 мин (компонент Б) и 11,08 мин (компонент Г). Ширина пиков компонентов Б и Г 0,56 и 0,59 мин соответственно. Длина колонки – 28,3 см, объем стационарной фазы – 12,3 мл, подвижной фазы – 17,6 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок колонки; высоту, эквивалентную теоретической тарелке; коэффициент удерживания для компонентов Б и Г; коэффициенты распределения компонентов Б и Г; коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов Б и Г.

Решение

Рассчитывают число теоретических тарелок для компонентов Б и Г:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2,$$

$$N_B = 16 \left(\frac{10,60}{0,56} \right)^2 = 5,7 \cdot 10^3,$$

$$N_G = 16 \left(\frac{11,08}{0,59} \right)^2 = 5,6 \cdot 10^3,$$

$$N_{cp} = 5,65 \cdot 10^3.$$

Определяют высоту, эквивалентную теоретической тарелке:

$$H = \frac{L}{N},$$

$$H = \frac{283}{5681} = 0,0496 \text{ мм}.$$

Определяют коэффициент удерживания:

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{V_m}{V_R},$$

$$R_B = \frac{0,84}{10,6} = 0,079,$$

$$R_{\Gamma} = \frac{0,84}{11,08} = 0,076.$$

Определяют коэффициент распределения вещества:

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1-R}{R} \right),$$

$$D_B = \frac{17,6}{12,3} \left(\frac{1-0,079}{0,079} \right) = 16,7,$$

$$D_{\Gamma} = \frac{17,6}{12,3} \left(\frac{1-0,076}{0,076} \right) = 17,4.$$

Определяют селективность разделения:

$$\alpha = \frac{D_{\Gamma}}{D_B} = \frac{17,4}{16,7} = 1,04.$$

Определяют величину разрешения:

$$R_s = \frac{(t_{R2} - t_{R1}) \cdot 2}{W_1 + W_2},$$

$$R_s = \frac{2 \cdot (11,08 - 10,60)}{0,59 + 0,56} = 0,86.$$

Полученная величина разрешения показывает, что пики компонентов Б и Г на хроматограмме разделены частично, $R_s < 1,5$.

Ответ: $N_{cp} = 5,65 \cdot 10^3$, $H = 0,0496$ мм, $R_B = 0,079$, $R_{\Gamma} = 0,076$, $D_B = 16,7$, $D_{\Gamma} = 17,4$, $\alpha = 1,04$, $R_s = 0,86$.

Пример 39. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1,5 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 2,5 мл, соединения Б и Г имеют коэффициенты распределения 5 и 15 соответственно. Эффективность колонки – 20 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ Б и Г.

Решение

Предварительно рассчитывают удерживаемые объемы Б и Г по основному уравнению хроматографии:

$$V_R = V_m + DV_s,$$

$$V_{RB} = 2,5 + 5 \cdot 1,5 = 10 \text{ мл},$$

$$V_{R\Gamma} = 2,5 + 15 \cdot 1,5 = 25 \text{ мл}.$$

Определяют коэффициент селективности:

$$a = \frac{D_{\Gamma}}{D_B},$$

$$a = \frac{15}{5} = 3.$$

Г: Определяют коэффициент емкости более удерживаемого компонента

$$k'_\Gamma = \frac{V_{R\Gamma} - V_m}{V_m},$$

$$k'_\Gamma = \frac{25 - 2,5}{2,5} = 9.$$

Определяют разрешение хроматографических пиков:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{a-1}{a} \right) \left(\frac{k'_2}{1+k'_2} \right)$$

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{20} \left(\frac{3-1}{3} \right) \left(\frac{9}{1+9} \right) = 0,67;$$

Разделение не полное, $R_s < 1,5$.

Ответ: $R_s = 0,67 < 1,5$ – разделение не полное.

Пример 40. Рассчитать массовую долю компонентов смеси (%) по данным, полученным методом газ-жидкостной хроматографии:

Вещество	бензол	гексан	этанол	о-ксилол
$S, \text{мм}^2$	35,6	24,8	50,2	10,3
k	0,78	0,86	1,4	0,84

Решение

Для расчетов используют метод внутренней нормализации:

$$w_i = \frac{k_i \cdot S_i}{\sum (k_i \cdot S_i)} \cdot 100\%,$$

Рассчитывают величину $\Sigma(k_i \cdot S_i)$:

$$\Sigma(k_i \cdot S_i) = 0,78 \cdot 35,6 + 0,86 \cdot 24,5 + 1,40 \cdot 50,2 + 0,84 \cdot 10,3 = 128,028 \text{ мм}^2.$$

Рассчитывают содержание компонентов в смеси:

$$w_{\text{бензола}} = \frac{0,78 \cdot 35,6}{128,028} \cdot 100 = 21,7\%,$$

$$w_{\text{гексана}} = \frac{0,86 \cdot 24,8}{128,028} \cdot 100 = 16,7\%,$$

$$w_{\text{этанола}} = \frac{1,4 \cdot 50,2}{128,028} \cdot 100 = 54,9\%,$$

$$w_{\text{о-ксилола}} = \frac{0,84 \cdot 10,3}{128,028} \cdot 100 = 6,7\%.$$

Ответ: $\omega_{\text{бензола}} = 21,7\%$, $\omega_{\text{гексана}} = 16,7\%$, $\omega_{\text{этанола}} = 54,9\%$, $\omega_{\text{о-ксилола}} = 6,7\%$.

Пример 41. Фракцию, полученную после выделения о-ксилола из продуктов каталитического риформинга, проанализировали методом газожидкостной хроматографии на содержание этилбензола с применением толуола в качестве внутреннего стандарта:

Взято		$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k
$m_{\text{фракции}}, \text{г}$	$m_{\text{толуола}}, \text{г}$				
18,54	1,98	108	0,82	95	0,79

Рассчитать массовую долю этилбензола (%) во фракции.

Решение

Используют метод внутреннего стандарта:

$$w_i = \frac{k_i \cdot S_i \cdot r}{k_{cm} \cdot S_{cm}} \cdot 100\%,$$

Рассчитывают величину r :

$$r = \frac{m_{cm}}{m_{смеси}},$$

$$r = \frac{1,98}{18,54} = 0,1068.$$

Вычисляют массовую долю этилбензола во фракции:

$$w_i = \frac{0,82 \cdot 108 \cdot 0,1068 \cdot 100}{0,79 \cdot 95} = 12,6\%.$$

Ответ: $\omega_i = 12,6\%$.

Пример 42. Для определения дибутилфталата (ДБФ) использовали метод тонкослойной хроматографии. При исследовании стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДБФ, мкг/0,03 мл	2,5	5	7,5	17,5
Площадь пятна, мм ²	6,87	10,89	13,71	23,44

Навеску капусты массой 100 г обработали этиловым спиртом, затем полученный экстракт упарили до 10 мл. 0,03 мл полученного раствора использовали для проведения анализа, методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 12,58 мм². Определить концентрацию ДБФ (мг/кг).

Решение

Строят градуировочный график $\lg S = f(\lg C)$ (рис.17).

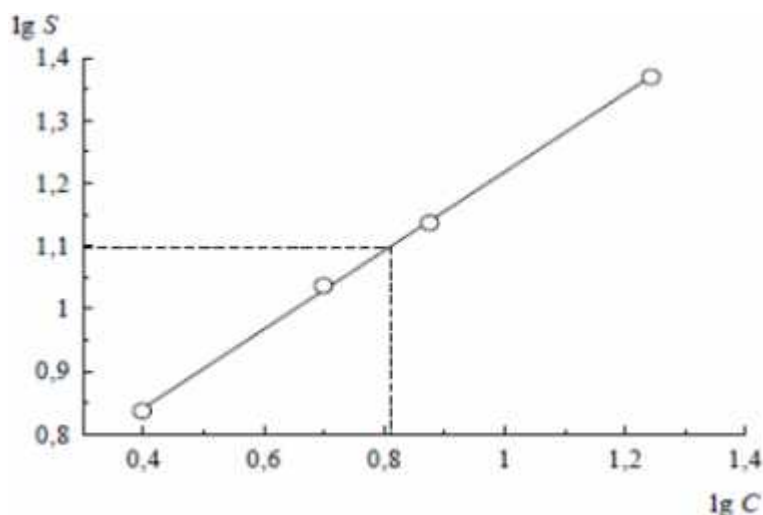


Рис. 17. Зависимость $\lg S = f(\lg C)$

По графику определяют $\lg C = 0,805$. Отсюда $C = 10^{0,805} = 6,4$ мкг/0,03 мл.

Рассчитывают массу ДБФ в 100 г из пропорции:

$$\begin{aligned} &0,03 \text{ мл} - 6,4 \text{ мкг}, \\ &10 \text{ мл} - x, \\ &x = \frac{6,4 \cdot 10}{0,03} = 2130 \text{ мкг}. \end{aligned}$$

Следовательно, в 1 кг содержится 21300 мкг ДБФ.

Определяют концентрацию ДБФ:

$$C = \frac{21300}{1000} = 21,3 \text{ мг/кг}.$$

Ответ: $C = 21,3$ мг/кг.

3.5. Контрольные задачи

1. Р_и (III) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ равным объемом ТБФ. Рассчитайте коэффициент распределения, степень извлечения и коэффициент экстракции Р_и (III) при условии, что в водной фазе его ис-

ходная концентрация равна 5 г/л, а концентрация после экстракции – 0,01 г/л.

2. Hf экстрагируют из азотнокислого раствора равным объемом МИБК. Рассчитайте коэффициент распределения, степень извлечения и коэффициент экстракции Hf при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 2,5 г/л, а концентрация после экстракции – 0,03 г/л.

3. U (IV) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ равным объемом ТБФ. Рассчитайте коэффициент распределения, степень извлечения и коэффициент экстракции U (IV) при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 10 г/л, а концентрация после экстракции – 0,05 г/л.

4. Коэффициент распределения Zr в системе азотнокислый раствор – ТБФ равен 34. Объем водной фазы, из которой экстрагируют Zr, равен 6 л. Рассчитайте и сравните степень извлечения Zr при: а) однократной экстракции 1 л ТБФ; б) однократной экстракции 2 л ТБФ; в) 5-кратной экстракции порциями по 0,2 л ТБФ.

5. Коэффициент распределения Hf в системе азотнокислый раствор – ТБФ равен 45. Объем водной фазы, из которой экстрагируют Hf, равен 5 л. Рассчитайте и сравните степень извлечения Hf при: а) однократной экстракции 1,5 л ТБФ; б) однократной экстракции 2,5 л ТБФ; в) 4-кратной экстракции порциями по 0,5 л ТБФ.

6. Коэффициент распределения Nr (IV) в системе азотнокислый раствор ОЯТ – ТБФ равен 55. Объем водной фазы, из которой экстрагируют Nr (IV), равен 7 л. Рассчитайте и сравните степень извлечения Nr (IV) при: а) однократной экстракции 4 л ТБФ; б) однократной экстракции 2,4 л ТБФ; в) 6-кратной экстракции порциями по 0,4 л ТБФ.

7. U (IV) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ Д-2-ЭГФК по редокс-процессу. Коэффициент распределения U (IV) в этих условиях равен 19,8. Рассчитайте концентрацию U (IV), оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 2,8 л его 0,6 М раствора следующими количествами Д-2-ЭГФК: а) одной порцией объемом 4 л; б) двумя порциями по 2,5 л; в) четырьмя порциями по 1 л.

8. Hf экстрагируют из азотнокислого раствора ТБФ. Коэффициент распределения Hf в этих условиях равен 17,5. Рассчитайте концентрацию Hf, оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 3 л его 0,5 М раствора следующими количествами ТБФ: а) одной порцией объемом 1,8 л; б) двумя порциями по 1 л; в) четырьмя порциями по 0,4 л.

9. Pu (III) экстрагируют из азотнокислого раствора ОЯТ гексоном. Коэффициент распределения Pu (III) в этих условиях равен 20,5. Рассчитайте концентрацию Pu (III), оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 6 л его 0,7 М раствора следующими количествами гексона: а) одной порцией объемом 1,5 л; б) двумя порциями по 0,75 л; в) четырьмя порциями по 0,3 л.

10. Рассчитайте коэффициент разделения Pu и Np при экстракции их раствором ТБФ, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 97 % и 15 % соответственно.

11. Рассчитайте коэффициент разделения Zr и Hf при экстракции их раствором МИБК, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 85 % и 11 % соответственно.

12. Рассчитайте коэффициент разделения U и Pu при экстракции их раствором ТБФ, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 80 % и 17 % соответственно.

13. Ионы Zr и Hf с равной концентрацией $4 \cdot 10^{-2}$ М экстрагируются 6 М раствором ТБФ из азотнокислого раствора ($V_e = V_o$). Степень извлечения равна 97 % для Zr и 1 % для Hf. Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

14. Ионы Zr и Hf с равной концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М экстрагируются 2 М раствором ТБФ из азотнокислого раствора ($V_e = V_o$). Степень извлечения равна 60 % для Zr и 35 % для Hf. Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

15. Ионы U (IV) и Pu (IV) с равной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ М экстрагируются 2 М раствором ТБФ из азотнокислого раствора ОЯТ ($V_e = V_o$). Степень извлечения равна 91 % для U (IV) и 3 % для Pu (IV). Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

16. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона U (IV) между азотнокислым раствором ОЯТ и гексоном, если его исходная концентрация в водной фазе равна 3 г/л, а концентрация после экстракции – 0,1 г/л. Объемы органической и водной фаз равны.

17. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона Zr между азотнокислым раствором и ТБФ, если его исходная концентрация в водной фазе равна 3,5 г/л, а концентрация после экстракции – 0,2 г/л. Объемы органической и водной фаз равны.

18. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона Pu между азотнокислым раствором ОЯТ и ТОА, если его исходная концентрация в водной фазе равна 2,5 г/л, а концентрация после экстракции – 0,09 г/л.

19. Концентрация актиния в исходном растворе 15 мг/л, в растворе после сорбции 1 мг/л, в растворе после десорбции 10 мг/л. Объемы растворов, поступивших на сорбцию и десорбцию, равны 1,5 л, масса сорбента – 250 г, плотность – 1,3 г/мл. Определить коэффициенты распределения сорбции и десорбции, степень извлечения, емкость сорбента, концентрацию актиния в сорбенте, эффективность сорбции.

20. Концентрация тория в исходном растворе 13 мг/л, в растворе после сорбции 0,5 мг/л, в растворе после десорбции 9 мг/л. Объемы растворов, поступивших на сорбцию и десорбцию, равны 2 л, масса сорбента –

500 г, плотность – 1,4 г/мл. Определить коэффициенты распределения сорбции и десорбции, степень извлечения, емкость сорбента, концентрацию тория в сорбенте, эффективность сорбции.

21. Концентрация протактиния в исходном растворе 11 мг/л, в растворе после сорбции 2 мг/л, в растворе после десорбции 5 мг/л. Объемы растворов, поступивших на сорбцию и десорбцию, равны 1 л, масса сорбента – 300 г, плотность – 1,2 г/мл. Определить коэффициенты распределения сорбции и десорбции, степень извлечения, емкость сорбента, концентрацию протактиния в сорбенте, эффективность сорбции.

22. Концентрация плутония в исходном растворе 20 мг/л, в растворе после сорбции 0,9 мг/л, в растворе после десорбции 15 мг/л. Объемы растворов, поступивших на сорбцию и десорбцию, равны 1,4 л, масса сорбента – 400 г, плотность – 0,9 г/мл. Определить коэффициенты распределения сорбции и десорбции, степень извлечения, емкость сорбента, концентрацию плутония в сорбенте, эффективность сорбции.

23. Определить массу сорбента, необходимого для переработки 500 мл ЖРО. Степень извлечения 90 %, коэффициент распределения 750 мл/г.

25. Определить массу сорбента, необходимого для переработки 1500 мл ЖРО. Степень извлечения 92 %, коэффициент распределения 1050 мл/г.

26. Определить массу сорбента, необходимого для переработки 900 мл ЖРО. Степень извлечения 94 %, коэффициент распределения 700 мл/г.

27. Определить массу сорбента, необходимого для переработки 800 мл ЖРО. Степень извлечения 85 %, коэффициент распределения 350 мл/г.

28. Навеску 2,055 г образца, содержащего Na_2SO_4 , растворили в 100 мл дистиллированной воды. Аликвотную часть 10 мл пропустили через слой катионита в H^+ -форме. На титрование образовавшейся кислоты пошло 10,25 мл 0,155 М раствора гидроксида натрия. Определить массовую долю (%) сульфата натрия в образце.

29. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль экв/г.

30. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 250 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль экв/г.

31. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 500 мл раствора CoSO_4 с концентрацией 0,1 моль/л? Полная динамическая емкость в условиях разделения равна 1,6 ммоль экв/г.

32. К 50 мл 0,05 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 3 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация соли уменьшилась до 0,003 М. Определить статическую обменную емкость катионита.

33. К 75 мл 0,05 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 5 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация соли уменьшилась до 0,008 М. Определить статическую обменную емкость катионита.

34. К 100 мл 0,05 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ прибавили 7 г катионита в H^+ -форме. После установления равновесия концентрация соли уменьшилась до 0,006 М. Определить статическую обменную емкость катионита.

35. Через колонку, заполненную 10 г катионита, пропустили 250 мл 0,08 М CuSO_4 . Выходящие из колонки порции раствора по 50 мл титровали 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и получили следующие результаты:

№ порции	1	2	3	4	5
$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	0	12	25	39,2	39,2

Вычислить динамическую емкость катионита по меди.

36. Для определения полной динамической емкости (ПДОЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в H^+ -форме пропустили 350 мл 0,05 н. раствора CaCl_2 . При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения:

№ порции	1	2	3	4	5	6	7
$C_{\text{нCa}^{2+}}$, моль-экв/л	0,003	0,008	0,015	0,025	0,04	0,05	0,05

Определить ПДОЕ катионита по кальцию.

37. На хроматограмме получены пики при 0,8 мин (неудерживаемый компонент Н), при 10 мин (компонент Б) и 11 мин (компонент Г). Ширина пиков компонентов Б и Г 0,6 и 0,7 мин соответственно. Длина колонки – 29 см, объем стационарной фазы – 12 мл, подвижной фазы – 18 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок колонки; высоту, эквивалентную теоретической тарелке; коэффициент удерживания для компонентов Б и Г; коэффициенты распределения компонентов Б и Г; коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов Б и Г.

38. На хроматограмме получены пики при 1 мин (неудерживаемый компонент Н), при 13 мин (компонент Б) и 14 мин (компонент Г). Ширина пиков компонентов Б и Г 0,8 и 0,9 мин соответственно. Длина колонки – 35 см, объем стационарной фазы – 13 мл, подвижной фазы – 23 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок колонки; высоту, эквивалентную теоретической тарелке; коэффициент удерживания для компонентов Б и Г; коэффициенты распределения компонентов Б и Г; коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов Б и Г.

39. На хроматограмме получены пики при 1,5 мин (неудерживаемый компонент Н), при 15 мин (компонент Б) и 20 мин (компонент Г). Ширина пиков компонентов Б и Г 0,6 и 0,9 мин соответственно. Длина колонки – 30 см, объем стационарной фазы – 11 мл, подвижной фазы – 20 мл. Рассчи-

тайте число теоретических тарелок колонки; высоту, эквивалентную теоретической тарелке; коэффициент удерживания для компонентов Б и Г; коэффициенты распределения компонентов Б и Г; коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов Б и Г.

40. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 2 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 3 мл, соединения Б и Г имеют коэффициенты распределения 4 и 12 соответственно. Эффективность колонки – 16 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ Б и Г.

41. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 2 мл, соединения Б и Г имеют коэффициенты распределения 5 и 13 соответственно. Эффективность колонки – 18 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ Б и Г.

42. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 3 мл, соединения Б и Г имеют коэффициенты распределения 3 и 14 соответственно. Эффективность колонки – 17 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ Б и Г.

43. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вещество	бензол	толуол	этилбензол	кумол
$S, \text{мм}^2$	20,6	22,9	30,5	16,7
k	0,78	0,79	0,82	0,84

44. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вещество	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол	этилбензол
$S, \text{мм}^2$	16,7	20,3	8,5	30,4
k	0,84	0,81	0,81	0,82

45. Рассчитать массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным методом газовой хроматографии:

Вещество	бензол	гексан	пропилен	этанол
$S, \text{мм}^2$	85	27	34	11
k	1	1,1	1,1	1,8

46. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято		$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k
$m_{\text{реакц. массы}}, \text{г}$	$m_{\text{этилбензола}}, \text{г}$				
12,76	1,25	307	1,01	352	1,02

47. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в ка-

честве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято		$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k
$m_{\text{реакц.массы}}, \text{г}$	$m_{\text{этилбензола}}, \text{г}$				
15,26	1,09	108	0,79	158	0,82

48. Реакционную массу после нитрования толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим экспериментальным данным:

Взято		$S_{\text{толуола}}, \text{мм}^2$	k	$S_{\text{этилбензола}}, \text{мм}^2$	k
$m_{\text{реакц.массы}}, \text{г}$	$m_{\text{этилбензола}}, \text{г}$				
25,16	1,28	80	0,79	109	0,82

49. Для определения диоксифенилметана (ДДМ) использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДДМ, мкг/0,02 мл	5	10	15	35
Площадь пятна, мм^2	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использована зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску анализированного объекта массой 250 г обработали спиртом, который затем упарили до 5 мл. Затем 0,02 мл его хроматографировали методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 26,55 мм^2 . Определить концентрацию ДДМ (мг/кг).

50. Для определения диоксифенилметана (ДДМ) использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДДМ, мкг/0,02 мл	5	10	15	35
Площадь пятна, мм^2	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использована зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску анализированного объекта массой 100 г обработали спиртом, который затем упарили до 5 мл. Затем 0,02 мл его хроматографировали методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 20,42 мм^2 . Определить концентрацию ДДМ (мг/кг).

51. Для определения диоксифенилметана (ДДМ) использовали метод тонкослойной хроматографии. Для стандартных образцов получены следующие результаты:

Концентрация ДДМ, мкг/0,02 мл	5	10	15	35
Площадь пятна, мм^2	7,94	12,59	15,85	27,10

Для построения градуировочного графика использована зависимость $\lg S - \lg C$. Навеску анализированного объекта массой 38 г обработали спиртом, который затем упарили до 5 мл. Затем 0,02 мл его хроматографировали методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 14,78 мм^2 . Определить концентрацию ДДМ (мг/кг).

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. [и др.] Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учеб. для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.: ил.
2. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. [и др.] Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: учеб. для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.: ил.
3. Мовчан Н.И., Романова Р.Г., Горбунова Т.С. [и др.]. Аналитическая химия: учебник. – М.: ИНФРА-М, 2018. – 394 с.
4. Александрова Э.А., Гайдукова Н.Г. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2023. – 344 с.
5. Никитина Н.Г., Борисов А.Г., Хаханина Т.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Под ред. Н.Г. Никитиной. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2023. – 394 с.
6. Конюхов В.Ю., Гоголадзе И.А., Мурга З.В. Методы исследования материалов и процессов: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2023. – 179 с.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т. 1. / Пер. с англ. А.В. Гармаша, Н.В. Колычевой, Г.В. Прохоровой. – М.: БИНОМ, 2009. – 623 с.: ил.
8. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т. 2. / Пер. с англ. А.В. Гармаша, Е.Э. Григорьевой, А.В. Иванова, Т.П. Мосоловой, Г.В. Прохоровой. – М.: БИНОМ, 2009. – 504 с.: ил.

Дополнительная литература

1. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. [и др.] Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пос. для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 463 с.: ил.
2. Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А. Физико-химические методы исследования и анализа: уч. пос. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 168 с.
3. Соколовский А.Е., Радион Е.В. Физико-химические методы анализа. – Минск: БГТУ, 2007. – 128 с.

4. Сальникова, Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учеб. пос. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
5. Валова (Копылова) В.Д. Физико-химические методы анализа: практикум / В.Д. Валова (Копылова), Л.Т. Абесадзе. – М.: Дашков и К, 2018. – 224 с.
6. Валова (Копылова), В.Д. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: практикум / В.Д. Валова (Копылова), Е.И. Паршина. – М.: Дашков и К, 2018. – 200 с.
7. Торосян В.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учеб.-метод. пос. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 195 с.
8. Апарнев А.И. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / А.И. Апарнев, Г.К. Лупенко, Т.П. Александрова, А.А. Казакова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Издательство Юрайт, 2023. – 107 с.
9. Пругло Г.Ф., Комиссаренков А.А., Федоров В.А. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие. – С.-Пб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2010. – 52 с.
10. Пашкова Е.В. Спектральные методы анализа: учебное пособие / Е.В. Пашкова, Е.В. Волосова, А.Н. Шипуля. – М.: СтГАУ – «Агрус», 2017. – 56 с.
11. Филичкина В.А. Методы и средства аналитического контроля материалов: химические и физико-химические методы аналитического контроля: учебное пособие / В.А. Филичкина, О.Л. Скорская, И.В. Муравьева. – М.: МИСИС, 2015. – 107 с.
12. Филичкина В.А. Методы и средства аналитического контроля материалов: химические и физико-химические методы аналитического контроля: лабораторный практикум: учебное пособие / В.А. Филичкина, О.Л. Скорская, И.В. Муравьева. – М.: МИСИС, 2015. – 69 с.

Справочная литература

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 454 с.: ил.
2. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 964 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 2. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 982 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 3. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 692 с.

Учебное издание

Бежин Николай Алексеевич

**МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Практикум

В авторской редакции

Изд. № 133/2024. Объем 5,5 п.л. Усл. печ. л. 5,11. Уч.-изд. л. 5,39.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»