

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«Сибирский государственный медицинский университет»**  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Л.А. Дрыгунова, О.Л. Мезенцева,  
С.В. Кривощекhov, М.В. Белоусов**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**  
**СБОРНИК ВОПРОСОВ,**  
**ЗАДАЧ И ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ТОМСК  
Издательство СибГМУ  
2023

УДК 544.344.016(075.8)

ББК 24.46я73

Ф 503

Авторы:

**Л.А. Дрыгунова, О.Л. Мезенцева, С.В. Кривощев, М.В. Белоусов**

**Физико-химические методы анализа: сборник вопросов, задач и тестовых заданий: учебное пособие /**  
Ф 503 Л.А. Дрыгунова [и др.]. – Томск: Изд-во СибГМУ, 2023. – 114 с.

Учебное пособие включает задачи и примеры их решения, вопросы и тестовые задания по таким разделам аналитической химии как оптические, хроматографические, электрохимические методы анализа. Задачи предназначены для организации образовательного процесса на практических аудиторных занятиях, вопросы и тестовые задания важны для организации самостоятельной работы студента при подготовке к практическим занятиям.

Пособие подготовлено по дисциплине «Аналитическая химия» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования для студентов, обучающихся по основным образовательным программам – программам специалитета по специальности «Фармация».

**УДК 544.344.016(075.8)**

**ББК 24.46я73**

**Рецензенты:**

**Юсубов М.С. Оглы** – д-р хим. наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ТПУ, г. Томск

**Зыкова М. В.** – д-р фарм. наук, зав. кафедрой химии ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России, г. Томск

*Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией фармацевтического факультета ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 6 от 6 сентября 2021 г.).*

© Издательство СибГМУ, 2023

© Дрыгунова Л.А., Мезенцева О.Л.,  
Кривощев С.В., Белоусов М.В., 2023

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава 1.</b> Оптические методы анализа .....	4
1.1. Методы молекулярно-абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях.....	4
1.2. ИК-спектроскопия.....	37
1.3. Рефрактометрия.....	60
<b>Глава 2.</b> Хроматографические методы анализа .....	75
<b>Глава 3.</b> Электрохимические методы анализа .....	98
Ответы к тестовым заданиям .....	112
Рекомендуемая литература .....	113

# ГЛАВА 1

## ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

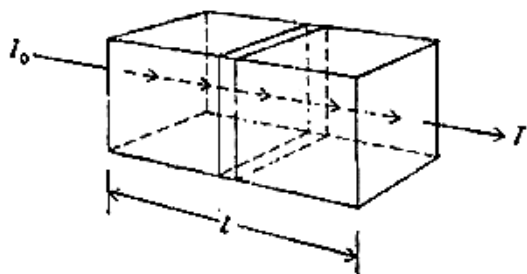
Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств веществ (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), которые проявляются при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

### 1.1. Методы молекулярно-абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях

#### *Основной закон светопоглощения, закон Бугера–Ламберта–Бера*

*«Каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока».*

*«Доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации».*



$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}$$

или

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

где  $I$  – интенсивность монохроматического излучения (светового потока), прошедшего через данную среду;  $I_0$  – интенсивность монохроматического излучения (светового потока), падающего на данную среду;  $\epsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $C$  – концентрация светопоглощающего вещества в данной среде (моль/л);  $l$  – длина светопоглощающего слоя (см).

Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  ( $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$ ) численно равен величине оптической плотности данного раствора при концентрации светопоглощающего вещества 1 моль/л и толщине поглощающего слоя 1 см.

Основной закон светопоглощения справедлив только для монохроматического излучения с постоянной длиной волны.

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \text{ или } T = \frac{I}{I_0},$$

где  $T$  – пропускание. Пропускание связано с оптической плотностью соотношением:

$$A = 2 - \lg T(\%) \text{ или } A = -\lg T$$

Если концентрацию выразить как массовую долю  $W(\%)$ , то основной закон светопоглощения принимает вид:

$$A = E_{1\text{ см}}^{\%} \cdot W(\%) \cdot l,$$

где  $E_{1\text{ см}}^{\%}$  – удельный коэффициент поглощения, численно равен оптической плотности 1%-ного раствора при толщине светопоглощающего слоя 1 см.

Молярный и удельный коэффициент поглощения связаны между собой следующим соотношением:

$$\varepsilon = E_{1\text{ см}}^{\%} \frac{M}{10}$$

### *Закон аддитивности оптических плотностей*

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько светопоглощающих веществ, не взаимодействующих между собой, равна сумме парциальных оптических плотностей:

$$A = A_1 + A_2 + \dots A_n = \varepsilon_1 \cdot l \cdot C_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot C_2 + \dots \varepsilon_n \cdot l \cdot C_n$$

### *Методы количественного анализа в фотометрии*

#### *1. Метод градуировочного графика*

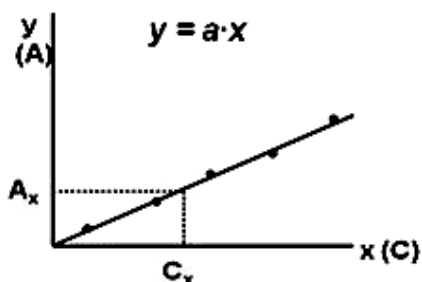


Рис. 1. Графическая зависимость оптической плотности  $A$  от концентрации

Готовят серию (5–7) стандартных растворов анализируемого вещества, измеряют оптическую плотность при аналитической длине волны (соответствующей максимальному поглощению раствора). Строят график зависимости в координатах  $A = f(C)$ . График должен иметь линейный характер, т.е. иметь вид линии, выходящей из начала координат (рис. 1). При аналогичных условиях фотометрируют

исследуемый раствор. На основании градуировочного графика и измеренной величины оптической плотности исследуемого раствора определяют его концентрацию.

**2. Метод сравнения.** Оптическую плотность исследуемого раствора сравнивают с оптической плотностью стандартного раствора анализируемого вещества (при условии выполнения основного закона светопоглощения). Готовят стандартный раствор анализируемого вещества, измеряют оптическую плотность  $A_{ст}$  при аналитической длине волны. При аналогичных условиях измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $A_x$  и сравнивают с оптической плотностью стандартного раствора  $A_{ст}$ . Если  $l = \text{const}$ , выполняется следующее равенство:

$$\frac{A_{ст}}{C_{ст}} = \frac{A_x}{C_x} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{ст}}$$

Метод сравнения дает наиболее точные результаты при близости величин концентраций и оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов.

**3. Метод молярного или удельного коэффициента поглощения.** Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $A_x$  при аналитической длине волны. Зная коэффициент поглощения, рассчитывают концентрацию анализируемого вещества:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}, \quad W_x = \frac{A_x}{E_{1\text{ см}}^{\%} \cdot l}$$

Для определения коэффициента поглощения готовят серию стандартных растворов анализируемого вещества, измеряют оптическую плотность при аналитической длине волны и рассчитывают коэффициенты поглощения:

$$\varepsilon_i = \frac{A_{x_i}}{C_{x_i} \cdot l}$$

На основании полученных данных рассчитывают среднее значение коэффициента поглощения.

**4. Метод добавок стандарта.** Готовят раствор анализируемого вещества, измеряют его оптическую плотность при аналитической длине

волны  $A_x$ . Затем в аналогичный исследуемый раствор вносят точно известное количество анализируемого вещества (добавку) и при аналитической длине волны измеряют оптическую плотность  $A_{x+cm}$ .

Если  $l = \text{const}$ , то выполняется следующая зависимость:

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l$$

$$A_{x+cm} = \varepsilon \cdot (C_x + C_{cm}) \cdot l$$

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

**5. Метод Фирордта (многоволновая фотометрия).** Если в анализируемом растворе присутствуют два вещества, не взаимодействующие друг с другом, и имеющие максимумы поглощения при различных длинах волн ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ), но при этом их полосы поглощения частично перекрываются (рис. 2), то оптическая плотность данного раствора равна сумме парциальных оптических плотностей данных компонентов раствора.

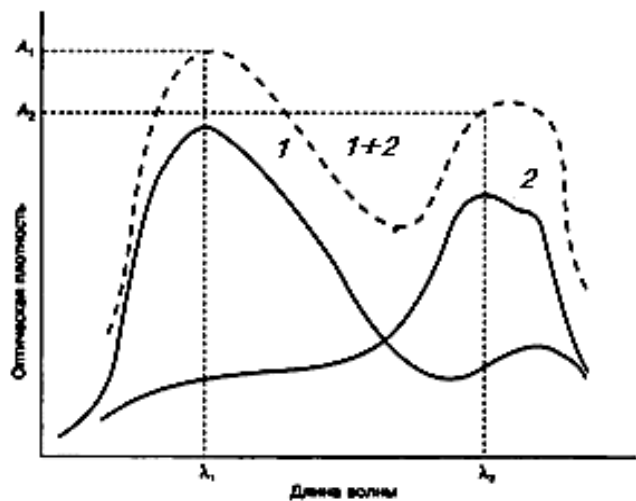


Рис. 2. Индивидуальные спектры поглощения веществ 1 и 2, а также их смеси

При анализе подобного типа растворов производят измерение оптической плотности исследуемого раствора при разных длинах волн ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ), а далее решают систему уравнений. Например, для двухкомпонентного раствора с максимумами поглощения компонентов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , оптическая плотность данного раствора, измеренная при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  равна:

$$A_1 = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l$$

$$A_2 = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l$$

Решение системы уравнений позволит определить концентрации компонентов анализируемого раствора:

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \cdot A_1 - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot A_2}{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot \varepsilon_{2\lambda_1}} \cdot l$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot A_2 - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot A_1}{\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot \varepsilon_{2\lambda_1}} \cdot l$$

$\varepsilon_{1\lambda_1}, \varepsilon_{2\lambda_1}$  – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 при длине волны  $\lambda_1$ ;  $\varepsilon_{1\lambda_2}, \varepsilon_{2\lambda_2}$  – молярные коэффициенты поглощения компонентов 1 и 2 при длине волны  $\lambda_2$ .

Метод применим и для анализа многокомпонентных растворов.

**6. Дифференциальная фотометрия.** Дифференциальные методы в качестве раствора сравнения, относительно которого измеряют оптическую плотность исследуемого раствора, применяют растворы анализируемого вещества с концентрацией  $C_0$  (*метод предельной точности*). Относительная оптическая плотность  $A_{\text{отн}}$  раствора с концентрацией  $C_x$  равна:

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon(C_x - C_0),$$

где  $A_x$  и  $A_0$  – оптические плотности исследуемого раствора и раствора сравнения.

**7. Расчет минимальной концентрации определяемого вещества.**

Минимальная концентрация  $C_{\text{min}}$  анализируемого вещества в исследуемом растворе рассчитывается:

$$C_{\text{min}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0.01}{\varepsilon},$$

где  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения; 0,01 – минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить на спектрофотометре при толщине слоя  $l = 1$  см.

**8. Расчет оптимальной концентрации определяемого вещества.**

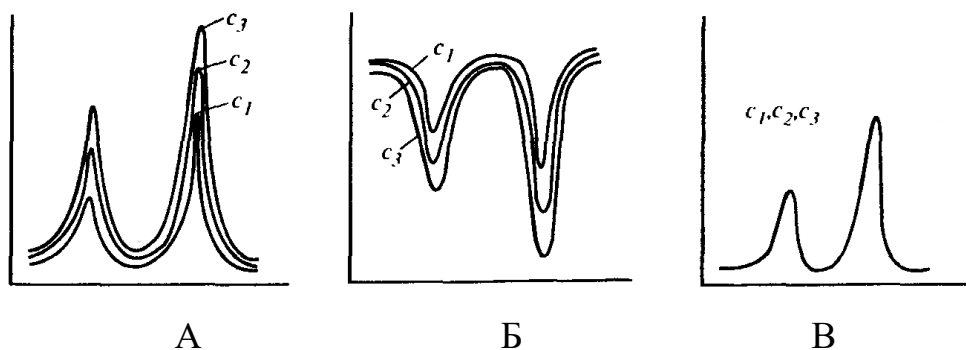
Оптимальная концентрация растворенного вещества при фотометрических измерениях рассчитывается при значении оптической плотности  $A = 0,434$ :

$$C_{\text{опт}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0.434}{\varepsilon \cdot l}$$



## Вопросы

1. Опишите основные характеристики электромагнитного излучения. Что характеризует уравнение Планка?
2. Классификация спектроскопических методов анализа.
3. Раскройте понятия «спектр поглощения» и «спектр излучения».
4. Каково происхождение спектров поглощения и спектров излучения? Опишите их основные характеристики и применение в аналитической химии.
5. Охарактеризуйте виды спектров поглощения, изучаемых в методах оптической молекулярно-абсорбционной спектроскопии.
6. Почему электронный и колебательный спектр поглощения имеет вид полос, а не отдельных линий?
7. Опишите основной закон светопоглощения (закон Бугера–Ламберта–Бера). Каковы условия выполнения закона?
8. Опишите закон аддитивности оптических плотностей.
9. Что служит критерием соблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?
10. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения?
11. Для веществ с неизвестной молярной массой, а также в фармацевтическом анализе концентрацию раствора выражают в массовых процентах и вместо молярного коэффициента поглощения используют удельный коэффициент поглощения  $E_{1\text{см}}^{1\%}$ . Выведите соотношение связывающее молярный и удельный коэффициенты поглощения  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  и  $\epsilon$ .
12. Представьте графические зависимости  $A = f(C)$ ,  $T = f(C)$ ,  $\epsilon = f(C)$ ,  $A = f(l)$ ,  $T = f(l)$ ,  $\epsilon = f(l)$ .
13. На рисунке представлены электронные спектры поглощения некоторого вещества, полученных в трех растворах различной концентрации, причем  $C_1 < C_2 < C_3$ .



Определите, в каких координатах представлены спектры поглощения А, Б, В?

**14.** Что такое «фотометрическая реакция»? Какие требования предъявляются к фотометрической реакции и фотометрическому реагенту?

**15.** Какую величину используют для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции?

**16.** Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?

**17.** В каких случаях следует измерять оптическую плотность растворов относительно растворителя, а в каких – относительно раствора контрольного опыта?

**18.** Как выбрать длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?

**19.** Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? При каком значении оптической плотности относительная погрешность фотометрических измерений достигает минимальных значений?

**20.** Что такое дифференциальная спектрофотометрия, в каких случаях она применяется?

**21.** На чем основан фотометрический анализ смеси веществ без их предварительного разделения?

**22.** Какими критериями руководствуются при выборе аналитических длин волн при анализе двухкомпонентных смесей по методу Фирордта?

- 23.** Опишите основные характеристики полосы поглощения в спектре: *положение, интенсивность, структура.*
- 24.** Какое влияние оказывает растворитель на электронный спектр молекулы?
- 25.** В каких случаях можно проводить определения по собственному светопоглощению вещества?
- 26.** Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: *длины волны, концентрации, толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?*
- 27.** В чем сущность количественных фотометрических методов: *градуировочного графика; сравнения (одного стандарта и двух стандартов), среднего значения коэффициента поглощения, добавок?*
- 28.** Какой из количественных фотометрических методов следует выбрать, если главным требованием к анализу вещества является: а) высокая точность; б) быстрота выполнения анализа; в) учет влияния фона (других компонентов раствора).
- 29.** В каком методе количественного фотометрического анализа используется свойство аддитивности оптической плотности?
- 30.** Каким образом выполняется фотометрическое определение смеси двух веществ, если спектры поглощения определяемых компонентов: а) не накладываются друг на друга; б) частично накладываются друг на друга.
- 31.** Что называют фотометрическим титрованием?
- 32.** Как выглядят кривые фотометрического титрования для следующих случаев:
- ❖ определяемый компонент и титрант свет не поглощают, но поглощает продукт титриметрической реакции;
  - ❖ определяемый компонент поглощает свет, а титрант и продукт титриметрической реакции не поглощают;
  - ❖ определяемый компонент и продукт титриметрической реакции свет не поглощают, а поглощает титрант;

❖ определяемый компонент и титрант поглощают, а продукт титриметрической реакции не поглощает свет?

33. Опишите приборы, используемые для анализа веществ по светопоглощению. Каково назначение каждого из узлов прибора?

34. В каком спектральном интервале в качестве источника света применяют:

- ❖ лампу накаливания;
- ❖ водородную лампу;
- ❖ штифт Нернста;
- ❖ силовый глобар;
- ❖ ртутную лампу?

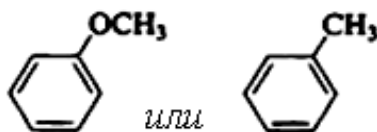
35. Для каких областей спектра предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из:

- ❖ стекла;
- ❖ кварца;
- ❖ поваренной соли?

36. Опишите диспергирующие элементы, используемые в фотометрическом анализе. Назовите, в каких приборах они установлены?

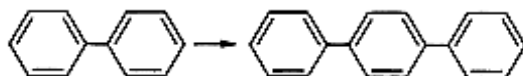
37. Опишите приемники излучения (детекторы), используемые в фотометрическом анализе.

38. Какое соединение будет поглощать излучение с большей длиной волны и большей интенсивностью?

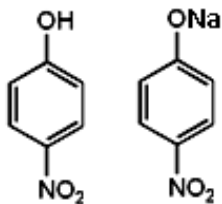


- ❖  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  или  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
- ❖  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  или  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$

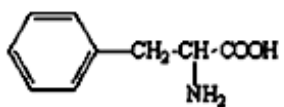
39. Будет ли наблюдаться батохромный сдвиг и гиперхромный эффект при переходе от первого соединения ко второму?



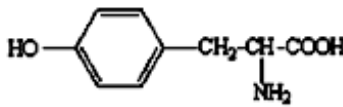
40. Определите, каким ароматическим производным – п-нитрофенолу и п-нитрофеноляту натрия соответствуют полосы поглощения в электронном спектре – 317 нм ( $\epsilon$  970), 400 нм ( $\epsilon$  18000). Ответ обоснуйте. Какому электронному переходу они соответствуют?



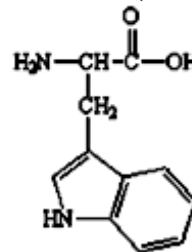
41. Определите, каким аминокислотам соответствуют полосы поглощения:  $\lambda_{\max}$  280 нм ( $\epsilon$  5600),  $\lambda_{\max}$  277 нм ( $\epsilon$  1600),  $\lambda_{\max}$  258 нм ( $\epsilon$  300)?



фенилаланин

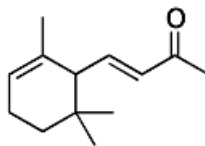
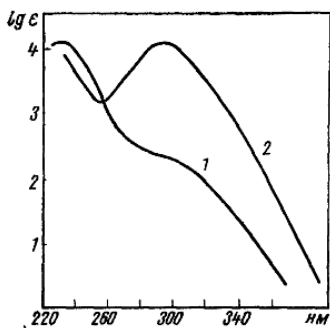


тирозин

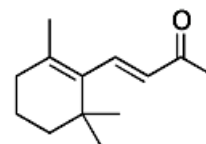


триптофан

42. Определите, какие из электронных спектров 1 и 2 принадлежат  $\alpha$ -иону и  $\beta$ -иону?

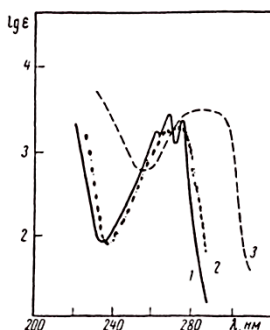


$\alpha$ -ион

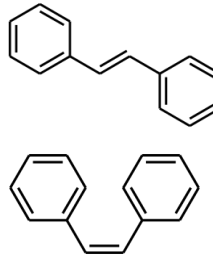
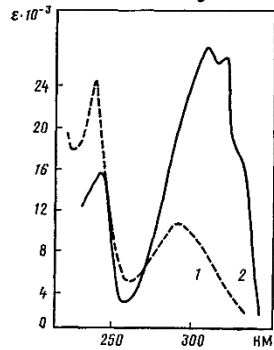


$\beta$ -ион

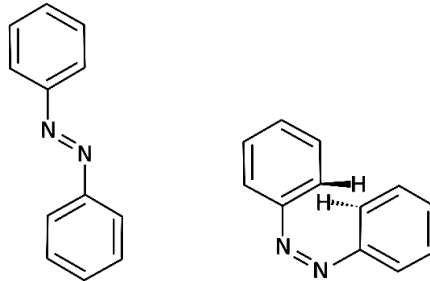
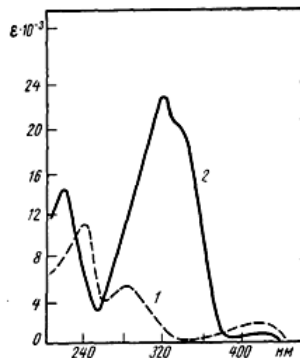
43. Приведены спектры поглощения фенола в растворе гексана, спирта и водном щелочном растворе при рН=13. Определите, какой электронный спектр, в каком растворителе записан?



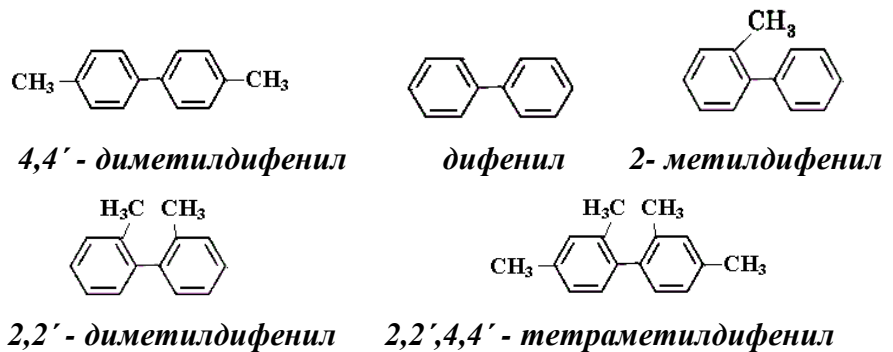
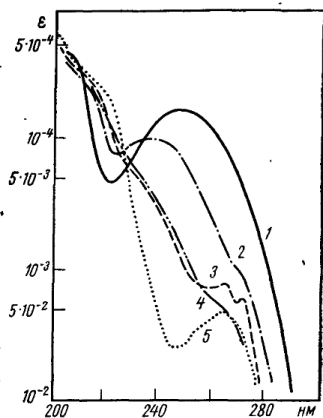
44. Определите, какие из электронных спектров **1** и **2** принадлежат *цис*-стильбену и *транс*-стильбену?



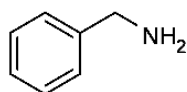
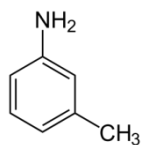
45. Определите, какие из электронных спектров **1** и **2** принадлежат *цис*-азобензолу и *транс*-азобензолу?



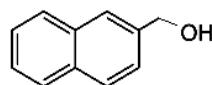
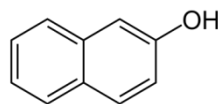
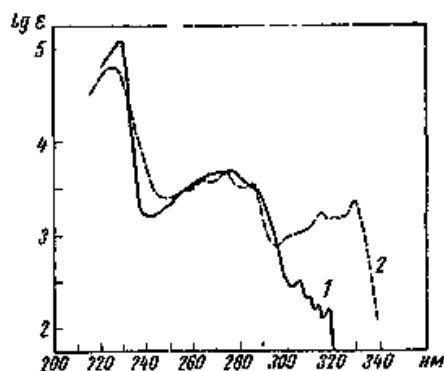
46. Определите, какие из электронных спектров принадлежат дифенилу и его метилированным производным?



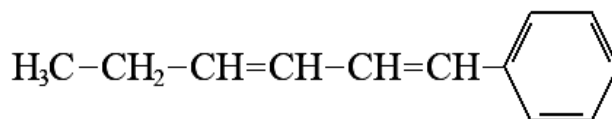
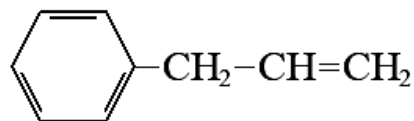
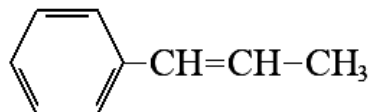
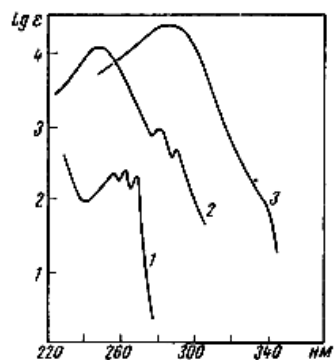
47. Определите, какие из электронных спектров **1** и **2** принадлежат *m*-толуидину и бензиламину?



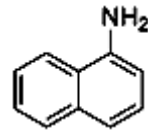
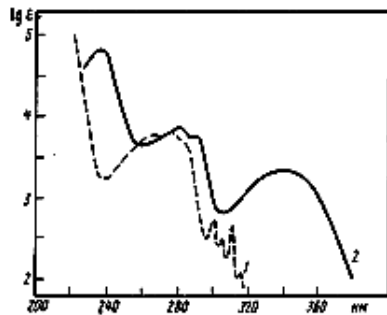
48. Определите, какие из электронных спектров **1** и **2** принадлежат 2-нафтолу и 2-нафтилметанолу?



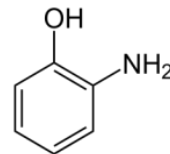
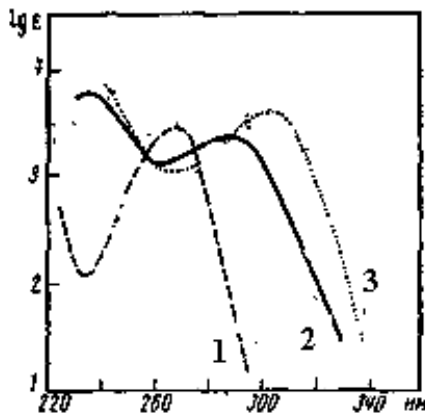
49. Определите, какие из электронных спектров **1**, **2** и **3** принадлежат 1-фенилпропену, 3-фенилпропену, 1-фенилгексадиен – 1,3?



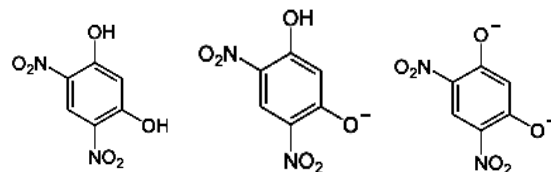
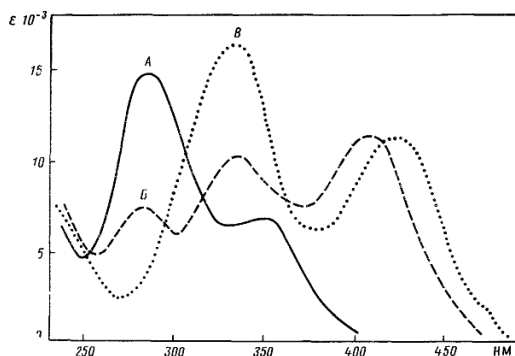
50. Приведены спектры поглощения 1-нафтиламина в этаноле и водно-спиртовом растворе соляной кислоты с рН=1. Определите, какой электронный спектр, в каком растворителе записан?



51. Приведены спектры поглощения *o*-ортоаминофенола в нейтральном спиртовом растворе, а также в кислом и щелочном водно-спиртовых растворах. Определите, какой электронный спектр, в какой среде записан?

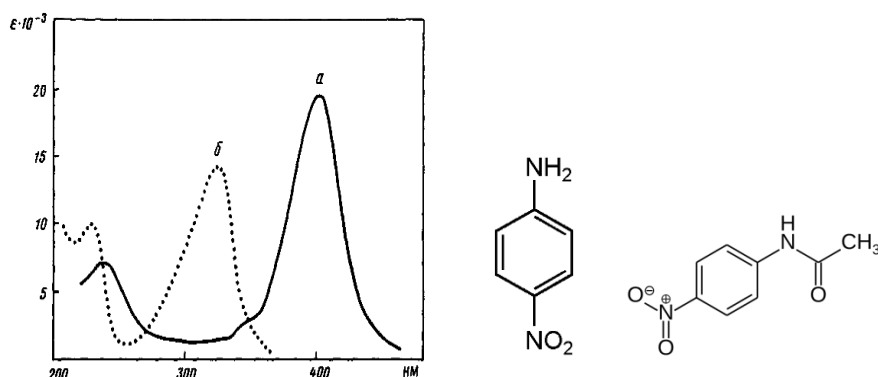


52. Приведены спектры 4,6-динитрорезорцина в кислотной и моно- и дионизированной формах. Определите, какой спектр (А, Б, В), какой форме 4,6-динитрорезорцина соответствует?



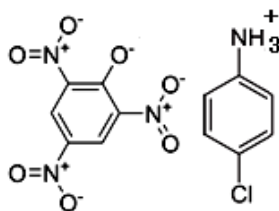


53. Приведены спектры *p*-нитроанилина и его ацетилированного производного. Определите, какой спектр, какой форме *p*-нитроанилина соответствует?



### ОБРАЗЦЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Задание 1.** В образце определяли содержание 4-хлоранилина в виде пикрата:



Образец 4-хлоранилина массой 0,0265 г обработали пикриновой кислотой, затем раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 1,00 л. В кювете толщиной 1,00 см оптическая плотность раствора оказалась равной 0,368. Рассчитайте содержание 4-хлоранилина в образце, если молярный коэффициент поглощения пикрата равен 12500 л/моль·см.

**Решение:** Вычисления можно произвести на основании *метода молярного коэффициента поглощения*.

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

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,368}{12500 \cdot 1} = 2,940 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} m(\text{хлоранилина}) &= C(\text{хлоранилина}) \cdot M(\text{хлоранилина}) \cdot V = \\ &= 2,940 \cdot 10^{-5} \cdot 127,6 \cdot 1 = 0,003757 \text{ г} \end{aligned}$$

$$W(\%) = \frac{m(\text{хлоранилина})}{m(\text{образца})} \cdot 100\%$$

$$W(\%) = \frac{0,003757}{0,0265} \cdot 100\% = 14,18\%$$

**Задание 2.** Спектры дихромата калия и перманганата калия в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> перекрываются. Максимум поглощения дихромата калия  $\lambda_{\max}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 440$  нм, а максимум поглощения перманганата калия  $\lambda_{\max}(\text{KMnO}_4) = 545$  нм. Для анализа смеси в кювете толщиной 1,00 см измеряли оптическую плотность анализируемого раствора при двух длинах волн.

$$\lambda_{\max} = 440 \text{ нм} \quad A_{440} = 0,405$$

$$\lambda_{\max} = 545 \text{ нм} \quad A_{545} = 0,712$$

Оптическая плотность чистых растворов дихромата калия и перманганата калия:

$$1 \cdot 10^{-3} \text{М K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad A_{440} = 0,374 \quad A_{545} = 0,009$$

$$2 \cdot 10^{-4} \text{М KMnO}_4 \quad A_{440} = 0,019 \quad A_{545} = 0,475$$

На основании экспериментальных данных, рассчитайте концентрации дихромата и перманганата калия в растворе.

**Решение:** На основании основного закона светопоглощения рассчитываем молярные коэффициенты поглощения перманганата калия и дихромата калия при 440 нм и 545 нм.

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

$$0,374 = \varepsilon_{\text{Cr}440} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{М}, \text{ следовательно, } \varepsilon_{\text{Cr}440} = 374$$

$$0,009 = \varepsilon_{\text{Cr}545} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{М}, \text{ следовательно, } \varepsilon_{\text{Cr}545} = 9$$

$$0,019 = \varepsilon_{\text{Mn}440} \cdot 2 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{М}, \text{ следовательно, } \varepsilon_{\text{Mn}440} = 95$$

$$0,475 = \varepsilon_{\text{Mn}545} \cdot 2 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \text{М}, \text{ следовательно, } \varepsilon_{\text{Mn}545} = 2380$$

Тогда, оптическая плотность анализируемого раствора, измеренная при 440 нм и 545 нм будет равна:

$$A_{440} = \varepsilon_{\text{Cr}440} \cdot 1 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + \varepsilon_{\text{Mn}440} \cdot 1 \cdot C(\text{KMnO}_4)$$

$$A_{545} = \varepsilon_{\text{Cr}545} \cdot 1 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + \varepsilon_{\text{Mn}545} \cdot 1 \cdot C(\text{KMnO}_4)$$

$$0,405 = 374 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + 95 \cdot C(\text{KMnO}_4)$$

$$0,712 = 9 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + 2380 \cdot C(\text{KMnO}_4)$$

Решая систему уравнений, получаем:

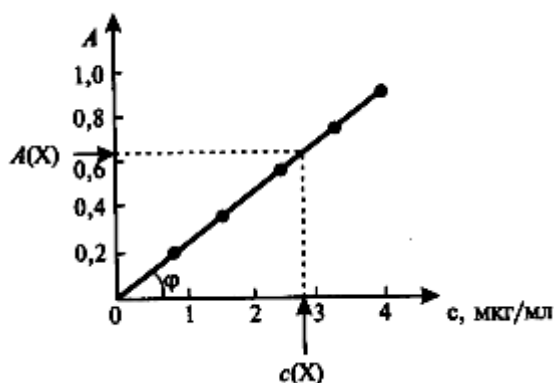
$$C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{М}, \quad C(\text{KMnO}_4) = 2,95 \cdot 10^{-4} \text{М}$$

**Задание 3.** Из анализируемого раствора диметилглиоксимата никеля объемом 100,0 мл отобрали пробу и фотометрировали в кювете 1,00 см при длине волны  $\lambda = 470$  нм, оптическая плотность оказалась равной  $A_x = 0,655$ . Приготовили пять стандартных растворов диметилглиоксимата никеля и измерили оптическую плотность:

T(Ni, мкг/мл)	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
A	0,182	0,364	0,546	0,728	0,91

Определите содержание (в мкг/мл) и массу никеля в анализируемом растворе.

**Решение:** Строим градуировочный график и по величине оптической плотности анализируемого раствора определяем содержание никеля в растворе:



По графику  $c(\text{Ni}) = 2,90$  мкг/мл. Тогда, масса никеля равна:

$$m(\text{Ni}) = T(\text{Ni}) \cdot V = 2,90 \text{ мкг/мл} \cdot 100 \text{ мл} = 290 \text{ мкг}.$$

**Задание 4.** Для определения удельного коэффициента поглощения растительного алкалоида сальсолина, приготовили серию стандартных растворов сальсолина гидрохлорида и фотометрировали при  $\lambda = 282$  нм и толщине слоя  $l = 1,00$  см.

W, мкг/мл	10	20	30	40	50	60
A	0,135	0,270	0,405	0,539	0,676	0,811

Рассчитайте средний коэффициент поглощения сальсолина гидрохлорида при названных условиях.

**Решение:** Расчет удельного коэффициента поглощения произведем на основании закона светопоглощения:

$$A = E_{1\text{ см}}^{\%} \cdot W(\%) \cdot l \quad E_{1\text{ см}}^{\%} = \frac{A}{W(\%) \cdot l}$$

Расчет массовой доли, как массы вещества в 100 мл раствора (в силу низкой концентрации растворенного вещества, масса и объем раствора численно равны) произведем по формуле:

$$W, \text{ г/100 мл} = W, \text{ мкг/мл} \cdot 10^{-4}$$

Тогда, удельный коэффициент поглощения равен:

$$E_{1\text{ см}}^{\%} = \frac{A}{10^{-4} \cdot W(\%) \cdot l}$$

W, мкг/мл	10	20	30	40	50	60
$E_{1\text{ см}}^{\%}$	135	135	135	134,8	135,2	135,2

Статистическая обработка результатов определения удельного коэффициента поглощения при доверительной вероятности 0,95 дает следующие результаты:

$E_{1\text{ см}}^{\%}$	135; 135; 135; 134,8; 135,2; 135,2
<i>n</i> (объем выборки)	6
$\overline{E_{1\text{ см}}^{\%}}$	$\frac{135 + 135 + 135 + 134,8 + 135,2 + 135,2}{6} = 135,03$
<i>s</i>	0,001641
$\Delta E_{1\text{ см}}^{\%}$	0,17
$\overline{E_{1\text{ см}}^{\%}} + \Delta E_{1\text{ см}}^{\%}$	135,03 ± 0,17
$\bar{\varepsilon}$	0,13%

1. Вычислите оптическую плотность раствора, если его светопропускание равно 80%.
2. Выразите оптическую плотность (в %) раствора при величине его светопропускания: а) 0,054; б) 0,801; в) 0,521; г) 0,205.
3. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности: а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,8%; г) 62,3%.
4. Молярный коэффициент поглощения раствора  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  при  $\lambda = 580 \text{ нм}$  равен  $6,0 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ . Рассчитайте оптическую плотность  $3,00 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  раствора, если измерения проводят в кювете с  $l = 2 \text{ см}$ .

5. При определении железа (III) в виде сульфосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25,00 мл раствора, при толщине поглощающего слоя 2,00 см составил 54,50%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения сульфосалицилатного комплекса железа (III).

6. Пропускание растворов Br<sub>2</sub> (растворитель CCl<sub>4</sub>) при  $\lambda = 436$  нм в кювете с  $l = 2,00$  см составляет:

W, мг/мл	0,032	0,101	0,190	0,320	0,532	0,829
T, %	84,0	57,0	34,5	16,5	5,0	1,0

Определите, подчиняются ли растворы основному закону светопоглощения? Рассчитайте:

- ❖ молярный коэффициент поглощения Br<sub>2</sub> при  $\lambda=436$  нм;
- ❖ оптическую плотность  $1,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора Br<sub>2</sub>, измеренного в кювете с  $l = 1,00$  см.

7. Рассчитайте молярный коэффициент светопоглощения KMnO<sub>4</sub>, если оптическая плотность его раствора с концентрацией 5,00 мкг/мл, измеренная в кювете с  $l = 20,00$  мм при  $\lambda = 520$  нм равна 0,400.

8. Рассчитайте молярный и удельный коэффициенты поглощения тетрааммиаката меди, если оптическая плотность его раствора, содержащего 0,4000 мг Cu<sup>2+</sup>-ионов в 250,0 мл, при  $l = 1,00$  см равна 0,150.

9. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения трисульфосалицилата железа(III), если оптическая плотность его раствора, измеренная при  $\lambda = 433$  нм в кювете с  $l = 2,00$  см равна 0,149. Для приготовления анализируемого раствора аликвота объемом 4,00 мл  $5,82 \cdot 10^{-4}$ М раствора соли железа (III) объемом была растворена в присутствии сульфосалициловой кислоты в мерной колбе объемом 50,00 мл.

10. Рассчитайте молярную концентрацию этиламина и диэтиламина в техническом триэтилаmine, если известны молярные коэффициенты светопоглощения этиламина и диэтиламина при  $785 \text{ см}^{-1}$  и  $728 \text{ см}^{-1}$  и измеренные при тех же условиях значения оптической плотности раствора триэтиламина ( $l = 1,0$  см).

	Молярный коэффициент поглощения $\epsilon$		Оптическая плотность раствора триэтиламина
	этиламина	диэтиламина	
785 $\text{см}^{-1}$	1,67	0,0446	$A_{785} = 0,525$
728 $\text{см}^{-1}$	0,0932	1,17	$A_{728} = 0,715$

**11.** Серию стандартных растворов, содержащих диэтилтиокарбаминатный комплекс меди, фотометрируют в кювете толщиной 3,00 см при  $\lambda = 460$  нм. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения, пользуясь полученными данными:

$C_{\text{CuL}_2}$ , моль/л	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$
$A$	0,04	0,18	0,32	0,5

**12.** Оптическая плотность стандартного раствора рибофлавина с содержанием 0,02500 мг/мл в кювете 10,00 мм составляет 0,324. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения рибофлавина.

**13.** Пропускание водного раствора с содержанием вещества 3,75 мг в 100,0 мл раствора, измеренное в кювете с  $l = 1,00$  см при  $\lambda = 480$  нм, составляет 54,50%. Рассчитайте удельный коэффициент поглощения этого вещества.

**14.** На основании приведенных значений молярной концентрации и оптической плотности водных серноокислых растворов, содержащих дихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , рассчитайте средний молярный и удельный коэффициенты поглощения дихромат-иона при длине волны 350 нм и толщине поглощающего слоя  $l = 1,00$  см. Результат представьте в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

$C \cdot 10^{-4}$ , моль/л	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$A$	0,225	0,298	0,378	0,447	0,527	0,598

**15.** Навеску *n*-нитроанилина массой 0,0325 г растворили в метаноле в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 1,00 мл разбавили метанолом в мерной колбе на 100,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при  $\lambda = 368$  нм в кювете с  $l = 10,00$  мм равна 0,802. Рассчитайте значения молярного и удельного коэффициентов поглощения *n*-нитроанилина в метаноле при указанной длине волны (плотность анализируемого раствора 0,792 г/мл).

**16.** Молярный коэффициент поглощения ализарината алюминия при 485 нм равен  $1,6 \cdot 10^4$  л/моль·см. Рассчитайте длину кюветы, которую следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,300, если содержание алюминия в фотометрируемом растворе составляет  $1,00 \cdot 10^{-5}$  моль/л?

**17.** Найдите оптимальную толщину поглощающего слоя для фотометрирования окрашенного раствора соли железа (III), содержащем 0,0500 мг железа (III) в 50,00 мл, если молярный коэффициент поглощения равен  $4,00 \cdot 10^3$  л/моль·см. Оптимальное значение оптической плотности принять равным 0,430.

**18.** Рассчитайте определяемый минимум в фотоколориметрическом определении железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кювете с  $l = 5,00$  см, если минимальный объём исследуемого раствора в этой кювете равен 15 мл. Среднее значение молярного коэффициента поглощения комплекса равно 4000 л/моль·см, а минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором  $A_{\min} = 0,010$ .

**19.** Рассчитайте, какой должна быть масса железа (III) (мг) в стандартных растворах моносulfосалицилата железа (III), приготовленных в мерных колбах объемом 100,0 мл, чтобы оптические плотности при измерении в кюветах 1,00 см укладывались в интервал значений от 0,100 до 1,000? Молярный коэффициент поглощения раствора моносulfосалицилата железа (III) равен  $1,6 \cdot 10^3$  л/моль·см.

**20.** Молярный коэффициент поглощения комплекса никеля с  $\alpha$ -бензоилдиоксимом равен 12500 л/моль·см. Рассчитайте минимальную концентрацию никеля (мг/мл), которую можно определить фотометрически в кювете 0,50 см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна 0,020.

**21.** При фотоэлектроколориметрическом определении Fe(III) с сульфосалициловой кислотой приготовили ряд стандартных растворов раз-

ведением стандартного раствора Fe(III) с содержанием 10,00 мг/мл в мерных колбах объемом 100,0 мл, измерили оптическую плотность и получили следующие данные:

$V_{\text{стандарт раствора, мл}}$	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
$A$	0,12	0,25	0,37	0,5	0,62

Оптическая плотность анализируемого раствора оказалась равной 0,30. Постройте калибровочный график и определите концентрацию Fe(III) (в мг/мл) и массу в 250,0 мл раствора.

**22.** Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50,00 мл поместили 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00 мл стандартного раствора рибофлавина с содержанием 1,00 мг/мл. Фотометрировали относительно воды и получили следующие данные:

$V_{\text{стандарт раствора, мл}}$	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
$A$	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00

Навеску рибофлавина массой 0,0656 г растворили в мерной колбе на 1,00 л. Оптическая плотность полученного раствора оказалась равной 0,420. Рассчитайте массовую долю (%) рибофлавина в препарате.

**23.** Определите содержание ионов Cu(II) (в моль/л и мг/мл), если оптическая плотность раствора ионов тетраамминмеди (II) в кювете толщиной 2,00 см составляет 0,254, а молярный коэффициент поглощения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  равен 123 л/моль·см.

**24.** Молярный коэффициент поглощения  $\text{KMnO}_4$  при  $\lambda = 546$  нм равен 2420 л/моль·см. Оптическая плотность этого раствора при  $l = 2,00$  см равна 0,800. Рассчитайте  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$  данного раствора.

**25.** Определите содержание Fe(III) (в мг/мл), если оптическая плотность его раствора с сульфосалициловой кислотой в кювете с  $l = 2,00$  см равна 0,45, а молярный коэффициент поглощения равен  $4,00 \cdot 10^3$  л/моль·см.

**26.** Определите концентрацию (в моль/л и мг/мл) рутина, если оптическая плотность анализируемого раствора равна 0,780, а оптическая плотность стандартного раствора рутина  $6,1 \cdot 10^{-5}$  М равна 0,65.  $M(\text{рутина}) = 610,52$  г/моль.



**27.** Лекарство толбутамин ( $M = 270,0$  г/моль) имеет молярный коэффициент поглощения при 262 нм  $703,0$  л/моль·см. Одну таблетку растворили в воде и объем раствора довели до 2,00 л. Оптическая плотность полученного раствора при  $l = 1,00$  см равна 0,687. Рассчитайте, сколько граммов толбутамин содержится в таблетке?

**28.** Для определения меди в препарате из навески препарата массой 0,325 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено 250,0 мл раствора. Оптическая плотность этого раствора в кювете 20,00 мм при  $\lambda = 620$  нм равна 0,254. Молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди (II) при данной длине волны равен  $123,0$  л/моль·см. Рассчитайте содержание меди (%) в препарате.

**29.** В мерные колбы вместимостью 250,0 мл поместили 5,00 и 10,00 мл 0,005000М стандартного раствора рибофлавина, довели объем раствора очищенной водой до метки и измерили оптическую плотность при  $\lambda = 440$  нм.

$V_{\text{стандарт раствора, мл}}$	5,00	10,00
$A$	0,325	0,525

Навеску рибофлавина массой 0,0550 г растворили и довели объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 1,00 л, измеренная оптическая плотность раствора оказалась равной 0,405. Рассчитайте массовую долю (%) рибофлавина в препарате.  $M(\text{рибофлавина}) = 376,38$  г/моль.

**30.** В мерные колбы вместимостью 50,00 мл поместили 5,00 и 10,00 мл 0,002000М стандартного раствора  $\text{CuSO}_4$ , добавили 20 мл раствора аммиака, довели объем раствора водой до метки. Измерили оптическую плотность, получили следующие данные:

$V_{\text{стандарт раствора, мл}}$	5,00	10,00
$A$	0,430	0,715

Навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 0,070 г растворили в мерной колбе вместимостью 1,00 л, добавили раствор аммиака и довели объем раствора водой до метки. Измерили оптическую плотность,  $A = 0,544$ . Рассчитайте массовую долю (%)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в препарате.  $M.M (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,61$  г/моль.

**31.** Оптическая плотность раствора, содержащего в 100,0 мл 1,00 мг кофеина  $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$ , равна 0,510 (272 нм в кювете с  $l = 1,00$  см). Навеску растворимого кофе массой 1,500 г растворили в воде и разбавили до 500,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 25,00 мл поместили в мерную колбу вместимостью 500,0 мл и разбавили до метки. Оптическая плотность этого раствора, измеренная при 272 нм в кювете с  $l = 1,00$  см, оказалась равной 0,415. Рассчитайте массу кофеина в фунте растворимого кофе. (1 фунт = 453,6 г;  $M(\text{кофеина}) = 212,1$  г/моль).

**32.** Навеску анилина массой 0,2000 г растворили в мерной колбе объемом 500,0 мл. К аликвоте полученного раствора объемом 25,00 мл добавили пикриновую кислоту и довели объем раствора до 250,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл разбавили очищенной водой в мерной колбе объемом 100,0 мл. Этот раствор фотометрировали при 359 нм в кювете 10,00 мм. Рассчитайте содержание (%) анилина в образце препарата, если оптическая плотность составила 0,425, а молярный коэффициент поглощения пикрата анилина =  $1,250 \cdot 10^4$  л/моль·см.

**33.** Навеску растертых таблеток массой 0,1000 г, содержащих амидопирин и кофеин, растворили в серной кислоте и получили 100,0 мл раствора. Аликвоту объемом 2,00 мл полученного раствора разбавили в мерной колбе на 100,0 мл. Измерили оптическую плотность в кювете с  $l = 1,00$  см при  $\lambda = 255$  нм и  $\lambda = 272$  нм, и получили следующие результаты:  $A_{255} = 0,646$  и  $A_{272} = 0,430$ . Рассчитайте содержание (в мг) амидопирин и кофеина в одной таблетке, если удельные коэффициенты поглощения амидопирин  $E_{255} = 390$ , а кофеина  $E_{255} = 245$ ; удельный коэффициент поглощения амидопирин  $E_{272} = 205$ , а кофеина  $E_{272} = 490$ . Масса одной таблетки равна 0,4100 г.

**34.** Из раствора инъекции гидротартрата платифиллина объемом 1,00 мл экстрагировали 50,00 мл хлороформа гидротартрат платифиллина и измерили оптическую плотность хлороформного экстракта  $A_x$ . При аналогичных условиях (длина волны и размер кюветы) измерили оптическую плотность  $A_{ст}$  стандартного раствора гидротартрата платифиллина, приготовленного разведением в 50 раз стандартного рас-

твора гидротартрата платифиллина с содержанием 0,002000 г/мл. Соотношение оптических плотностей анализируемого и стандартного раствора гидротартрата платифиллина  $A_X/A_{СТ} = 0,995$ . Рассчитайте содержание гидротартрата платифиллина в (мг/мл) в инъекции препарата.

**35.** Определение белка в биологических объектах основано на реакции красителя Кумасси 250 (оранжевого цвета,  $\lambda_{\max} = 465$  нм) с белком с образованием продукта синего цвета ( $\lambda_{\max} = 595$  нм). После окончания реакции в смеси присутствуют как следы красителя Кумасси 250, так и продукт его взаимодействия с белком, при этом их спектры поглощения частично перекрываются. Определение белка провели спектрофотометрическим методом при двух длинах волн:  $\lambda = 620$  нм и  $\lambda = 465$  нм и получили следующие данные:

	<i>краситель Кумасси 250</i>	<i>комплекс белка с красителем Кумасси 250</i>
$A_{465}$		0,284
$A_{620}$		0,718
$\epsilon_{465}$	12500	1000
$\epsilon_{620}$	1800	19000

Определите концентрацию (в г/л) белка в пробе, если  $l = 1,00$  см, а  $M(\text{белка}) = 67000$  г/моль.

**36.** Анализируемый раствор дипиридамола в этаноле имеет интенсивность флуоресценции  $I_{\phi} = 50,0$  ед., а стандартный раствор с содержанием дипиридамола 0,2000 мкг/мл имеет  $I_{\phi} = 43,0$  ед. Рассчитайте концентрацию (мкг/мл) дипиридамола в анализируемом растворе, если интенсивность контрольного опыта равна 5,00 ед.

**37.** Навеску массой 0,0500 г лекарственного вещества левоноргестрела растворили в метаноле в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту объемом 2,00 мл разбавили в мерной колбе объемом 100,0 мл. Оптическая плотность полученного раствора в кювете 1,00 см при 241 нм оказалась равной 0,540. Рассчитайте молярный и удельный коэффициент поглощения левоноргестрела при данной длине волны.  $M = 312,5$  г/моль.

**38.** Навеску порошка растертых таблеток норфлоксацина массой 0,1533 г растворили в 0,1М растворе HCl в мерной колбе объемом

250,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 1,00 мл разбавили 0,1М HCl в мерной колбе объемом 100,0 мл. Оптическая плотность полученного раствора при 278 нм в кювете 1,00 см оказалась равной 0,475. Стандартный раствор норфлоксацина с концентрацией 4,00 мкг/мл при аналогичных условиях фотометрирования имеет оптическую плотность равную 0,525. Рассчитайте массу норфлоксацина в одной таблетке, если средняя масса одной таблетки 0,6774 г.

**39.** Раствор с неизвестной концентрацией фолиевой кислоты имеет интенсивность флуоресценции  $I_f$  равную 100,0 ед. При добавлении к данному раствору 10,0 мкг фолиевой кислоты интенсивность флуоресценции раствора  $I_f$  стала равной 150,0 ед. Рассчитайте массу фолиевой кислоты, содержащейся в исходном растворе.

**40.** Навеску образца, содержащего метронидазол и тетрациклин, массой 0,5000 г растворили в 0,01М растворе HCl в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 5,00 мл разбавили 0,01М HCl в мерной колбе объемом 100,0 мл. Рассчитайте массовые доли метронидазола и тетрациклина в образце, если при фотометрировании полученного раствора в кювете 1,00 см получили следующие данные:

	Удельный коэффициент поглощения <i>E</i>		Оптическая плотность раствора
	<i>метронидазол</i>	<i>тетрациклин</i>	
277 нм	320	360	0,720
355 нм	65	290	0,350

**41.** К 5,00 мл раствора анализируемого вещества с оптической плотностью равной 0,400, прибавили 5,00 мл стандартного раствора анализируемого вещества с концентрацией 10,00 мкг/мл. Оптическая плотность раствора увеличилась до 0,600. Рассчитайте концентрацию анализируемого вещества (мкг/мл) в исходном растворе.

**42.** Раствор хинина в 0,05М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0,4000 мкг/мл имеет интенсивность флуоресценции 120,0 ед., а раствор хинина с концентрацией 0,6000 мкг/мл – 160,0 ед. Рассчитайте массу (мкг) хинина в 100,0 мл раствора, который при аналогичных условиях имеет интенсивность флуоресценции 140,0 ед.

**43.** Молярный коэффициент поглощения аскорбиновой кислоты при  $\lambda = 245$  нм равен  $7500 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ . Рассчитайте концентрацию аскорбиновой кислоты (моль/л, мкг/мл) в растворе, если его оптическая плотность в кювете 1 см равна 0,0250. Определите удельный коэффициент поглощения аскорбиновой кислоты при данной длине волны.

**44.** Пробу массой 0,1100 г образца рифампицина растворили в метаноле в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 2,00 мл разбавили в мерной колбе объемом 100,0 мл фосфатным буфером, и фотометрировали. Оптическая плотность раствора при  $\lambda = 475$  нм в кювете 1,00 см оказалась равной 0,400. Рассчитайте массовую долю (%) рифампицина в препарате, если его удельный коэффициент поглощения при данной длине волны равен 187,0.

**45.** Регламентируемое содержание витамина  $B_{12}$  в растворе для инъекций составляет 0,18–0,22 мг/мл. Для анализа взяли 1,00 мл раствора витамина  $B_{12}$  для инъекций, прибавили 9,00 мл воды, фотометрировали при  $\lambda = 361$  нм в кювете 1,00 см, оптическая плотность раствора оказалась равной 0,393. Рассчитайте содержание витамина  $B_{12}$  (в мг/мл) в исходном растворе, если его удельный коэффициент поглощения равен 207. Соответствует ли содержание витамина  $B_{12}$  в инъекции требованиям регламента?

**46.** Для спектрофотометрического определения содержания левомицетина в таблетках препарата приготовили 1,00 л водного раствора, содержащего 0,0120 г порошка растертых таблеток, фотометрировали при  $\lambda = 278$  нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см, и нашли, что оптическая плотность равна 0,12. Рассчитайте массу левомицетина (г) в одной таблетке, если его удельный коэффициент поглощения равен 298, а масса таблетки составляет 0,300 г.

**47.** Навеску витамина  $B_2$  (рибофлавина) массой 0,0650 г растворили в мерной колбе объемом 1000 мл в присутствии уксусной кислоты. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл разбавили раствором ацетата натрия в мерной колбе объемом 100,0 мл и измерили оптическую плотность при  $\lambda = 267$  нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см, оптическая

плотность оказалась равной 0,574. Рассчитайте содержание (%) рибофлавина в препарате, если молярный коэффициент поглощения рибофлавина при  $\lambda = 267$  нм равен  $32000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ .  $M(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6) = 376,37 \text{ г/моль}$ .

**48.** Оптическая плотность анализируемого раствора тетраамиаката меди (II) при  $\lambda = 610$  нм в кювете 2,00 см равна 0,500. Для построения градуировочного графика приготовили пять стандартных растворов тетраамиаката меди (II) и фотометрировали при аналогичных условиях. Получили следующие данные:

$C(\text{Cu}), \text{ мг/мл}$	0,05000	0,1000	0,1500	0,2000	0,2500
$A$	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Постройте градуировочный график в координатах  $A = f(C(\text{Cu}))$ . Определите концентрацию меди (II) (в мг/мл) и массу (в мг) в 100,0 мл анализируемого раствора.

**49.** Оптическая плотность раствора сульфосалицилатного комплекса железа (III) при  $\lambda = 416$  нм ( $\text{pH} = 9\text{--}11,5$ ) в кювете с толщиной слоя 1,00 см равна 0,350. Для построения градуировочного графика приготовили пять стандартных растворов сульфосалицилатного комплекса железа (III) и фотометрировали при аналогичных условиях. Получили следующие данные:

$C(\text{Fe}), \text{ мг/мл}$	0,001000	0,002000	0,003000	0,004000	0,005000
$A$	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

Постройте градуировочный график в координатах  $A = f(C(\text{Fe}))$ . Определите концентрацию железа (III) (в мг/мл) и массу (в мг) в 50,00 мл анализируемого раствора.

**50.** Для определения железа (III) методом дифференциальной фотометрии в анализируемом растворе, содержащем сульфосалицилатные комплексы железа (III) в аммиачной среде, приготовили шесть стандартных растворов сульфосалицилатных комплексов железа (III). Измерили относительную оптическую плотность при  $\lambda = 420$  нм в кювете с толщиной слоя 0,50 см относительно стандартного раствора с концентрацией  $C_1$  равной 0,005000 мг/мл в аналогичной кювете. Получили следующие данные:

$c_j, \text{мг/мл}$	$c_j - c_1, \text{мг/мл}$	$A_j$
0,005000	-	-
0,01000	0,005000	0,246
0,01500	0,01000	0,493
0,02000	0,01500	0,739
0,02500	0,02000	0,985
0,03000	0,02500	1,232

Относительная оптическая плотность анализируемого раствора, измеренная при аналогичных условиях равна 0,197. Постройте градуировочный график и определите концентрацию железа (III) (в мг/мл) и массу (в мг) в 100,0 мл анализируемого раствора.

**51.** Молярный коэффициент поглощения комплекса дитизоната серебра (I) при  $\lambda = 462$  нм равен  $30500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Рассчитайте минимальную концентрацию (моль/л) комплекса дитизоната серебра (I), которую можно определить спектрофотометрическим методом в кювете с толщиной поглощающего слоя 1,00 см.

**52.** Удельный коэффициент поглощения железа (II) в комплексе с 1,10 – фенантролином при  $\lambda = 508$  нм равен 1988. Рассчитайте наименьшую концентрацию (моль/л) комплекса железа (II), которую можно определить спектрофотометрическим методом в кювете с толщиной поглощающего слоя 1,00 см.

**53.** При спектрофотометрическом определении железа (III) реакцией с сульфосалициловой кислотой в мерных колбах объемом 100,0 мл приготовили серию стандартных растворов сульфосалицилата железа (III). Измерили их оптическую плотность при  $\lambda = 420$  нм в кювете с толщиной слоя 1 см и получили следующие результаты:

$C(\text{Fe}), \text{мг/мл}$	1,000	2,000	4,000	6,000	8,000
$A$	0,098	0,197	0,395	0,590	0,785

При приготовлении анализируемого раствора, его аликвоту объемом 10,00 мл поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл, провели фотометрическую реакцию и разбавили очищенной водой до метки. Оптическая плотность полученного раствора при  $\lambda = 420$  нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см оказалась равной 0,432.

❖ Постройте градуировочный график в координатах  $A = f(C(\text{Fe}))$ .

- ❖ Проверьте выполнение основного закона светопоглощения в заданном интервале концентраций.
- ❖ Рассчитайте средний удельный коэффициент поглощения сульфосалицилата железа (III) при  $\lambda = 420$  нм.
- ❖ Рассчитайте концентрацию (мкг/мл) железа (III) в исходном анализируемом растворе.

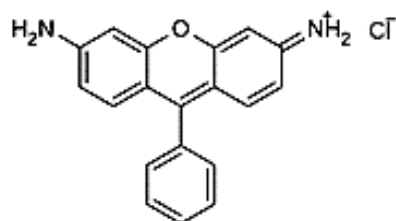
**54.** При спектрофотометрическом определении железа (III) реакцией с сульфосалициловой кислотой в мерных колбах объемом 100,0 мл приготовили серию стандартных растворов сульфосалицилата железа (III). Измерили их оптическую плотность при  $\lambda = 420$  нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см и получили следующие результаты:

$C(\text{Fe}), \text{ мкг/мл}$	1,000	2,000	4,000	6,000	8,000
$A$	0,098	0,197	0,395	0,590	0,785

При приготовлении анализируемого раствора, его аликвоту объемом 5,00 мл поместили в мерную колбу объемом 100,0 мл, провели фотометрическую реакцию и разбавили очищенной водой до метки. Оптическая плотность полученного раствора при  $\lambda = 420$  нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см оказалась равной 0,346.

- ❖ Постройте градуировочный график в координатах  $A = f(C(\text{Fe}))$ .
- ❖ Проверьте выполнение основного закона светопоглощения в заданном интервале концентраций.
- ❖ Рассчитайте средний удельный коэффициент поглощения сульфосалицилата железа (III) при  $\lambda = 420$  нм.
- ❖ Рассчитайте концентрацию (мкг/мл) железа (III) в исходном анализируемом растворе.

**55.** Для флуориметрического определения родамина 6G



приготовили пять стандартных растворов родамина 6G и измерили интенсивность флуоресценции и получили следующие результаты:

$c, \text{ мкг/мл}$	0,04000	0,08000	0,1200	0,1600	0,2000
$I_{\text{фл}}$	16	32	48	64	80



Интенсивность флуоресценции  $I_x$  анализируемого раствора объемом 25,00 мл оказалась равной  $I_x = 40$ . С использованием методов градуировочного графика и одного стандарта определите содержание (мкг/мл) и массу родамина 6G в анализируемом растворе.

**56.** В анализируемом растворе соли алюминия объемом 100,0 мл провели люминесцентную реакцию с салицилаль-*o*-аминофенолом, с образованием комплекса, флуоресцирующего при 520–530 нм. Приготовили пять стандартных растворов соли алюминия, провели в них люминесцентную реакцию с салицилаль-*o*-аминофенолом, измерили интенсивность их флуоресценции, получили следующие результаты:

$c(Al^{3+})$ , мкг/мл	0,02000	0,04000	0,06000	0,08000	0,1000
$I_{фл}$	18	36	54	72	90

Аликвоту анализируемого раствора объемом 2,00 мл разбавили водой до 5,00 мл, и измерили интенсивность флуоресценции,  $I_x = 49$ . С использованием методов градуировочного графика и одного стандарта определите содержание (мкг/мл) и массу катионов алюминия в анализируемом растворе.

**57.** Определение алюминия (III) в растворе провели экстракционно-флуориметрическим методом, основанном на реакции образования 8-оксихинолината алюминия, извлекаемого из водного раствора хлороформом. Хлороформный экстракт 8-оксихинолинат алюминия имеет максимум поглощения при  $\lambda=390$  нм и флуоресцирует с максимумом излучения при  $\lambda = 520$  нм. Приготовили четыре стандартных хлороформных экстракта 8-оксихинолината алюминия, измерили интенсивность их флуоресценции, получили следующие результаты:

$c(Al^{3+})$ , мкг/мл	0,4000	0,8000	1,200	1,600
$I_{фл}$	19	38	60	80

Анализируемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту объемом 5,00 мл полученного раствора поместили в делительную воронку, и после проведения люминесцентной реакции и экстракции полученного комплекса хлороформом, в экстракте измерили интенсивность флуоресценции,  $I_x = 29$ . С использованием методов градуировочного графика и одного стандарта определите содержание (мкг/мл) и массу катионов алюминия в анализируемом растворе.

**58.** Для проведения контроля содержания витамина В<sub>1</sub> (тиамина хлорида) в таблетке лекарственного препарата, тиамин хлорид из порошка двух растертых таблеток извлекли водой и 1,00 мл полученного раствора разбавили в мерной колбе объемом 100,0 мл. Из аликвоты объемом 1,00 мл полученного раствора бутанолом извлекли тиамин хлорид и измерили интенсивность флуоресценции,  $I_x = 58$ . Приготовили стандартный раствор тиамин хлорида с концентрацией 0,0010 мг/мл и в тех же условиях измерили интенсивность его флуоресценции,  $I_x = 60$ . Рассчитайте массу тиамин хлорида в одной таблетке.

**59.** Раствор хинина в 0,05М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 0,4000 мкг/мл имеет интенсивность флуоресценции  $I_{фл} = 120$ , а с концентрацией 0,600 мкг/мл  $I_{фл} = 170$ . Рассчитайте массу хинина в 100,0 мл раствора, который в таких же условиях имеет интенсивность флуоресценции  $I_{фл} = 140$ .

**60.** Анализируемый раствор фолиевой кислоты имеет интенсивность флуоресценции  $I_{фл} = 100$ . При добавлении к данному раствору 10,00 мкг фолиевой кислоты интенсивность флуоресценции возросла до  $I_{фл} = 150$ . Рассчитайте массу фолиевой кислоты в исходном растворе.

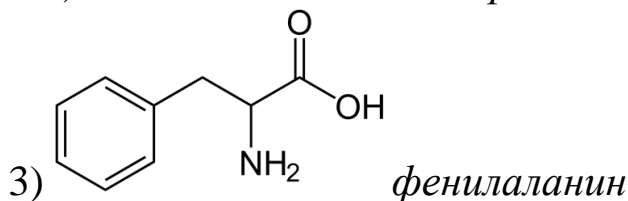
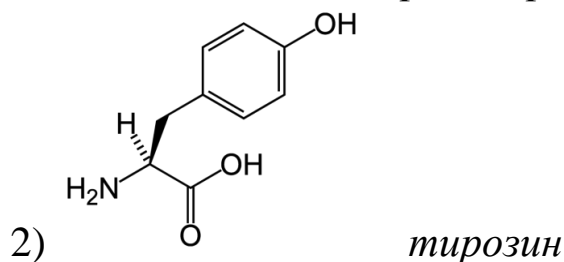
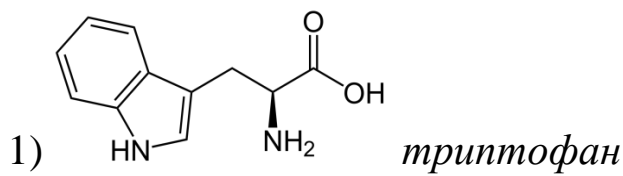
## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ФИЗИЧЕСКИМ СМЫСЛОМ МОЛЯРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) спектральная плотность внешнего поля излучения
- 2) величина, определяющая скорость излучения в диэлектрике
- 3) убыль интенсивности излучения на единицу длины пути
- 4) вероятность перехода из основного в возбужденное состояние

2. В НАИБОЛЕЕ КОРОТКОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ ИМЕЕТ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЕ, СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА КОТОРОГО



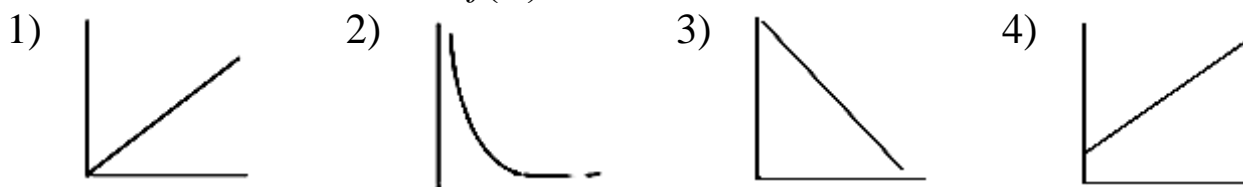
3. ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ СПЕКТРЕ В УФ-ОБЛАСТИ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ

- 1) величиной длин волн в максимуме и минимуме  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min}$
- 2) положением всех полос поглощения в аналитической области спектра
- 3) величиной волнового числа излучения, соответствующее максимуму поглощения вещества

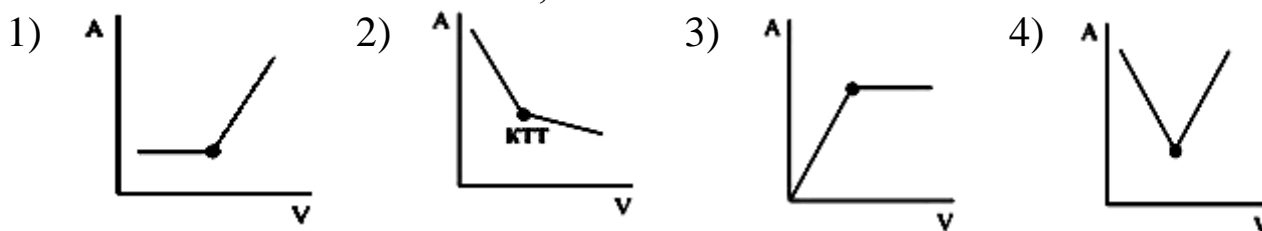
- 4) интенсивностью поглощения, выраженной показателем поглощения или оптической плотностью
  - 5) относительной интенсивностью, выраженные как «сильное», «среднее», «слабое»
4. ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СОХРАНЯЕТСЯ, ЕСЛИ
- 1) при разбавлении состав анализируемого вещества не изменяется
  - 2) при разбавлении раствора протекает гидролиз определяемого вещества
  - 3) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества
  - 4) с изменением pH раствора происходит протонирование определяемого вещества
5. ОСНОВНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРА ПРИ ДАННОЙ ДЛИНЕ ВОЛНЫ ЯВЛЯЕТСЯ
- 1) интенсивность падающего излучения
  - 2) молярный коэффициент поглощения
  - 3) пропускание
  - 4) оптическая плотность
  - 5) интенсивность прошедшего излучения
6. РЕАГЕНТ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ДОЛЖЕН
- 1) быть окрашен
  - 2) растворим в используемом растворителе
  - 3) значение  $\Delta\lambda$  комплекса и реагента велики
  - 4) значение  $\Delta\lambda$  комплекса и реагента малы
  - 5) величина  $\epsilon$  образующегося комплекса не менее 40000
7. В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СВОЙСТВО АДДИТИВНОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ В СЛУЧАЕ
- 1) если при разбавлении исследуемого раствора изменяется состояние определяемого вещества

- 2) если при разбавлении исследуемого раствора происходит диссоциация определяемого вещества
- 3) если в исследуемом растворе присутствуют несколько светопоглощающих частиц с несовпадающими максимумами поглощения
- 4) если в исследуемом растворе присутствуют несколько светопоглощающих частиц с совпадающими максимумами поглощения
- 5) если в исследуемом растворе присутствует один светопоглощающий центр

**8. ЗАВИСИМОСТЬ  $A = f(C)$  ОТРАЖАЕТ РИСУНОК**



**9. РИСУНОМ, НА КОТОРОМ ИЗОБРАЖЕНА КРИВАЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ, В КОТОРОМ ОПТИЧЕСКИ АКТИВЕН ТОЛЬКО ТИТРАНТ, ЯВЛЯЕТСЯ**



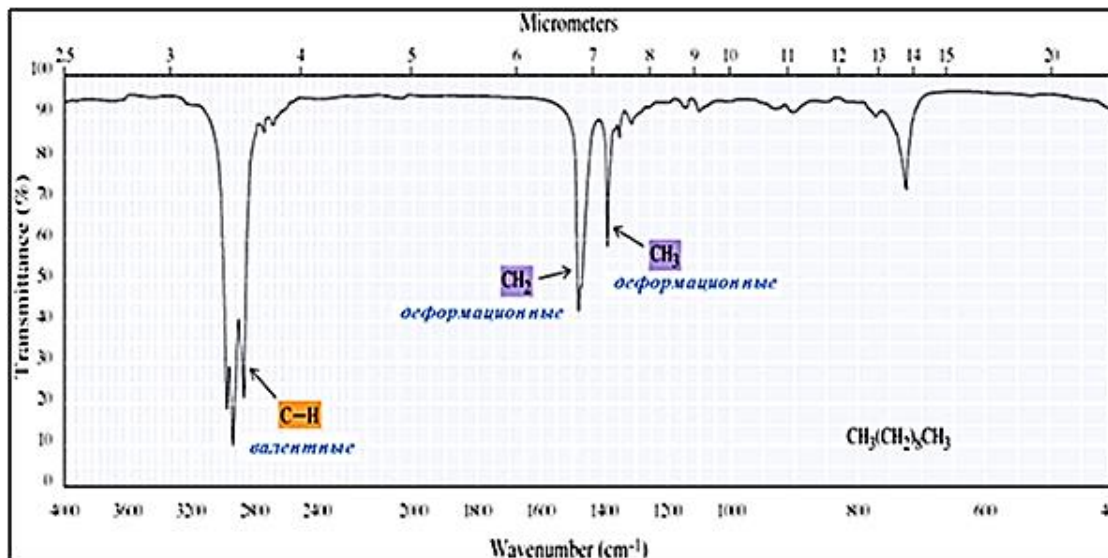
## 1.2. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

### ИК-спектры основных классов органических соединений

*Спектры* рассмотрены с точки зрения наличия в них характеристических полос, связанных с определёнными типами колебаний атомов в молекуле.

## Алканы

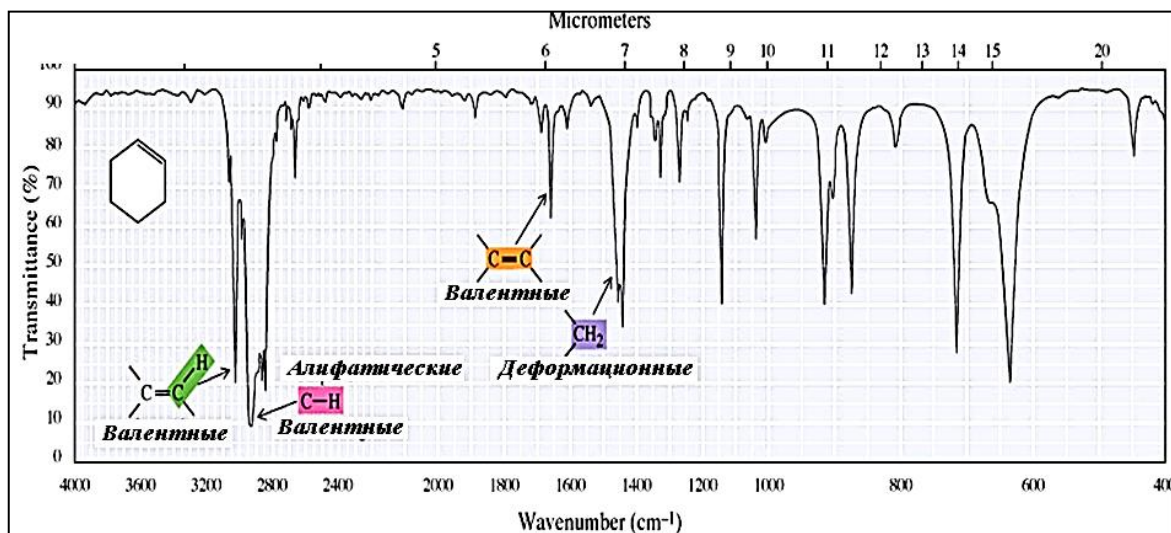
Наиболее характеристичными для алканов являются полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями  $sp^3C-H$  связей.



❖ Симметричные ( $\nu_s$ ) и асимметричные ( $\nu_{as}$ ) валентные колебания C-H связей  $CH_3$ - и  $CH_2$ -групп наблюдаются в области  $3000-2850\text{ см}^{-1}$  и обычно перекрывают друг друга, так что в ИК-спектре видна одна интенсивная полоса.

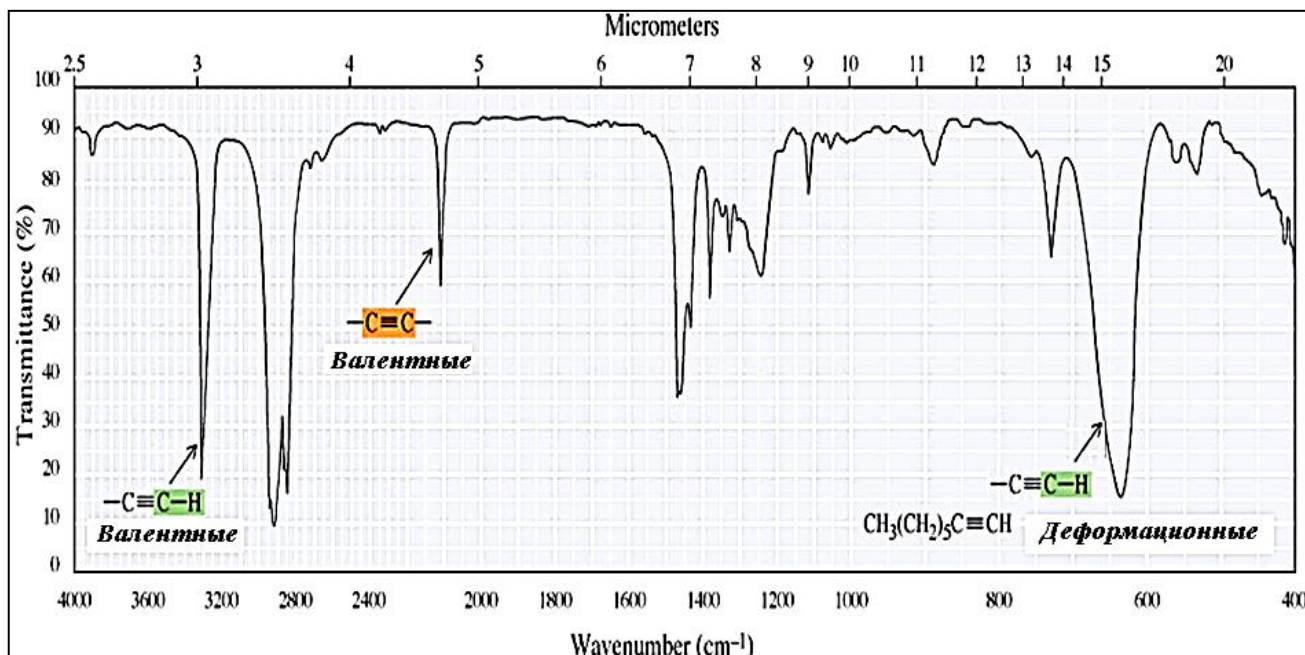
❖ Деформационные колебания  $\delta$  C-H связей метильной группы  $CH_3$  проявляются в ИК-спектре при  $1375\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания  $\delta$  C-H связей  $CH_2$ -групп проявляется при  $1475-1450\text{ см}^{-1}$ .

## Алкены, алкадиены



- ❖ Валентное колебание  $sp^2C-H$  связи проявляется при  $3100-3000\text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Полосы деформационных колебаний  $sp^2C-H$  связи, проявляются в области  $1000-650\text{ см}^{-1}$ , являются характеристичными и достаточно интенсивными.
- ❖ Полосы валентного колебания  $C=C$  связи проявляется в области  $1600-1680\text{ см}^{-1}$ .

### Алкины



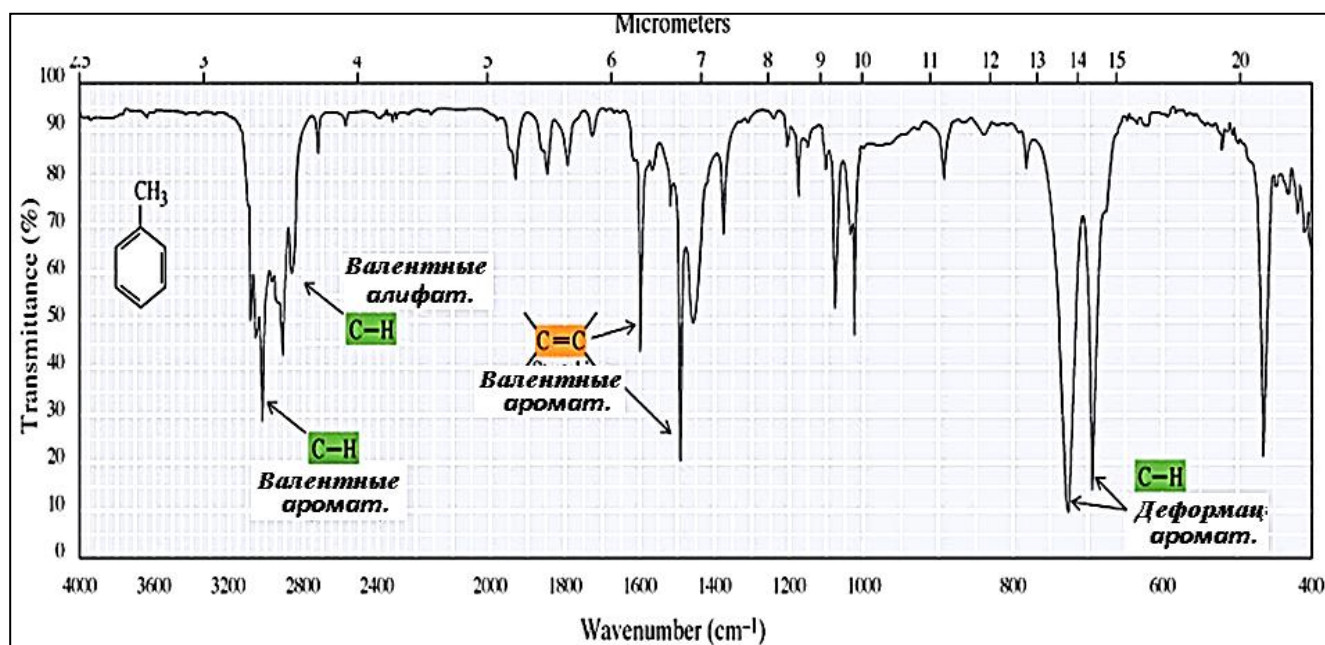
- ❖ Валентные колебания  $spC-H$  в спектрах монозамещённых ацетиленов проявляются в области  $3300\text{ см}^{-1}$  в виде интенсивной узкой полосы.
- ❖ Слабая полоса валентных колебаний  $C\equiv C$  связи ацетиленовых соединений наблюдается в области  $2260-2100\text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Деформационные колебания  $spC-H$  ацетилена и его монопроизводных дают сильную широкую полосу в области  $700-610\text{ см}^{-1}$ .

### Арены

- ❖ Валентные колебания связей  $C_{аром}-H$  проявляются в виде двух-трёх полос средней интенсивности в области  $3100-3000\text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Валентные колебания  $C=C$  связи могут проявляться в виде двух – четырех полос поглощения при  $1600, 1580, 1500$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Полоса

при  $1500\text{ см}^{-1}$  интенсивнее полосы при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Характеристическая полоса  $1580\text{ см}^{-1}$  проявляется в спектрах производных бензола, имеющих заместитель, сопряжённый с бензольным кольцом.

- ❖ *Деформационные колебания связей  $C_{\text{аром}}-H$  обуславливают появление полос поглощения в области  $900-670\text{ см}^{-1}$ . Это наиболее интенсивные полосы поглощения. По числу и положению полос поглощения в этой области можно определить тип замещения бензольного кольца.*



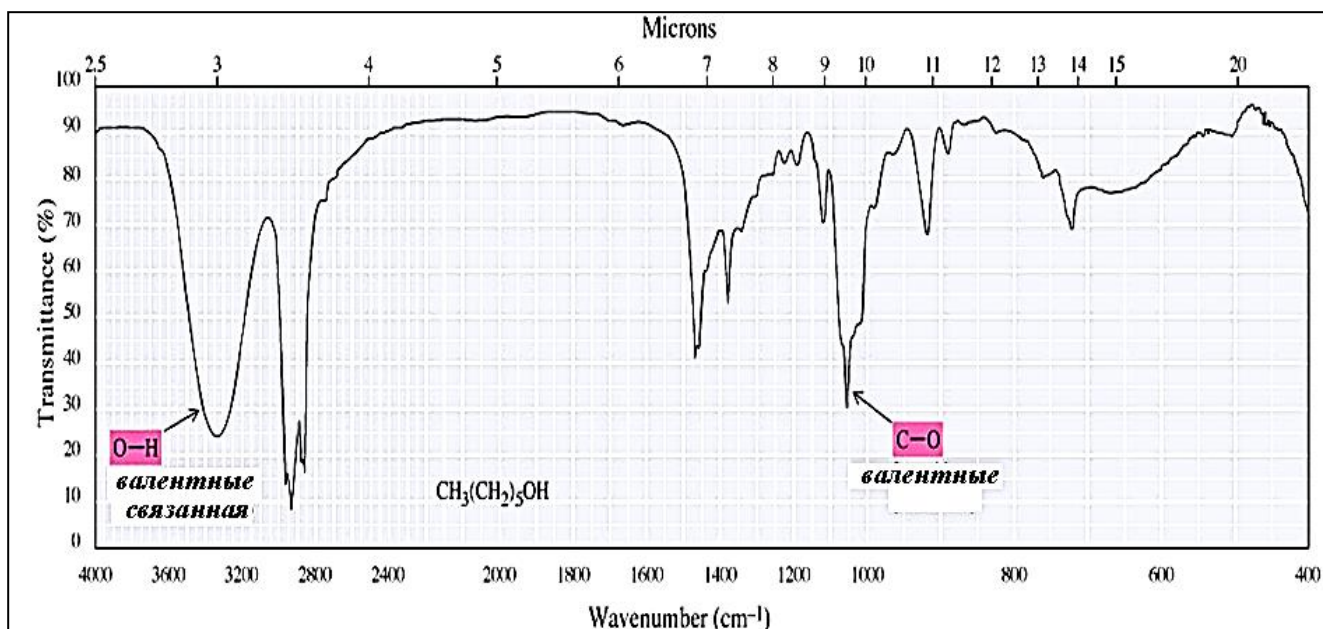
- ❖ ИК-спектры полиядерных ароматических углеводородов во многом аналогичны спектрам моноядерных аренов и имеют полосы поглощения в тех же областях спектра.

### *Спирты и фенолы*

В ИК-спектрах спиртов и фенолов характеристическими являются полосы валентного и деформационных колебаний связи  $O-H$  и валентных колебаний связи  $C-O$ .

Полоса валентных колебаний группы  $OH$  спиртов и фенолов проявляется в одной и той же области спектра. Положение и форма этой полосы зависит от степени ассоциации, обусловленной наличием водородной связи.



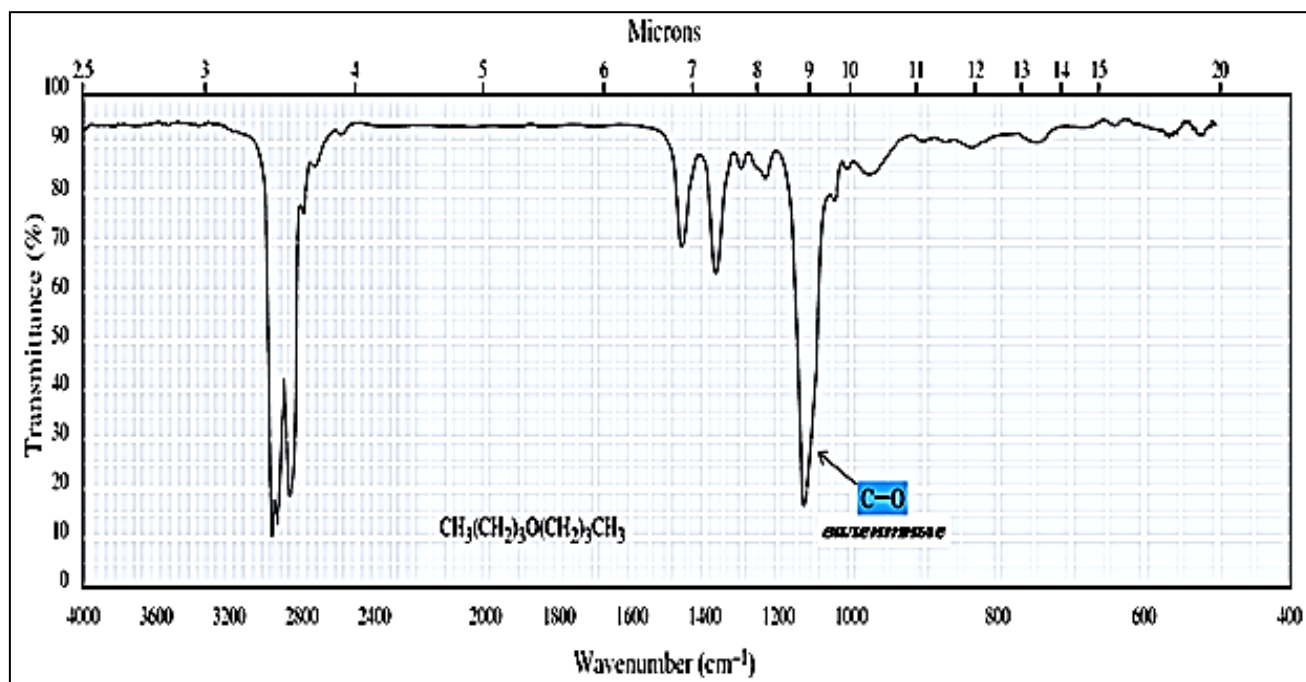


- ❖ *Несвязанная (свободная) гидроксильная группа даёт сильную узкую полосу поглощения валентных колебаний в области 3650–3590 см<sup>-1</sup>. Наблюдается только в газовой фазе или в сильно разбавленных растворах в неполярных растворителях (CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>).*
- ❖ *Образование межмолекулярных водородных связей приводит к смещению валентных колебаний OH-группы в область 3550–3200 см<sup>-1</sup> с одновременным уширением полосы.*
- ❖ *Валентные колебания связи C–O:*  
*первичные спирты CH<sub>2</sub>–OH – 1075–1000 см<sup>-1</sup>;*  
*вторичные спирты CH–OH – 1125–1000 см<sup>-1</sup>;*  
*третичные спирты C–OH – 1210–1100 см<sup>-1</sup>;*  
*фенолы аромC–OH – 1275–1150 см<sup>-1</sup>.*

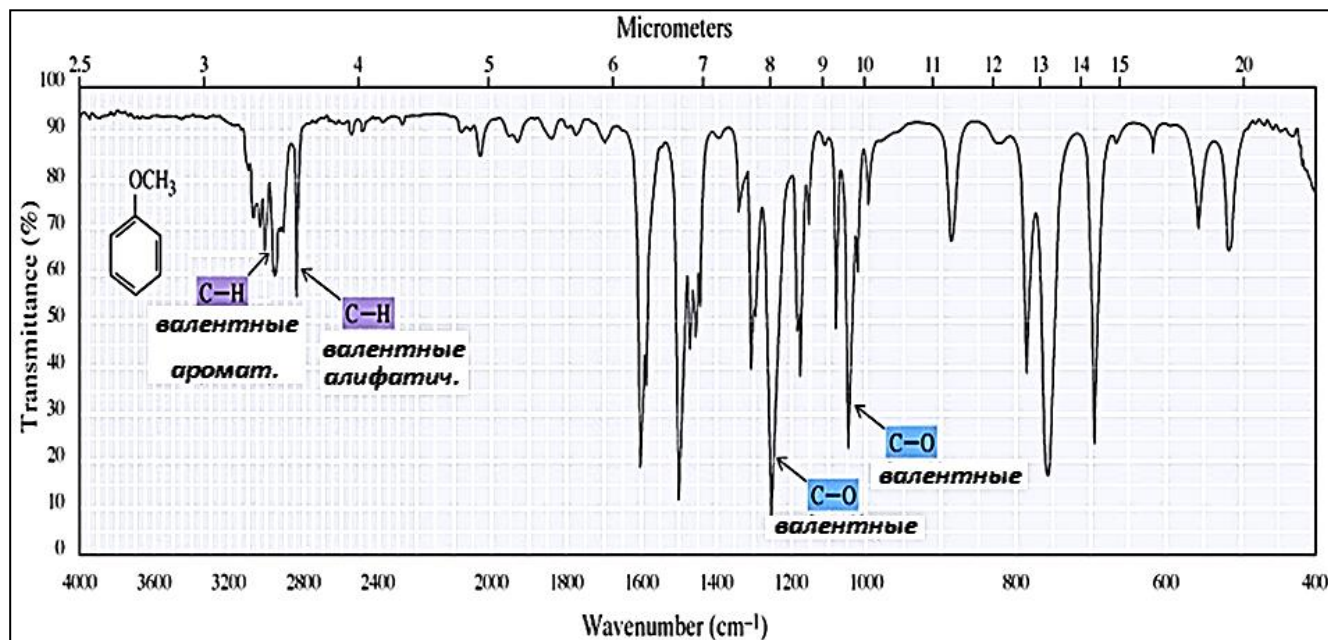
### *Простые эфиры*

Для простых эфиров характеристичными являются полосы, обусловленные валентными колебаниями связей системы C–O–C.

- ❖ *Валентные колебания системы C–O–C диалкиловых и циклических эфиров проявляется в виде интенсивной и широкой полосы в области 1170–1085 см<sup>-1</sup>.*



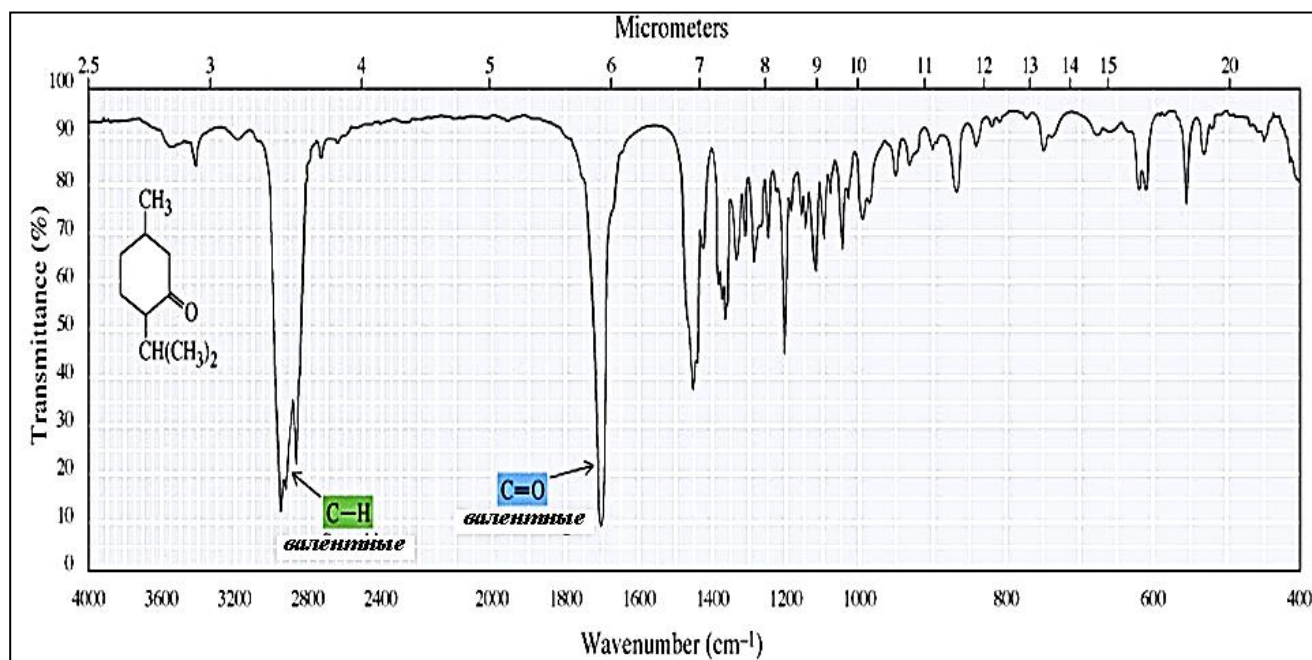
- ❖ Алкиларилловые и виниловые эфиры характеризуются интенсивными полосами валентных колебаний C–O–C: асимметричное валентное колебание наблюдается в области  $1275\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , симметричное – в области  $1075\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ .



### Альдегиды и кетоны

В ИК-спектрах альдегидов и кетонов имеется сильная полоса валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $=\text{C}-\text{H}$ . Полосы поглощения связи  $=\text{C}-\text{H}$  лежат в области  $2680-2900 \text{ см}^{-1}$ .

- ❖ У алифатических альдегидов максимум полосы поглощения валентного колебания карбонильной группы находится около  $1740-1720 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Сопряженные с двойной углерод-углеродной связью или ароматической системой карбонильные группы имеют полосы поглощения: ароматические альдегиды –  $1710-1685 \text{ см}^{-1}$ ;  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды –  $1695-1660 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖ В алифатических кетонах полосы карбонильной группы наблюдаются около  $1725-1705 \text{ см}^{-1}$ .

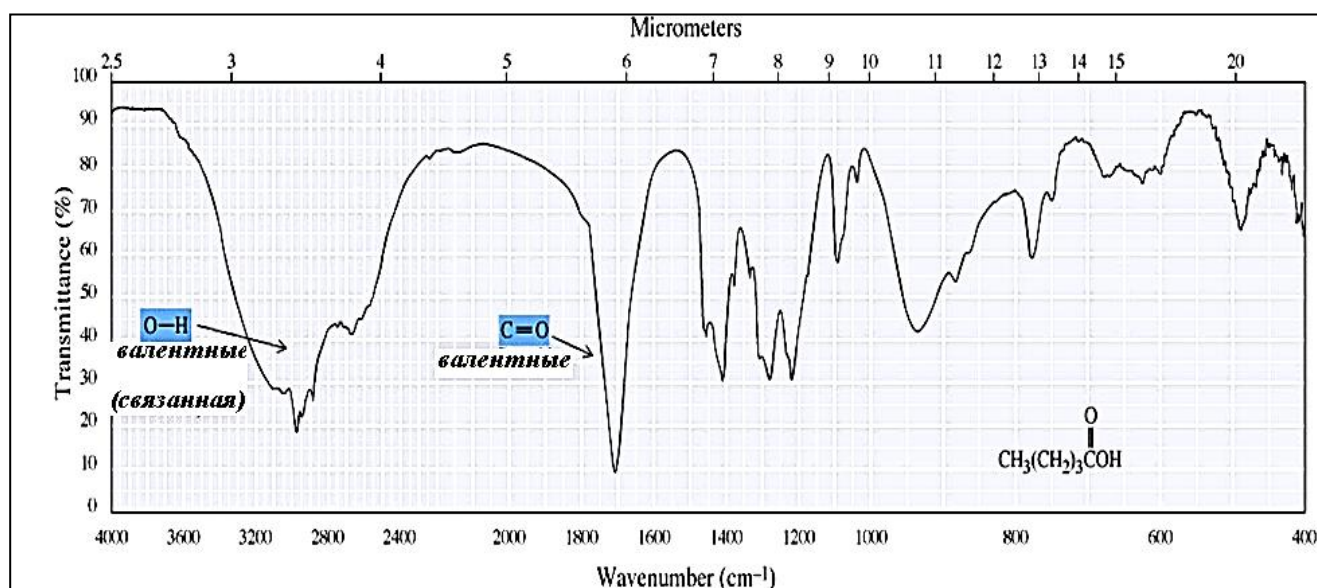


- ❖  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенные кетоны –  $\sim 1675 \text{ см}^{-1}$  (часто 2 полосы).
- ❖ Арилкетоны –  $\sim 1690 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Алифатические  $\alpha$ -дикетоны –  $1720 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖ Ароматические  $\alpha$ -дикетоны –  $1680 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖  $\beta$ -дикетоны (кетотформа) –  $1720 \text{ см}^{-1}$ .
- ❖  $\beta$ -дикетоны (енольная форма) –  $1650 \text{ см}^{-1}$ .

## Карбоновые кислоты

В ИК-спектрах карбоновых кислот и их функциональных производных проявляются интенсивные полосы поглощения в области  $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$ . На положение и интенсивность полос поглощения влияют массы атомов, связанных с карбонильной группой, а также проявляемые ими электронные эффекты и пространственные факторы. Большое влияние на частоту колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  оказывают внутри- и межмолекулярные водородные связи, координация молекул, электростатические взаимодействия.

- ❖ В алифатических карбоновых кислотах полоса валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  лежит почти в той же спектральной области, что для альдегидов и кетонов –  $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ .



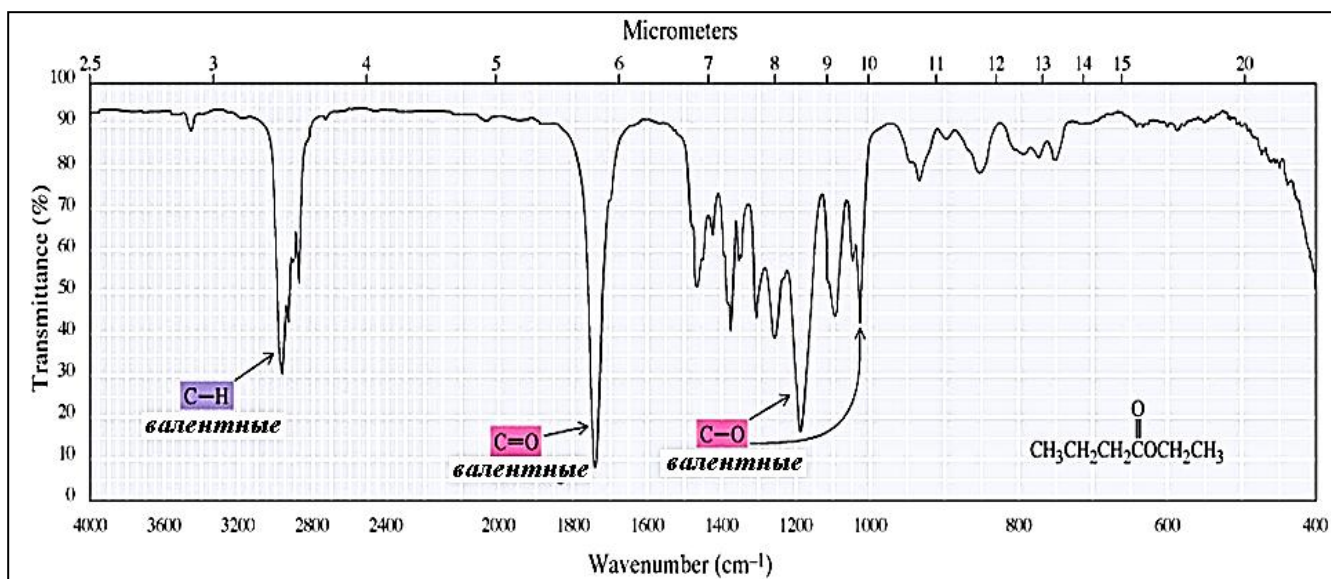
- ❖ **Арилкислоты** имеют полосу поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ ;
- ❖ **Ненасыщенные кислоты** имеют полосу поглощения валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1715\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ .
- ❖ **Валентные колебания связи  $\text{O}\text{--}\text{H}$  (свободная, не связанная водородными связями)** – в области  $3550\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  (проявляется только в сильно разбавленных растворах).
- ❖ **Валентные колебания связи  $\text{O}\text{--}\text{H}$  (связанная водородными связями)** – в области  $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  (очень широкая).

### Сложные эфиры

В ИК – спектрах **сложных эфиров**, помимо полосы поглощения карбонильной группы, имеются две интенсивные широкие полосы в области **1250–1050 см<sup>-1</sup>**, обусловленные колебаниями системы =C–O–C («эфирная полоса»).

#### Полосы поглощения некоторых карбонильных соединений

Класс соединений	Тип колебаний	Положение полосы поглощения
Эфиры алифатических кислот	Валентные C=O	1750–1735 см <sup>-1</sup>
Эфиры α-, β-ненасыщенных кислот	Валентные C=O	1730–1715 см <sup>-1</sup>
Эфиры ароматических кислот	Валентные C=O	1730–1715 см <sup>-1</sup>
Виниловые эфиры и эфиры фенолов	Валентные C=O	1800–1770 см <sup>-1</sup>
Формиаты	Валентные C–O–C	1200–1180 см <sup>-1</sup>
Ацетаты	Валентные C–O–C	1250–1200 см <sup>-1</sup>
Пропионаты и эфиры высших кислот	Валентные C–O–C	1200–1170 см <sup>-1</sup>
Эфиры α-, β-ненасыщенных кислот	Валентные C–O–C	1310–1250 см <sup>-1</sup>
Эфиры ароматических кислот	Валентные C–O–C	1180–1100 см <sup>-1</sup>
Галогенангидриды насыщенных кислот	Валентные C=O	1815–1785 см <sup>-1</sup>
α-, β-ненасыщенных кислот	Валентные C=O	1800–1700 см <sup>-1</sup>
Ангидриды	асимметричные	1870–1800 см <sup>-1</sup>
	симметричные	1790–1740 см <sup>-1</sup>



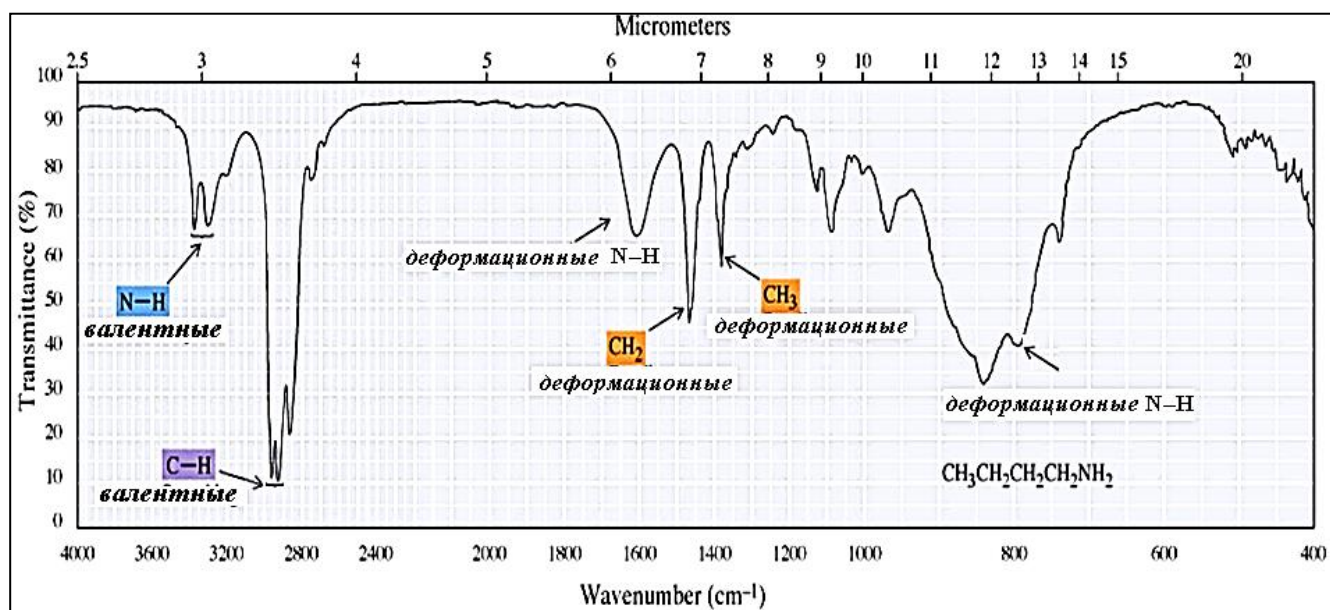
### Амины

Положение полос поглощения аминогрупп в ИК-спектре определяется условиями записывания спектров (в твёрдом виде, жидком состоянии, в растворах или в газовой фазе) и зависит от того, является ли аминогруппа свободной (*неассоциированной*), или она участвует в образовании меж- или внутримолекулярных водородных связей.

*Валентные колебания связей N–H*, проявляются в области  $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ .

- ❖ **Первичные амины** в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют *две полосы поглощения* –  $\sim 3500\text{ см}^{-1}$  (*асимметричные*) и  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  (*симметричные*).
- ❖ **Вторичные амины** имеют одну полосу поглощения валентного колебания связи **N–H**. Для **алифатических аминов** в инертных растворителях она наблюдается в области  **$3350\text{--}3310\text{ см}^{-1}$** , в спектрах смешанных аминов  $\text{Alk-NH-Ar}$  полоса поглощения N–H расположена при  **$\sim 3450\text{ см}^{-1}$** .
- ❖ *Деформационные колебания* аминогруппы наблюдаются в области  **$1650\text{--}1500$  и  $950\text{--}650\text{ см}^{-1}$** .
- ❖ *Валентные колебания связи C–N* алифатических аминов проявляются в области  **$1250\text{--}1020\text{ см}^{-1}$**  средней интенсивности, в ароматических аминах – интенсивное поглощение в интервале  **$1340\text{--}1260\text{ см}^{-1}$** .
- ❖ **Амиды карбоновых кислот** имеют полосы поглощения в области валентных колебаний связей N–H. *Незамещённые амиды* в разбавленных растворах в неполярных растворителях имеют две полосы

поглощения свободной аминогруппы около  $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ . При образовании водородных связей эти полосы смещаются в область меньших волновых чисел –  $3350$  и  $3300\text{ см}^{-1}$ .



### *Нитро- и нитрозосоединения*

Нитросоединения характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний нитрогруппы. Для **алифатических нитросоединений** эти полосы поглощения находятся в интервале  $1570\text{--}1540\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ) и  $1390\text{--}1340\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ). Для **ароматических нитросоединений** полосы наблюдаются в интервале  $1560\text{--}1490$  и  $1360\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Для ароматических нитросоединений характерна интенсивная полоса валентных колебаний C-N в области  $1100\text{ см}^{-1}$ .

### *Азо- и диазосоединения*

**Азосоединения** характеризуются очень слабой полосой валентного колебания группы N=N в области  $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , для алифатических соединений  $1290\text{--}1175\text{ см}^{-1}$  (*транс*) и  $1425\text{--}1385\text{ см}^{-1}$  (*цис*); для ароматических  $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  (*транс*) и  $1410\text{--}1395\text{ см}^{-1}$  (*цис*). **Диазосоединения** характеризуются полосой средней интенсивности колебаний N≡N- группы в области  $2310\text{--}2130\text{ см}^{-1}$ .

### *Галогенсодержащие соединения*

Сильное поглощение галогенированных углеводородов обусловлено валентными колебаниями связи углерод-галоген C-Hal.

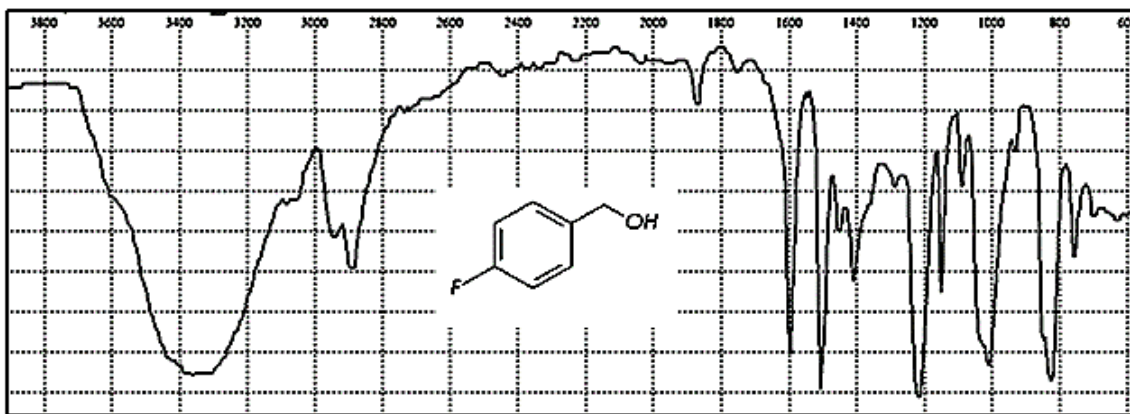
## Полосы поглощения некоторых галогенсодержащих соединений

	Галоген	Положение полосы валентных колебаний связи C-Hal, см <sup>-1</sup>
<i>Алифатический</i>		
	I	600 – 500
	Br	690 – 515
	Cl	850 – 550
	F	1400 – 1000
<i>Ароматический</i>		
	Br	1080 – 1000
	Cl	1096 – 1089
	F	1250 – 1100

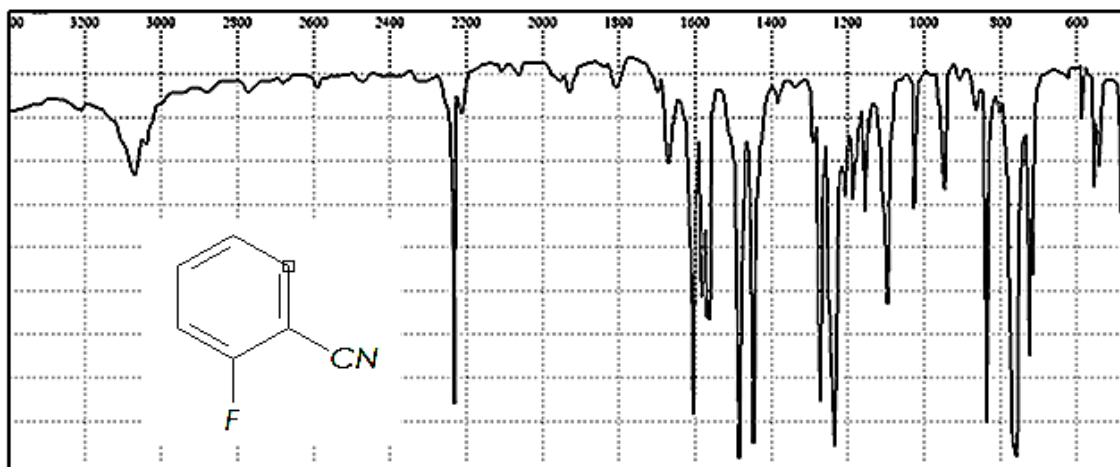
### Вопросы

1. Опишите ИК-спектр соединения, укажите характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей всех функциональных групп:

1

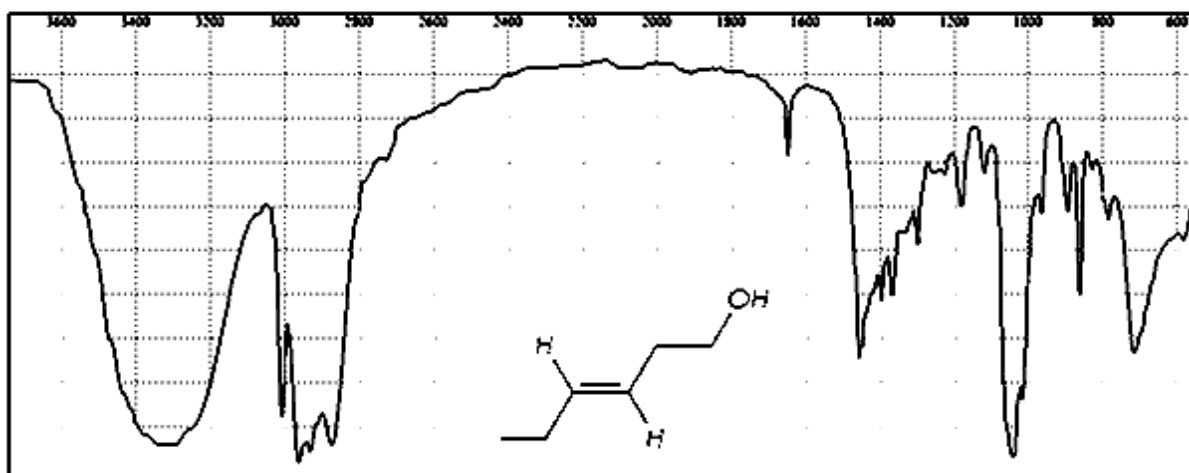


2

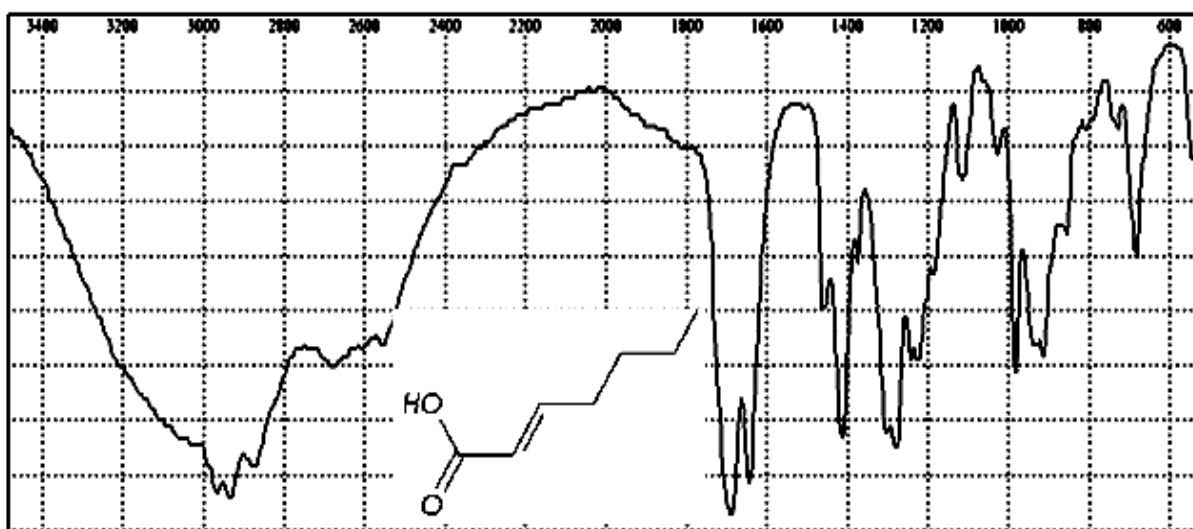




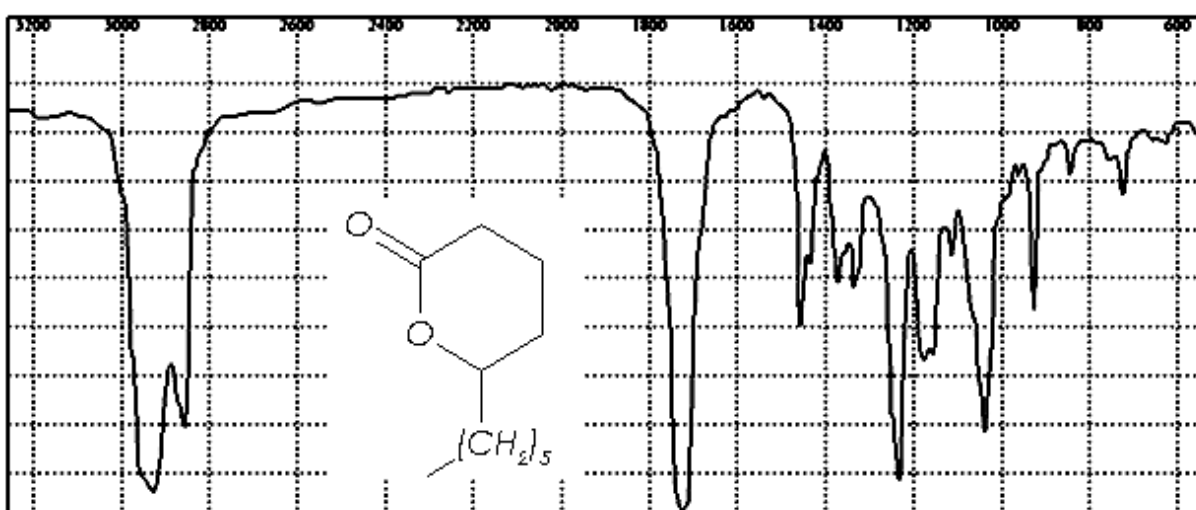
3



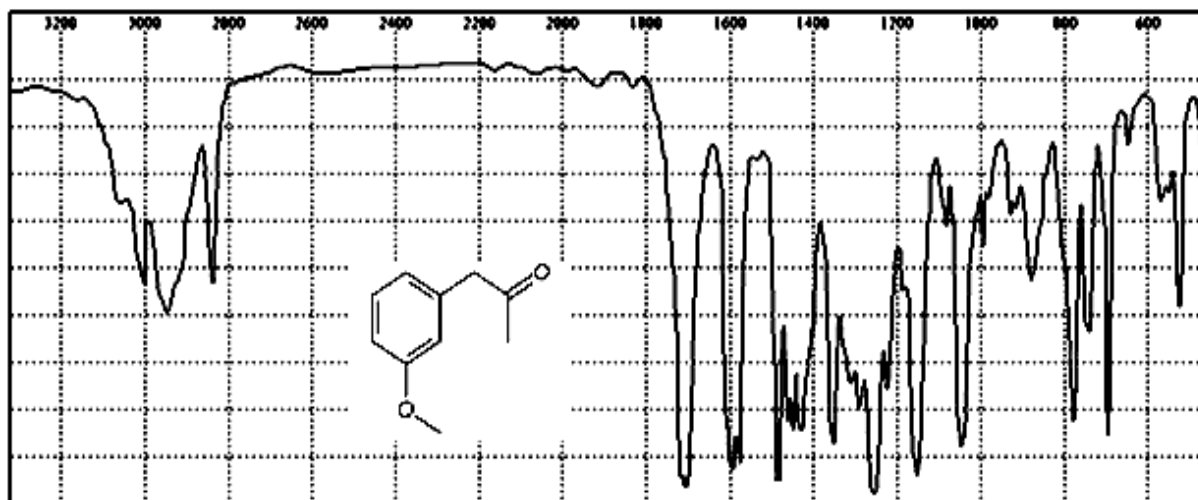
4



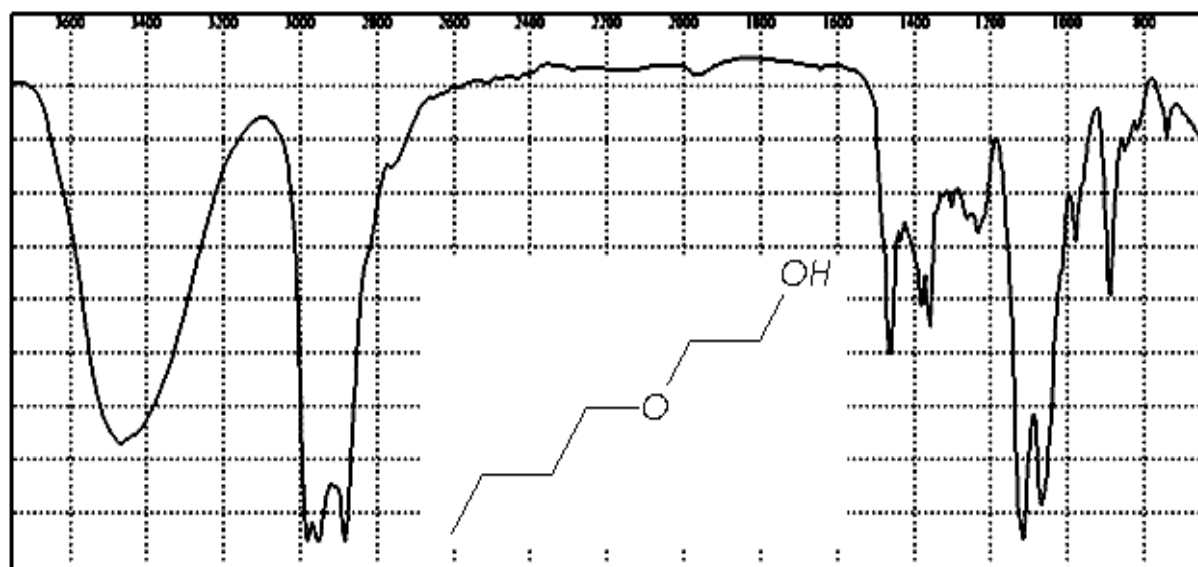
5



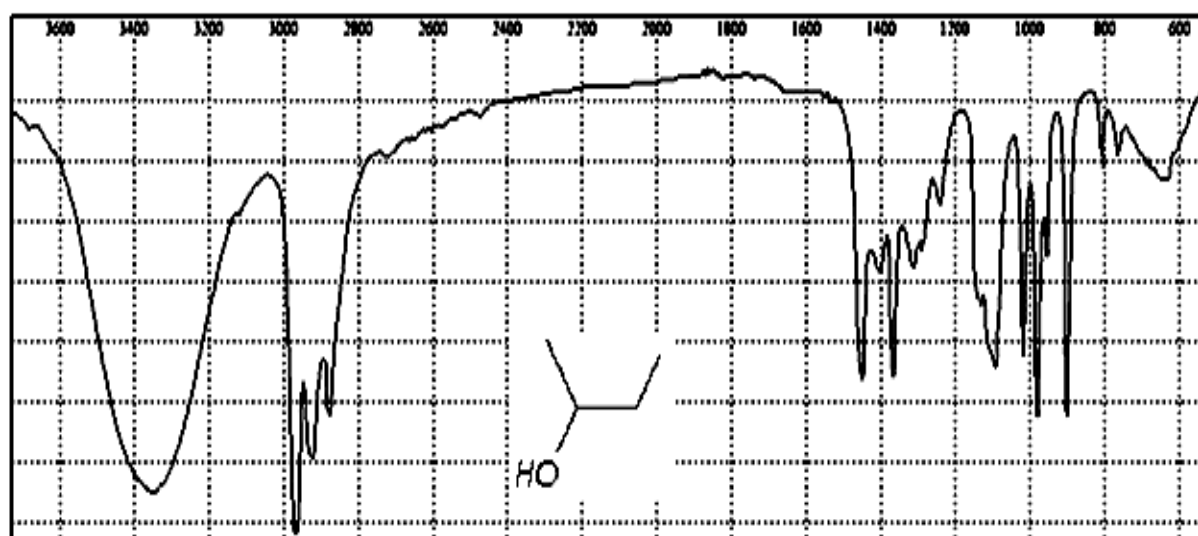
6



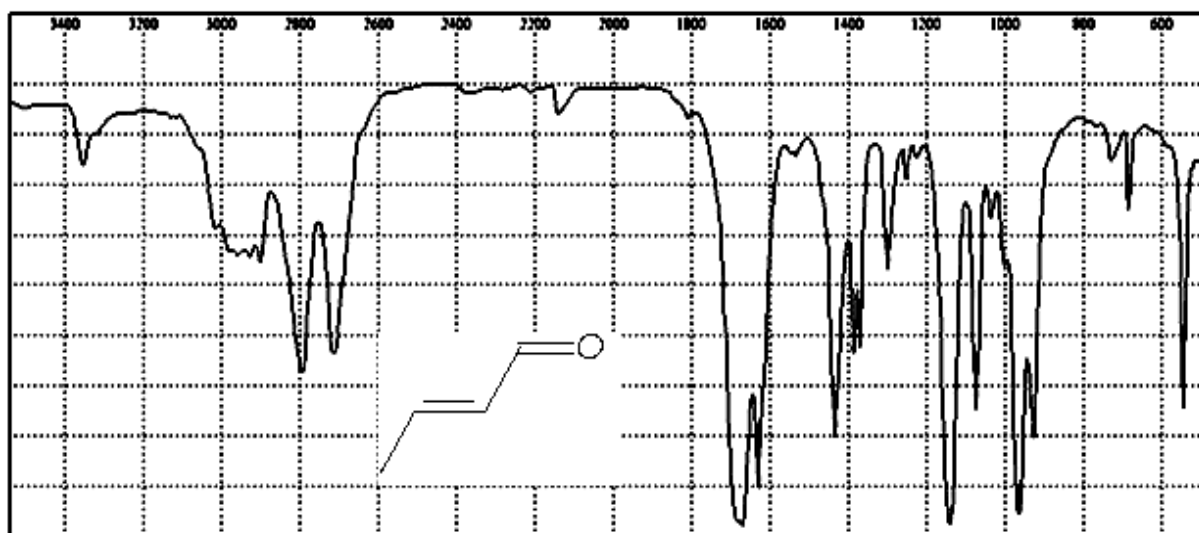
7



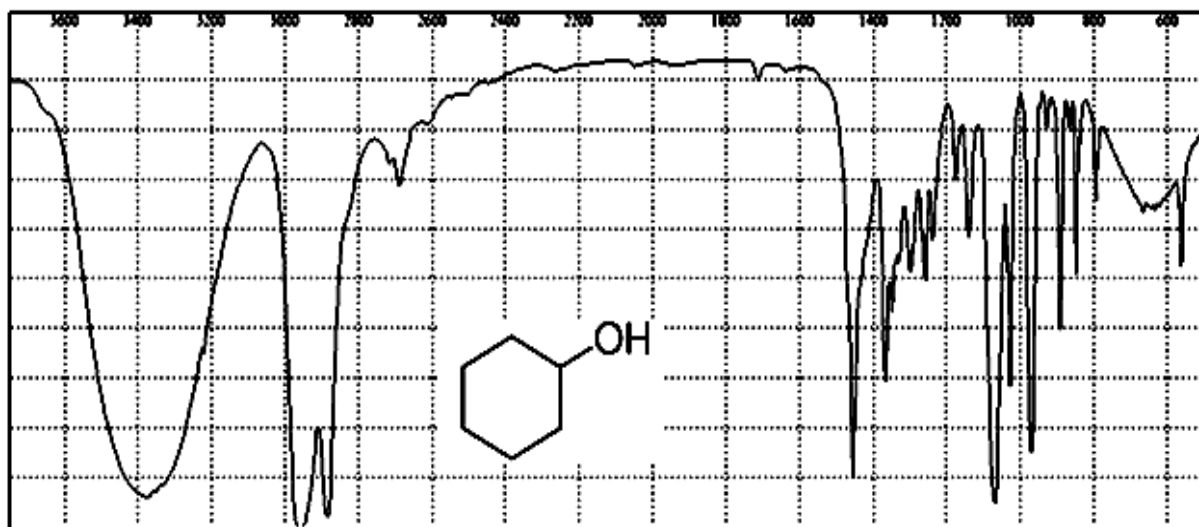
8



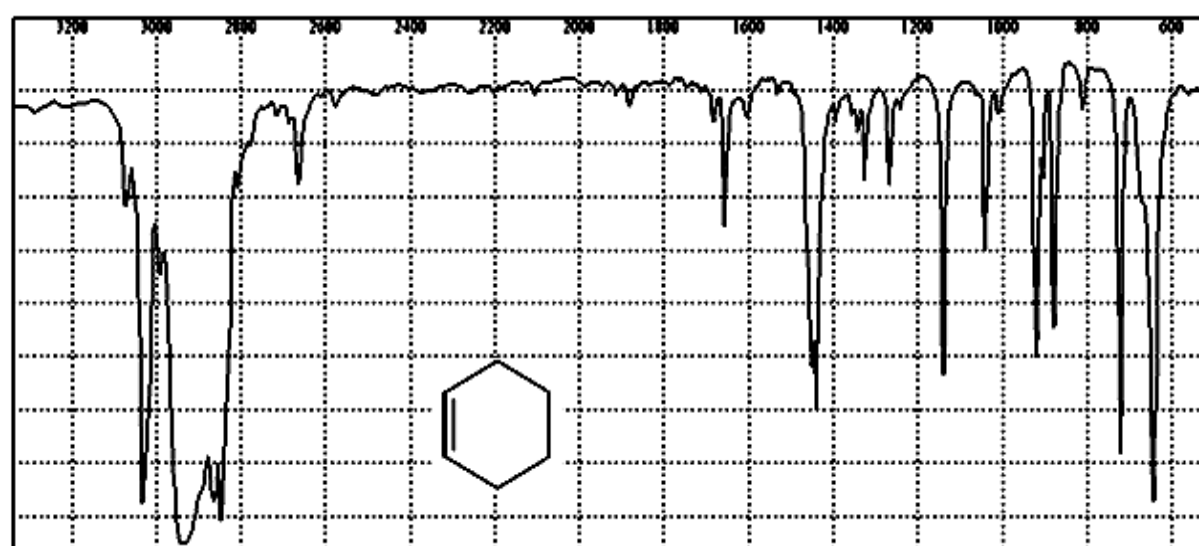
9



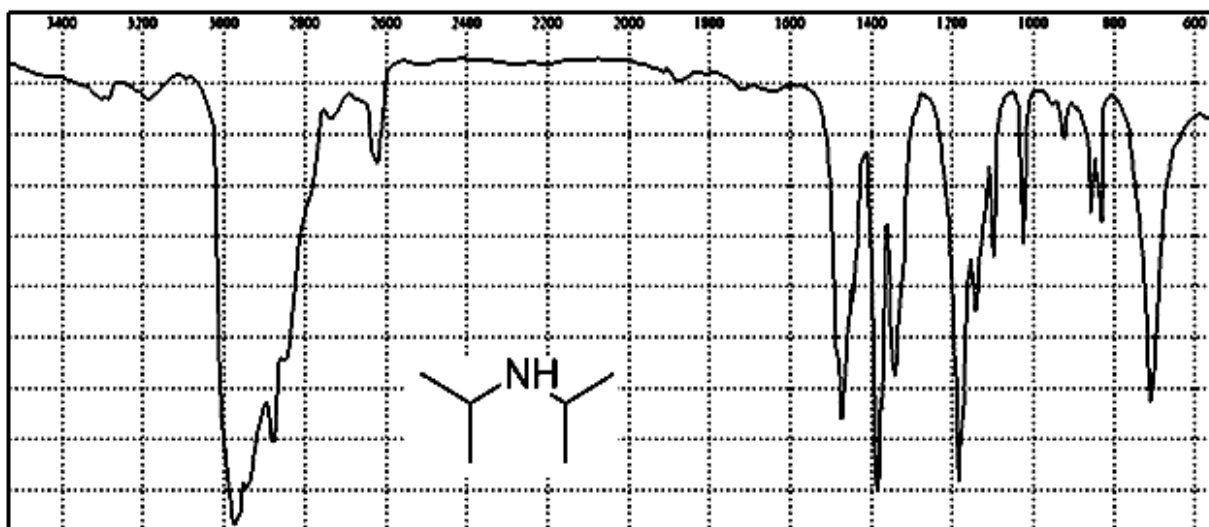
10



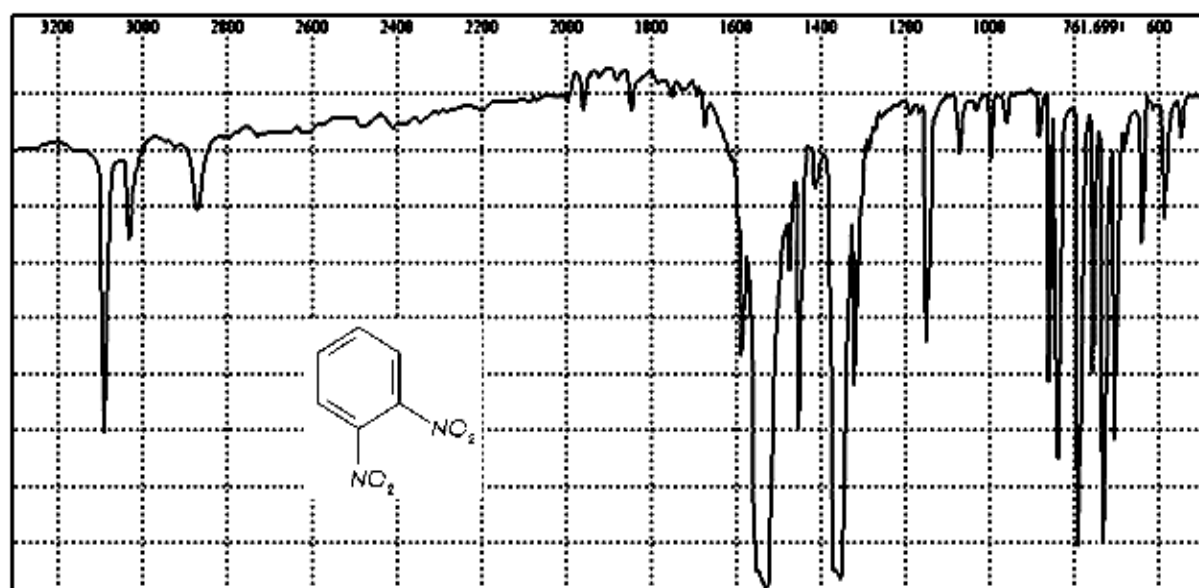
11



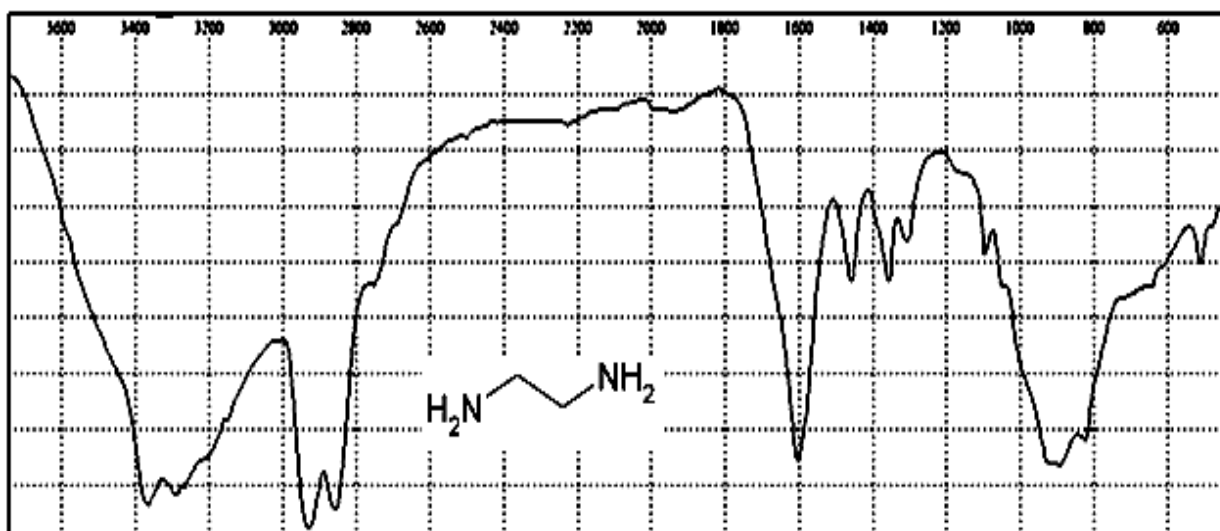
12



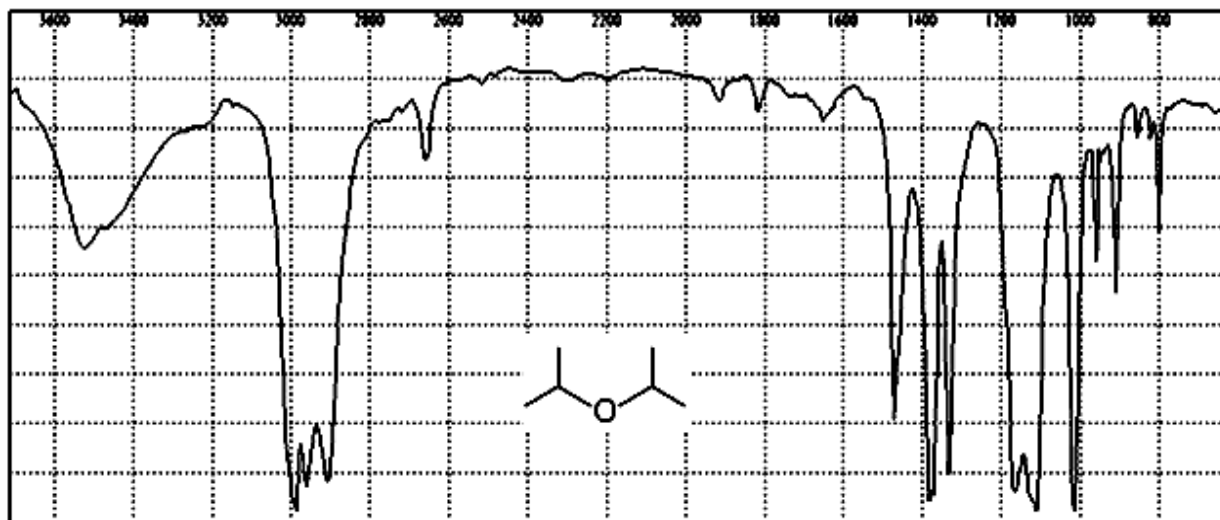
13



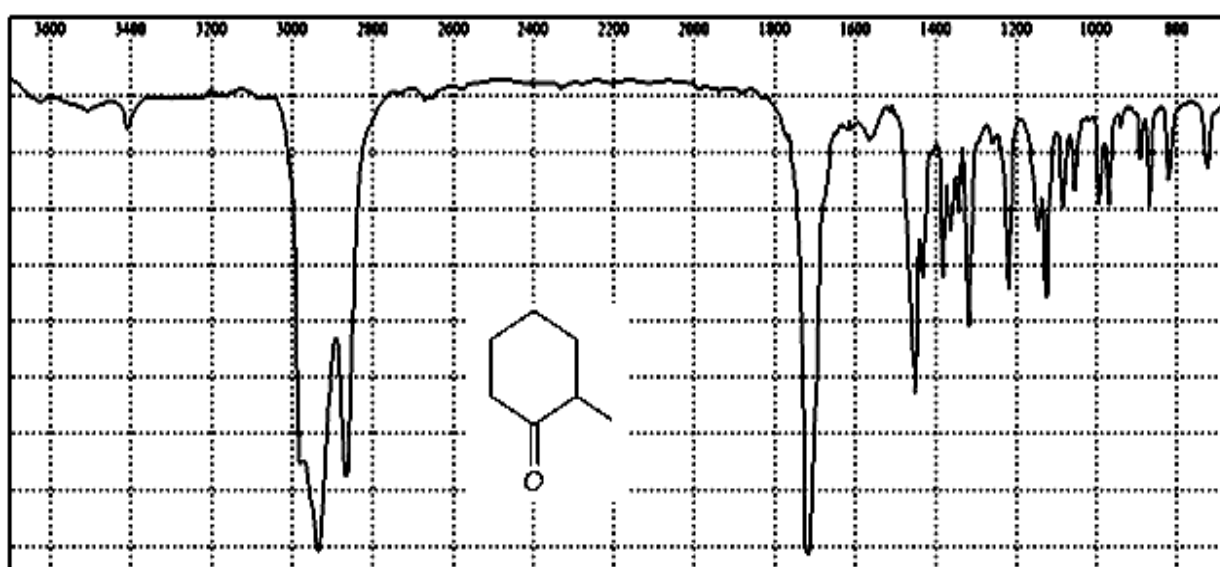
14



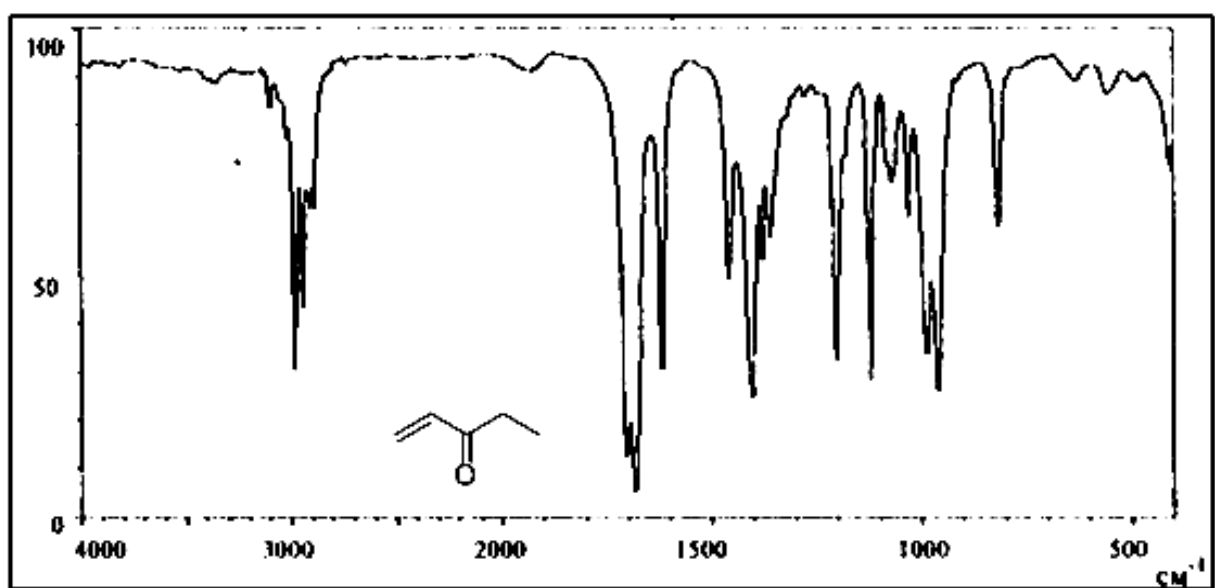
15



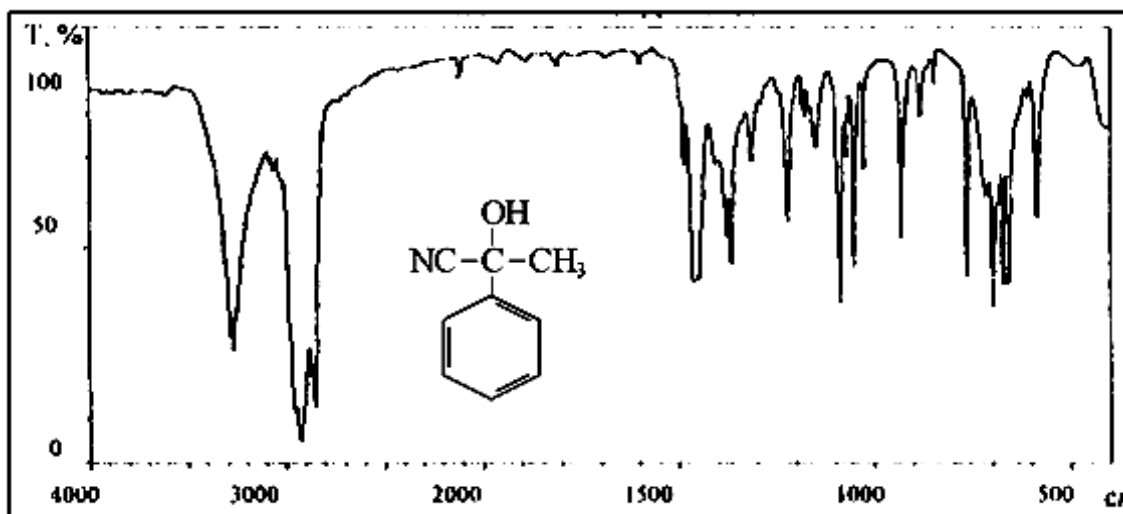
16



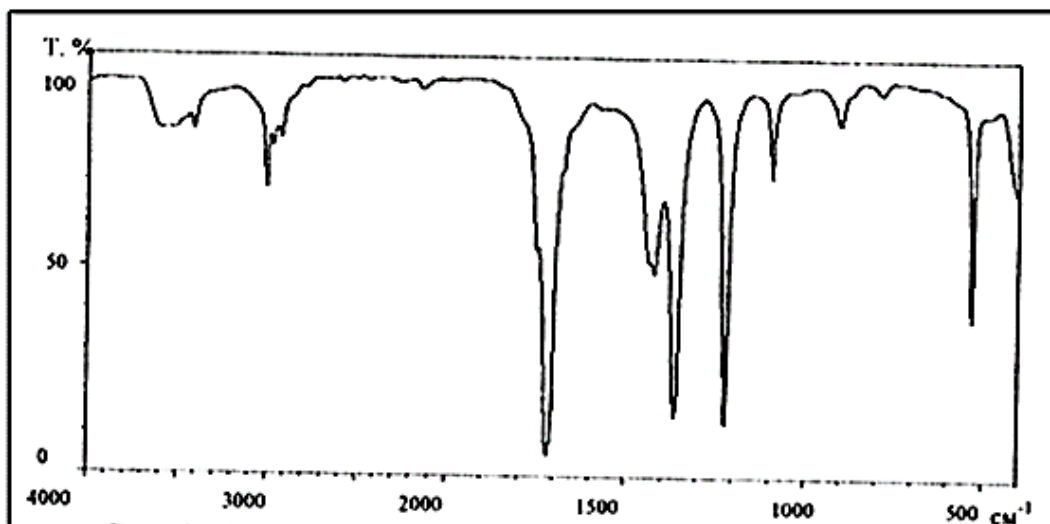
17



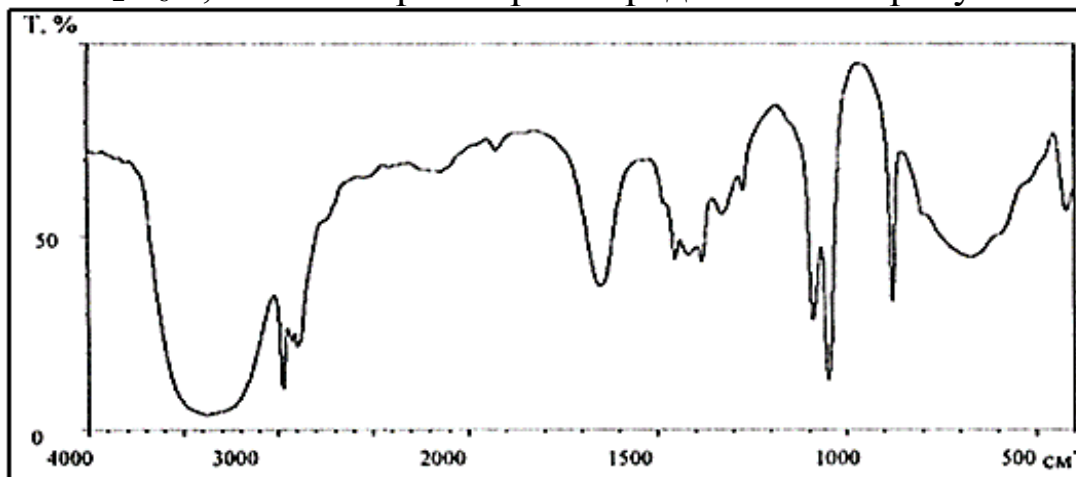
18



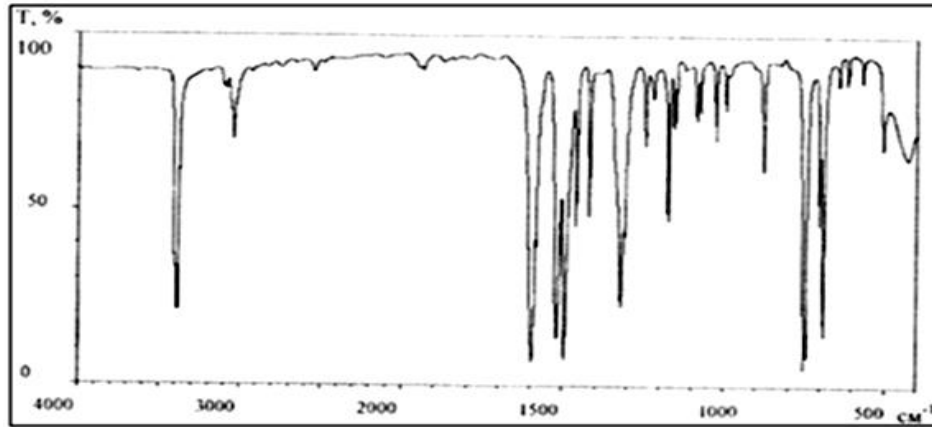
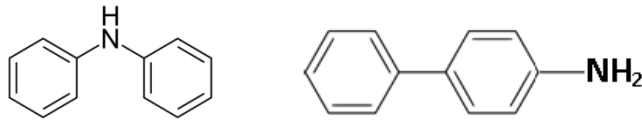
2. Сделайте предположение, какую структуру имеет соединение с формулой  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , ИК-спектр которого представлен на рисунке?



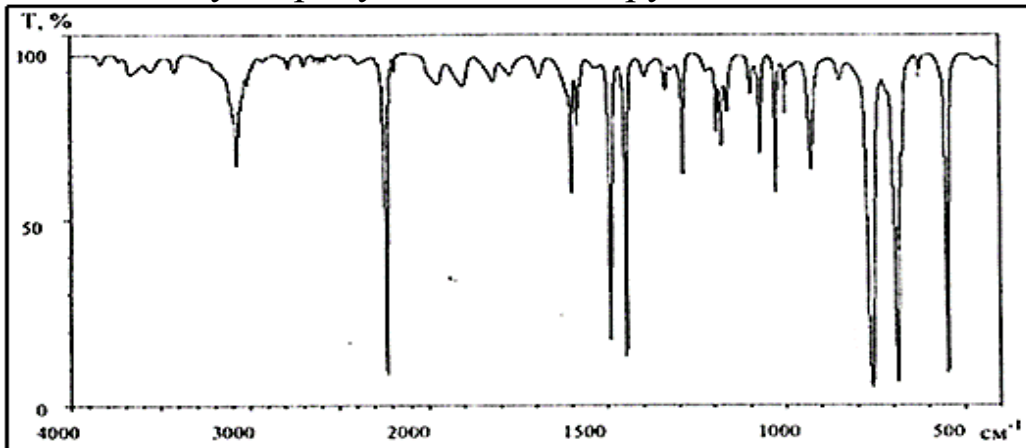
3. Сделайте предположение, какую структуру имеет соединение с формулой  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , ИК-спектр которого представлен на рисунке?



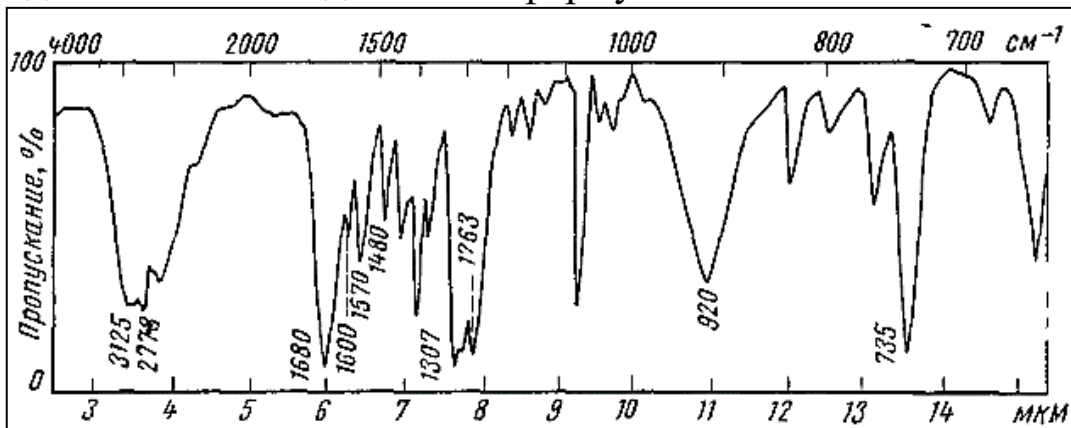
4. Установите, какому из соединений, дифениламину или *n*-фениланилину, принадлежит спектр, представленный на рисунке?



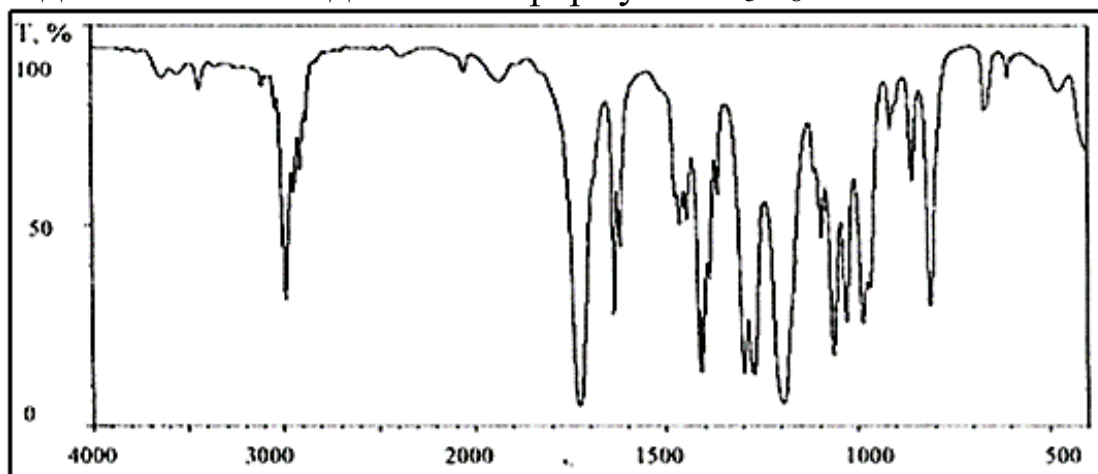
5. Выскажите предположение о строении соединения с формулой C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N по представленному на рисунке ИК-спектру.



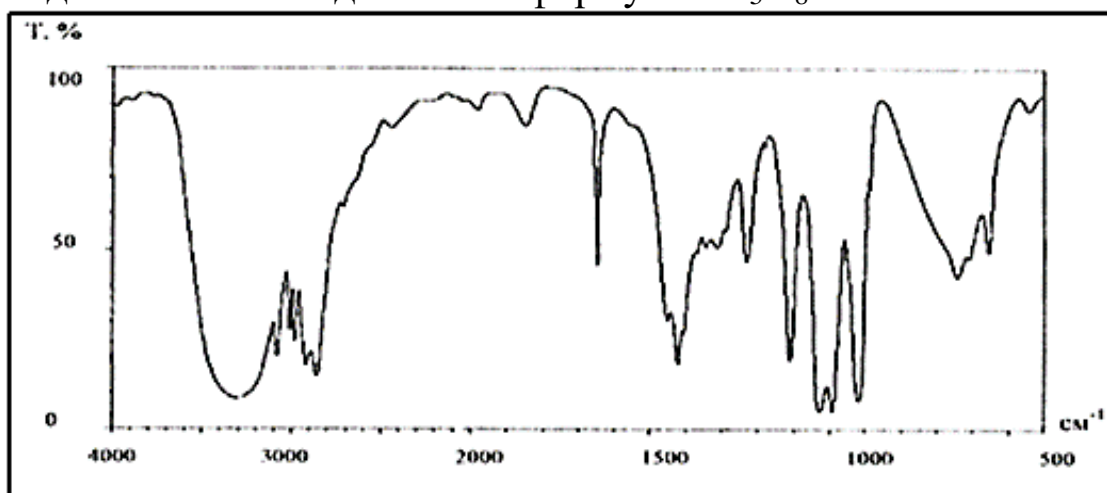
6. На основании ИК-спектра, установите функциональные группы, которые входят в состав соединения с формулой C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.



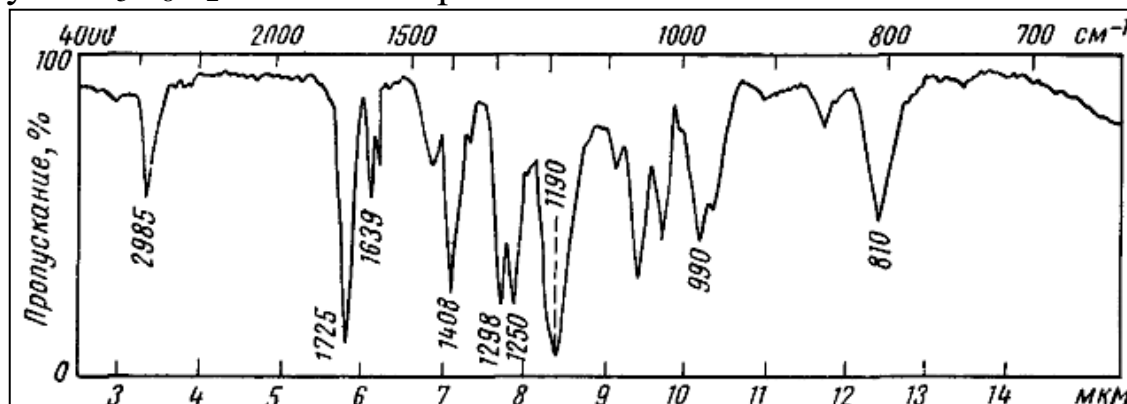
7. На основании ИК-спектра, установите функциональные группы, которые входят в состав соединения с формулой  $C_5H_8O$ .



8. На основании ИК-спектра установите функциональные группы, которые входят в состав соединения с формулой  $C_5H_8O$ .

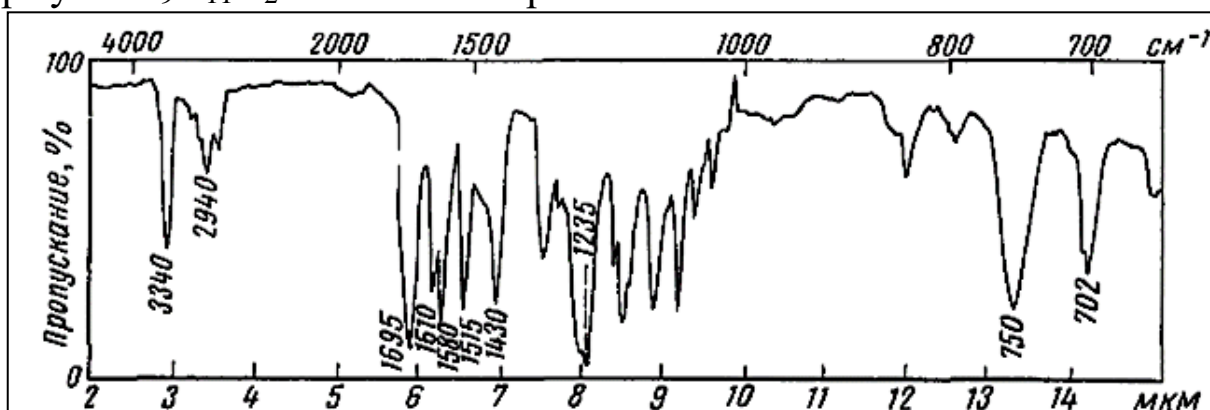


9. Выскажите предположение о структуре соединения на основании формулы  $C_5H_8O_2$  и ИК-спектра:

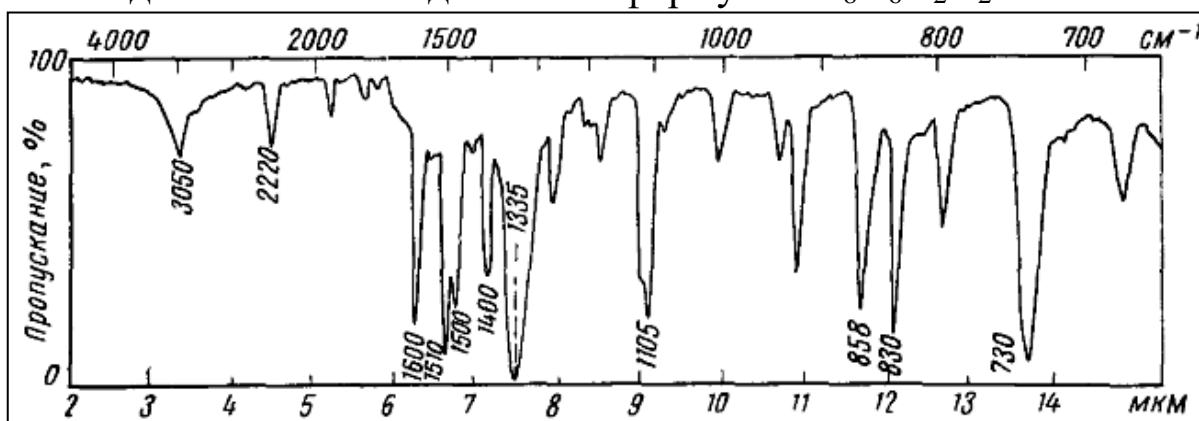




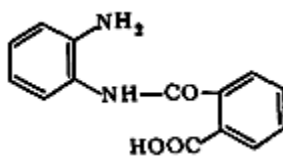
10. Выскажите предположение о структуре соединения на основании формулы  $C_9H_{11}O_2N$  и ИК-спектра:



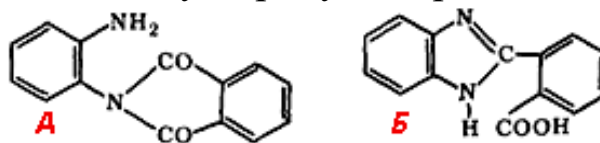
11. На основании ИК-спектра, установите функциональные группы, которые входят в состав соединения с формулой  $C_8H_6O_2N_2$ .

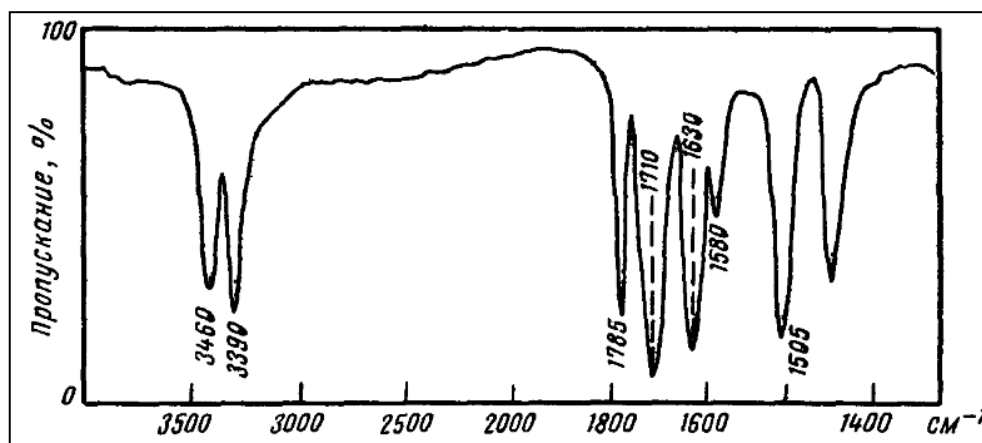


12. При циклизации амида, имеющего строение:



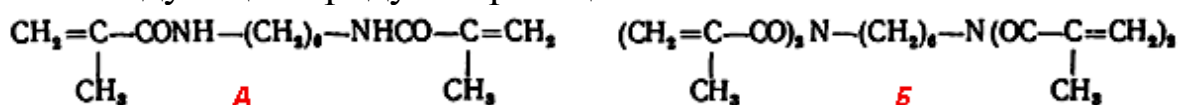
Возможно образование двух продуктов реакции:



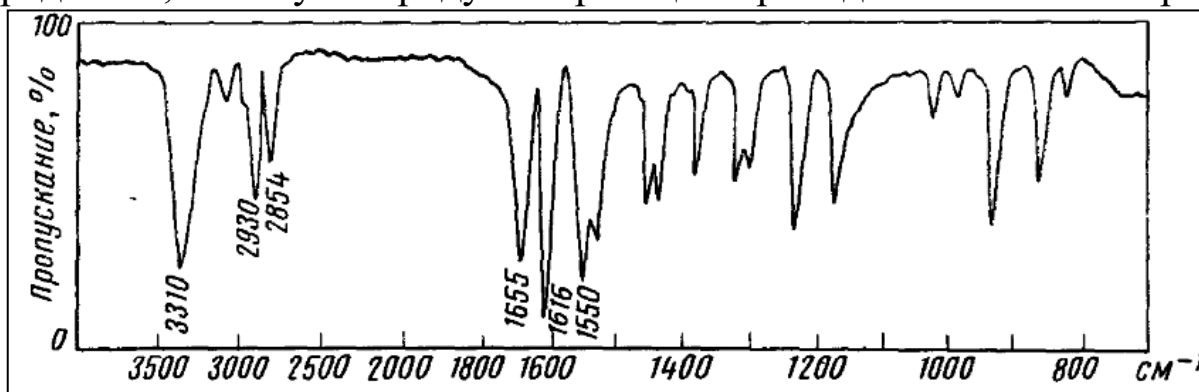


На основании ИК-спектра полученного соединения определите, какое из соединений (А или Б) было получено?

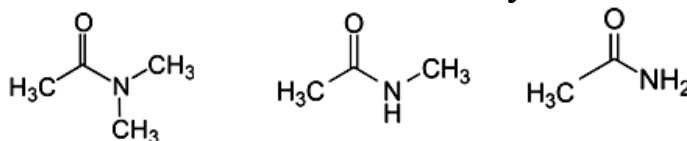
13. В реакции гексаметилендиамина с метакриловой кислотой были получены следующие продукты реакции:



Определите, какому из продуктов реакции принадлежит ИК-спектр?



14. В ИК-спектре вещества найдены полосы 3450, 3370, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Какому из приведенных соединений соответствует этот спектр?



15. В ИК-спектре *o*-нитротолуола имеются полосы поглощения: 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850, 750  $\text{cm}^{-1}$ . После проведения реакции в спектре исчезают полосы 1520, 1330, 850, 750  $\text{cm}^{-1}$ , и появляются новые полосы поглощения 3420, 3340, 1644  $\text{cm}^{-1}$  и широкая полоса при 680  $\text{cm}^{-1}$ . Определите, какая реакция была проведена с *o*-нитроанилином?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

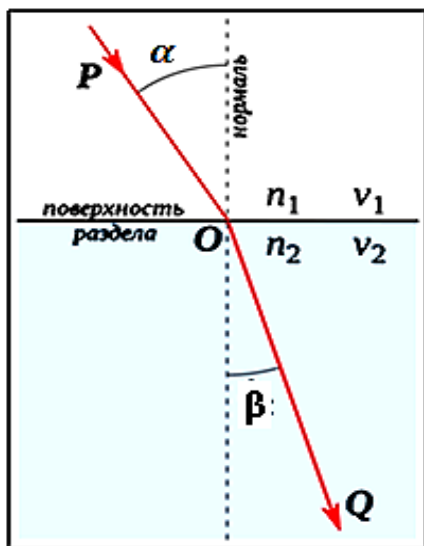
*Выберите один или несколько правильных ответов.*

1. ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ В ИК-ОБЛАСТИ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ
  - 1) величиной длин волн в максимуме и минимуме  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min}$
  - 2) положением всех полос поглощения в аналитической области спектра
  - 3) величиной волнового числа излучения, соответствующее максимуму поглощения вещества
  - 4) интенсивностью поглощения, выраженной коэффициентом поглощения или оптической плотностью
  - 5) относительной интенсивностью, выраженные как «сильное», «среднее», «слабое»
  
2. ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ ЧИСЛО КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ АТОМОВ РАВНО
  - 1) 1
  - 2) 2
  - 3) 3
  - 4) 4
  - 5) 5
  
3. ИК-СПЕКТРЫ БУТИНА-2 И БУТИНА-1 ОТЛИЧАЮТСЯ В ОБЛАСТИ
  - 1) 2260–2100  $\text{см}^{-1}$
  - 2) 760–610  $\text{см}^{-1}$
  - 3) 3300  $\text{см}^{-1}$
  - 4) 3000–2850  $\text{см}^{-1}$
  
4. ИК-СПЕКТРЫ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И АЦЕТОФЕНОНА ОТЛИЧАЮТСЯ В ОБЛАСТИ
  - 1) 1600–1450  $\text{см}^{-1}$
  - 2) 900–670  $\text{см}^{-1}$
  - 3) 3100–3000  $\text{см}^{-1}$
  - 4) 3000–2850  $\text{см}^{-1}$

## 5. НАИБОЛЬШИХ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ ТРЕБУЕТСЯ ДЛЯ

- 1) валентного колебания связи С–О
- 2) валентного колебания связи С–Н
- 3) деформационного колебания связи С–Н
- 4) валентного колебания связи Н–О

### 1.3. Рефрактометрия



Рефрактометрия – это метод анализа, основанный на явлении преломления света при прохождении из одной среды в другую. Преломление света, т.е. изменение его первоначального направления, обусловлено различной скоростью распространения света в различных средах. Направление луча во второй среде изменяется в соответствии с **законом преломления Снеллиуса**:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Величину  $n$  называют **относительным показателем преломления** второй среды, относительно первой. Показатель преломления по отношению к вакууму называют **абсолютным показателем преломления**.

$$n = \frac{\sin \alpha_{\text{вакуум}}}{\sin \beta_2}$$

Относительный показатель преломления по отношению к воздуху называют просто **показателем преломления  $n$** .

Показатель преломления зависит от физико-химических свойств анализируемого вещества и его концентрации в растворе, а также от некоторых внешних условий: длины волны падающего света, температуры, природы растворителя. Температуру и длину волны света, при которой производится измерение, обычно указывают у символа  $n$ , например,  $n_{589}^{20}$  или  $n_D^{20}$ . Эта запись означает, показатель преломления измерен при 20 °С для желтой D – линии натрия с длиной волны 589 нм.

Важным условием измерения показателя преломления является соблюдение температурного режима. При повышении температуры, показатель преломления уменьшается, и наоборот.

### *Показатели преломления воды при различной температуре*

<i>t</i> , °С	18	19	20	21	22	23	24	25
$n_D^{20}$	1,3332	1,3331	1,3330	1,3329	1,3328	1,3327	1,3326	1,3325

Обычно измерения проводят при температуре  $20 \pm 0,3$  °С. Показатель преломления, измеренный при отличной температуре, рассчитывают:

$$n^{20} = n^t - (20-t) \cdot 0,0001,$$

где  $n^{20}$  – показатель преломления при 20 °С;

$n^t$  – показатель преломления при температуре измерения.

Показатель преломления измеряют на рефрактометрах различных систем, наиболее часто, типа Аббе, в основу действия которого положено явление полного внутреннего отражения при прохождении света границы раздела двух сред с различными показателями преломления. Диапазон измеряемых показателей преломления 1,3–1,7. Точность измерения должна быть не менее  $\pm 0,0002$ .

### *Применение рефрактометрии*

1. Показатель преломления, как постоянная величина, может быть использован для *идентификации веществ*.
2. *Количественное определение веществ*. В фармацевтическом анализе рефрактометрия широко применяется для количественного определения веществ в растворе.
3. Рефракция применяется для исследования поляризуемости, электрических свойств веществ, для вычислений дипольного момента, радиуса молекул.

### *Количественный рефрактометрический анализ*

Рефрактометрию не применяют для анализа растворов, с концентрацией веществ менее 3–4 %.

Для большинства водных растворов, в которых содержится одно растворенное вещество, зависимость показателя преломления от концентрации выражается следующим уравнением:

$$n_x = n_0 + W(\%) \cdot F$$

$$W(\%) = \frac{n_x - n_0}{F},$$

где  $n$  – показатель преломления раствора;

$n_0$  – показатель преломления растворителя;

$W$  – массовая доля вещества в растворе;

$F$  – фактор показателя преломления или рефрактометрический фактор.

**Рефрактометрический фактор** показывает величину прироста показателя преломления при увеличении концентрации раствора на 1%. Рефрактометрический фактор зависит от природы и концентрации растворенного вещества. Для каждого вещества, в каждом диапазоне концентраций, значения факторов показателя преломления устанавливают экспериментально. У некоторых веществ величина  $F$  постоянна, и не зависит от концентрации раствора. Для наиболее часто выполняемых определений существуют рефрактометрические таблицы и диаграммы, позволяющие довольно быстро проводить необходимые вычисления.

### *Рефрактометрические факторы для некоторых веществ*

<i>F – рефрактометрический фактор</i>					
W, %	Аскорбиновая кислота	Глюкоза	КІ	Кислота борная	Амидопирин
		<b>0,00142</b> <i>для растворов всех концентраций</i>	<b>0,00130</b> <i>для растворов всех концентраций</i>	<b>0,00067</b> <i>для растворов всех концентраций</i>	<b>0,00225</b> <i>для растворов всех концентраций</i>
1–3	0,00160				
4, 5	0,00159				
6–8	0,00158				
9, 10	0,00157				

### *Методы определения концентрации вещества в растворе*

#### **1. Расчет концентрации вещества по формуле:**

$$W(\%) = \frac{n_x - n_0}{F}$$

Если величина рефрактометрического фактора неизвестна, то она определяется экспериментально. Для этого готовят серию стандартных растворов анализируемого вещества в исследуемом диапазоне концентраций, и измеряется показатель преломления. Для каждого стандартного раствора рассчитывают рефрактометрический фактор:

$$F = \frac{n_x - n_0}{W(\%)}$$

На основании полученных значений рассчитывают среднее значение рефрактометрического фактора.

При анализе многокомпонентных растворов применяют правило аддитивности показателей преломления:

$$n_x = n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i = n_0 + W_1 \cdot F_1 + W_2 \cdot F_2 + \dots + W_i \cdot F_i$$

Показатель преломления раствора равен сумме показателей преломления всех его компонентов – растворителя и растворенных веществ. Следовательно, концентрация компонента смеси с неизвестным содержанием может быть рассчитана:

$$W_x(\%) = \frac{n_x - (n_0 + W_1 \cdot F_1 + W_2 \cdot F_2 + \dots + W_i \cdot F_i)}{F_x}$$

При этом, концентрации всех остальных компонентов смеси должны быть известны.

## 2. Расчет концентрации вещества по рефрактометрическим таблицам.

Измеряют показатель преломления анализируемого раствора, в таблице находят соответствующее ему значение концентрации. Если измеренный показатель преломления в таблице не приведен, проводят интерполирование.

$$W_x = W_1 + (n_x - n_1) \frac{W_2 - W_1}{n_2 - n_1} (\%),$$

где  $W_x$  – массовая доля анализируемого раствора (%);

$n_x$  – показатель преломления анализируемого раствора;

$n_1, n_2$  – ближайшие значения показателей преломления в таблице;

$W_1, W_2$  – соответствующие величины массовой доли.

### *Показатели преломления водных растворов некоторых веществ*

$n_D^{20}$	Массовая доля, %					
	KI	KCl	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Кислота аскорбиновая	Кодеина фосфат 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Кофеин-бензоат натрия
1,3350	1,53	1,54	1,71	1,24	1,15	1,20
1,3360	2,30	2,31	2,56	1,88	1,70	1,70

1,3370	3,05	3,08	3,42	2,52	2,25	2,20
1,3380	3,80	3,85	4,28	3,16	2,80	2,70
1,3390	4,58	4,67	5,15	3,80	3,35	3,20
1,3400	5,35	5,46	6,00	4,44	3,90	3,70
1,3410	6,10	6,24	6,90	5,08	4,45	4,20
1,3420	6,85	7,04	7,79	5,72	5,00	4,70
1,3430	7,60	7,84	8,65	6,36	5,55	5,56
1,3440	8,40	8,64	9,50	7,00	6,10	5,70
1,3450	9,15	9,44	10,40	7,64	6,65	6,67
1,3460	9,93	10,24	11,20	8,28	7,20	6,70
1,3470	10,70	11,05	12,10	8,92	7,75	7,20
1,3480	11,75	11,87	13,00	9,56	8,30	7,70
1,3490	12,25	12,68	13,90	10,20	8,85	8,20
1,3500	13,00	13,50	14,78		9,40	8,70
1,3510	13,78	14,32	15,67		10,00	9,20
1,3520	14,55	15,14	16,57		10,55	9,70
1,3530	15,35	15,97	17,45		11,10	10,2
1,3540	16,13		18,36			10,7
1,3550	16,88		19,28			11,20
1,3560	17,65		20,19			11,70
1,3570	18,43		21,09			12,20
1,3580	19,20		22,00			12,70
1,3590	20,00		22,91			13,20
1,3600	20,75		23,81			13,70
1,3610			24,79			14,20
1,3620			25,78			14,70
1,3630			26,69			15,20

*Показатели преломления водных растворов некоторых веществ*

$n_D^{20}$	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Натрия бензоат	NaBr	NaHCO <sub>3</sub>	NaI
1,3350	2,09	1,68	0,92	1,50	1,60	1,41
1,3360	3,10	2,61	1,39	2,26	2,40	2,10
1,3370	4,13	3,51	1,86	3,00	3,20	2,80
1,3380	5,15	4,39	2,35	3,74	4,00	3,49
1,3390	6,20	5,31	2,81	4,50	4,80	4,20
1,3400	7,35	6,19	3,26	5,24	5,60	4,88
1,3410	8,45	7,14	3,72	6,00	6,40	5,58
1,3420	9,65	8,04	4,18	6,76	7,20	6,27



1,3430	10,75	8,89	4,63	7,54	8,00	6,96
1,3440	11,80	9,82	5,07	8,32	8,80	7,65
1,3450	12,95	10,71	5,53	9,06	9,60	8,35
1,3460	14,05	11,61	6,00	9,81	10,40	9,04
1,3470	15,22	12,50	6,48	10,57		9,74
1,3480	16,34	13,40	6,95	11,32		10,44
1,3490	17,50	14,30	7,41	12,09		11,15
1,3500	18,70		7,88	12,88		11,85
1,3510	19,90		8,35	13,67		12,55
1,3520	21,10		8,83	14,46		13,26
1,3530	22,20		9,30	15,25		13,97
1,3540	23,45		9,77	16,03		14,67
1,3550	24,70		10,24	16,81		15,37
1,3560	25,85		10,71	17,60		16,05
1,3570	27,10		11,19	18,38		16,75
1,3580	28,40		11,66	19,16		17,45
1,3590	29,50		12,14	19,96		18,15
1,3600	30,75		12,63	20,77		18,85
1,3610	32,00		13,10	21,55		19,58
1,3620	33,35		13,58	22,35		20,28
1,3630	34,66		14,06	23,15		
1,3640	35,90		14,53	23,96		
1,3650	37,24		15,01	24,76		
1,3660	38,60		15,50	25,42		
1,3670	39,90		15,98			
1,3680	41,25		16,47			
1,3690	42,63		16,95			
1,3700	43,95		17,42			
1,3710	45,30		17,92			
1,3720	46,64		18,43			
1,3730	47,96		18,91			
1,3740	49,34		19,40			
1,3750	50,70		19,88			
1,3760	52,00		20,37			
1,3770			20,86			
1,3780			21,35			

Например, измеренный показатель преломления анализируемого вещества составил 1,3344. Табличные данные, близкие по величине измеренному значению следующие:

$n_D^{20}$	W(%)
1,3340	2,6
1,3350	3,2

Следовательно, для раствора с показателем преломления 1,3344 массовая доля составит:

$$W_x = 2,6 + (1,3344 - 1,3340) \frac{3,2 - 2,6}{1,3350 - 1,3340} = 2,84\%$$

### 3. Метод градуировочного (калибровочного) графика.

Готовят серию стандартных растворов анализируемого вещества, измеряют их показатель преломления. Строят график зависимости  $n = f(W)$ . Измерив показатель преломления анализируемого раствора, по графику находят его концентрацию.

## Вопросы

1. Какое явление лежит в основе рефрактометрии?
2. Объясните закон преломления Снеллиуса.
3. Что такое абсолютный и относительный показатели преломления? От каких факторов зависит относительный показатель преломления?
4. В чем заключаются достоинства и недостатки метода рефрактометрии? Для каких целей применяется рефрактометрия в фармацевтическом анализе?
5. Приведите схему рефрактометра Аббе. Объясните, каким образом проводятся рефрактометрические измерения.
6. Какими способами проводят расчет концентрации растворов веществ в рефрактометрии? Приведите расчетные формулы.
7. Объясните, что такое «рефрактометрический фактор». Как его определяют?

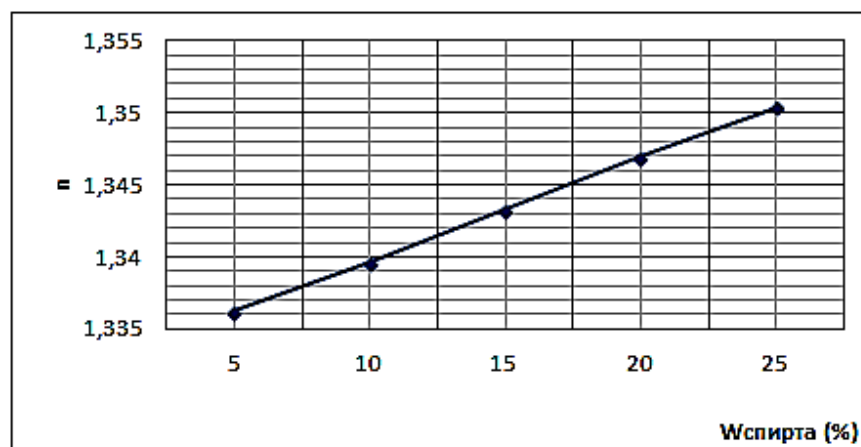
## ОБРАЗЦЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

**Задание 1.** Для определения концентрации этилового спирта в водном растворе были измерены показатели преломления стандартных растворов, результаты измерений представлены в таблице:

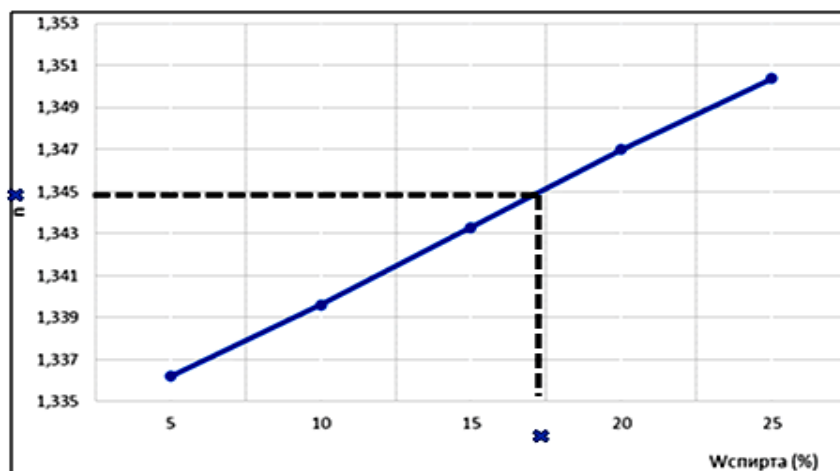
W(%) спирта,	5	10	15	20	55
$n_D^{20}$	1,3362	1,3396	1,3433	1,3470	1,3504

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,3450. Рассчитайте содержание этилового спирта в исследуемом растворе

**Решение.** На основании данных таблицы построим градуировочный график в координатах  $n = f(W)$ :



На основании измеренной величины показателя преломления исследуемого раствора по графику определяем его концентрацию – 17,00%.



**Ответ:** 17,00%

**Задание 2.** Навеску иодида натрия массой 0,7050 г перенесли в химический стакан, добавили 5,00 мл очищенной воды. Измерили показатель преломления полученного раствора  $n = 1,3504$ . Рассчитайте массовую долю иодида натрия в препарате. Воспользуйтесь необходимыми справочными таблицами.

**Решение:** Для решения воспользуемся рефрактометрической таблицей «Показатели преломления водных растворов некоторых веществ». В таблице отсутствует значение показателя преломления 1,3504, поэтому необходимо произвести расчет с применением **интерполяции**.

$$W_x = W_1 + (n_x - n_1) \frac{W_2 - W_1}{n_2 - n_1} (\%)$$

$$W_x = 11,85 + (1,3504 - 1,3500) \frac{12,55 - 11,85}{1,3510 - 1,3504} = 12,32\%$$

Тогда масса и массовая доля иодида натрия в исследуемом растворе равны:

$$m(\text{NaI}) = m(\text{p-ра}) \cdot W = (5+0,7) \cdot 0,1232 = 0,7022 \text{ г.}$$

$$W(\text{NaI})\% = \frac{0,7022}{0,7050} \cdot 100\% = 99,60\%.$$

**Ответ:** 99,60 %

**Задание 3.** Навеску калий иодида массой 0,5300 г перенесли в химический стакан и добавили 5,00 мл воды. Показатель преломления полученного раствора равен 1,3452. Рассчитайте содержание калий иодида в препарате, если рефрактометрический фактор калий иодида равен 0,00130, а показатель преломления воды при данной температуре 1,3330.

**Решение:** Для решения воспользуемся формулой:

$$W(\%) = \frac{n_x - n_0}{F}$$

$$W(\%) = \frac{1,3452 - 1,3330}{0,00130} = 9,38\%.$$

Тогда масса иодида калия в исследуемом растворе равна:

$$m(\text{NaI}) = m(\text{p-ра}) \cdot W = (5+0,53) \cdot 0,0938 = 0,5187 \text{ г.}$$

Массовая доля иодида натрия в препарате равна:

$$W(\text{NaI})\% = \frac{0,5187}{0,5300} \cdot 100\% = 97,87\%.$$

Ответ: 97.87%

### Задачи

1. Для определения рефрактометрического фактора  $F$  глюкозы были приготовлены стандартные растворы с содержанием глюкозы 1,00%, 3,00%, 5,00%, 10,00%. Измерены показатели преломления приготовленных растворов, они оказались равными 1,3344; 1,3373; 1,3401; 1,3472, соответственно. Рассчитайте рефрактометрический фактор глюкозы в данном диапазоне концентраций.

2. Навеску амидопирина массой 0,1450 г растворили в 5,00 мл очищенной воды, измерили показатель преломления  $n_x=1,3390$ . Для построения градуировочного графика приготовили серию стандартных растворов амидопирина, измерили показатель преломления, получили следующие данные:

$W, \%$	1,57	2,03	2,49	2,95	3,41
$n_D^{20}$	1,3365	1,3375	1,3385	1,3395	1,3405

Определите содержание амидопирина (в %) в препарате.

3. Определите содержание (%) пропилового спирта в водном растворе, показатель преломления которого равен 1,3470. Показатели преломления стандартных растворов пропанола имеют следующие значения:

$W, \%$	0	10	20	30	40
$n_D^{20}$	1,3330	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

4. Навеску  $\text{NaCl}$  массой 0,1000 г перенесли в химический стакан, добавили 5,00 мл очищенной воды. Измерили показатель преломления полученного раствора,  $n_x = 1,3362$ . Рассчитайте массовую долю  $\text{NaCl}$  в препарате. Воспользуйтесь необходимыми справочными таблицами.

5. Рассчитайте концентрацию анализируемых растворов лекарственных веществ, если измерения производились при указанной температуре:

Вещество	Температура, $t$ (°C)	Показатель преломления анализируемого раствора, $n$	Показатель преломления воды, $n_o$
Кислота аскорбиновая	15	1,3455	1,3340
Калия иодид	23	1,3458	1,3324
Кофеин-бензоат натрия	17	1,3420	1,3336
Гексаметилентетрамин	15	1,3440	1,3340
Барбитал натрий	25	1,3500	1,3320
Натрий салицилат	25	1,3490	1,3320

6. Навеску новокаина массой 0,2000 г перенесли в химический стакан, добавили 5,00 мл очищенной воды. Измерили показатель преломления полученного раствора  $n_x = 1,3414$ . Рассчитайте массовую долю новокаина в препарате. Воспользуйтесь необходимыми справочными таблицами.

7. Рассчитайте концентрацию кальция хлорида в растворе, если показатель преломления, измеренный при 20 °C равен 1,3564. Воспользуйтесь необходимыми справочными данными.

8. Навеску амидопирина массой 0,0500 г поместили в химический стакан и добавили 5,00 мл воды. Измерили показатель преломления полученного раствора,  $n_x = 1,3352$ . Рассчитайте массовую долю амидопирина в препарате. Воспользуйтесь необходимыми справочными данными.

9. Показатель преломления водного раствора гексаметилентетрамина, измеренный при 20°C, равен 1,3890. Показатели преломления двух стандартных растворов  $W_1\% = 30,45\%$  и  $W_2\% = 32,70\%$  равны 1,3870 и 1,3910, соответственно. Рассчитайте содержание (%) гексаметилентетрамина в этом растворе.

10. Навеску глюкозы массой 0,0980 г перенесли в химический стакан и добавили 5,00 мл очищенной воды. Измерили показатель преломления полученного раствора,  $n_x = 1,3357$ . Рефрактометрический фактор глюкозы равен 0,00142, а показатель преломления воды при данной температуре – 1,3330. Рассчитайте массовую долю (%) глюкозы в препарате.

**11.** Навеску аскорбиновой кислоты массой 0,1000 г перенесли в химический стакан и добавили 5,00 мл очищенной воды. Измерили показатель преломления полученного раствора,  $n_x = 1,3361$ . Рефрактометрический фактор аскорбиновой кислоты равен 0,0016, а показатель преломления воды при данной температуре – 1,3330. Рассчитайте массовую долю (%) аскорбиновой кислоты в препарате.

**12.** В ходе анализа хлорида кальция в растворе рефрактометрическим методом были получены следующие результаты:

	<i>Станд. раствор CaCl<sub>2</sub> с W<sub>1</sub>% = 2,40%</i>	<i>Станд. раствор CaCl<sub>2</sub> с W<sub>1</sub>% = 4,00%</i>	<i>Исследуемый раствор CaCl<sub>2</sub></i>	H <sub>2</sub> O
$n_D^{20}$	1,3360	1,3380	1,3370	1,3330

В рассматриваемом интервале концентраций раствора хлорида кальция наблюдается линейная зависимость между  $n$  и  $W\%$ . Рассчитайте:

- ❖ рефрактометрический фактор хлорида кальция в диапазоне концентраций 2,40–4,00%;
- ❖ массовую долю хлорида кальция в анализируемом растворе, используя для расчета рефрактометрический фактор;
- ❖ массовую долю хлорида кальция в анализируемом растворе, используя линейную интерполяцию.

**13.** В ходе анализа аскорбиновой кислоты в растворе рефрактометрическим методом были получены следующие результаты:

	<i>Станд. раствор аскорб. кислоты с W<sub>1</sub>% = 4,44%</i>	<i>Станд. раствор аскорб. кислоты с W<sub>1</sub>% = 6,36%</i>	<i>Исследуемый раствор CaCl<sub>2</sub></i>	H <sub>2</sub> O
$n_D^{20}$	1,3400	1,3430	1,3420	1,3330

Рассчитайте массовую долю (%) аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов*

1. МЕТОД РЕФРАКТОМЕТРИИ ОСНОВАН НА ЯВЛЕНИИ
  - 1) изменения прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую
  - 2) изменения плоскости поляризуемого света при прохождении через раствор
  - 3) поглощения излучения видимой области спектра
  - 4) испускания света определенной длины волны
  
2. ЕСЛИ ТЕМПЕРАТУРА ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ РАВНА 27 °С, ТО
  - 1) данное отклонение не критично для расчетов, можно использовать измеренный показатель преломления
  - 2) необходимо ввести в расчетной формуле поправку на температуру
  - 3) необходимо измерять показатель преломления только при температуре 20 °С
  - 4) ввести в формулу коэффициент 0,0002, независимо от того, насколько температура отличается от 20 °С
  
3. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
  - 1) показывает, на сколько отличается преломление света в растворах разных веществ
  - 2) показывает, во сколько раз меняется скорость света при переходе его из одной среды в другую
  - 3) показывает, во сколько раз отличается преломление света в растворе при разных температурах
  - 4) показывает, во сколько раз отличается скорость света при разных длинах волн
  
4. ОСНОВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ РЕФРАКТОМЕТРА ЯВЛЯЮТСЯ
  - 1) вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, призмы компенсатора, поворотная призма, окуляр



- 2) светофильтр, осветительное зеркало, вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, призмы компенсатора, поворотная призма
- 3) осветительное зеркало, вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, призмы компенсатора, поворотная призма, окуляр
- 4) вольфрамовая лампа, вспомогательная откидная призма, основная измерительная призма, конденсатор, поворотная призма, окуляр

5. ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕФРАКТОМЕТРИИ СЛУЖИТ

- 1) лампа накаливания
- 2) нагретый стержень
- 3) солнечный свет
- 4) водородная лампа

6. НЕДОСТАТКОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) узкий диапазон концентраций растворов определяемых веществ
- 2) невозможность определения в области низких концентраций веществ
- 3) длительность определения
- 4) необходимость использования дополнительных предварительных реакций

7. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЗАВИСИТ ОТ

- 1) концентрации анализируемого раствора
- 2) природы анализируемого вещества
- 3) температуры
- 4) давления
- 5) длины волны излучения

8. К ПРЕИМУЩЕСТВАМ РЕФРАКТОМЕТРИИ ОТНОСЯТСЯ

- 1) селективность определения
- 2) экспрессность

- 3) возможность определения индивидуальных веществ в их смесях
- 4) простота и доступность оборудования
- 5) возможность определения малых количеств анализируемых веществ

9. В РЕФРАКТОМЕТРИИ ПРИ НАСТРОЙКЕ ПРИБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА ПРИМЕНЯЮТ

- 1) вазелиновое масло
- 2) этиловый спирт
- 3) хлороформ
- 4) воду очищенную

10. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДЫ ОЧИЩЕННОЙ ПРИ 20°C РАВЕН

- 1) 1,3330
- 2) 1,3320
- 3) 1,3340
- 4) 1,3350

## ГЛАВА 2

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### *Основные хроматографические параметры*

Общее время удерживания  $t_R$  складывается из двух составляющих, а именно, времени пребывания вещества в неподвижной фазе ( $t_s$ ) и времени пребывания вещества в подвижной фазе ( $t_m$ ):

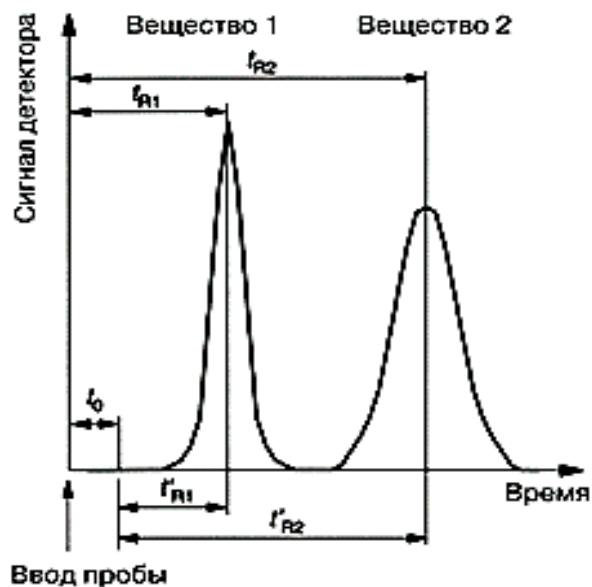
$$t_R = t_s + t_m$$

На хроматограмме общее время удерживания определяется как время от момента ввода пробы до регистрации максимума пика на хроматограмме, то есть это время, за которое вещество доходит от места ввода пробы до детектора.

Значение  $t_m$  – «мертвое» время колонки, равно времени прохождения через колонку несорбирующегося в данных условиях компонента. Соответствует времени, за которое **молекулы подвижной фазы** проходят через колонку.

Исправленное («чистое») время удерживания – это время удерживания, уменьшенное на величину «мертвого» времени

$$t'_R = t_R - t_m$$



## *Хроматограмма и некоторые ее характеристики*

➤ *Удерживаемый объем  $V_R$*  – это объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество.

$$V_R = t_R \cdot F,$$

где  $F$  – объемная скорость потока подвижной фазы, (мл/с или мл/мин).

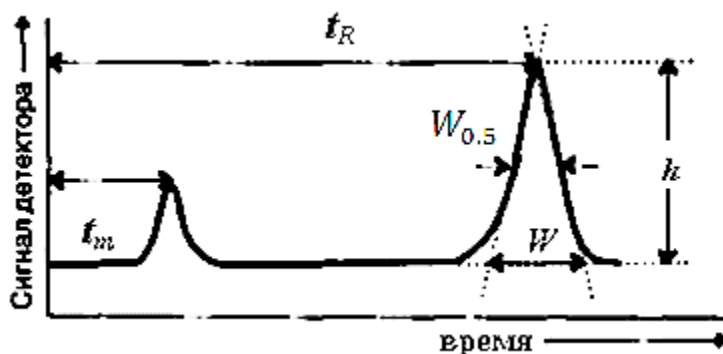
➤ *Исправленный удерживаемый объем  $V'_R$*

$$V'_R = t'_R \cdot F, \text{ или } V'_R = V_R - V_m$$

➤ *Высота хроматографического пика,  $h$ .*

➤ *Ширина пика у его основания,  $W$  (или  $W_b$ ).*

➤ *Ширина пика на половине его высоты  $W_{0.5}$ .*



➤ *Площадь хроматографического пика,  $S$ ,*

$$S = h \cdot W_{0.5}$$

➤ *Коэффициент распределения  $D$ ,*

$$D = \frac{C_S}{C_m},$$

где  $C_m, C_S$  – концентрации анализируемого вещества в подвижной и неподвижной фазах, соответственно.

*Удерживаемые объемы и коэффициент распределения связаны следующим соотношением:*

$$V_R = V_m + DV_S; \quad V'_R = DV_S,$$

где  $V_m$  – объем подвижной фазы,  $V_S$  – объем неподвижной фазы.

➤ *Фактор удерживания  $k'$  –*

$$k' = \frac{t_R}{t_m}; \quad k' = \frac{V'_R}{V_m}$$

➤ Фактор разделения  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k'_2}{k'_1}$$

➤ Число теоретических тарелок  $N$ , высота эквивалентная теоретической тарелке  $H$ , как количественные характеристики колонки связаны следующим соотношением:

где  $L$  – длина колонки.

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

Число теоретических тарелок  $N$  рассчитывают по формуле :

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W} \right)^2 \quad \text{или} \quad N = 5,54 \left( \frac{t_R}{W_{0.5}} \right)^2$$

Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением  $R_S$ :

$$R_S = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \quad R_S = \frac{1,18(t_{R2} - t_{R1})}{W_{0.51} + W_{0.52}}$$

где  $t_{R2}, t_{R1}$  – времена удерживания разделяемых компонентов 2 и 1;  $W_1, W_2$  – ширина их пиков у основания. Разделение считается полным, если  $R_S \geq 1,5$ .

Влияние параметров хроматографической колонки на разрешение хроматографических пиков описывается в формуле:

$$R_S = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k'_2}{1 + k'_2} \right)$$

Число тарелок для достижения требуемого разрешения можно рассчитать:

$$N_{req} = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left( \frac{1 + k'_2}{k'_2} \right)^2$$

Эффективное число теоретических тарелок:

$$N_{eff} = 16R^2 \left( \frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2$$

## **Идентификация веществ методами хроматографического анализа**

Для идентификации компонентов смеси в хроматографии используют параметры удерживания – *время удерживания, объем удерживания*, а также *индексы удерживания*.

Для учета влияния случайных факторов применяют *относительные времена удерживания и относительные объемы удерживания*:

$$t_{\text{отн}}(x) = \frac{t'_{R(x)}}{t'_{R(cm)}}$$

где  $t'_{R(x)}$  – исправленное время удерживания анализируемого вещества;  $t'_{R(cm)}$  – исправленное время удерживания стандарта.

Индексы удерживания Ковача характеризуют удерживания вещества X на колонке с определенной неподвижной фазой при температуре  $t$  °C относительно двух  $n$ -алканов с числом углеродных атомов  $n$  и  $n+p$ . Индексы удерживания рассчитывают линейной интерполяцией логарифмов исправленных времен удерживания при соблюдении условия:  $t'_{R(n)} < t'_{R(X)} < t'_{R(n+p)}$

$$I = 100n + 100p \frac{\lg t'_{R(X)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+p)} - \lg t'_{R(n)}}$$

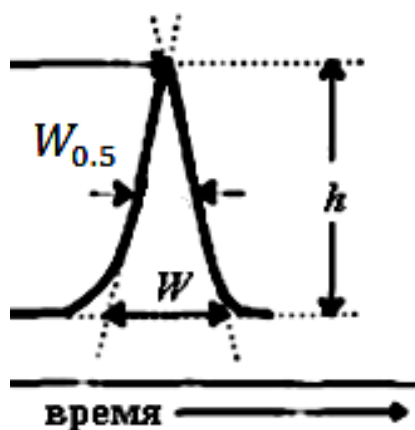
### **Методы количественного анализа в хроматографии**

В основе количественного хроматографического анализа лежит зависимость *высоты и площади хроматографического пика, или произведения высоты пика на отрезок нулевой линии, соответствующей времени удерживания, от концентрации анализируемого вещества*.

Площадь хроматографического пика, в зависимости от его формы, может быть определена различными способами:

- ❖ с использованием интегратора;
- ❖ как произведение высоты пика на

ширину пика на половине его высоты  $S = h \cdot W_{0.5}$  ;



❖ как площадь треугольника, полученного при проведении касательных к сторонам пика и точкам их пересечения с нулевой линией.

При неполном разделении пиков или гауссовых формах пиков применяют иные способы определения площади пика.

Количественный анализ проводят следующими методами: *абсолютной калибровки, внутренней нормализации и внутреннего стандарта.*

*Метод абсолютной калибровки.* Строят график зависимости высоты или площади хроматографического пика от содержания определяемого вещества в стандартных смесях.

*Метод внутренней нормализации.* Сумму хроматографических параметров – площадей или высот пиков – принимают за 100%. Долю определяемого компонента рассчитывают как отношение высоты или площади пика к сумме высот или площадей всех пиков:

$$W_i(\%) = \frac{S_i}{\sum S} 100\%$$

При неодинаковой чувствительности детектора к компонентам анализируемой смеси для каждого компонента определяют поправочные коэффициенты  $f$  к площадям или высотам их пиков. Поправочный коэффициент определяют на основании хроматограмм бинарных смесей, состоящих из определяемого вещества и стандарта.

$$f = \frac{S_{cm} C_i}{S_i C_{cm}} \quad \text{или} \quad f = \frac{h_{cm} C_i}{h_i C_{cm}}$$

*Метод внутреннего стандарта.* К анализируемой пробе добавляют известное количество стандартного вещества, не содержащегося в анализируемой пробе, далее хроматографируют. Рассчитывают содержание вещества по следующей формуле:

$$C_i = \frac{S_i}{S_{cm}} f C_{cm} ,$$

где  $C_{cm}$  – концентрация внутреннего стандарта, введенного в пробу в % или г/л;  $f$  – поправочный коэффициент. Поправочный коэффициент может не использоваться, если он находится в пределах 0,8–1,2.

*Метод внешнего стандарта (метод сравнения).* Концентрацию определяемого вещества  $X$  определяют путем сравнения высот или

площадей хроматографических пиков определяемого вещества в исследуемом растворе и стандартном растворе определяемого вещества.

$$C_x = \frac{S_x}{S_{cm}} C_{cm} \quad C_x = \frac{h_x}{h_{cm}} C_{cm}$$

*Метод добавок.* Концентрацию определяемого вещества  $X$  определяют путем сравнения высот или площадей хроматографических пиков определяемого вещества в исследуемом растворе и в исследуемом растворе с добавкой известного количества определяемого вещества.

$$C_x = C_{cm} \cdot \frac{S_x}{S_{cm+x} - S_x} \quad C_x = C_{cm} \cdot \frac{h_x}{h_{cm+x} - h_x}$$

### Вопросы

1. Как классифицируют методы хроматографического анализа (по механизму разделения веществ, по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по технике выполнения, по цели хроматографирования)?
2. Опишите основные механизмы разделения в методах хроматографического анализа.
3. Дайте характеристику хроматограмм в плоскостной и колоночной хроматографии.
4. Каковы способы получения хроматограмм?
5. Опишите основные хроматографические параметры в плоскостной и колоночной хроматографии, используемые для количественного и качественного анализа.
6. В чем сущность теории теоретических тарелок?
7. Опишите сущность кинетической теории Ван-Деемтера и Клинкенберга.
8. Как оценить эффективность хроматографического разделения?
9. В чем состоит принцип действия дифференциальных детекторов в хроматографии: катарометра, термоионного, пламенно-ионизационного?



- 10.** На чем основаны методы газовой хроматографии? Какие вещества могут быть определены методами газовой хроматографии?
- 11.** Опишите схему газового хроматографа, охарактеризуйте основные узлы: систему ввода пробы, колонки, детекторы.
- 12.** Какие неподвижные фазы применяют в газожидкостной хроматографии? Какие требования к ним предъявляют?
- 13.** Какие носители неподвижных фаз применяют в газовой хроматографии? Какие требования к ним применяют?
- 14.** Какие подвижные фазы применяют в газовой хроматографии? Какие требования к ним предъявляют?
- 15.** Какие неподвижные фазы применяют в газоадсорбционной хроматографии? Какие требования к ним предъявляют?
- 16.** Как температура влияет на процесс хроматографирования в газовой хроматографии?
- 17.** Как проводят качественный и количественный анализ веществ в колоночной хроматографии?
- 18.** Охарактеризуйте методы высокоэффективной жидкостной хроматографии.
- 19.** Какие подвижные и неподвижные фазы применяют в нормально-фазовой и обращено-фазовой хроматографии распределительной ВЭЖХ?
- 20.** Какие неподвижные фазы применяют в адсорбционной ВЭЖХ?
- 21.** Какие неподвижные фазы применяют в ионообменной хроматографии?
- 22.** Опишите схему жидкостного хроматографа: систему ввода пробы, колонки, детекторы.
- 23.** Качественный и количественный анализ веществ в колоночной хроматографии.
- 24.** ТСХ. Основы метода, методика эксперимента.
- 25.** ТСХ. Качественный и количественный анализ веществ.

26. Ионообменная хроматография. Основы метода. Типы ионитов, их строение.

27. Ионообменная хроматография. Применение метода. Высокоэффективная ионообменная хроматография.

28. Хроматографировали образец смеси веществ в присутствии свидетеля, наличие которого предполагали в пробе. После проявления хроматограммы выяснилось, что анализируемый образец представляет собой смесь пяти веществ, причем вещество свидетель в пробе отсутствовало. Нарисуйте, как бы могла выглядеть такая хроматограмма.

29. Хроматографировали образец смеси веществ в присутствии двух свидетелей, наличие которых предполагали в пробе. После проявления хроматограммы выяснилось, что анализируемый образец представляет собой смесь трех веществ, причем одно из веществ свидетелей в пробе присутствовало. Нарисуйте, как бы могла выглядеть такая хроматограмма.

### ОБРАЗЦЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

*Задание 1.* Была получена хроматограмма со следующими характеристиками:

	<i>Общее время удерживания (мин)</i>	<i>Ширина пика у основания (мин)</i>	<i>Длина колонки (см)</i>	<i>Объем неподвижной фазы (мл)</i>	<i>Объем подвижной фазы (мл)</i>
<i>Пик компонента А (неудерживаемый компонент смеси)</i>	1,20		28,30	6,20	3,60
<i>Пик компонента Б</i>	5,64	0,25			
<i>Пик компонента В</i>	8,04	0,35			

*Рассчитайте:*

- А. объемную скорость подвижной фазы;*
- В. число теоретических тарелок;*
- С. высоту, эквивалентную теоретической тарелке;*
- Д. фактор разделения (коэффициент селективности) веществ Б и В;*
- Е. разрешение разделения веществ Б и В.*

*Решение:*

А. Если известно, что «мертвое» время колонки равно 1,20 мин, а объем подвижной фазы в колонке равен 3,6 мл, тогда  $V_m = t_m \cdot F$ , отсюда

$$F = \frac{V_m}{t_m} = \frac{3,6}{1,2} = 3,00 \text{ мл/мин.}$$

В. Число теоретических тарелок для для веществ Б и В:

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

$$N_B = 16 \left( \frac{5,64}{0,25} \right)^2 = 8143 \text{ т. т.}; \quad N_V = 16 \left( \frac{8,04}{0,35} \right)^2 = 8293 \text{ т. т.}$$

С. Высота, эквивалентная теоретической тарелке:

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

$$H = \frac{283 \text{ мм}}{8293} = 0,0340 \text{ мм.}$$

Д. Фактор разделения (коэффициент селективности) можно рассчитать из уравнения:

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{8,04 - 1,20}{5,64 - 1,20} = 1,54.$$

Е. Величина разрешения можно рассчитать по формуле:

$$R_S = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} = \frac{2(8,04 - 5,64)}{0,25 + 0,35} = 8,0$$

Величина разрешения больше 1,5 и показывает, что пики компонентов Б и В на хроматограмме разделены полностью до базовой линии.

*Задание 2.* При газожидкостном разделении углеводов было установлено, что на хроматографической колонке в определенных условиях были получены следующие данные: время удерживания воздуха (неудерживаемого компонента) составляет 1,72 мин, а углеводов:

Углеводород	Время удерживания, мин
Воздух (неудерживаемый компонент)	1,72
н-гептан	9,63
2-метилгептан	12,40
циклогептан	13,19
н-октан	14,21

Рассчитайте индексы удерживания Ковача для 2-метилгептана и циклогептана.

*Решение:* Рассчитаем исправленные времена удерживания углеводородов:

$$t'_R = t_R - t_m$$

Углеводород	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин
Воздух (неудерживаемый компонент)	1,72	
<i>n</i> -гептан	9,63	9,63 – 1,72 = 7,91
2-метилгептан	12,40	12,40 – 1,72 = 10,68
циклогептан	13,19	13,19 – 1,72 = 11,47
<i>n</i> -октан	14,21	14,21 – 1,72 = 12,49

Затем рассчитаем индексы удерживания Ковача 2-метилгептана и циклогептана:

$$I(2 - \text{метилгепт.}) = 100 \left[ 7 + \frac{\lg 10,68 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 7,91} \right] = 766$$

$$I(\text{циклогепт.}) = 100 \left[ 7 + \frac{\lg 11,47 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 11,47} \right] = 781.$$

**Задание 3.** При газохроматографическом определении содержания эвкалиптола в качестве внутреннего стандарта использовали ментол. Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей 0,010 % (масс.) эвкалиптола и 0,010 % (масс.) ментола и получили их хроматографические пики высотой 5,42 и 6,20 см, соответственно. В анализируемый образец ввели 0,010 % (масс.) стандарта и получили хроматограмму, высоты пиков эвкалиптола и ментола составили 5,88 и 7,41 см, соответственно. Рассчитайте массовую долю эвкалиптола в пробе.

*Решение:* Вычислим поправочный коэффициент по формуле:

$$f = \frac{h_{\text{мент}} W_{\text{ЭВК}}}{h_{\text{ЭВК}} W_{\text{мент}}}$$

Поскольку концентрации эвкалиптола и ментола равны, формула принимает вид:

$$f = \frac{h_{\text{ст}}}{h_{\text{ЭВК}}} = \frac{5,42}{6,20} = 0,874.$$

Содержание эвкалиптола в пробе по результатам хроматографирования анализируемого раствора рассчитываем по формуле:

$$W_{\text{ЭВК}} = \frac{h_{\text{ЭВК}}}{h_{\text{МЕНТ}}} f W_{\text{МЕНТ}} = \frac{5,88 \cdot 0,874 \cdot 0,01}{7,41} = 0,006935\%$$

**Задание 4.** Определите массовую долю бутана в смеси алканов по следующим данным:

Вещество	пропан	бутан	пентан	гексан
S, мВ×мин	45	66	14	29

**Решение:** Вычисление произведем с использованием метода внутренней нормализации:

$$W_i(\%) = \frac{S_i}{\sum S} 100\%$$

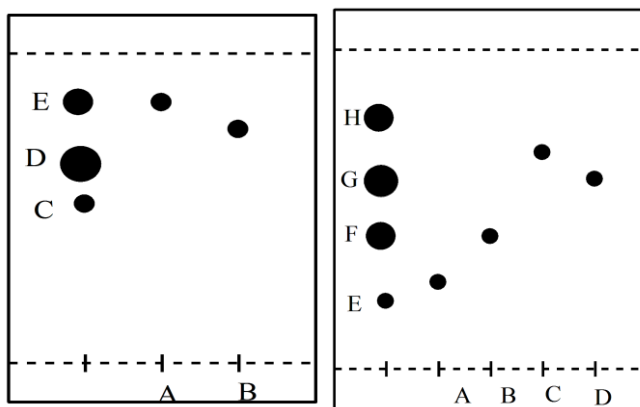
$$W_{\text{бутан}}(\%) = \frac{66}{45 + 66 + 14 + 29} 100\% = 42,86\%.$$

### Задачи

**1.** Рассчитайте число теоретических тарелок, величины ВЭТТ и разрешения, а также массовую долю (в %) веществ методом внутренней нормализации при газохроматографическом разделении смеси изопропанола и *n*-пропанола в колонке длиной 1000 мм, если на хроматограмме получены следующие характеристики пиков разделяемых веществ:

- ❖ для *изопропанола* – расстояние удерживания 17,50 мм; высота пика – 52,50 мм; ширина пика на половине его высоты – 2,50 мм;
- ❖ для *n-пропанола* – расстояние удерживания 32,50 мм; высота пика – 40,00 мм; ширина пика на половине его высоты – 3,75 мм.

**2.** Рассчитайте величины *Rf* для компонентов анализируемой смеси и веществ свидетелей, укажите какие из веществ являются идентичными.



3. В результате хроматографического разделения методом ТСХ смеси бензойной и *n*-аминобензойной кислот с использованием в качестве подвижной фазы смеси гексан-ацетон (56:44) найдены значения  $R_f$  равные 0,54 и 0,30, соответственно. Рассчитайте относительные величины  $R_f$ , если для стандарта – *o*-хлорбензойной кислоты –  $R_f = 0,48$ . Рассчитайте коэффициент разделения бензойной и *n*-аминобензойной кислот.

4. При газохроматографическом анализе очищенного продукта на содержание метилэтилкетона в качестве внутреннего стандарта использовали *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050 % (масс.) МЭК и *трет*-ББ и получили хроматографические пики высотой 3,20 и 4,20 мВ, соответственно. При анализе продукта в образец ввели 0,045 % (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков МЭК и *трет*-ББ составили 3,70 и 4,11 мВ, соответственно. Какова массовая доля МЭК в пробе?

5. На газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором методом внутреннего стандарта был определен этанол в крови. В качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол. При анализе раствора, содержащего 2 мг/мл этанола и 2 мг/мл этилбензола, получены хроматографические пики площадью 401 и 859 мВ·мин, соответственно. Для определения этанола, к 1,00 мл образца добавили 2,00 мг этилбензола и получили хроматограмму, на которой площадь пика этанола составляет 425 мВ·мин, этилбензола – 1230 мВ·мин. Рассчитайте концентрацию (мг/мл) этанола в крови.

6. При интегрировании хроматограммы смеси алканов получили следующие данные:

Вещество	Пропан	Бутан	Пентан	Гексан
S, мВ·мин	45	66	14	29

Пики других веществ отсутствовали. Рассчитайте содержание (в %) бутана в газовой смеси.

7. Для количественного определения фенола в сточных водах методом жидкостной хроматографии были приготовлены стандартные растворы фенола и после подготовки пробы записаны их хроматограммы:

$c(\text{фенола}), \text{мг/л}$	1	2	5	10	20
$S(\text{фенола}), \text{мАУ} \cdot \text{мин}$	21,23	29,96	71,73	122,54	255,21

Определите концентрацию фенола, если площадь пика на хроматограмме раствора, приготовленного из сточной воды города Н, составляет 99,23 мАУ·мин.

8. При количественном определении кофеина в образце таблеток приготовили исследуемый раствор, растворив навеску измельченных таблеток массой 450,0 мг в мерной колбе объемом 50,00 мл. Площадь пика кофеина на хроматограмме исследуемого раствора составила 258,424 мАУ·мин. Рассчитайте массовую долю кофеина в таблетках, если на хроматограмме стандартного раствора кофеина ( $c = 1,00 \text{ мг/мл}$ ) площадь пика составляет 223,445 мАУ·мин.

9. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по данным, полученным методом газовой хроматографии:

Компоненты смеси	S, мм <sup>2</sup>	k
Метан	207	1,23
Этан	4	1,15

10. При ГЖХ анализе препарата «Аевит» (10%-ный масляный раствор смеси витаминов А и Е) на хроматограмме зафиксировали 6 пиков со следующими характеристиками:

№ пика	1	2	3	4	5	6
S, мм <sup>2</sup>	195	16	10	20	6	342,5

Пики **1** и **6** относятся к витаминам А и Е, соответственно, пики **2-5** – к примесям. Рассчитайте методом внутренней нормировки массовую долю (в %) витаминов А и Е в препарате «Аевит», а также сумму примесей.

**11.** Для этанола и метанола в капиллярной колонке для газовой хроматографии получили времена удерживания 370 и 385 с и ширину пиков у основания  $w_b$  16,0 и 17,0 с, соответственно. Рассчитайте число теоретических тарелок и разрешение пиков.

**12.** Для определения содержания кальция хлорида в растворе методом ионообменной хроматографии, аликвоту исследуемого раствора объемом 10,00 мл пропустили через хроматографическую колонку с сильнокислотным катионитом в  $H^+$ -форме и после промывания колонки водой собранный элюат оттитровали 10,05 мл 0,1022М раствора NaOH. Рассчитайте титр кальция хлорида в анализируемом растворе. Напишите схему реакции ионного обмена, обоснуйте выбор ионита для проведения анализа.

**13.** При анализе методом ТСХ смеси, содержащей предположительно пропазин и дипразин с применением веществ-свидетелей, была получена хроматограмма, подтверждающая наличие двух компонентов в смеси. На хроматограмме расстояние от линии старта до линии фронта составило 100 мм, расстояние от линии старта до центров пятен компонентов 1 и 2 анализируемой смеси составило 38 и 79 мм, соответственно. Расстояние от линии старта до центров пятен веществ-свидетелей: пропазина – 40 мм, дипразина – 78 мм. Рассчитайте  $R_f$  для каждого компонента смеси и свидетелей, оцените идентичность компонентов 1 и 2 в анализируемой смеси.

**14.** Провели хроматографическое разделение смеси, содержащей  $\alpha$ -токоферилацетат и изофитол на капиллярной колонке длиной 20 м. Характеристики хроматографических пиков на хроматограмме следующие:

	<i>W, мм</i>	<i>Расстояние на хроматограмме от момента ввода пробы до максимума хроматографического пика, мм</i>
<i><math>\alpha</math>-токоферилацетат</i>	7	153
<i>изофитол</i>	3	61



Рассчитайте число теоретических тарелок и высоту эквивалентную теоретической тарелке капиллярной колонки.

**15.** Для разделения меди (II) и железа(III) методом ионообменной хроматографии к анализируемому раствору прибавили сульфосалициловую кислоту и аммиак, при этом катионы меди образовали аммиакатный комплекс, а катионы железа – сульфосалицилатный. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку с катионитом в  $H^+$ -форме и для полного удаления сульфосалицилатного комплекса железа колонку промыли раствором сульфосалициловой кислоты, а затем водой. Далее колонку элюировали раствором соляной кислоты, получили 50,00 мл элюата. Определение в нем меди (II) проводили иодометрически – к аликвоте элюата объемом 10,00 мл добавили калий иодид, после чего оттитровали 6,70 мл 0,03041М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массу меди в анализируемом растворе. Напишите схемы реакций, протекающих на катионите при пропускании через него раствор, содержащий комплексы меди (II) и железа(III), и при элюировании катионита.

**16.** Углеводороды определяли методом ГХ на хроматографической колонке длиной 2 м, меняя скорость потока. Получили следующие результаты для декана:

	<i>Режимы хроматографирования</i>		
	<i>скорость 1</i>	<i>скорость 2</i>	<i>скорость 3</i>
«Мертвое» время	18,2 с	8,0 с	5,0 с
Время удерживания декана, с	2020	888	558
Ширина пика у основания, с	223	99	68

Рассчитайте:

- ❖ скорость потока газа-носителя в каждом случае;
- ❖ число теоретических тарелок;
- ❖ высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

**17.** Навеску NaCl массой 0,7520 г растворили в воде в мерной колбе объемом 100,0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл пропустили со скоростью 3 мл/мин через колонку катионитом КУ-2 в

H<sup>+</sup>-форме, после чего промыли водой до нейтральной среды. Полученный элюат оттитровали 14,25 мл 0,0900М NaOH. Рассчитайте массовую долю (%) хлорида натрия в препарате.

**18.** Рассчитайте индекс удерживания Ковача для неизвестного лекарственного вещества, исправленное время удерживания которого составляет 298 с, а исправленные времена удерживания: *гексадекана* – 170 с; *гептадекана* – 325 с. Какие из перечисленных веществ имеют близкое значение индекса удерживания: *ибупрофен* (1631), *дипиридамол* (1640), *промедол* (1652), *изониазид* (1652), *изониазид* (1670), *парацетамол* (1687)?

**19.** Навеску образца ноотропила массой 0,1000 г растворили в очищенной воде в мерной колбе объемом 250,0 мл. Пробу полученного раствора объемом 1,00 мкл ввели в испаритель газового хроматографа. Рассчитайте массовую долю ноотропила в исследуемом образце, если площадь пика ноотропила на хроматограмме анализируемого раствора составляет 160 мм<sup>2</sup>, а при хроматографировании 1,00 мкл стандартного раствора ноотропила с концентрацией 500,0 мкг/мл площадь пика ноотропила составила 219 мм<sup>2</sup>.

**20.** Навеску препарата фенбендазола массой 0,4930 г растворили в мерной колбе объемом 50,00 мл в смеси ДМФА и ацетонитрила. Аликвоту полученного раствора объемом 5,00 мл разбавили в мерной колбе 50,00 мл. При хроматографировании 5,00 мкл полученного раствора был получен пик фенбендизола площадью 7670 ед. При хроматографировании в аналогичных условиях 5,00 мкл стандартного раствора фенбендизола с концентрацией 100,0 мкг/мл, площадь его пика составила 11600 ед. Рассчитайте массовую долю фенбендазола в препарате.

**21.** Лекарственный препарат, состоящий из ментола и изоментола с незначительной примесью неоментола, анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях: длина колонки – 3000 мм с внутренним диаметром 3 мм; неподвижная жидкая фаза – полиэтиленгликольадипинат; газ-носитель – гелий. На полученной хроматограмме имеется 3 пика разделенных компонентов смеси со следующими характеристиками:

	<i>Расстояние от начала хроматограммы до максимума пика на хроматограмме, мм</i>	<i>b<sub>1/2</sub>, мм</i>	<i>h, мм</i>
неоментол	81	3	2
ментол	97,5	4	198
изоментол	107	4	53,5

Рассчитайте:

- ❖ число теоретических тарелок;
- ❖ высоту, эквивалентную теоретической тарелке;
- ❖ степень разделения;
- ❖ массовую долю каждого компонента разделяемой смеси.

**22.** Примеси растворителя изопропанола в лекарственном препарате амиодарон определяли методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта *n*-пропанола. Поправочный коэффициент для *n*-пропанола, определенный экспериментально с использованием эталонных смесей *n*-пропанола и изопропанола равен 2,56. Для проведения анализа навеску амиодарона массой 0,3000 г растворили в 3,00 мл раствора *n*-пропанола в ледяной уксусной кислоте с содержанием *n*-пропанола 0,0002 г/мл. Микрошприцем отобрали аликвоту полученного раствора объемом 3 мкл и ввели в испаритель хроматографа. Площадь пиков на хроматограмме оказались равными:  $S_{ст} = 24$ ;  $S_x = 21$  (единицы измерения площади одинаковы). Рассчитайте содержание (%) изопропанола в лекарственном препарате амиодарон.

**23.** Для определения содержания остатков растворителя метанол в препарате D-пантотенате кальция методом ГЖХ 250,0 мг лекарственного препарата растворили в мерной колбе объемом 10,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 2,00 мл хроматографировали на газовом хроматографе. Для приготовления стандартного раствора 125,0 мг метанола растворили в воде в мерной колбе объемом 1,00 л. Аликвоту полученного раствора объемом 2,00 мл хроматографировали на газовом хроматографе при аналогичных условиях. Соотношение площадей пиков на хроматограмме стандартного и анализируемого растворов равно  $S_x/S_{ст} = 0,4$ . Рассчитайте содержание (%) метанола в D-пантотенате кальция.

**24.** Смесь аланина и фенилаланина разделили на пластинке ТСХ, и получили следующие результаты: расстояние от линии старта до центра пятен равны 45 мм (диаметр пятна 9 мм) и 70 мм (диаметр пятна 12 мм). Расстояние от линии старта до линии финиша – 100 мм. Рассчитайте  $R_f$  для аланина и фенилаланина.

**25.** Для определения содержания  $\text{CaCl}_2$  в растворе применили метод ионообменной хроматографии. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10,00 мл пропустили через колонку с сильнокислотным катионитом КУ-2 в Н-форме и после промывания колонки водой, собранный элюат оттитровали 10,05 мл 0,1022 М NaOH. Напишите уравнение реакции ионного обмена между катионитом и анализируемым раствором. Рассчитайте титр  $\text{CaCl}_2$  в анализируемом растворе. Можно ли применить для анализа анионит?

**26.** Для определения содержания  $\text{AlCl}_3$  в растворе применили метод ионообменной хроматографии. Аликвоту анализируемого раствора объемом 10,00 мл пропустили через колонку с сильнокислотным катионитом КУ-2 в  $\text{H}^+$ -форме и после промывания колонки водой, собранный элюат оттитровали 16,35 мл 0,1005 М NaOH. Напишите уравнение реакции ионного обмена между катионитом и анализируемым раствором. Рассчитайте титр  $\text{AlCl}_3$  в анализируемом растворе. Можно ли применить для анализа анионит?

**27.** При определении хлорид-ионов методом ионообменной хроматографии аликвоту анализируемого раствора объемом 10,00 мл пропустили через колонку с сильноосновным анионитом АВ-17 в  $\text{OH}^-$ -форме, а собранный элюат оттитровали 12,34 мл 0,09045 М раствором HCl. Напишите уравнение реакции ионного обмена, рассчитайте титр хлорид-ионов в анализируемом растворе.

**28.** Примесь растворителя метанол в лекарственном препарате антипирин определяют методом ГЖХ с использованием стандартного раствора метанола. Для приготовления анализируемого раствора навеску антипирина массой 1,000 г растворили в мерной колбе объемом 10,00 мл. Для приготовления стандартного раствора 0,1000 г метанола растворили в

мерной колбе объемом 100,0 мл. Оба раствора хроматографировали в одинаковых условиях, измерили площади пиков анализируемого и стандартного растворов, нашли соотношение  $S_x/S_{cm} = 0,1$ . Рассчитайте содержание (%) метанола в антипирине.

**29.** Содержание четырех примесей в лекарственном препарате ламивудина определяли с использованием ВЭЖХ методом внутренней нормализации. После обработки хроматограмм площади (в относительных единицах) пиков основного вещества и примесей оказались равными: ламивудин – 49; 2R-карбоксихлорогенная кислота – 0,50; салициловая кислота – 0,25; цитозин – 0,15; неидентифицированная примесь – 0,10. Рассчитайте содержание (%) основного вещества в препарате.

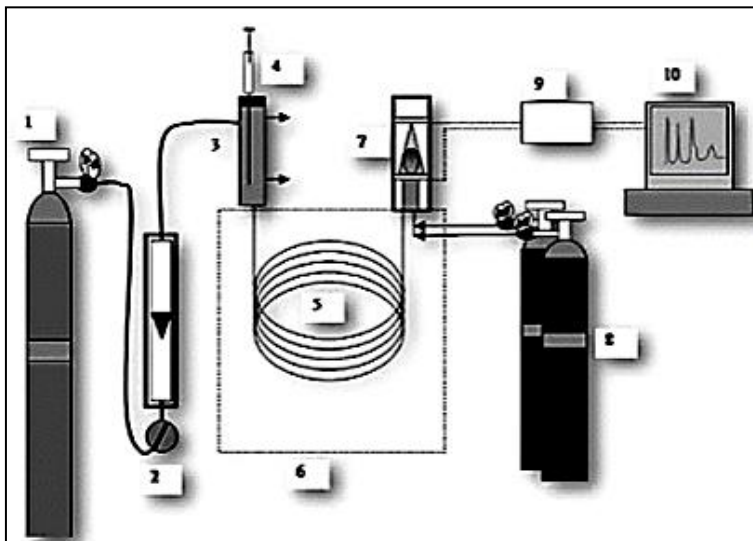
**30.** Содержание нитроглицерина в таблетках препарата нитроглицерин определяют методом ВЭЖХ с использованием стандартного раствора нитроглицерина. Для приготовления стандартного раствора навеску образца, содержащего 10 мг нитроглицерина, растворяют в мерной колбе объемом 25,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл разбавляют в мерной колбе объемом 50,00 мл. Для приготовления анализируемого раствора взвешивают и измельчают 20 таблеток препарата, растворяют в мерной колбе объемом 25,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 10,00 мл разбавляют в мерной колбе объемом 50,00 мл. Хроматографируют последовательно анализируемый и стандартный растворы нитроглицерина, измеряют площади пиков нитроглицерина на хроматограммах анализируемого и стандартного растворов и получают соотношение  $S_x/S_{cm} = 0,98$ . Рассчитайте массу нитроглицерина и массовую долю нитроглицерина в одной таблетке препарата, если масса одной таблетки составляет 60,00 мг.

**31.** Какой должна быть высота эквивалентная теоретической тарелке (мм), чтобы в колонке длиной 150 см ширина пика для вещества со временем удерживания 5,00 мин была равна 20,00 с?

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов*

1. В СХЕМЕ ХРОМАТОГРАФА ПОД ЦИФРОЙ 6 МОЖЕТ БЫТЬ ОБОЗНАЧЕН



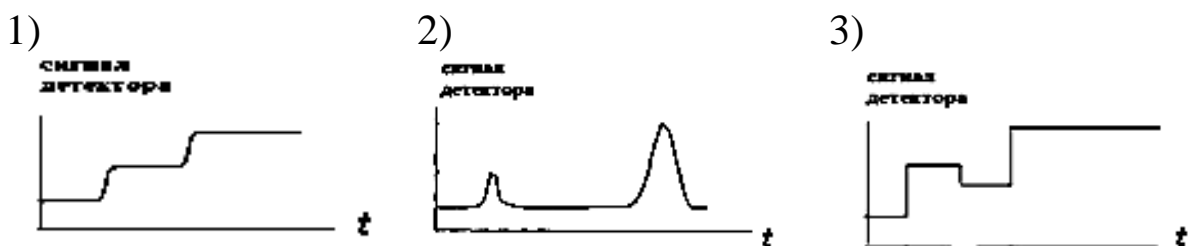
- 1) кюветное отделение
  - 2) набивная колонка
  - 3) инжектор
  - 4) катарометр
  - 5) термостат
  - 6) пламенно-ионизационный детектор
2. РАСТВОРИТЕЛИ РАСПОЛОЖЕНЫ В ПОРЯДКЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ ЭЛЮИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ В ОТНОШЕНИИ СИЛИКАГЕЛЯ В РЯДУ
- 1) гексан – хлороформ – этилацетат – метанол – демилформаид
  - 2) хлороформ – этилацетат – диметилформаид – метанол – гексан
  - 3) диметилформаид – метанол – этилацетат – хлороформ – гексан
  - 4) этилацетат – хлороформ – метанол – гексан – диметилформаид
3. ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, ПРИМЕНЯЕМЫМИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ В КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ЯВЛЯЮТСЯ
- 1) исправленное время удерживания

- 2) число теоретических тарелок
- 3) время удерживания
- 4) скорость потока подвижной фазы
- 5) коэффициент разрешения
- 6) площадь хроматографического пика
- 7) ширина пика на середине его высоты
- 8) высота хроматографического пика
- 9) индекс удерживания Ковача
- 10) величина  $R_f$

4. ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НЕОКРАШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ХРОМАТОГРАММЕ ТСХ ПРИМЕНЯЕТСЯ

- 1) собственная флуоресценция разделяемых веществ в источнике УФ-света
- 2) денситометрические измерения по величине оптической плотности хроматографического пятна
- 3) использование специальных реагентов, образующих на пластине ТСХ с анализируемым веществом окрашенных соединений
- 4) выдерживание пластины ТСХ в «иодной камере»
- 5) хроматографирование в присутствии веществ-свидетелей
- 6) измерение площади хроматографической зоны в слое неподвижной фазы пластинки ТСХ

5. РИСУНОК, НА КОТОРОМ ИЗОБРАЖЕНА ХРОМАТОГРАММА, ПОЛУЧЕННАЯ ВЫТЭСНИТЕЛЬНЫМ СПОСОБОМ, ЯВЛЯЕТСЯ



**32. ПРИЧИНАМИ РАЗМЫВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА С ПОЗИЦИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИИ, МОЖЕТ БЫТЬ**

- 1) молекулярная диффузия
- 2) молекулярная адсорбция
- 3) высокая скорость подвижной фазы
- 4) неоднородность по размерам и формам частиц сорбента
- 5) применение растворителя с высокими коэффициентами диффузии

**33. НЕПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ, КОТОРЫЕ МОГУТ БЫТЬ ПРИМЕНЕНЫ В АДСОРБЦИОННОЙ ВЭЖХ, ЯВЛЯЮТСЯ**

- 1) силикагель
- 2) активированный уголь
- 3) полидиметилсилоксан
- 4) полиэтиленгликоль
- 5) сефадекс
- 6) ионнообменные смолы

**34. ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ, КОТОРЫЕ МОГУТ БЫТЬ ПРИМЕНЕНЫ В НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ, ЯВЛЯЮТСЯ**

- 1) метанол
- 2) вода
- 3) гексан
- 4) хлороформ
- 5) уксусная кислота

**35. НЕПОСРЕДСТВЕННО НА ХРОМАТОГРАММЕ, ПРЕДСТАВЛЕННОЙ В КООРДИНАТАХ ВРЕМЕНИ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛА ДЕТЕКТОРА, НЕЛЬЗЯ ОПРЕДЕЛИТЬ СЛЕДУЮЩИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ**

- 1) число теоретических тарелок
- 2) высоту, эквивалентную теоретической тарелке
- 3) высоту хроматографического пика
- 4) площадь хроматографического пика
- 5) время удерживания
- 6) фактор разрешения



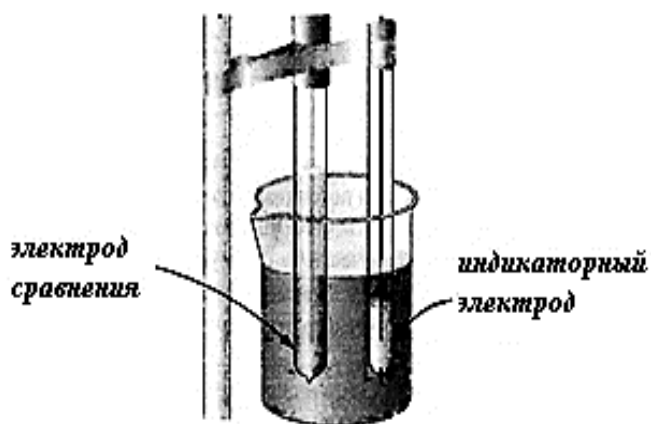
**10. В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕКТО-  
РА МОГУТ БЫТЬ ПРИМЕНЕНЫ**

- 1) пламенно-ионизационный детектор
- 2) катарометр
- 3) УФ-спектрофотометр
- 4) рефрактометр
- 5) амперметр
- 6) детектор электронного захвата

## ГЛАВА 3

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### *Потенциометрические методы*



В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, которое описывается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b},$$

где  $E_{Ox/Red}$  – равновесный электродный потенциал;  $E_{Ox/Red}^0$  – стандартный электродный потенциал;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль · К;  $F$  – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в электродной полуреакции;  $a$  – активности окисленной и восстановленной форм, моль/л.

При комнатной температуре и переходе к десятичному логарифму уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}$$

Измерение потенциала проводят с помощью *потенциометра* или *pH-метра*. pH-метр – это вольтметр, который преобразует измеряемое напряжение в ток, и после усиления регистрирует его.

*Прямая потенциометрия (ионометрия)*. Этот метод электрохимического анализа основан на использовании уравнения Нернста. При проведении прямых потенциометрических определений необходимо соблюдения ряда условий: постоянства температуры, ионной силы и оптимальное значение pH.

Взаимосвязь измеренного значения потенциала и концентрации определяемого иона определяют с использованием *метода градуировочного графика и метода добавок*.

*Метод градуировочного графика.* Готовят серию стандартных растворов с известными концентрациями определяемого иона, с использованием индикаторного электрода и электрода сравнения измеряют величину  $E$  индикаторного электрода. Строят градуировочный график  $E - \lg C$ . Тангенс угла наклона градуировочного графика должен составить  $\pm \frac{0.059}{n}$ .

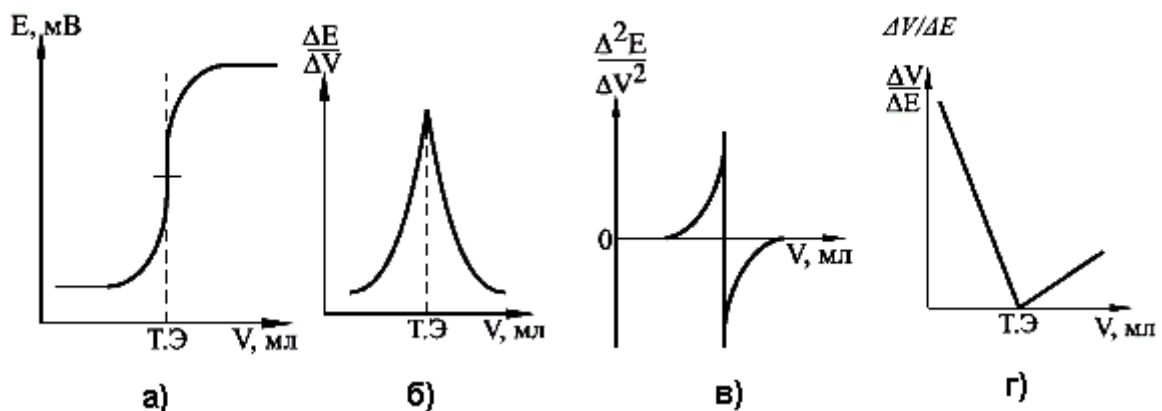
*Метод добавок.* Основан на измерении потенциала индикаторного электрода, опущенного в анализируемый раствор  $E_1$  и повторного измерения после введения в анализируемый раствор точно известной добавки стандартного раствора анализируемого вещества  $E_2$ .

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}} \left( 10^{\frac{(E_2 - E_1)n}{0.059}} - \frac{V_x}{V_x + V_{\text{ст}}} \right)^{-1}$$

*Потенциометрическое титрование.* Потенциометрию применяют для обнаружения конечной точки титрования. Потенциометрическое титрование основано на изучении изменения равновесного электродного потенциала в процессе титрования от объема добавленного титранта. В точке эквивалентности происходит резкое изменение величины потенциала – *скачок потенциала*.

В зависимости от типа титриметрической реакции различают: *кислотно-основное потенциометрическое титрование, окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование, комплексометрическое потенциометрическое титрование, осадительное потенциометрическое титрование*.

Для нахождения конечной точки титрования, т.е. для определения объема титранта, соответствующего окончанию реакции титрования, строят кривые титрования (интегральную,  $E = f(V)$ ; дифференциальную по первой производной,  $\Delta E / \Delta V = f(V)$ ; дифференциальную по второй производной  $\Delta^2 E / \Delta V^2 = f(V)$ ; по методу Грана,  $\Delta V / \Delta E = f(V)$ ).



*Кривые потенциометрического титрования: а – интегральная; б – первая производная; в – вторая производная; г – по методу Грана*

## Вопросы

1. На каких процессах основаны электрохимические методы анализа?
2. Дайте определение понятиям «электрохимическая ячейка», «электрод».
3. Какую функцию выполняют индикаторный электрод и электрод сравнения? Какие электроды чаще применяются в качестве электродов сравнения? В чем принцип их работы?
4. Опишите классификацию электрохимических методов анализа по ИУРАС и в зависимости от измеряемого параметра.
5. Что такое ионометрия? Какие методы расчёта концентрации вещества в данном методе Вам известны?
6. Что такое потенциометрическое титрование? Объясните принцип обнаружения конечной точки титрования по кривой потенциометрического титрования, а также по её первой и второй производной.
7. Опишите устройство и принцип работы стеклянного рН-чувствительного электрода.
8. Какую операцию необходимо провести со стеклянным электродом, который хранился в сухом виде? Почему данный электрод перед работой необходимо градуировать по стандартным буферным растворам?

9. Чем обусловлена погрешность измерения рН с помощью стеклянного электрода в сильнокислых ( $\text{pH} < 0$ ) и щелочных ( $\text{pH} > 10-11$ ) растворах?
10. На чем основан вольтамперометрический метод анализа и какая его разновидность называется полярографией?
11. Опишите принцип измерения аналитического сигнала в полярографическом методе анализа? Для чего можно применять вольтамперометрию в анализе?
12. Что такое амперометрическое титрование? Приведите (схематично) возможный вид кривых амперометрического титрования раствора и поясните, как определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности.
13. Каким образом можно получать титрант в кулонометрическом титровании? Какими преимуществами обладает кулонометрическое титрование перед другими титриметрическими методами анализа?
14. Что такое кондуктометрическое титрование?

### ОБРАЗЦЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

1. *Расчет рН раствора по известному значению ЭДС электрохимической системы*

*Задание 1.* Рассчитайте рН раствора, если ЭДС элемента, состоящего из водородного электрода, погруженного в кислый раствор, и насыщенного каломельного электрода, равна 0,571 В. Определите рН раствора.

*Решение.* Водородный электрод является индикаторным, а насыщенный каломельный электрод – электродом сравнения ( $E^0 = 0,282 \text{ В}$ ).

Потенциал водородного электрода связан с концентрацией ионов водорода в растворе или рН уравнением:

$$E = E^0 + 0,059 \lg[H^+] = -0,059\text{pH}$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из водородного (ВЭ) и насыщенного каломельного электродов (НКЭ), равна:

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} = E_{\text{НКЭ}} - E = 0,571 \text{ (т.к. потенциал водородного электрода равен 0)} \\ 0,571 = 0,282 - (-0,059\text{pH}) = 0,282 - 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

$$pH = \frac{(0,571 - 0,282)}{0,059} = 4,98$$

Ответ: 4,98

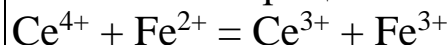
2. *Определение содержания вещества при помощи построения кривых титрования*

*Задание 2.* Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в растворителе, и провели цериметрическое титрование с использованием 0,0500 моль/л раствора церий сульфата в качестве титранта с потенциометрическим определением конечной точки титрования. Были получены следующие данные:

V <sub>T</sub> , мл	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E, мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Постройте кривые титрования в интегральной, дифференциальной форме и по методу Грана, и определите содержание Fe(II) в образце.

*Решение.* В процессе титрования протекает реакция:



Закон эквивалентов имеет вид:

$$n(Ce^{4+}) = n(Fe^{2+})$$

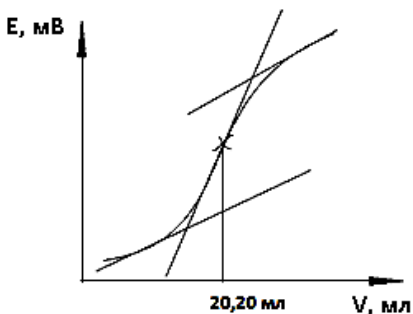
$$C(Ce^{4+}) \cdot V(Ce^{4+}) = \frac{m(Fe^{2+})}{M(Fe^{2+})}$$

Для определения эквивалентного объема титранта, строим кривые титрования в разных координатах (интегральная, дифференциальная, по методу Грана). Для этого заполняем таблицу:

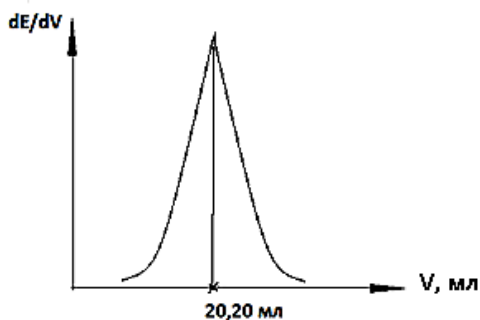
V, мл	E, мВ	ΔE, мВ	ΔV, мл	ΔE/ΔV	ΔV/ΔE
10,00	771				
18,00	830	59	8,00	7,4	0,1356
19,80	889	59	1,80	32,8	0,0305
20,00	1110	221	0,20	1105,0	0,0009
20,20	1332	222	0,20	1110,0	0,0009
22,00	1391	59	1,80	32,8	0,0305
30,00	1453	62	8,00	7,8	0,1290

Далее строим кривые титрования и определяем эквивалентный объем:

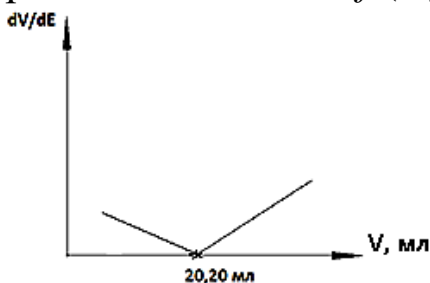
А) интегральная форма – в координатах  $E = f(V)$



Б) дифференциальная форма – в координатах  $\Delta E / \Delta V = f(V)$



В) по методу Грана – в координатах  $\Delta V / \Delta E = f(V)$



Исходя из полученных кривых, эквивалентный объем сульфата церия равен 20,20 мл.

На основании закона эквивалентов рассчитываем массу и массовую долю железа в образце:

$$m(Fe^{2+}) = \frac{C(Ce^{4+}) \cdot V(Ce^{4+}) \cdot M(Fe^{2+})}{1000} = \frac{0,05 \cdot 20,20 \cdot 55,845}{1000} = 0,0564$$

$$W(Fe^{2+})\% = \frac{0,0564}{0,3922} \cdot 100 = 14,38\%$$

Ответ: 14,38%.

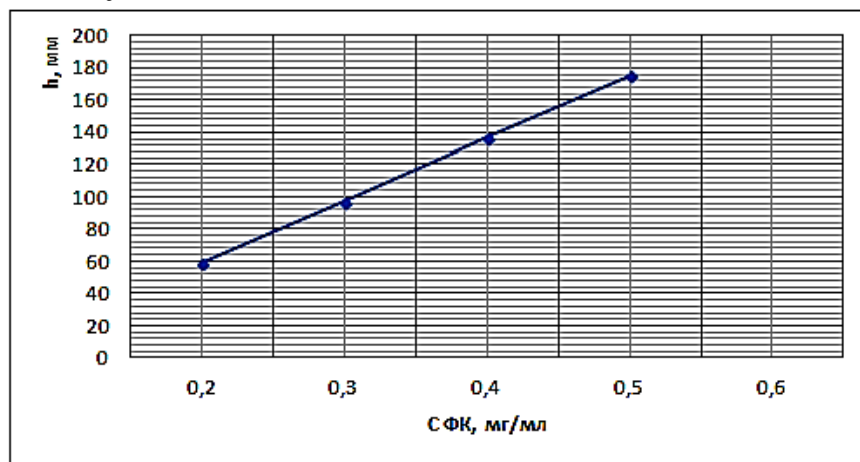
3. Расчет концентрации вещества с использованием метода градуировочного графика

**Задание 3.** Для определения фолиевой кислоты (ФК) применили метод полярографии. В мерных колбах объемом 50,00 мл приготовили серию стандартных растворов фолиевой кислоты с точно известной концентрацией, сняли полярограммы полученных растворов и измерили высоты полярографических волн:

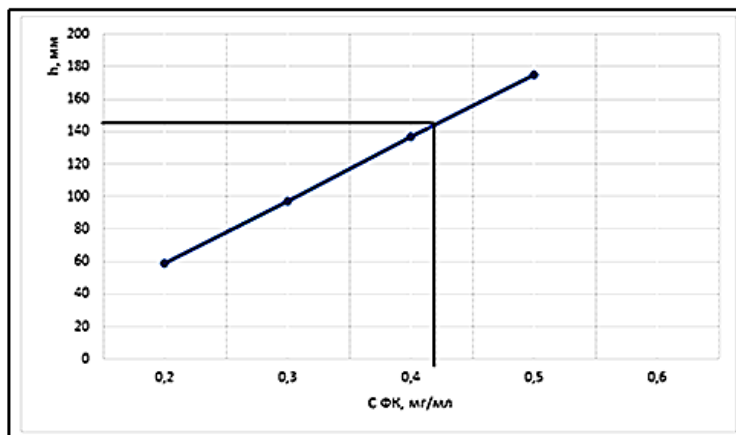
C(ФК), мг/мл	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
h, мм	59	97	137	175	213

В мерную колбу объемом 50,00 мл мерной пипеткой отобрали 10,00 мл анализируемого раствора и довели объем водой до метки, при полярографировании высота волны составила 144 мм. Рассчитайте концентрацию (в мг/мл) фолиевой кислоты в анализируемом растворе методом градуировочного графика.

**Решение.** На основании данных таблицы строим градуировочный график в координатах  $h = f(C)$ :



На основании графика определяем величину концентрации фолиевой кислоты:





Концентрация фолиевой кислоты в анализируемом разбавленном растворе составила 0,42 мг/мл. С учетом разведения концентрация фолиевой кислоты в исходном растворе равна:

$$C(\text{ФК}) = 0,42 \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{аликвоты}}} = 0,42 \cdot \frac{50}{10} = 2,1 \text{ мг/мл.}$$

*Ответ:* 2,1 мг/мл.

*4. Расчет концентрации вещества с использованием метода добавок*

**Задание 4.** При вольтамперометрическом определении кадмия в субстанции, навеску вещества массой 0,5000 г растворили в воде в мерной колбе объемом 100,0 мл. Для проведения вольтамперометрических измерений использовали аликвоту объемом 10,00 мл. На полученной вольтамперограмме исследуемого раствора площадь пика – 30 см<sup>2</sup>. Затем к раствору добавили стандартный раствор с содержанием ионов кадмия 0,1000 мг и снова провели измерения. Высота пика составила – 43,5 см<sup>2</sup>. Рассчитайте массу и массовую долю кадмия в субстанции. Сделайте заключение о пригодности субстанции, если допустимое содержание не превышает 0,025%.

*Решение.* Для метода добавок используем расчетную формулу:

$$C_x = C_{\text{доб}} \frac{S_x}{S_{\text{доб+x}} - S_x} = 0,01 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \cdot \frac{30}{43,5 - 30} = 0,02 \text{ мг/мл}$$

$$C_{\text{доб}} = \frac{0,1 \text{ мг}}{10 \text{ мл}} = 0,01 \frac{\text{мг}}{\text{мл}}$$

$$m(\text{Cd}) = 0,02 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \cdot 100 \text{ мл} = 2 \text{ мг} = 0,002 \text{ г}$$

$$W = \frac{0,002 \text{ г}}{0,5 \text{ г}} \cdot 100\% = 0,04\%$$

*Ответ:* субстанция не соответствует требованиям.

*5. Расчеты с использованием закона Кулона*

**Задание 5.** При электролизе раствора соли через анализируемый раствор в течение 8 часов пропускался постоянный ток силой 1А. При этом на катоде выделилось 9,53 г металла. Определите молярную массу эквивалента данного металла.

*Решение.* Согласно закону Кулона:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{n \cdot F}, \text{ где:}$$

$Q$  – количество электричества, в Кл ( $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с} = \mathbf{I} \cdot \Delta t$ );

$n$  – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе. Так как рассчитываем молярную массу эквивалента, то число электронов равно 1;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96487 Кл/моль.

Рассчитаем молярную массу эквивалента металла:

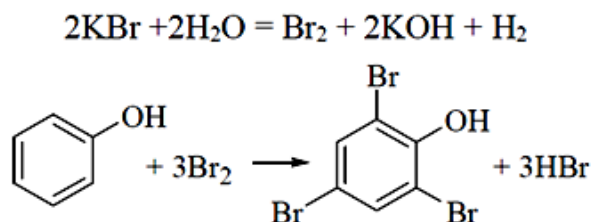
$$M_{1/z} = \frac{m \cdot n \cdot F}{I \cdot \Delta t} = \frac{9,53 \text{ г} \cdot 1 \cdot 96487 \text{ Кл/моль}}{1 \text{ А} \cdot 28800 \text{ с}} = 31,9 \text{ г/моль}$$

Ответ: 31,9 г/моль

**Задание 6.** Для определения содержания фенола в воде, к пробе объемом 50,00 мл прибавили кислоту, избыток калий бромид и провели кулонометрическое титрование фенола электрогенерированным бромом при постоянном токе с силой 10 мА. Для завершения реакции потребовалось 4 минуты 18 секунд. Рассчитайте содержание фенола в воде (мкг/мл).

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 94,117 \text{ г/моль}$ .

**Решение.** При электролизе  $\text{KBr}$  выделяется  $\text{Br}_2$ , который взаимодействует с фенолом с образованием 2,4,6 - трибромфенола:



По уравнению реакции количество электронов, участвующих в процессе равно  $n = 6$ . Определяем массу фенола в пробе по закону Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{n \cdot F} = \frac{0,01 \text{ А} \cdot 258 \text{ сек} \cdot 94,117 \text{ г/моль}}{6 \cdot 96487 \text{ Кл/моль}} = 4,19 \cdot 10^{-4} \text{ г} (419 \text{ мкг})$$

Находим содержание фенола в мкг/мл по формуле:

$$C \left( \frac{\text{мкг}}{\text{мл}} \right) = \frac{m}{V} = 8,38 \text{ мкг/мл}$$

Ответ: 8,38 мкг/мл.

## Задачи

1. Вычислите рН раствора, если ЭДС электрохимической ячейки, составленной из водородного электрода ( $P_{H_2}=1$  атм) и хлоридсеребрянного электрода сравнения ( $E_{ХСЭ} = 0,248$  В), равна 0,505 В.

2. Вычислите концентрацию ионов водорода и рН раствора, если ЭДС элемента:  $Pt|H_2 (1 \text{ атм}), \text{раствор кислоты}||1,0 \text{ моль/л } KCl, Hg_2Cl_2|Hg$ , при  $25^\circ C$  равна 0,580 В ( $E_{НКЭ} = 282$  мВ).

3. Навеску смеси двух аминокислот – аланина и фенилаланина – массой 0,3702 г растворили в ледяной уксусной кислоте и раствор довели до метки в мерной колбе вместимостью 50,00 мл. Аликвоту 5,00 мл полученного раствора оттитровали потенциометрически 0,0881 М раствором  $HClO_4$  в ледяной уксусной кислоте. Получили следующие результаты:

V( $HClO_4$ ), мл	2,0	2,2	2,6	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,6	5,0
E, мВ	401	405	416	434	445	470	556	596	612	624	639	649

Постройте кривую титрования в интегральном и дифференциальном виде и рассчитайте массовую долю аланина ( $M = 89,09$  г/моль) и фенилаланина ( $M = 165,19$  г/моль) в анализируемой смеси.

4. При вольтамперометрировании стандартных растворов соли цинка определили:

W( $Zn^{2+}$ ), %	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
h, мм	8,0	14,0	22,0	28,0	37,0

Используя градуировочный график, вычислите содержание цинка в анализируемом растворе; если высота волны ( $h_x$ ) на вольтамперограмме 25,0 мм.

5. Определите массу  $Fe(II)$  в навеске исследуемого вещества, если после проведения амперометрического титрования раствором калий дихромата с молярной концентрацией эквивалента 0,01000 моль/л и титром по железу равным  $2,800 \cdot 10^{-4}$  г/мл получены следующие результаты:

V( $K_2Cr_2O_7$ ), мл	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
I, мкА	120	80	60	40	20	10	10	10

6. Содержание меди в сплаве определяли полярографическим методом. Навеску сплава массой 1,1206 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. При полярографировании исследуемого раствора получили волну высотой 29 мм. Затем 30,00 мл стандартного раствора, содержащего 0,8000 мг/мл меди, разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Полярографирование полученного стандартного раствора дало высоту волны 21 мм. Вычислите массовую долю (%) меди в сплаве.

7. Определите концентрацию цинка в растворе (моль/л), если при амперометрическом титровании 10,00 мл его свежеприготовленным раствором  $K_4Fe(CN)_6$  с титром по цинку равным 0,00244 г/мл при  $E = -1,46$  В получили следующие данные:

V( $K_4Fe(CN)_6$ ), мл	0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0
Id, мкА	30	30	31	40	84	146	210

8. После соответствующей обработки четырех стандартных образцов БАДов, содержащих хром, сняли их вольтамперограммы и получили следующие результаты:

Образцы	1	2	3	4
Содержание хрома, %	0,30	0,42	0,96	1,40
Высота пика, мм	8,0	10,0	20,0	28,0

Постройте градуировочный график и определите содержание хрома в анализируемом образце БАД, если высота пика оказалась равной 22 мм.

9. Навеску минерала 0,2325 г, содержащего алюминий, растворили в мерной колбе объемом 100,0 мл. При вольтамперометрическом определении 10,00 мл этого раствора высота пика оказалась равной 6,15 мкА. При прибавлении 0,50 мл стандартного раствора с титром 0,000027 г/см<sup>3</sup> высота пика возросла до 7,00 мкА. Определите содержание алюминия в минерале (%).

10. Навеску лекарственного препарата массой 1, 2500 г растворили в кислоте и за 10 минут при силе тока 1000 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100%, рассчитайте массу выделенного цинка и массовую долю оксида цинка в лекарственном препарате.

**11.** При электролизе раствора, содержащего ионы трехвалентного металла при силе тока 1,0 А за 35 минут на катоде выделилось 0,3772 г металла. Приняв выход по току за 100%, определите, какой это металл.

**12.** Для определения содержания фенола в образце использовали кулонометрическое титрование по реакции бромирования. Для этого 100,00 мл пробы подкислили до рН 4,0, ввели избыток калий бромида и оттитровали электрогенерированным на платиновом аноде бромом. При силе тока 0,0515 А на титрование затрачено 7 мин 38 с. Рассчитайте содержание (мкг/мл) фенола, предполагая, что плотность образца 1,0 г/мл.

**13.** Рассчитайте массу меди, которая выделится при электролизе раствора медного купороса в течение 75 мин при силе тока в 0,2 А и выходе по току 90%?

**14.** Навеску пробы массой 0,3150 г растворили в метаноле и на ртутном катоде восстановили нитробензол до фенилгидроксиламина, затратив 40,04 Кл электричества. Рассчитайте массовую долю (%) нитробензола в пробе.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов*

1. ЭЛЕКТРОД, НА КОТОРОМ ПРОИСХОДЯТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ВОЗНИКНОВЕНИЮ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА, НАЗЫВАЕТСЯ
  - 1) вспомогательный
  - 2) индикаторный
  - 3) сравнения
  - 4) усиливающий
2. В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ ЧАЩЕ ПРИМЕНЯЮТСЯ
  - 1) хлоридсеребрянный

- 2) каломельный
- 3) ртутно-пленочный
- 4) платиновый

3. ПО СПОСОБУ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КЛАССИФИЦИРУЮТ НА

- 1) прямые
- 2) обратные
- 3) заместительные
- 4) косвенные

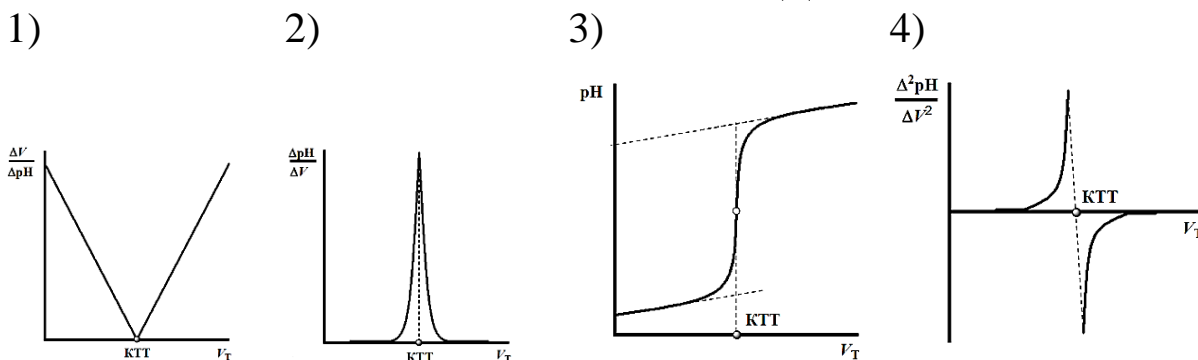
4. ДЛЯ ХЛОРИДСЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА ВЕРНО УТВЕРЖДЕНИЕ

- 1) потенциал зависит от активности хлорид-ионов
- 2) используется в качестве индикаторного электрода при кислотно-основном потенциометрическом титровании
- 3) в трёхэлектродных вольтамперометрических ячейках является вспомогательным электродом
- 4) относится к активным металлическим электродам первого рода

5. ИДЕНТИФИКАЦИЮ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРОВОДЯТ, СООТВЕТСТВЕННО, ПО ВЕЛИЧИНАМ

- 1) потенциала полуволны и диффузионного тока
- 2) диффузионного тока и потенциала полуволны
- 3) остаточного тока и максимального тока
- 4) потенциала индикаторного электрода и ЭДМ гальванического элемента

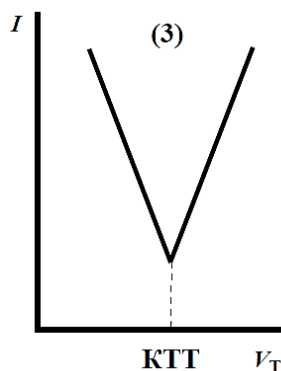
6. ГРАФИК, КОТОРЫЙ СООТВЕТСТВУЕТ ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ МЕТОДОМ ГРАНА



7. В КЛАССИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ ЗАВИСИМОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ ОПИСЫВАЕТСЯ

- 1) уравнением Ильковича
- 2) уравнением Гейровского
- 3) законом Фарадея
- 4) законом Ома

8. КРИВАЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ БУДЕТ ИМЕТЬ СЛЕДУЮЩИЙ ВИД, ЕСЛИ



- 1) электроактивно только определяемое вещество
- 2) электроактивен только титрант
- 3) электроактивны и титрант, и определяемое вещество
- 4) электроактивен только продукт реакции между титрантом и определяемым веществом

## ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ

Раздел	Номер тестового задания										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>1.1</b>	4	3	1,2,4	1	2,3,4	3,4	3	1	1		
<b>1.2</b>	2,3,5	3	2,3	4	4						
<b>1.3</b>	1	2	2	3	3	2	1,2,3,5	2,4	4	1	
<b>2</b>	5	1	1,3,9	1,3,4	3	1,4,5	1,2	3,4	1,2,6	3,4,5	3
<b>3</b>	2	1,2	1,2	1	2	4	1	3			



## **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 книгах / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стереотип. – М.: Высшая школа. Книга 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 2005. – 615 с.
2. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика: учебник для студентов вузов, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 книгах / Ю. Я. Харитонов. – 3-е изд., стереотип. – М.: Высшая школа. Книга 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – 2005. – 559 с.

Учебное издание

Дрыгунова Лариса Александровна  
Мезенцева Ольга Леонидовна  
Кривошеков Сергей Владимирович  
Белоусов Михаил Валерьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**  
**СБОРНИК ВОПРОСОВ,**  
**ЗАДАЧ И ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор Коломийцев А.Ю.  
Технический редактор Коломийцева О.В.  
Обложка Гончаров С.Б.

Издательство СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. +7 (3822) 901–101, доб. 1760  
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

---

Подписано в печать 20.07.2023

Формат 60x84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная.

Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 7,1. Авт. л. 3,2.

Тираж 100 экз. Заказ № 19

---

Отпечатано в Издательстве СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2  
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru