

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

« САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

И.Н. ДМИТРЕВИЧ
А.А. КОМИССАРЕНКОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА:

практика применения в ЦБП
(в примерах и задачах)

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

САНКТ- ПЕТЕРБУРГ

2012

УДК 543.06 (075)

ББК 35я7

Д 535

ДМИТРЕВИЧ И. Н., КОМИССАРЕНКОВ А.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА: практика применения в ЦБП (в примерах и задачах): учебно-методическое пособие – / СПб ГТУ РП. – СПб., 2012. – 95с.

Учебно-методическое пособие по электрохимическим методам анализа, как раздел курса «Физико-химические методы анализа» предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов, проходящих подготовку по следующим направлениям: 261700 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 240100 «Химическая технология», 241000 «Энерго – и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Настоящее пособие может быть использовано при проведении специальных учебных курсов для магистров, обучающихся по профилям: «Химическая технология переработки древесины», «Технология и переработка полимеров».

В пособии представлены наиболее используемые методы электрохимического анализа: кулонометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия, потенциометрия с кратким описанием теории процесса, с примерами решения практических задач и варианты таких задач по анализу компонентов технологических растворов целлюлозно-бумажного и лесохимического производства.

Рецензент: канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии СПб ГТУ РП Осовская И.И.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 5 от 4.05. 12г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета СПбГТУ РП (протокол № 7 от 25. 05.12г.).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© И.Н. Дмитриевич, А.А. Комиссаренков, 2012

© Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2012

ВВЕДЕНИЕ

В учебно-методическом пособии по физико-химическим методам анализа представлены задачи раздела электрохимических методов, состоящих из четырех групп: кулонометрические, вольтамперометрические, кондуктометрические и потенциометрические методы анализа. В каждом из названных разделов даны основные теоретические положения, на которых базируется рассматриваемый метод анализа, и приведены примеры решения типовых задач, которые подразделяются на прямые и косвенные методы анализа. Задачи учебного пособия составлены с учетом новейших исследований и разработок, отраженных в периодической специальной литературе и монографиях за последнее десятилетие по результатам использования электрохимических методов анализа в контроле технологических потоков лесохимического комплекса и в работе специализированных экоаналитических лабораторий.

Представленные условия задач полностью воспроизводят практические действия оператора химической лаборатории. В констатирующей части условий определения анализируемого объекта дается описание технологического модуля процесса. В этом плане учебное пособие служит дополнительным средством профилизации специалистов, а также является источником наименований интерактивных курсовых работ по мотивам условий представленных задач. Таким образом, на практике реализуется принцип междисциплинарного обучения, при котором студенты, осваивая разделы естественно-научного цикла, знакомятся с основными понятиями и положениями специальных дисциплин профессионального цикла технологического и экологического направлений.

Современные приборы электрохимических методов анализа в значительной степени компьютеризированы и автоматизированы. Имеющееся программное обеспечение позволяет получать результат анализа даже с расчетом погрешности измерения. В данном случае задача оператора упрощается, так как все его действия прописаны в методике рутинных измерений. При возможных изменениях условий технологического процесса или при смене приборного оснащения лаборатории требуется корректировка методики, что предопределяет глубокие теоретические знания, в том числе по процедуре расчета количества вещества.

В пособии приводится расширенное описание условий проведения анализа, что отражает процедуру пробоподготовки и химизм процесса, который приводит к получению кодированной информации в виде значений силы тока, напряжения, времени и др. Полученные величины декодируются (пересчитываются) в соответствии с методом анализа и получают искомую величину концентрации определяемого вещества.

Предлагаемые для решения задачи возвращают студента к необходимости понимания сущности метода при конкретной его реализации в практике проведения анализа, то есть становится понятной скрытая в результате совершенствования приборной базы информация, что позволяет более полно использовать возможности метода при работе с приборами различных фирм.

В соответствии с требованиями ФГОС ВПО, предъявляемыми к учебному плану по дисциплине ФХМА для бакалавров по направлениям: 240100 “Химическая технология” и 241000 “Энерго - и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии”, данный раздел химии обуславливает формирование компетенций, которые предполагают, что студент:

сможет использовать основные положения и методы социальных, гуманитарных и естественных наук при решении социальных и профессиональных задач (ОК-10);

способен применять современные методы исследования технологических процессов и природных сред, использовать компьютерные средства в научно-исследовательской работе (ПК-20);

способен планировать экспериментальные исследования, получать, обрабатывать и анализировать полученные результаты (ПК-21).

Используемые в пособии наименования физических величин, термины и специальные обозначения даны в соответствии с требованиями международной системы единиц СИ и рекомендациями ИЮПАК.

Методические рекомендации для решения задач по аналитической химии

Все аналитические задачи представляют собой мини-технологии, реализующие химические процессы, направленные на количественный анализ определяемого вещества. Поэтому на первом этапе решения задачи необходимо провести оценку всех технологических приемов пробоподготовки, после чего следует приступить к выполнению решения, соблюдая следующие рекомендации:

– необходимо кратко записать условие задачи с указанием исходных данных и определяемых величин;

– составить уравнения химических и электрохимических реакций, лежащих в основе описываемых в задаче процессов;

– привести в общем виде все расчетные формулы и указать численные значения постоянных величин и физико-химических констант.

Для самоконтроля при решении задач целесообразно использовать перечень основных физических величин, единиц, символов (таблица 1) и обозначений, используемых в аналитической практике, составленный с учетом современных требований международной номенклатуры.

Таблица 1. Некоторые физические величины и их единицы в системе СИ

Физическая величина	Символ	Единицы измерения		Обозначение рекомендуемых кратных и дольных единиц
		название	обозначение (русское)	
Масса	m	килограмм	кг	г, мг, мкг
Количество вещества	n	моль	моль	ммоль, мкмоль
Время	t	секунда	с	мс
Сила тока	I	ампер	А	мА, мкА
Количество электричества	Q	кулон	Кл	кКл, мКл
Плотность	ρ	килограмм на кубический метр	кг/м ³	кг/дм ³ , г/см ³ , г/мл ³

Основные обозначения, наименования, единицы измерения, используемые в аналитической химии (рекомендации ИЮПАК)

$n(X)$	–	количество вещества, моль;
$n(\frac{1}{z}X)$	–	количество вещества эквивалентов, мольэ;
$M(X)$	–	молярная масса вещества, г/моль;
$M(\frac{1}{z}X)$	–	молярная масса эквивалента, г/мольэ;
$f_{\text{ЭКВ}}(X)$	–	фактор эквивалентности;
$z(X)$	–	число эквивалентности;
$C(X)$	–	молярная концентрация, моль/дм ³ , моль/л;
$C(\frac{1}{z}X)$	–	молярная концентрация эквивалента, мольэ/дм ³ , мольэ/л;
$T(X)$	–	титр рабочего раствора, г/см ³ , г/мл;
$T(X/Y)$	–	титр рабочего раствора X по определяемому веществу Y, г/см ³ , г/мл;
$C(\%)$	–	процентная концентрация, %;

a	–	общая масса вещества, г;
m (X)	–	масса X-го компонента, г;
ω (X)	–	массовая доля X-го компонента %;
k	–	поправочный коэффициент для стандартизации рабочего раствора ;
V _к	–	объем мерной колбы, мл, см ³ ;
V _п	–	объем пипетки, мл, см ³ ;
T	–	абсолютная температура, °K ;
U	–	напряжение, В, мВ;
E	–	значение электродного потенциала ,В;
E ⁰	–	значение стандартного электродного потенциала, В.

Для удобства изложения материала в пособии использованы сокращения, общепринятые в практике аналитического контроля объектов окружающей среды и технологических процессов лесохимического комплекса:

КТТ	–	конечная точка титрования
БПК	–	биологическое потребление кислорода
ХПК	–	химическое потребление кислорода
ОТЩ	–	общая титруемая щелочь
АЩ	–	активная щелочь
ЭЩ	–	эффективная щелочь
ОсЩ	–	остаточная щелочь
РВ	–	редуцирующие вещества
СРК	–	содорегенерационный котлоагрегат
ДМС	–	диметилсульфид
ДМДС	–	диметилдисульфид
ПДБ	–	последрождевая бражка
ЦБП	–	целлюлозно-бумажное производство
н.у.	–	нормальные условия
а.с.	–	абсолютно сухой

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Основные тенденции развития и использования электрохимических методов анализа

Одним из основных направлений развития аналитического контроля объектов окружающей среды и технологических потоков промышленных предприятий является инструментализация и автоматизация методов анализа. Решение этой задачи во многом зависит от уровня освоения уже апробированных и разработки новых методик электрохимического анализа.

Это экспрессные методы, обладающие высокой чувствительностью, селективностью, которые могут быть легко внедрены в систему автоматического управления. Они позволяют проводить измерения с достаточно высокой точностью и воспроизводимостью в широком интервале концентраций (от 10^{-9} до 1 моль/дм³).

В отличие от химических методов электрохимический анализ высокоэффективен при исследовании разбавленных технологических растворов, в том числе и сточных вод. В настоящее время в практике экоаналитических лабораторий широко используется метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющей одновременно определять более десяти микрокомпонентов (в том числе и ионов тяжелых металлов) в питьевых, природных и сточных водах, при концентрации от 10^{-3} до 1 мг/дм³. Высокая селективность этого метода дает возможность выполнять анализ многокомпонентных систем, не прибегая к сложной схеме разделения и выделения интересующего компонента с последующим его определением в изолированном виде.

Высокой избирательностью характеризуется метод потенциометрической ионометрии, который позволяет дистанционно осуществлять непрерывный автоматический контроль за содержанием компонентов технологических растворов, сточных вод и газовых выбросов.

Неоспоримым достоинством электрохимических методов является возможность анализа мутных, окрашенных и агрессивных растворов. Эти методы могут быть признаны наиболее перспективными для автоматизации аналитического контроля технологических потоков и сточных вод лесохимического комплекса, которые содержат значительные количества взвешенных примесей и окрашенных веществ.

1.2. Классификация электрохимических методов анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении зависимости электрических параметров химической системы, от концентрации, природы и структуры ее компонентов.

Согласно рекомендациям ИЮПАК они делятся на две основные группы:

- методы, основанные на электрохимических реакциях;
- методы, в которых строение двойного электрического слоя не учитывается.

В первую группу входят методы потенциометрии, в которых электродная реакция протекает в отсутствие тока, и методы, основанные на частичном (вольтамперометрия) или полном электрохимическом превращении определяемого вещества под действием внешнего тока (кулонометрия, электрогравиметрия).

Вторая группа методов основана на измерении электропроводности анализируемой системы (кондуктометрия и высокочастотное титрование).

Методически различают прямые и косвенные методы анализа. В прямых измерениях используется зависимость «электрический сигнал–состав». Это методы градуировочного графика, сравнения и стандартных добавок. Косвенные методы используются для индикации конечной точки титрования при выполнении титриметрического анализа.

В соответствии с изложенным, задачи учебного пособия распределены по методам анализа на следующие разделы: кулонометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия, потенциометрия.

2. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

2.1. Общие принципы метода

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного либо на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого вещества (методы прямой кулонометрии), либо на электрогенерацию кулонометрического титранта, вступающего во взаимодействие с анализируемым раствором (методы кулонометрического титрования или косвенной кулонометрии).

Первая группа методов может быть использована только для анализа электроактивных веществ. В косвенной кулонометрии результат измерений не зависит от электрохимической активности анализируемого вещества.

Кулонометрические измерения могут проводиться в потенциостатическом режиме при постоянном потенциале рабочего электрода, либо при постоянной силе тока (амперостатическая кулонометрия).

Потенциостатические методы обычно применяются в прямой кулонометрии. В этом случае оптимальное значение потенциала рабочего электрода выбирается по результатам анализа соответствующих поляризационных кривых и поддерживается постоянным на протяжении всего опыта. Это обеспечивает 100 % – й выход по току и гарантирует высокую селективность результатов анализа. Количество электричества, затраченное на электролиз анализируемого вещества, определяется методом интегрирования с помощью кулометров или расчетным путем на основе компьютерной обработки результатов с помощью аналого-цифрового преобразователя.

Методы кулонометрического титрования выполняются при постоянной силе тока. Они не требуют сложного аппаратного оформления, характеризуются экспрессностью, высокой точностью (0,05 – 0,1%), воспроизводимостью и могут быть использованы для анализа растворов в широком диапазоне концентраций.

В этом методе 100 % – ная эффективность тока достигается электрогенерацией титранта из раствора, содержащего многократный избыток вспомогательного вещества, что нивелирует уменьшение его концентрации и возможное изменение потенциала рабочего электрода. Такой же эффект достигается при генерировании титранта из материала электрода или из воды, когда избыток электролизируемого вещества создается естественными условиями эксперимента. При выполнении кулонометрического титрования необходимо, чтобы реакция кулонометрического титранта с определяемым веществом протекала быстро, количественно и существовал надежный способ определения момента завершения электрохимической или вызываемой ею химической реакцией. Для индикации КТТ в косвенной кулонометрии применяются потенциометрические, амперометрические спектрофотометрические и визуально-индикаторные методы.

Так как сила тока при кулонометрическом титровании постоянна, то количество электричества, затрачиваемое на анализ, определяется как произведение силы тока на время ($Q = I \cdot t$).

Все расчеты результатов кулонометрических измерений базируются на объединенном законе Фарадея, выражаемом следующей формулой:

$$m(X) = \frac{Q \cdot M(X)}{z \cdot F}, \quad (1)$$

где	$m(X)$	–	масса определяемого вещества X , г;
	Q	–	количество электричества (Кл), равное произведению силы тока I (А) и времени электролиза t (с);
	F	–	постоянная Фарадея, 96500 Кл;
	$M(X)$	–	молярная масса вещества X , г/моль;
	z	–	число электронов, участвующих в реакции окисления или восстановления одного атома, молекулы или иона, электропревращаемого вещества.

В прямой кулонометрии эту формулу можно использовать не только для расчета массы определяемого компонента, но и для определения молярной массы вещества, если известно m и z . Таким образом, этот метод позволяет проводить количественный и качественный анализ раствора.

Следует обратить внимание, что при расчете результатов кулонометрического титрования по данной формуле должны учитываться не только стехиометрические коэффициенты электрохимической реакции получения титранта, но и стехиометрия химической реакции его взаимодействия с определяемым веществом.

2.2. Примеры вычисления результатов кулонометрического анализа

Пример 1. Для анализа цинковой руды использовался метод прямой кулонометрии. Навеску руды массой 1,2500 растворили в кислоте и за 10 мин при силе тока 1000 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100 %, определить массу выделенного цинка и массовую долю (%) оксида цинка в руде.

Дано:	Решение:
$a = 1,2500$ г	В процессе электролиза на катоде протекает реакция
$t = 10$ мин	восстановления ионов цинка:
$I = 1000$ мА	
<hr/>	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn^0$, следовательно
$\omega(ZnO), \% = ?$	$z = 2$

Для расчета количества электричества, затраченного на восстановление цинка, необходимо время электролиза выразить в секундах, а силу тока в амперах:

$$t = 10 \cdot 60 = 600 \text{ с}; \quad I = 1000 \cdot 10^{-3} = 1 \text{ А},$$

тогда $Q = 1 \cdot 600 = 600$ Кл

По закону Фарадея выразим массу цинка, выделившегося на электроде:

$$m(\text{Zn}) = \frac{\theta \cdot M(\text{Zn}^{2+})}{F \cdot z} = \frac{600 \cdot 65,37}{96500 \cdot 2} = 0,2032 \text{ г},$$

где $F = 96500$ Кл/моль

Затем находим массу ZnO в руде:

$$m(\text{ZnO}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot M(\text{ZnO})}{M(\text{Zn})} = \frac{0,2032 \cdot 81,38}{65,37} = 0,2530 \text{ г}.$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{ZnO}) = \frac{0,2530 \cdot 100}{1,2500} = 20,24\%$$

Ответ: $m(\text{zn}) = 0,2032$ г; $\omega(\text{ZnO}) = 20,24\%$.

Пример 2. При электролизе раствора, содержащего ионы Me (III) при силе тока 1,0 А за 35 мин, на катоде было выделено 0,3772 г металла. Приняв выход по току равным 100%, определить какой это металл.

Дано:

Решение:

$$I = 1,0 \text{ А}$$

$$t = 35 \text{ мин}$$

$$m(\text{Me}) = 0,3772 \text{ г}$$

Формула металла – ?

Из уравнения закона Фарадея (1) находим молярную массу эквивалента анализируемого металла:

$$M(1/z \text{ Me}) = \frac{M(\text{Me})}{z} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{0,3772 \cdot 96500}{1 \cdot 2100} =$$

$$17,33 \text{ г/моль}$$

Время анализа переводим в секунды:

$$t = 35 \cdot 60 = 2100 \text{ с}.$$

Так как в реакции восстановления участвуют 3 электрона ($\text{Me}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Me}^0$), то

$$M(\text{Me}) = M(1/z \text{ Me}) \cdot z = 17,33 \cdot 3 = 51,99 \text{ г/моль}$$

Значит, в растворе находятся ионы хрома.

Ответ: Cr^{3+} .

Пример 3. Металлическую медь ($\rho = 8,96$ г/см³) методом прямой кулонометрии выделили на электроде площадью 2,5 см² при силе тока 0,5 А. Сколько времени потребовалось для получения слоя меди 0,01 мм?

Дано:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \text{ А} \\ S &= 2,5 \text{ см}^2 \\ h &= 0,01 \text{ мм} \\ \rho &= 8,96 \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

$t - ?$

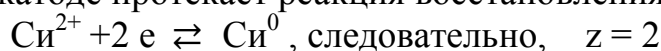
Решение:

Зная площадь, толщину и плотность слоя меди, выделившегося на электроде, находим его массу, предварительно выразив толщину слоя в см

$$h = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ см}$$

$$m(\text{Cu}^{2+}) = S \cdot h \cdot \rho = 2,5 \cdot 0,001 \cdot 8,96 = 0,0224 \text{ г}$$

При электролизе на катоде протекает реакция восстановления ионов меди:



Из уравнения для закона Фарадея выражаем время, затраченное на кулонометрический анализ:

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{I \cdot M(\text{Cu}^{2+})} = \frac{0,0224 \cdot 2 \cdot 96500}{0,5 \cdot 63,54} = 136 \text{ с}$$

Ответ: 136 с.

Пример 4. При определении содержания Fe_2O_3 в пробе количество электричества, затраченное на восстановление Fe(III) до Fe(II) , измеряли с помощью водородно-кислородного кулонометра. За время электролиза в кулонометре выделилось $36,50 \text{ см}^3$ смеси газов (н.у.). Какова массовая доля (%) Fe_2O_3 , если навеска равна $1,0000 \text{ г}$?

Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{газов}} &= 36,50 \text{ см}^3 \\ a(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= 1,0000 \text{ г} \end{aligned}$$

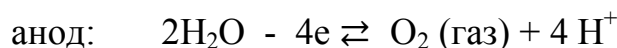
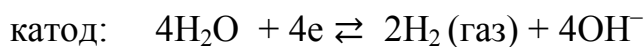
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3), \% - ?$

Решение:

На платиновом катоде электрохимической ячейки протекает реакция восстановления ионов Fe^{3+} :



Запишем уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде кулонометра:



Следовательно, на выделение 3 молей смеси газов расходуется 4 моля электронов. Рассчитаем теоретический объем газа, обусловленный прохождением 1 Кл электричества, учитывая, что молярный объем любого газа равен $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$ или $22400 \text{ см}^3/\text{моль}$.

$$V_1 = \frac{3 \cdot 22400}{4 \cdot 96500} = 0,174 \text{ см}^3$$

В соответствии с условием задачи на восстановление ионов Fe^{3+} было затрачено количество электричества:

$$Q = \frac{V(\text{газов})}{V_1} = \frac{36,5}{0,174} = 209,8 \text{ Кл}$$

Рассчитаем массу Fe_2O_3 , учитывая, что $z = 1 \cdot 2 = 2$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\theta \cdot M}{F \cdot z} = \frac{209,8 \cdot 159,7}{96500 \cdot 2} = 0,1736 \text{ г}$$

Тогда массовая доля Fe_2O_3 в навеске составляет:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{0,1736}{1,0000} \cdot 100\% = 17,36\%$$

Ответ: 17,36 %.

Пример 5. Навеску 0,0145 г очищенной органической кислоты растворили в водно – спиртовой смеси и кулонометрически оттитровали электрогенерированными гидроксид – ионами. На титрование до $\text{pH} = 8,0$ было затрачено 250 с при силе тока 32,4 мА. Что можно узнать о кислоте из этих данных?

Дано:

$$\begin{aligned} m &= 0,0145 \text{ г} \\ t &= 250 \text{ с} \\ I &= 32,4 \text{ мА} \end{aligned}$$

Решение:

Так как основность кислоты неизвестна, то по закону Фарадея можно рассчитать только молярную массу эквивалента, предварительно выразив силу тока в амперах:

Сведения
о кислоте – ?

$$I = 32,4 \cdot 10^{-3} = 0,0324 \text{ А};$$

$$F = 96500 \text{ Кл/моль}$$

$$M(1/z \text{ HAn}) = \frac{M(\text{HAn})}{z} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{0,0145 \cdot 96500}{0,324 \cdot 250} = 172,75 \text{ г/ моль}_z$$

Ответ: 172,75 г/ моль_z.

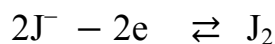
Пример 6. Мерную колбу какой вместимости надо взять для разбавления 2 см³ сульфитной варочной кислоты, крепостью 3,00 % SO₂, чтобы на кулонометрическое титрование 20 см³ полученного раствора электрогенерированным йодом при силе тока 50 мА было затрачено 6 мин. (Плотность кислоты принять равной 1 г/см³).

Дано:

$$\begin{aligned} V(\text{кисл}) &= 2 \text{ см}^3 \\ C(\text{SO}_2) &= 3,00 \% \\ V_{\text{П}} &= 20 \text{ см}^3 \\ I &= 50 \text{ мА} \\ t &= 6 \text{ мин} \\ \rho &= 1 \text{ г/см}^3 \end{aligned}$$

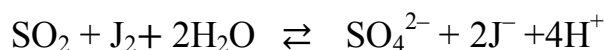
Решение:

При кулонометрическом титровании протекает электрохимическая реакция:



и химическая реакция:

$$V_{\text{К}} - ?$$



Следовательно, одной молекуле SO₂ в электрохимической реакции соответствуют 2 электрона (z = 2). По закону Фарадея найдем массу диоксида серы, который содержится в 20 см³ разбавленной кислоты, предварительно выразив время в секундах, а силу тока в амперах.

$$t = 6 \cdot 60 = 360 \text{ с}; \quad I = 50 \cdot 10^{-3} = 0,05 \text{ А}; \quad M(\text{SO}_2) = 64 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{SO}_2)_{\text{РАЗБ.}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z} = \frac{0,05 \cdot 360 \cdot 64}{96500 \cdot 2} = 0,0060 \text{ г}$$

В 2 см³ исходной кислоты масса SO₂ равна:

$$m(\text{SO}_2)_{\text{ИСХ.}} = \frac{C\% \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{3,00 \cdot 2 \cdot 1}{100} = 0,060 \text{ г}$$

Из соотношения массы SO₂ в разбавленном и исходном растворе находим объем мерной колбы

$$\frac{m(\text{SO}_2)_{\text{ИСХ.}}}{m(\text{SO}_2)_{\text{РАЗБ.}}} = \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{П}}}$$

$$V_K = \frac{m(\text{SO}_2)_{\text{исх}} \cdot V_{\text{п}}}{m(\text{SO}_2)_{\text{разб.}}} = \frac{0,060 \cdot 20}{0,0060} = 200 \text{ см}^3$$

Ответ: 200 см³.

Пример 7. Для контроля за содержанием фенола в сточных водах использовался метод кулонометрического титрования по реакции бромирования. Для анализа пробу воды объемом 50 см³ подкислили до рН=4,00, ввели избыток бромида калия и фенол оттитровали бромом, кулонометрически генерированным из КВr при силе тока 50 мА за 3 мин 12 с. Рассчитайте концентрацию фенола в сточной воде в мкг/см³.

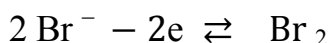
Дано :

$$\begin{aligned} V_{\text{воды}} &= 50 \text{ см}^3 \\ I &= 50 \text{ мА} \\ t &= 3 \text{ мин } 12 \text{ с} \end{aligned}$$

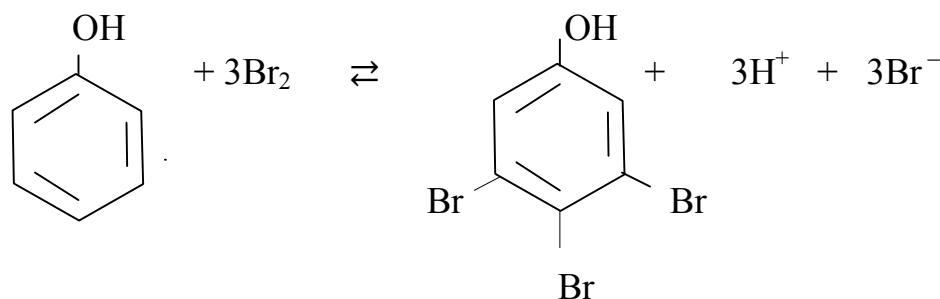
$$\begin{aligned} C(\text{ фенола}), \\ \text{мкг/см}^3 - ? \end{aligned}$$

Решение:

При кулонометрическом титровании протекают две реакции: на аноде электрохимическая реакция окисления бромид-ионов до брома:



в растворе химическая реакция между электрогенерированным бромом и фенолом:



В соответствии со стехиометрией протекающих реакций на восстановление одной молекулы фенола до трибромфенола необходимо 6 электронов ($z = 3 \cdot 2 = 6$)

Следовательно, в 50 см³ пробы содержится фенола (г):

$$m_{\text{ фенола}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z} = \frac{0,05 \cdot 192 \cdot 94,12}{96500 \cdot 6} = 0,00156 \text{ г,}$$

где $M(\text{ фенола}) = 94,12 \text{ г/моль}$; $I = 50 \cdot 10^{-3} = 0,05 \text{ А}$; $t = 192 \text{ с}$.

Тогда концентрация фенола (мкг/ см³) равна:

$$C \text{ фенола} = \frac{m \text{ фенола}}{V \text{ пробы}} \cdot 10^6 = \frac{0,00156}{50} \cdot 10^6 = 31,2 \text{ мкг/ см}^3$$

Ответ: 31,2 мкг/ см³.

Пример 8. Определить концентрацию ионов меди в сточных водах (мг/дм³) производства по переработке облагороженной целлюлозы в медно-аммиачные волокна, если на обратное кулонометрическое титрование 2см³ 0,1 моль/дм³ (κ =0,9684) раствора тиосульфата натрия после добавления к нему 25 см³ сточной воды было затрачено 5 мин 14 с. В качестве титранта использовался йод, электрогенерированный при силе тока 0,050А.

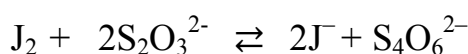
Дано:

Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 &= 2\text{см}^3 \\ C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 &= 0,1 \text{ моль/дм}^3 \\ \kappa(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 &= 0,9684 \\ I &= 0,050 \text{ А} \\ t &= 5 \text{ мин } 14 \text{ с} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= 25 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

При обратном кулонометрическом титровании ионы меди, содержащиеся в воде, восстанавливают эквивалентное количество йода ($\text{Cu}^{2+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{CuI}$), который взаимодействует с избытком стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в соответствии с реакцией:

$$\overline{C(\text{Cu}^{2+}), \text{ мг/дм}^3 - ?}$$



Остаток непрореагировавшего $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оттитровывается электрогенерируемым I_2 . Количество эквивалентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченное на взаимодействие с ионами Cu^{2+} в пробе воды, может быть рассчитано по формуле:

$$n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 - n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2,$$

где $n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1$ – количество эквивалентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в исходном растворе;

$n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$ – количество эквивалентов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе после добавления пробы анализируемой воды.

Находим $n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1$ и $n(1/z \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2$:

$$n(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 \cdot k(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0,1 \cdot 0,9684 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ мольЭ};$$

$$n(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2 = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{0,050 \cdot 314}{96500} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ мольЭ}$$

$$t = 5 \text{ мин } 14 \text{ с} = 314 \text{ с}$$

$$\text{Тогда } n(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,94 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-4} = 0,34 \cdot 10^{-4} \text{ мольЭ}$$

По закону эквивалентности масса Si^{2+} в анализируемой пробе (мг) равна:

$$m(\text{Si}^{2+}) = n(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/z \text{Si}^{2+}) \cdot 10^3 = 0,34 \cdot 10^{-4} \cdot 63,5 \cdot 10^3 = 2,61 \text{ мг}$$

$$M(1/z \text{Si}^{2+}) = 63,5 \text{ г/мольЭ}; \quad 10^3 - \text{коэффициент пересчета г в мг.}$$

Концентрация ионов Si^{2+} в воде (мг/дм³) равна:

$$C(\text{Si}^{2+}) = \frac{m(\text{Si}^{2+}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,16}{25} \cdot 1000 = 86,4 \text{ мг/дм}^3$$

Ответ: 86,4 мг/дм³.

Пример 9. Для определения степени кислотности кормовых дрожжей, полученных при биохимической переработке сульфитного щелока, отобрали 50 г дрожжевого концентрата, содержащего 20 % абсолютно – сухих дрожжей, и перемешали его с 200 см³ дистиллированной воды. Дрожжевое молоко разбавили 1: 3 и снова отфильтровали. Для кулонометрического титрования отобрали 50 см³ полученного раствора. Рассчитайте кислотность кормовых дрожжей в мг уксусной кислоты на 100 г а. с. дрожжей, если на титрование пробы дрожжевого молока электрогенерированными гидроксид-ионами было затрачено 3 мин 42 с при силе тока 50 мА.

Дано:

Решение:

$$a_{\text{дрож. конц.}} = 50 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{дрож.}} = 20 \%$$

$$V_{\text{П.дрож.молока}} = 50 \text{ см}^3$$

$$I = 50 \text{ мА}$$

$$I = 50 \text{ мА}$$

$$t = 3 \text{ мин } 42 \text{ с}$$

Разбавление 1:3

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{ мг/100 г}$$

а.с.дрож. – ?

$$m_{\text{а.с.дрож.}} = \frac{a \cdot V_{\text{проб.дрож.молока}} \cdot \omega}{100 \cdot V_{\text{общ.дрож.молока}}} = \frac{50 \cdot 50 \cdot 20}{100 \cdot 800} = 0,625 \text{ г}$$

По закону Фарадея масса уксусной кислоты (мг) в анализируемой пробе дрожжевого молока равна:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{CH}_3\text{COOH})}{F \cdot z} = \frac{50 \cdot 222 \cdot 60}{96500 \cdot 1} = 6,9 \text{ мг}$$

$$z = 1; \quad t = 3 \text{ мин } 42 \text{ с} = 222 \text{ с}$$

Масса а. с. дрожжей (г) в пробе дрожжевого молока составляет:

Общий объем дрожжевого молока, из которого была отобрана анализируемая проба, с учетом разбавления равен $800 \text{ см}^3 (200 + 3 \cdot 200)$

Тогда кислотность дрожжей может быть рассчитана, как

$$\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{а.с.дрож.}}} \cdot 100 = \frac{6,9}{0,625} \cdot 100 = 1104 \text{ мг/100 г а. с. дрожжей}$$

100 – коэффициент пересчета кислотности на 100 г а. с. дрожжей

Ответ: 1104 мг/100 г а. с. дрожжей.

2.3. Задачи на основные методы кулонометрического анализа

Прямая кулонометрия

1. 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. Определить молярную массу эквивалента металла.

$$\text{Ответ: } M\left(\frac{1}{z} \text{ Me}\right) = 31,9 \text{ г/ моль}_z.$$

2. При определении содержания Fe_2O_3 в пробе количество электричества, затраченного на восстановление Fe (II) до Fe (III), измеряли с помощью водородно-кислородного кулонометра. За время электролиза в

кулонометре выделилось $40,50 \text{ см}^3$ смеси газов (н. у.). Какова массовая доля (%) Fe_2O_3 , если навеска равна $1,500 \text{ г}$?

Ответ: $12,84 \%$.

3. Навеску сплава массой $0,7235 \text{ г}$ растворили и через полученный раствор в течение 22 мин пропустили ток силой $0,180 \text{ А}$, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Какова массовая доля (%) меди в сплаве, если выход по току $80,0 \%$?

Ответ: $8,65 \%$.

4. При кулонометрическом определении висмута в потенциостатическом режиме за время электролиза в водородно-кислородном кулонометре образовалось $24,12 \text{ см}^3$ (н.у.). Рассчитайте теоретический объем газа, выделившегося при пропускании 1 Кл электричества. Сколько грамм висмута выделено из раствора?

Ответ: $0,1000 \text{ г}$.

5. При определении методом прямой кулонометрии концентраций ионов Zn^{2+} в сточной воде фибрового производства, основанного на «пергаментации» бумаги концентрированным раствором ZnCl_2 , количество электричества, затраченное на полное восстановление ионов Zn^{2+} измерялось йодным кулонометром. Сколько миллиграммов цинка содержится в 1 дм^3 сточной воды, если при анализе пробы объемом 100 см^3 на титрование йода, выделившегося за время электролиза в кулонометре, было затрачено $15,2 \text{ см}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрацией $0,1 \text{ моль}_\ominus / \text{дм}^3$?

Ответ: $497 \text{ мг} / \text{дм}^3$.

6. При определении концентрации ионов цинка в сточной воде фибрового производства количество электричества, затраченного на полное восстановление ионов цинка, измерялось с помощью водородно-кислородного кулонометра. За время электролиза 100 см^3 сточной воды в кулонометре выделилось $21,3 \text{ см}^3$ смеси газов (н.у.). Какова концентрация ионов Zn^{2+} в воде ($\text{мг} / \text{дм}^3$)?

Ответ: $415 \text{ мг} / \text{дм}^3$.

7. В кулонометрическую ячейку, состоящую из платинового катода и серебряного анода, погруженных в раствор KBr ($\text{pH} = 6,0$), ввели $20,0 \text{ см}^3$ сильной кислоты. Для восстановления исходного pH в катодном пространстве ячейки потребовалось 320 с при силе генерирующего тока 15 мА . Какова молярная концентрация кислоты?

Ответ: $C_{\text{HAp}} = 2,49 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{дм}^3$.

Кулонометрическое титрование

8. 10 см³ одноосновной сильной кислоты оттитровали кулонометрически генерированными в амперостатическом режиме OH⁻ ионами, затратив на достижение КТТ 368 с при силе тока 400 мА. Рассчитайте молярную концентрацию кислоты (моль/ дм³).

Ответ: 0,1525 моль/ дм³.

9. Титрование Na₂S₂O₃, используемого как вспомогательный раствор для определения ионов меди в реактиве Феллинга, проводилось йодом, электрогенерированным из ацетатного буферного раствора, содержащего 1,66 г KI, с применением биамперометрической системы индикации КТТ. После предэлектролиза KI, когда потенциал индикаторной системы составил 40 мВ, в кулонометрическую ячейку поместили 2 см³ 0,1 моль_э/ дм³ раствора Na₂S₂O₃ и оттитровали его при постоянной силе тока 50 мА до КТТ, соответствующей потенциалу системы индикации 200 мВ. Сколько времени было затрачено на проведение анализа?

Ответ: 6 мин 26 с.

10. При подготовке сульфитного щелока к биохимической переработке из него удаляется избыток диоксида серы, который является ингибитором биохимических процессов. Эффективность десульфитации многоступенчатой барботажной обработкой зависит от соотношения свободного и связанного SO₂. Определите концентрацию общего диоксида серы в щелоке (%) и соотношение свободного и связанного SO₂, если 1 см³ исходного щелока, плотностью 1,042 г/см³, был оттитрован йодом, электрогенерированным при силе тока 5 мА за 6 мин 30 с. На титрование такой же пробы после удаления свободного SO₂ было затрачено 2 мин 10 с.

Ответ: C (SO₂)_{общ.} - 0,062 % ; SO₂ своб. : SO₂ связ. - 2:1.

11. Для определения биологического потребления кислорода (БПК₅) в сточной воде отбельного цеха сульфатного производства пробу исследуемой воды разбавили 1:50 водой, содержащей микроорганизмы, адаптированные к составу сточной воды. В приготовленном растворе определили концентрацию растворенного кислорода (мг / дм³), оттитровав 5 см³ его ионами Си(I), кулонометрически генерированными при силе тока 8 мА. Через 5 суток инкубации раствор вторично оттитровали в аналогичных условиях. Время кулонометрического титрования до и после инкубации составило, соответственно, 4 мин 16 с и 3 мин 38 с. Рассчитать БПК₅ (мг/ дм³) сточной воды, если БПК₅ разбавляющей воды равно 28 мг/ дм³.

Ответ: 225 мг/ дм³.

12. Определить концентрацию кислорода (мг/дм^3) растворенного в очищенных стоках бумажного производства, если на кулонометрическое титрование 5 см^3 сточной воды ионами Си (I), образовавшимися при анодном растворении медного электрода в растворе фонового электролита было затрачено 1 мин 20 с (без учета времени восстановления кислорода фонового электролита). Сила тока в генерирующей цепи составила 3 мА. Для амперометрической индикации КТТ использовались угольно – пастовые электроды модифицированные MnC_2O_4

Ответ: 3.98 мг/дм^3 .

13. Для оценки уровня загрязнения сточных вод бумажного производства органическими примесями проба воды объемом 10 см^3 была кулонометрически оттитрована гипобромит – ионами, электрогенерированными на платиновом электроде в боратном буферном растворе путем окисления $0,2 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствора КВч при силе тока 5 мА. Определить химическое потребление кислорода ($\text{мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$) в сточной воде, если на кулонометрическое титрование было затрачено 15 мин 45 с.

Ответ: $39,17 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$.

14. Окисляемость речной воды равна $20,6 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$. Сколько секунд потребуется для кулонометрического титрования 5 см^3 воды ионами церия (IV), электрогенерированными в кислой среде из $0,1 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствора раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при постоянной силе тока 5 мА?

Ответ: 249 с.

15. В кулонометрической ячейке, содержащей 25 см^3 $0,2 \text{ моль}/\text{дм}^3$ КJ, генерировали J_2 в течение 4 мин при силе тока 10,0 мА (выход по току 100 %). Затем через раствор пропустили 2 л газа, содержащего H_2S . После полного окисления S^{2-} до S^0 остаток йода восстановили $0,001 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствором тиосульфата натрия ($V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 10,0 \text{ см}^3$), избыток которого кулонометрически оттитровали J_2 , затратив 2 мин 45 с при силе тока 3,0 мА. Рассчитайте содержание H_2S в газе ($\text{мг}/\text{м}^3$).

Ответ: $168,2 \text{ мг}/\text{м}^3$.

16. Длительность определения химического потребления кислорода арбитражным бихроматным методом объемного титрования составляет более двух часов. Сколько времени потребуется для кулонометрического титрования сточной воды ($\text{ХПК} = 1625 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$) молекулярным хлором, электрогенерированным из $0,2 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствора КСI в кислой среде при силе тока 8 мА, если 10 см^3 исходной воды разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 и для титрования отобрали аликвоту объемом 5 см^3 ?

Ответ: 8 мин 10 с.

17. Биологическое потребление кислорода (БПК₅) в воде определяется по снижению концентрации кислорода при поглощении его за инкубационный период (5 суток) аэробными бактериями за счет биохимического окисления органических соединений, содержащихся в 1 дм³ воды.

Определите БПК₅ (мг/дм³) стока бродильного отделения гидролизного производства, если пробу анализируемой воды разбавили в соотношении 1:100 водой, обогащенной кислородом с добавкой микрофлоры. 5 см³ полученного раствора кулонометрически оттитровали ионами Ce^{1+} , генерированными из медного электрода при силе тока 8 мА. Аналогичные измерения провели для раствора, прошедшего пятисуточную инкубацию. Время титрования анализируемого раствора до и после инкубации составило, соответственно, 8 мин 10 с и 4 мин 55 с (БПК₅ разбавляющей воды 22 мг/дм³).

Ответ: 2565 мг/дм³

18. Для кулонометрического контроля общего содержания органических соединений в стоке гидролизного производства 10 см³ сточной воды разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см³. Аликвотную порцию приготовленного раствора объемом 5 см³ поместили в анодную часть кулонометрической ячейки, содержащую 80 см³ 0,1 моль/дм³ раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 5 см³ 2 моль/дм³ H_2SO_4 . Раствор оттитровали ионами $\text{Ce}(\text{IV})$, электрогенерированными из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при постоянной силе тока 5 мА. Рассчитайте химическое потребление кислорода (ХПК) в воде (мг O_2 /дм³), если на титрование пробы было затрачено 12 мин 15 с.

Ответ: 1218,6 мг/дм³.

19. Для оценки качества очистки сточных вод используется показатель химического потребления кислорода, который соответствует количеству кислорода (в мг), затраченного на окисление органических веществ, растворенных в 1 дм³ воды. Для кулонометрического определения ХПК в качестве эквивалента кислорода использовался Cl_2 , генерируемый в кислой среде из 0,2 моль/дм³ раствора KCl при постоянной силе тока 8 мА. Определить ХПК исследуемой воды (мг O_2 /дм³), если на титрование пробы объемом 5 см³ было затрачено 16 мин 14 с.

Ответ: 129,2 мг O_2 /дм³

20. Важным показателем качества сточных вод является биологическое потребление кислорода, которое характеризует количество кислорода (мг), поглощаемое за определенный период инкубации аэробными бактериями при биохимическом окислении ими органических веществ, содержащихся в 1 дм³ воды. Для определения БПК₅ стока условно-чистых вод гидролизного производства 50 см³ исследуемой воды разбавили в мерной колбе вместимостью 1 дм³ «разбавляющей водой» с добавкой микрофлоры. В

приготовленном растворе сразу же определили содержание растворенного кислорода, кулонометрически оттитровав аликвотную пробу объемом 5 см^3 ионами Cu(I) , генерируемыми из медного электрода при силе тока 3 мА . Время титрования составило $6 \text{ мин } 43 \text{ с}$. Через 5 суток инкубации в термостате ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) раствор вторично оттитровывали в аналогичных условиях ($V_{\text{проб}} = 5 \text{ см}^3$; $I = 3 \text{ мА}$). При этом за счет поглощения микрофлорой кислорода время титрования сократилось до $4 \text{ мин } 20 \text{ с}$. Рассчитать БПК₅ (мг/дм^3) сточной воды, если на титрование параллельных проб «разбавляющей воды», до и после инкубации было затрачено соответственно 1 мин и 38 с .

Ответ: $120,3 \text{ мг/дм}^3$.

21. Для кулонометрического определения концентрации растворенного кислорода в речной воде, используемой для производства бумаги, в анодное пространство кулонометрической ячейки, содержащей 25 см^3 фонового электролита ($1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$, NH_3 , $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ ЭДТА}$), опустили медный (генерирующий), хлорсеребряный (электрод сравнения) и два платиновых (индикаторных) электрода. После восстановления кислорода фонового электролита ионами Cu(I) , генерируемыми из медного электрода при силе тока 5 мА , в ячейку добавили 10 см^3 исследуемой воды и продолжили кулонометрическое титрование в тех же условиях до разности потенциалов индикаторной системы 300 мВ , что соответствует КТТ. Определите содержание кислорода в анализируемой воде (мг/дм^3), если общее время титрования составило $2 \text{ мин } 52 \text{ с}$, из них 25 с было затрачено на титрование фонового электролита.

Ответ: $6,1 \text{ мг/дм}^3$.

22. Химическое потребление кислорода сточной воды отбельного цеха сульфатного производства, по данным метода объемной бихроматометрии, составляет $1500 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$. При апробации методики кулонометрического определения ХПК 10 см^3 исследуемой воды разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см^3 . Какой объем полученного раствора (см^3) надо взять для анализа, чтобы на кулонометрическое титрование пробы гипобромит-ионами, генерированными из раствора KBr при силе тока 5 мА было затрачено не более 15 мин .

Ответ: 5 см^3 .

23. Основным загрязняющим стоком гидролизного производства являются сточные воды дрожжевого цеха. Для определения химического потребления кислорода ($\text{мг O}_2/\text{дм}^3$) в стоке последрожжевой бражки 10 см^3 исследуемой воды разбавили в мерной колбе вместимостью 500 см^3 и 5 см^3 полученного раствора кулонометрически оттитровывали ионами церия(IV), электрогенерированными при постоянной силе тока 50 мА из $0,1 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$

раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитайте ХПК воды, если на титрование было затрачено 5 мин 6 с.

Ответ: 16000 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$.

24. Определите концентрацию NaCl ($\text{г}/\text{дм}^3$) в растворе, используемом для отмывки лигнина при определении его в целлюлозе, если 10 см^3 раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвоту объемом 20 см^3 оттитровали электрогенерированными из серебряного электрода ионами серебра при силе тока 10 мА. Для достижения КТТ было затрачено 2 мин 45 с.

Ответ: 0,5 $\text{г}/\text{дм}^3$.

25. Контроль концентрации раствора хлористого калия, содержащего около 20 г KCl в 1 дм^3 и используемом для обеспечения жизнедеятельности дрожжей при утилизации сульфитных щелоков, проводился кулонометрическим титрованием ионами серебра, электрогенерированными из серебряного электрода. 50 см^3 исследуемого раствора разбавили до метки в мерной колбе вместимостью 200 см^3 . Какой объем полученного раствора надо взять для анализа, чтобы для достижения КТТ при силе тока 50 мА было затрачено 4 мин 21с?

Ответ: 2 см^3 .

26. Для обеспечения электроизоляционных свойств кабельных видов бумаг проводится аналитический контроль хлорид-ионов в производственных водах технологического цикла. Кулонометрическое определение хлоридов основано на взаимодействии их с ионами серебра, электрогенерируемыми из серебряного электрода. В качестве фонового электролита используется $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ HNO}_3$ в растворе 10 % уксусной кислоты. Индикация КТТ проводится амперометрически с использованием двух поляризованных платиновых электродов. Определите концентрацию хлорид – ионов в воде ($\text{мг}/\text{дм}^3$), если на кулонометрическое титрование пробы объемом 20 см^3 было затрачено 2 мин 11с при силе тока 5 мА.

Ответ: 12,0 мг.

27. Для определения массы ионов хлора в сульфате натрия, используемом для возмещения потерь щелочи и серы в производстве сульфатной целлюлозы, взяли навеску безводного Na_2SO_4 , равную 9,680 г. Навеску растворили в воде и разбавили в мерной колбе вместимостью 500 см^3 . Аликвоту объемом 25 см^3 поместили в анодную часть кулонометрической ячейки и оттитровали ионами серебра, электрогенерированными из серебряного электрода. Рассчитайте массу хлорид ионов (г) в растворе и их процентное содержание в сульфате натрия, если на титрование было затрачено 4 мин 40 с при силе тока 50 мА.

Ответ: 0,103 г; 1,064 %.

28. Какой объем раствора хлорида калия надо добавить к гидролизату, чтобы получить 5 дм³ раствора, в котором концентрация KCl была бы оптимальной для культивирования дрожжей ($C = 250 \text{ мг/дм}^3$), если на кулонометрическое титрование 1 см³ исходного раствора ионами серебра, было затрачено 8 мин 40 с при силе тока 50 мА?

Ответ: 98 см³.

29. Упаренный сульфитный щелок, используемый для биологической утилизации, должен содержать не более 0,04 % диоксида серы, ингибирующего биосинтез этанола. Какой объем щелока плотностью 1,045 г/см³ надо взять для определения массовой концентрации SO₂ (%), чтобы на кулонометрическое титрование отобранной пробы электрогенерированным йодом было затрачено не более 6 минут? (Сила тока 35 мА).

Ответ: 10 см³.

30. Для кулонометрического определения концентрации диоксида серы в воздухе через кулонометрическую ячейку, в которой проводилось электрогенерирование J₂, пропустили поток воздуха со скоростью 5 дм³/мин. Каково содержание SO₂ в воздухе (мкг/см³), если на кулонометрическое титрование было затрачено 10 мин при силе тока 1,40 мА?

Ответ: $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/см}^3$.

31. Какова вместимость мерной колбы, если после разбавления в ней 1 см³ сульфитной варочной кислоты, крепостью 2,82 % SO₂, на кулонометрическое окисление диоксида серы электрогенерированным йодом было затрачено 5 мин 40 с при силе тока 50 мА? Объем кислоты, отобранный для анализа, равен 20 см³.

Ответ: 100 см³.

32. Метод кулонометрического определения диоксида серы в сульфитной кислоте, используемой для варки целлюлозы, основан на окислении SO₂ до H₂SO₄ йодом, генерированным из KJ ($\text{SO}_2 + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$). Сколько времени потребуется для анализа 10 см³ раствора, полученного разбавлением 1 см³ сульфитной варочной кислоты (крепостью 3,2 % SO₂) в мерной колбе вместимостью 100 см³, если титрование проводится в амперостатическом режиме при силе тока 50 мА?

Ответ: 3 мин 13 с.

33. Сколько времени потребуется для кулонометрического титрования сернистой кислоты, используемой для придания целлюлозе более стабильного цвета и снижения ее зольности, если 10,0 см³ анализируемого раствора, концентрацией 13 г/дм³, поместили в мерную колбу вместимостью

200 см³ и разбавили дистиллированной водой до метки? Аликвотную пробу объемом 10,0 см³ оттитровали электрогенерированным J₂ при постоянной силе тока 50 мА. Индикация КТТ осуществлялась визуально по исчезновению окраски йод– крахмального комплекса.

Ответ: 5 мин 6 с.

34. Диоксид серы (SO₂) и его соединения являются ингибиторами биохимической утилизации сульфитного щелока микроорганизмами. Кулонометрическое определение общего SO₂ как суммарной концентрации сернистой кислоты, сульфитов и гидросульфитов щелочных металлов, основано на окислении его электрогенерированным йодом до серной кислоты и сульфатов.

Для контроля за содержанием SO₂ 100 см³ сульфитного щелока плотностью 1,038 г/ см³ разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см³. Аликвотную порцию полученного раствора объемом 25 см³ ввели в кулонометрическую ячейку с биамперометрической индикацией КТТ, где предварительно был проведен предэлектролиз КJ до значения индикаторного тока, соответствующего уровню измерения. Рассчитайте процентное содержание SO₂ в щелоке, если при силе генерирующего тока 50 мА на титрование пробы до достижения первоначального значения индикаторного тока было затрачено 3 мин. 25 с.

Ответ: 0,061 %.

35. Дополнительным источником органических соединений при выработке кормовых дрожжей являются стоки гидролизного производства с высоким содержанием летучих органических кислот. Возврат их в основной технологический цикл повышает эффективность производства и снижает загрязнение сточных вод. Расчет содержания органических кислот проводится в эквиваленте уксусной кислоты, которая составляет более 90 % от суммы всех кислот.

Для определения концентрации летучих органических кислот в стоке барды гидролизного производства к 50 см³ сточной воды добавили 10 см³ фосфорной кислоты и свободные летучие кислоты отогнали с водяным паром в мерную колбу вместимостью 500 см³. Конденсат разбавили до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора удалили кипячением угольную кислоту и перенесли аликвотную пробу объемом 100 см³ в кулонометрическую ячейку, где ее оттитровали в амперостатическом режиме (I = 50 мА) электрогенерированными гидроксид ионами за 4 мин 45 с. Рассчитайте в пересчете на уксусную кислоту концентрацию свободных летучих кислот в сточной воде (мг/ дм³).

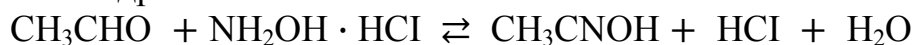
Ответ: 886 мг/ дм³.

36. Высокое содержание примесей альдегидов в техническом спирте, получаемом из сульфитных щелоков целлюлозного производства, снижает его качество и ограничивает сферу использования. Для определения

концентрации альдегидов в техническом спирте марки А анализируемую пробу объемом 20 см^3 разбавили водой и добавили к ней 20 см^3 солянокислого гидроксилamina концентрацией $1 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$. Образовавшуюся соляную кислоту, количество которой эквивалентно содержанию карбоксильных групп в этаноле, кулонометрически оттитровали электрогенерированными OH^- – ионами. Какова концентрация карбонильных соединений в пересчете на уксусный альдегид ($\text{мг}/\text{дм}^3$), если на титрование было затрачено 3 мин 31 с при силе тока 50 мА? Во сколько раз концентрация альдегидов в анализируемом образце превышает их концентрацию в гидролизном ректификационном этаноле, 25 см^3 которого было оттитровано за 44 с при силе тока 5 мА?

Ответ: $240 \text{ мг}/\text{дм}^3$; в 60 раз.

37. Технический этиловый спирт, выпускаемый предприятиями гидролизной промышленности, содержит примеси ацетальдегида — промежуточного продукта биосинтеза этанола. Определение карбонильных соединений в спирте основано на взаимодействии альдегидов с солянокислым гидроксилaminом:



Образовавшуюся соляную кислоту, количество которой эквивалентно содержанию карбоксильных групп, кулонометрически оттитровывают электрогенерированными OH^- – ионами. Для определения карбонильных соединений в колбу вместимостью 250 см^3 внесли 20 см^3 анализируемого спирта, 50 см^3 дистиллированной воды и 20 см^3 $1 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ солянокислого гидроксилamina. Полученную смесь перемешали и через 15 мин кулонометрически оттитровали электрогенерированными OH^- – ионами при силе тока 5 мА. Рассчитайте концентрацию карбонильных соединений в пересчете на уксусный альдегид в $\text{мг}/\text{дм}^3$, если на титрование пробы было затрачено 86 с.

Ответ: $9,8 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

38. Проба разбавленного конденсата летучих органических кислот, полученного отгоном с водяным паром из сульфитно – спиртовой бражки, была оттитрована кулонометрически электровосстановленными из воды OH^- – ионами за 5 мин 38 с при силе тока 50 мА. Какова должна быть концентрация стандартного раствора NaOH ($\text{моль}_\text{э}/\text{дм}^3$), чтобы на титрование с фенолфталеином такого же объема конденсата было затрачено не менее $3,5 \text{ см}^3$ титранта ?

Ответ: $0,05 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$.

39. Определите содержание летучих кислот в жижке (% , в пересчете на уксусную кислоту), получаемой при конденсации парообразных продуктов термического разложения древесины, если из $10,20 \text{ г}$ жижки отогнали с паром летучие кислоты в мерную колбу вместимостью 250 см^3 .

Отгон разбавили дистиллированной водой до метки и 5 см^3 полученного раствора кулонометрически оттитровали электрогенерированными гидроксид – ионами. На титрование было затрачено 5 мин 48 с при постоянной силе тока 50 мА.

Ответ: 5,3 %.

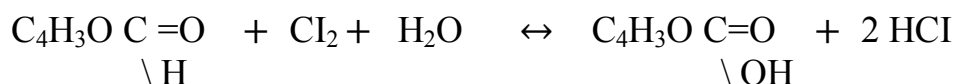
40. Определение фурфурола ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$) стандартным бромид – броматным методом проходит в две ступени. Фактор эквивалентности для фурфурола в этой реакции равен $1/4$. Рассчитайте молярную массу эквивалента и фактор эквивалентности для фурфурола при кулонометрическом окислении его хлором, если на титрование $0,3 \text{ см}^3$ стандартного раствора фурфурола было затрачено 48 с при постоянной силе тока 5 мА. Для анализа использовалась проба фурфурола, полученная отгонкой из 100 мг очищенной ксилозы с последующим разбавлением конденсата в мерной колбе вместимостью 250 см^3 .

Ответ: $M(1/z \text{ C}_5\text{H}_4\text{O}_2) = 48 \text{ г/ моль } \text{Э}$; $f_{\text{ЭКВ.}} = 0,5$.

41. Фурфурол как токсичный побочный продукт гидролизного производства является одним из основных источников загрязнения сточных вод. Для определения содержания фурфурола в стоке последрожжевой бражки пробу воды объемом 50 см^3 поместили в анодную часть кулонометрической ячейки, содержащую $0,1 \text{ мольЭ/ дм}^3$ раствор КСl в $7,5 \text{ мольЭ/ дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, и оттитровали при силе тока 40 мА электрогенерированным Cl_2 . На полное окисление фурфурола в 2 – фуранкарбоновую кислоту потребовалось 3 мин 26 с. Рассчитайте концентрацию фурфурола в сточной воде (мг/ дм^3). ($M(1/z \text{ C}_5\text{H}_4\text{O}_2) = 48 \text{ г/ моль } \text{Э}$).

Ответ: 82 мг/ дм^3 .

42. Для определения содержания фурфурола в стоке конденсата вакуумной установки гидролизного отделения пробу отфильтрованной воды объемом 50 см^3 кулонометрически оттитровали в амперостатическом режиме электрогенерированным хлором. При этом окисление фурфурола проходило по следующей реакции:



Количество электричества, затраченного на электрогенерацию титранта ($2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$), определялось с помощью серебряного кулометра. Рассчитайте концентрацию фурфурола (мг/ дм^3), если на момент достижения КТТ на катоде кулометра выделилось $0,102 \text{ г Ag}$.

Ответ: 907 мг/ дм^3 .

43. Для определения содержания фурфурола ($C_5H_4O_2$) в конденсате паров гидролизата, используемого для получения товарного фурфурола, пробу предварительно отфильтрованного фурфурольного конденсата объемом 2 см^3 , кулонометрически оттитровали хлором, электрогенерированным из $0,1\text{ моль}\ominus/\text{дм}^3$ раствора КСІ. Время титрования при силе тока 50 мА составило 4 мин . Рассчитайте процентную концентрацию фурфурола, принимая плотность конденсата равной $1\text{ г}/\text{см}^3$ ($M(1/z C_5H_4O_2) = 48\text{ г}/\text{моль}\ominus$).

Ответ: $0,30\%$.

44. Выход товарной продукции (дрожжей, этилового спирта) в гидролизном производстве зависит от концентрации в гидролизате токсичных примесей фурфурола, ингибирующих ферментативную активность микроорганизмов.

Для определения концентрации фурфурола из пробы нейтрализата объемом 100 см^3 с водяным паром в мерную колбу вместимостью 250 см^3 отогнали конденсат фурфурола, объем которого довели до метки дистиллированной водой. Аликвоту разбавленного конденсата 5 см^3 поместили в кулонометрическую ячейку, содержащую $0,1\text{ моль}\ominus/\text{дм}^3$ раствор КСІ в $7,5\text{ моль}\ominus/\text{дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$. На кулонометрическое окисление фурфурола электрогенерированным хлором в 2 – фуранкарбоновую кислоту было затрачено $4\text{ мин } 14\text{ с}$ при постоянной силе тока 4 мА . Рассчитайте процентное содержание фурфурола в нейтрализате, если плотность нейтрализата равна $1,026\text{ г}/\text{см}^3$ и $M(1/z C_5H_4O_2) = 48\text{ г}/\text{моль}\ominus$.

Ответ: $0,025\%$.

45. Для определения пентозанов по фурфуролу навеску березовой сульфатной целлюлозы, равную $1,66\text{ г}$, обработали 12% раствором НСІ и прокипятили в перегонном аппарате до получения 350 см^3 конденсата фурфуролсодержащих паров. Конденсат разбавили кислотой в мерной колбе вместимостью 500 см^3 . 10 см^3 полученного раствора оттитровали хлором, электрогенерированным из $0,1\text{ моль}\ominus/\text{дм}^3$ раствора КСІ в $7,5\text{ моль}\ominus/\text{дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$. КТТ определялась биамперометрически. Время титрования при силе генерирующего тока 50 мА составило $2\text{ мин } 35\text{ с}$. Рассчитайте содержание пентозанов в целлюлозе ($\omega, \%$), если эмпирический коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны равен $1,52$, влажность исследуемой целлюлозы – $12,3\%$, а $M(1/z C_5H_4O_2) = 48\text{ г}/\text{моль}\ominus$.

Ответ: $20,07\%$.

46. Концентрацию пентозанов в древесине определяют косвенным методом по выходу ($\%$) фурфурола в конденсате, получаемом при гидролизе древесины в 12% растворе НСІ с последующим пересчетом фурфурола на пентозаны с использованием эмпирических коэффициентов.

Для анализа был взят раствор фурфурольного конденсата, полученный кипячением в солянокислой среде навески древесины, равной $1,046\text{ г}$, и

разбавленный кислотой в мерной колбе вместимостью 500 см³. Сколько времени потребуется на кулонометрическое титрование 5 см³ полученного раствора электрогенерированным хлором при силе тока 10 мА, если содержание пентозанов в древесине составляет 8,2 %, а коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны равен 1,56. На сколько минут сократится время определения фурфурола по сравнению со стандартным бромид-броматным методом титрования, продолжительность которого составляет 1 час?

Ответ: $t = 1 \text{ мин } 50 \text{ с}$; $\Delta t = 58 \text{ мин } 10 \text{ с}$.

47. Определение пентозанов (C₅H₈O₄)_n в растительных материалах основано на гидролизе их в солянокислой среде до пентоз с последующей дегидратацией до фурфурола, который отгоняется паром из реакционной смеси и кулонометрически оттитровывается электрогенерированным хлором.

Рассчитайте процентное содержание пентозанов в сосновой сульфатной целлюлозе, если фурфурол, отогнанный после соответствующей обработки а.с. навески, равной 1,075 г, разбавили 12 % раствором HCl в мерной колбе вместимостью 500 см³. На кулонометрическое титрование 5 см³ полученного раствора электрогенерированным хлором было затрачено 3 мин 40 с при силе тока 5 мА. (Эмпирический коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны равен 1,56. $M(1/2 \text{ C}_5\text{H}_4\text{O}_2) = 48 \text{ г/моль } \ominus$).

Ответ: 7,94 %.

48. В углеводную часть древесины входят пентозаны ((C₅H₈O₄)_n), которые при кипячении в 12 % растворе HCl легко гидролизуются и дегидратируются до фурфурола. Для определения пентозанов навеску а.с. древесины лиственницы, равную 1,034 г, залили 12 % раствором соляной кислоты и провели отгонку фурфуролсодержащих паров. Собранный конденсат поместили в мерную колбу вместимостью 500 см³ и довели объем раствора до метки раствором соляной кислоты. Аликвоту полученного раствора, объемом 5 см³ кулонометрически оттитровали хлором, электрогенерированным из 0,1 моль_Э/дм³ раствора KCl в 7,5 моль_Э/дм³ H₂SO₄. Определите процентное содержание пентозанов в лиственнице, если на кулонометрическое титрование анализируемой пробы было затрачено 2 мин при силе генерирующего тока 10 мА. Эмпирический коэффициент пересчета фурфурола в пентозаны равен 1,56. $M(1/2 \text{ фурфурола}) = 48 \text{ г/моль } \ominus$).

Ответ: 9,00 %.

49. Основным загрязняющим стоком гидролизного производства является последрожжевая бражка. Возможность утилизации её для разбавления суслу при выращивании дрожжей определяется содержанием в

ней РВ и летучих органических кислот, которые служат источником углерода для биосинтеза белка.

Определите общее содержание летучих органических кислот в эквиваленте уксусной кислоты (мг/дм^3), если для анализа была отобрана проба последрожжевой бражки объемом 100 см^3 , из которой после обработки фосфорной кислотой и отгонки с водяным паром был получен конденсат летучих кислот, разбавленный до 500 см^3 . Из 100 см^3 разбавленного конденсата кипячением была удалена угольная кислота и охлажденная проба перенесена в катодную часть кулонометрической ячейки. При этом рН фонового раствора снизилось с 8,5 до 4,5. На кулонометрическое титрование органических кислот до восстановления первоначального значения рН было затрачено 3 мин 32 с при постоянной силе тока 51,38 мА.

Ответ: 339 мг/дм^3 .

50. Сырьевым источником белка при биохимической переработке сульфитного щелока могут быть не только сахара, но и летучие органические кислоты. Пробу сульфитного щелока, объемом 100 см^3 , подвергли соответствующей обработке и провели отгонку водяным паром летучих кислот. Полученный конденсат, состоящий из смеси низкомолекулярных органических кислот и сернистой кислоты, разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . Аликвоту объемом 5 см^3 кулонометрически оттитровали электровосстановленными из воды OH^- – ионами. Для введения поправки на содержание в конденсате H_2SO_3 такую же пробу оттитровали электрогенерированным иодом. Условия и результаты титрования представлены в таблице 2. Рассчитайте концентрацию летучих органических кислот в щелоке (%), в пересчете на уксусную кислоту, с учетом поправки на содержание сернистой кислоты, если плотность щелока равна $1,048 \text{ г/см}^3$.

Таблица 2. Условия и результаты кулонометрического титрования сульфитного щелока

Определяемый показатель	Генераторный электрод	Фоновый электролит	Способ индикации КТТ	Сила тока, мА	Время генерации, с
С (летучих кислот), %	катод	K_2SO_4 , 0,1 моль/ дм^3	Потенциометрический	50	264
С (H_2SO_3), %	анод	КJ, 0,1 моль/ дм^3	Бипотенциометрический	10	203

Ответ: 0,33 %.

51. Определить процентное содержание летучих кислот (в пересчете на уксусную кислоту) в жижке, получаемой при конденсации парообразных продуктов термического разложения древесины, если из 10 см^3 жижки, плотностью $1,284 \text{ г/см}^3$, отогнали с паром летучие кислоты в колбу вместимостью 200 см^3 и довели объем раствора до метки дистиллированной водой. Аликвоту объемом 5 см^3 кулонометрически оттитровали ионами гидроксида, электрогенерированными при восстановлении воды на платиновом электроде ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$). На титрование было затрачено 8 мин 12 с при силе тока 50 мА.

Ответ: 4,75 %.

52. Для анализа отобрали 100 см^3 сульфитного щелока плотностью $1,037 \text{ г/см}^3$. Из него отогнали с водяным паром летучие кислоты, конденсат которых разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см^3 . 2 см^3 полученного раствора кулонометрически оттитровали электрогенерированными из воды гидроксид – ионами. Рассчитайте процентное содержание летучих кислот в щелоке в эквиваленте уксусной кислоты, если на титрование исследуемой пробы было затрачено 7 мин 10 с при силе тока 51,38 мА.

Ответ: 1,33 %.

53. Одним из основных показателей доброкачественности дрожжей, получаемых при гидролитической и биохимической переработке растительного сырья, является степень кислотности, которая выражается в миллиграммах уксусной кислоты на 100 г а.с. дрожжей. Рассчитайте степень кислотности кормовых дрожжей, если 10 г исследуемого образца, влажностью 8 %, перемешали в 200 см^3 дистиллированной воды. Дрожжевое молоко двукратно разбавили и отфильтровали. Пробу дрожжевой вытяжки объемом 100 см^3 оттитровали электрогенерированными гидроксид – ионами за 12 мин 5 с при постоянной силе тока 0,051 мА. Индикация КТТ осуществлялась потенциометрически с помощью стеклянного и хлорсеребряного электродов.

Ответ: 999,5 мг/ 100 г а.с. дрожжей.

54. Доброкачественность кормовых дрожжей, получаемых при утилизации сульфитного щелока, оценивается по содержанию в них общего белка, который определяется по массе белкового азота. Для определения белкового азота по методу Къельдаля навеску дрожжей обработали серной кислотой для превращения белкового азота в NH_4^+ . Полученный раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . Аликвоту объемом $1,00 \text{ см}^3$ поместили в анодную часть кулонометрической ячейки, содержащую 50 см^3 0,2 моль/дм³ раствора КВг. Выделившийся аммиак оттитровали за 187 с гипобромитом, электрогенерированным из КВг при силе тока 20,0 мА. Сколько мг белкового азота содержит проба?

Ответ: 18,1 мг.

55. Для определения сырого протеина (общего белка) в кормовых дрожжах по методу Къельдаля навеску дрожжей массой 0,52 г обработали серной кислотой плотностью 1,84 г/см³ для превращения белкового азота в NH₄⁺. Полученный раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см³. Аликвоту объемом 1 см³ поместили в кулонометрическую ячейку, содержащую 50 см³ 0,2 моль/дм³ раствора KBr, и установили pH ≈ 8,8. Образовавшийся аммиак оттитровали электрогенерированным гипобромитом (2NH₃ + 3BrO⁻ ⇌ N₂ + 3Br⁻ + 3H₂O). Рассчитайте процентное содержание протеина в а.с. дрожжах, если на кулонометрическое титрование при постоянной силе тока 51,38 мА было затрачено 2 мин 42 с. (Эмпирический коэффициент пересчета азота в белок равен 6,25, влажность дрожжей составляет 9,2 %).

Ответ: 53,3 %.

56. Для определения степени кислотности кормовых дрожжей, полученных при биохимической переработке сульфитного щелока, 40 г дрожжевого концентрата, содержащего 22 % а.с. дрожжей, в течение 30 минут перемешали с 200 см³ дистиллированной водой. Суспензию отфильтровали и разбавили в два раза дистиллированной водой. Пробу дрожжевого молока объемом 50 см³ перенесли в катодное пространство кулонометрической ячейки, где предварительно провели предэлектролиз фонового электролита (0,1 моль/дм³ K₂SO₄) до значения pH, равного 8. После введения анализируемой пробы pH раствора составило 4,8. Дрожжевое молоко кулонометрически оттитровали при постоянной силе тока 51 мА. Рассчитайте кислотность кормовых дрожжей в мг уксусной кислоты на 100 г а.с. дрожжей, если в процессе титрования первоначальное значение pH = 8 было достигнуто через 7 мин 22 с от момента начала электролиза.

Ответ: 1275 мг/100г а. с. дрожжей.

57. Для определения содержания фенола в сточных водах гидролизного производства использовали метод кулонометрического титрования по реакции бромирования. Для проведения анализа 100 см³ воды подкислили до pH 4,00, добавили избыток KBr и оттитровали фенол до трибромфенола бромом, электрогенерированным на платиновом аноде. При силе тока 0,0515 А на титрование затрачено 7 мин 35 с. Рассчитайте содержание (мкг/см³) фенола в сточной воде, принимая плотность воды равной 1,0 г/см³. (М фенола = 94,12 г/моль).

Ответ: 38 мкг/см³.

58. Содержание фенола в сточных водах нормируется величиной ПДК и относится к числу показателей качества воды, контролируемых органами санитарно-эпидемиологического надзора. Для определения концентрации фенола в очищенных стоках гидролизного производства использовался метод гальваностатического кулонометрического титрования по реакции

бромирования. Для анализа пробу воды объемом 100 см^3 поместили в кулонометрическую ячейку, содержащую 25 см^3 фонового электролита ($0,2 \text{ моль/дм}^3$ раствора KBr и $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$). В раствор опустили платиновую пластинку площадью 1 см^2 (рабочий электрод) и платиновую спираль (вспомогательный электрод) и оттитровали его электрогенерируемым бромом за 38 с при силе тока 5 мА с биаперметрической индикацией КТТ. Рассчитайте концентрацию фенола в воде (мг/дм^3).

Ответ: $0,031 \text{ мг/дм}^3$.

59. В процессе гидролизной переработки древесины на стадии термокаталитической деструкции лигнина образуются ароматические соединения, в том числе фенолы, которые попадают в сточные воды. Для определения концентрации фенола в неочищенных сточных водах гидролизного производства использовался метод кулонометрического бромирования фенола до трибромфенола. Бром генерировался из $0,2 \text{ моль/дм}^3$ раствора KBr в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ на платиновом аноде. На кулонометрическое титрование пробы сточной воды объемом 100 см^3 в гальваностатическом режиме при силе тока 5 мА было затрачено $3 \text{ мин } 10 \text{ с}$. Определите содержание фенола в сточной воде (мг/дм^3), принимая плотность воды равной 1 г/см^3 .

Ответ: $1,54 \text{ мг/дм}^3$.

60. Определение концентрации ионов меди методом обратного кулонометрического титрования основано на восстановлении их йодид-ионами с образованием эквивалентного количества йода, который в свою очередь реагирует с избытком стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Остаток тиосульфата натрия кулонометрически оттитровывается электрогенерированным I_2 .

Рассчитайте концентрацию ионов меди (мг/дм^3) в сточных водах завода по переработке облагороженной целлюлозы в медно-аммиачные искусственные волокна, если на кулонометрическое титрование 2 см^3 $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ электрогенерированным I_2 потребовалось $6 \text{ мин } 20 \text{ с}$ при силе тока $50,38 \text{ мА}$. На обратное титрование этого же раствора после добавления пробы сточной воды объемом 50 см^3 , было затрачено 3 мин . (Исследуемая проба воды была предварительно обработана серной кислотой для разрушения медно-аммиачного комплекса).

Ответ: $132,6 \text{ мг/дм}^3$.

61. Определение концентрации раствора CuSO_4 , входящего в состав реактива Фелинга, используемого для определения медного числа целлюлозы, проводилось методом обратного титрования. В мерную колбу вместимостью 200 см^3 поместили 5 см^3 анализируемого раствора и разбавили его до метки дистиллированной водой. Аликвотную порцию полученного

раствора объемом 10 см^3 перенесли в анодную часть кулонометрической ячейки, куда предварительно добавили 100 см^3 КJ, концентрацией $16,6 \text{ г/дм}^3$ и 2 см^3 $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На электрохимическое титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, оставшегося после взаимодействия с йодом, который является продуктом реакции $\text{Cu}^{2+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{CuI}$, было затрачено 6 мин 21с при силе тока 40 мА. Рассчитайте концентрацию исходного раствора CuSO_4 (г/дм^3), если на титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в отсутствие CuSO_4 было затрачено 2 мин 25 с.

Ответ: $62,4 \text{ г/дм}^3$.

62. Количественный анализ раствора CuSO_4 , входящего в состав медно-щелочного реактива, используемого для определения редуцирующих веществ в гидролизатах, проводился методом обратного кулонометрического титрования. В мерную колбу объемом 250 см^3 поместили 5 см^3 анализируемого раствора и разбавили его до метки дистиллированной водой. Аликвотную порцию полученного раствора объемом 10 см^3 перенесли в кулонометрическую ячейку, содержащую 100 см^3 КJ концентрацией $16,6 \text{ г/дм}^3$ и $31,6 \text{ мг}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На электрохимическое титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, оставшегося после взаимодействия его с йодом, который является продуктом реакции $\text{Cu}^{2+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{CuI}$, было затрачено 6 мин 21с при силе тока 50 мА. Рассчитайте концентрацию исходного раствора CuSO_4 (г/дм^3), если на предварительное титрование того же количества $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ было затрачено 3 мин 33 с.

Ответ: $69,42 \text{ г/дм}^3$.

63. Для контроля за содержанием свободного формальдегида в газовых выбросах, образовавшихся при пропитке древесно-стружечных плит формальдегидсодержащей смолой, в кулонометрической ячейке, содержащей 50 см^3 $0,2 \text{ моль/дм}^3$ КJ и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaOH , генерировали I_2 в течение 3 мин 23 с при силе тока 5 мА (выход по току – 100 %). Через раствор пропустили $2,5 \text{ см}^3$ анализируемой паровоздушной смеси. Непрореагировавший йод подкислили серной кислотой и восстановили 10 см^3 $0,001 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, избыток которого оттитровали электрогенерированным I_2 за 2 мин 25 с при силе тока 3 мА. Для определения КТТ использовали биамперометрическую систему индикации. Рассчитайте содержание формальдегида (мг/м^3) в паровоздушной смеси ($M(1/z \text{ H}_2\text{CO}) = 15 \text{ г/моль}$).

Ответ: 30 мг/м^3 .

64. Определение концентрации свободного формальдегида над гидропрессом для влагозащитной пропитки древесно-стружечных плит проводилось методом кулонометрического титрования. Для этого 2 л формальдегидсодержащей паровоздушной смеси пропустили через кулонометрическую ячейку, где предварительно из 50 см^3 КJ и $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaOH генерировали I_2 за 3 мин при силе тока 4 мА. После полного

завершения реакции ($\text{HCHO} + \text{I}_2 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + 2\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$) избыток йода подкислили $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствором H_2SO_4 и восстановили 10 см^3 $0,001 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Остаток тиосульфата натрия оттитровали при силе тока 3 мА электровосстановленным I_2 . Сколько миллиграмм формальдегида содержалось в 1 м^3 паровоздушной смеси?

Ответ: $15,9 \text{ мг/м}^3$.

65. Для определения содержания диметилсульфида в газовых выбросах над аккумуляторным баком варочного цеха сульфатного производства 5 дм^3 отходящих газов, приведённых к нормальным условиям, после удаления H_2S и CH_3SH пропустили через два последовательных соединённых поглотителя Ритхера, заполненных соответственно 10 см^3 $0,01 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$ и 10 см^3 1% -го раствора AgNO_3 . После завершения продувки содержимое поглотителей перенесли в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора объемом $0,5 \text{ см}^3$ кулонометрически оттитровали электрогенерированным бромом в соответствии с реакцией: $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SOCH}_3 + 2\text{HBr}$. Рассчитайте концентрацию ДМС (г/м^3) в газе, если на титрование было затрачено $2 \text{ мин } 36 \text{ с}$ при силе тока 50 мА . При расчете необходимо учесть, что диметилдисульфид в анализируемых выбросах отсутствует.

Ответ: 25 г/м^3 .

66. Для определения высокотоксичных примесей диметилсульфида в подскипидарной сточной воде варочного цеха сульфатного производства из 3 дм^3 сточной воды отдули азотом серосодержащие газы и пропустили их через систему, состоящую из четырех последовательно соединённых поглотителей. С помощью первых двух поглотителей из газовой смеси удалили H_2S и CH_3SH . В двух последующих, содержащих соответственно 20 см^3 $0,01 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$ и 20 см^3 1% раствора AgNO_3 , количественно адсорбировали ДМС и ДМДС. После завершения продувки, содержимое двух последних поглотителей перенесли в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Две аликвотные порции раствора, каждая объемом по $0,5 \text{ см}^3$, последовательно оттитровали хлором и бромом, электрогенерированными соответственно из $0,1 \text{ моль}_3/\text{дм}^3$ растворов KCl и KBr в кислой среде при силе тока 50 мА . На кулонометрическое титрование хлором было затрачено $3 \text{ мин } 58 \text{ с}$, а на титрование бромом – $2 \text{ мин } 8 \text{ с}$. Рассчитайте концентрацию ДМС (мг/дм^3) в сточной воде, если на окисление ДМДС расходуется одинаковое количество хлора и брома, а при взаимодействии с хлором диметилсульфида требуется на 1 моль больше, чем при окислении бромом ($M1/z(\text{CH}_3)_2\text{S} = 31 \text{ г/моль}_3$).

Ответ: $58,9 \text{ мг/дм}^3$.

67. Для дифференцированного определения высокотоксичных примесей диметилсульфида и диметилдисульфид в газовых выбросах

терпентинного конденсата варочного цеха сульфатного производства 5 дм^3 отходящих газов, приведённых к нормальным условиям, продули через систему последовательно соединённых поглотителей Ритхера, в каждом из которых находилось по 5 см^3 раствора селективного абсорбента. В первых двух поглотителях содержится 20 % NaOH для удаления H_2S и CH_3SH , в двух последующих – $0,01 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ и 1 % растворы AgNO_3 для абсорбции ДМС и ДМДС. Содержимое последних двух поглотителей через час продувки перенесли в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и разбавили дистиллированной водой до метки. Две аликвоты раствора объемом по 1 см^3 каждая кулонометрически оттитровали хлором и бромом, полученными при электроокислении в кислой среде $0,1 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ растворов KCl и KBr. При силе тока 50 мА время первого титрования составило 240 с, второго – 140 с. Учитывая, что на взаимодействие с ДМДС расходуется равные количества хлора и брома, а на окисление хлором требуется на 1 моль ДМС больше, чем на окисление бромом, рассчитайте концентрации ДМС и ДМДС ($\text{г}/\text{м}^3$), принимая $M(1/z (\text{CH}_3)_2\text{S}) = 31 \text{ г}/\text{моль}_\ominus$ и $M(1/z (\text{CH}_3)_2\text{S}_2) = 94 \text{ г}/\text{моль}_\ominus$.

Ответ: $C(\text{CH}_3)_2\text{S} = 8,0 \text{ г}/\text{м}^3 (\text{н.у})$; $C(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 = 0,97 \text{ г}/\text{м}^3 (\text{н.у})$

68. Для контроля за содержанием высокотоксичных примесей диметилсульфида ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) в сточных водах сульфатного производства, пробу воды объёмом 100 см^3 обработали 1 % раствором AgNO_3 при соотношении 1:1 для коагуляции лигнина чёрного щелока и осаждения H_2S и CH_3SH . Осадок отфильтровали, а фильтрат, содержащий ДМС и диметилдисульфид разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 200 см^3 . Аликвотные порции объёмом 5 см^3 последовательно оттитровали бромом, электрогенерированным из $0,1 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ KBr и хлором, генерированным из $0,1 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствора KCl, в присутствии $7,5 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ H_2SO_4 при постоянной силе тока 50 мА. КТТ определялась амперометрически с помощью двух поляризованных платиновых электродов. На кулонометрическое титрование хлором было затрачено 52 с, а на взаимодействие с бромом – 43 с. Учитывая, что на окисление хлором требуется диметилсульфида на 1 моль больше, чем на окисление бромом, по разности времени кулонометрического титрования, рассчитайте концентрацию ДМС ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в сточной воде, пренебрегая присутствием ДМДС, на взаимодействие с которым расходуются стехиометрически равные количества хлора и брома ($M(1/z (\text{CH}_3)_2\text{S}) = 31 \text{ г}/\text{моль}_\ominus$).

Ответ: $57,8 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

69. Основным источником загрязнения сточных вод сульфатного производства высокотоксичными примесями диметилсульфида и диметилдисульфида является подскипидарная вода конденсата парогазовой сдувки варочного цеха. Чтобы исключить влияние H_2S и CH_3SH на результаты кулонометрического определения ДМС и ДМДС, пробу подскипидарной воды объёмом 50 см^3 предварительно обработали

1 % раствором AgNO_3 при соотношении объёмов 1:1. Фильтрат, полученный после отделения осадка, перенесли в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвоту объёмом 2 см^3 поместили в анодную часть кулонометрической ячейки, содержащую $0,1 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствор KBr , $7,5 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствор H_2SO_4 , и оттитровали электрогенерированным бромом при постоянной силе тока 25 мА . Для индикации КТТ, определяемой амперометрически, потребовалось $1 \text{ мин } 20 \text{ с}$. Рассчитайте суммарную концентрацию ДМС и ДМДС ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в пересчёте на преобладающий компонент – ДМС, если $M(1/z(\text{CH}_3)_2\text{S}) = 31 \text{ г}/\text{моль}_\text{Э}$.

Ответ: $642,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

70. Для определения общего содержания диметилсульфида и диметилдисульфида в скипидарной воде выпарного цеха, поступающей в сток сульфатного производства, серосодержащие компоненты отдули азотом из 10 дм^3 воды и пропустили со скоростью $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ через последовательно соединённую систему из четырёх поглотителей, заполненных селективными растворами-абсорбентами. В первых двух поглотителях, заполненных 20% раствором NaOH из отдуваемой смеси удалили H_2S и CH_3SH . В двух последующих, содержащих соответственно $20 \text{ см}^3 0,01 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ и $20 \text{ см}^3 1 \%$ раствора AgNO_3 количественно адсорбировали ДМС и ДМДС. После завершения продувки содержимое двух последних поглотителей перенесли в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора объёмом 1 см^3 кулонометрически оттитровали за $8 \text{ мин } 16 \text{ с}$ бромом, электрогенерированным из $0,1 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствора KBr в присутствии $7,5 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ при силе тока 50 мА . Рассчитайте общую концентрацию ДМС и ДМДС в скипидарной воде ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в пересчёте на преобладающий компонент – ДМС, если $M(1/z(\text{CH}_3)_2\text{S}) = 31 \text{ г}/\text{моль}_\text{Э}$.

Ответ: $39,8 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

71. Сколько времени затратили на кулонометрическое титрование диметилсульфида электрогенерированным бромом ($\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SOCH}_3 + 2\text{HBr}$), если для анализа газовых выбросов окислительной установки выпарного цеха сульфатного производства в кулонометрическую ячейку поместили пробу раствора объёмом 5 см^3 ? Анализируемая проба составляет $1/5$ часть от общего объёма абсорбента (1% AgNO_3), через который предварительно пропустили 5 дм^3 газа, очищенного от примесей сероводорода и меркаптана и содержащего около $0,77 \text{ г}/\text{м}^3$ ДМС. Кулонометрическое титрование проводилось при постоянной силе тока 50 мА с биамперометрической индикацией КТТ.

Ответ: 48 с .

72. Для определения редуцирующих веществ в предгидролизате, полученном при варке сульфатной целлюлозы, пробу объёмом 10 см^3

нагрели и в течение 2 мин и прокипятили вместе с $1,5 \text{ см}^3$ раствора, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (81 г/дм^3), сегнетовую соль (415 г/дм^3) и NaOH (120 г/дм^3). К полученной смеси добавили 80 см^3 раствора, состоящего из KJ ($33,2 \text{ г/дм}^3$), H_2SO_4 (15 г/дм^3), и 5 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Избыток тиосульфата натрия кулонометрически оттитровали йодом, электрогенерированным за 427 с при силе тока 51,38 мА. Рассчитайте в единицах глюкозы процентное содержание РВ, если на холостое титрование 10 см^3 дистиллированной воды было затрачено 21 с. Коэффициент пересчёта меди на глюкозу составляет 0,496. (Плотность гидролизата принять равной 1 г/см^3).

Ответ: 0,068 %.

73. Основным загрязняющим стоком гидролизного производства является последрожжевая бражка. Для определения концентрации редуцирующих веществ, под которыми понимают все органические вещества, обладающие восстановительной способностью, 10 см^3 ПДБ нагрели и прокипятили 2 мин вместе с $1,5 \text{ см}^3$ реактива Фелинга, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (81 г/дм^3). После полного окисления РВ к полученной смеси добавили 80 см^3 раствора, состоящего из KJ ($33,2 \text{ г/дм}^3$), H_2SO_4 (15 г/дм^3) и 5 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Избыток тиосульфата натрия кулонометрически оттитровали йодом, электрогенерированным на платиновом аноде при постоянной силе тока 50 мА. Время титрования составило 11 мин 28 с. Рассчитайте концентрацию РВ в пересчёте на глюкозу (мг/дм^3), если на контрольное титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ без добавления ПДБ было затрачено 20 с. Коэффициент пересчёта меди на глюкозу составляет 0,496.

Ответ: 1090 мг/дм^3 .

74. Основную долю редуцирующих веществ составляют моносахариды, которые служат питательной средой для микроорганизмов при биохимической переработке сульфитных щелоков. Для определения РВ 10 см^3 смеси, состоящей из сульфитного щелока и сульфитно-спиртовой барды, поместили в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвотную порцию объемом 10 см^3 обработали при кипячении избытком медно-щелочного раствора до полного окисления сахаров ионами Cu^{2+} . Полученную смесь перенесли в анодную часть кулонометрической ячейки, содержащую 80 см^3 KJ (60 г/дм^3) и 5 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Избыток $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ кулонометрически оттитровали за 6 мин 27 с йодом, электрогенерированным из KJ при силе тока 51,38 мА. Рассчитайте процентное содержание РВ в пересчёте на глюкозу, если на холостое титрование 10 см^3 дистиллированной воды было затрачено 32 с. Эмпирический коэффициент пересчёта меди на глюкозу – 0,496. (Плотность анализируемой смеси принять равной 1 г/см^3).

Ответ: 1,19 %.

3. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Основные принципы вольтамперометрии

Вольтамперометрия включает группу методов, основанных на изучении зависимости силы тока от напряжения поляризации в ячейке, состоящей из поляризуемого микроэлектрода (индикаторный электрод) и неполяризуемого вспомогательного электрода (электрод сравнения). При этом на поверхности индикаторного микроэлектрода проходит электролиз исследуемого вещества или одного из компонентов титруемой системы.

При снятии вольтамперограммы наложенное извне напряжение расходуется только на поляризацию индикаторного электрода. Вспомогательный электрод (каломелевый, хлорсеребряный или слой ртути) в условиях анализа практически не поляризуется и остается постоянным, так как при малых значениях силы тока ($\approx 10^{-5}$ А) и большой площади поверхности электрода плотность тока на нем ничтожно мала. Отсутствие в цепи омического падения напряжения достигается введением в исследуемый раствор индифферентного электролита большой концентрации (фоновый электролит). Таким образом, в ходе анализа создаются условия, при которых перенос электрического заряда в виде ионов происходит по диффузионному механизму за счет разности химических потенциалов внутри раствора и в околоэлектродном пространстве поляризуемого микроэлектрода, на котором протекает электропревращение определяемых ионов. При линейном изменении напряжения вольтамперограмма имеет S-образную форму (рис.1) и представляет собой классический процесс, называемый полярографией.

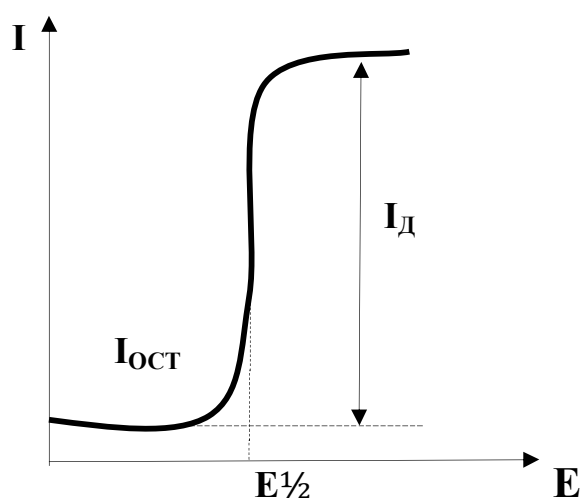


Рис. 1. Зависимость силы тока от напряжения (полярограмма)

При небольших значениях потенциала катода сила тока практически не меняется – это так называемый остаточный ток. При достижении потенциала восстановления на катоде начинается разряд ионов, эффективность которого определяется скоростью диффузии ионов из раствора в околоэлектродное пространство. Сила тока при этом резко возрастает, стремясь к предельной величине диффузного тока (I_d), которая в дальнейшем сохраняет постоянное значение. Полярографическая волна характеризуется двумя параметрами: потенциалом полуволны ($E_{1/2}$) и величиной диффузионного тока (I_d) или пропорциональной ей высотой полярографической волны (h). Значение $E_{1/2}$ дает информацию о природе восстанавливающегося иона и составляет основу качественного полярографического анализа. При проведении количественного анализа используется величина диффузионного тока (I_d), которая связана с концентрацией анализируемого иона (C) уравнением:

$$I_d = k \cdot C \quad (2)$$

В практике количественного анализа коэффициент пропорциональности k обычно устанавливается с помощью стандартных растворов. Для этого используются метод калибровочного графика, метод добавок и метод сравнения.

Метод калибровочного графика предполагает построение графической зависимости высоты полярографической волны от концентрации восстанавливающегося иона, на основании которой по результатам измерения I_d исследуемого раствора находится искомая концентрация.

Метод добавок основан на полярографировании в идентичных условиях исследуемой пробы (C_x) и пробы с добавлением известного количества стандартного раствора ($C_{ст}$). В соответствии с уравнением (2) сила диффузионного тока для первого (I_x) и второго раствора ($I_{x+ст}$) выражается

$$I_x = k \cdot I_{x+ст} \quad \text{и} \quad I_{x+ст} = k (C_x + C_{ст})$$

При почленном делении указанных уравнений получаем:

$$\frac{I_x}{I_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad (3)$$

$$\text{Тогда} \quad C_x = C_{ст} \cdot \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x} \quad (4)$$

В методе добавок автоматически учитывается влияние фона и так называемых «третьих» компонентов, что позволяет использовать его для анализа смесей сложного состава.

В методе сравнения снимаются полярограммы стандартного и анализируемого растворов и из пропорции, основанной на уравнении Ильковича, рассчитывается неизвестная концентрация C_X :

$$C_X = C_{СТ} \cdot \frac{I_X}{I_{СТ}} \quad (5)$$

В последнее время в аналитических исследованиях используются более усовершенствованные разновидности полярографии: осциллографическая, переменного-тока, дифференциальная импульсная, которые превосходят классическую по чувствительности и селективности. Также расширяется область использования твердых индикаторных микроэлектродов, изготавливаемых из благородных металлов или графита, которые конструктивно более удобны и безопасны по сравнению с ртутным электродом.

Среди методов прямой вольтамперометрии, используемых в экоаналитическом контроле, особый интерес представляет инверсионная вольтамперометрия — высокочувствительный метод, позволяющий определять ионы тяжелых металлов в пикограммовых (Cd^{2+} , Si^{2+} , Pb^{2+}) и нанограммовых количествах (Zn^{2+}).

Основной принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании электроактивных компонентов раствора (металлов) на поверхности индикаторного (твердого стационарного) электрода с последующим вольтамперометрическим анализом полученного концентрата при заданной скорости изменения потенциала в течение фиксированного промежутка времени.

Аналитическим сигналом на вольтамперограмме является анодный пик растворения металла (рис.2), который характеризуется высотой, потенциалом и шириной полупика. Значение потенциала определяется природой анализируемого иона, ширина полупика служит мерой селективности метода. Количественный анализ проводится с использованием метода добавок по результатам измерения высоты аналитического пика, величина которой прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества.

Дополнительные возможности для анализа дает метод амперометрического титрования. В реакциях, используемых для этого метода, одно из реагирующих веществ или продукт их взаимодействия должны окисляться или восстанавливаться на индикаторном электроде. В ходе измерения значение потенциала электрода поддерживается постоянным на уровне, соответствующем области предельного диффузионного тока электропревращаемого вещества, который определяется по предварительно построенной вольтамперограмме.

Характер кривой амперометрического титрования, которая представляет собой графическую зависимость величины предельного диффузионного тока от количества добавленного титранта, зависит от типа реакции и от того какой из компонентов титрования (деполязатор) вступает в электродную реакцию — определяемое вещество, титрант или продукт реакции.

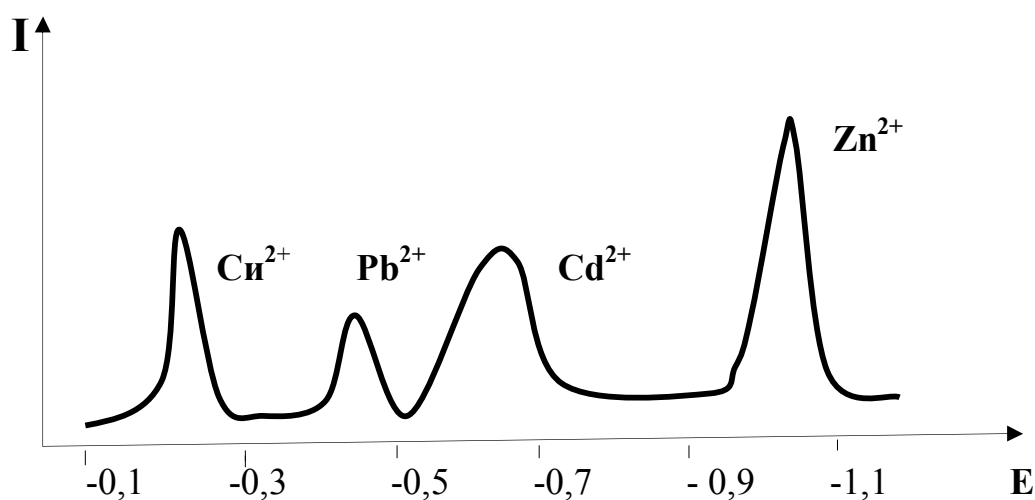


Рис.2. Инверсионная вольтамперограмма для ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} в воде

Обычно в методах амперометрического титрования используются три типа реакций: осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

На рис. 3 представлены примеры кривых амперометрического титрования, основанного на осаждении ионов Zn^{2+} стандартным раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при значениях потенциала индикаторного микроэлектрода – 1,65В и 1,00 В.

В первом случае (кривая а) на индикаторном электроде протекает реакция электровосстановления ионов Zn^{2+} . Поэтому сила тока, пропорциональная концентрации Zn^{2+} , по мере добавления титранта уменьшается, а после полного осаждения Zn^{2+} ($\gamma = 100\%$) остается постоянной. При $E = 1,00\text{В}$ анодным деполяризатором является ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который до точки эквивалентности не участвует в электрохимическом процессе, поэтому сила диффузионного тока не меняется и соответствует I_d фонового электролита. После завершения химической реакции в системе появляются свободные ионы титранта, способные к электроокислению. В результате сила тока после точки эквивалентности резко возрастает (кривая б).

В последние годы для окислительно-восстановительных реакций чаще всего используется метод биамперометрического титрования. Он основан на

изучении зависимости силы тока между двумя индикаторными электродами (платиновыми), поляризуемыми небольшим постоянным напряжением (10-50 мВ), от объема добавленного титранта.

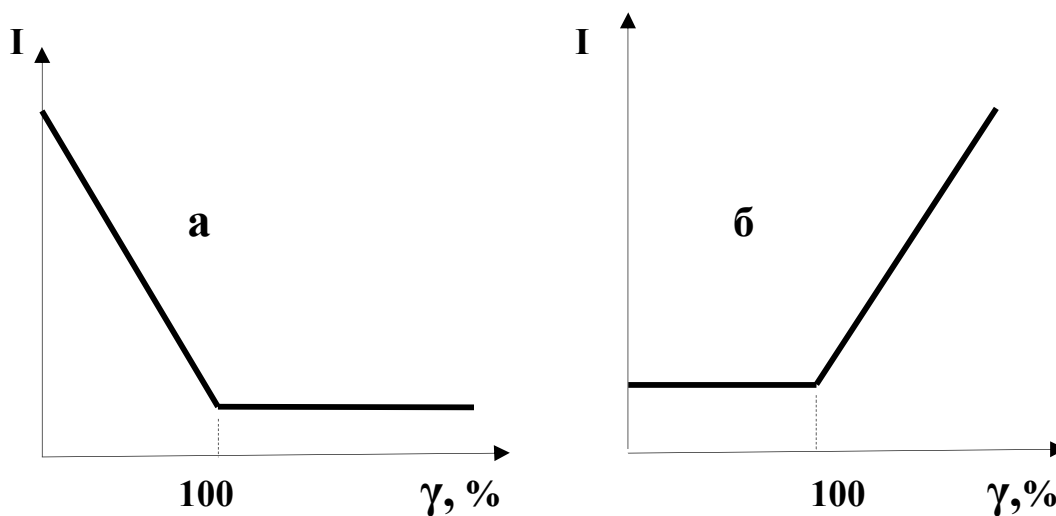


Рис. 3. Кривые амперометрического титрования ионов цинка $K_4 [Fe(CN)_6]$ при потенциале индикаторного электрода $-1,65V$ (кривая а) и $1,00V$ (кривая б)

Характер получаемых кривых титрования зависит от обратимости окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции. На рис. 4 показана типичная кривая, полученная при биамперометрическом титровании диоксида серы йодом.

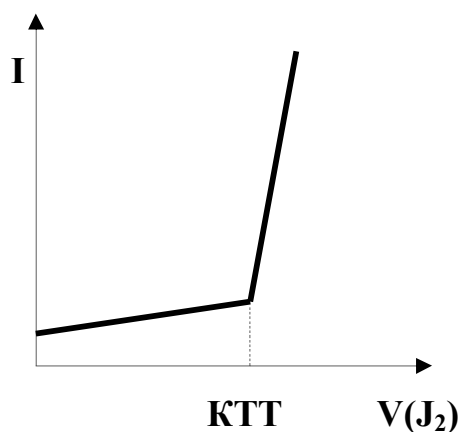


Рис. 4. Кривая биамперометрического титрования SO_2 йодом

В данном случае сила тока зависит от обратимости окислительно-восстановительной пары $J_2/2J^-$. Этот метод может быть успешно использован для определения различных форм SO_2 в составе щелока,

применяемого для сульфитной варки целлюлозы, а также в других методиках анализа, основанных на йодометрии (например, определение ионов меди).

В целом вольтамперометрические методы анализа достаточно универсальны и применимы к многочисленному кругу объектов. Основным достоинством этой группы методов является быстрота анализа, возможность определения нескольких веществ в смеси без предварительного разделения, достаточно высокая точность и чувствительность.

3.2. Примеры решения задач по вольтамперометрии

Пример 1. Обменная емкость катионитов, используемых для очистки сточных вод, рассчитывается как отношение количества молей ионов металла, участвующих в обмене, к массе катионита (в граммах). Для оценки этой характеристики 2,2 г катионита обработали 100 см³ раствора соли Си(NO₃)₂, концентрацию которого предварительно определили методом классической полярографии ($C(\text{Си}(\text{NO}_3)_2) = 6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). После установления равновесия ионного обмена раствор отфильтровали и в условиях, идентичных определению концентрации исходного раствора, сняли полярограммы для пробы фильтрата объемом 10 см³ и для такой же пробы с добавкой 1 см³ 0,001 моль/дм³ стандартного раствора меди. Рассчитайте обменную емкость катионита (E), если на полярограмме величина предельного диффузионного тока с введением стандартной добавки возросла от 8,5 мкА до 18,7 мкА.

Дано:

Решение:

$$\begin{aligned} m_{\text{катион.}} &= 2,2 \text{ г} \\ C(\text{Си}(\text{NO}_3)_2)_{\text{исх}} &= 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \\ C(\text{Си}^{2+})_{\text{доб.}} &= 0,001 \text{ моль/дм}^3 \\ V(\text{Си}^{2+})_{\text{доб.}} &= 1 \text{ см}^3 \\ V_{\text{проб.}} &= 10 \text{ см}^3 \\ I_1 &= 8,5 \text{ мкА} \\ I_2 &= 18,7 \text{ мкА} \end{aligned}$$

Чтобы рассчитать обменную емкость катионита, найдем количество молей Си²⁺, поглощенных катионитом. Количество молей Си²⁺ в 100 см³ исходного раствора равно:

$$n(\text{Си}^{2+})_1 = C(\text{Си}(\text{NO}_3)_2)_{\text{исх}} \cdot 100 / 1000 =$$

$$E, \text{ моль Си}^{2+} / \text{г катионита} - ? = \frac{6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{1000} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Для расчета количества молей Си²⁺ в 100 см³ фильтрата определим молярную концентрацию ионов Си²⁺ в фильтрате по пропорции:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C(\text{Сн}^{2+})\phi}{C(\text{Сн}^{2+})\phi.\text{с доб.}},$$

предварительно выразив молярную концентрацию ионов Сн^{2+} в растворе после добавления к пробе фильтрата порции стандартного раствора:

$$C(\text{Сн}^{2+})\phi.\text{с доб.} = \frac{C(\text{Сн}^{2+})\phi \cdot V\phi + C_{\text{доб.}} \cdot V_{\text{доб.}}}{V\phi + V_{\text{доб.}}} = \frac{C(\text{Сн}^{2+})\phi \cdot 10 + 0,001 \cdot 1}{11}$$

$$\text{Тогда: } \frac{I_1}{I_2} = \frac{C(\text{Сн}^{2+})\phi \cdot 11}{C(\text{Сн}^{2+})\phi \cdot 10 + 0,001}$$

Подставив значения I_1 и I_2 , после соответствующих преобразований получим:

$$120,7 \cdot C(\text{Сн}^{2+})\phi = 0,0085, \quad C(\text{Сн}^{2+})\phi = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Находим количество молей ионов Сн^{2+} в 100 см^3 фильтрата.

$$n(\text{Сн}^{2+})_2 = \frac{7,0 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{1000} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Количество поглощенных катионитом ионов Сн^{2+} равно:

$$n(\text{Сн}^{2+})_{\text{погл}} = n(\text{Сн}^{2+})_1 - n(\text{Сн}^{2+})_2 = 6,8 \cdot 10^{-5} - 7,0 \cdot 10^{-6} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Обменная емкость катионита равна:

$$E = \frac{n(\text{Сн}^{2+})_{\text{погл}}}{m \text{ кат.}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{2,2} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ моль } \text{Сн}^{2+} / \text{г катионита}$$

Ответ: $2,77 \cdot 10^{-5}$ моль Сн^{2+} / г катионита.

Пример 2. Для определения концентрации ионов цинка пробу исходного раствора объемом 25 см^3 разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . 10 см^3 полученного раствора амперометрически оттитровали при потенциале 1В, соответствующем предельному току электрохимического окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, стандартным раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с условным титром по цинку равным $0,01207 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию ионов цинка в анализируемом растворе, если объем титранта, соответствующий точке перегиба на кривой амперометрического титрования, равен $4,0 \text{ см}^3$.

Дано:

$$\begin{aligned}V_K &= 100 \text{ см}^3 \\V_{II} &= 10 \text{ см}^3 \\V(\text{Zn}^{2+}) &= 25 \text{ см}^3 \\T(\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{Zn}^{2+}) &= 0,01207 \text{ г/см}^3 \\V(\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]) &= 4,0 \text{ см}^3\end{aligned}$$

Решение:

По закону эквивалентности найдем массу ионов Zn^{2+} (г) в исходной пробе:

$C(\text{Zn}^{2+})$, моль/дм³ – ?

$$\begin{aligned}m(\text{Zn}^{2+}) &= T(\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot \frac{V_K}{V_{II}} = \\&= 0,01207 \cdot 4,0 \cdot \frac{100}{10} = 0,483 \text{ г}\end{aligned}$$

$$\text{Тогда } C(\text{Zn}^{2+}) = \frac{m(\text{Zn}^{2+}) \cdot 1000}{V(\text{Zn}^{2+}) \cdot M(\text{Zn}^{2+})} = \frac{0,483 \cdot 1000}{25 \cdot 65,37} = 0,295 \text{ моль/дм}^3$$

Ответ: 0,295 моль/дм³.

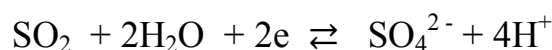
Пример 3. Для выделения легкоотщепляемого диоксида серы, образующегося при разложении альдегидбисульфитных соединений в щелочной среде, 1 см³ сульфитного щелока обработали 20 см³ 0,1 моль/дм³ раствора NaOH. Полученный раствор перенесли в ячейку для титрования, подкислили, погрузили в него два поляризованных платиновых электрода, соединенных с миллиамперметром и оттитровали 0,01 моль/дм³ раствором иода ($\kappa = 0,9850$), фиксируя силу тока в индикаторной цепи. Абсцисса точки экстремума на полученной кривой биамперометрического титрования равна 12,6 см³ J₂. Рассчитайте массовую долю легкоотщепляемого SO₂ в щелоке (%), если в идентичных условиях на титрование пробы щелока без щелочной обработки было затрачено 4,8 см³ J₂. Плотность щелока равна 1,038 г/см³.

Дано:

$$\begin{aligned}V_{\text{ЩЕЛ.}} &= 1 \text{ см}^3 \\C(1/z \text{ J}_2) &= 0,01 \text{ моль/дм}^3 \\k(\text{J}_2) &= 0,9850 \\p_{\text{ЩЕЛ.}} &= 1,038 \text{ г/см}^3 \\V(\text{J}_2)_1 &= 4,8 \text{ см}^3 \\V(\text{J}_2)_2 &= 12,6 \text{ см}^3\end{aligned}$$

Решение:

При титровании SO₂ окисляется иодом до сульфат ионов:



Найдем объем йода, затраченного на взаимодействие с легкоотщепляемым SO₂:

$\omega(\text{SO}_2)$ легк., % – ?

$$V(\text{J}_2)_3 = V(\text{J}_2)_2 - V(\text{J}_2)_1 = 12,6 - 4,8 = 7,8 \text{ см}^3$$

На основе закона эквивалентности найдем массу легкоотщепляемого SO_2

$$m(\text{SO}_2) = \frac{C(1/z \text{ J}_2) \cdot V(\text{J}_2) \cdot M(\frac{1}{z} \text{ SO}_2)}{1000} = \frac{0,01 \cdot 0,9850 \cdot 7,8 \cdot 32}{1000} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г,}$$

$$\text{где } M(1/z \text{ SO}_2) = \frac{M(\text{SO}_2)}{z} = \frac{64}{2} = 32 \text{ г/моль} \quad (\text{По реакции } z = 2)$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{SO}_2)_{\text{легк}} = \frac{m(\text{SO}_2)_{\text{легк}} \cdot 100\%}{V_{\text{щел}} \cdot \rho_{\text{щел.}}} = \frac{2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 10^2}{1 \cdot 1,038} = 0,24 \%$$

Ответ: 0,24 %.

Пример 4. Навеску сплава массой 0,8325 г, содержащую примесь сурьмы, растворили в азотной кислоте и нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отделили и растворили в 25 см^3 5 моль/дм³ H_2SO_4 . Аликвоту объемом 10 см^3 поместили в ячейку и сняли переменнотокую полярограмму. Высота пика Sb^{3+} равна 28 мм. На полярограмме стандартного раствора сурьмы концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в аналогичных условиях получили пик высотой 75 мм. Рассчитайте массовую долю (%) сурьмы в сплаве.

Дано:

$$\begin{aligned} a_{\text{сплава}} &= 0,8325 \text{ г} \\ V(\text{Sb}^{3+})_{\text{к}} &= 25 \text{ см}^3 \\ V(\text{Sb}^{3+})_{\text{п}} &= 10 \text{ см}^3 \\ h &= 28 \text{ мм} \\ h_{\text{СТ}} &= 75 \text{ мм} \\ C(\text{Sb}^{3+})_{\text{СТ}} &= 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

Решение:

При проведении анализа использовался метод стандартов. Из пропорции, составленной на основании уравнения Ильковича, найдем молярную концентрацию раствора Sb^{3+} , полученного при растворении навески сплава.

$$\begin{aligned} C(\text{Sb}^{3+}) &= C(\text{Sb}^{3+})_{\text{СТ}} \cdot \frac{h}{h_{\text{СТ}}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 28}{75} = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \end{aligned}$$

Тогда масса сурьмы в сплаве равна:

$$m(\text{Sb}^{3+}) = \frac{C(\text{Sb}^{3+}) \cdot V(\text{Sb}^{3+}) \cdot M(\text{Sb}^{3+})}{1000} = \frac{3,7 \cdot 10^{-6} \cdot 25 \cdot 121,8}{1000} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

$$M(\text{Sb}^{3+}) = 121,8 \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{Sb}^{3+}) = \frac{m(\text{Sb}^{3+}) \cdot 100\%}{a} = \frac{1,14 \cdot 10^{-5}}{0,8325} \cdot 100\% = 1,37 \cdot 10^{-3} \%$$

Ответ: $1,37 \cdot 10^{-3} \%$.

Пример 5. Рассчитайте концентрацию стандартного раствора соли ртути (мг/дм^3), используемого в качестве добавки в методе инверсионной вольтамперометрии, если высота аналитического пика вольтамперограммы после введения добавки не должна возрасти более чем в 2,5 раза. Для анализа отобрали пробу сточной воды объемом 100 см^3 , содержащую около $0,2 \text{ мг}$ ионов Pb^{2+} в 1 дм^3 , и выпарили ее до «влажных солей». Остаток разбавили фоновым электролитом до объема 20 см^3 . Регистрацию вольтамперограмм провели при одинаковых параметрах измерения для исходной пробы и после добавления 4 см^3 стандартного раствора соли Pb^{2+} .

Дано:

Решение:

$$V(\text{Pb}^{2+})_1 = 100 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Pb}^{2+})_2 = 20 \text{ см}^3$$

$$V(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} = 4 \text{ см}^3$$

$$C(\text{Pb}^{2+})_1 = 0,2 \text{ мг/дм}^3$$

$$h_2 \text{ с доб.} / h_2 = 2,5$$

$$C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}, \text{ мг/дм}^3 - ?$$

Найдем концентрацию ионов Pb^{2+} в упаренной пробе (мг/дм^3):

$$C(\text{Pb}^{2+})_2 = C(\text{Pb}^{2+})_1 \cdot \frac{V(\text{Pb}^{2+})_1}{V(\text{Pb}^{2+})_2} = 0,2 \cdot \frac{100}{20} = 1 \text{ мг/дм}^3$$

Выразим в общем виде концентрацию ионов Pb^{2+} в упаренной пробе после введения добавки.

$$\begin{aligned} C(\text{Pb}^{2+})_{2 \text{ доб.}} &= \frac{C(\text{Pb}^{2+})^2 \cdot V(\text{Pb}^{2+})^2 + (\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} \cdot V(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}}{V(\text{Pb}^{2+})^2 + V(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}} = \\ &= \frac{1 \cdot 20 + C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} \cdot 4}{20 + 4} = \frac{20 + 4C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}}{24} \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением (3) для метода стандартных добавок составим пропорцию:

$$\frac{C(\text{Pb}^{2+})_2}{C(\text{Pb}^{2+})_{2 \text{ с доб.}}} = \frac{h_2}{h_2 \text{ с доб.}}, \quad \frac{1 \cdot 24}{20 + 4C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}} = \frac{1}{2,5},$$

Откуда найдем $C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}}$:

$$4 C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} = 40, \quad C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} = 10 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ: 10 мг/дм^3 .

3.3. Задачи на основные методы вольтамперометрии

Полярография

75. На классической полярограмме, полученной при анализе 10 см³ сточной воды сульфатного производства, предельный диффузионный ток электровосстановления ионов Fe³⁺ составил 6,3 мкА. После добавки 1 см³ 0,0010 моль/дм³ раствора Fe³⁺ величина диффузионного тока возросла до 34,6 мкА. Сколько миллиграмм Fe³⁺ содержится в 1 дм³ сточной воды?

Ответ: 1,1 мг/дм³.

76. Для определения обменной ёмкости катионита по изменению концентрации раствора соли кобальта использовался метод классической полярографии. На полярограмме 10 см³ исходного раствора Co²⁺ предельный диффузионный ток (I_д) составил 63,0 мкА. После добавления к нему 1,00 см³ 0,0010 моль/дм³ стандартного раствора Co²⁺ величина I_д выросла до 67,2 мкА. Аналогичные измерения были проведены для раствора кобальта после пропускания 100 см³ исходного раствора через 2,5 г катионита. Величина I_д для пробы объемом 10 см³ составила 6,3 мкА, а при введении стандартной добавки Co²⁺ она возросла до 34,6 мкА. Рассчитайте обменную ёмкость катионита (моль Co²⁺/г катионита).

Ответ: $2,22 \cdot 10^{-5}$ моль Co²⁺/г катионита.

77. Для полярографического определения элементарной серы в сульфатном варочном растворе пробу объёмом 1 см³ разбавили полярографическим фоном (уксусно-кислый спиртовой раствор ацетата натрия). Раствор перелили в ячейку полярографа, продули азотом и сняли полярограмму при значениях потенциала катодной поляризации ртутного электрода (от 0,3 до 1,7 В). Высота катодной волны (при E_{1/2} = - 0,78 В) составила 8,8 мкА. Рассчитайте концентрацию элементарной серы в варочном растворе (в единицах S, г/дм³), если по результатам градуировки, выполненной в аналогичных условиях, зависимость концентрации серы (C(S), в единицах Na₂O, г/дм³) от высоты катодной волны (I, мкА) выражается следующим уравнением: C(S) = k · I, где k = 0,47 г/дм³/мкА.

Ответ: 2,14 г/дм³ в ед. S.

78. При определении концентрации ионов свинца в сточной воде методом переменного тока полярографии на полярограмме пробы воды объемом 10 см³ был зафиксирован пик высотой 75 мм. После добавления к исследуемой пробе 0,5 см³ стандартного раствора соли Pb²⁺ концентрацией $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ высота пика выросла до 163 мм. Для фонового электролита (0,1 моль/дм³ HNO₃) при тех же параметрах измерения высота

полярографического пика составила 11 мм. Рассчитайте содержание свинца (мг/дм^3) в сточной воде.

Ответ: $1,39 \text{ мг/дм}^3$.

79. Полярографическое определение пробы сульфатного белого щелока было проведено в нейтральной среде на фоне $0,1 \text{ моль}_Э/\text{дм}^3$ раствора KNO_3 при $E_{1/2} = -0,05 \text{ В}$, что соответствует условию полного электроокисления тиосульфата натрия. Высота волны полученной полярограммы составила 5 мкА. Определить концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в анализируемом щелоке (г/дм^3), если при снятии полярограмм для серии растворов щелока с заданной концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в аналогичных условиях были получены следующие результаты:

$C \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{ г/дм}^3$	0,45	1,0	1,2	1,4	2,0	2,5
$I, \text{ мкА}$	1,5	3,3	4,0	4,6	6,6	8,3

Ответ: $1,5 \text{ г/дм}^3$.

80. Для полярографического определения концентрации сульфида натрия в сульфатном варочном растворе, $0,2 \text{ см}^3$ исследуемого раствора разбавили фоновым электролитом (1 м раствор NaOH) в мерной колбе вместимостью 50 см^3 . Содержимое колбы перенесли в полярографическую ячейку и продули азотом для удаления летучих примесей. Высота полярографической волны (при $E_{1/2} = -0,76 \text{ В}$) полученного раствора составила 13,0 мкА. Определить концентрацию сульфида натрия (г/дм^3 , в единицах Na_2O), если при полярографировании в тех же условиях варочных растворов с известной концентрацией Na_2S были получены следующие результаты:

$C \text{ Na}_2\text{S} \text{ (в ед. Na}_2\text{O)}$	15,5	20,0	25	30	35
$I, \text{ мкА}$	7,4	9,5	11,9	14,3	16,7

Ответ: $27,8 \text{ г/дм}^3$ в ед. Na_2O .

81. Равные пробы четырёх стандартных растворов сульфатного белого щелока, содержащих, соответственно, 2,50; 7,55; 13,50; 19,50 г/дм^3 Na_2S , продули азотом для устранения летучих примесей и разбавили в мерных колбах вместимостью 50 см^3 $0,1 \text{ моль}_Э/\text{дм}^3$ раствором NaOH . На полярограммах полученных растворов (при $E_{1/2} = -0,76 \text{ В}$) высота полярографической волны составила, соответственно, 0,95; 2,9; 5,1 и 7,4 мкА. По результатам проведённых измерений постройте калибровочный график и определите концентрацию сульфида натрия (г/дм^3 в ед. Na_2S и Na_2O) в исследуемой пробе щелока, если высота пика её полярографической кривой, снятой в тех же условиях, равна 4,6 мкА.

Ответ: $12,0 \text{ г/дм}^3$ в ед. Na_2S ; $9,54 \text{ г/дм}^3$ в ед. Na_2O .

Инверсионная вольтамперометрия

82. Определение ионов Zn^{2+} в природной воде проводилось методом инверсионной вольтамперометрии. Для получения анализируемой пробы 100 см^3 воды, содержащей около $0,02\text{ мг } Zn^{2+}$ в 1 дм^3 раствора, выпарили до «влажных солей» и разбавили фоновым электролитом до 20 см^3 . Рассчитайте какой объём аттестованного стандартного раствора нитрата цинка ($C=10\text{ мг/дм}^3$) добавили к анализируемой пробе, если высота аналитического пика вольтамперограммы возросла на $47,8\text{ мм}$ по сравнению с пиком исследуемой пробы ($h_1=14\text{ мм}$).

Ответ: $0,5\text{ см}^3$.

83. Рассчитайте концентрацию аттестованного стандарта ионов меди (мг/дм^3), используемого в качестве добавки в методе инверсионной вольтамперометрии, если для анализа было отобрано 100 см^3 сточной воды сульфатного производства, содержащей около $0,030\text{ мг } Cu^{+2}$ в 1 дм^3 . Пробу выпарили до «влажных солей» и разбавили фоновым электролитом в мерной колбе вместимостью 20 см^3 . Высота аналитического пика на вольтамперограмме пробы с добавкой 2 см^3 аттестованного стандарта увеличилась в $1,52$ раза по сравнению с пиком исследуемой пробы.

Ответ: $1,0\text{ мг/дм}^3$.

84. Определение ионов Zn^{2+} в сточной воде сульфатного производства проводилось методом инверсионной вольтамперометрии. Для анализа 100 см^3 воды ($C_{Zn^{2+}} = 0,044\text{ мг/дм}^3$) выпарили и после соответствующей обработки разбавили фоновым электролитом до метки в мерной колбе вместимостью 20 см^3 . Во сколько раз надо разбавить стандартный раствор цинка концентрацией 100 мг/дм^3 , чтобы при добавлении к анализируемой пробе 2 см^3 полученного стандарта высота аналитического пика вольтамперограммы возросла не более чем в 3 раза?

Ответ: 20 раз.

85. Для определения массовой концентрации ионов ртути в сточной воде сульфатного производства целлюлозы использовался метод стандартных добавок, основанный на результатах инверсионной вольтамперометрии. Для анализа было отобрано 20 см^3 раствора, полученного разбавлением остатка «влажных солей» образовавшегося при упаривании 50 см^3 сточной воды. Рассчитайте концентрацию ионов ртути (мг/дм^3) в сточной воде, если на вольтамперограмме высота аналитического пика (при $E = 0,7\text{ В}$) для холостой пробы составила 10 мм , а для анализируемой пробы – 300 мм . После добавления к исследуемой пробе 5 см^3 стандартного раствора ртути концентрацией $1,0\text{ мг/дм}^3$ высота аналитического пика при тех же параметрах измерения возросла до 700 мм .

Ответ: $0,051\text{ мг/дм}^3$.

86. Определение концентрации ионов серебра (мг/дм^3) проводилось методом инверсионной вольтамперометрии. Для анализа 10 см^3 исследуемого раствора разбавили 1 моль/дм^3 раствором нитрата калия (фоновый электролит) в мерной колбе вместимостью 50 см^3 . Пипеткой перенесли 9 см^3 полученного раствора в электролитическую ячейку. Пробу деаэрировали в токе азота, провели её электролиз и сняли анодную полярограмму растворения металлического серебра, осевшего на поверхности графитового электрода. Предельный диффузионный ток растворения накопленного серебра (при $E = 0,3\text{В}$) составил 58 мкА . В тех же условиях была снята полярограмма для анализируемого раствора с добавкой 1 см^3 раствора нитрата серебра концентрацией $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Значение силы тока возросло до 192 мкА . Сколько мг серебра содержалось в 1 дм^3 исследуемого раствора?

Ответ: $2,16 \text{ мг/дм}^3$.

87. Определение концентрации ионов тяжёлых металлов (Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+}) в сточной воде проводилось методом инверсионной вольтамперометрии. Для анализа 80 см^3 исследуемой воды выпарили до «влажных солей» с добавлением концентрированной HNO_3 . Минерализованную пробу разбавили в мерной пробирке вместимостью 20 см^3 и поместили в стеклоуглеродный тигель вольтамперометрической ячейки. На вольтамперограмме зарегистрировано три пика: $h_1 = 160 \text{ мм}$ (при $E_1 = -0,7\text{В}$), $h_2 = 100 \text{ мм}$ (при $E_2 = -0,4\text{В}$) и $h_3 = 45 \text{ мм}$ (при $E_3 = -0,1\text{В}$), которые соответствовали последовательному электрохимическому растворению кадмия, свинца и меди. При тех же параметрах была снята вольтамперограмма для анализируемой пробы с добавлением по $0,5 \text{ см}^3$ стандартного раствора ($C = 1,0 \text{ мг/дм}^3$) каждого из определяемых ионов. При этом высота пиков возросла, соответственно, до $h_1^1 = 380 \text{ мм}$, $h_2^1 = 190 \text{ мм}$ и $h_3^1 = 175 \text{ мм}$. Рассчитайте концентрацию анализируемых ионов (мг/дм^3) в сточной воде.

Ответ: $C(\text{Cd}^{2+}) = 0,0040 \text{ мг/дм}^3$; $C(\text{Pb}^{2+}) = 0,0060 \text{ мг/дм}^3$;
 $C(\text{Cu}^{2+}) = 0,0024 \text{ мг/дм}^3$.

88. Для контроля за содержанием ионов кадмия в сточных водах сульфатного производства методом инверсионной вольтамперометрии 100 см^3 воды упарили до «влажных солей». Минерализованную пробу перенесли в мерную пробирку и разбавили до 20 см^3 фоновым электролитом. Полученный раствор поместили в стеклоуглеродный тигель электрохимической ячейки и последовательно провели электрохимическое концентрирование и растворение пробы, контролируя силу тока при изменении потенциала. При значении потенциала электрохимического растворения кадмия ($E = -0,7 \text{ В}$) высота аналитического пика вольтамперограммы составила 217 мм . Рассчитайте концентрацию ионов Cd^{2+} (мг/дм^3), если при тех же параметрах измерения на вольтамперограмме

анализируемой пробы с добавкой $0,04 \text{ см}^3$ аттестованного стандарта ($C = 10 \text{ мг/дм}^3$) зарегистрирован пик высотой 472 мм .

Ответ: $0,0034 \text{ мг/дм}^3$.

89. На инверсионных вольтамперограммах холостой, анализируемой пробы воды и этой же пробы с добавками 20 , 40 и 60 мкл аттестованного раствора соли свинца ($C(\text{Pb}^{2+})_{\text{ст}} = 10 \text{ мг/дм}^3$) высота аналитических пиков при потенциале растворения свинца составила соответственно 4 ; 43 ; 81 ; 115 ; 145 мм . По результатам анализа постройте зависимость высоты аналитического пика (пропорционального силе диффузионного тока) от концентрации стандартной добавки (мг/дм^3) и графически определите концентрацию ионов Pb^{2+} в анализируемой пробе (мг/дм^3). Сколько миллиграмм свинца содержится в 1 дм^3 сточной воды, если анализируемая проба объемом 20 см^3 была получена выпариванием 100 см^3 сточной воды с последующим разбавлением «влажных солей» фоновым электролитом в мерной пробирке заданного объема?

Ответ: $C(\text{Pb}^{2+})_{\text{проб}} = 0,0115 \text{ мг/дм}^3$; $0,0023 \text{ мг Pb}^{2+} / 1 \text{ дм}^3$ воды.

Амперометрическое титрование

90. Определите концентрацию ионов цинка (мг/см^3) в сточных водах фибрового производства, если при амперометрическом титровании 10 см^3 воды свежеприготовленным раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с титром по цинку, равным $0,00244 \text{ г/см}^3$ при $E = -1,46 \text{ В}$ были получены следующие результаты:

$V \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{ см}^3$	0	0,2	0,4	0,5	0,6	1,0	1,5	2,0
Диффузный ток, I_d , мкА	20	20	21	22	23	60	120	180

Ответ: 171 мг/дм^3 .

91. Содержание свободного диоксида серы в сульфитном щелоке рассчитывается по разности концентраций общего SO_2 и SO_2 связанного в моносульфит (CaSO_3 и $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$). Аналитический контроль диоксида серы проводился по результатам титрования его стандартным раствором йода с биамперометрической индикацией КТТ при помощи двух платиновых электродов, поляризованных при напряжении 100 мВ . Определите концентрацию свободного SO_2 (мг/см^3), если на титрование общего SO_2 , содержащегося в 1 см^3 щелока, было затрачено в кислой среде $3,74 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ мольэ/дм}^3$ раствора I_2 ($\kappa = 1,003$). Для окисления моносульфита в аналогичных условиях после выпаривания 1 см^3 щелока до полного исчезновения запаха диоксида потребовалось $1,96 \text{ см}^3 \text{ I}_2$.

Ответ: $0,57 \text{ мг/см}^3$.

92. Для определения концентрации ионов Zn^{2+} в сточных водах фибрового производства, основанного на пергаментации бумаги концентрированным раствором $ZnCl_2$, использовался метод амперометрического титрования. Пробу воды объемом 20 см^3 разбавили в мерной колбе вместимостью 50 см^3 и аликвоту объемом 5 см^3 ввели в сосуд для титрования, содержащий 30 см^3 фонового электролита ($0,5\text{ моль/дм}^3$ раствора KCl). В раствор погрузили платиновый индикаторный микроэлектрод и насыщенный каломелевый электрод сравнения. Индикаторный электрод привели во вращение и при потенциале 1 В оттитровали анализируемый раствор, регистрируя силу тока электроокисления добавляемого титранта $K_4[Fe(CN)_6]$. Определите концентрацию Zn^{2+} в сточной воде (мг/дм^3), если эквивалентный объем $K_4[Fe(CN)_6]$, соответствующий излому на кривой амперометрического титрования, равен $0,80\text{ см}^3$. ($T_{K_4[Fe(CN)_6]/Zn^{2+}} = 0,00105\text{ г/см}^3$).

Ответ: 420 мг/дм^3 .

93. Для определения концентрации ионов меди в сточных водах цеха по производству медно-аммиачных волокон использовался метод биамперометрического титрования. 20 см^3 воды разбавили раствором серной кислоты ($C(H_2SO_4) = 1\text{ моль/дм}^3$) в мерной колбе вместимостью 100 см^3 . 20 см^3 полученного раствора перенесли в сосуд для титрования и добавили 1 г йодида калия. После завершения реакции: ($2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$) в анализируемый раствор погрузили два платиновых электрода и при напряжении 20 мВ оттитровали стандартным раствором $Na_2S_2O_3$ ($C_N = 0,001\text{ мольэ/дм}^3$), контролируя с помощью миллиамперметра величину тока в цепи. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в сточной воде (мг/дм^3), если снижение силы тока до нулевого значения, что соответствует КТТ, наблюдалось при объеме $Na_2S_2O_3$ $4,8\text{ см}^3$.

Ответ: $76,2\text{ мг/дм}^3$.

94. Общее содержание $CaSO_4$ и $Ca(HSO_3)_2$ в сульфитном щелоке называется моносульфитом кальция. Для определения концентрации моносульфита 1 см^3 щелока выпаривали в фарфоровой чашке до полного удаления свободной сернистой кислоты, контролируемой по исчезновению запаха диоксида серы. Остаток растворили в воде и перенесли в стакан вместимостью 100 см^3 , содержащий 50 см^3 $0,05\text{ мольэ/дм}^3$ раствора HCl . Раствор биамперометрически оттитровали стандартизированным раствором йода с титром по сере $0,0003200\text{ г/см}^3$. Для контроля КТТ использовались графитовые стержни ($S = 0,2\text{ см}^2$), поляризованные при напряжении 50 мВ и миллиамперметр, фиксирующий ток в индикаторной цепи. Рассчитайте концентрацию моносульфита ($\text{мг}SO_2/\text{см}^3$) в щелоке, если на биамперометрической кривой титрования объем титранта в КТТ составил $1,52\text{ см}^3$.

Ответ: $0,49\text{ мг/см}^3$.

95. Массовая доля общего SO_2 – нормируемый показатель качества сульфатного щелока, используемого для биохимической переработки в этиловый спирт. Для его определения 1 см^3 щелока поместили в стакан для титрования, содержащий 50 см^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора HCl . В полученный раствор опустили два поляризованных графитовых стержня ($\Delta E = 50 \text{ мВ}$), соединённых с миллиамперметром, и оттитровали его $0,01 \text{ моль}_э/\text{дм}^3$ раствором I_2 ($\kappa = 0,9906$), контролируя силу тока в индикаторной цепи. Рассчитайте массовую долю общего SO_2 (%), если для достижения КТТ, определяемой по точке пересечения прямолинейных участков биамперметрической кривой титрования, было затрачено $1,70 \text{ см}^3$ раствора I_2 . (Плотность щелока равна $1,044 \text{ г/см}^3$).

Ответ: $0,052 \%$.

96. Для определения легкоотщепляемого диоксида серы в сульфитном щелоке, используемого для производства этилового спирта, 1 см^3 щелока обработали 20 см^3 $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaOH . На биамперметрическое титрование суммы SO_2 , выделившегося при разрушении альдегидбисульфитных соединений (легкоотщепляемый SO_2) и «общего» SO_2 , содержащегося в исходном щелоке, было затрачено $10,6 \text{ см}^3$ стандартного раствора йода с титром $0,00127 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте массовую долю легкоотщепляемого SO_2 (%), если на параллельное титрование «общего» SO_2 , содержащегося в 1 см^3 щелока, было израсходовано $2,1 \text{ см}^3$ I_2 . (Плотность анализируемого щелока равна $1,040 \text{ г/см}^3$).

Ответ: $0,26 \%$.

97. Для определения концентрации общего и свободного диоксида серы (мг/см^3) в сульфитном щелоке использовалась установка биамперметрического титрования, позволяющая контролировать силу тока в индикаторной цепи по мере добавления стандартного раствора йода ($C(1/z \text{ I}_2) = 0,01010 \text{ моль}_э/\text{дм}^3$). КТТ определялось по точке перегиба биамперметрической кривой титрования. Рассчитайте концентрацию общего и свободного SO_2 , если на титровании 1 см^3 исходного щелока в кислой среде было затрачено $3,68 \text{ см}^3$ раствора I_2 , а на окисление SO_2 , оставшегося в 1 см^3 щелока после полного выпаривания свободного SO_2 , потребовалось $2,3 \text{ см}^3$ раствора I_2 .

Ответ: $C(\text{SO}_2)_{\text{общ}} = 1,19 \text{ мг/см}^3$; $C(\text{SO}_2)_{\text{своб}} = 0,45 \text{ мг/см}^3$.

98. С целью повышения точности аналитического контроля за содержанием диоксида серы в сульфитном щелоке целесообразно использовать биамперметрический метод индикации КТТ. Для определения концентрации общего SO_2 (мг/см^3) 1 см^3 сульфитного щелока поместили в стакан для титрования, содержащий 50 см^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствора HCl , и оттитровали его $0,01 \text{ моль}_э/\text{дм}^3$ раствором I_2 ($\kappa = 0,9866$). После каждой порции добавленного титранта проводили измерение силы тока в индикаторной цепи, состоящей из источника тока (батарея $1,5\text{В}$),

миллиамперметра, милливольтметра и двух индикаторных платиновых электродов, опущенных в анализируемый раствор, Рассчитайте концентрацию общего SO_2 в щелоке, если точка перегиба на полученной кривой титрования (КТТ) соответствует объему титранта $7,30 \text{ см}^3$.

Ответ: $2,31 \text{ мг/см}^3$.

99. Определить биохимическую пригодность сульфитного щелока для биохимической переработки, если при содержании в нем диоксида серы выше 150 мг/дм^3 жизнедеятельность дрожжей полностью подавляется. Для определения концентрации свободного SO_2 (мг/дм^3) 1 см^3 щелока и разбавленный остаток щелока, после удаления из него свободного SO_2 (первоначальный объем выпариваемого щелока 1 см^3) последовательно оттитровали $0,01002 \text{ моль}_\ominus/\text{дм}^3$ раствором йода. В анализируемый раствор опустили два поляризованных платиновых электрода ($\Delta E=100\text{мВ}$), соединенных с миллиамперметром, позволяющим фиксировать силу тока в индикаторной цепи после каждой порции добавленного титранта. Абсциссы точек пересечения прямолинейных участков биамперметрических кривых соответствовали при первом титровании $1,86 \text{ см}^3$, при втором - $1,28 \text{ см}^3$ раствора йода.

Ответ: 186 мг/дм^3 ; щелок не пригоден для получения дрожжей.

4. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

4.1. Общая характеристика кондуктометрических методов анализа

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости электрической проводимости раствора электролита от концентрации содержащихся в нем ионов.

Электропроводность раствора определяется процессом диссоциации молекул растворенного вещества и миграцией образовавшихся ионов под действием внешнего источника тока. Она зависит от общего числа мигрирующих ионов, их заряда и скорости движения (подвижности). На величину электропроводности влияют температура и природа растворителя.

Различают удельную (κ) и эквивалентную (λ) электропроводность. Удельная электропроводность (См/м , ранее $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) – это электропроводность раствора объемом 1 м^3 , заключенного между плоскими электродами площадью 1 м^2 на расстоянии 1 м друг от друга. Эквивалентная электропроводность ($\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_\ominus^{-1}$, ранее $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кмоль}_\ominus^{-1}$) – это удельная

электропроводность раствора, содержащего 1 кмоль растворенного вещества, которую рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \kappa / C \left(\frac{1}{z} X \right), \quad (6)$$

где $C \left(\frac{1}{z} X \right)$ – молярная концентрация эквивалента анализируемого вещества кмоль/дм³

Кондуктометрический анализ может быть реализован в форме прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

Аналитические возможности прямой кондуктометрии ограничены низкой селективностью и высокой чувствительностью метода к примесям кислотно-основного характера.

Метод кондуктометрического титрования основан на взаимодействии рабочего раствора только с определяемым ионом, что значительно повышает селективность результатов измерений и позволяет проводить анализ не только индивидуальных растворов, но и сложных многокомпонентных систем. Расчет концентрации анализируемого раствора проводится по эквивалентному объему титранта, определяемому по точке перегиба кривой кондуктометрического титрования, которая представляет собой графическую зависимость электропроводности исследуемого раствора от объема добавленного титранта. В кондуктометрическом титровании применимы реакции всех типов, но более четкий излом в точке эквивалентности наблюдается на кривых осадительного и кислотно – основного титрования, поэтому эти реакции чаще других используются в практике аналитических измерений.

Примером осадительного кондуктометрического титрования является метод определения ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , основанный на образовании малорастворимых соединений CaC_2O_4 и BaSO_4 , который позволяет осуществлять контроль за содержанием указанных ионов в технологическом потоке лесохимического комплекса с целью предотвращения загипсовывания оборудования. Возможность дифференциального анализа кислот различной силы методом нейтрализации подтверждают результаты кондуктометрического титрования смеси серной и органической кислот стандартным раствором NaOH . Кривые титрования представлены на рис 5. Первая точка перегиба кривой соответствует объему щелочи, затраченному на взаимодействие с сильной кислотой, вторая — отвечает полной нейтрализации всех кислот.

Разновидностью кондуктометрического титрования является бесконтактное высокочастотное титрование, в котором анализируемый раствор подвергается действию электрического поля высокой частоты. Этот метод разработан для устранения поляризационных явлений, возникающих при прохождении электрического тока через поверхность границы раздела между электродом и раствором. При высокочастотном титровании

исключается прямой контакт анализируемого раствора с электродами, что позволяет проводить измерения в агрессивных и летучих средах. Метод эффективен при работе с концентрированными и окрашенными растворами и может быть использован для титрования взвесей и эмульсий.

На рис. 6 показана кривая высокочастотного титрования черного щелока, получаемого при варке древесного сырья, в состав которого входят агрессивные и летучие компоненты: растворы NaOH и Na₂S высокой концентрации, Na₂CO₃ и другие натриевые соли органических кислот. Кривая титрования имеет вид ломаной линии, состоящей из трех отрезков и двух точек перегиба.

Первая точка перегиба соответствует содержанию в растворе NaOH и ½ Na₂S, что оценивается как эффективная щелочь щелока. Вторая точка перегиба соответствует полной нейтрализации всех щелочных компонентов щелока (общая титруемая щелочь).

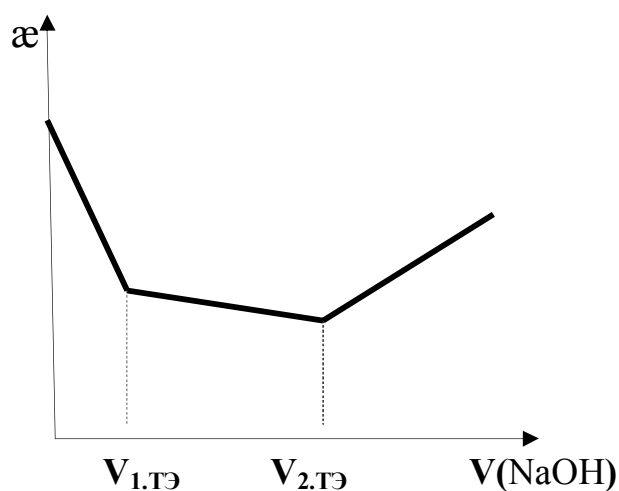


Рис.5. Кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот стандартным раствором NaOH

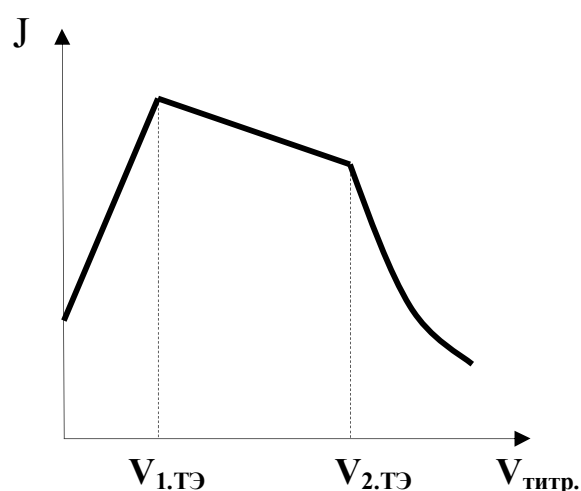


Рис.6. Кривая высокочастотного титрования черного щелока

Данный пример иллюстрирует возможности использования метода высокочастотного титрования для анализа компонентов лесохимического комплекса. Применение этого метода целесообразно для определения кислотного состава сульфатного мыла, общей жесткости воды, для контроля за содержанием фенола, сульфат и хлорид – ионов, а также ионов тяжелых металлов в производственных и сточных водах.

4.2. Примеры расчетов результатов кондуктометрического анализа

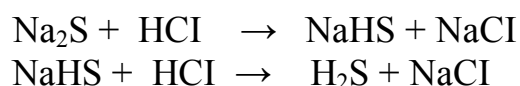
Пример 1. Определите концентрацию Na_2S в исследуемом растворе (г/дм^3), если пробу объемом 5 см^3 разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 . 10 см^3 полученного раствора перенесли в ячейку высокочастотного титратора и оттитровали стандартным раствором HCl ($C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/дм}^3$). На кривой высокочастотного титрования было зафиксировано два изгиба. Абсцисса первого изгиба соответствует $2,25 \text{ см}^3$, второго – $4,5 \text{ см}^3$ раствора HCl .

Дано :

$$\begin{aligned} V_{\text{ЩЕЛОКА}} &= 5 \text{ см}^3 \\ V_{\text{К}} &= 250 \text{ см}^3 \\ V_{\text{П}} &= 10 \text{ см}^3 \\ C(\text{HCl}) &= 0,1000 \text{ моль/дм}^3 \\ V(\text{HCl})_{1.\text{ТЭ}} &= 2,25 \text{ см}^3 \\ V(\text{HCl})_{2.\text{ТЭ}} &= 4,50 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

Решение:

Титрование Na_2S протекает в две ступени:



$$C(\text{Na}_2\text{S}), \text{ г/дм}^3 - ?$$

Первый изгиб на кривой высокочастотного титрования соответствует завершению первой ступени реакции, второй – полной нейтрализации Na_2S до образования сероводородной кислоты. Следовательно, расчет концентрации Na_2S надо вести по объему титранта, затраченного на титрование в момент достижения второй точки эквивалентности ($V(\text{HCl})_{2.\text{ТЭ}} = 4,50 \text{ см}^3$).

$$C(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})_2}{1000} = \frac{0,1000 \cdot 4,5}{1000} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}_2/\text{дм}^3$$

Учитывая разбавление исходной пробы, рассчитаем массу Na_2S в 250 см^3 разбавленного раствора, что соответствует содержанию Na_2S в 5 см^3 исходного щелока.

$$\begin{aligned} m(\text{Na}_2\text{S})_{\text{П}} &= C(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) \cdot \frac{V_{\text{КОЛ}}}{V_{\text{П}}} \cdot M(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) = \\ &= 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{250}{10} \cdot 39 = 0,438 \text{ г}, \end{aligned}$$

$$\text{где } M(1/2 \text{ Na}_2\text{S}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{S})}{z} = \frac{78}{2} = 39 \text{ г/моль}_2,$$

$z=2$, в соответствии с количеством H^+ , участвующих в полной нейтрализации Na_2S

Тогда концентрация Na_2S (г/дм³) равна:

$$C(\text{Na}_2\text{S}) = m(\text{Na}_2\text{S})_{\text{п}} \cdot 1000 / V_{\text{щел.}} = \frac{0,438 \cdot 1000}{5} = 87,6 \text{ г/дм}^3$$

Ответ: 87,6 г/дм³.

Пример 2. Для определения концентрации фенола использовался прием обратного титрования. Пробу анализируемого раствора объемом 5 см³ поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора, куда предварительно добавили избыток 0,1000 мольэ/дм³ раствора NaOH, приготовленного из фиксанала. Содержимое ячейки оттитровали стандартным раствором серной кислоты с $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) = 0,00512 \text{ г/см}^3$. Определите молярную концентрацию эквивалента фенола в пробе, если на кривой высокочастотного титрования было зафиксировано два изгиба. Абсцисса первого изгиба соответствует 1,38 см³, второго – 2,10 см³ раствора H_2SO_4 .

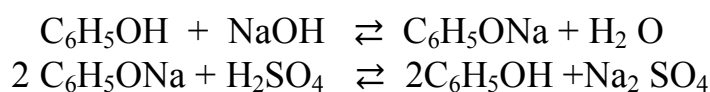
Дано:

$$\begin{aligned} V_{\text{ПРОБ}} &= 5 \text{ см}^3 \\ C(1/z \text{ NaOH}) &= 0,1000 \text{ мольэ/дм}^3 \\ T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) &= 0,00512 \text{ г/см}^3 \\ V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1\text{ТЭ}} &= 1,38 \text{ см}^3 \\ V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2\text{ТЭ}} &= 2,10 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

$$C(1/z \text{ фенола}), \text{ мольэ/дм}^3 - ?$$

Решение:

При обратном титровании сначала оттитровывается избыток щелочи, что соответствует первому изгибу на кривой высокочастотного титрования. Затем титрант реагирует с фенолятом натрия – продуктом взаимодействия фенола с NaOH:



Завершению этой реакции соответствует второй изгиб на кривой титрования. Следовательно, объем серной кислоты, эквивалентный содержанию фенола в анализируемой пробе, равен:

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{ФЕН.}} = V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1\text{ТЭ}} - V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{2\text{ТЭ}} = 2,10 - 1,38 = 0,72 \text{ см}^3$$

В соответствии с законом эквивалентности находим молярную концентрацию эквивалента фенола, рассчитав предварительно $C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4)$ через условный титр:

$$C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) = T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}) \cdot 1000 / M(1/z \text{ KOH})$$

$$C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,005712 \cdot 1000}{56} = 0,1020 \text{ моль}_Э/\text{дм}^3$$

$$C(1/z \text{ фен}) = \frac{V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{фен}} \cdot C(1/z \text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{проб.}}} = \frac{0,72 \cdot 0,1020}{5} = 0,0147 \text{ моль}_Э/\text{дм}^3$$

Ответ: 0,0147 моль_Э/дм³.

Пример 3. Рассчитайте общую жесткость Н – катионированной воды в пересчете на ионы Ca^{2+} (мкг/дм³), если 300 см³ воды выпарили до объема 10 см³. Полученную пробу оттитровали в высокочастотном титраторе 0,005 моль/дм³ раствором трилона Б (κ = 1,046). Эквивалентный объем титранта в КТТ, соответствующий перегибу на кривой высокочастотного титрования, равен 4,20 см³.

Дано:

Решение:

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2\text{O}) &= 300 \text{ см}^3 \\ V(\text{H}_2\text{O})_{\text{п}} &= 10 \text{ см}^3 \\ C(\text{трил.Б}) &= 0,005 \text{ моль/дм}^3 \\ \kappa(\text{трил.Б}) &= 1,046 \\ V(\text{трил.Б}) &= 4,20 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

По закону эквивалентности найдем массу ионов Ca^{2+} (г) в упаренной пробе воды, предварительно рассчитав $C(1/z \text{ трилон Б})$ и $M(1/z \text{ Ca}^{2+})$.

$$C(1/z \text{ трилон Б}) = C(\text{трилон Б}) \cdot \kappa \cdot z =$$

$$0,005 \cdot 1,046 \cdot 2 = 0,01046 \text{ моль}_Э/\text{дм}^3$$

J_0 в мкг $\text{Ca}^{2+}/\text{дм}^3$ – ?

$$M(1/z \text{ Ca}^{2+}) = \frac{M(\text{Ca}^{2+})}{z} = \frac{40,08}{2} = 20 \text{ г/ моль}_Э$$

(z определяем по заряду иона Ca^{2+} , z =2)

$$\begin{aligned} \text{Тогда : } m(\text{Ca}^{2+})_{\text{ПРОБ}} &= C(1/z \text{ трилонБ}) \cdot V(\text{трил.Б}) \cdot M(1/z \text{ Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,01046 \cdot 4,20 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 8,79 \cdot 10^{-4} \text{ г} \end{aligned}$$

Так как масса ионов кальция в упаренной пробе равна массе ионов Ca^{2+} в исходной пробе анализируемой воды, то жесткость исследуемой воды (мкг $\text{Ca}^{2+}/\text{дм}^3$) может быть рассчитана по формуле:

$$J_0 = m(\text{Ca}^{2+})_{\text{ПРОБ}} \cdot 10^3 \cdot 10^6 / V(\text{H}_2\text{O}) = 8,79 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 \cdot 10^6 / 300 = 2930 \text{ мкг/дм}^3,$$

где 10^3 – объем 1 дм³ в см³; 10^6 – коэффициент пересчета г в мкг.

Ответ: 2930 мкг/дм³.

4.3. Задачи на методы кондуктометрического анализа

Прямая кондуктометрия

100. Удельная электропроводность (α) очищенной воды составляет 915 мкСм/см. Рассчитайте концентрацию в ней сухих ($C_{\text{сух}}$, мг/дм³) и минеральных веществ ($C_{\text{мин}}$, мг/дм³), используя функциональные зависимости $C_{\text{сух}} = 0,61\alpha + 0,1$; $C_{\text{мин}} = 0,56\alpha + 0,19$, полученные при статистической обработке результатов измерения указанных характеристик на выходе из водоочистных сооружений.

Ответ: $C_{\text{сух}} = 558,3$ мг/дм³; $C_{\text{мин}} = 512,6$ мг/дм³.

101. На основе результатов измерения удельной электропроводности (α) очищенных сточных вод Байкальского ЦБК и значений концентраций, содержащихся в них сухих веществ:

$C_{\text{сух.веществ}}$, мг/дм ³ ...	510	515	520	530	540	550	560	570	580
α , мкСм/см ...	836	844	852	869	885	902	918	934	951

постройте калибровочный график и определите концентрацию сухих веществ (мг/дм³) в анализируемой пробе, электропроводность которой равна 890 мкСм/см, при условии что все измерения электропроводности проводились в одинаковых условиях на кондуктометре с автоматической температурной компенсацией.

Ответ: 543 мг/дм³.

102. Для оценки эффективности работы очистных сооружений проводится контроль за содержанием минеральных веществ в очищенных водах. По результатам изучения зависимости удельной электропроводности воды (α , мкСм/см) от содержания в ней минеральных веществ (мг/дм³):

$C_{\text{мин.вещ.}}$, мг/дм ³	460	470	480	490	500	510	520
α , мкСм/см.....	821	840	857	875	893	910	927

постройте калибровочный график и определите концентрацию минеральных веществ в исследуемой пробе, удельная электропроводность которой равна 862 мкСм/см.

Ответ: 483 мг/дм³.

103. Взаимосвязь между концентрацией раствора сернокислого алюминия (С), используемого для коагуляции примесей в сточных водах и его удельной электропроводностью (α), выражается зависимостью:

$C = 0,116 \text{ æ} - 0,737$. Рассчитайте концентрацию раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (в % Al_2O_3), если его электропроводность равна $24,2 \text{ мкСм/см}$.

Ответ: $2,07\%$ в % Al_2O_3 .

Кондуктометрическое титрование

104. При нейтрализации сульфитных щелоков в качестве инициатора процесса кристаллизации используют свежеприготовленную суспензию сульфата кальция. Определить концентрацию CaSO_4 в суспензии (г/дм^3), если пробу объемом 10 см^3 разбавили в мерной колбе вместимостью 500 см^3 .

100 см^3 полученной суспензии перенесли в кондуктометрическую ячейку и оттитровали 1 моль/дм^3 раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, контролируя логометром изменение электропроводности исследуемой системы. В КТТ, определенной по точке перегиба кондуктометрической кривой, эквивалентный объем титранта равен $5,9 \text{ см}^3$.

Ответ: $200,6 \text{ г/дм}^3$.

105. Сульфитный щелок независимо от природы основания варочной кислоты содержит CaSO_4 — продукт взаимодействия кальцийсодержащих зольных элементов древесины и сульфат – ионов. Рассчитайте концентрацию CaSO_4 в щелоке (г/дм^3), если на кондуктометрическое титрование пробы щелока объемом 300 см^3 было затрачено $5,3 \text{ см}^3$ $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствора $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Эквивалентный объем титранта определяется по абсциссе точки перегиба кривой кондуктометрического титрования.

Ответ: $0,6 \text{ г/дм}^3$.

106. Определить концентрацию сульфат–ионов (мг/дм^3) в биологически очищенном стоке гидролизно – дрожжевого производства, если пробу воды объемом 300 см^3 поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, погрузили в нее два платиновых электрода, соединенных с логометром, и оттитровали 1 моль/дм^3 раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, фиксируя электропроводность раствора после каждой порции добавленного титранта. Объем $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в конечной точке титрования, которая определялась экстраполяцией на ось абсцисс точки перегиба кривой кондуктометрического титрования, составил $4,6 \text{ см}^3$.

Ответ: 736 мг/дм^3 .

107. Для дифференцированного определения H_2SO_4 и органических кислот в пептозанном гидролизате 100 см^3 анализируемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см^3 , и аликвоту объемом 50 см^3 оттитровали 1 моль/дм^3 раствором NH_4OH , контролируя логометром изменение электропроводности. Определите процентное содержание H_2SO_4 и

органических кислот (в пересчёте на уксусную кислоту) в исходном гидролизате (плотностью 1 г/см^3), если на нейтрализацию H_2SO_4 и суммы всех кислот было израсходовано соответственно $4,6$ и $9,0 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$. (Эквивалентные объёмы титранта определялись по абсциссам точек перегиба на кривой кондуктометрического титрования).

Ответ: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,90 \%$; $C(\text{Орг.кисл.}) = 1,06 \%$.

108. Определить содержание (мг/дм^3) сульфат-ионов в воде, используемой для промывки целлюлозы, если 500 см^3 анализируемой воды выпарили до 300 см^3 . Полученную пробу кондуктометрически оттитровали $0,5 \text{ мольэ/дм}^3$ раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Абсцисса точки перегиба кондуктометрической кривой титрования, соответствующая конечной точки титрования, равна $1,52 \text{ см}^3 \text{ Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Ответ: $73,0 \text{ мг/дм}^3$.

109. Кондуктометрический анализ сульфат-ионов основан на изучении зависимости удельной электропроводности анализируемого раствора от объема добавленного титранта $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При этом КТТ на кондуктометрической кривой соответствует резкий изгиб, обусловленный полным осаждением сульфат-ионов в виде осадка BaSO_4 . Рассчитайте процентное содержание сульфат-ионов в последрожжевой бражке, являющейся основным источником загрязнения гидролизно-дрожжевого производства, если по результатам кондуктометрического анализа на титрование 100 см^3 бражки было затрачено $6,7 \text{ см}^3 1 \text{ мольэ/дм}^3$ раствора $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. (Плотность раствора бражки принять равной 1 г/см^3).

Ответ: $0,32 \%$.

110. Избыток CaSO_4 в нейтрализате может быть причиной загибсовывания технологического оборудования. Рассчитайте процентное содержание CaSO_4 в нейтрализате, если 300 см^3 отфильтрованного и охлаждённого нейтрализата поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, погрузили в него два платиновых электрода, соединённых с логометром, и оттитровали 1 мольэ/дм^3 раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, контролируя показания логометра.

В результате кондуктометрического титрования были получены следующие данные:

$V \text{ Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{ см}^3$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
Показания логометра	25,0	24,2	23,5	22,8	23,8	28,0	32,5

Ответ: $0,16 \%$.

111. Сколько мг органических кислот (в пересчёте на левулиновую кислоту) содержится в 1 дм^3 последрожжевой бражки, если 100 см^3 бражки

поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, погрузили в неё два платиновых электрода, подключенных к логометру, и оттитровали 0,1 моль_э/дм³ раствором NH₄OH. В конечной точке титрования, соответствующей точке перегиба на кондуктометрической кривой, объем титранта составил 1,8 см³. (M (1/z (левул. кислоты)) = 116 г/моль_э).

Ответ: 2088 мг/дм³.

112. Определите процентное содержание сульфат ионов в общем стоке гидролизного производства, если по результатам кондуктометрического анализа на титрование пробы сточной воды объемом 200 см³ потребовалось 6,25 см³ 1 моль_э/дм³ раствора Ba(CH₃COO)₂.

Ответ: 0,15 %.

113. Определите процентное содержание кальция в нейтраллизате, если 100 см³ охлаждённого нейтраллизата поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, добавили в качестве затравки немного кристаллического BaSO₄ и для полного осаждения сульфат - ионов прилили 2,5 см³ 1 моль_э/дм³ раствора Ba(CH₃COO)₂. Приготовленный раствор оттитровали 1 моль_э/ дм³ раствором Na₂C₂O₄, контролируя показания логометра (электромагнитного прибора, предназначенного для измерения электропроводности) после каждой порции добавленного титранта. В результате кондуктометрического титрования были получены следующие данные:

V(Na ₂ C ₂ O ₄),см ³	0	2,0	4,0	6,0	6,5	8,0	10,0	12,0
Показания логометра ..	24,5	24,2	24,2	24,1	24,1	25,0	26,4	28,0

Ответ: 0,14 % .

114. Определите процентное содержание H₂SO₄ и органических кислот (в пересчёте на уксусную кислоту) в гидролизате, если 100 см³ охлаждённого гидролизата поместили в ячейку для кондуктометрического титрования, опустили в раствор два платиновых электрода, подключенных к логометру (прибору переменного тока для измерения электропроводности), и оттитровали 1 моль_э/дм³ раствором NH₄OH. На кривой кондуктометрического титрования было зафиксировано две точки перегиба, соответствующие объёмам титранта 10,0 и 17,8 см³. В первой точке перегиба нейтрализуется только серная кислота, во второй – завершается титровании всех кислот. (Плотность гидролизата принять равной 1 г/см³)

Ответ: C (H₂SO₄) = 0.49 % ; C (орган. кислот) = 0,47 % .

115. Биохимическая доброкачественность гидролизата определяется содержанием в ней моносахаридов и органических кислот, способных ассимилироваться дрожжевыми культурами. Для определения содержания органических кислот 100 см³ охлаждённого гидролизата поместили в ячейку

для кондуктометрического титрования и, контролируя удельную электропроводность раствора, оттитровали его $0,1 \text{ моль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ раствором NH_4OH . Рассчитайте процентное содержание органических кислот в пробе (в пересчёте на уксусную кислоту), если на нейтрализацию всех кислот (органических и H_2SO_4) затратили $18,8 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$, из них $9,2 \text{ см}^3$ было израсходовано на взаимодействие с H_2SO_4 . Эквивалентные объёмы титранта определялись по точкам перегиба кривой кондуктометрического титрования. (Плотность гидролизата принять равной $1 \text{ г}/\text{см}^3$).

Ответ: $0,58 \%$.

116. Для определения щёлочности биологически очищенных стоков сульфатного производства пробу воды объёмом 200 см^3 кондуктометрически оттитровали стандартным раствором H_2SO_4 , молярной концентрацией $0,05 \text{ моль}/\text{дм}^3$ ($\kappa = 0,9895$). Рассчитайте щёлочность анализируемой воды ($\text{ммоль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$), если абцисса точки перегиба кривой кондуктометрического титрования соответствует объёму титранта, равному $10,2 \text{ см}^3$.

Ответ: $5,05 \text{ ммоль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$.

Высокочастотное титрование

117. Наличие ионов жёсткости в технологической воде может привести к нежелательному увеличению зольности целлюлозы. Определите жесткость Н – катионированной воды (в пересчете на ионы Ca^{2+} , $\text{мг}/\text{дм}^3$), используемой для промывки целлюлозы, если 500 см^3 исследуемой воды выпарили до объема 10 см^3 . Полученный раствор поместили в ячейку высокочастотного титратора, добавили 5 см^3 аммиачного буферного раствора, дистиллированную воду и оттитровали $0,01 \text{ моль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ раствором комплексона III. Эквивалентный объём титранта в КТТ, определяемый по абсциссе точки перегиба кривой титрования, составил $2,8 \text{ см}^3$.

Ответ: $1,12 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

118. Рассчитайте жесткость ($\text{ммоль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$) обессоленной воды, если пробу воды объёмом 50 см^3 поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора, добавили 5 см^3 аммиачного буферного раствора, дистиллированную воду и оттитровали $0,01 \text{ моль}/\text{дм}^3$ раствором трилона Б. Эквивалентный объём титранта в КТТ, определяемый по абсциссе точки перегиба кривой высокочастотного титрования, составил $1,06 \text{ см}^3$.

Ответ: $0,021 \text{ ммоль}_{\text{Э}}/\text{дм}^3$.

119. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора FeCl_3 , используемого в качестве коагулянта для очистки сточных вод ЦБП, если 200 см^3 этого раствора выпарили до 25 см^3 . Полученный раствор

перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , прилили 20 см^3 1 моль/дм^3 раствора H_2SO_4 и разбавили содержимое колбы до метки дистиллированной водой. В емкостную ячейку высокочастотного титратора поместили 5 см^3 приготовленного раствора и оттитровали его $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($\kappa = 1,006$) раствором трилона Б. По результатам анализа построили кривую титрования, и по абсциссе точки ее перегиба определили эквивалентный объем титранта, который составил $3,8 \text{ см}^3$.

Ответ: $C(1/z(\text{FeCl}_3)) = 0,07646 \text{ моль/дм}^3$; $T(\text{FeCl}_3) = 0,004136 \text{ г/см}^3$.

120. Жесткость воды, используемой для промывки целлюлозы, составляет примерно $1,6 \text{ ммоль/дм}^3$. Сколько см^3 воды надо взять для высокочастотного титрования $0,01 \text{ моль/дм}^3$ раствором комплексона III, если объем емкостной ячейки высокочастотного титратора 100 см^3 , а расход комплексона III не должен превышать $4,0 \text{ см}^3$?

Ответ: 25 см^3 .

121. Для определения показателя общей жесткости воды, который характеризует суммарное содержание растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} , пробу воды объемом 50 см^3 поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора и оттитровали $0,05 \text{ моль/дм}^3$ раствором трилона Б. Определите жесткость исследуемой воды (ммоль/дм^3), если объем трилона Б в КТТ составил $3,1 \text{ см}^3$.

Ответ: $3,1 \text{ ммоль/дм}^3$.

122. Для высокочастотного титрования раствора FeCl_3 , используемого в качестве коагулянта, 25 см^3 исходного раствора подкислили 1 моль/дм^3 раствором H_2SO_4 и разбавили в мерной колбе до 200 см^3 . На высокочастотное титрование аликвоты объемом 20 см^3 было затрачено $2,05 \text{ см}^3$ $0,1006 \text{ моль/дм}^3$ раствора комплексона III. (Эквивалентный объем титранта определяется по абсциссе точки перегиба на кривой высокочастотного титрования). Определить молярную концентрацию эквивалента раствора FeCl_3 .

Ответ: $0,08249 \text{ моль/дм}^3$.

123. При разложении сульфатного мыла и получении диоксида хлора в сульфатном производстве целлюлозы используется техническая серная кислота. Для её анализа $3,0816 \text{ г}$ кислоты поместили в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , содержащую $\sim 200 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Раствор охладили и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвотную порцию приготовленного раствора объемом 10 см^3 нейтрализовали методом высокочастотного титрования $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствором NaOH ($\kappa = 0,9862$). Определите процентное содержание кислоты в пробе, если абсцисса точки перегиба кривой высокочастотного титрования соответствует $2,40 \text{ см}^3$ раствора NaOH .

Ответ: $96,74 \%$.

124. Определите концентрацию раствора NaOH (г/дм³), используемого для промывки отбеленной гипохлоритом целлюлозы, если 10 см³ раствора щелочи поместили в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавили до метки дистиллированной водой. 10 см³ полученного раствора перенесли в емкостную ячейку высокочастотного титранта ТВ – 6Л и оттитровали 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты. В результате анализа между показаниями регистрирующего прибора (в относительных единицах, обратных электропроводности) и объемом добавленного титранта была установлена следующая зависимость:

V(HCl), см ³	0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,5	6,0
J, мА	10	48	69	95	90	52	28

Ответ: 16,8 г/дм³.

125. Для восполнения потерь щелочи в процессе натронной варки и сжигания чёрного щелока используется техническая сода, которая добавляется в процессе каустизации. Для анализа соды её навеску, равную 1,3320 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³ и аликвотную порцию полученного раствора объемом 10 см³ оттитровали высокочастотным методом 0,1 моль/дм³ раствором HCl (κ = 0,9780). По результатам анализа:

V(HCl), см ³ ...	0	1,0	2,0	3,0	4,0	4,8	6,0	7,0	8,0	9,0	9,2	9,5	10,0
J, мА.....	9	14	16	17	18	17	14	12	10	8	7	3	1

постройте кривую высокочастотного титрования и по точкам перегиба определите объем соляной кислоты, эквивалентный полной нейтрализации Na₂CO₃. Рассчитайте процентное содержание Na₂CO₃ в технической соде.

Ответ: 89,5 %.

126. Для определения общей и эффективной щёлочи в чёрном щёлоке, полученном при варке конденсаторной целлюлозы, 5 см³ щёлока разбавили в мерной колбе вместимостью 50 см³ и 10 см³ полученного раствора оттитровали в ёмкостной ячейке высокочастотного титратора ТВ-6Л 0,05 моль/дм³ раствором H₂SO₄. На титрование ЭЩ и ОЩ было затрачено, соответственно, 2,40 см³ и 5,12 см³ кислоты. Рассчитайте ЭЩ и ОЩ анализируемого щёлока в пересчёте на Na₂O (г/дм³).

Ответ: ЭЩ = 7,44 г/дм³; ОЩ = 15,87 г/дм³.

127. Для аналитического контроля щелочи в составе белого щёлока, предназначенного для варки сульфатной целлюлозы, использовали метод высокочастотного титрования. 5 см³ щёлока разбавили свободной от углекислоты дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 см³. Аликвоту разбавленного щёлока (5 см³) оттитровали в высокочастотном

титраторе 0,1 моль/дм³ раствором HCl ($\kappa = 0,9906$). На титрование эффективной щёлочи (NaOH и 1/2 Na₂S) было затрачено 8,9 см³ HCl. Для полной нейтрализации щёлочи потребовалось ещё 1,5 см³ HCl. Определите ОЩ и ЭЩ в исходном щёлоке в единицах Na₂O (г/дм³).

Ответ: ЭЩ = 54,7 г/дм³; ОЩ = 63,9 г/дм³.

128. Белый щёлок, используемый в содово-натронном процессе варки полуцеллюлозы, содержит NaOH и Na₂CO₃. Для определения его состава методом высокочастотного титрования пробу двадцатикратно разбавленного раствора щелока объемом 5 см³ оттитровали стандартным раствором HCl ($T(\text{HCl}/\text{NaOH}) = 0,04136$ г/см³). Определите концентрацию общей щёлочи (г/дм³, в пересчёте на Na₂O) в исходном щёлоке и степень его каустизации, если на кривой высокочастотного титрования были зафиксированы две точки перегиба, соответствующие объемам титранта 2,10 см³ и 8,52 см³. (Степень каустизации (%)) щелока рассчитывается как отношение концентрации NaOH к общей концентрации NaOH и Na₂CO₃)

Ответ: 109,2 г/дм³; 24,6 %.

129. На кривой высокочастотного титрования 5 см³ двадцатикратно разбавленного содово – натронного щелока стандартным раствором HCl ($C(\text{HCl}) = 0,09960$ моль/дм³) было зафиксировано три перегиба, эквивалентных объёмам соляной кислоты: 2,0; 4,8 и 8,0 см³. Определить концентрацию NaOH и Na₂CO₃ (г/дм³) в щёлоке, если первый перегиб кривой соответствует моменту полной нейтрализации NaOH, а второй и третий – ступенчатому титрованию Na₂CO₃.

Ответ: $C(\text{NaOH}) = 31,9$ г/дм³; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 126,7$ г/дм³.

130. Для анализа щёлока содово-натронной варки полуцеллюлозы использовался метод высокочастотного титрования. 10 см³ этого раствора разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см³. Аликвотную порцию объемом 10 см³ оттитровали высокочастотным методом стандартным раствором HCl ($T = 0,003640$ г/см³). На кривой высокочастотного титрования было зарегистрировано три перегиба, которые эквивалентны объёмам кислоты: 2,5; 9,5 и 16,2 см³. Рассчитайте концентрацию NaOH и Na₂CO₃ (г/дм³) в щёлоке, если в процессе титрования дифференцированно нейтрализуется сначала щёлочь, а затем ступенчато оттитровывается сода.

Ответ: $C(\text{NaOH}) = 9,97$ г/дм ; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 72,4$ г/дм³.

131. Щёлок для бессернистого способа варки полуцеллюлозы, используемой при получении гофры, состоит из NaOH и Na₂CO₃. 5 см³ щелока разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см³. 5 см³ полученного раствора оттитровали в емкостной ячейке высокочастотного титранта 0,1 моль/дм³ раствором HCl ($\kappa = 0,9960$). Определите степень каустизации щелока (отношение концентрации NaOH к сумме NaOH и Na₂CO₃) и концентрацию в нём общей щёлочи (г/дм³ Na₂O), если на кривой

высокочастотного титрования было зафиксировано три перегиба, эквивалентных следующим объемам соляной кислоты: 2,0; 4,8 и 8,0 см³. Первый перегиб кривой соответствует нейтрализации NaOH, последующие два – ступенчатому титрованию Na₂CO₃. (Коэффициенты перевода NaOH и Na₂CO₃ в единицы Na₂O равны, соответственно, 0,775 и 0,585).

Ответ: ОЩ = 98,8 г/дм³ в единицах Na₂O; Степень каустизации – 25 %.

132. Для определения содержания щелочи в белом сульфатном щелоке использовался метод высокочастотного титрования. 5 см³ щелока разбавили дистиллированной водой свободной от углекислоты в мерной колбе вместимостью 50 см³. 5 см³ полученного раствора перенесли в емкостную ячейку высокочастотного титратора и при непрерывном перемешивании оттитровали 0,1 мольэ/дм³ раствором HCl. На кривой высокочастотного титрования было зафиксировано две точки перегиба. Первая точка при V(HCl) = 6,4 см³ эквивалентна содержанию эффективной щелочи (NaOH + 0,5Na₂S). Вторая при V(HCl) = 9,8 см³ соответствует полному завершению титрования общей щелочи, определяемой суммарным содержанием NaOH, Na₂S, Na₂CO₃ и других солей, образованных кислотами с рК от 3 до 11. Рассчитайте концентрацию эффективной и общей щелочи в щелоке в пересчёте на Na₂O (г/дм³).

Ответ: ЭЩ = 39,7 г/дм³ в ед. Na₂O ; ОЩ = 60,8 г/дм³ в ед. Na₂O.

133. По результатам высокочастотного титрования 10 см³ десятикратно разбавленного сульфатного чёрного щелока 0,1 моль э/дм³ раствором HCl :

V(HCl), см ³ ..	0	1,0	2,5	4,2	5,2	7,0	9,0	10,0	10,5	11,0	12,0	12,5
J, мА.....	18	38	56	80	82	70	58	50	38	30	20	12

постройте кривую титрования и рассчитайте концентрацию эффективной и общей щелочи (г/дм³ в пересчёте на Na₂O), при условии, что первый перегиб кривой титрования соответствует концентрации эффективной щелочи, а второй – полному завершению титрования щелочи.

Ответ: ЭЩ = 12,4 г/дм³; ОЩ = 28,5 г/дм³.

134. Для определения содержания Na₂CO₃ в кальцинированной соде, используемой для варки канифольного клея при проклейке бумаги, её навеску, равную 2,110 г, растворили в мерной колбе вместимостью 250 см³. Аликвотную порцию полученного раствора объемом 5 см³ оттитровали высокочастотным методом 0,1 моль/дм³ раствором HCl (κ = 0,9860). Рассчитайте процентное содержание Na₂CO₃ в образце, если по результатам построения кривой высокочастотного титрования на нейтрализацию Na₂CO₃ потребовалось 6 см³ HCl.

Ответ: 94,1 %.

135. При анализе кальцинированной соды, используемой для получения сульфитной кислоты на натриевом основании, её навеску, равную 1,208 г, растворили в мерной колбе вместимостью 200 см³. Аликвоту объёмом 5 см³ перенесли в емкостную ячейку высокочастотного титратора и оттитровали 0,1008 моль_э/дм³ раствором HCl. Определите процентное содержание Na₂CO₃ в образце, если в соответствии с кривой высокочастотного титрования для нейтрализации CO₃²⁻ ионов до H₂CO₃ потребовалось 4,8 см³ HCl.

Ответ: 84,9 %.

136. При определении сульфида натрия методом высокочастотного титрования анализируемый раствор не контактирует с электродами, что исключает протекание побочных поляризационных и каталитических процессов и гарантирует высокую точность получаемых результатов. Для определения концентрации раствора Na₂S (г/дм³), используемого для приготовления зелёного щёлока при сульфатной варке целлюлозы, исходный раствор разбавили в соотношении 1:20 и аликвоту объёмом 5 см³ оттитровали стандартным раствором HCl с T(HCl/NaOH) = 0,004140 г/дм³, регистрируя изменение высокочастотной электропроводности. Определите концентрацию Na₂S (г/дм³) в исходном растворе, если перегиб кривой высокочастотного титрования, эквивалентный полной нейтрализации меркапто – ионов, соответствует 4,2 см³ соляной кислоты.

Ответ: 67,8 г/дм³.

137. Определите содержание Na₂S в растворе (г/дм³), используемом для приготовления зелёного щёлока при сульфатной варке целлюлозы, если 10 см³ щёлока разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см³. Аликвоту объёмом 10 см³ поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора и оттитровали 0,1 моль_э/дм³ раствором соляной кислоты (κ = 1,0380). На кривой высокочастотного титрования было зарегистрировано два перегиба. Абсцисса первого соответствует объёму титранта 4,2 см³, второго – 9 см³.

Ответ: 72,87 г/дм³.

138. Для высокочастотного титрования раствора каустика (NaOH), используемого при облагораживании целлюлозы для увеличения содержания в ней α - целлюлозы, 20 см³ исследуемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см³ и 5 см³ полученного раствора оттитровали в емкостной ячейке высокочастотного титратора раствором H₂SO₄ с титром по CaO, равным 0,002842 г/см³. Определите концентрацию каустика (г/дм³), если перегиб на кривой высокочастотного титрования соответствует 3,50 см³ H₂SO₄.

Ответ: 35,5 г/дм³.

139. Определите процентное содержание NaOH в едком натре, используемом для приготовления белого щёлока при варке сульфатной целлюлозы, если 1,002 г едкого натра растворили в мерной колбе вместимостью 100 см³. Аликвотную порцию объёмом 5 см³ поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора и оттитровали 0,1 моль/дм³ раствором HCl ($\kappa = 0,9860$). На основе результатов анализа построили кривую высокочастотного титрования. Экстраполяцией вершины пика на ось абсцисс определили эквивалентный объем титранта, который составил 11,2 см³.

Ответ: 88,2 %.

140. Фенол является слабой органической кислотой ($K_d = 1,0 \cdot 10^{-10}$), поэтому оттитровать его в водной среде непосредственно щелочью нельзя. Для обратного титрования в емкостную ячейку высокочастотного титратора ТВ – 6Л внесли 5 см³ фенолсодержащего раствора, добавили к нему избыток 0,1 моль э/дм³ раствора NaOH. По результатам титрования:

V(HCl), см ³ ..	0	0,30	0,50	0,80	0,95	1,10	1,30	1,70	1,95	2,10	2,30	2,50
J, мкА.....	100	70	55	40	39	38	35	40	49	55	64	70

постройте кривую высокочастотного титрования и рассчитайте концентрацию фенола (мг/дм³), при условии, что первая точка перегиба кривой титрования соответствует нейтрализации избытка щелочи, а вторая – завершению реакции между кислотой и фенолятом натрия (продуктом взаимодействия фенола и NaOH).

Ответ: 753 мг/дм³.

141. Для определения фенола методом обратного высокочастотного титрования 5 см³ исследуемого раствора поместили в емкостную ячейку высокочастотного титратора и после добавления 10 см³ 0,1 мольэ/дм³ раствора гидроксида натрия избыток щелочи оттитровали стандартным раствором соляной кислоты с $T = 0,00358$ г/см³. Сколько миллиграмм фенола содержится в исследуемой пробе, если перегиб на кривой высокочастотного титрования, соответствующий связыванию кислотой остатка щёлочи, наблюдается при объёме титранта 4,60 см³?

Ответ: 51,8 мг.

142. Определите общую концентрацию смоляных, жирных и нефтяных кислот (в % олеиновой кислоты), содержащихся в сыром сульфатном мыле, если раствор, полученный после растворения в воде навески мыла массой 2,4708 г разбавили в мерной колбе вместимостью 200 см³. Аликвотную порцию объёмом 10 см³ перенесли в емкостную ячейку высокочастотного титратора и оттитровали раствором HCl с условным титром по олеиновой кислоте 0,0278 г/см³. На кривой высокочастотного титрования первая точка перегиба, соответствующая содержанию NaOH, Na₂CO₃ и NaHCO₃, была

зафиксирована при объеме титранта, равном $1,50 \text{ см}^3$. Суммарный расход HCl на разложение мыла и нейтрализацию щёлочи, который определялся по второй точке перегиба, составил $3,52 \text{ см}^3$.

Ответ: $45,5 \%$.

143. Для аналитического контроля за содержанием смоляных, жирных и нефтяных кислот в облагороженном сульфатном мыле пробу мыла массой $2,4994 \text{ г}$ поместили в коническую колбу объёмом 50 см^3 и растворили при нагревании в 30 см^3 воды. Раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвотную пробу в 20 см^3 оттитровали в высокочастотном титраторе $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствором HCl . Определите массовую долю жирных, смоляных и нефтяных кислот (в % олеиновой кислоты) в сульфатном мыле, если на кривой высокочастотного титрования наблюдалось две точки перегиба, при объёмах титранта $4,0$ и $11,6 \text{ см}^3$. Первая точка соответствует концентрации свободной щелочи, вторая – суммарной концентрации сульфатного мыла и NaOH . (Титр $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствора HCl по олеиновой кислоте равен $0,0282 \text{ г/см}^3$).

Ответ: $85,7 \%$.

5. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. Основные положения потенциометрии

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки в отсутствие тока. При этом один из электродов ячейки должен быть неполяризуемым индикаторным электродом, потенциал которого зависит от активности определяемого иона. Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора описывается уравнением Нернста (25°C):

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{ox}} / a_{\text{red}}, \quad (7)$$

где $E_{\text{ox/red}}$ – равновесный потенциал;
 $E_{\text{ox/red}}^0$ – стандартный потенциал редокс системы;
 n – число электронов, участвующих в электродной реакции;
 $a_{\text{ox}}, a_{\text{red}}$ – активность окисленной и восстановленной форм редокс системы

Индикаторным электродом может быть любой активный металлический электрод I рода, инертный металлический электрод или ионселективный электрод. Второй электрод электрохимической ячейки выполняет функцию сравнения. Его потенциал постоянен, известен и не зависит от состава изучаемого раствора. Обычно в качестве электродов сравнения используются электроды II рода (каломельный, хлорсеребряный).

Потенциометрические методы подразделяются на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

В методах прямой потенциометрии (ионометрии) расчет активности ионов проводится непосредственно по уравнению Нернста на основе результатов определения ЭДС цепи или потенциала индикаторного электрода. Более удобным способом выражения результатов аналитических определений является концентрация. Однако ее расчет по значению активности не всегда возможен, так как ионная сила раствора обычно неизвестна. Поэтому в практике анализа используются специальные приемы ионометрии, учитывающие или компенсирующие действие ионной силы раствора. К ним относятся: метод градуировочного графика, метод концентрационного элемента и метод добавок.

Ионометрический анализ по методу градуировочного графика проводится на основе измерения ЭДС цепи для серии стандартных растворов различной концентрации. По полученным результатам строится графическая зависимость $E = f(-\lg C)$, которая имеет прямолинейный характер. Затем измеряется ЭДС исследуемого раствора и по градуировочному графику определяется его концентрация. В ходе анализа в обе части электрохимической ячейки вводится фоновый электролит, который поддерживает ионную силу раствора постоянной на протяжении всего эксперимента.

В прямой потенциометрии роль индикаторных электродов выполняют ионселективные электроды с обменной функцией по определяемому иону. Они характеризуются широким рабочим диапазоном концентраций (от практически насыщенных растворов до значений порядка 10^{-7} - 10^{-8} моль/дм³), удобны для стационарного и непрерывного дистанционного контроля технологических растворов и при проведении мониторинга объектов окружающей среды. В практике работы экоаналитических и заводских лабораторий обычно используется стеклянный электрод для измерения рН, электроды для определения хлоридов, нитратов, нитритов, фторидов, ионов жесткости, а также электроды для контроля за содержанием токсичных ионов: S^{2-} , Si^{2+} , CN^- , NH_4^+ .

В методах потенциометрического титрования расчет результатов анализа проводится по значению эквивалентного объема титранта ($V_{экр}$), определяемого по результатам построения графической зависимости функции потенциала индикаторного электрода от объема добавленного титранта.

Эта зависимость может быть представлена в интегральном $E = f(V)$ (рис. 7 а) и дифференциальном виде: $dE/dV = f(V)$ или $d^2E/dV^2 = f(V)$ (рис. 7 б, в). Точка эквивалентности определяется экстраполяцией на ось абсцисс точки максимального изменения потенциала на интегральной кривой или точки экстремума его первой производной. Для второй производной точка эквивалентности совпадает с точкой пересечения функциональной кривой с осью абсцисс.

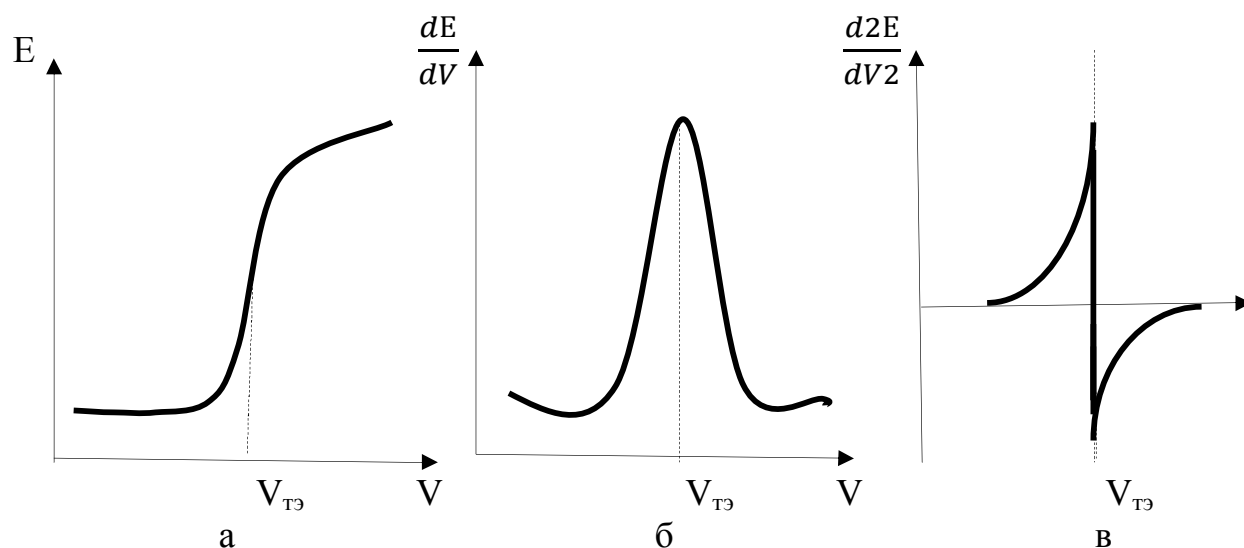


Рис.7. Кривые потенциметрического титрования: а – интегральная, б – дифференциальная, в – кривая титрования по второй производной

Метод потенциметрического титрования позволяет проводить определение нескольких веществ в одном растворе без предварительного их разделения. При этом на кривой титрования наблюдается несколько скачков потенциала, по которым находятся соответствующие объемы титранта и рассчитывается концентрация каждого из компонентов раствора. Этот принцип лежит в основе анализа варочных растворов, используемых при производстве сульфатной целлюлозы, которые представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую более 8 компонентов, в том числе NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S_2 и другие. Для этого проводится серия потенциметрических титрований с использованием различных типов ионселективных электродов.

На рис. 8 представлена типичная интегральная кривая потенциметрического титрования пробы сульфатного черного щелока стандартным раствором AgNO_3 с помощью ионселективного электрода ЭСС – 1 с обменной функцией по сере. Она позволяет дифференцированно рассчитать концентрацию ионов S^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ по значениям объемов титранта в первой и второй точках эквивалентности.

Методы потенциометрического титрования характеризуются высокой точностью, чувствительностью. Они успешно применяются для анализа мутных и окрашенных растворов, а также систем на основе смешанных и неводных растворителей.

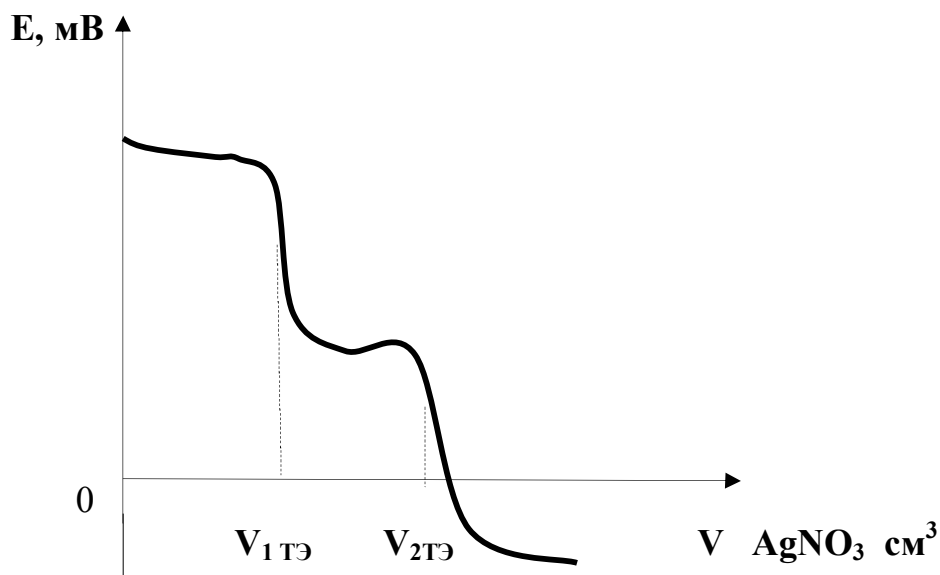


Рис.8. Кривая потенциометрического титрования черного сульфатного щелока (1:50) 0,1 моль/дм³ AgNO₃ :
 $V_{1ТЭ}$ соответствует полному связыванию S²⁻;
 $V_{2ТЭ}$ соответствует образованию Ag₂ S₂O₃

5.2. Примеры решение типовых задач

Пример 1. Для определения общей щелочности биологически очищенных сточных вод сульфатного производства пробу воды объемом 50 см³ поместили в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавили до метки дистиллированной водой. В ячейку для потенциометрического титрования внесли 25 см³ анализируемого раствора, дистиллированную воду, погрузили комбинированный стеклянный электрод, соединенный с рН – метром, и оттитровали пробу 0,05 моль_э/дм³ (κ = 0,9986) раствором H₂SO₄ до постоянного значения рН, равного ~0,5. Рассчитайте щелочность воды (ммоль_э/дм³) и определите ее качественный состав, если на кривой потенциометрического титрования в координатах ΔрН / ΔV от V наблюдался один максимум (рН = 4,0) при объеме титранта 1,20 см³. Исходное значение рН для анализируемой пробы равно 7,8.

Дано:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{воды П1}} &= 50 \text{ см}^3 \\
 V_{\text{воды К1}} &= 100 \text{ см}^3 \\
 V_{\text{воды П2}} &= 25 \text{ см}^3 \\
 C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) &= 0,05 \text{ моль/дм}^3 \\
 k(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,9986 \\
 V(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 1,2 \text{ см}^3
 \end{aligned}$$

Щ_о –?

Решение:

Под общей щелочностью воды понимают сумму содержащихся в ней анионов: HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- .

Так как pH исходного раствора меньше 8,3 (OH^- -ионы отсутствуют), и на кривой титрования зафиксирован только один максимум (при pH=4,0), следовательно, основным компонентом щелочности являются ионы HCO_3^- .

По закону эквивалентности количество эквивалентов ионов HCO_3^- , определяющих щелочность воды (ммольЭ) в 200 см³ разбавленной воды и соответственно в 50 см³ исходной воды, равно:

$$n(1/z \text{ HCO}_3^-) = C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot k(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 4,$$

где 4 – отношение $V_{\text{К1}}$ к $V_{\text{П2}}$

Тогда общая щелочность исходной воды равна:

$$\text{Щ}_o = C(1/z \text{ H}_2\text{SO}_4) \cdot k(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 4 \cdot 1000 / V_{\text{П1}}$$

$$\text{Щ}_o = \frac{0,05 \cdot 0,9986 \cdot 1,2 \cdot 4 \cdot 1000}{50} = 4,8 \text{ ммольЭ/дм}^3$$

Ответ: 4,8 ммольЭ/дм³.

Пример 2. Определите концентрацию H_2S (г/ м³) в дымовых газах содорегенерационного котлоагрегата, если 10 дм³ дымовых газов пропустили через два последовательно соединенных поглотителя Рихтера, каждый из которых заполнен 10 см³ 0,5 моль/дм³ раствором NaOH. Жидкость из поглотителей слили в одну емкость. Аликвоту полученного раствора объемом 5 см³ потенциметрически оттитровали 0,1 мольЭ/дм³ раствором аммиаката азотнокислого серебра, контролируя ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из индикаторного (сульфидсеребряного) и вспомогательного (хлорсеребряного) электродов. На интегральной кривой потенциметрического титрования скачок потенциала был зафиксирован при объеме титранта равном 1,6 см³.

Дано:

Решение:

$$V_{\text{газа}} = 10 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{NaOH}) = 10 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{II}}(\text{H}_2\text{S}) = 5 \text{ см}^3$$

$$C[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$V[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 = 1,6 \text{ см}^3$$

На основании закона эквивалентности

масса H_2S (г), поглощенного раствором

NaOH может быть рассчитана по формуле:

$$C(\text{H}_2\text{S}), \text{ г/м}^3 - ?$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = C[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot V[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot M(1/z\text{H}_2\text{S}) \cdot V_{\text{пог}} / 1000 \cdot V_{\text{II}}(\text{H}_2\text{S}),$$

где $V_{\text{пог}}$ – общий объем поглотителя ($10 \cdot 2 = 20 \text{ см}^3$)

$$M(1/z \text{H}_2\text{S}) = \frac{M(\text{H}_2\text{S})}{z} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/ мольЭ},$$

так как в соответствии с реакцией: $\text{S}^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$, $z = 2$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,1 \cdot 1,6 \cdot 17 \cdot 20}{1000 \cdot 5} = 0,011 \text{ г}$$

Тогда концентрация H_2S в дымовых газах (г/м^3) равна:

$$C(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S})}{V_{\text{газ}} \cdot 10^{-3}} = \frac{0,011}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,1 \text{ г/м}^3,$$

где 10^{-3} – коэффициент перевода дм^3 в м^3

Ответ: $1,1 \text{ г/м}^3$.

Пример 3. Для определения концентрации редуцирующих сахаров в гидролизате, получаемом при переработке древесины, пробу гидролизата объемом $0,01 \text{ см}^3$ хроматографически разделили на фракции и элюированием выделили фракцию моносахаридов. Элюант перенесли в эбулиостат(прибор для титрования без доступа воздуха) и добавили 4 см^3 медно – аммиачного раствора с титром по а.с. глюкозе $796,5 \text{ мкг/см}^3$, избыток которого потенциметрически оттитровали стандартным раствором глюкозы с $T = 248,0 \text{ мкг/см}^3$. Для достижения КТТ, определяемой по равенству потенциалов индикаторного (платинового) и вспомогательного (хлорсвинцовоамальгамного) было затрачено $11,5 \text{ см}^3$ титранта. Рассчитайте процентное содержание РВ (в пересчете на глюкозу) в гидролизате, принимая плотность гидролизата равной 1 г/см^3 .

Дано:

$$V_{\text{м.щ.р.}} = 4 \text{ см}^3$$

$$T_{\text{м.щ.р./глюк}} = 796,5 \text{ мкг/см}^3$$

$$V_{\text{гидр}} = 0,01 \text{ см}^3$$

$$T_{\text{глюк}_2} = 248,0 \text{ мкг/см}^3$$

$$V_{\text{глюк}_2} = 11,5 \text{ см}^3$$

$$\rho_{\text{гидр}} = 1 \text{ г/см}^3$$

$$\omega_{\text{РВ, \%}} - ?$$

Решение:

$$\omega_{\text{РВ}} = \frac{m_{\text{глюк}}}{m_{\text{гидр}}} \cdot 100 \%$$

$$m_{\text{гидр}} = V_{\text{гидр}} \cdot \rho_{\text{гидр}} = 0,01 \text{ г}$$

При анализе моносахаридов использовался метод обратного потенциометрического титрования, при котором закон эквивалентности может быть выражен следующим уравнением:

$$n(1/z \text{ глюк})_1 = n(1/z \text{ м.щ.р.}) - n(1/z \text{ глюк})_2$$

$$\text{где } n(1/z \text{ м.щ.р.}) = \frac{T_{\text{м.щ.р./глюк}} \cdot V_{\text{м.щ.р.}}}{M\left(\frac{1}{z} \text{ глюк}\right)};$$

$$n(1/z \text{ глюк})_2 = \frac{T_{\text{глюк}_2} \cdot V_{\text{глюк}_2}}{M\left(\frac{1}{z} \text{ глюк}\right)};$$

$$n(1/z \text{ глюк})_1 = \frac{m_{\text{глюк}}}{M\left(\frac{1}{z} \text{ глюк}\right)}.$$

$$\text{Отсюда: } m(\text{глюк}) = T_{\text{м.щ.р./глюк}} \cdot V_{\text{м.щ.р.}} - T_{\text{глюк}_2} \cdot V_{\text{глюк}_2}$$

$$m(\text{глюк}) = 796,5 \cdot 4 - 248,0 \cdot 11,5 = 334 \text{ мкг}$$

$$\text{Тогда: } \omega_{\text{РВ}} = \frac{334 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 \% = 3,34 \%,$$

где 10^{-6} – коэффициент перевода мкг в г.

Ответ: 3,34 %.

Пример 4. Рассчитайте концентрацию NaOH и Na₂CO₃(г/дм³) в белом щелоке, используемом для натронной варки сульфатной целлюлозы, если в ячейку для потенциометрического титрования отобрали 5 см³ раствора, полученного разбавлением 10 см³ щелока в мерной колбе вместимостью 200 см³. Пробу разбавили водой и оттитровали 0,1 моль/дм³ (κ = 1,002) раствором HCl, контролируя с помощью рН – метра показатель кислотности раствора после каждой порции добавленного титранта. На кривой потенциометрического титрования было зафиксировано два скачка: первый при рН = 9,6, эквивалентный объему титранта 5,3 см³, второй скачок соответствует 8,7 см³ HCl (рН = 3,4).

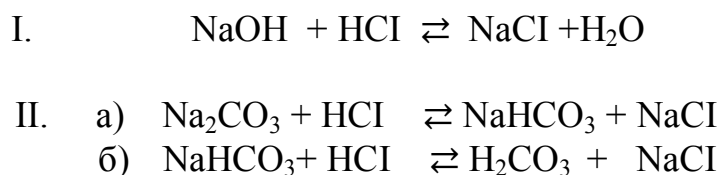
Дано:

$$\begin{aligned}V_{\text{щ}} &= 10 \text{ см}^3 \\V_{\text{к}} &= 200 \text{ см}^3 \\V_{\text{п}} &= 5 \text{ см}^3 \\C(\text{HCl}) &= 0,1 \text{ моль/дм}^3 \\k(\text{HCl}) &= 1,002 \\V(\text{HCl})_1 &= 5,3 \text{ см}^3 \\V(\text{HCl})_2 &= 8,7 \text{ см}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C(\text{NaOH}), \text{ г/дм}^3 &- ? \\C(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{ г/дм}^3 &- ?\end{aligned}$$

Решение:

При титровании белого щелока протекают следующие реакции:



В первой точке эквивалентности при $\text{pH} = 9,6$ оттитровывается NaOH и $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ (реакции I и IIа).

Во второй точке эквивалентности ($\text{pH} = 3,4$) полностью оттитровывается NaOH и Na_2CO_3 . Поэтому объем HCl , эквивалентный содержанию Na_2CO_3 в щелоке, может быть выражен как $2(V_2 - V_1)$, а объем, соответствующий NaOH — $(2V_1 - V_2)$.

На основании закона эквивалентности массу NaOH и Na_2CO_3 в щелоке рассчитаем по формулам:

$$\begin{aligned}m(\text{NaOH}) &= C(\text{HCl}) \cdot k(\text{HCl}) \cdot (2V(\text{HCl})_1 - V(\text{HCl})_2) \cdot M(1/z \text{NaOH}) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot 10^{-3} \\ m(\text{NaOH}) &= 0,1 \cdot 1,002 \cdot (2 \cdot 5,3 - 8,7) \cdot 40 \cdot \frac{200}{5} \cdot 10^{-3} = 0,305 \text{ г}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= C(\text{HCl}) \cdot k(\text{HCl}) \cdot 2(V(\text{HCl})_2 - V(\text{HCl})_1) \cdot M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} \cdot 10^{-3} \\ m(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= 0,1 \cdot 1,002 \cdot 2(8,7 - 5,3) \cdot 53 \cdot \frac{200}{5} \cdot 10^{-3} = 1,445 \text{ г},\end{aligned}$$

где $M(1/z \text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$; $M(1/z \text{Na}_2\text{CO}_3) = 53 \text{ г/моль}$

Находим концентрацию NaOH и Na_2CO_3 в щелоке, г/дм^3 .

$$\begin{aligned}C(\text{NaOH}) &= \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V_{\text{щ}}} = \frac{0,305 \cdot 1000}{10} = 30,5 \text{ г/дм}^3 \\ C(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 1000}{V_{\text{щ}}} = \frac{1,445 \cdot 1000}{10} = 144,5 \text{ г/дм}^3\end{aligned}$$

Ответ: $C(\text{NaOH}) = 30,5 \text{ г/дм}^3$; $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 144,5 \text{ г/дм}^3$.

5.3. Задачи на потенциметрическое титрование

144. Определить щелочность речной воды, определяемой содержанием солей угольной кислоты ($\text{ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$), если на потенциметрическое титрование 20 см^3 воды от $\text{pH} = 6,8$ до $\text{pH} = 4,5$ было затрачено $0,56 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$ раствора серной кислоты. Контроль pH проводился с помощью комбинированного стеклянного электрода при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

Ответ: $2,8 \text{ ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$.

145. Определить щелочность воды (содержание ионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} в $\text{ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$), используемой при промывке целлюлозы, если на потенциметрическое титрование 25 см^3 воды к моменту достижения КТТ, определяемой по скачку потенциала в пределах от 30 до 250 мВ, было затрачено $2,6 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$ раствора HCl

Ответ: $10,4 \text{ ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$.

146. Для определения общей щелочности очищенных стоков сульфатного производства целлюлозы проба воды объемом 200 см^3 была потенциметрически оттитрована $0,1 \text{ моль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$ раствором H_2SO_4 . По данным таблицы 3 постройте дифференциальную кривую титрования и рассчитайте щелочность анализируемой воды в $\text{ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$.

Таблица 3. Результаты потенциметрического титрования очищенных стоков сульфатного производства стандартным раствором H_2SO_4

V H_2SO_4 , см^3	1,0	1,8	3,0	6,0	8,0	8,5	10	11	12	13	14
$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	0,62	0,30	0,28	0,25	0,30	0,40	0,68	0,49	0,36	0,22	0,10

Ответ : $5,0 \text{ ммоль}_{\text{э}}/\text{дм}^3$.

147. Вследствие низких значений констант диссоциации ($\text{pK} > 9$) определение фенолов и их производных методом кислотно–основного титрования проводится в неводной среде. Для потенциметрического анализа 100 см^3 сточной воды гидролизного производства подкислили до $\text{pH} = 2$, добавили высаливатель (40 % раствор сульфата аммония) и 17 см^3 ацетона. После экстракции фенола на вибросмесителе органический слой разбавили диметилформамидом (1:1) и поместили в ячейку для потенциметрического

титрования. Для определения КТТ использовали индикаторный оксидно–платиновый электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Определить концентрацию фенола в очищенных сточных водах (мг/дм³), если на титрование пробы было затрачено 0,46 см³ 0,001 моль/ дм³ раствора гидроксида калия в изопропиловом спирте. Степень экстрагирования фенолов из водной среды принять равной 100%. (Молярная масса фенола 94,12 г/моль).

Ответ: 0,43 мг/дм³.

148. Определить процентное содержание хлорида натрия в техническом мирабилите (Na₂SO₄×10H₂O), используемом для возмещения потерь щелочи и серы в производстве сульфатной целлюлозы, если навеску, равную 10,087 г, растворили и поместили в мерную колбу вместимостью 200 см³. В результате потенциометрического титрования 100 см³ полученного раствора 0,1 мольэ/дм³ (κ = 1,030) раствором Hg(NO₃)₂ были получены следующие результаты:

V (Hg(NO ₃) ₂), см ³	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	
E, мВ	501	552	570	589	629	704	737	757

Ответ: 2,39 %.

149. Для анализа стока барды и конденсата сдувочных газов гидролизного производства пробу воды выпарили до пятикратного уменьшения объема и 0,01 см³ полученного раствора хроматографически разделили на компоненты. Выделенную элюированием фракцию редуцирующих веществ перенесли в эбулиостат и после добавления 4 см³ медно – щелочного раствора потенциметрически оттитровали стандартным раствором глюкозы. Определить концентрацию РВ в стоке (мг/дм³), если на взаимодействие с избытком ионов Cu²⁺ после окисления РВ было израсходовано 15,1 см³ 0,0202 % раствора глюкозы, а на предварительное титрование в аналогичных условиях всего объема медно – щелочного раствора было затрачено 13,4 см³ титранта. (Плотность раствора сахарозы равна 1 г/см³).

Ответ: 6868 мг/дм³.

150. Определить концентрацию сероводорода (г/м³) в дымовых газах содорегенерационного котлоагрегата (СРК), если 10 дм³ дымовых газов, приведенных к нормальным условиям, пропустили через два последовательно соединенных поглотителя Рихтера, каждый из которых заполнен 10 см³ 0,5 мольэ/дм³ раствора NaOH. Жидкость из поглотителей слили в одну емкость. Аликвоту полученного раствора объемом 2 см³ поместили в стакан для титрования и добавили 10 см³ 5 моль/дм³ раствора едкого натра. В стакан поместили индикаторный (сульфидсеребряный) и вспомогательный (хлорсеребряный) электроды. Начальный потенциал

раствора составил – 780 мВ. Титрование проводили 0,1 моль_э/дм³ раствором аммиаката азотнокислого серебра до значения потенциала + 60 мВ. На дифференциальной кривой титрования вершина пика соответствовала 0,58 см³ AgNO₃.

Ответ: 0,986 г/м³.

151. Определите концентрацию метилмеркаптана (CH₃SH) (г/м³) в отходящих газах содорегенерационного котлоагрегата, если 10 дм³ газов, приведённых к н.у. (0⁰С, 760мм рт.ст.), пропустили через два последовательно подключенных поглотителя Рихнера, каждый из которых заполнен 10 см³ 5 моль_э/дм³ раствора NaOH. После пропускания жидкость из поглотителей слили в одну ёмкость. Аликвоту поглотительного раствора объемом 5 см³ поместили в стакан для титрования ёмкостью 50 см³ и добавили 10 см³ 5 моль_э/дм³ раствора NaOH. Постоянно перемешивая раствор, в стакан поместили сульфидсеребряный (индикаторный) и хлорсеребряный (вспомогательный) электроды. С помощью микробюретки по каплям добавили 0,02 моль_э/дм³ аммиакат азотистого серебра. Начальный потенциал составил – 445 мВ. Титрование вели до + 60 мВ. Построили кривую потенциометрического титрования. Потенциал КТТ составил – 165 мВ, при этом на титрование было затрачено 2,48 см³ AgNO₃.

Ответ: 0,952 г/м³.

152. Для определения содержания уроновых кислот (в пересчете на глюкозу) порции гидролизата объемом 0,01 см³ пятикратно нанесли в одну точку бумажной хроматографической полоски, просушивая каждую предшествующую порцию наносимого раствора. После хроматографического разделения компонентов элюант, содержащий уроновые кислоты, перенесли в эбулиостат (прибор для титрования в токе водяного пара без доступа кислорода воздуха) и добавили 4 см³ медно-щелочного раствора, эквивалентного 3185 мкг а. с. глюкозы. Избыток медно-щелочного раствора потенциометрически оттитровали 0,0250 % раствором глюкозы до достижения КТТ, соответствующей равенству потенциалов индикаторного (платинового) и вспомогательного электрода сравнения (хлорсвинцовоамальгамного). Определите процентное содержание уроновых кислот в гидролизате, если на титрование было затрачено 12,4 см³ глюкозы. Эмпирический коэффициент пересчета уроновых кислот на глюкозу – 1,30. (Плотность гидролизата и раствора глюкозы принять равными 1 г/см³).

Ответ: 0,22 %.

153. Олигосахариды являются дополнительным источником моносахаридов, служащих питательной средой при биохимической переработке гидролизатов в кормовые дрожжи. Для определения содержания олигосахаридов 10 см³ гидролизата выпарили на водяной бане до 2 см³ и 0,01 см³ полученного раствора хроматографически разделили на фракции. Выделенные элюированием олигосахариды гидролизovali в

эбулиостате 6 моль_э/дм³ раствором H₂SO₄ и нейтрализовали содой. К полученному раствору добавили 4 см³ медно – щелочного раствора, избыток которого оттитровали стандартным раствором глюкозы концентрацией 242 мкг/см³. Определение КТТ проводилось с помощью индикаторной цепи, состоящей из платинового, хлорсвинцовоамальгамного электродов и милливольтметра. Определите процентную концентрацию олигосахаридов (в пересчете на глюкозу), если на титрование элюанта было затрачено 12,50 см³ раствора глюкозы. (Титр медно – щелочного раствора по глюкозе равен 3220 мкг, что соответствует количеству глюкозы, необходимой для восстановления 4 см³ медно – щелочного раствора). Плотность растворов глюкозы и гидролизатов принять равной 1 г/см³.

Ответ: 0,39 %.

154. Моносахариды являются основной питательной средой при биохимической переработке гидролизатов. Определите процентную концентрацию редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу) в гидролизате, если раствор моносахаридов, полученный хроматографическим разделением пробы гидролизата, объемом 0,01 см³, был количественно перенесен в эбулиостат. После добавления к пробе 4 см³ медно-щелочного раствора избыток меди потенциметрически оттитровали 0,0248 % раствором глюкозы. Для достижения КТТ, определяемой по равенству потенциалов индикаторного (платинового) и вспомогательного электрода сравнения (хлорсвинцовоамальгамного), потребовалось 11,4 см³ титранта. На окисление в аналогичных условиях контрольной пробы медно-щелочного раствора (объем 4 см³) было израсходовано 3165 мкг а.с. глюкозы. (Плотность растворов гидролизата и глюкозы принять равной 1 г/см³).

Ответ: 3,38 %.

155. Для определения концентрации редуцирующих веществ в сульфитном щелоке пробу объемом 0,01 см³ хроматографически разделили на компоненты и элюированием выделили фракцию, содержащую смесь РВ. Элюант количественно перенесли в эбулиостат (прибор для титрования в токе водяного пара без доступа кислорода воздуха) и добавили 2 см³ CuSO₄·5H₂O (2 г/дм³), 2 см³ раствора, содержащего сегнетовую соль (50 г/см³), NaOH (75 г/дм³) и желтую кровяную соль (0,8 г/дм³). Остаток медно – щелочного раствора после окисления РВ потенциметрически оттитровали 245 мкг/см³ раствором глюкозы. Определите процентную концентрацию РВ в пересчете на глюкозу, если на титрование было израсходовано 11,8 см³ глюкозы. Титр медно-щелочного раствора по глюкозе, который соответствует количеству глюкозы, необходимой для восстановления 4 см³ медно– щелочного раствора, равен 3170 мкг. Плотность щелока принять равной 1г/ см³.

Ответ: 2,79 %.

156. Для дифференцированного определения концентрации NaOH и Na₂CO₃ в белом щелоке, используемом в натронном процессе сульфатной варки целлюлозы, 10 см³ щелока разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 500 см³. Из полученного раствора отобрали пипеткой две пробы объемом 25 см³. На потенциометрическое титрование первой пробы до pH = 9,6 было затрачено 10,5 см³ 0,1 моль_э/дм³ раствора HCl. Вторая проба была оттитрована в тех же условиях до pH=3,4. Определите сколько граммов NaOH и Na₂CO₃ содержится в 1 дм³ щелока, если на второе титрование было израсходовано 17,3 см³ кислоты.

Ответ: C(NaOH) = 29,6 г/дм³; C(Na₂CO₃) = 144,2 г/дм³.

157. Белый щелок, используемый в натронном процессе сульфатной варки целлюлозы, содержит NaOH и Na₂CO₃. Для проведения количественного анализа 10 см³ белого щелока разбавили дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 200 см³. Аликвотную порцию полученного раствора объемом 25 см³ потенциометрически оттитровали 0,05 моль_э/дм³ раствором HCl. Для достижения pH = 9,6 было затрачено 2,50 см³ кислоты, эквивалентное сумме NaOH и половине Na₂CO₃ в анализируемой пробе. На последующее титрование до pH = 3,4 потребовалось еще 1,56 см³ кислоты. Определить концентрацию NaOH и Na₂CO₃ в г/дм³.

Ответ: C(Na₂CO₃) = 6,61 г/дм³; C(NaOH) = 1,50 г/дм³.

158. Для контроля за содержанием диметилдисульфида в воздухе производственных помещений сульфатного производства 5 дм³ газовой смеси, приведенной к нормальным условиям, после очистки от H₂S, CH₃SH и (CH₃)₂S пропустили через два последовательно соединенных поглотителя Рихтера, содержащих в равных соотношениях растворы нитрата серебра (C(1/z AgNO₃) = 0,01 моль_э/дм³) и сульфита натрия (C(Na₂SO₃) = 20 г/дм³). После завершения продувки содержимое поглотителей перенесли в мерную колбу вместимостью 25 см³ и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 5 см³ поместили в стакан для потенциометрического титрования, содержащий 20 см³ дистиллированной воды, и оттитровали стандартным раствором KJ. Сколько см³ раствора AgNO₃ находилось в каждом поглотителе, если при концентрации ДМДС 120 мг/м³ на обратное потенциометрическое титрование избытка AgNO₃ было затрачено 0,72 см³ 0,01 моль_э/дм³ раствора KJ. Индикация КТТ осуществлялась по скачку потенциала в пределах от 400 до 100 мВ с использованием платинового и стандартного каломелевого электродов. (M(1/z) ((CH₃)₂S₂) = 9,4 г/моль_э).

Ответ: 5 см³ (н.у.).

159. Для определения высокотоксических примесей диметилдисульфида в воздухе производственных помещений сульфатного производства 3 дм³ отходящих газов, приведенных к нормальным условиям,

после селективного улавливания H_2S , CH_3SH и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ были пропущены через три микропоглотителя Полежаева, содержащие AgNO_3 ($C(1/z) = 0,01$ моль $_{\text{Э}}/\text{дм}^3$) и Na_2SO_3 ($C = 20$ г/ дм^3). После завершения продувки, при которой ДДС был восстановлен сульфитом натрия до меркаптидов и осажден нитратом серебра до AgCH_3S , содержимое микропоглотителей перенесли в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 2 см^3 поместили в стаканчик для потенциметрического титрования, содержащей 20 см^3 дистиллированной воды, после чего избыток AgNO_3 оттитровали $0,01$ моль $_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ раствором К. КТТ определялась по скачку потенциала в пределах $400-100$ мВ с использованием платинового и стандартного каломелевого электродов. Рассчитайте концентрацию ДДС (мг/ м^3) в газовой смеси, если на обратное потенциметрическое титрование пробы было затрачено $0,12 \text{ см}^3$ $0,01$ моль $_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ К. ($M(1/z \text{ ДДС}) = 9,4$ г/моль $_{\text{Э}}$).

Ответ: $94 \text{ мг}/\text{м}^3$.

160. Содержание сульфида натрия в варочном щелоке определяет эффективность варочного процесса при производстве сульфатной целлюлозы. Для потенциметрического определения концентрации сульфида натрия (г/ дм^3) в варочном щелоке, в стакан для титрования, содержащий 100 см^3 воды, внесли 1 см^3 щелока, опустили сульфидсеребряный и хлорсеребряный электроды, подключили систему к милливольтметру и при перемешивании оттитровали $0,1$ моль $_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ раствором нитрата аммиака серебра до значения потенциала $E = -300$ мВ. Рассчитайте концентрацию сульфида натрия в щелоке, если на титрование пробы было затрачено $3,8 \text{ см}^3$ титранта.

Ответ: $14,8 \text{ г}/\text{дм}^3$.

161. Концентрация активных компонентов щелока для сульфатной варки целлюлозы выражается в единицах оксида натрия. Рассчитайте содержание сульфида натрия (г/ дм^3 , в единицах Na_2O), если на потенциметрическое титрование 25 см^3 десятикратно разбавленной пробы щелока было затрачено $35,5 \text{ см}^3$ $0,1$ моль/ дм^3 раствора нитрата аммиака серебра. Для определения КТТ ($E = -300 \pm 10$ мВ) использовалась индикаторная цепь, состоящая из сульфидсеребряного, хлорсеребряного электродов и милливольтметра. (Коэффициент пересчета Na_2S в единицы Na_2O равен $0,795$).

Ответ: $44,0 \text{ г}/\text{дм}^3$.

162. Определите активную (сумма гидроксида и сульфида натрия) и эффективную щелочь в сульфатном белом щелоке (г/ дм^3 , в единицах Na_2O), если 10 см^3 исходного щелока потенциметрически оттитровали 1 моль $_{\text{Э}}/\text{дм}^3$ раствором HCl (с добавлением $0,5$ моль/ дм^3 BaCl_2 для осаждения карбонатов) до КТТ, равной $\text{pH} = 8,1$. Таковую же пробу щелока разбавили до метки

дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см³ и 25 см³ полученного раствора оттитровали с сульфидсеребряным индикаторным электродом 0,1 моль_э/дм³ раствором нитрата аммиака серебра до значения потенциала равного – 300 мВ. На первое титрование было затрачено 29,0 см³ кислоты, которое эквивалентно ЭЩ (сумма гидроксида натрия и половина сульфида натрия), на второе 18,2 см³ [Ag(NH₃)₂]NO₃, что эквивалентно содержанию сульфида натрия в титруемой пробе.

Ответ: ЭЩ = 89,9 г/дм³; АЩ = 101,2 г/дм³.

163. По экспериментальным данным, представленным в таблице 4, постройте интегральные кривые потенциометрического титрования двадцатикратно разбавленного белого щелока и варочного раствора, отобранного через 5 часов сульфатной варки. По полученным кривым определите объем 0,1 моль_э/дм³ раствора соляной кислоты, затраченного на момент достижения рН = 3,8, который эквивалентен общей титруемой щелочи. Рассчитайте потери щелочи через 5 часов от начала варки (в % от ОТЩ белого щелока), если объем титруемых проб составляет 10 см³, а ОТЩ определяется в единицах Na₂O (г/дм³).

Таблица 4. Результаты потенциометрического титрования сульфатного щелока и варочного раствора стандартным раствором HCl

Объем HCl, см ³	0	2	6	8	10	12	14	16	18	20	22
рН белого щелока	12,4	12,3	12,2	12,1	12,1	12,0	12,0	11,7	10,5	3,8	2,9
рН варочного раствора	12,0	11,7	10,0	6,0	4,5	4,0	3,2	3,0	2,8	2,6	2,4

Ответ: 62,5 %.

164. Для анализа сульфатного варочного раствора провели потенциометрическое титрование пробы варочного раствора объемом 1 см³ с добавлением 5 см³ насыщенного раствора хлорида бария (для удаления карбонат ионов) и 5 см³ нейтрализованного раствора формалина (для выделения NaOH эквивалентного содержанию сульфида натрия в пробе). В аналогичных условиях оттитровали пробу без добавления BaCl₂. При достижении рН = 8,5 на первое титрование было затрачено 14,2 см³ 0,1 моль_э/дм³ раствора соляной кислоты, которое эквивалентно содержанию активной щелочи в пробе (сумма сульфида натрия и гидроксида натрия), на второе – 16,1 см³ HCl, эквивалентное сумме АЩ и половине карбоната

натрия. Определите АЩ и общую титруемую щелочь ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) варочного раствора (г/дм^3 , в единицах Na_2O).

Ответ: АЩ = $44,0 \text{ г/дм}^3$ в ед. Na_2O ; ОЩ = $55,8 \text{ г/дм}^3$ в ед. Na_2O .

165. Для определения общей титруемой щелочи в зеленом щелоке (г/дм^3 , в единицах Na_2O) методом потенциометрического титрования 10 см^3 щелока поместили в стакан для титрования, содержащий 90 см^3 дистиллированной воды, опустили в него комбинированный стеклянный электрод, соединенный с рН – метром, и оттитровали пробу 1 моль/дм^3 раствором HCl до рН 3,8. Рассчитайте ОЩ зеленого щелока, используемого при варке полуцеллюлозы, если на титрование было затрачено $30,8 \text{ см}^3 \text{ HCl}$.

Ответ: $95,5 \text{ г/дм}^3$.

166. Определите эффективную щелочь в белом сульфатном щелоке (сумма гидроксида натрия и половина сульфида натрия в пересчете на Na_2O , в г/дм^3), если для анализа в стакан для потенциометрического титрования поместили 10 см^3 щелока, 70 см^3 дистиллированной воды и 20 см^3 $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствора хлорида бария (для осаждения карбонат ионов). В полученный раствор опустили индикаторный стеклянный электрод, каломелевый электрод сравнения и при постоянном контроле величины рН оттитровали щелок 1 моль/дм^3 раствором соляной кислоты до рН 8,1. Объем кислоты, затраченной на титрование, составил $29,3 \text{ см}^3$.

Ответ: $90,8 \text{ г/дм}^3$.

167. Определите эффективную, активную и общую титруемую щелочь в сульфатном зеленом щелоке (г/дм^3 , в единицах Na_2O), если 10 см^3 исходного щелока поместили в стакан, содержащий 40 см^3 дистиллированной воды, и прилили к нему 50 см^3 $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствора BaCl_2 . Контролируя значение рН приготовленный раствор последовательно оттитровали 1 моль/дм^3 раствором HCl сначала до рН 9,03, а затем до рН 3,8. Объем кислоты, затраченный на первое титрование ($12,2 \text{ см}^3$), эквивалентен ЭЩ, второй объем ($38,0 \text{ см}^3$) соответствует ОЩ. Для определения концентрации сульфида натрия (в единицах Na_2O) 25 см^3 десятикратно разбавленного щелока оттитровали с помощью сульфидсеребряного электрода, подключенного к милливольтметру, $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствором нитрата аммиака серебра до значения потенциала – 300 мВ. При этом было израсходовано $28,7 \text{ см}^3$ титранта.

Ответ: ОЩ = $117,8 \text{ г/дм}^3$; ЭЩ = $37,8 \text{ г/дм}^3$; АЩ = $55,6 \text{ г/дм}^3$.

168. Определите концентрацию (г/дм^3) раствора каустика (NaOH), используемого для облагораживания целлюлозы, если 10 см^3 исследуемого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 250 см^3 и на потенциометрическое титрование 25 см^3 полученного раствора до рН = 6,88 (ККТ) было затрачено $6,8 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Ответ: 68 г/дм^3 .

169. Основными компонентами белого сульфатного щелока являются гидроксид, сульфид и карбонат натрия. Рассчитайте концентрацию карбоната натрия в щелоке (г/дм^3 в единицах Na_2O), если на потенциометрическое титрование пробы объемом 10 см^3 (до $\text{pH}=3,8$) было затрачено $35,5 \text{ см}^3$ $1 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ HCl , эквивалентное содержанию всех компонентов щелока. На титрование такого же объема щелока после добавления 20 см^3 $0,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ BaCl_2 (для полного отделения карбонат ионов) было израсходовано $31,0 \text{ см}^3$ кислоты. Контроль pH осуществлялся комбинированным стеклянным электродом, подключенным к pH – метру.

Ответ: $13,9 \text{ г/дм}^3$.

170. Повышенное содержание оксиметилфурфуrolа отрицательно влияет на биологическую доброкачественность древесного гидролизата. Для определения оксиметилфурфуrolа пробу гидролиза выпарили на водяной бане до шестикратного уменьшения объема. $0,01 \text{ см}^3$ упаренного раствора хроматографически разделили на компоненты и выделили элюированием фракцию оксиметилфурфуrolа. Элюант в эбулиостате обработали 4 см^3 медно – щелочного раствора, на окисление которого в аналогичных условиях было затрачено 3178 мкг а.с. глюкозы. На потенциометрическое титрование избытка ионов Cu^{2+} было израсходовано $15,2 \text{ см}^3$ $0,0205 \%$ раствора глюкозы (плотностью 1 г/см^3). Рассчитайте концентрацию оксиметилфурфуrolа в гидролизате (в $\%$ глюкозы), если эмпирический коэффициент пересчета оксиметилфурфуrolа на глюкозу равен $0,7$.

Ответ: $0,07 \%$

171. Определите активную щелочь (сумма гидроксида и сульфида натрия) в сульфатном белом щелоке (г/дм^3 в единицах Na_2O), если в мерной колбе вместимостью 50 см^3 пробу щелока объемом 5 см^3 обработали 2 см^3 20% – го раствора BaCl_2 . Содержимое колбы разбавили до метки дистиллированной водой и после полного осаждения карбоната бария 20 см^3 осветленного щелока потенциометрически оттитровали $1 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ HCl до pH $3,8$. Для достижения КТТ потребовалось $6,60 \text{ см}^3$ кислоты.

Ответ: $102,3 \text{ г/дм}^3$.

172. Для потенциометрического определения эффективной щелочи в сульфатном варочном щелоке в стакан для титрования, содержащий 85 см^3 воды, внесли 1 см^3 щелока и 15 см^3 10% раствора хлорида бария (для выделения из реакции соды). В полученную суспензию погрузили комбинированный стеклянный электрод, соединенный с pH – метром, и оттитровали анализируемую пробу при непрерывном перемешивании $0,1 \text{ моль}_\text{э}/\text{дм}^3$ раствором соляной кислоты до значения pH $9,6$. Рассчитайте ЭЩ варочного щелока (г/дм^3 , в единицах NaOH), если на титрование было затрачено $9,2 \text{ см}^3$ кислоты.

Ответ: $36,8 \text{ г/дм}^3$

173. Определите концентрацию сульфида натрия (г/дм^3) в сульфатном белом щелоке, если 10 см^3 исходного щелока поместили в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавили до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора объемом 25 см^3 перенесли в стакан для потенциметрического титрования и при постоянном перемешивании оттитровали $0,1 \text{ мольэ/дм}^3$ раствором нитрата аммиаката серебра до значения потенциала, равного $-300 \pm 10 \text{ мВ}$. Для измерения потенциала использовалось индикаторная цепь, состоящая из индикаторного (сульфидсеребряного), вспомогательного (хлорсеребряного) электродов и милливольтметра. Объем титранта на момент достижения КТТ составил $20,2 \text{ см}^3$.

Ответ: $31,5 \text{ г/дм}^3$

174. Определить общую титруемую щелочь в сульфатном белом щелоке (г/дм^3 , в единицах NaOH), если на потенциметрическое титрование 10 см^3 щелока до $\text{pH } 3,8$ было израсходовано $22,3 \text{ см}^3$ соляной кислоты ($\text{C(HCl)} = 1 \text{ моль/дм}^3$). Измерение pH проводилось с помощью индикаторного стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Ответ: $89,2 \text{ г/дм}^3$

175. Показатель эффективной щелочности сульфатного варочного раствора является мерой общего содержания ионов гидроксида, образующихся при диссоциации NaOH и частичном гидролизе сульфида натрия, протекающем по первой ступени: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$. Рассчитайте ЭЩ сульфатного щелока, отобранного из верхней зоны варочного аппарата (в единицах Na_2O , г/дм^3), если на потенциметрическое титрование 1 см^3 щелока до $\text{pH } 9,6$ было затрачено $9,6 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ мольэ/дм}^3$ раствора соляной кислоты.

Ответ: $29,8 \text{ г/дм}^3$.

176. Для расчета концентрации активных компонентов сульфатного варочного раствора используется показатель эффективной щелочности, который определяется как сумма гидроксида натрия и половины сульфида натрия в пересчете на Na_2O в г/дм^3 . Определить ЭЩ щелока, поступающего из варочного аппарата на выпарку, если на потенциметрическое титрование 1 см^3 щелока (после удаления карбонат ионов) до $\text{pH } 9,3$ потребовалось $3,8 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ мольэ/дм}^3$ раствора соляной кислоты.

Ответ: $11,8 \text{ г/дм}^3$

177. Для определения активной щелочности (сумма гидроксида и сульфида натрия, г/дм^3 , в единицах Na_2O) отобрали две пробы сульфатного варочного щелока объемом 1 см^3 каждая. Удалили карбонат ионы и потенциметрически оттитровали первую пробу $0,1 \text{ мольэ/дм}^3$ раствором HCl до значения $\text{pH} = 9,3$, контролируя кислотный показатель с помощью

комбинированного стеклянного электрода. Вторую пробу оттитровали $0,1 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствором нитрата аммиака серебра до значения потенциала равного -300 В , фиксируя изменение концентрации S^{2-} с помощью сульфидсеребряного электрода. На первое титрование было затрачено $41,0 \text{ см}^3$ кислоты, эквивалентное ЭЩ, на второе $6,2 \text{ см}^3 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, эквивалентное содержанию сульфида натрия в анализируемой пробе.

Ответ: $4,41 \text{ г}/\text{дм}^3$.

178. Определите общую титруемую щелочь в сульфатном белом щелоке ($\text{г}/\text{дм}^3$, в единицах Na_2O), если 10 см^3 щелока поместили в стакан, содержащий 90 см^3 дистиллированной воды, и при непрерывном перемешивании оттитровали раствором HCl до pH $3,8$. На титрование было затрачено $34,4 \text{ см}^3$ $1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ раствора кислоты. Контроль pH проводился с помощью комбинированного стеклянного электрода.

Ответ: $106,6 \text{ г}/\text{дм}^3$.

179. Для определения остаточной щелочи в промытой сульфатной целлюлозе ($\text{кг Na}_2\text{O} / \text{т а.с. целлюлозы}$) навеску целлюлозы массой $10,0264 \text{ г}$ поместили на воронку Бюхнера и промыли горячей водой до нейтральной реакции промывной воды, определяемой по лакмусовой бумаге. Промывные воды объединили и поместили в стакан для потенциометрического титрования, туда же опустили стеклянный и хлорсеребряный электроды, соединенные с pH -метром. Для достижения КТТ ($\text{pH} = 9,6$) было затрачено $14,6 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствора HCl . Определить ОсЩ, если вес а.с. целлюлозы после высушивания отфильтрованной массы составил $8,6304 \text{ г}$.

Ответ: $5,2 \text{ кг Na}_2\text{O} / \text{т а.с. целлюлозы}$

180. Для определения активной щелочи (сумма гидроксида и сульфида натрия) к пробе сульфатного варочного раствора объемом 1 см^3 (после удаления карбонат ионов) добавили 5 см^3 нейтрального раствора формалина. Образовавшийся в результате реакции ($\text{Na}_2\text{S} + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{OH})\text{SH} + 2\text{NaOH}$) гидроксид натрия, количество которого эквивалентно содержанию ко сульфида натрия в пробе, и свободный NaOH оттитровали $0,1 \text{ моль}_\text{Э}/\text{дм}^3$ раствором HCl до значения $\text{pH} = 8,5$, соответствующего КТТ. Рассчитайте активную щелочь варочного раствора (в единицах Na_2O , $\text{г}/\text{дм}^3$), если на потенциометрическое титрование было затрачено $12,6 \text{ см}^3 \text{ HCl}$.

Ответ: $39,1 \text{ г}/\text{дм}^3$.

181. Для определения активной щелочи (сумма гидроксида и сульфида натрия) в черном сульфатном щелоке в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , содержащую 100 см^3 дистиллированной свежeproкипяченной воды, поместили 100 см^3 щелока, туда же добавили 100 см^3 $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ раствора хлорида бария. После полного осаждения карбонат – ионов и органических соединений содержимое колбы довели до метки дистиллированной водой и

перемешали. После отстаивания 100 см^3 осветленной жидкости перенесли в стакан для потенциметрического титрования, туда же добавили 5 см^3 формалина (40% раствора формальдегида в воде) и оттитровали $0,5 \text{ моль}^3/\text{дм}^3$ раствором HCl до pH 3,5. Рассчитайте концентрацию АЩ (в единицах Na_2O , $\text{г}/\text{дм}^3$), если максимум на дифференциальной кривой потенциметрического титрования соответствует $6,45 \text{ см}^3$ раствора HCl .

Ответ: $5,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ в ед. Na_2O .

182. Содержание сульфида натрия в сульфатном черном щелоке определялось методом потенциметрического титрования. Для этого 10 см^3 предварительно разбавленного щелока (1: 50) оттитровали $0,1 \text{ моль}^3/\text{дм}^3$ раствором нитрата аммиаката серебра, контролируя изменение потенциала титруемой системы с помощью сульфидсеребряного индикаторного электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В результате анализа были получены следующие данные:

$V_{\text{титр.}}, \text{см}^3 \dots$	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
$- E, \text{мВ} \dots$	680	640	625	595	573	540	410	310	200	150	149

Постройте дифференциальную кривую потенциметрического титрования и по объему стандартного раствора нитрата аммиаката серебра в КТТ рассчитайте концентрацию Na_2S ($\text{г}/\text{дм}^3$) в исходном щелоке.

Ответ: $195 \text{ г}/\text{дм}^3$.

183. Определение эффективной щелочи (сумма гидроксида и половины сульфида натрия) в зеленом щелоке, используемом для сульфатной варки целлюлозы, проводилось методом потенциметрического титрования. Для этого в химический стакан, содержащий 40 см^3 дистиллированной воды, пипеткой внесли 10 см^3 анализируемого щелока, туда же добавили 50 см^3 $0,5 \text{ моль}/\text{дм}^3$ раствора хлорида бария (для удаления из реакции соды) и полученную суспензию оттитровали $1 \text{ моль}^3/\text{дм}^3$ раствором HCl , непрерывно контролируя величину pH. Рассчитайте ЭЩ зеленого щелока (в единицах Na_2O , $\text{г}/\text{дм}^3$), при условии, что на титрование пробы до pH 9,03, соответствующей КТТ, было израсходовано $10,0 \text{ см}^3$ кислоты.

Ответ: $31,0 \text{ г}/\text{дм}^3$ в ед. Na_2O .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико - химические методы анализа: учебник. – М.: Дрофа, 2005. Кн. 2. – 383 с.
- Васильев В.П., Морозова Р.П. и др. Аналитическая химия: лабораторный практикум/ – М.: Дрофа, 2006. – 414 с.
- Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: учеб.пособие /под ред. акад. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – 412 с.
- Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003. – 366 с.
- Отто М. Современные методы аналитической химии / пер.с нем; под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2003. Т.1. – 416 с.
- Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т.: справочные материалы. – СПб.: СПб ЛТА, 2002. Т.2. – 499 с.
- Максимов В.Ф. и др. Очистка и рекуперация промышленных выбросов: учебник. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 416 с.
- Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы: учеб.пособие. – 2-е изд.–е. – М.: Лесная промышленность, 1990. Т.2. – 600 с.
- Правилова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 255 с.
- Емельянова И.З. Химико-технический контроль гидролизных производств. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 328 с.
- Оболенская А.В. Ельницкая З.П. Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
- Раткевич Е.Ю. Базаева М.Г. Юнусов Х.В. и др. Физические величины, единицы и символы в химии /под ред. проф. Г.Н. Мансурова. – М.: Экомир, 2006. – 83 с.
- Федоров В.А. , Комиссаренков А.А. Сборник задач по аналитической химии. Титриметрический анализ компонентов в отрасли лесохимического комплекса / СПб ГТУРП., СПб, 2006. – 95 с.
- Маркова Т.Р., Турьян Я.И. и др. Кулонометрическое определение глюкозы. Краткие сообщения // Известия вузов. Пищевая промышленность, 1982. № 5. – С. 143–145.
- Абдуллин И.Ф., Дементиенко А.А., Будников Г.К. Оценка уровня загрязнения вод органическими примесями по химическому и биохимическому потреблению кислорода (ХПК и БПК) с применением кулонометрических титрантов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001. Т.67. №1. – С. 15–17.
- Кричмар С.И., Беспальченко В.М., Мишекина А.А. Биамперометрическое титрование в иод – иодидной системе с инжекторным вводом пробы // Заводская лаборатория, 2005. Т.71. №11. – С.21–23.
- Коренман Я.И., Харитонов Л.А., Никулин А.В. Экстракционно-потенциометрическое определение фенолов в водных средах //Химия и технология воды, 2006. Т.28.№3.–С.274–276.

Оглавление

Введение	3
1. Характеристика электрохимических методов анализа.....	7
1.1. Основные тенденции развития и использования электрохимических методов анализа.....	7
1.2. Классификация электрохимических методов анализа.....	8
2. Кулонометрические методы анализа.....	8
2.1. Общие принципы метода.....	8
2.2. Примеры вычисления результатов кулонометрического анализа	10
2.3. Задачи на основные методы кулонометрического анализа.....	18
3. Вольтамперометрические методы анализа.....	40
3.1. Основные принципы вольтамперометрии	40
3.2. Примеры решения задач по вольтамперометрии.....	45
3.3. Задачи на основные методы вольтамперометрии.....	50
4. Кондуктометрический анализ.....	57
4.1.Общая характеристика кондуктометрических методов анализа...	57
4.2. Примеры расчетов результатов кондуктометрического анализа	60
4.3. Задачи на методы кондуктометрического анализа.....	63
5. Потенциометрические методы анализа.....	74
5.1.Основные положения потенциометрии.....	74
5.2. Примеры решения типовых задач.....	77
5.3.Задачи на потенциометрическое титрование.....	82
Библиографический список.....	94