



**Задания письменного кандидатского экзамена ИНХ СО РАН
по специальности «Аналитическая химия»
(осень 2023 года)**

Задание 1.

— Сущность гравиметрического метода анализа?

— Какой должна быть минимальная масса весовой формы в гравиметрии, чтобы ошибка анализа не превышала 0,5%, если взвешивание производят на весах с погрешностью 2 мг?

— Для определения доли воды в нитрате магния $Mg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ провели гравиметрический анализ. Для этого навески пробы растворяли в воде, осаждали гидрофосфат магния, осадок после созревания фильтровали и прокаливали в муфельной печи до постоянной массы. Массы навесок и весовой формы приведены в таблице:

Номер опыта	1	2	3	4
Масса навески, г	0,4176	0,4377	0,5004	0,4544
Масса ($Mg_2P_2O_7$), г	0,2233	0,2345	0,2678	0,2432

а) рассчитайте процентное содержание доли воды;

б) рассчитайте n и его абсолютную погрешность;

в) представьте результат с доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$).

Задание 2.

— Что такое рН? Может ли этот параметр повлиять на результаты анализа? И если «может», как именно?

— Определите рН раствора, полученного из 2,000 мл концентрированной серной кислоты с плотностью 1,640 г/см³ в мерной колбе объёмом 250,0 мл после добавления дистиллированной воды до метки и тщательного перемешивания.

— Определите рН раствора полученного при смешении 400 мл водного раствора соляной кислоты с рН 2,70 и 200 мл водного раствора аммиака с рН 10,50 ($pK_b = 4,755$).

Задание 3.

— Какие виды титрования (по основной реакции) вы знаете? Нарисуйте соответствующую кривую титрования для каждого случая. Как определить фактор эквивалентности в каждом случае?

— Чему равен фактор эквивалентности фосфорной кислоты при титровании его щёлочью:

а) с индикатором γ -динитрофенолом?

б) с индикатором тимолфталейном?

Подтвердите ответ расчётом.

— Для определения соляной и азотной кислот в смеси сначала отобрали 50,00 мл смеси в мерную колбу на 1,000 л и довели до метки дистиллированной водой. Затем отобрали 6 аликвот по 25,00 мл и провели титрование стандартным раствором 0,1000 н. NaOH с

индикатором фенолфталеином. При этом средний объем, затраченный на титрование, составил 24,13 мл со стандартным отклонением этой величины ($S_{\bar{v}}$) 0,030 мл. Затем отобрали 5 аликвот по 25,00 мл и провели титрование нитратом серебра с концентрацией 0,05500 моль/л с серебряным электродом. Средний объем, затраченный на титрование, составил 20,40 мл со стандартным отклонением этой величины ($S_{\bar{v}}$) также 0,030 мл. Определите содержание HCl и HNO₃ в смеси, и представьте результат анализа с доверительным интервалом ($P_{\text{дов}} = 0,95$).

Задание 4.

— Какая связь между концентрацией и аналитическим сигналом в методах атомной и молекулярной спектроскопии (ААС, АЭС, УФ-Вид)?

— Анион X^{2-} является остатком слабой кислоты H_2X с $pK_{a1} = 4,00$ и $pK_{a2} = 5,00$. Известно, что при $pH = 8,00$ значение оптической плотности A составляет $0,468 \pm 0,002$ ($\epsilon(A) = 5,00 \cdot 10^3$ ($\pm 2\%$), $\epsilon(HA) = 3,00 \cdot 10^3$ ($\pm 5\%$), $\epsilon(H_2A) = 1,00 \cdot 10^3$ ($\pm 1\%$) $M^{-1}cm^{-1}$, $l = 3$ см). Рассчитайте значение аналитической концентрации X^{2-} и оцените ее погрешность.

— При АЭС ИСП анализе стандартного образца были определены следующие примеси – Mn, Pb, Co (из разных разбавлений). При этом относительные стандартные отклонения единичного определения для аналитов – 1,4; 3,3; 0,8 % отн., соответственно.

- 1) Рассчитайте доверительный интервал для полученных результатов анализа ($P_{\text{дов}}=0,95$, $n=5$), представьте результаты анализа в корректном виде и сделайте вывод о значимости отклонения полученных результатов от аттестованных (см. таблицу).
- 2) Повторное определение аналитов провели с использованием внутреннего стандарта. В таблице приведены интенсивности спектральной линии S_c для растворов образцов сравнения – I_{OC}^{Sc} и исследуемых растворов I_{IP}^{Sc} . Используя приведённые значения, рассчитайте поправочный коэффициент и результат определения аналита с учётом этого коэффициента. Рассчитайте доверительный интервал для полученных результатов анализа ($P_{\text{дов}}=0,95$, $n=5$), представьте результаты анализа в корректном виде.

Элемент	Аттестованно, % мас.	Найдено, % мас.	I_{OC}^{Sc} , имп/с	I_{IP}^{Sc} , имп/с
Mn	3.40 ± 0.23	3.80	134670	138700
Pb	0.070 ± 0.013	0.060	134400	121200
Co	0.80 ± 0.03	0.750	134500	130530

Задание 5.

— В чём суть метода добавок? Какие он имеет достоинства и ограничения?

— Запишите уравнение Никольского для ионоселективного электрода? Какой электрод предпочтительнее выбрать: с большим или меньшим коэффициентом селективности?

— Для определения фторид-ионов в растворе используют фторид-селективный электрод. Анализ ведут методом добавок, для этого к аликвоте 25,00 мл добавляют 1,00 мл раствора с концентрацией фторида натрия $5,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Потенциалы составили 218 и 200 мВ, соответственно. Определите концентрацию фторида в анализируемом растворе.

Справочные данные

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Из независимых результатов эксперимента рассчитываются следующие основные характеристики.

1. Среднее значение случайной величины из n равнозначных результатов (оценка математического ожидания, среднее арифметическое, выборочное среднее):

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n.$$

Среднее значение случайной величины для неравнозначных (полученных разными методами) результатов:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i w_i / \sum_{i=1}^n w_i ;$$

где w_i – статистический вес i результата, $w_i = 1/\sigma_i^2$.

2. Выборочная дисперсия (оценка дисперсии):

$$s^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1).$$

3. Стандартное отклонение единичного измерения (среднеквадратичное отклонение):

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}.$$

Данная величина характеризует воспроизводимость результатов от опыта к опыту и зависит от выбранного метода.

4. Стандартное отклонение средней величины:

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n(n-1)}.$$

5. Относительное стандартное отклонение:

$$s_r = s / \bar{x}.$$

6. Размах варьирования (размах выборки, размах):

$$R = x_{\max} - x_{\min}.$$

$$|\bar{x} - \mu| \leq \frac{st(P_{\text{дов}}, f)}{\sqrt{n}} = s_{\bar{x}} t(P_{\text{дов}}, f),$$

где f – число степеней свободы $f = n - 1$, $t(P_{\text{дов}}, f)$ – коэффициент Стьюдента.

Значение коэффициента Стьюдента t для расчета доверительных границ

$f \backslash P_{\text{дов}}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	63,6	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

Критерий Стьюдента используется в том случае, когда экспериментальные результаты имеют нормальное распределение или близкое к нему. Этот же критерий можно использовать для сравнения экспериментально найденного среднего с действительным (паспортным или эталонным) значением.

Гравиметрические множители

Определяют	Взвешивают	Множитель	Определяют	Взвешивают	Множитель
HI	AgI	0,5448	K	K ₂ SO ₄	0,4487
HNO ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ ·HNO ₃ нитрон	0,1679	La	La ₂ O ₃	0,8527
H ₃ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,8806	Li	Li ₃ PO ₄	0,1798
H ₂ SO ₄	BaSO ₄	0,4202		Li ₂ SO ₄	0,1263
I	AgI	0,5405	Mg	Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂ оксихинолинат	0,07775
In	In[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₃ диэтилдитиокарбамат	0,2052		Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
	In(C ₉ H ₆ ON) ₃ оксихинолинат	0,2098	Mn	Mn ₂ P ₂ O ₇	0,3871
	In ₂ O ₃	0,8271		Mn ₃ O ₄	0,7203
K	KB(C ₆ H ₅) ₄	0,1091	Mo	MoO ₃	0,6665
	KCl	0,5245		MoO ₂ (C ₉ H ₆ ON) ₂ оксихинолинат	0,2305
	KClO ₄	0,2822		PbMoO ₄	0,2613
	K ₂ PtCl ₆	0,1609	N	NH ₄ Hg ₂ I	0,02565
			NH ₄	NH ₄ Hg ₂ I	0,03303

Плотность растворов серной кислоты при 20 °С

Плотность, кг/дм ³	Массовые проценты	С, моль/л	Плотность, кг/дм ³	Массовые проценты	С, моль/л
1,200	27,72	3,391	1,440	54,49	8,000
1,220	30,18	3,754	1,460	56,41	8,397
1,240	32,61	4,123	1,480	58,31	8,799
1,260	35,01	4,498	1,500	60,17	9,202
1,280	37,36	4,876	1,520	62,00	9,608
1,300	39,68	5,259	1,580	67,35	10,85
1,320	41,95	5,646	1,640	72,52	12,13
1,340	44,17	6,035	1,700	77,63	13,46
1,360	46,33	6,424	1,750	82,09	14,65
1,380	48,45	6,817	1,800	87,69	16,09
1,400	50,50	7,208	1,820	91,11	16,91
1,420	52,51	7,603	1,835	95,72	17,91