

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра общей химии и хроматографии

О.Б. Григорьева, Е.И. Петрова

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ
И МОНИТОРИНГЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник задач

Издательство «Самарский университет»
2004

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

УДК 543.2

ББК 24.4

Г 831

Григорьева О.Б., Петрова Е.И. Химические методы анализа в химической экспертизе и мониторинге окружающей среды: Сборник задач. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2004.-28 с.

В данной работе представлены задачи по общему курсу аналитической химии, учитывающие характер объектов и особенности анализа в химической экспертизе, мониторинге окружающей среды и медицинской химии.

Предназначается студентам химического факультета университета, обучающимся на специализациях "Химия окружающей среды, химическая экспертиза, экологическая безопасность", "Медицинская химия", "Аналитическая химия".

УДК 543.2

ББК 24.4.

Рецензент канд. хим. наук, доц. И.В. Лобачева

© Григорьева О.Б., Петрова Е.И., 2004

© Изд-во "Самарский университет", 2004

От составителей

Данная работа является дополнением к сборнику задач Е.И. Петровой “Химические методы в примерах и задачах”, опубликованному в 1997 году.

В сборнике представлены задачи по общему курсу аналитической химии, учитывающие характер объектов, с которыми придется иметь дело будущим специалистам в области химии окружающей среды, химической экспертизы, экологической безопасности и медицинской химии.

Необходимые теоретические предпосылки и методика решения подобных задач рассмотрены в учебном пособии “Химические методы в примерах и задачах”

1. РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в артериальной крови, имеющей $\text{pH} = 7,42$.

1.2. Рассчитайте концентрацию протонов в венозной крови, имеющей $\text{pH} = 7,36$.

1.3. Средний pH внеклеточной среды 7,4, внутриклеточной – 6,9. Чему равно соотношение концентраций протонов?

1.4. Рассчитайте, как изменится концентрация ионов водорода в крови с изменением (уменьшением и увеличением) pH на 0,2 единицы.

1.5. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в крови, если концентрация гидроксид-ионов равна $5,63 \cdot 10^{-7}$ моль/л (при 37°C).

1.6. В желудочном соке здорового человека содержание соляной кислоты колеблется в пределах 0,07 – 0,15%. Рассчитайте пределы изменения pH , допуская, что коэффициент активности равен 1, а $\rho = 1$ г/мл.

1.7. В желудочном соке содержится соляная кислота, которая относится к сильным электролитам и практически полностью диссоциирует в водных растворах. Рассчитайте pH желудочного сока, если массовая доля HCl в нем составляет в норме 0,5%. Плотность желудочного сока принять равной 1 г/мл.

1.8. Вычислите степень ионизации (α) гликолевой кислоты в растворе с концентрацией 0,05 моль/л. Константа ионизации гликолевой кислоты равна $1,48 \cdot 10^{-4}$.

1.9. Хлорид кальция используется в медицине в качестве лечебного препарата. Определите молярную концентрацию ионов кальция и ионов Cl^- в 2,22%-ном растворе CaCl_2 ($\rho = 1$ г/мл); если степень диссоциации соли в нем составляет 90%.

1.10. Рассчитайте ионную силу раствора «Трисоль», применяемого в медицинской практике в качестве плазмозамещающего раствора, учитывая его пропись:

натрия хлорид – 0,5 г,
калия хлорид – 0,1 г, натрия гидрокарбонат – 0,4 г,
вода для инъекций – до 100 мл.

1.11. Рассчитайте ионную силу плазмозамещающего солевого раствора, приготовленного по следующей прописи:

натрия ацетат – 0,2 г,
натрия хлорид – 0,5 г,
калия хлорид – 0,1 г,
вода для инъекций – до 100 мл.

1.12. При отравлениях цианидами вводят внутривенно 2%-ный раствор нитрата натрия ($\rho = 1,011$ г/мл). Вычислите коэффициенты активности ионов в этом растворе.

1.13. Водный раствор сульфата меди (II) с массовой долей 1% ($\rho = 1,009$ г/мл) назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе.

1.14. При лечении маниакальных состояний препаратами лития концентрация ионов лития в плазме должна быть не ниже 0,6 ммоль/л и не выше 1,6 ммоль/л. Вычислите диапазон активностей иона лития (ионная сила плазмы крови 0,15).

1.15. В каком соотношении находятся исходные компоненты фосфатной и гидрокарбонатной буферных систем в плазме крови при $\text{pH} = 7,36$, если для плазмы $\text{pK}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$; $\text{pK}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$?

1.16. При исследовании активности трансфераз динитрофенилгидразинным методом применяют фосфатный буфер. Для его приготовления смешивают 840 мл раствора гидрофосфата натрия концентрацией 0,1 моль/л и 160 мл раствора дигидрофосфата калия концентрацией 0,1 моль/л. Вычислите pH такого буферного раствора.

1.17. Рассчитайте буферную емкость раствора по кислоте, если при добавлении к 50 мл этого раствора 2 мл соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л pH изменится от 7,3 до 7,0.

1.18. К 100 мл крови для изменения pH от 7,36 до 7,00 надо добавить 3,6 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Какова буферная емкость крови по кислоте?

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

2.1. Для смазывания десен приготовлен раствор из 5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и 15 мл дистиллированной воды. Рассчитайте массовую долю H_2O_2 в полученном растворе (плотность раствора принять равной 1 г/мл).

2.2. Раствор NaCl с массовой долей 0,9% называют изотоническим и широко используют в медицинской практике. Какие массы соли и воды необходимо взять для приготовления 500 г такого раствора?

2.3. Вычислите, какую массу раствора с массовой долей хлорида натрия 20% надо добавить к воде объемом 80 мл для получения изотонического раствора (см. задачу 2.2).

2.4. Определите, сколько граммов каждого из веществ нужно взять фармацевту для приготовления 500 г 5%-ного спиртового раствора иода? Для смягчения действия этот раствор также должен содержать 1% глицерина.

2.5. В медицинской практике применяют водные растворы перманганата калия разной концентрации. Рассчитайте массу KMnO_4 и объем воды,

необходимые для приготовления 100 г 3%-ного раствора перманганата калия.

2.6. Перманганатом калия можно лечить змеиные укусы при отсутствии специальной сыворотки. Для этого в место укуса вводят шприцем 0,5-1,0 мл 1%-ного раствора $KMnO_4$. Рассчитайте массу перманганата калия и объем воды, необходимые для приготовления 75 мл такого раствора, имеющего плотность 1,006 г/мл.

2.7. При ожогах щелочами пораженный участок кожи в течение 5-10 минут обмывают водой, а затем нейтрализуют раствором уксусной кислоты с массовой долей 1%. Какая масса уксусной эссенции с массовой долей кислоты 60% необходима для приготовления 1%-ного раствора массой 600 г?

2.8. Рассчитайте объемы 2,5%-ного раствора $KMnO_4$ и воды, которые нужно взять для приготовления 40 мл 0,05%-ного раствора. Плотность 0,05%-ного раствора равна 1,003 г/мл, а 2,5%-ного – 1,017 г/мл.

2.9. Для оттока раневого содержимого наружно используют 3%, 5%-или 10%-ные растворы хлорида натрия. Вычислите, сколько мл воды нужно добавить к 50 г 20%-ного раствора хлорида натрия для получения: а) 3%-ного; б) 5%-ного; в) 10%-ного растворов $NaCl$.

2.10. В медицинской практике используется 3%-ный водный раствор пероксида водорода, а также 30%-ный раствор H_2O_2 («пергидроль»). Какой объем воды надо добавить к 5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 , чтобы получить 3%-ный раствор? Плотность растворов принять равной 1 г/мл.

2.11. В медицинской практике применяются 5-10%-ные спиртовые растворы иода для обработки ран, ссадин, операционного поля. Какой объем 5%-ного спиртового раствора иода можно приготовить из 10 г кристаллического иода? Плотность раствора 0,950 г/мл.

2.12. В медицинской практике часто пользуются 0,9%-ным раствором $NaCl$ ($\rho = 1$ г/мл). Вычислите: а) молярную концентрацию и титр этого раствора; б) массу соли, введенную в организм при вливании 400 мл этого раствора.

2.13. Содержание ионов K^+ в 100 г сыворотки крови в норме колеблется от 16 до 19 мг. Вычислите содержание ионов K^+ в сыворотке в моль/л ($\rho = 1,025$ г/мл).

2.14. Содержание ионов Cu^{2+} в 100 г плазмы крови составляет 85-134 мкг. Вычислите содержание Cu^{2+} в плазме крови в моль/л.

2.15. Хлорид кальция $CaCl_2$ широко используется в медицинской практике. Сколько потребуются граммов кристаллического $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ марки «х.ч.» и воды для приготовления 100мл 3%-ного раствора ($\rho = 1$ г/мл)? Какова молярная концентрация такого раствора?

2.16. В медицинской практике используют гормональный препарат адреналин *н,м*-(HO)₂ $C_6H_3CH(OH)CH_2NHCH_3$ в виде растворов. В ампуле содержится 1мл 0,1%-ного раствора ($\rho = 1$ г/мл). Вычислите молярную

концентрацию этого раствора и массу адреналина в 1 мл этого раствора, введенного в организм (молярная масса адреналина равна 219,7 г/моль).

2.17. Хлорид цинка используют в качестве вяжущего и антисептического средства. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, массовую долю и титр раствора, содержащего 5 г $ZnCl_2$ в 100 г раствора ($\rho = 1$ г/мл).

2.18. В желудочном соке человека массовая доля соляной кислоты составляет в среднем 0,5%. Сколько моль HCl содержится в 500 г желудочного сока?

2.19. Раствор хлорида кальция применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и противоаллергического средства. Определите массу катионов кальция, поступающих в организм при приеме внутрь столовой ложки раствора (15 мл), содержащего в 100 мл 5 г гексагидрата хлорида кальция. Каковы массовая доля и молярная концентрация раствора, если для приготовления лекарственного препарата 90 г хлорида кальция растворили в 800 мл воды ($\rho = 1,083$ г/мл)?

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. Исследование образца тканей рыбы, выловленной в озере, показало, что в образце массой 113,0 г содержится 0,11 мг ртути. Рассчитайте процентное содержание (массовую долю) ртути. Определите, не превышает ли найденное содержание ртути предельно допустимое содержание (предельно допустимое содержание ртути в пищевых продуктах составляет 0,5 мг/кг).

3.2. Установлено, что в обычной сигарете массой 1,12 г содержится от 1,14 до 1,90 мкг кадмия, обладающего токсичными свойствами. До 50% кадмия улетучивается вместе с дымом: а) рассчитайте процентное содержание (массовую долю) кадмия в обычной сигарете; б) сигарета массой 1,08 г содержит 0,00015% кадмия. Рассчитайте минимальное количество кадмия, проникающего в легкие, исходя из того, что обычно выкуривается только три четверти сигареты.

3.3. Ртуть, заглатываемая рыбами, присутствует в озерах преимущественно в виде растворимого CH_3Hg^+ и нерастворимого $(CH_3)_2Hg$. В одном из образцов тканей рыбы найдено $3,5 \cdot 10^{-4}\%$ ртути. Используя соответствующий гравиметрический фактор, рассчитайте содержание в образце (%): а) CH_3Hg^+ и б) $(CH_3)_2Hg$.

3.4. Фосфат-ион, входивший в состав образца удобрения массой 1,000 г, осадил в виде $MgNH_4PO_4$. Прокаливанием при $900^\circ C$ его перевели в $Mg_2P_2O_7$, масса которого 0,2550 г. Рассчитайте массовую долю фосфора в удобрении.

3.5. Органический инсектицид окислили кислородом, чтобы получить растворимый в воде хлорид. Затем хлорид-ион осадил в виде хлорида се-

ребра. При этом из 0,5000 г инсектицида получилось 0,7715 г AgCl . Рассчитайте массовую долю хлора в инсектициде.

3.6. После обработки 9,75 г пестицида избытком KJ получено 0,186 г Tl . Рассчитайте массовую долю Ti_2SO_4 в пробе.

3.7. Серу, содержащуюся в трех таблетках сахараина ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) общей массой 0,118 г, сначала окислили, а затем осадили в виде BaSO_4 . Рассчитайте среднюю массовую долю сахараина в одной таблетке, если получено 0,150 г BaSO_4 .

3.8. Для определения оксикарбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в лекарственном препарате растворили 0,200 г образца в разбавленной азотной кислоте и осадили висмут в виде BiOCl . Найдено, что после высушивания при 100°C масса осадка равна 0,0512 г. Рассчитайте массовую долю $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в образце.

3.9. Для разрушения органических веществ, содержащихся в 5,14 г образца присыпки для ног, его обработали смесью хлорной и азотной кислот. Высвободившийся цинк осадили в виде ZnNH_4PO_4 . После прокалывания отфильтрованного осадка получили 0,317 г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Рассчитайте массовую долю ундецилената цинка $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ в пробе.

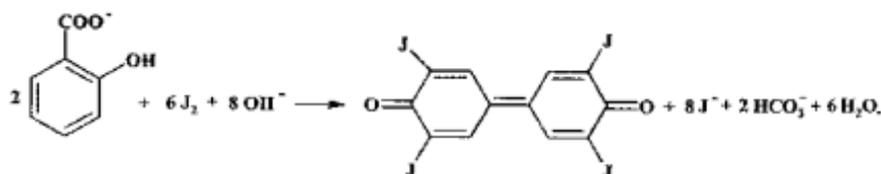
3.10. Хлоромидитин, входящий в состав глазной мази, представляет собой антибиотик, состав которого выражается формулой $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$. Для разрушения органического вещества и освобождения хлорида нагрели в запаянной ампуле 1,03 г мази с металлическим натрием. После растворения прокаленной смеси в воде обуглившийся осадок отфильтровали. Затем осадили хлорид с помощью AgNO_3 , получили 0,0129 г AgCl . Рассчитайте массовую долю хлоромидитина в пробе.

3.11. Двадцать таблеток лекарственного препарата, содержащего железо, общей массой 21,3 г размельчили и тщательно перемешали до получения однородной массы. Затем 3,13 г порошка растворили в HNO_3 ; раствор нагрели для окисления железа (II) до железа (III) и добавили раствор аммиака для осаждения $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. После прокалывания масса Fe_2O_3 оказалась равной 0,334 г. Сколько миллиграммов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержалось в среднем в каждой таблетке?

3.12. Для определения содержания фосфора в удобрении 0,217 г пробы разложили горячей концентрированной азотной кислотой. После разбавления полученного раствора фосфат-ион осадили в виде соли хинолина с фосфомолибденовой кислотой $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Масса отфильтрованного и высушенного осадка оказалась равной 0,684 г. Рассчитайте массовую долю P_2O_5 в пробе.

3.13. 25 таблеток аспирина общей массой 8,75 г измельчили до пудры и перемешали до однородной массы. 0,384 г пробы нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 20 минут с водным раствором Na_2CO_3 ; при этом аспирин ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) превратился в салициловую кислоту ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$). Затем тальк и другие инертные ингредиенты отфильтровали; к раствору

добавили йод и оставили стоять в течение часа. Образовавшийся тетраидофениленхинон ($C_6H_2J_2O$)₂ после фильтрования и высушивания имел массу 0,686 г. Рассчитайте среднее число гран аспирина в одной таблетке (1,00 гран = 0,0648 г). При вычислении гравиметрического фактора следует опираться на число молей аспирина, требующихся для получения каждого моля тетраидофениленхинона. Реакция взаимодействия салициловой кислоты с йодом протекает по уравнению:



3.14. Для определения содержания цианата калия KCNO в гербициде 2,14 г препарата растворили в воде и добавили избыток гидрохлорида семикарбазида. Реакция идет по уравнению:



Полученный осадок отфильтровали, промыли и высушили, масса его оказалась равной 0,217 г. Рассчитайте массовую долю KCNO в пробе.

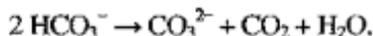
3.15. Какой должна быть навеска пигмента для определения в нем хрома в виде BaCrO_4 , чтобы масса осадка была не более 0,1 г? Массовая доля Cr_2O_3 в пигменте 20%.

3.16. Анализ речной воды показал следующее содержание в ней катионов и анионов (в %):

Ca^{2+}	0,0061	HCO_3^-	0,0219
Mg^{2+}	0,0014	SO_4^{2-}	0,0046
Na^+	0,0025	Cl^-	0,0017

Всего сухого вещества – 0,0382 %

Для проверки правильности выполнения анализа определили в отдельной пробе содержание сухого вещества выпариванием и высушиванием при 170°C и нашли содержание сухого вещества – 0,0277%. Учитывая, что при высушивании происходит потеря сухого вещества вследствие разложения иона гидрокарбоната по реакции:



вычислите, в какой мере сходятся между собой результаты обоих определений.

3.17. Для определения растворимой (свободной) SiO_2 в горной породе была сделана щелочная вытяжка породы и в этой вытяжке нашли 1,22% SiO_2 и, кроме того, 0,81% Al_2O_3 . Учитывая, что вместе со свободной SiO_2 в

вытяжку перешла и SiO_2 из каолина ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), вычислите массовую долю свободной SiO_2 в анализируемой породе.

4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

4.1. Методы кислотно-основного титрования

4.1. Для нейтрализации кислот, содержащихся в 1 м^3 сточной воды, требуется 80 г NaOH . Какую массу более дешевого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно использовать для нейтрализации 500 м^3 такой воды?

4.2. При укусах муравьев, при соприкосновении с крапивой на коже возникает чувство жжения за счет действия муравьиной кислоты. Какая масса муравьиной кислоты может быть нейтрализована с помощью 10 мл 2%-ного раствора NaHCO_3 , плотность которого равна $1,013 \text{ г/мл}$?

4.3. В состав успокаивающих средств (валидола, корвалола, валокордина) входит изовалериановая кислота $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$. Рассчитайте, какое количество изовалериановой кислоты прореагирует с гидроксидом натрия, содержащимся в 50 мл 0,1 М раствора.

4.4. На титрование 50,0 мл белого столового вина до перехода окраски фенолфталеина потребовалось 21,4 мл 0,0377 н. раствора NaOH . Выразите кислотность вина в граммах винной кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ на 100 мл раствора, полагая, что оттитрованы оба иона водорода.

4.5. 25,0 мл бытового моющего средства разбавили точно до 250 мл в мерной коябе. На титрование 50,0 мл этого раствора до перехода окраски бромкрезолового зеленого потребовалось 40,3 мл 0,250 н. раствора HCl . Рассчитайте массовую долю NH_3 , полагая, что щелочность образца определяется только этим компонентом.

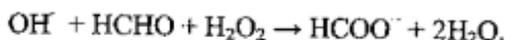
4.6. Активным ингредиентом антабуса (средства, применяемого при лечении хронического алкоголизма) является дисульфид тетраэтилтиурама:



Серу, содержащуюся в 0,432 г препарата, окислили до SO_2 , который поглотили раствором H_2O_2 . На титрование образовавшейся серной кислоты затратили 22,1 мл 0,0373 н. раствора основания. Рассчитайте массовую долю активного ингредиента в препарате.

4.7. Для вычисления массовой доли белка в пшенице найденную массовую долю азота обычно умножают на 5,70. Образец пшеницы массой 0,909 г проанализировали по методу Кьельдаля. Образовавшийся аммиак отогнали в 50,0 мл 0,0506 М HCl ; на титрование избытка кислоты потребовалось 7,46 мл 0,0491 М раствора основания. Рассчитайте массовую долю белка в пшенице.

4.8. Для определения содержания формальдегида в препарате пестицида поместили 2,87 г жидкой пробы в колбу, содержащую 50,0 мл 0,996 н. NaOH и 50,0 мл 3%-ного раствора H_2O_2 . При нагревании протекла реакция:



По охлаждении смеси избыток щелочи был оттитрован 23,3 мл 1,01 н. раствора H_2SO_4 . Рассчитайте массовую долю HCHO в пробе.

4.9. При пропускании через раствор, содержащий 50,00 мл 0,0116 н. $Ba(OH)_2$ ($f_{\text{ма}} = 1/2$), трех литров городского воздуха образовался $BaCO_3$. На титрование избытка основания в присутствии фенолфталеина потребовалось 23,6 мл 0,0108 М раствора HCl. Рассчитайте объемную долю CO_2 в воздухе, если плотность CO_2 1,98 г/л.

4.10. Воздух со скоростью 30 л/мин барботировали через ловушку, содержащую 75 мл 1%-ного раствора H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). Через 10 минут образовавшуюся H_2SO_4 оттитровали, израсходовав 11 мл 0,00204 н. раствора NaOH. Рассчитайте объемную долю SO_2 в воздухе, если плотность SO_2 0,00285 г/мл.

4.11. К 120 мл питьевой воды прибавлено 20,00 мл раствора Na_2CO_3 с титром по CaO 0,002500. После кипячения и фильтрования раствора от осадка $CaCO_3$, избыток Na_2CO_3 был оттитрован 15,70 мл раствора HCl, 1 мл которого эквивалентен 1,012 мл раствора Na_2CO_3 . Сколько миллиграммов CaO (в виде $CaCl_2$ и $CaSO_4$) находится в 100 мл исследуемой воды?

4.12. Навеску в 0,8880 г муки, для определения в ней азота, обработали концентрированной серной кислотой, переводя азот в аммонийную соль (NH_4HSO_4). Из последней действием щелочи был отогнан NH_3 в раствор, содержащий 20,00 мл раствора HCl ($T_{HCl/N} = 0,003000$), а избыток кислоты оттитрован 0,1962 н. раствором NaOH, которого потребовалось 5,50 мл. Рассчитайте массовую долю азота в муке.

4.13. Для определения массовой доли свободных кислот в льняном масле навеску его 0,5000 г растворили в 20 мл спирто-эфирной смеси, оттитровали 0,05 М раствором KOH в присутствии фенолфталеина. При этом было израсходовано 2,45 мл KOH. Определите массовую долю кислот, если средняя молярная масса равна 274 г/моль.

4.14. Сколько 0,1056 М раствора KOH необходимо прибавить к 1,2000 г касторового масла для нейтрализации свободных жирных кислот, массовая доля которых составляет 1,5%? Средняя молярная масса кислот касторового масла равна 295 г/моль.

4.15. Для определения свободных жирных кислот (в %) в мыле навеску его массой 4,00 г растворяют при нагревании с обратным холодильником в 200 мл этанола. Прибавляют фенолфталеин и титруют 0,0100 М раствором KOH, израсходовав 3,80 мл этого раствора. Средняя молярная мас-

са жирных кислот в мыле составляет 282 г/моль. Чему равна массовая доля свободных кислот?

4.16. Для определения свободных кислот в метаноле к 25 мл испытуемого образца, помещенного в конус, прибавили 25 мл воды и оттитровали 0,01 М раствором КОН в присутствии фенолфталеина. На титрование израсходовано 1,64 мл этого раствора. Средняя молярная масса кислот 50 г/моль. Определите массовую долю кислот. Плотность метанола 0,792 г/мл.

4.17. В техническом этаноле содержание кислоты в пересчете на уксусную не должно превышать 10 мг/л. Какой объем этанола нужно взять для определения кислот, чтобы на титрование расходовалось 2 мл 0,01 М раствора КОН?

4.18. Навеску 2,65 г пестицида, содержащего формальдегид, обработали 25,0 мл 1,51 М раствора NaOH в присутствии H_2O_2 и нагрели. При этом формальдегид окислился до муравьиной кислоты, которая прореагировала с NaOH. На титрование избытка щелочи затратили 24,2 мл 0,105 М раствора HCl. Вычислите массовую долю формальдегида (НСОН) в пестициде.

4.19. Для проверки качества эпоксидной смолы ее навеску 8,82 г растворили в ацетоне и добавили 25,0 мл 0,805 М раствора HCl:



Избыток кислоты оттитровали 4,25 мл 0,553 М раствора КОН. Вычислите массовую долю эпоксидных групп ($-CHOCH_2-$) в эпоксидной смоле.

4.20. Для определения третичных алкенов в бензине провели его гидрохлорирование:



Затем навеску 0,973 г гидрохлорированного бензина нейтрализовали по фенолфталеину, добавили 20,00 мл спиртового раствора КОН и завершили реакцию омыления:



нагреванием в колбе с обратным холодильником. На титрование остатка щелочи затратили 11,05 мл 0,498 н. раствора H_2SO_4 . Вычислите массовую долю галогенпроизводного (в расчете на $C_8H_{17}Cl$) в навеске гидрохлорированного бензина.

4.21. При анализе минерального удобрения – сульфат-нитрата аммония, являющегося смесью $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 , в отдельной навеске массой 1,560 г вначале было определено общее содержание азота. Для этого весь азот их обеих солей был выделен в виде аммиака (действием щелочи, а для NO_3^- , кроме того, и действием восстановителя). Выделенный аммиак

отогнали в 50 мл 0,5250 н. раствора H_2SO_4 , а затем оставшийся избыток H_2SO_4 оттитровали 6,40 мл 0,3750 н. раствора $NaOH$.

Другую навеску массой 1,370 г кипятили с 50,00 мл того же 0,3750 н. раствора $NaOH$; при этом вытесняется NH_3 только из NH_4^+ обеих солей. После отгонки NH_3 избыток $NaOH$ оттитрован 7,14 мл 0,5250 н. раствора H_2SO_4 . Рассчитайте массовые доли $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 в удобрении.

4.2. Методы осаждения и комплексообразования

4.22. Для анализа отобрали 20,0 мл сточной воды, содержащей соединения железа, окислили железо до железа (III) и осадили в виде гидроксида. Промытый осадок растворили в хлороводородной кислоте и титровали 4,05 мл 0,0505 М раствора комплексона III. Вычислите массовую концентрацию железа (мг/л) в сточной воде.

4.23. 1,00 л сточной воды, содержащей никель, выпарили досуха и после отделения мешающих примесей получили осадок диметилглиоксимата никеля. Промытый осадок растворили, добавили 10,0 мл 0,0100 М раствора комплексона III, на титрование избытка которого затратили 3,05 мл 0,0100 М раствора соли магния. Вычислите массовую концентрацию никеля (мг/л) в сточной воде.

4.24. Мышьяк, содержащийся в 1,22 г пробы пестицида, соответствующей реакцией превратили в H_3AsO_4 . После нейтрализации кислоты добавили точно 40,0 мл 0,0789 н. раствора $AgNO_3$ для количественного осаждения мышьяка в виде Ag_3AsO_4 . На титрование Ag^+ , содержащегося в фильтрате и промывных водах, израсходовано 11,2 мл 0,100 н. раствора $KSCN$. Рассчитайте массовую долю As_2O_3 в пробе.

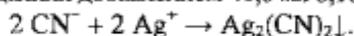
4.25. 0,510 г пестицида разложили сплавлением с карбонатом натрия и выщелачиванием плава горячей водой. Фторид, содержащийся в пробе, осадили затем в виде $PbClF$ добавлением HCl и $Pb(NO_3)_2$. Осадок отфильтровали, промыли и растворили в 5%-ном растворе HNO_3 . Хлорид-ион осадили добавлением 50,00 мл 0,200 н. раствора $AgNO_3$. Осадок $AgCl$ покрыли слоем нитробензола и избыток Ag^+ оттитровали, затратив 7,42 мл 0,176 н. раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовые доли фторида (F) и Na_2SeF_6 в пробе.

4.26. После растворения и соответствующей обработки 0,986 г удобрения получили раствор, содержащий HPO_4^{2-} , который количественно осадили добавлением 40,0 мл 0,204 н. раствора $AgNO_3$. На титрование избытка Ag^+ в фильтрате и промывных водах после отделения осадка потребовалось 8,72 мл 0,117 н. раствора $KSCN$. Рассчитайте массовую долю P_2O_5 в пробе.

4.27. Формальдегид из 5,00 г протравы для семян отогнали с водяным паром и собрали в мерную колбу емкостью 500 мл. После разбавления водой до метки аликвотную часть объемом 25,0 мл обработали 30,0 мл 0,121 М раствора KCN для превращения формальдегида в диангидрин калия:

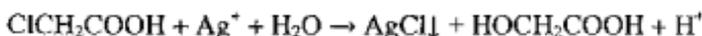


Избыток KCN затем удалили добавлением 40,0 мл 0,100 н. раствора $AgNO_3$:



На титрование избытка Ag^+ в фильтрате и промывных водах потребовалось 16,1 мл 0,134 н. раствора NH_4SCN . Рассчитайте массовую долю CH_2O в пробе.

4.28. Монохлоруксусная кислота, используемая в качестве консерванта фруктовых соков, количественно реагирует с $AgNO_3$ в водном растворе:



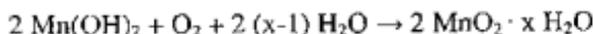
После подкисления серной кислотой $ClCH_2COOH$ из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем перевели в водный раствор экстракцией 1 М раствором $NaOH$. После подкисления к раствору добавили 40,0 мл раствора $AgNO_3$, на титрование фильтрата и промывных вод после отделения $AgCl$ израсходовали 18,7 мл 0,0515 н. раствора NH_4SCN . На титрование холостого раствора, полученного аналогичным образом, затратили 38,0 мл раствора NH_4SCN . Сколько миллиграммов $ClCH_2COOH$ содержится в 100 мл пробы?

4.29. Для определения фторида в салате 50 г его высушили и прокалили в присутствии CaO . Получившийся фторид кальция разложили кислотой в присутствии SiO_2 , а образовавшийся SiF_4 отогнали. На титрование F^- в дистиллате по реакции образования TbF_4 (тв.) затратили 7,62 мл 0,00893 н. раствора $Tb(NO_3)_4$; индикатором служил ализариновый красный. Рассчитайте массовую долю F^- в пробе.

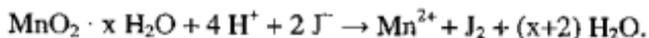
4.30. Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ используются в медицинской практике для промываний, примочек. Сколько граммов квасцов надо добавить к 1000 г 5%-ного раствора сульфата калия, чтобы массовая доля последнего увеличилась вдвое? Что произойдет, если на полученный раствор подействовать избытком сульфида калия?

4.3. Методы окисления-восстановления

4.31. Для определения растворенного кислорода склянку, полная емкость которой 256 мл, заполнили доверху водой, прошедшей биохимическую очистку. Затем в склянку ввели раствор соли марганца (II) и щелочной раствор иодида калия. При этом из склянки вылилось 4 мл воды. После завершения реакции:



раствор подкислили, в результате чего прошла другая реакция:



На титрование выделившегося иода пошло 9,60 мл 0,0105 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите массовую концентрацию (мг/л) растворенного кислорода в сточной воде.

4.32. Из пробы сточной воды, содержащей свободные цианиды и гексацианоферраты, объемом 200 мл все цианиды отогнали в щелочной раствор, который разбавили в мерной колбе емкостью 200 мл. На титрование 50 мл раствора из мерной колбы по реакции $\text{CN}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{ICN} + \text{I}^-$ пошло 2,50 мл 0,0102 М раствора иода. Другим анализом в сточной воде найдено 4,24 мг/л железа из гексацианоферратов. Вычислите массовую концентрацию свободных цианид-ионов в сточной воде.

4.33. Качество подсолнечного масла по содержанию непредельных органических кислот характеризуется иодным числом, которое показывает, сколько миллиграммов иода присоединяется к 1 г масла (массовая доля иода, присоединяющегося к маслу). Навеску подсолнечного масла 0,1335 г растворили в спирте и смешали с 25,00 мл рабочего раствора иода. На титрование остатка иода израсходовали 7,30 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 25,00 мл раствора иода эквивалентны 20,90 мл раствора тиосульфата. Вычислите иодное число образца.

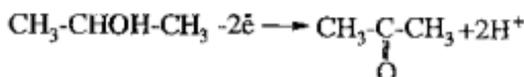
4.34. Для определения содержания глюкозы в препарате к навеске 10,05 мг добавили избыток раствора иодной кислоты и после завершения реакции $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 5\text{HIO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 + 5\text{HIO}_3 + 5\text{HCOOH}$ раствор нейтрализовали NaHCO_3 , добавили избыток Na_3AsO_3 . После завершения реакции $\text{HIO}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaIO}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на титрование остатка арсенита затратили 9,64 мл раствора иода, $C_n = 0,0255$. Для определения количества добавленных HIO_4 и Na_3AsO_3 провели холостой опыт с такими же объемами растворов, но без образца препарата. При этом было затрачено 2,12 мл того же раствора иода. Вычислите массовую долю глюкозы в препарате.

4.35. Содержание непредельных соединений в бензине определяли с помощью реакции иодирования. К навеске 0,2717 г бензина добавили 25,00 мл раствора иодат-иодидной смеси и после завершения реакции оттитровали остаток иода 26,86 мл 0,1004 М раствора тиосульфата натрия.

Чтобы найти количество иода в 25,00 мл иодат-иодидной смеси, проделали холостой опыт и при этом затратили 41,04 мл того же раствора тиосульфата. Вычислите иодное число (см. задачу 4.33).

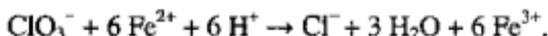
4.36. Для определения массовой доли изопропанола в техническом продукте навеску его 1,50 г обрабатывали 50 мл 1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе H_2SO_4 в течение 30 минут. Затем объем раствора довели до 500 мл, отобрали 25,00 мл и определили в нем иодиметрически избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прибавили KI , выдержали 10 минут, выделившийся иод оттитровывали 0,1000 М раствором Na_2SO_3 в присутствии крахмала. На титрование

израсходовано 12,45 мл Na_2SO_3 . При взаимодействии изопропанола с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ спирт окисляется до ацетона по реакции:



Определите массовую долю изопропанола и дайте заключение, соответствует ли стандарту этот продукт, если по ГОСТ содержание спирта должно быть не менее 99,0%.

4.37. Хлорат калия в 0,134 г бризантного взрывчатого вещества определили по реакции с 50,00 мл 0,0960 н. раствора $\text{Fe}(\text{II})$:



По окончании реакции избыток железа (II) оттитровали, затратив 13,3 мл 0,0836 н. раствора $\text{Ce}(\text{IV})$. Рассчитайте массовую долю KClO_3 в образце.

4.38. Для определения содержания H_2S и SO_2 в газе его пропустили через три поглотителя, соединенные последовательно. В первом поглотителе содержался аммиачный раствор $\text{Cd}(\text{II})$ для осаждения сульфида в виде CdS , во втором – 10,00 мл 0,0396 н. раствора I_2 для окисления SO_2 до SO_4^{2-} , в третьем – 2,00 мл 0,0345 н. раствора тиосульфата для поглощения I_2 , вынесенного из второго поглотителя. Через установку пропустили 25,0 л газа и затем некоторое количество чистого N_2 для вытеснения последних следов SO_2 из первого поглотителя во второй.

К раствору из первого поглотителя после подкисления добавили 20,0 мл 0,396 н. раствора I_2 . На титрование избытка I_2 израсходовали 7,45 мл раствора тиосульфата натрия.

Растворы из второго и третьего поглотителей объединили и непрореагировавший иод оттитровали 2,44 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте, сколько миллиграммов SO_2 и H_2S содержится в литре анализируемого газа.

4.39. 25,0 мл бытового отбеливающего раствора разбавили в мерной колбе до 25,00 мл. Рассчитайте процентное (масса/объем) содержание NaClO в пробе, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии 50,0 мл разбавленного раствора пробы с избытком иодида калия, израсходовали 36,3 мл 0,0961 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4.40. Метод Винклера для определения растворенного в воде кислорода основан на быстром окислении осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$ до $\text{Mn}(\text{OH})_3$ в щелочной среде. При подкислении $\text{Mn}(\text{III})$ легко выделяет иод из иодида.

Пробу воды объемом 250 мл обработали в закрытом сосуде 1,00 мл концентрированных растворов NaI и NaOH и 1,00 мл раствора марганца (II). Окисление $\text{Mn}(\text{OH})_2$ закончилось примерно через 1 мин. Осадок растворили, добавив 2,00 мл концентрированной H_2SO_4 , после чего выделился иод в количестве, эквивалентном $\text{Mn}(\text{OH})_3$ (а следовательно, и эквивалентном ко-

личеству растворенного O_2). На титрование иода, содержащегося в 25,00 мл раствора (из 254 мл полученного в итоге объема пробы), израсходовали 12,7 мл 0,00962 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание O_2 в миллиграммах на миллилитр, полагая, что все концентрированные растворы реагентов не содержат O_2 , и учитывая разбавление пробы по ходу анализа.

4.41. Концентрированные растворы $KMnO_4$ вызывают ожоги слизистой оболочки полости рта, пищевода, желудка. В качестве «противоядия» при таких ожогах используют раствор, в 1 л которого содержится 50 мл 3%-ного раствора пероксида водорода и 100 мл столового уксуса (3%-ный водный раствор уксусной кислоты). Рассчитайте объем газа (н.у.), который выделяется при обработке 1,58 г $KMnO_4$ избытком такого раствора.

4.42. Содержание CO в пробе воздуха объемом 3,21 л определяли пропуская воздух над пентаоксидом иода, нагретым до $150^\circ C$:



Выделившийся иод отогнали при этой температуре и поглотили раствором иодид-иона. На титрование образовавшегося трииодида израсходовали 7,76 мл 0,00221 н. раствора тиосульфата. Рассчитайте содержание CO в воздухе в процентах, полагая, что плотность воздуха равна $1,20 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

4.43. На титрование 3,06 г средства для укладки волос израсходовали 24,7 мл 0,1028 н. раствора I_2 . Рассчитайте массовую долю тиогликолевой кислоты (молярная масса 92,1) в образце. При титровании протекает реакция:

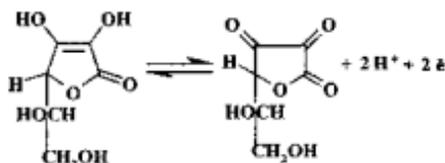


4.44. Известно, что проба шлака содержит железо в виде FeO и Fe_2O_3 . Пробу шлака массой 1,000 г растворяют в хлороводородной кислоте по обычной методике с последующим восстановлением хлоридом олова (II) и титруют 28,59 мл 0,1119 н. раствора $KMnO_4$. Вторую пробу шлака массой 1,500 г растворяют в атмосфере азота для предотвращения окисления железа (II) кислородом воздуха в процессе растворения и без дальнейшего восстановления до его низшей степени окисления немедленно титруют тем же самым раствором перманганата калия. Во втором эксперименте потребовалось 15,60 мл раствора перманганата. Рассчитайте: а) общую массовую долю железа в шлаке и б) массовые доли FeO и Fe_2O_3 .

4.45. При определении диоксида марганца, содержащегося в руде (пирролюзит), пробу пирролюзита массой 0,5261 г обработали 0,7049 г чистого оксалата натрия в кислой среде. После завершения реакции потребовалось 30,47 мл 0,1080 н. раствора перманганата калия для титрования избытка непрореагировавшей щавелевой кислоты. Рассчитайте массовую долю диоксида марганца в пирролюзите.

4.46. 0,4192 г парижского зеленого (инсектицид, содержащий мышьяк) обработали хлороводородной кислотой и восстановителем, мышьяк перегнали в виде трихлорида мышьяка (III) ($AsCl_3$) в приемник с дистиллированной водой. Хлороводород, который перегоняется совместно с хлоридом мышьяка (III), нейтрализовали избытком твердого гидрокарбоната натрия; раствор оттитровали 37,06 мл 0,08978 н. раствора иода (трииодида). Рассчитайте массовую долю оксида мышьяка (As_2O_3) в пробе.

4.47. Аскорбиновую кислоту (витамин С) в фруктовом напитке определяли с помощью иодометрического титрования. Пробу напитка объемом 100,0 мл подкислили 20 мл 6 М серной кислоты и добавили 25,00 мл 0,01041 н. раствора иода (трииодида). В течение 1 мин продолжалась реакция окисления, аскорбиновая кислота окислялась до дегидроаскорбиновой кислоты:



После этого добавили 3 мл 0,5%-ного раствора крахмала в качестве индикатора и избыток непрореагировавшего иода (трииодида) восстановили 5,00 мл 0,009744 н. раствора тиосульфата. Наконец, избыток тиосульфата оттитровали 2,23 мл 0,01041 н. раствора иода до первого устойчивого появления окраски соединения крахмала с иодом. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты в 100 мл фруктового напитка. Сколько миллилитров напитка нужно выпить, чтобы удовлетворить дневную потребность человека (30 мг) в витамине С?

4.48. Из аминокислот, обычно присутствующих в белковых соединениях, только треонин (α -амино- β -гидроксиасилазная кислота) при обработке метапериодатом натрия дает ацетальдегид:



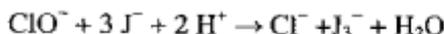
Белковую питательную таблетку массой 660 мг подвергли гидролизу в 6 М растворе хлороводородной кислоты, после чего избыток кислоты удалили испарением в вакууме. Белковый гидролизат обработали при комнатной температуре раствором метапериодата натрия, содержащим избыток гидрокарбоната натрия. Для отделения ацетальдегида от формальдегида, который образуется также в результате окисления серина и гидроксимилина периодатом, через раствор пропустили ток диоксида углерода. Ацетальдегид поглотили раствором гидросульфита натрия, в котором образуется устойчивое соединение ацетальдегида с гидросульфитом. После того как избыток гидросульфита натрия окислили раствором I_3^- , к раствору доба-

вили буру и карбонат натрия для разложения соединения ацетальдегида с гидросульфитом. Высвободившийся гидросульфит оттитровали стандартным 0,02250 н. раствором иода (трииодида) до конечной точки титрования по крахмалу:



Рассчитайте массовую долю треонина в белковой таблетке, если на титрование пошло 17,92 мл раствора иода.

4.49. Реакция между гипохлорит- и иодид-ионами в кислой среде:



лежит в основе методики определения "свободного" хлора в отбеливающих порошках и растворах. Пробу раствора отбеливателя для домашнего хозяйства (гипохлорита натрия) массой 2,622 г обработали избытком иодида калия, раствор подкислили 15 мл 2 М серной кислоты. Образующийся иод (трииодид) немедленно оттитровали в присутствии крахмала 0,1109 н. раствором тиосульфата натрия, для чего потребовалось 35,58 мл титранта. Рассчитайте массовую долю "свободного" хлора в растворе отбеливателя.

5. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

5.1. Для проверки метода определения SO_2 в атмосфере приготовили стандартный образец разбавлением отмеренного количества SO_2 соответствующим количеством воздуха. По методике было проанализировано несколько алиquotных частей объемом 100 мл каждая с концентрацией SO_2 $9,8 \cdot 10^{-4}\%$. Получены результаты:

Номер пробы	$\text{SO}_2, \text{ н} \cdot 10^4\%$
1	9,9
2	9,1
3	9,2
4	10,0
5	8,8
6	8,8
7	9,0

Для этой выборки рассчитайте: а) среднее; б) медиану; в) размах варьирования; г) абсолютное и относительное отклонения от среднего (в %); д) абсолютную и относительную погрешности пробы 1; е) абсолютную и относительную погрешности среднего.

5.2. Девять запрещенных препаратов героина проанализировали методом газовой хроматографии, проделав два параллельных измерения для каждого образца. Установите абсолютное стандартное отклонение анализа по объединенным данным:

Номер пробы	Содержание героина, %
1	2,24; 2,27
2	8,4; 8,7
3	7,6; 7,5
4	11,9; 12,6
5	4,3; 4,2
6	1,07; 1,02
7	14,4; 14,8
8	21,9; 21,1
9	8,8; 8,4

5.3. При определении серы в мазутах атомно-абсорбционным методом были получены следующие данные:

Номер пробы	S, % масс.
1	0,50; 0,46; 0,52
2	1,96; 1,92; 2,01
3	2,65; 2,67; 2,71
4	1,25; 1,31; 1,26

Объедините данные для определения стандартного отклонения анализа.

5.4. При определении концентрации кальция в сыворотке бычьей крови методом изотопного разбавления были получены следующие данные:

Номер пробы	C_{Ca} , ммоль/л
1	3,569; 3,573; 3,569
2	4,294; 4,293
3	5,015; 5,032; 5,023; 5,020

Объедините данные для расчета стандартного отклонения анализа.

5.5. Рассчитайте стандартное отклонение по объединенным данным спектрофотометрического определения нитрилогрикусной кислоты (НТУ) в пробах речной воды:

Номер пробы	НТУ, мкг/мл
1	13,0; 17,0; 14,9
2	38,0; 37,0; 38,0
3	25,0; 29,0; 23,0; 29,0; 26,0

5.6. Пять наблюдений содержания хлорид-иона в пробе котельной воды дали средний результат $29 \text{ млн}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ со стандартным отклонением $3,4 \text{ млн}^{-1}$. Каков будет доверительный интервал при доверительной вероятности 95%?

5.7. Шесть измерений массовой доли TiO_2 в вагоне титановой руды дали среднее $58,6\% \text{ TiO}_2$ со стандартным отклонением $s=0,7\%$. Найдите доверительные интервалы для среднего при доверительной вероятности 90%. Сравните их с доверительными интервалами при доверительной вероятности 95%. Каковы были бы доверительные интервалы при доверительной вероятности 90%, если бы среднее находили из четырех проб, взятых из этого же вагона?

5.8. Химик получил следующие результаты трех параллельных определений содержания линдана в препарате инсектицида: 7,47; 6,98; 7,27. Вычислите стандартное отклонение и доверительный интервал для среднего из трех данных с доверительной вероятностью 90%, предполагая, что: а) данные трех измерений являются единственной информацией для оценки воспроизводимости метода; б) на основе предварительных экспериментов химик допускает, что $s=0,28\%$ линдана.

5.9. При анализе проб воздуха на содержание SO_2 аналитик получил следующие результаты: $10,8 \cdot 10^{-4} \%$; $9,2 \cdot 10^{-4} \%$. Вычислите доверительный интервал для среднего из этих данных с доверительной вероятностью 95 и 80%, полагая, что: а) эти два результата служат единственной информацией для оценки воспроизводимости метода; б) на основе обширных экспериментов найдено, что $s=1,1 \cdot 10^{-4} \%$ SO_2 .

5.10. Химик получил следующие результаты определения серы в пробе загрязненного керосина: 0,724; 0,693; 0,755% S. Рассчитайте доверительные границы для среднего этого анализа с доверительной вероятностью 95%.

5.11. Получены следующие результаты четырех параллельных определений фторида в родниковой воде: 0,89; 0,96; 0,87; 0,94 мкг/мл F. Каковы доверительные границы для среднего этого анализа с доверительной вероятностью 95 и 99%?

5.12. Получены следующие результаты трех параллельных определений кальция в сыворотке крови больного с предположительным диагнозом «увеличение щитовидной железы»: 3,15; 3,25; 3,26 ммоль/л. Каков доверительный интервал для среднего из этих данных с доверительной вероятностью 95%, если полагать, что: а) предварительная информация о воспроизводимости анализа отсутствует; б) $s=0,05$ ммоль/л.

5.13. Физиолог, исследующий роль ионов K^{+} в передаче нервных импульсов, разработал потенциометрический метод определения этого иона в сыворотке крови. Для оценки воспроизводимости метода он объединил данные ряда анализов проб, содержащих 3-6 ммоль/л K^{+} , выполненных в течение нескольких недель:

Номер пробы	Найдено среднее содержание K^+ , ммоль/л	Число измерений	Отклонение единичных результатов от среднего, ммоль/л K^+
1	4,63	5	0,12; 0,00; 0,22; 0,10; 0,00
2	5,02	2	0,13; 0,13
3	4,01	4	0,31; 0,10; 0,11; 0,10
4	6,26	9	0,03; 0,13; 0,09; 0,20; 0,27; 0,03; 0,15; 0,07; 0,12
5	3,97	5	0,12; 0,08; 0,01; 0,04; 0,17

1. Каково стандартное отклонение для каждой выборки?
2. Каково стандартное отклонение метода при объединении результатов?
3. Вычислите доверительный интервал для среднего пробы 4 с доверительной вероятностью 95%, сначала используя стандартное отклонение, полученное в п.1, а затем объединенное стандартное отклонение, полученное в п.2.

4. Прделайте аналогичные вычисления для пробы 2.

5.14. Химик-аналитик был заинтересован в оценке случайной погрешности гравиметрического метода определения гормона прогестерона в таблетках. При неоднократном использовании метода получены следующие данные:

Номер пробы	Число параллельных анализов	Среднее содержание прогестерона, %	Единичные отклонения от среднего
1	5	3,66	0,04; 0,01; 0,03; 0,05; 0,05
2	3	3,45	0,06; 0,03; 0,03
3	8	3,55	0,00; 0,07; 0,04; 0,03; 0,02; 0,02; 0,01; 0,01
4	2	3,86	0,03; 0,03
5	3	3,12	0,01; 0,00; 0,01
6	6	3,97	0,06; 0,00; 0,04; 0,01; 0,01; 0,02

1. Рассчитайте стандартное отклонение для каждой выборки.
2. Найдите стандартное отклонение метода, объединив данные анализа всех шести проб.

3. Рассчитайте доверительный интервал для анализа пробы 3 с доверительной вероятностью 95%, сначала используя значение s , полученное в п.1, а затем объединенное значение s из п.2.

4. Аналогичные вычисления проделайте для пробы 4.

5.15. Известно, что стандартное отклонение стандартного метода определения тетраэтилсвинца (ТЭС) в бензине составляет 0,005 мл/л. Если $s=0,020$, то сколько параллельных определений следовало бы выполнить, чтобы среднее анализа образца попало в интервал: а) $\pm 0,008$ мл/л для действительного среднего с доверительной вероятностью 99%; б) $\pm 0,008$ мл/л для действительного среднего с доверительной вероятностью 95%; в) $\pm 0,004$ мл/л для действительного среднего с доверительной вероятностью 90%?

5.16. Для проверки спектрофотометрического метода определения бора в тканях животных к образцам печени крыс добавили известное количество бора в виде маннитборатного комплекса; затем определили увеличение концентрации бора. Средний результат из восьми параллельных определений показал, что концентрация бора повысилась на 1,490 мкг/г со стандартным отклонением 0,064 мкг/г. Добавлено было 1,60 мкг/г В. Указывают ли полученные данные на отрицательную систематическую погрешность при доверительной вероятности 95%?

5.17. Обвинитель по уголовному делу использовал в качестве главной уголовной улики наличие небольших кусочков стекла, вкрапленных в одежду обвиняемого, состав которых оказался идентичным составу стекла редкого бельгийского витража, разбитого во время преступления. В таблице приведены средние из трех параллельных определений пяти элементов:

Элемент	Концентрация, $n \cdot 10^4\%$		Стандартное отклонение, s
	из одежды	из витража	
As	1290	1090	95
Co	0,45	0,60	0,17
La	3,92	3,61	0,09
Sb	2,75	1,50	1,46
Tb	0,61	0,81	0,08

Может ли обвиняемый на основании этих данных возбудить дело о сомнительной идентичности обоих материалов и, следовательно, сомнительности его вины? В качестве критерия используйте доверительную вероятность 95%.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

1. Равновесие в водных растворах сильных и слабых электролитов.

1.1. $3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 1.2. $4,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 1.3. 3,23. 1.4. уменьшится на 38%; увеличится на 58%. 1.5. $4,9 \cdot 10^{-8}$ моль/л. 1.6. 1,72–1,39. 1.7. 0,86. 1.8. 5,44%. 1.9. 0,18 моль/л; 0,36 моль/л. 1.10. 0,147. 1.11. 0,123. 1.12. 0,52. 1.13. 0,004 моль/л. 1.14. 0,37 – 0,98 ммоль/л. 1.15. 3,63; 18,2. 1.16. 7,93. 1.17. 0,107. 1.18. 0,01.

2. Приготовление растворов точной концентрации

2.1. 7,5%. 2.2. 4,5 г; 495,5 г. 2.3. 3,77 г. 2.4. 25,5 г; 470 г. 2.5. 3 г; 97 мл. 2.6. 0,7545 г. 2.7. 10 г. 2.8. 0,8 мл; 39,2 мл. 2.9. а) 283 мл; б) 150 мл; в) 50 мл. 2.10. 45 мл. 2.11. 211 мл. 2.12. 0,154 моль/л; 0,00900 г/мл; 3,6 г. 2.13. $4,21 \cdot 10^{-3}$ – $4,99 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 2.14. $1,33 \cdot 10^{-5}$ – $2,09 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 2.15. 3 г; 97 г; 0,137 моль/л. 2.16. $4,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 0,001 г. 2.17. 0,368 моль/л; 0,736 н; 5%; 0,05 г/мл. 2.18. 0,068 моль. 2.19. 0,137 г; 0,465 моль/л; 9,41%.

3. Гравиметрический анализ

3.1. $\omega=9,7 \cdot 10^{-5}\%$, $m=0,97$ мг/кг. 3.2. $\omega=1,02 \cdot 10^{-4}\%$ и $1,70 \cdot 10^{-4}\%$; $m=0,61$ мкг. 3.3. а) $3,8 \cdot 10^{-4}\%$; б) $4,0 \cdot 10^{-4}\%$. 3.4. 7,10%. 3.5. 38,17%. 3.6. 1,45%. 3.7. 33,3%. 3.8. 25,1%. 3.9. 17,5%. 3.10. 1,41%. 3.11. 396мг. 3.12. 10,7%. 3.13. 5,05. 3.14. 6,97%. 3.15. 0,15г. 3.16. 2,2%. 3.17. 0,27%.

4. Титриметрический анализ

4.1. 37 кг. 4.2. 0,111г. 4.3. 0,005 моль. 4.4. 0,121г. 4.5. 3,43%. 4.6. 7,06%. 4.7. 19,0%. 4.8. 27,7%. 4.9. 0,120%. 4.10. $8,48 \cdot 10^{-5}\%$. 4.11. 8,56мг. 4.12. 5,06%. 4.13. 6,71%. 4.14. 0,58мл. 4.15. 0,27%. 4.16. 4,14%. 4.17. 119,8мл. 4.18. 39,9%. 4.19. 8,67%. 4.20. 77,8%. 4.21. 43,6%; 34,72%. 4.22. 571мг/л. 4.23. 4,08мг/л. 4.24. 8,26%. 4.25. 32,4%; 67,9%. 4.26. 51,4%. 4.27. 21,5%. 4.28. 62,6мг. 4.29. $2,58 \cdot 10^{-3}\%$. 4.30. 4.31. 3,20мг/л. 4.32. 51,96мг/л. 4.33. 130,0%. 4.34. 68,66%. 4.35. 66,5%. 4.36. 50,23%. 4.37. 56,2%. 4.38. 0,311мг/л; 0,364мг/л. 4.39. 2,59%. 4.40. 0,0391мг/л. 4.41. 4.42. $6,2 \cdot 10^{-3}\%$. 4.43. 7,64%. 4.44. а) 17,87%; б) 8,37%; 16,32%. 4.45. 59,74%. 4.46. 39,26%. 4.47. 20,7мг; 145мл. 4.48. 7,27%. 4.49. 5,334%.

5. Математическая обработка результатов анализа

5.1. а) $9,3 \cdot 10^{-4}\%$; б) $9,2 \cdot 10^{-4}\%$; в) $1,2 \cdot 10^{-4}\%$; г) проба 1: $0,6 \cdot 10^{-4}\%$, 6,45%; проба 2: $-0,2 \cdot 10^{-4}\%$, 2,15%; проба 3: $-0,1 \cdot 10^{-4}\%$, 1,08%; проба 4: $0,7 \cdot 10^{-4}\%$, 7,53%; пробы 5 и 6: $-0,5 \cdot 10^{-4}\%$, 5,38%; проба 7: $-0,3 \cdot 10^{-4}\%$, 3,23%. 5.2. 0,29%. 5.3. 0,032%. 5.4. $5,25 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л. 5.5. 2,14 мкг/мл. 5.6. $29 \pm 4,2$ млн⁻¹. 5.7. а) $\pm 0,58\%$; б) $\pm 0,73\%$; в) $\pm 0,82\%$. 5.8. а) $s=0,25$; $7,24 \pm 0,42$ б) $7,24 \pm 0,47$. 5.9. а) $10,0 \cdot 10^{-4} \pm 10 \cdot 10^{-4}$; б) $10,0 \cdot 10^{-4} \pm 9,9 \cdot 10^{-4}$. 5.10. $0,724 \pm 0,077\%$. 5.11. а) $0,92 \pm 0,03$ мкг/мл;

б) $0,92 \pm 0,12$ мкг/мл. **5.12.** а) $3,22 \pm 0,15$ ммоль/л; б) $3,22 \pm 0,12$ ммоль/л. **5.13.**
1) 0,13; 0,18; 0,21; 0,15; 0,16; 2) 0,15 ммоль/л; 3) $6,26 \pm 0,12$ ммоль/л; $6,26 \pm$
 $0,12$ ммоль/л; 4) $5,02 \pm 1,62$ ммоль/л; $5,02 \pm 1,35$ ммоль/л. **5.14.** 1) 0,04; 0,05; 0,03;
0,04; 0,01; 0,03; 2) 0,04%; 3) $3,55 \pm 0,03\%$; $3,55 \pm 0,03\%$; 4) $3,86 \pm 0,36\%$;
 $3,86 \pm 0,36\%$. **5.15.** а) 61; б) 31; в) ∞. **5.16.** Указывают **5.17.** Может.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Задачник по аналитической химии / Под ред. Н.Ф. Клещева. М.: Химия, 1993. 224 с.
2. Задачник по количественному анализу / Под ред. А.П. Мусакина. Л.: Химия, 1972. 375 с.
3. Литвинова Т.Н. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью. Ростов-н/Д: Феникс, 2001. 127 с.
4. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии: В 2 кн. Кн.1. М.: Химия, 1978. 478 с.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: В 2 т. Т.1. М.: Мир, 1979. 480 с.
6. Толстоусов В.Н., Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986. 161 с.
7. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 560 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От составителей.....	3
1. Равновесия в водных растворах сильных и слабых электролитов.....	4
2. Приготовление растворов точной концентрации.....	5
3. Гравиметрический анализ.....	7
4. Титриметрический анализ.....	10
4.1. Методы кислотного титрования.....	10
4.2. Методы осаждения и комплексообразования.....	13
4.3. Методы окисления восстановления.....	14
5. Математическая обработка результатов анализа.....	19
Ответы к задачам.....	24
Библиографический список.....	26