

## Аналитическая химия (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	<b>Всего</b>
Техн. баллы	10	10	30	20	30	<b>100</b>
Проверка						

### I. Обязательная программа

#### Идентификация веществ в газовой хроматографии и поиск оптимальных параметров работы колонки

Газовая хроматография (ГХ) – эффективный метод разделения и определения летучих соединений. Подвижной фазой в ГХ служит инертный газ-носитель (азот, гелий, водород), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой площадью поверхности. Идентификация методом ГХ – это, прежде всего, идентификация по параметрам удерживания (время удерживания  $t_R$ , исправленное время удерживания  $t'_R$ , удерживаемый или исправленный удерживаемый объемы –  $V_R$  и  $V'_R$ ).

Закономерность изменения параметров удерживания от числа атомов углерода или температуры кипения в гомологическом ряду органических соединений создает основу для их идентификации. Если установлено, что соединение относится к данному гомологическому ряду, то для его идентификации достаточно знать характеристики удерживания нескольких членов данного ряда.

1. На основании данных таблицы определите углеводород **A** и его примерную температуру кипения.

Компонент	Неудерживаемый	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2}$ <b>A</b>	$\text{C}_y\text{H}_z$ <b>B</b>
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	–	-0,5	36,1	68,8	98,5	?	–
$t_R, \text{c}$	20	32,5	45	70	120	418	91

Для идентификации органических соединений, не принадлежащих к данному гомологическому ряду, но имеющих близкие параметры удерживания, что и соединения ряда алканов, удобно пользоваться индексами удерживания Ковача (см. таблицу ниже), которые также являются относительными параметрами удерживания. В этом случае в качестве стандартных веществ берут два соседних алкана, один из которых элюируется до исследуемого соединения, а другой – после:  $t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)}$ , где  $z$  – число атомов углерода в алкане.

Логарифмический индекс удерживания рассчитывают по формуле:

$$I = 100z + 100 \cdot \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}}$$

2. Используя данные таблицы 1 и справочные данные по индексам Ковача, определите углеводород **В**.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогексан	Циклогептан
Индекс Ковача, <i>I</i>	650	740	1090	620	725

Важной характеристикой колонки является ее эффективность, измеряемая числом теоретических тарелок (ТТ) (*N*), а также высота, эквивалентная ТТ (ВЭТТ) – *H*, равная отношению длины колонки к ее эффективности. Чем выше эффективность колонки, тем выше ее разделяющая способность и тем меньше высота ТТ. В идеальном случае *H* стремится к диаметру частиц сорбента (*d<sub>p</sub>*). Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы (*u*) описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

где *A*, *B/u* и *C · u* – члены, учитывающие вихревую диффузию, молекулярную диффузию и сопротивление массопереносу.

Вихревая диффузия *A* зависит от структуры сорбента следующим образом:  $A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p$ , где  $\lambda$  – коэффициент гомогенности упаковки колонки (обычно изменяется от 0,1 до 0,8 и увеличивается с ухудшением упаковки).

3. Для разделения смеси углеводородов использовали колонку для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм, размер частиц сорбента составлял 50 мкм. При объемных скоростях подвижной фазы  $F_1 = 19$  мл/мин и  $F_2 = 50$  мл/мин эффективность колонки составляет соответственно 12 250 и 11 000 теоретических тарелок. Какова оптимальная объемная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости? Считайте, что колонка упакована равномерно и коэффициент гомогенности минимален.

## II. По просьбам трудящихся

### Расчет pH начала осаждения

Перед определением общего содержания железа его обычно полностью переводят в одну из форм, например, Fe(III). После окисления всего железа осаждают Fe(OH)<sub>3</sub>, затем прокаливают осадок до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и взвешивают.

4. Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05) в 0,01 М водном растворе FeCl<sub>3</sub>. Катион Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> считайте одноосновной кислотой с константой кислотности  $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$ .
5. Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок Fe(OH)<sub>3</sub>? Произведение растворимости Fe(OH)<sub>3</sub> равно  $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ .