

II семестр

Инструментальные методы анализа

II семестр включает 16 лекций, 6 семинаров, 3 коллоквиума, 4 контрольные работы и 26 практических занятий для общего потока, 16 - для групп 210-212.

Лекции

1. Спектроскопические методы анализа. Основные принципы и понятия. Спектры атомов и молекул. Законы поглощения и излучения. Классификация методов. Приборы.
2. Атомно-эмиссионные методы.
3. Атомно-абсорбционные методы.
4. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии.
5. Люминесцентные методы.
6. Методы рентгеновской спектроскопии.
7. Масс-спектрометрические методы анализа.
8. Электрохимические методы анализа. Основные понятия. Классификация методов.
9. Потенциометрические методы. Ионметрия и потенциометрическое титрование.
10. Электрохимические методы, основанные на измерении силы тока. Кулонометрия.
11. Вольтамперометрические методы. Классическая полярография. Современные разновидности вольтамперометрических методов.
12. Хроматографические методы анализа. Основные понятия. Классификация методов. Теоретические основы.
13. Газовая хроматография.
- 14, 15. Жидкостная хроматография.
16. Современное состояние и перспективы развития аналитической химии (обзорная лекция).

Темы семинарских занятий

1. Метрологические основы аналитической химии.
2. Методы атомной спектроскопии.
3. Методы молекулярной спектроскопии.
4. Методы потенциометрического и кулонометрического анализа.
5. Вольтамперометрические методы анализа.
6. Хроматографические методы анализа.

Коллоквиумы

- I. Спектроскопические методы анализа.
- II. Электрохимические методы анализа.
- III. Хроматографические методы анализа.

Контрольные работы

По группам:

Метрологические основы аналитической химии.

Рубежные:

- I. Спектроскопические методы анализа.
- II. Электрохимические методы анализа.
- III. Хроматографические методы анализа.

Практические занятия

Спектроскопические методы. Общий поток - 10 занятий, 210 - 212 группы - 8 занятий.

Атомно-эмиссионная спектрометрия.

- ◆ Дуговой атомно-эмиссионный анализ: наблюдение и изучение дугового спектра железа; обнаружение легирующих добавок и полуколичественное определение хрома и марганца в стали.
- ◆ Эмиссионная фотометрия пламени. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов.

Атомно-абсорбционная спектрометрия пламени.

- ◆ Определение меди в природной воде.

Спектрофотометрический метод.

- ◆ Анализ однокомпонентных систем методом абсолютной фотометрии. Определение одного из элементов: никеля, титана, марганца, хрома, фосфора или железа.
- ◆ Определение больших количеств веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии. Определение одного из ионов: меди (в виде аммиачного или аквакомплекса), марганца или никеля.
- ◆ Анализ двухкомпонентных смесей. Одна из трех задач:
 - 1) Спектроскопический анализ двухкомпонентной смеси метиловый фиолетовый - бриллиантовый зеленый.
 - 2) Определение равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого в растворе.

3) Определение аналитической концентрации метилового оранжевого в растворах различной кислотности.

- ◆ Определение константы диссоциации слабой органической кислоты (тимолового синего, фенолового красного или бромкрезолового синего).

Люминесцентный метод.

- ◆ Проверка правила зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции родамина 6Ж. Определение концентрации родамина 6Ж в водном растворе.

Кинетические методы.

- ◆ Определение содержания хрома (или формальдегида) в растворах каталитическим методом.

Электрохимические методы. Общий поток - 8 занятий, группы 210-212 - 7 занятий.

Ионометрия.

- ◆ Одна из двух задач:
 - 1) Определение фторида в водах с использованием фторидселективного электрода.
 - 2) Определение активности ионов натрия.

Потенциометрическое титрование.

- ◆ Кислотно-основное титрование: определение фосфорной кислоты в растворе (либо бинарных смесей кислот: соляной и уксусной кислот или соляной и борной);
- ◆ Окислительно-восстановительное титрование. Определение кобальта в растворе.

Кулонометрическое титрование.

- ◆ Определение тиосульфат-иона (или соляной кислоты).

Вольтамперометрия.

- ◆ Регистрация и расшифровка вольтамперограмм индивидуального деполяризатора - ионов кадмия (либо ионов меди, таллия, цинка, свинца, никеля, кобальта) и смеси деполяризаторов.
- ◆ Определение концентрации деполяризатора по методу градуировочного графика (или по методу добавок).

Амперометрическое титрование.

- ◆ Определение ионов цинка (или дихромат-ионов).

Хроматографические методы. Общий поток - 2 занятия, 210-212 группы - 1 занятие.

Газо-жидкостная хроматография.

- ♦ Качественный и количественный анализ смеси n-углеводородов (или смеси паров алифатических спиртов).

Ионная хроматография.

- ♦ Определение неорганических ионов в водах методом двухколоночной ионной хроматографии.

Курсовая работа. Выполняет весь курс за исключением 210 и 211 групп.
 Экспериментальная часть - 6 занятий.
 Защита курсовых работ - 2 занятия.

Программы коллоквиумов

I коллоквиум. Спектроскопические методы анализа.

Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, длина волны, частота, волновое число; связь между ними; термины, символы, единицы измерения. Составляющие внутренней энергии частиц и соответствующие им диапазоны электромагнитного излучения. Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы, правила отбора. Вероятности электронных переходов и времена жизни возбужденных состояний. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина. Причины уширения спектральных линий.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул. Зависимость вида спектра от агрегатного состояния вещества.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов, их характеристики: дисперсия, разрешающая способность, светосила. Приемники излучения: фотоэмульсия, фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал-шум.

Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники атомизации и возбуждения (атомизаторы): электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного

давления), пламена, плазменные источники (плазмотроны, индуктивно связанная плазма), лазеры. Их основные характеристики: температура, состав атмосферы атомизатора, концентрация электронов.

Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Особенности подготовки пробы и ее введения в атомизаторы различного типа. Качественный и количественный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики.

Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики.

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия).

Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Фотометрические аналитические реагенты, требования к ним. Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод). Анализ многокомпонентных систем. Спектрофотометрия как метод исследования реакций в растворах (комплексобразования, протолитических, агрегации), сопровождающихся изменением спектров поглощения. Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Главные причины отклонения от основного закона светопоглощения (инструментальные и физико-химические).

Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения (хемилюминесценция, биолюминесценция, электролюминесценция, фотолюминесценция и др.); механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция. Схема Яблонского. Закон Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина. Принципиальная схема прибора.

Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Спектральные и физико-химические помехи. Количественный анализ люминесцентным методом. Метрологические

характеристики и аналитические возможности метода, сравнение с методом спектрофотометрии. Преимущества люминесцентной спектроскопии при идентификации и определении органических соединений. Примеры использования.

Место и роль спектроскопических методов в аналитической химии и химическом анализе.

II коллоквиум. Электрохимические методы анализа.

Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионметрия. Классификация ионоселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

Примеры практического применения ионметрии. Определение рН, ионов щелочных металлов, галогенид-ионов.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Использование реакций: кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Примеры практического применения. Титрование фосфорной, смесей соляной и борной, соляной и уксусной кислот в водно-органических средах. Определение иодидов и хлоридов при совместном присутствии. Использование окислительно-восстановительного титрования для определения ионов металлов разных степеней окисления.

Вольтамперометрия. Сущность метода. Классификация вольтамперометрических методов. Индикаторные электроды. Преимущества и недостатки ртутного электрода. Применение твердых электродов. Характеристики вольтамперной кривой. Емкостный, миграционный, диффузионный токи. Предельный диффузионный ток. Полярография. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича - Гейровского. Потенциал полуволны. Факторы, влияющие на величину потенциала полуволны. Современные виды вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая;

хроноамперометрия с линейной разверткой (осциллополярография). Преимущества и ограничения по сравнению с классической полярографией.

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор потенциала индикаторного электрода. Амперометрическое титрование с одним и двумя поляризованными электродами. Виды кривых титрования.

Примеры практического применения вольтамперометрических методов и амперометрического титрования. Регистрация и расшифровка полярограммы индивидуального депольаризатора - иона металла. Регистрация полярографического спектра. Определение концентрации веществ методом градуировочного графика и методом добавок с использованием классической, осциллографической, переменного тока вольтамперометрии. Амперометрическое титрование с одним электродом цинка и бихромата калия.

Кулонометрия. Теоретические основы. Закон Фарадея. Способы определения количества электричества. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Кулонометрия при постоянном токе и постоянном потенциале. Внешняя и внутренняя генерация кулонометрического титранта. Титрование электроактивных и электронеактивных компонентов. Определение конечной точки титрования. Преимущества и ограничения метода кулонометрического титрования по сравнению с другими титриметрическими методами.

Примеры практического применения. Определение малых количеств кислоты и щелочи, тиосульфата натрия, ионов металлов-окислителей.

Сравнительная характеристика чувствительности и избирательности, областей применения электрохимических методов.

III коллоквиум. Хроматографические методы анализа.

Определение хроматографии. Понятие о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Параметры удерживания. Основное уравнение хроматографии. Селективность и эффективность хроматографического разделения. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Разрешение как фактор оптимизации хроматографического процесса. Качественный и количественный хроматографический анализ.

Газовая хроматография: Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) и газо-жидкостная. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Схема газового хроматографа. Колонки. Основные типы

детекторов, их чувствительность и селективность. Области применения газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Виды жидкостной хроматографии. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии. Схема жидкостного хроматографа. Детекторы, их чувствительность и селективность.

Адсорбционная жидкостная хроматография. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Полярные и неполярные неподвижные фазы и принципы их выбора. Модифицированные силикагели как сорбенты. Подвижные фазы и принципы их выбора. Области применения адсорбционной жидкостной хроматографии.

Ионообменная хроматография. Строение и физико-химические свойства ионообменников. Ионообменное равновесие. Селективность ионного обмена и факторы, определяющие его. Области применения ионообменной хроматографии. Ионная хроматография как вариант высокоэффективной ионообменной хроматографии. Особенности строения и свойства сорбентов для ионной хроматографии. Одноколоночная и двухколоночная ионная хроматография, их преимущества и недостатки. Ионохроматографическое определение катионов и анионов. Ион-парная и лигандообменная хроматография. Общие принципы. Подвижные и неподвижные фазы. Области применения.

Эксклюзионная хроматография. Общие принципы метода. Подвижные и неподвижные фазы. Особенности механизма разделения. Определяемые вещества и области применения метода.

Планарная хроматография. Общие принципы разделения. Способы получения плоскостных хроматограмм (восходящей, нисходящей, круговой, двумерной). Реагенты для проявления хроматограмм. Бумажная хроматография. Механизмы разделения. Подвижные фазы. Преимущества и недостатки. Тонкослойная хроматография. Механизмы разделения. Сорбенты и подвижные фазы. Области применения.

Литература

Основная

1. Основы аналитической химии. В двух книгах /под ред. Ю.А. Золотова/. М.: Высш. шк., 2004. 361, 503 с.
2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1 и 2. М.: Мир, 1979. 480, 438 с.
3. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608 с.

4. Основы аналитической химии. Практическое руководство /под ред. Ю.А. Золотова/. М.: Высш.шк., 2001. 463 с.
5. Основы аналитической химии. Задачи и упражнения /под ред. Ю.А. Золотова/. М.: Высш. шк., 2002.
6. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М.: ВХК РАН, 1995. 38 с.
7. Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. Люминесцентный анализ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 66 с.
8. Барбалат Ю.А., Дорохова Е.Н., Гармаш А.В., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по спектроскопическим методам анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. 64 с.
9. Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по электрохимическим методам анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. 72 с.
10. Прохорова Г.В., Шведене Н.В. Практикум по инструментальным методам анализа. Часть I. Электрохимические методы анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997. 87 с.
11. Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. Практикум по инструментальным методам анализа. Часть II. Хроматографические методы анализа. Задачи и вопросы по хроматографическим методам анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. 53 с.
12. Барбалат Ю.А., Гармаш А.В., Долманова И.Ф. Практикум по инструментальным методам анализа. Часть III. Аналитическая абсорбционная молекулярная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ и видимой области. Кинетические методы анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. 72 с.

Дополнительная

1. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М: Химия, 1977. 558 с.
2. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух книгах. М: Химия, 1978. 477, 338 с.
3. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. М.: Мир, 1997. 424 с.
4. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

Типовые задачи для подготовки к рубежным контрольным работам

Спектроскопические методы анализа

1. Рассчитайте минимальное содержание циркония (%), которое можно определить люминесцентным методом в виде комплекса с морином, пользуясь следующими данными: 1) навеску массой 1.000 г перевели в 250.0 мл раствора; 2) максимальной величине регистрируемого

фототока, равной 250 мкА, отвечает концентрация циркония 0.1 мкг/мл; 3) минимальная величина фототока, регистрируемая микроамперметром, равна 1 мкА.

2. Относительная оптическая плотность моносольфосалицилатного комплекса железа при $\lambda=510$ нм в кювете $l=5.00$ см равна 0.225. Раствор сравнения содержал 0.050 мг железа в объеме 50.00 мл. Определите концентрацию железа (мг/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda=510$ нм равен $\varepsilon = 1.8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.
3. Навеску урановой руды 0.1500 г растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 100.00 мл. Интенсивность флуоресценции раствора составила 60.0 у.е. После добавления к 20.00 мл этого раствора 5.0 мкг урана интенсивность флуоресценции увеличилась до 110.0 у.е. Определить массовую долю урана ($\omega, \%$), считая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации урана, а интенсивность флуоресценции контрольного опыта эквивалентна флуоресценции 1 мкг урана. Какое количество урана (кг) содержится в 1 т руды?
4. Для определения натрия в стекле три его навески по 0.1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250.00 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10.00 и 20.00 мл стандартного раствора натрия ($c=250.0$ мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ-воздух. Получены следующие результаты:

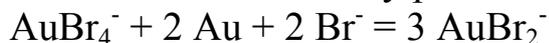
раствор	I, у.е.
1	17.0
2	26.0
3	35.0

Определите массовую долю (%) натрия в стекле.

5. Молярный коэффициент поглощения салициловой кислоты в форме H_2A при 320 нм равен $1.70 \cdot 10^3$, а в форме HA - $7.50 \cdot 10^2$. Насыщенный водный раствор салициловой кислоты при рН 3.3 имеет оптическую плотность 0.492 при 320 нм ($l=0.25$ мм). Рассчитайте молекулярную растворимость салициловой кислоты, если показатели констант ее кислотной диссоциации равны $pK_{a1}=2.97$, $pK_{a2}=13.4$.
6. При определении кадмия в сточных водах к анализируемому раствору добавляют девятикратный объем органического реагента L с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-3}$ М и измеряют поглощение образующегося комплекса CdL_2^{2+} в кюветах $l=1.00$ см при $\lambda=610$ нм. Поглощение раствора, приготовленного смешением раствора соли кадмия,

содержащего 2.81 мкг металла в 1 мл, и раствора реагента, оказалось равным 0.150. Поглощение раствора реагента при $\lambda=610$ нм равно 0.040. Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения комплекса кадмия и органического реагента при указанной длине волны.

7. Рассчитайте константу равновесия реакции



по спектрофотометрическим результатам измерения ($l=1$ см), если:

- 1) после достижения равновесия оптическая плотность раствора при 382 нм равна 0.445;
- 2) исходные концентрации AuBr_4^- и HBr равны $1.23 \cdot 10^{-3}$ и 0.4 М;
- 3) раствор AuBr_4^- с концентрацией $8.5 \cdot 10^{-5}$ М в 0.4 М HBr при 382 нм имеет оптическую плотность 0.410;
- 4) раствор AuBr_2^- при 382 нм не поглощает.

Электрохимические методы анализа

Потенциометрия

1. При каком потенциале катода (относительно НКЭ) концентрация HgBr_4^{2-} снизится до $1 \cdot 10^{-6}$ М, если до начала электролиза раствор содержал 0,01 М Hg^{2+} и 0,25 М KBr ?

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,854 \text{ В}; \quad E_{\text{НКЭ}} = 0,242 \text{ В}; \quad \beta_4 = 4,4 \cdot 10^{21}, \quad t = 25^\circ \text{ С}.$$

2. ЭДС гальванического элемента



при 20° С равна 0,310 В. Рассчитайте величину $K_a \{ \text{HA} \}$.

3. Напишите уравнение для зависимости потенциала стеклянного электрода от рН и рассчитайте значение потенциала в буферном растворе с рН 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

$$\text{const} = 0,350 \text{ В}, \quad E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}, \quad t = 25^\circ \text{ С}.$$

4. Величина $k_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}}^{\text{пот}}$ равна $3 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте допустимую

концентрацию натрия, при которой погрешность определения $1 \cdot 10^{-4}$ М не превышает 1%.

5. Потенциал Са-селективного электрода в 20,00 мл пробы при 30° С равен 20 мВ. После добавки 0,20 мл 0,1000 М раствора Ca^{2+} он стал равным 35 мВ. Крутизна электродной функции на 2 мВ ниже теоретической. Сколько мг кальция содержится в пробе? Мол.масса Са 40,08.

6. Потенциал F-селективного электрода в 0,01 М NaF при 25°C равен 100 мВ, а в растворе, содержащем 0,01 М NaF и 0,01 М Na₂SiO₃, 93 мВ. Вычислите $k^{\text{пот}}$, пренебрегая ионной силой.
- $$k^{\text{пот}} = \frac{E_{\text{NaF}} - E_{\text{NaF/Na}_2\text{SiO}_3}}{0.059} \log \frac{[\text{F}^-]_{\text{NaF}}}{[\text{SiO}_3^{2-}]_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}}$$
7. По результатам измерения потенциала Mg-селективного электрода в растворах 1, 2 и 3 и данным, приведенным в таблице, рассчитайте активность ионов магния в растворе 3. Все измерения проведены при температуре 25° С.

Раствор	c_{MgCl_2}	c_{KCl}	E, мВ	I	γ
1	0,1	-	95	0,3	Mg ²⁺ 0,42
2	0,01	0,1	71	0,16	K ⁺ 0,805 Mg ²⁺ 0,430
3	?	0,09 (активность)	60	-	

Вольтамперометрия

- Волна восстановления CrO₄²⁻ до Cr³⁺ имеет E_{1/2} = -0,3 В, а волна восстановления Cr³⁺ до Cr(0) -1,4 В. На полярограмме сточной воды предельный ток при -0,7 В равен 10,5 мкА, а при -0,8 В, 42,0 мкА. Каково соотношение концентраций CrO₄²⁻ и Cr³⁺ в анализируемой воде (D_{CrO₄²⁻} = D_{Cr(3+)})? Нарисуйте полярограмму.
- Предельный диффузионный ток в 2·10⁻³ М растворе Cd²⁺ равен 8,10 мкА. Из капилляра за 1 мин вытекает 15 капель ртути, а масса 25 капель равна 0,100 г. Рассчитайте коэффициент диффузии Cd²⁺ в этих условиях.
- Предельный диффузионный ток восстановления 0,004 М TeO₃²⁻ на р.к.э равен 61,9 мкА. Масса 20 капель ртути, вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии TeO₃²⁻ 7,5·10⁻⁶ см²с⁻¹. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции.
- Для определения свинца в производственных растворах использовали метод переменного-токовой полярографии. Высота пика свинца на полярограмме 75 мм. После добавки 0,5 мл стандартного раствора свинца высота пика возросла до 163 мм. Объем анализируемого раствора в ячейке 10,0 мл. На полярограмме фона (0,1 М KNO₃) наблюдается пик высотой 11 мм. Сколько мкг свинца содержится в 1 л раствора? Мол. масса Pb 207,2.

Кулонометрия

1. На титрование 25,00 мл $K_2Cr_2O_7$ электрогенерированными ионами Fe^{2+} из Fe^{3+} затрачено 1800 с при силе тока 200 мА. Рассчитайте концентрацию $K_2Cr_2O_7$ (М). Напишите уравнения реакций титрования и генерации титранта.
2. На колбе с раствором стерлась надпись. Это мог быть раствор соли Mg^{2+} или Al^{3+} с концентрацией 30 мкг/мл. Из 5,0 мл раствора ион металла осадили 8-оксихинолином, осадок промыли, растворили в HCl и 8-оксихинолин оттитровали электрогенерированным Br_2 , затратив 5 мин 22 с при $I = 20$ мА. Выход по току 100%. Какой это раствор? Мол. масса: Al - 26,98; Mg - 24,32.
3. На титрование 8,10 мг I электрогенерированными ионами MnO_4^- затрачено 5 мин при силе тока 25 мА. Рассчитайте выход по току. Мол. масса I - 126,9.
4. Растворили 1,06 г руды, содержащей кадмий и при $-0,95$ В выделили его на ртутном катоде. За время электролиза в водородно-кислородном кулонометре выделилось 44,6 мл газа при $21,0^\circ C$ и 773 мм рт.ст. Рассчитайте содержание (%) металла в руде.

Хроматографические методы анализа

1. На хроматограмме получены пики при 0,84 мин (неудерживаемый компонент А), при 10,60 мин (компонент В) и 11,08 мин (компонент С). Ширина пиков В и С соответствует 0,56 и 0,59 мин соответственно. Длина колонки - 28,3 см, объем стационарной фазы - 12,3 мл, подвижной фазы - 17,6 мл. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок колонки; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке, и укажите, что характеризует эта величина; в) коэффициент удерживания для компонентов В и С; г) коэффициенты распределения компонентов В и С; д) коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов В и С. Нарисуйте хроматограмму.
2. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1,5 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 2,5 мл, соединения А и В имеют коэффициенты распределения 5,0 и 15,0 соответственно. Эффективность колонки - 20 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ А и В. Какова должна быть эффективность колонки, чтобы получить 6 σ -разделение компонентов А и В?
3. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0041; 0,0011; 0,0091 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (Н, мкм) длиной 15 см; в) число

теоретических тарелок, необходимое для 4 σ -разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,03.

4. Определите удерживаемый объем н-пентанола, если при 77°C и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте Chromaton N AW DMCS, покрытом Carbowax 1500, получены следующие времена удерживания спиртов: метанол - 72,3 с; этанол - 126 с; бутанол - 509 с. Пик удерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 30 с.
5. Рассчитайте содержание (% масс.) гексана, гептана, октана и нонана в смеси по следующим данным:

Углеводород	гексан	гептан	октан	нонан
S, см ²	40	55	70	45
K _i	0,70	0,72	0,75	0,80

8. Проведен газохроматографический анализ очищенного продукта на содержание толуола. В качестве внутреннего стандарта использовали трет-бутилбензол (трет-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050 % масс. толуола и трет-ББ, и получили хроматографические пики высотой 4,70 и 4.20 см соответственно. При анализе продукта ввели 0,045% масс. стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков толуола и трет-ББ составили 5.21 и 4.11 см соответственно. Каково содержание толуола (% масс.) в пробе?

Рекомендации по выполнению курсовой работы

Курсовая работа представляет собой небольшое по объему научное исследование в области аналитической химии.

Целью такого исследования может являться:

- разработка новой методики определения неорганических или органических веществ каким-либо **инструментальным** методом анализа;
- оптимизация (адаптация) известной методики определения какого-либо соединения для анализа конкретного объекта (выяснение влияния матрицы образца, сопутствующих соединений и т.д.);
- изучение химизма и кинетики протекания каких-либо реакций или процессов, используемых в химическом анализе и т.д.

Целью курсовой работы может быть составление или отработка расчетной программы для задач анализа или аналитического исследования. Курсовая работа может представлять собой только обзор литературы по актуальным вопросам аналитической химии. В этом

случае, кроме обобщения литературы, необходимо ее систематизировать, провести критический анализ и использовать иностранную периодическую литературу.

В общем случае работа должна содержать введение, обзор литературы, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Во введении следует обосновать целесообразность данного исследования.

Обзор литературы может быть посвящен обсуждению различных методов определения каких-либо соединений, проблемам анализа и пробоподготовки каких-либо объектов; теоретическим основам и практическому применению какого-либо современного метода анализа, **не изучавшегося подробно в общем курсе** аналитической химии. Обзор должен содержать ссылки на цитируемую литературу.

Экспериментальная часть должна содержать описание используемой аппаратуры и реагентов, эксперимента и его результатов, обсуждение полученных результатов и их обработку с применением методов математической статистики. Результаты следует представлять в виде таблиц и графиков.

При написании работы необходимо использовать современную терминологию аналитической химии. Иллюстративный материал (таблицы, диаграммы, графики, рисунки), а также список литературы следует оформлять по правилам «Журнала аналитической химии»:

в таблицах следует давать только необходимый цифровой материал; каждая таблица должна иметь заголовок; слово "таблица" ставится слева от названия; цифровые данные в таблицах должны содержать лишь необходимое число значащих цифр;

под каждым рисунком должна быть краткая и четкая подпись; цитируемую в работе литературу следует приводить в общем списке в конце работы в порядке упоминания; порядковый номер ссылки в тексте заключается в квадратные скобки.

Список используемой литературы следует оформлять следующим образом:

а) для книг указывают фамилию, инициалы авторов (точка), полное название (точка), место издания (двоеточие), издательство (запятая), год издания (точка), страницу;

б) для журнальных статей указывают фамилии авторов и инициалы (двойная косая черта), название журнала согласно принятому сокращению (точка), год (точка), номер тома (точка), номер выпуска (точка), страниц;

в) для диссертации - фамилию, инициалы автора. Дис.канд. хим. наук (точка), город (двоеточие), институт (запятая), год (точка), число страниц.

Тему, цель, содержание обзора литературы курсовой работы следует предварительно обсудить и согласовать с преподавателем по

аналитической химии. Решение о предоставлении студенту возможности выполнять курсовую работу по аналитической химии на другой кафедре принимает заместитель заведующего кафедрой по учебной работе.

Примечание. Курсовая работа не оценивается по рейтинговой системе. Работа выносится на защиту и оценивается комиссией преподавателей по пятибалльной системе. При оценке учитывается содержание и оформление работы, доклад (5-7 мин.), ответы на вопросы и отзыв руководителя. В отсутствие руководителя на защите необходимо наличие его письменного отзыва о работе. Лучшие работы выносятся на конкурс курсовых работ.

Экзамен

Экзаменационный билет по аналитической химии включает три вопроса. Первые два вопроса посвящены теоретическим основам химического анализа (см. приведенный ниже список). В третьем вопросе студенту предлагается выбрать метод (или методы) определения конкретных компонентов реального объекта и соответствующий способ пробоподготовки. Выбор методов определения следует обосновать с учетом природы объекта, уровня содержания искомых компонентов и основных характеристик методов: чувствительности, избирательности, экспрессности, доступности и стоимости. Например, третий вопрос билета может быть сформулирован следующим образом:

Важной задачей заводской лаборатории нефтеперерабатывающей промышленности является определение хрома и никеля (0,1-10 мкг/г) в горючих маслах и нефтепродуктах. Обоснуйте выбор метода анализа.

Вопросы к экзамену по аналитической химии

Аналитическая химия. Виды анализа. Стадии химического анализа. Основные характеристики методов анализа. Абсолютные и относительные методы. Выбор метода анализа. Способы повышения чувствительности и избирательности методов. Автоматизация анализа.

Метрологические основы химического анализа. Аналитический сигнал. Способы выражения зависимости аналитический сигнал-содержание. Соотношение аналитический сигнал/шум. Контрольный опыт. Способы определения концентрации веществ. Правильность и воспроизводимость. Классификация погрешностей. Систематические погрешности. Проверка правильности анализа. Стандартные образцы. Случайные погрешности. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения. t-Распределение. Сравнение дисперсий и средних двух методов анализа.

Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы в химическом анализе. Отбор средней пробы. Подготовка пробы к анализу.

Основные типы реакций и процессов в аналитической химии. Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия.

Скорость химических реакций, используемых в аналитической химии. Факторы, влияющие на скорость реакции. Индуцированные цепные и сопряженные реакции окисления-восстановления, их роль в химическом анализе.

Кислотно-основные реакции. Протолитическая теория кислот и оснований. Равновесие в системе: кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности, основности, автопротолиза. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Реакции комплексообразования. Типы и свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Количественная характеристика реакций комплексообразования: константа устойчивости. Ступенчатое комплексообразование. Использование комплексных соединений для разделения, концентрирования, маскирования, обнаружения, определения элементов.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические и аналитико-активные группы. Влияние строения молекулы на свойства реагента. Применение органических реагентов в анализе.

Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы и их потенциалы. Уравнение Нернста. Стандартный и реальный окислительно-восстановительные потенциалы. Направление окислительно-восстановительных реакций.

Реакции осаждения в аналитической химии. Константы равновесия реакций осаждения. Растворимость осадков. Факторы, влияющие на растворимость. Образование осадков. Кристаллические и аморфные осадки, условия осаждения. Причины загрязнения осадков: совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение. Виды соосаждения. Приемы, способствующие получению чистых осадков.

Методы разделения и концентрирования. Основы экстракции как метода разделения и концентрирования. Константа распределения, коэффициент распределения. Константа экстракции. Фактор разделения. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Практическое применение экстракции.

Методы разделения элементов, основанные на осаждении неорганическими и органическими реагентами. Использование

соосаждения для концентрирования микрокомпонентов. Неорганические и органические коллекторы.

Хроматографические методы. Принципы и классификация. Хроматограммы и способы их получения. Основные теоретические положения и характеристики методов. Газовая хроматография. Требования к стационарным и подвижным фазам. Примеры практического применения. Жидкостная хроматография. Требования к стационарным и подвижным фазам. Ионная хроматография. Бумажная и тонкослойная хроматография. Принципы методов. Примеры практического применения.

Гравиметрические методы. Сущность. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Примеры практического применения.

Титриметрические методы. Способы установления конечной точки титрования.

Кислотно-основное титрование. Кривые титрования. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности метода кислотно-основного титрования. Титрование смесей кислот и оснований. Титрование в неводных средах.

Комплексометрическое титрование. Преимущества аминополикарбоновых кислот перед другими органическими титрантами. Металлохромные индикаторы, требования к ним. Способы титрования (прямой, обратный, вытеснительный, косвенный). Практическое применение комплексометрического титрования (определение ионов кальция, магния, железа).

Окислительно-восстановительное титрование. Факторы, влияющие на величину скачка потенциала, способы обнаружения конечной точки титрования. Перманганатометрическое, бихроматометрическое, иодометрическое титрование. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы. Примеры практического применения.

Кинетические методы. Принцип методов. Индикаторные реакции. Метрологические характеристики некаталитических и каталитических методов.

Электрохимические методы. Природа аналитического сигнала. Классификация методов. Электрохимическая ячейка. Индикаторные электроды и электроды сравнения.

Потенциометрия. Равновесный потенциал. Способы измерения потенциала. Прямая потенциометрия. Индикаторные электроды. Классификация ионоселективных электродов. Характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, коэффициент селективности, время отклика. Способы определения коэффициента селективности. Способы прямых потенциометрических измерений. Практическое применение ионометрии: определение pH , pF , pNO_3 .

Потенциометрическое титрование. Общая характеристика метода. Способы нахождения конечной точки титрования. Индикаторные электроды в кислотно-основном, окислительно-восстановительном и осадительном титровании.

Кулонометрия. Законы Фарадея. Прямая кулонометрия. Условия потенциометрических измерений: достижение 100%-ного выхода по току; измерение количества электричества; определение конца электрохимической реакции.

Кулонометрическое титрование. Примеры определения электроактивных и электронеактивных веществ. Электрогенерированные кулонометрические титранты. Условия титрования: обеспечение 100%-ного выхода по току; измерение количества электричества; определение конца химической реакции. Преимущества перед другими титриметрическими методами.

Вольтамперометрия. Основы метода. Особенности электрохимической ячейки. Теоретические основы классической полярографии. Характеристики полярограммы. Потенциал полуволны. Диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Практическое применение полярографии. Качественный анализ. Полярографический спектр. Количественный анализ. Способы определения концентрации вещества. Возможности и ограничения метода.

Современные разновидности полярографии. Способы улучшения соотношения фарадеевский/емкостный ток. Возможности и ограничения осциллографической, импульсной и переменноточковой полярографии. Суть метода инверсионной вольтамперометрии.

Амперометрическое титрование. Выбор условий амперометрического титрования. Виды кривых титрования. Примеры практического применения.

Спектроскопические методы. Важнейшие характеристики спектральных линий (положение, интенсивность, ширина). Атомные и молекулярные спектры. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством вещества (качественный и количественный анализ).

Атомно-эмиссионный метод. Источники возбуждения и атомизации. Физико-химические процессы в плазме. Качественный и количественный анализ. Области применения, метрологические характеристики методов.

Атомно-абсорбционный метод. Основные принципы. Использование пламен для атомизации вещества. Физико-химические процессы в пламенах. Непламенные методы атомизации. Селективность и чувствительность метода. Примеры практического применения.

Спектрофотометрический метод. Основной закон поглощения электромагнитного излучения. Молярный коэффициент поглощения. Применение метода для определения концентрации веществ. Чувствительность и селективность метода. Выбор оптимальных условий проведения фотометрических реакций. Интервал определяемых оптических плотностей. Метод дифференциальной спектрофотометрии, его возможности и преимущества. Спектрофотометрические методы изучения равновесий в растворах. Определение констант кислотной диссоциации органических соединений.

Люминесцентный метод. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Закон Вавилова. Закон Стокса-Ломмеля. Правило зеркальной симметрии спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина). Тушение люминесценции. Классификация люминесценции. Чувствительность и селективность метода. Примеры практического применения.

Рентгеновские методы. Основные положения. Метрологические характеристики. Области применения.

Масс-спектрометрические методы. Основные положения. Метрологические характеристики. Области применения.

Рейтинговая оценка

Рейтинговая оценка знаний студентов по аналитической химии во II семестре проводится по следующим позициям.

Позиция	Баллы	Коэффициент	Оценивает
Выполнение практических работ	10		Преподаватель
Оформление рабочего журнала по практикуму	5		Преподаватель
Коллоквиум по спектроскопическим методам	16	0.8	Преподаватель
Коллоквиум по электрохимическим методам	15	0.8	Преподаватель
Коллоквиум по хроматографическим методам	10	0.8	Преподаватель
Контрольная работа по метрологии	5	0.8	Преподаватель
Контрольная работа по спектроскопическим методам	20		Комиссия
Контрольная работа по электрохимическим методам	20		Комиссия
Контрольная работа по хроматографическим методам	10		Комиссия
Сумма баллов за II семестр	111		
Сумма баллов за оба семестра	290		
Экзамен	100		Экзаменатор
Общая сумма баллов	390		

Пояснения

- ◆ Каждый из четырех разделов коллоквиума по спектроскопическим методам:
 - атомная эмиссия;
 - атомная абсорбция;
 - спектрофотометрия;
 - люминесценция
 оценивается из 4 баллов.
- ◆ Каждый из трех разделов коллоквиума по электрохимическим методам:
 - потенциометрия;
 - вольтамперометрия;

– амперометрическое титрование и кулонометрия оценивается из 5 баллов.

- ◆ Оценка выставляется с коэффициентом 0.8 при несвоевременном выполнении студентом календарного плана без уважительной причины.
- ◆ Неявка на рубежные контрольные работы без уважительной причины или списывание во время контрольной работы оцениваются нулевым баллом.
- ◆ Преподаватель вносит сведения в рейтинговую ведомость не позднее, чем через неделю после срока, установленного календарным планом.
- ◆ Зачет за II семестр выставляется при сумме баллов не менее 44.
- ◆ Допуск к экзамену студент получает при сумме баллов не менее 116.
- ◆ **Условия получения автомата** по курсу аналитической химии:
Студент должен получить за учебный год
 - не менее 90% от максимальной суммы баллов,
 - не менее 36 баллов за сдачу зачетной задачи,
 - не менее 50% баллов за каждую рубежную контрольную работу,
 - не менее 75% от суммы баллов за все рубежные контрольные работы,
 - оценку “отлично” за курсовую работу по аналитической химии.

Содержание

I семестр. Химические методы анализа

Лекции, темы семинарских занятий, коллоквиумы.....	1
Рубежные контрольные работы, домашние задания, практические занятия	2
Программы коллоквиумов.....	3
<u>I коллоквиум.</u> Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование.....	3
<u>II коллоквиум.</u> Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование.....	4
<u>III коллоквиум.</u> Равновесие в системе осадок - раствор. Гравиметрический метод. Методы разделения и концентрирования: осаждение и экстракция. Пробоотбор и пробоподготовка.....	6
Литература.....	7
Типовые задачи для подготовки к рубежным контрольным работам...	8
Зачетная задача.....	14
Список рекомендуемой литературы для подготовки к выполнению зачетной задачи.....	15
Теоретические вопросы для сдачи зачетной задачи.....	17
Рейтинговая оценка.....	18

II семестр. Инструментальные методы анализа

Лекции, темы семинарских занятий, коллоквиумы, контрольные работы, практические занятия	19
Программы коллоквиумов.....	22
<u>I коллоквиум.</u> Спектроскопические методы анализа.....	22
<u>II коллоквиум.</u> Электрохимические методы анализа.....	24
<u>III коллоквиум.</u> Хроматографические методы анализа.....	26
Литература.....	27
Типовые задачи для подготовки к рубежным контрольным работам...	28
Рекомендации по выполнению курсовой работы.....	33
Экзамен.....	34
Вопросы к экзамену по аналитической химии.....	34
Рейтинговая оценка.....	39