

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**сборник учебно-методических материалов**  
для направления подготовки 18.04.01 – Химическая технология

Благовещенск, 2023

*Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
инженерно-физического факультета  
Амурского государственного  
университета*

*Составитель: В.И. Митрофанова*

Инструментальные методы исследования в химической технологии: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 18.04.01. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2023.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и естествознания 01.09.2023, протокол № 1.

© Амурский государственный университет, 2023

© Кафедра химии и химической технологии, 2023

© В.И. Митрофанова, составление

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Краткое содержание теоретического материала	5
Методические рекомендации к лабораторным занятиям	30
Методические указания для самостоятельной работы	39

## ВВЕДЕНИЕ

**Цели освоения дисциплины** – формирование у магистрантов компетенций, связанных с пониманием теоретических и практических основ современных инструментальных методов и средств исследования органических соединений, позволяющих с высокой степенью достоверности установить, как структуру молекулы, так и предсказать ее свойства, поведение их в многокомпонентных углеводородных системах. После освоения данного курса магистрант сможет ориентироваться в способах определения состава и структуры органических компонентов нефти и газа, выбрать наиболее оптимальный метод аналитического контроля технологического процесса в производстве таких веществ и переработке топлива, а также расширит знания о взаимовлиянии компонентов нефтяных систем, участвующих в каждом конкретном технологическом этапе, включая добычу, подготовку, хранение, транспорт и переработку нефти.

**Задачами дисциплины являются:**

- формирование способности обосновывать оптимальный выбор метода, схемы анализа, условий регистрации аналитического сигнала на основе теоретических положений инструментальных методов анализа;
- формирование творческого мышления, объединение фундаментальных знаний основных законов, лежащих в основе инструментальных методов анализа с последующим выполнением качественного и количественного анализов, математической обработкой результатов анализа с учетом метрологических характеристик;
- формирование навыков и умений самостоятельно выделять конкретное содержание в прикладных задачах профессиональной деятельности, и успешно их применять в работе на производстве.

В процессе освоения данной дисциплины магистрант формирует следующие общепрофессиональные компетенции и индикаторы их достижения (ОПК, ИД):

Категория (группа) общепрофессиональных компетенций	Код и наименование общепрофессиональной компетенции	Код и наименование индикатора достижения общепрофессиональной компетенции
1	2	3
Научные исследования и разработки	ОПК-1 Способен организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок	ИД-1 <sub>ОПК-1</sub> Знает методологические основы научного знания ИД-2 <sub>ОПК-1</sub> Умеет использовать методы научного исследования при решении научных задач ИД-3 <sub>ОПК-1</sub> Владеет методами научного исследования
Профессиональная методология	ОПК-2 Способен использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты	ИД-1 <sub>ОПК-2</sub> Знает принципы работы основных приборов в инструментальных методах химического анализа ИД-2 <sub>ОПК-2</sub> Умеет применять приобретенные практические навыки в профессиональной деятельности для решения конкретных задач ИД-3 <sub>ОПК-2</sub> Владеет способами обработки полученных результатов и анализа их с учетом имеющихся литературных данных

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

### Введение. Предмет, задачи и методы анализа

Любое вещество состоит из одного или нескольких химических элементов. Установление качественного и количественного состава вещества является задачей химического анализа, который, в зависимости от поставленных целей и используемых методов, делится на качественный и количественный анализ.

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических и физико-химических методов. При обнаружении какого-либо компонента фиксируют появление аналитического сигнала – образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т.д. В химических методах обнаружения аналитический сигнал наблюдают, главным образом, визуально. Используемые химические реакции, сопровождающиеся внешним эффектом, называют аналитическими реакциями. Химические реакции проводятся двумя способами: «мокрым путем» – в растворе, и «сухим путем» – с твердыми веществами без использования растворителей. При анализе физическими методами свойства вещества изучают с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный, люминесцентный, рентгеноструктурный анализ. С помощью физико-химических методов изучают явления, происходящие при химических реакциях. В настоящее время в химическом анализе все большее значение приобретают методы компьютерного и математического моделирования.

Для анализа используется часть исследуемого материала, химический состав которого аналогичен составу всего вещества, называемую пробой. По размеру пробы, используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ.

**Аналитическая проба** – это отобранная для анализа часть объекта исследования. Она должна быть представительной, т. е. достаточно точно отражать хим. состав объекта. Задача обеспечения представительности не возникает лишь в том случае, если объект вполне однороден по хим. составу. Этому условию практически могут удовлетворять лишь хорошо перемешанные газы или жидкости. Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Это горные породы, рудные и нерудные полезные ископаемые, продукты и отходы металлургического и химического производств, почвы, природные воды, технологические растворы, воздух и другие газы, продукты питания, лекарственные препараты и др.

Для получения аналитической пробы осуществляют комплекс операций, предусмотренных методиками анализа. Пробоотбор – начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы неоднородность и требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта.

Важными характеристиками реакций и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое можно обнаружить данным методом с допустимой погрешностью. На практике пользуются пределом обнаружения при доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным. Предел обнаружения зависит от условий протекания процесса: рН среды, концентрации реагентов, температуры, времени наблюдения и др.

Чувствительность – изменение сигнала при изменении концентрации или количества вещества.

Избирательность – способность обнаружить в данных условиях только одно вещество или небольшое количество веществ. По избирательности реагенты разделить на три группы:

- Специфические – реагенты, взаимодействующие с одним веществом, например, крахмал для обнаружения йода.
- Избирательные – реагенты, взаимодействующие с небольшим числом ионов, например,  $H_2O_2$  в кислой среде для обнаружения  $Ti(IV)$ ,  $V(V)$ ,  $Mo(VI)$ .

- Групповые – реагенты, служащие для отделения одной группы ионов от другой, например,  $H_2SO_4$  для обнаружения Ca, Sr, Ba.

Анализ сложных смесей осуществляется систематическим или дробным методом. При систематическом ходе анализа соблюдают определенную последовательность выполнения аналитических операций.

Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

1. Правильность результатов анализа – получение результатов, близких к достоверным.
2. Воспроизводимость анализа – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях.
3. Экспрессность – быстрота выполнения анализа.
4. Реактив не должен вступать во взаимодействие с другими присутствующими в смеси веществами. Посторонние вещества не должны искажать результатов анализа.
5. Чувствительность – реактивы должны обнаруживать малые количества определяемой составной части.

Из большого числа реакций для аналитических целей служат только некоторые, удовлетворяющие следующим требованиям:

- Наличие легко наблюдаемого внешнего эффекта.
- Реакция должна протекать достаточно быстро.
- Реакция должна быть практически необратимой.
- Реакции должны обладать высокой чувствительностью.
- Реакции должны обладать высокой избирательностью.

Вычисления являются заключительной стадией каждого анализа. Любые данные, получаемые с помощью измерений всегда приближенны, поэтому запись результатов измерений и вычислений необходимо производить с определенной точностью, при которой последняя цифра результата недостоверна.

Все методы анализа можно разделить на химические, физико-химические и физические.

В химических методах анализа используют донорно-акцепторные реакции с переносом протона, электронной пары, а также процессы осаждения-растворения и экстракции. Аналитический сигнал фиксируют визуально.

В физико-химические методы анализа включают электрохимические, спектроскопические (оптические), люминесцентные, кинетические, термометрические. Аналитический сигнал в этих методах измеряют, он возникает с участием внешних электронов и функционально связан с природой и концентрацией вещества.

Физические методы включают спектроскопические (не оптические), ядерно-физические и радиохимические. В этих методах возникновение аналитического сигнала связано с участием внутренних электронов или ядер атомов.

### Химические методы количественного анализа

#### *Гравиметрический метод анализа.*

В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов.

Гравиметрический метод обеспечивает высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определения требуют больших затрат времени.

Гравиметрические определения делят на три вида:

1. Определяемую составную часть выделяют и взвешивают.
2. Определяемую составную часть удаляют, а остаток взвешивают.
3. Определяемую составную часть превращают в химическое соединение – гравиметрическую форму – и взвешивают.

Третий тип определения является наиболее распространенным.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение (используется метод осаждения). Осадок выделяют, высушивают, прокаливают и взвешивают. В ходе определения можно выделить две формы вещества: осаждаемую и гравиметрическую. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется осаждаемой формой. Соединение, в виде которого происходит взвешивание, называется гравиметрической формой.

Гравиметрические методы, связанные с получением осадков, включают следующие операции:

- 1) отбор средней пробы;
- 2) расчет навески;
- 3) взятие навески;
- 4) растворение навески;
- 5) осаждение;
- 6) фильтрование и промывание осадка;
- 7) высушивание, озоление и прокаливание осадка;
- 8) расчет результатов анализа.

#### ***Титриметрические методы анализа.***

Титриметрический анализ является методом количественного анализа, основанный на точном измерении объемов реагирующих веществ. **Титрование** – это процесс приливания раствора с известной концентрацией к раствору с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентного количества. Для проведения титриметрических определений необходимы растворы с точно известной концентрацией, которые называют стандартными или титрованными. Приготовить стандартный раствор можно тремя способами:

- по точной навеске, если вещество устойчиво, хорошо растворимо, является химически чистым и его состав строго соответствует определенной формуле;
- по приближенной навеске с последующей стандартизацией раствора по первичному стандарту;
- из фиксанала.

В зависимости от типа используемых химических реакций различают следующие методы титриметрического анализа:

- методы кислотно-основного титрования, основанные на реакции нейтрализации;
- методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем;
- методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;
- методы осаждения, основанные на образовании малорастворимых соединений;

Важнейшим моментом в титриметрическом анализе является установление точки эквивалентности. В этой точке концентрации реагирующих веществ эквивалентны. Для установления точки эквивалентности используют разные способы индикации: самоиндикация; специальные индикаторы; физико-химические способы.

*В методах кислотно-основного титрования* используют индикаторы – химические соединения, изменяющие окраску в зависимости от среды раствора (от величины рН). Наиболее известными среди них являются лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Выбор индикатора для данного определения осуществляется на основании кривых титрования. Кривая кислотно-основного титрования показывает зависимость рН раствора от степени его оттитрованности и характеризуется скачком титрования и точкой эквивалентности. Индикатор может быть применим в том случае, если интервал значений рН, в котором меняется окраска индикатора, лежит в области скачка титрования. В зависимости от природы титранта кислотно-основное титрование подразделяется на алкалометрическое (титрант щелочь) и ацидиметрическое (титрант сильная кислота) титрование.

Методом кислотно-основного титрования определяют кислоты, основания, соли, подвергающиеся гидролизу, азот и серу в органических соединениях и т. д.

*Методы комплексонометрии* основаны на реакциях комплексообразования с участием комплексонов. Комплексоны – это производные аминополикарбонновых кислот, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и другими катионами металлов. Наиболее частое применение в качестве титранта находит двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, комплексон III, трилон Б). С ионами металлов ЭДТА образует внутрикмоплексные соли.

Для фиксирования точки эквивалентности в качестве индикаторов используют металлохромные индикаторы, изменяющие окраску в зависимости от концентрации иона металла. Наиболее часто применяют мурексид и хромоген черный (эриохром черный Т). Мурексид в основном используют для определения ионов кальция, меди и никеля. Титрование проводят в щелочной среде при  $\text{pH} \approx 12$ . Эриохром чёрный в щелочной среде ( $\text{pH} = 8$ ) образует с ионами металлов комплексы винно-красного цвета.

Комплексонометрическое определение, например жесткости, основано на образовании прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

Кривые комплексонометрического титрования обычно представляют в осях зависимости  $\text{pM} = -\lg[\text{M}]$  от степени оттитрованности  $f$ . Применяют прямое и обратное титрование, а также вытеснительное и косвенное. Методом комплексонометрического титрования определяют в основном содержание катионов металлов.

*Методы окислительно-восстановительного титрования* основаны на использовании окислительно-восстановительных реакций (ОВР). В качестве титрантов используют растворы окислителей (окислительное титрование) и восстановителей (восстановительное титрование). Обычно рекомендуется готовить стандартные растворы с концентрацией 0,05 моль экв/л. *Фактор эквивалентности* в окислительно-восстановительном титровании показывает, какая доля частицы эквивалентна одному электрону в полуреакции.

Кривые титрования окислительно-восстановительного показывают зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $E_{\text{Ox/Red}}$  от степени оттитрованности  $f$ . Для установления конечной точки титрования используют: 1 – исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества; 2 – окислительно-восстановительные и специфические индикаторы; 3 – инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.). В зависимости от титранта окислительно-восстановительное титрование подразделяют на следующие виды: перманганатометрия, йодометрия, дихроматометрия, броматометрия.

*Методы осадительного титрования* основан на реакциях, в результате которых получают малорастворимые осадки. Методы имеют ограниченное применение. Многие химические реакции сопровождаются выпадением осадков. Но не все реакции осаждения применимы в объемном анализе, так как многие из них не отвечают требованиям в отношении характера осадка, полноты осаждения и возможности подбора подходящего индикатора. Кривые титрования в осадительном титровании строят в координатах  $\text{p}[A] - f$  (логарифмические кривые, где А осаждаемый ион) или  $[A] - f$  (линейные кривые). Существуют разные способы установления конечной точки титрования в осадительном титровании: метод Мора (аргентометрия), метод Фаянса (титрование с адсорбционными индикаторами), метод Фольгарда (роданометрия), метод Гей-Люссака (основан на визуальном наблюдении просветления раствора в ТЭ или равного помутнения вблизи ТЭ).

#### **Методы разделения веществ**

*Экстракция* – это процесс разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении между двумя несмешивающимися фазами, водной и органической. Органическое вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называется *экстрагентом*. Для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента добавляют разбавитель – инертный органический растворитель. Органическая фаза, содержащая экстрагируемое соединение, и отделенная от водной фазы, называется *экстрактом*. Процесс экстракции основан на законе распределения и характеризуется коэффициентом распределения. Коэффициент распределения,  $D$  – это отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его общей концентрации в водной фазе.

$$D = C_{\text{O}}/C_{\text{B}}$$



Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция. Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность. Для проведения экстракции используют делительные воронки.

К методам разделения относят и *хроматографические* методы анализа. Но так как эти методы получили в последние годы более широкие функции в связи с расширением приборного обеспечения, их стали выделять в отдельный вид методов физико-химического анализа.

### **Физико-химические методы анализа**

#### **Хроматографические методы анализа.**

Успешное исследование химического состава нефтей возможно лишь при условии разработки надежных методов разделения их на группы химически однородных соединений. Одним из таких методов является метод хроматографии, впервые разработанный М.С. Цветом в 1903 г. и нашедший сегодня широкое применение для разделения таких сложных систем, как нефтяные, на группы соединений, а также для установления их состава на молекулярном уровне.

#### ***Общая характеристика, особенности и теоретические основы хроматографии.***

*Хроматография* – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной. В качестве неподвижной фазы (н.ф.) используют твердый сорбент или пленку жидкости, нанесенную на носитель. Подвижной фазой (п.ф.) может быть газ или жидкость. Хроматографические методы классифицируют по различным признакам.

1. По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз: газовая (газо-жидкофазная, газо-твердофазная), жидкостная (жидко-жидкостная, жидкостно-твердофазная, жидкостно-гелевая).

2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.

3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

4. В зависимости от способа хроматографирования различают следующие виды хроматографии: элюентная (проявительная) хроматография; вытеснительная хроматография; фронтальная хроматография.

Многообразие видоизменений и вариантов хроматографического метода вызывает необходимость их систематизации или классификации. В настоящее время общепринятыми являются следующие классификации:

1. По агрегатному состоянию фаз

2. По методике проведения эксперимента.

По второму принципу различают три вида хроматографии:

1) Проявительную или элюентную.

2) Фронтальную.

3) Вытеснительную.

Чаще всего используется *проявительный способ хроматографирования*. Он заключается в том, что в непрерывный поток подвижной фазы (элюента) вводят смесь веществ, которые адсорбируются лучше элюента. По мере движения элюента через колонку с сорбированными веществами они перемещаются вдоль слоя сорбента с различной скоростью и, наконец, выходят из неё отдельными зонами, разделёнными элюентом. По цели проведения хроматографического процесса различают: *аналитическую хроматографию* – самостоятельный метод разделения, качественного и количественного анализа веществ; *препаративную хроматографию* для выделения чистых веществ из смеси.

*Метод газовой хроматографии* получил наибольшее распространение, поскольку для него наиболее полно разработаны теория и аппаратное оформление. Газовая хроматография – это гибридный метод, позволяющий одновременно проводить и разделение, и определение компонентов смеси. В качестве подвижной фазы (*газа-носителя*) используют газы, их смеси или соединения, находящиеся в условиях разделения в газообразном или парообразном состоянии. В качестве неподвижной фазы используют твёрдые сорбенты (*газоадсорбционная хроматография*) или жид-

кость, нанесённую тонким слоем на поверхность инертного носителя (*газожидкостная хроматография*).

Достоинства аналитической газовой хроматографии:

- возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных смесей;
- высокая чёткость разделения и экспрессивность;
- возможность исследования микропроб и автоматической записи результатов;
- возможность анализа широкого круга объектов – от лёгких газов до высокомолекулярных органических соединений.

Газовый хроматограф (рис. 1) состоит из следующих узлов: 1 – баллон с газом-носителем; 2 – блок подготовки газов; 3 – устройство для ввода пробы (инжектор); 4 – термостат с хроматографической колонкой; 5 – интегратор; 6 – детектор; 7 – усилитель; 8 – регистратор.

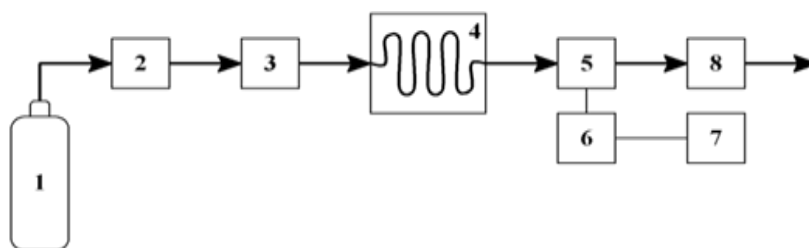


Рисунок 1 – Блок-схема газового хроматографа

Результатом «газового» хроматографирования является получение хроматограмм (хроматограмма представляет собой набор пиков разной интенсивности и ширины, с соответствующим их положением в осях ординат: ось абсцисс – время удерживания  $t_R$ , ось ординат – отклик детектора), при интерпретации которых получают как качественные, так количественные результаты по анализируемой смеси (рис 2).

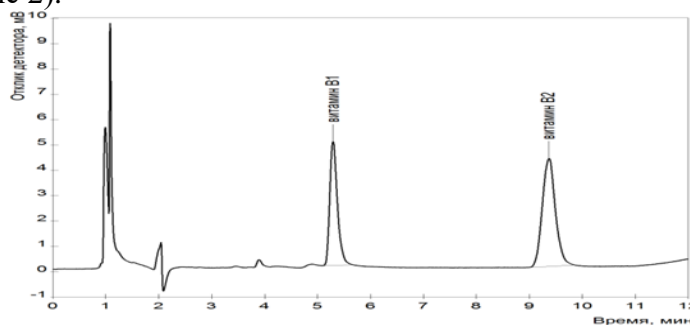


Рисунок 2 – Хроматограмма для двух компонентов смеси

Каждый пик на хроматограмме характеризуется двумя основными параметрами:

1. Время удерживания ( $t_R$ ) – это время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума хроматографического пика. Оно зависит от природы вещества и является качественной характеристикой.

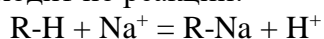
2. Высота ( $h$ ) или площадь ( $S$ ) пика  $S = \frac{1}{2} \omega \times h$ .

Высота и площадь пика зависят от количества вещества и являются количественными характеристиками. Время удерживания складывается из двух составляющих – времени пребывания веществ в подвижной фазе ( $t_m$ ) и времени пребывания в неподвижной фазе ( $t_s$ ).

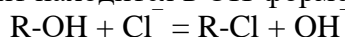
Для проведения бумажной хроматографии используют хроматографическую бумагу – это фильтровальная бумага особой плотности и чистоты. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Неподвижной фазой чаще всего является вода. Подвижная жидкость поднимается по бумаге за счет капиллярных сил и одновременно происходит миграция компонентов исследуемой смеси. Наиболее полного разделения веществ достигают, если их  $R_f$  (величина, которая равна отношению расстояния, пройденного веществом, к расстоянию, пройденному

растворителем) значительно различаются. Максимальная длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в смесях.

Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества, ионообменники (иониты), при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. Катионообменники обмениваются с раствором катионами, а анионообменники – анионами. Катионообменники (катиониты) содержат в своем составе ионогенные группы кислотного характера:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  и другие. Химическую формулу катионообменника можно изобразить как  $\text{R-H}$  или  $\text{R-Na}$ , где  $\text{R}$  – полимерная матрица. В первом случае ионит находится в  $\text{H}$ -форме, во втором – в  $\text{Na}$ -форме. Обмен катионами происходит по реакции:



Анионообменники (аниониты) содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера. Их химические формулы могут быть изображены как  $\text{R-OH}$  или  $\text{R-Cl}$ . В первом случае анионит находится в  $\text{OH}$ -форме, во втором – в  $\text{Cl}$ -форме. Обмен анионами происходит по реакции:



В качестве неподвижной фазы используют неорганические и органические ионообменные материалы, в качестве подвижной фазы – водные растворы.

Инструментальные методы хроматографического анализа высокого класса, в частности, газовая и жидкостная в последние годы получили широкое применение как высокоэффективные методы не только разделения, но и идентификации, и анализа.

а) Жидкостная хроматография (ЖХ). Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

С помощью *жидкофазной (адсорбционной)* хроматографии возможно разделение парафиново-циклопарафиновых и ароматических УВ, деление последних на группы соединений с различной степенью цикличности, выделение из нефти бензольных и спирто-бензольных смол и др. Этот метод позволяет также выделять кислородные, сернистые и азотистые соединения и получать их в относительно чистом виде для дальнейшего исследования.

Различные вещества, называемые адсорбентами (силикагель, алюмогель, уголь, цеолиты), обладающие хорошо развитыми поверхностями (от 200–600 м<sup>2</sup>/г), способны селективно адсорбировать различные классы углеводородов, различающиеся полярностью, из растворов.

Жидкостно-адсорбционная хроматография, при которой неподвижной фазой является твердое тело (силикагель), а подвижной – жидкость, может быть проведена тремя методами: элюентным (метод промывания), фронтальным и вытеснительным. При хроматографическом разделении нефтей и нефтяных фракций обычно применяются комбинации этих методов, особенно часто – метод промывания для углеводородной части с методом вытеснения для смолистой.

Хроматографическое разделение проводят, пропуская исследуемую нефтяную фракцию или нефть через колонку, заполненную адсорбентом. Так, если мы поместим смесь ароматических и парафиновых углеводородов на силикагель, то из колонки сначала выйдут парафиновые и нафтеновые УВ как наименее полярные, затем ароматические УВ со все возрастающим количеством циклов в молекуле. В свою очередь, среди ароматических углеводородов чем больше длина боковой цепи ароматического УВ, тем меньше адсорбция. Например, децилбензол адсорбируется хуже толуола и т.д. При разделении нефти последними элюируют смолистые вещества. Смолы также разделяются на силикагеле на нейтральные, бензольные и спирто-бензольные (десорбируются последовательно  $n$ -гексаном, бензолом и спирто-бензольной смесью соответственно).

Адсорбированные продукты десорбируют при помощи жидкостей, обладающих большей поверхностной активностью, чем адсорбированное вещество. Например, для десорбции ароматических УВ добавляют более полярный растворитель, который адсорбируется сильнее (спирт, воду): он занимает место ароматических УВ и таким образом их вытесняет.

Для успешного проведения хроматографического анализа большое значение имеют правильный выбор адсорбента и его подготовка. Для увеличения поверхности адсорбента его следует применять в измельченном виде. Активность полярного адсорбента сильно падает по мере его увлажнения, поэтому силикагель должен быть хорошо высушен.

*Высокоэффективная жидкостная хроматография* (ВЭЖХ, англ. *HPLC, High performance liquid chromatography*) – один из эффективных методов разделения сложных смесей веществ, широко применяемый как в аналитической химии, так и в химической технологии. Основой хроматографического разделения является участие компонентов разделяемой смеси в сложной системе Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий (преимущественно межмолекулярных) на границе раздела фаз. Как способ анализа, ВЭЖХ входит в состав группы методов, которая, ввиду сложности исследуемых объектов, включает предварительное разделение исходной сложной смеси на относительно простые. Полученные простые смеси анализируются затем обычными физико-химическими методами или специальными методами, созданными для хроматографии.

Принцип жидкостной хроматографии состоит в разделении компонентов смеси, основанном на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна (элюент).

Отличительной особенностью ВЭЖХ является использование высокого давления (до 400 бар) и мелкозернистых сорбентов (обычно 3 – 5 мкм, сейчас до 1,8 мкм). Это позволяет разделять сложные смеси веществ быстро и полно (среднее время анализа от 3 до 30 мин).

Метод ВЭЖХ находит широкое применение в таких областях, как химия, нефтехимия, биология, биотехнология, медицина, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, производство лекарственных препаратов и во многих других.

По механизму разделения анализируемых или разделяемых веществ ВЭЖХ делится на адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную, лигандообменную и другие.

Следует иметь в виду, что в практической работе разделение часто протекает не по одному, а по нескольким механизмам одновременно. Так, эксклюзионное разделение бывает осложнено адсорбционными эффектами, адсорбционное – распределительными, и наоборот. При этом чем больше различие веществ в пробе по степени ионизации, основности или кислотности, по молекулярной массе, поляризуемости и другим параметрам, тем больше вероятность проявления другого механизма разделения для таких веществ.

Обращённо-фазовая ВЭЖХ (англ. *RP-HPLC* от англ. *Reversed Phase* — обратная фаза) проводится с использованием неполярной стационарной фазы и полярных (водных) растворителей. Стационарная фаза – это обычный силикагель, поверхность которого была модифицирована с  $\text{RMe}_2\text{SiCl}$ , где R – прямая цепочка алкильных групп, таких как  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  или  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Соответственно различают колонки с материалом RP-18 и/или RP-8. С подобными стационарными фазами, время удерживания больше для менее полярных молекул, в то время как полярные молекулы вымываются быстрее (раньше в аналитической ВЭЖХ). Возможно увеличить время удерживания путём добавления большего количества воды в подвижную фазу, делая таким образом средство гидрофобного анализируемого вещества к гидрофобной стационарной фазе сильнее, относительно теперь более гидрофильной подвижной фазы. Похожим образом возможно уменьшить время удерживания путём добавления большего количества органического растворителя к элюенту (подвижной фазе). Обращённо-фазовая ВЭЖХ используется так часто, что зачастую неправильно описывается как просто ВЭЖХ (HPLC) без каких-либо дополнительных обозначений. В фармации обращённо-фазовая ВЭЖХ используется как обязательный метод анализа лекарственных препаратов перед их выпуском.

В качестве матриц в ВЭЖХ используются неорганические соединения, такие как оксид кремния (силикагель) или оксид алюминия, либо органические полимеры, такие как полистирол (сшитый дивинилбензолом) или полиметакрилат. Силикагель, конечно, в настоящее время общепризнан.

Основные характеристики матрицы:

- Размер частиц (мкм);
- Размер внутренних пор (Å, нм).

Получение силикагеля для ВЭЖХ:

1. Формование микросфер поликремнёвой кислоты;
2. Сушка частиц силикагеля;

### 3. Воздушное сепарирование.

Частицы сорбента:

- Регулярные (сферические): выше устойчивость к давлению, выше стоимость;
- Несферические: ниже устойчивость к давлению.

Размер пор в ВЭЖХ – один из наиболее важных параметров. Чем меньше размер пор, тем хуже их проницаемость для молекул элюируемых веществ. А следовательно, тем хуже сорбционная ёмкость сорбентов. Чем крупнее поры, тем, во-первых, меньше механическая устойчивость частиц сорбента, а, во-вторых, тем меньше сорбционная поверхность, следовательно, хуже эффективность.

#### б) Газовая хроматография.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) является в настоящее время важнейшим аналитическим методом при химических, геохимических исследованиях, при разделении и исследовании углеводородного сырья.

ГЖХ, открытая в 1952 г. А. Джеймсом и А. Мартином, наиболее широко применяется, по сравнению с другими хроматографическими методами, в нефтехимии и нефтепереработке, в геохимии нефти, как самостоятельно, так и совместно с другими физико-химическими и физическими методами анализа. Это обусловлено следующими преимуществами данного метода:

1. Высокая разделительная способность;
2. Высокая чувствительность – метод позволяет определить микропримеси с концентрацией до 10<sup>-10</sup>%;
3. Быстрота анализа;
4. Малый размер пробы, необходимый для анализа (десятые доли микролитра);
5. Достаточно высокая точность анализа;
6. Сравнительная простота аппаратного оформления.

ГЖХ – метод имеет очень много общего с перегонкой. Но здесь берется очень мало вещества (микролитр и меньше), в котором сотни различных компонентов разделяются на колонке эффективностью несколько тысяч теоретических тарелок. Для сравнения: у ректификационной колонки всего 30–70 теоретических тарелок.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений, основанный на распределении вещества между двумя фазами; одна из этих фаз является неподвижной, с большой поверхностью, а другая – газ, протекающий через неподвижную фазу.

Если неподвижная фаза твердая, то мы говорим о газoadсорбционной хроматографии. Разделение в этом случае определяется адсорбционными свойствами наполнителя колонки по отношению к разделяемым соединениям, преимущественно газам. Наиболее употребляемые наполнители – силикагель, молекулярные сита, активированный уголь.

Если неподвижная фаза – жидкость, то мы говорим о газожидкостной хроматографии. В этом случае жидкая фаза распределяется в виде тонкой пленки на поверхности инертного твердого носителя, и основой разделения служит распределение вещества пробы между пленкой жидкости и газовой фазой. Если жидкость нанесена на инертный адсорбент, такие колонки называются насадочными, а если жидкость нанесена на капиллярную колонку – это капиллярные колонки. Используются обычно капиллярные колонки длиной от 30 до 100 м и диаметром 0,2–0,25 мм. Капиллярные колонки значительно более эффективные, чем насадочные, поэтому для анализа таких сложных многокомпонентных смесей, как нефть и нефтепродукты в последнее время применяют так называемые капиллярные колонки с привитой фазой. Здесь жидкая фаза химически связана с кварцевой колонкой. Такие колонки обычно еще эффективнее.

Анализируемая проба подается в испаритель с помощью микрошприца и разделяется в хроматографической колонке, находящейся в термостате. Соединение, у которого упругость пара больше, быстрее пройдет через колонку. Это можно представить и так: если вещество – лодка с парусом, то чем длиннее и больше парус, тем быстрее пойдет лодка. Парус в лодке – это упругость паров вещества.

Детектор информирует о составе выходящей смеси. Площадь каждого пика пропорциональна его концентрации в исходной смеси. Главное – узнать, какое соединение показывает этот пик, т.е. идентифицировать соединение. Допустим, у нас имеются: н-гексан и н-гептан. Мы добавляем определенное количество н-гексана в смесь и, в случае увеличения одного из этих пиков, определяем его время удерживания.

При анализе углеводородного состава методом ГЖХ самым чувствительным детектором является пламенно-ионизационный (ПИД). Сигнал пламенно-ионизационного детектора чувствителен фактически ко всем соединениям, за исключением He, Ar, Kr, Ne, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>. Следует обратить особое внимание на отсутствие чувствительности к воздуху, H<sub>2</sub>O и CS<sub>2</sub>. Перечисленные соединения можно анализировать с помощью детектора по теплопроводности (катарометра).

Площади пиков компонентов в общем случае не прямо пропорциональны процентному содержанию, т.е. для анализа различных классов углеводородов требуется применение поправочных коэффициентов, в связи с чем необходимо их определение. Определив эти коэффициенты раз и навсегда, их можно использовать для расчета процентного состава смеси. В связи с тем, что разные детекторы работают по различному принципу, поправочные коэффициенты должны быть рассчитаны для каждого детектора.

Поскольку чувствительность ПИД не зависит от температуры, газ-носителя и его скорости, для расчета содержания веществ в весовых процентах может быть использована таблица со справочными данными. При этом предполагается, что поправочный коэффициент для бензола равен 1.0.

Для определения так называемого «отпечатка пальцев нефти» проводят анализ н-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub> и изопренанов в сырых нефтях и конденсатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Суть метода состоит в получении полной хроматографической картины концентрационного распределения нормальных и изопреноидных алканов нефти в диапазоне элюирования нормальных алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>36</sub>.

Метод газовой хроматографии открывает широкие возможности для разделения смесей веществ на отдельные компоненты. Кроме того, этот метод позволяет проводить идентификацию веществ, определение количественного состава и выделение отдельных фракций компонентов. Применение капиллярных колонок позволяет достичь такого разделения некоторых смесей, которое другими методами осуществить не удастся.

Одной из задач, с которой встречается хроматографист, является идентификация многочисленных хроматографических пиков.

Наиболее надежным методом идентификации углеводородов является добавление предполагаемых индивидуальных эталонных углеводородов в исследуемую смесь.

### **Спектральные методы анализа.**

#### ***Введение в спектральный анализ, общие положения. Спектрофотометрия.***

Спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет частота сигнала (интенсивное свойство), связанная с природой вещества, количественную – интенсивность сигнала (экстенсивное свойство), зависящая от его количества.

*Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим излучением, с разными частотами – полихроматическим.*

Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет **спектральную линию**. Совокупность всех спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее **спектр**. Если спектр обусловлен энергетическим переходом из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, то спектр называется спектром **поглощения (абсорбционным)**, а при переходе из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией – спектром испускания. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называются **эмиссионными**. Спектры

испускания нетермически возбужденных частиц (квантами света, электронами) называются спектрами люминесценции. Последние разделяют на спектры флуоресценции и фосфоресценции. Быстрое спонтанное испускание фотонов возбужденной частицей (без изменения спина электронов) называется *флуоресценцией*, а замедленное (с изменением спина электронов) – *фосфоресценцией*.

Методы анализа, основанные на изменениях энергетического состояния атомов веществ, входят в группу **атомно-спектроскопических методов**, различающихся по способу получения и регистрации сигнала.

– Оптические методы основаны на использовании энергетических переходов внешних (валентных) электронов. Общим для них является необходимость предварительной атомизации (разложение на атомы) вещества. К ним относят атомно-эмиссионную, атомно-флуоресцентную и атомно-абсорбционную спектроскопию.

– Рентгеновские методы основаны на энергетических переходах внутренних электронов атомов. В зависимости от способа получения и регистрации сигнала различают рентгеноэмиссионную, рентгеноабсорбционную и рентгенофлуоресцентную спектроскопию. Разновидности этих методов – оже-спектроскопию, рентгеновский электронно-зондовый анализ, электронную спектроскопию – используют в основном для исследования строения веществ. Рентгеновские методы не требуют атомизации вещества и позволяют исследовать твёрдые пробы без предварительной подготовки.

– Ядерные методы основаны на возбуждении ядер атомов.

Спектральные сигналы наблюдают и регистрируют (записывают, фотографируют, измеряют и т.д.) с помощью спектральных приборов.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют спектроскопические методы, использующие оптический диапазон шкалы электромагнитных волн. Регистрация сигналов в ультрафиолетовой ( $\lambda = 100 - 400$  нм) и видимой ( $\lambda = 400-750$  нм) части спектра осуществляется фотометрическими методами, которые в зависимости от типа используемого прибора делятся на спектрофотометрический и фотоэлектроколори-метрический.

#### ***Атомная эмиссионная спектроскопия. Эмиссионная фотометрия пламени.***

Атомные эмиссионные спектры состоят из отдельных линий, поэтому их называют «линейчатыми». Для каждого элемента характерен свой вид спектра. Спектры атома и иона различаются, т. к. у них разное электронное строение. Атомные эмиссионные спектры обусловлены только *спонтанными (самопроизвольными)* электронными переходами в термически возбуждённых атомах. Если атомной системе сообщить энергию, то электроны атомов переходят в возбуждённое состояние. Через  $10^{-8}$  с они спонтанно возвращаются в основное состояние. При этом избыточная энергия испускается в виде квантов света с частотой  $\nu = \Delta E / h$ .

Основные характеристики линий эмиссионного спектра:

1. *Длина волны ( $\lambda$ )* – используются для качественного анализа, зависит

от энергии перехода:  $\lambda = hc/\Delta E$

2. *Интенсивность линии ( $I$ )* – используются для количественного анализа, зависит от энергии перехода, числа частиц и вероятности перехода:

$$I = h\nu \times AN^* = \Delta E \times AN^*,$$

где  $A$  – вероятность спонтанного перехода;  $N^*$  – концентрация возбуждённых частиц.

Наибольшей интенсивностью отличаются резонансные линии, поскольку вероятность спонтанного перехода  $E_1 \rightarrow E_0$  наиболее высока. Поэтому в аналитической химии необходимо вести анализ в области малых концентраций. Для получения атомного эмиссионного спектра необходимо:

- *атомизировать вещество* (перевести его в атомарное состояние);
- *возбудить* полученные атомы.

При этом энергия, затраченная на возбуждение, должна быть меньше потенциала ионизации, иначе получится спектр иона.

Регистрация атомных эмиссионных спектров проводится двумя способами:

- *фотографическим*, при котором мерой интенсивности служит степень почернения фо-

тоэмульсии;

– *фотоэлектрическим*, при котором мерой интенсивности служит величина электрического сигнала (*сила фототока*). По закону Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности излучения:  $i = k \times I$ .

*Эмиссионная фотометрия пламени*. Пламенную фотометрию в анализе впервые применил Янсен в 1870 г. Метод эмиссионной фотометрии пламени основан на измерении интенсивности света, излучаемого возбуждёнными частицами (атомами или молекулами) при введении вещества в пламя горелки. Аналитические возможности метода – определение щелочных и щелочноземельных металлов. Они ограничены возможностями источника возбуждения – пламени. Оно обладает меньшей энергией возбуждения, чем другие источники (дуга, искра и т. п.), поэтому в пламени возбуждаются только элементы с низким потенциалом возбуждения. Принцип метода заключается в следующем. Анализируемый

раствор распыляют в виде аэрозоля в пламя горелки. Возникающее излучение определяемого элемента отделяется от постороннего с помощью светофильтра и, попадая на фотоэлемент, вызывает фототок, который измеряется с помощью микроамперметра

Основными узлами приборов эмиссионной фотометрии пламени являются *атомизатор*, *монохроматизатор*, *детектор* и *индикатор*. Атомизатор – это источник высокой температуры. В нём одновременно происходят *атомизация* пробы и *возбуждение* атомов. В качестве атомизатора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используется *газовая горелка*. Монохроматизатор – это устройство для получения монохроматического света. В нём значимый сигнал отделяется от мешающих сигналов. В качестве монохроматизатора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используются *светофильтры*. Детектор – это устройство для приёма и регистрации аналитического сигнала. В качестве детектора в приборах эмиссионной фотометрии пламени используются *фотоэлементы* и *фотоумножители*. Индикатор – это устройство для измерения аналитического сигнала. Чаще всего в этой роли выступает *микроамперметр*.

*Пламя* – это низкотемпературная равновесная плазма.

Основными характеристиками пламени являются его *состав* и *рабочая температура*.

В состав пламени всегда входят два газа:

- *горючий газ* – природный газ, метан, пропан, ацетилен и др.;
- *газ-окислитель* – воздух, кислород, озон, фтор и др.

Рабочая температура пламени колеблется в интервале 1700 – 3000 °С. Она зависит от состава горючей смеси, т. е. от природы обоих газов и их количественного соотношения в смеси. Часто используется пламя, имеющее состав природный газ – воздух. Оно является самым низкотемпературным: его рабочая температура составляет 1700–1800 °С. Температура пламени достаточна для атомизации большинства элементов, но её не хватает для возбуждения многих из них. Поэтому метод эмиссионной фотометрии пламени применяют только для наиболее более легко возбудимых элементов – щелочных и щелочноземельных металлов.

При введении вещества в пламя происходят сложные *физико-химические процессы*. Почти все они равновесные и зависят от температуры, протекают последовательно и параллельно. Аналитический сигнал формируется за счёт следующих процессов, которые протекают последовательно: 1 – *испарение растворителя* (в результате чего образуются твёрдые частицы вещества); 2 – *испарение твёрдых части* (в результате чего твёрдые частицы вещества переходят в газообразное состояние); 3 – *атомизация* (диссоциация молекул на атомы, в результате чего образуется атомный пар); 4 – *возбуждение свободных атомов*; 5 – *эмиссия* – возвращение атомов в основное состояние с выделением квантов света; 6 – *ионизация*. Ионизация приводит к уменьшению концентрации свободных атомов. 7 – *образование соединений* (результате химических реакций с компонентами пламени могут образоваться трудно диссоциирующие химические соединения); 8 – *самопоглощение (реабсорбция) света невозбуждёнными атомами*.

Аналитический сигнал формируют лишь *возбуждённые свободные атомы*. Любой фактор, понижающий их концентрацию, приводит к уменьшению АС.

Поскольку метод фотометрии пламени является чисто физическим, т. е. не требует проведения химических реакций, то для определения неизвестной концентрации невозможно применить кос-



венный приём – инструментальное титрование. Для этих целей применяются все остальные известные приёмы (прямые): *метод градуировочного графика*: график строят в координатах  $I - C$  или  $\lg I - \lg C$ ; *метод стандартов* (любой вариант); *метод добавок*: очень эффективен для уменьшения систематических погрешностей, вызванных физико-химическими помехами.

**Молекулярно-спектроскопические методы анализа** основаны на регистрации энергетических состояний молекулы, которые сложнее, чем у атома. Кроме движения электронов в атомах происходят и колебательные движения самих атомов, и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:  $E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронов, наименьший – энергия вращения молекулы:  $E_{эл} > E_{кол} > E_{вр}$ .

Переходы между энергетическими уровнями с изменением главного квантового числа являются электронными, между колебательными уровнями – колебательными, между вращательными – вращательными (соответственно спектры называются электронными, колебательными и вращательными).

Вращение молекул проявляется у веществ лишь в газообразном состоянии, в конденсированном состояниях (жидком и твердом) вращение затруднено.

По происхождению аналитического сигнала выделяют несколько молекулярно-спектроскопических методов: абсорбционную молекулярную, инфракрасную, люминесцентную, магнитную резонансную, фотоакустическую, рентгеновскую спектроскопию.

Спектральные сигналы наблюдают и регистрируют (записывают, фотографируют, измеряют и т.д.) с помощью спектральных приборов.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют спектроскопические методы, использующие оптический диапазон шкалы электромагнитных волн. Регистрация сигналов в ультрафиолетовой ( $\lambda = 100 - 400$  нм) и видимой ( $\lambda = 400-750$  нм) части спектра осуществляется фотометрическими методами, которые в зависимости от типа используемого прибора делятся на спектрофотометрический и фотоэлектроколориметрический.

**Фотометрический анализ** основан на переведении определяемого компонента в окрашенное соединение и измерении оптической плотности, или светопоглощения, полученного раствора. Его измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Уменьшение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (например, растворителя), а также рассеянием, отражением и т.д. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно компенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого).

Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации растворенного вещества и от толщины оптического слоя. Эта зависимость выражается основным законом колориметрии – законом Бугера-Ламберта-Бера: растворы одного и того же вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ .

Интенсивность окраски раствора можно охарактеризовать как отношение интенсивности  $I_0$  падающего света к интенсивности  $I$  света, прошедшего через раствор. Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием):  $T = I/I_0$ . Взятый с обратным знаком десятичный логарифм пропускания называется оптической плотностью ( $A$ ):  $-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I = A$ .

Графически зависимость оптической плотности раствора от его концентрации выражается прямой, называемой градуировочным графиком.

Очевидно, что молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$ , при фиксированном значении  $l$  является тангенсом угла наклона этой прямой и, следовательно, характеристикой чувствительности метода.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для разбавленных растворов. На результат определения влияют температура, концентрация вещества, присутствие посторонних электролитов, среда раствора.

Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи: 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн; 2) измерение поглощения света веществом.

Измерение оптической плотности абсорбционными приборами основано на сравнении сигнала от исследуемого раствора, светопоглощение которого принимается за нуль (раствор сравнения).

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и не регистрирующие.

Фотоколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ – области, оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Фотоэлектроколориметры используют чаще для проведения серийных определений концентраций веществ.

Колориметрические методы применяют для определения малых количеств веществ, при решении проблем технологического контроля, в санитарно-гигиеническом анализе, в анализе воздуха, воды, почвы.

*Приёмы нахождения неизвестной концентрации в фотометрических методах анализа.*

В фотометрических методах анализа можно использовать все известные приёмы нахождения концентрации по величине аналитического сигнала:

1. *Метод градуировочного графика.* Используется для серийных анализов. Делают минимум 5–8 измерений для стандартных растворов при  $\lambda = \text{const}$  и  $l = \text{const}$ . График строят в координатах  $A - C$ . Метод применяют даже в случае отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера. В этом случае график строят по большему числу точек.

2. *Метод стандартов* (молярного коэффициента, сравнения). Используют при одиночных определениях, причём метод двух стандартов (ограничивающих растворов) оказывается точнее.

3. *Метод добавок.* Используют для анализа реальных объектов любой вариант метода (расчётный или графический). Необходимым условием применимости метода является подчинение закону Бугера–Ламберта – Бера. При подборе величины добавки необходимо придерживаться условия:  $A_{x+\text{доб.}} - Ax \geq 0,1$ .

В качестве источников УФ-излучения применяют газоразрядные лампы – водородную, дейтериевую, ртутную, ксеноновую. Для получения света в видимой области используют обычные лампы накаливания с вольфрамовой спиралью. Особые источники излучения применяют в ИК-области. *Штифт Нернста* – это стержень из оксидов РЗЭ, нагретый до 1500 °С, а *глобар* – стержень из SiC, нагретый до 1300 °С. Они являются источниками теплового излучения.

Различные монохроматизаторы позволяют получать свет с разной степенью монохроматичности:

*Призмы* пропускают свет с одной длиной волны, т. е. строго монохроматический. Свет разлагается за счёт явления преломления. Призмы устанавливают на спектрофотометрах.

*Дифракционные решётки* пропускают узкую полосу света от 2–3 до 5–7 нм. Свет разлагается за счёт явлений дифракции и интерференции. Дифракционные решётки устанавливают на спектрофотометрах и современных моделях фотоколориметров.

*Светофильтры* пропускают более широкую полосу света 20–30 нм. Их устанавливают на фотоколориметрах.

Основное требование к материалу кювет – прозрачность в данной области спектра. Именно поэтому в УФ-области необходимо пользоваться кварцевыми кюветами, в видимой – стеклянными, а в ИК-области – кюветами, изготовленными из плавленных галогенидов. В качестве детектора в приборах абсорбционной спектроскопии, как и в приборах эмиссионной фотометрии пламени, используются фотоэлементы и фотоумножители. Принцип работы фотоэлементов основан на явлении *внешнего и внутреннего фотоэффекта*.

### **Масс-спектрометрический метод анализа.**

Масс-спектрометрия органических соединений (индивидуальных или находящихся в сложных смесях) остается наиболее чувствительным и наиболее информативным методом структурного анализа. Успешное применение этого метода к анализу нефтяных фракций и нефтепродуктов еще в 40-х годах оказалось на редкость удачным и дало толчок как развитию собственно масс-спектрометрии, так и решению многих проблем химии нефти (состав и структура нефти, ее происхождение, разведка и применение).

В масс-спектрометре органическое соединение (или их смесь) переводится в газообразное состояние, затем подвергается действию электронного (фотонного) удара или сильного электрического поля, в результате чего удаляется электрон с одной из молекулярных орбиталей и образуется положительно заряженный молекулярный ион. Обладая избыточной энергией, полученной, например, от ударяющего электрона (имеющего, как правило, энергию 50—100 эВ), этот ион распадается на заряженные и нейтральные осколки, первые из которых далее в магнитном (или ином) анализаторе делятся в зависимости от их массы (точнее, в зависимости от отношения массы частицы к ее заряду, последний обычно равен единице) и далее регистрируются. Массовое число, соответствующее исходному (молекулярному) иону и осколочным ионам, является точной и однозначной характеристикой исходной молекулы и ее фрагментов. Схема масс-спектрометра представлена на рисунке 3.

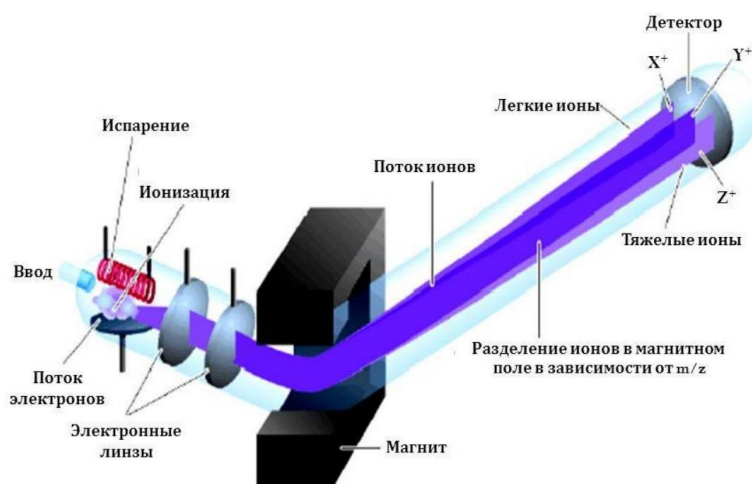


Рисунок 3 – Схема масс-спектрометра

Образование набора тех или иных осколочных ионов с данной распространенностью (концентрацией) однозначно характеризует структуру исходной молекулы, так что даже очень близкие по структуре соединения (например, изомерные углеводороды) дают свои неповторимые масс-спектры.

Два основных направления, по которым идет развитие и широкое применение масс-спектрометрии к анализу нефтяных фракций и нефтепродуктов, это определение группового или структурно-группового состава и определение структуры индивидуальных компонентов нефти, нефтепродуктов.

При определении группового состава сложных смесей, представленных в нефтяных фракциях, аналитическими характеристиками служат суммарные интенсивности пиков определенных серий так называемых характеристических ионов. Определение неизвестных концентраций различных типов соединений осуществляется решением системы линейных уравнений, учитывающих взаимные наложения их масс-спектров. Калибровочные коэффициенты – элементы матрицы этой системы уравнений – определяются на основании анализа узких фракций модельных смесей, а также с помощью математических моделей, основанных на эмпирических корреляциях масс-

спектров со структурой молекул. Анализ группового состава в конечном счете выводится из известных и все пополняемых масс-спектров индивидуальных соединений.

Основная особенность определения группового состава по сравнению с определением индивидуального состава заключается в том, что как калибровочные коэффициенты, так и аналитические характеристики смеси представляют собой средние значения определенных сумм пиков характеристических ионов для соответствующих выборок соединений — калибровочной и анализируемой. Поскольку калибровочная и анализируемая, выборки каждого типа соединений могут отличаться по набору соединений, входящих в них, это приводит к некоторому несоответствию калибровочных коэффициентов анализируемой смеси. В результате появляется добавочная ошибка определения неизвестных, помимо обычной случайной ошибки измерения аналитических характеристик. Чтобы уменьшить эту ошибку, необходимо увеличить число используемых аналитических характеристик. С этой целью уточняются масс-спектрометрические характеристики смесей путем расширения набора индивидуальных соединений, ближе подходящих по структуре к составляющим нефти.

В связи с появлением в последние годы все новых источников нефти расширяется круг исследователей, использующих рассмотренные методы определения группового или структурно-группового состава нефтяных фракций. Это, в особенности, относится к определению серусодержащих соединений вместе с ароматическими углеводородами и азотсодержащих соединений. В целом, масс-спектрометрические методики определения группового и структурно-группового состава мало изменились за последние 10 лет. Однако существенно расширился круг работ по применению комбинации масс-спектрометрии с другими аналитическими методами, в особенности ГЖХ, ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопией. В этой связи растет число работ по определению структурно-группового состава компонентов нефти, в которых устанавливаются все большее число элементов детальной структуры того или иного класса соединений.

Частным случаем масс-спектрометрического метода определения структурно-группового состава фракций нефти является метод молекулярных ионов. Определяемое из масс-спектра точное численное значение молекулярной массы и возможное определение элементного состава (в случае серу- и азотсодержащих соединений) позволяет определить брутто – формулу соединения (в смеси), из которой следует определенное значение фактора неопределенности, т. е. общее число циклов и кратных связей. Это, в свою очередь, позволяет, например, определить суммарную длину алкильных цепей в циклических соединениях.

Для метода характеристических сумм используют масс-спектры, полученные при высокой энергии ионизирующих электронов (70 эВ), для метода молекулярных ионов чаще используют масс-спектры низких энергий (10—12 эВ). При этом резко падает интенсивность пиков осколочных ионов (становятся неотличимыми от фона) и одновременно повышается интенсивность пиков молекулярных ионов, что облегчает их выделение из смеси, и дает возможность более точного определения изотопных пиков. Уменьшение энергии ионизирующих электронов позволяет снизить интенсивность побочных процессов, таких, как выделение алкенов из алкилбензолов, полициклических циклоалканов и др. Низковольтная масс-спектрометрия используется крайне редко (за исключением анализа азотсодержащих соединений).

Для анализа продуктов нефти может быть использовано ценное свойство масс-спектров полевой ионизации – их малолинейчатость и обязательное присутствие интенсивного пика молекулярного иона. Метод полевой ионизации был применен для количественного анализа легких бензиновых фракций и тяжелых нефтяных фракций с температурой кипения 300 – 350 °С и молекулярной массой до 700.

Метод полевой десорбции, т. е. ионизации вещества, нанесенного на поверхность, и «испарения» ионов под действием сильного электрического поля, хотя пока еще используется редко, но перспективен для анализа без предварительного разложения, а также для исследования асфальтенов.

Масс-спектрометрия диссоциативного захвата электронов (отрицательных ионов) также использовалась для структурного анализа нефтяных фракций. Достоинством этого метода является обязательное появление интенсивного пика молекулярного иона или (M–H)<sup>-</sup>, а также (M–H<sub>2</sub>)<sup>-</sup> –

для большинства известных классов соединений, встречающихся в нефтях (за исключением алканов и циклоалканов). Эта техника с успехом используется для определения конденсированных аренов, полиенов, серу- и азотсодержащих соединений. Она позволяет определять рассмотренные классы соединений в присутствии меркаптанов и циклоалканов.

Метод химической ионизации состоит в образовании ионов под действием других ионов, генерируемых в отдельной камере. При химической ионизации положительных ионов генерируемые ионы представляют собой доноры протонов, которые при столкновении с молекулами анализируемых веществ отдают им протон, образуя при этом псевдомолекулярные ионы  $(M+H)^+$ . Химическая ионизация с положительными ионами позволяет определить тип азотсодержащих соединений в нефтях.

Все рассмотренные методы (за исключением полевой десорбции), относятся к ионизации компонентов нефти в газовой фазе, что ограничивает их применение лишь к летучим компонентам. Принципиально новыми методами, позволяющими анализировать нелетучие компоненты, являются методы масс-спектрометрии вторичных ионов, электрогидродинамической масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с бомбардировкой анализируемых веществ быстрыми атомами.

Основным методом определения структуры индивидуальных компонентов нефти в последнее десятилетие стал **метод хромато-масс-спектрометрии**, сочетающий в себе высокую эффективность разделения методом газожидкостной хроматографии и возможность определения полной структуры органических соединений методом масс-спектрометрии. Большинство данных по определению индивидуальных компонентов нефти было получено именно этим методом. Как отмечалось выше, предварительное разделение на классы соединений (например, удаление аренов или концентрирование алканов) существенно облегчает задачу. Знание индивидуального состава фракций нефти необычайно важно для разработки методик выделения интересных, порой необычных соединений (так было с адамантаном, положившим начало новой области органической химии), методик переработки нефтяного сырья, установления важных деталей происхождения и изменения нефти и др.

Прибор, с помощью которого проводится исследование, получил название хромато-масс-спектрометра или ХМС. Одна из моделей (DELTA V Plus) хромато-масс-спектрометра представлена на рис. 4.

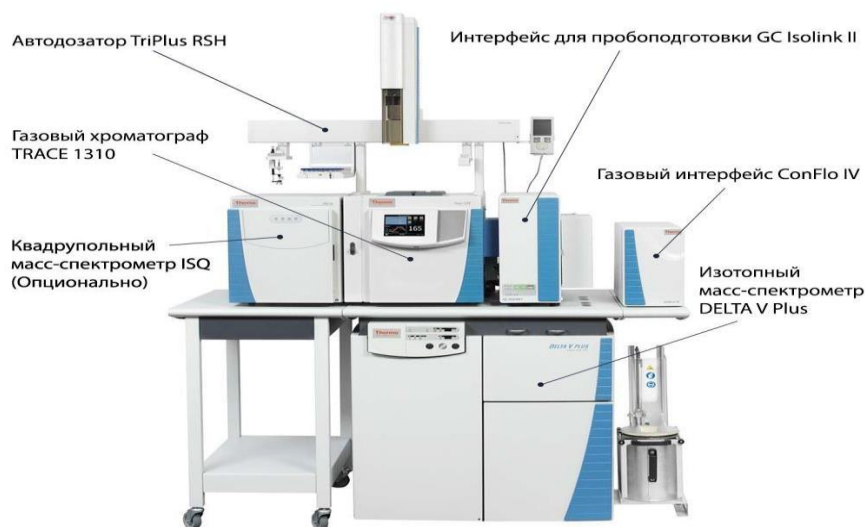


Рисунок 4 – Хромато-масс-спектрометр модели DELTA V Plus

Проходя через хроматограф, проба разделяется на компоненты, а масс-спектрометр отвечает за их идентификацию и анализ. В зависимости от особенностей исследуемого состава и требований к точности результата, используется одна из двух методик: или высокоточная жидкостная хроматография, или газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием ГХ-МС. Исследуемый состав вводится в испаритель хроматографа и моментально переводится

в газообразную форму, смешивается с инертным газом-носителем и под давлением подается в колонку. Проходя через хроматографическую колонку, проба разделяется на компоненты, которые подаются в МС и пропускаются через спектрометрическую составляющую устройства. Для получения спектра, молекулы компонентов пробы ионизируются, специальный датчик считывает изменение ионного тока, на основании чего записывается хроматограмма. Программное обеспечение для обработки хроматограмм позволяет сверить полученные пики с зарегистрированными ранее, и тем самым, проводя их точное качественное и количественное определение. Одновременно с этим делается снимок масс-спектра, дающий представление о строении компонентов, в том числе и не идентифицированных ранее.

#### *Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС).*

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) – метод анализа, который широко используется на предприятиях ТЭК, включая предприятия нефтедобычи и нефтепереработки. Она широко используется в промышленных и научно-исследовательских лабораториях, клинических лабораториях и в лабораториях, исследующих окружающую среду. Оборудование для этого метода анализа производится многими фирмами во многих странах, поэтому оно доступно, и с ним достаточно просто работать.

Интенсивное использование ИК спектроскопии и ее разновидности – рамановской, в промышленности связано с большими возможностями различных техник в получении важной для промышленных процессов информации о строении продуктов на молекулярном уровне как в блочном состоянии, так и в растворах или в газах. Получаемые результаты могут быть получены быстро и дешево, могут быть легко поняты и применены на практике. Применяемые приборы могут быть как простейшими и дешевыми, такими как одноканальные ИК фильтрометры, вплоть до сложнейших компьютеризированных интерферометров и спектрографов стоимостью миллионы долларов. В дополнение к обычной записи спектров они обеспечивают гарантию его качества и диагностику качества окружающей среды и образцов, а также способны подтвердить достоверность количественных и качественных результатов анализа. Неоспоримым преимуществом ИК спектроскопии в области индустрии ТЭК является способность быстрого и качественного анализа химикалий, нефти, газа, пластиков и сопутствующих компонентов нефтегазодобычи.

Если молекула поглощает или излучает относительно малые кванты энергии (на один-два порядка меньше, чем для возбуждения электронного спектра), наблюдается колебательный спектр молекулы. Изменение дипольного момента молекулы в момент возбуждения колебательного состояния является необходимым условием поглощения или испускания энергии. Наличие изменений дипольного момента при колебании зависит от симметрии системы. В двухатомной молекуле единственно возможным колебанием является движение атомов вдоль оси связи. В таких молекулах, как  $O_2$ ,  $Cl_2$  и др., дипольный момент равен нулю, колебания этих молекул не сопровождаются поглощением ИК-излучения. Такие колебания называются неактивными в ИК-спектре. В молекулах типа  $CO$ ,  $HC1$  и др. центры положительных и отрицательных атомов не всегда совпадают, поэтому электронное распределение при поглощении инфракрасного излучения меняется, что приводит к изменению дипольного момента молекулы. Подобные колебания называются активными в ИК-области. Они могут взаимодействовать с электромагнитным излучением, поглощая энергию и приводя к появлению полосы поглощения в спектре.

Инфракрасное излучение сообщает молекуле, находящейся в основном (самом низком) электронном состоянии, энергию, необходимую для переходов между вращательными и колебательными уровнями энергии. При поглощении молекулой того или иного кванта энергии происходит поглощение света определенной (характеристической) частоты, связанной, как правило, с функциональными группами и атомами в молекуле. Луч, проходящий через образец, ослабляется в области поглощения. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения, получают кривую, на которой видны максимумы поглощения. Колебательные спектры молекул богаты полосами, каждая из которых соответствует возбуждению колебательного состояния определенной части молекулы. Число возможных колебаний молекулы определяется ее структурой: для нелинейной молекулы, содержащей  $N$  атомов, число возможных колебаний равно  $3N-6$ , для линейной –  $3N-5$ . Не-

которые из этих колебаний имеют одинаковые частоты, поэтому соответствующие им полосы поглощения накладываются друг на друга.

Колебательные движения атомов в молекуле приближенно можно разделить на два типа: 1) *валентные колебания*, когда наблюдается периодическое смещение атомов вдоль валентной оси связи  $X \rightarrow Y$  (рис. 1); 2) *деформационные*, при которых происходит изменение величины угла между двумя связями (рис. 1). Изменение дипольного момента при колебании зависит от симметрии системы. Если молекула обладает симметрией (плоскостью, осью, центром симметрии или зеркально-поворотными осями), то все формы ее нормальных колебаний характеризуются определенными свойствами симметрии. Известны три случая поведения нормальных колебаний по отношению к любой операции симметрии (рис. 1): 1) нормальное колебание остается неизменным (*симметричное*); 2) оно изменяет свой знак на обратный (*асимметричное*); 3) оно переходит в другую форму нормального колебания (вырожденное). Для трехатомных групп состава  $YX_2$  (например,  $CH_2$ -групп) характерны 4 типа деформационных колебаний: ножничные (bending), веерные (wagging), крутильные (twisting) и маятниковые (rocking) (рис. 5).

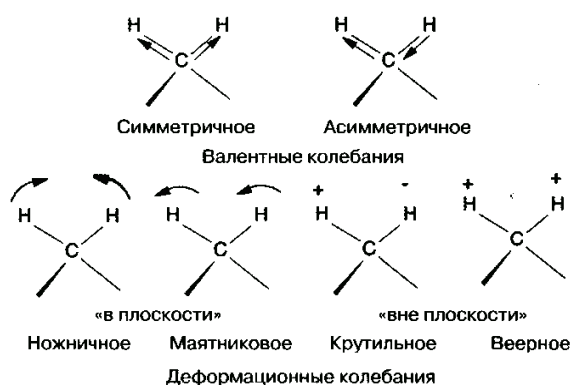


Рисунок 5 – Валентные (симметричные и асимметричные) и деформационные (ножничные; веерные; крутильные (торсионные); маятниковые) колебания.

При экспериментальном исследовании колебательных спектров было установлено, что одинаковые группы имеют поглощение в узком интервале частот, который называется *характеристической (групповой) частотой*. Существование характеристических частот можно представить следующим образом: колебания отдельных групп атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями остальной части молекулы, и частота колебаний данной группы или связи зависит только от их строения или характера рассматриваемой связи. Частоту можно считать характеристической, если ее значение намного отличается от значений всех других частот. Например, частоты валентных колебаний связей  $C-H$  в  $-CH_3$  и  $-CH_2$ -группах лежат в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , частоты деформационных колебаний, связанных с изменением угла связи  $H-C-H$  и  $C-C-H$  – в области около  $1450$  и  $1200 \text{ см}^{-1}$  соответственно, а частоты, связанные с изменением связей  $C-C$ , ниже  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому частоты валентных и деформационных колебаний групп  $C-H$  следует считать характеристическими.

Характеристические частоты установлены для многих органических и неорганических веществ и сведены в таблицы групповых частот, которые очень удобны для идентификации групп атомов по инфракрасным спектрам. Каких-либо строгих правил интерпретации инфракрасных спектров не существует, однако некоторые их общие положения могут быть использованы при работе.

Приборы, позволяющие записывать полный спектр в ИК области, – это обычно интерферометры. Преимущество полной компьютеризации, простота обслуживания, высокая чувствительность и пакет программ, обеспечивающий количественный анализ – вот характеристики современного прибора, представленного схематично на рис. 6:



Рисунок 6 – Интерферометр (схема) с интерферограммой, ПК с преобразователем Фурье и картинкой ИК-спектра

Принципиальная схема и фото простого ИК-спектрометра (двухлучевого) представлена ниже:



**Подготовка пробы.** Качество спектров, а также объем информации, которую можно получить с использованием ИК-спектроскопии часто определяется не только режимом исследования (в режиме пропускания, диффузного отражения или полного внутреннего отражения), но и физико-химическими свойствами пробы, и способом подготовки к анализу. Подготовка образца должна проводиться в условиях, предотвращающих качественное и количественное изменения в образце. Размер частиц образца должен быть как можно меньше, чтобы избежать рассеивания ИК-излучения и потери информации. Несмотря на то, что многие образцы при измельчении могут изменять свои физико-химические свойства, предварительно пробы тщательно растирают. Особенно это принципиально, когда имеют дело с диффузным отражением и прессованием таблеток образца, диспергированного в инертном материале. Кроме того, тщательное измельчение необходимо при диспергировании образца в вазелиновом масле. Для целей уменьшения размера исследуемых частиц могут использоваться материалы, полосы поглощения которых отсутствуют либо не препятствуют качественному (а иногда важно и количественному) анализу пробы. К таким материа-



лам могут быть отнесены ступки из агата, оптически прозрачного в широком диапазоне ИК-излучения.

В то время пока существует много методов пробоподготовки и вариантов ИК-спектроскопии, одним из наиболее широко применяемых методов остается использование солевых стекол, что является одной из наиболее простых методик. При пробоподготовке часто могут использоваться кюветы с солевыми стеклами на основе солей галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Многие из них являются гигроскопичными и должны храниться в эксикаторе с предварительно подготовленным осушителем. Однако необходимо быть очень аккуратными при использовании таких стекол, так как они могут быть легко повреждены и поцарапаны. Для хранения используют эксикаторы либо специальные контейнеры с осушителем. Наиболее распространенным способом подготовки образцов считается прессование исследуемого вещества с KBr. В некоторых случаях в качестве наполнителя при изготовлении таблеток используют другие галогениды щелочных металлов – KCl, NaCl, AgCl. Для изготовления таблеток применяют пресс-формы различных конструкций.

Принципы идентификации по ИК спектрам. Наиболее простым методом идентификации любого вещества (предложенного для анализа или полученного в ходе синтеза) является сравнение его спектра со спектром эталонного соединения. Чем больше полос в спектре такого соединения, тем надежнее идентификация (метод отпечатков пальцев). Детальный анализ на наличие или отсутствие в соединении определенных фрагментов или функциональных групп можно осуществить с помощью набора справочных таблиц.

ИК спектроскопии применима для исследования любых химических веществ, что делает ее применимой в любых областях промышленности для решения большинства задач. Однако «всеядность» ИК спектроскопии имеет и свои недостатки, особенно когда необходимо выделить один компонент из сложной смеси. Для спектроскопии комбинационного рассеивания имеется несколько методик, которые позволяют решать подобные задачи. Это резонансная рамановская спектроскопия и рамановская спектроскопия с обращенной поверхностью. Важным преимуществом ИК спектроскопии является возможность контроля выделяющихся газов или газовой среды, что затруднительно делать с использованием других методов.

***Радиоспектроскопические методы – основы ядерно-резонансной спектроскопии (ЯМРС).***

ЯМР-спектроскопия, широко известная как магнитно-резонансная спектроскопия (МРС), представляет собой сильный аналитический метод, используемый для анализа локальных магнитных полей вокруг атомных ядер. Он основан на поглощении электромагнитного излучения ядрами атомов в радиочастотной области, которая обычно находится в диапазоне от 4 до 900 МГц.

Ядерный магнитный резонанс. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Явление магнитного резонанса было открыто в 1945—1946 гг. двумя независимыми группами ученых. Вдохновителями этого были Ф. Блох и Э. Пёрселл.

Физическая сущность ЯМР. В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Ядра с четными массовым и зарядовым числами (четно-четные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля. Таким образом, ядра обладают угловым моментом  $J = \hbar I$ , связанным с магнитным моментом  $\mu$  соотношением  $\mu = J$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $I$  — спиновое квантовое число, — гиромагнитное отношение.

Феликс Блох и Эдвард Перселл были удостоены Нобелевской премии по физике в 1952 году за их новаторский вклад в спектроскопию ядерного магнитного резонанса. С тех пор ЯМР-спектроскопия стала незаменимым методом для химиков-органиков, позволяя им получить глубокие знания о структуре и характеристиках молекул. Обнаружение и изучение поведения атомных ядер в магнитном поле является основой спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Первоначально ЯМР наблюдался экспериментально Феликсом Блохом из Стэнфордского универ-

ситета и Эдвардом Перселлом из Гарвардского университета в 1945 году. Их новаторская работа проложила путь к развитию ЯМР-спектроскопии как мощного аналитического метода.

Поведение атомных ядер со спином и электрическим зарядом в присутствии внешнего магнитного поля лежит в основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Передача энергии между состояниями с более низкой энергией (базовая энергия) и уровнями с более высокой энергией может происходить, когда образец помещается в магнитное поле. Ядра образца могут поглощать энергию внешнего магнитного поля и переходить на более высокие энергетические уровни. Эта передача энергии происходит на определенной длине волны, связанной с радиочастотами. Когда ядра возвращаются на свой базовый энергетический уровень, они излучают энергию на той же частоте, на которой были поглощены.

Угловой момент и магнитный момент ядра квантованы, и собственные значения проекции и углового и магнитного моментов на ось  $z$  произвольно выбранной системы координат определяются соотношением:  $J_z = \hbar \mu I$ , где  $\mu I$  – магнитное квантовое число собственного состояния ядра, его значения определяются спиновым квантовым числом ядра  $\mu I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ . то есть ядро может находиться в  $2I+1$  состояниях.

Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния с различными  $\mu Z$  имеют одинаковую энергию, то есть являются вырожденными. Вырождение снимается во внешнем магнитном поле, при этом расщепление относительно вырожденного состояния пропорционально величине внешнего магнитного поля и магнитного момента состояния и для ядра со спиновым квантовым числом  $I$  во внешнем магнитном поле появляется система из  $2I+1$  энергетических уровней –  $\mu Z B_0, \dots, \mu Z B_0$ , то есть ядерный магнитный резонанс имеет ту же природу, что и эффект Зеемана расщепления электронных уровней в магнитном поле.

Излучаемая энергия или сигнал измеряется и обрабатывается для получения спектра ЯМР, адаптированного к исследуемому ядру, схема-рисунок представлена ниже:



Спектры ЯМР. В спектрах ЯМР различают два типа линий по их ширине. Спектры твердых тел имеют большую ширину, и эту область применения ЯМР называют ЯМР широких линий. В жидкостях наблюдаются узкие линии, и это называют ЯМР высокого разрешения. Возможности метода ЯМР высокого разрешения связаны с тем, что ядра одного вида в различном химическом окружении при заданном приложенном постоянном поле поглощают энергию высокочастотного поля при разных частотах, что обусловлено разной степенью экранирования ядер от приложенного магнитного поля. Спектры ЯМР высокого разрешения обычно состоят из узких, хорошо разрешенных линий (сигналов), соответствующих магнитным ядрам в различном химическом окружении. Интенсивности (площади) сигналов при записи спектров пропорциональны числу магнитных ядер в каждой группировке, что дает возможность проводить количественный анализ по спектрам ЯМР без предварительной калибровки. Это необычно среди спектроскопических подходов, поскольку обычно требуется анализировать и интерпретировать полный спектр. Концепция ЯМР-спектроскопии состоит из трех основных этапов:

1. **Выравнивание магнитного ядерного спина:** Образец погружается в постоянное магнитное поле ( $B_0$ ), которое выравнивает магнитные ядерные спины.
2. **Возмущение выравнивания спина:** Слабое колеблющееся магнитное поле, известное как радиочастотный (РЧ) импульс, используется для нарушения выравнивания ядерных спинов.
3. **Обнаружение и анализ испускаемых электромагнитных волн:** В результате возмущения образец излучает электромагнитные волны, которые обнаруживаются и оцениваются.

Электрическая структура, кинетика, состояние реакции и химическое окружение молекул выявляются с помощью ЯМР-спектроскопии. Он часто используется в различных областях, таких как органическая химия, биохимия и материаловедение.

ЯМР-спектроскопия является надежным методом обнаружения мономолекулярных органических молекул в органической науке. Он обеспечивает четкие и удобные спектры, способные различать различные функциональные группы и обеспечивающие жизненно важную информацию о структуре молекул и взаимодействиях. ЯМР-спектроскопия протонов и углерода-13 является одним из наиболее часто используемых методов, однако ЯМР может применяться к любому веществу, содержащему ядра со спином.

Спектры ЯМР имеют хорошее разрешение, предсказуемы и предоставляют полезную информацию даже для крошечных соединений. Для химической идентификации они практически вытеснили традиционные эксперименты по влажной химии. ЯМР-спектроскопия, с другой стороны, требует довольно значительного количества очищенного химического вещества, часто 2-50 мг, однако образец часто извлекается. Поскольку для твердотельного ЯМР-анализа требуется специальное оборудование, образец лучше растворить в растворителе.

Корреляционная спектроскопия, такая как двумерный (2D) ЯМР, позволяет изучать коррелированные резонансы и облегчает идентификацию близлежащих заместителей. Также доступны более продвинутые технологии 3D и 4D ЯМР для усиления или подавления определенных резонансов. Спектроскопия NOE, которая наблюдает за релаксацией резонансов, позволяет создавать трехмерные модели молекул на основе близости ядер.

ЯМР-спектрометры относительно дороги, от сотен тысяч до миллионов долларов. Для достижения высокого разрешения они используют мощные сверхпроводящие магниты, охлаждаемые жидким гелием. Однако для конкретных применений доступны менее дорогие устройства с постоянными магнитами. Существуют даже настольные ЯМР-спектрометры с более низким разрешением, но достаточной производительностью для специализированных нужд.

Таким образом, ЯМР-спектроскопия является гибким и сильным аналитическим методом, используемым для структурной характеристики, химической идентификации и изучения молекулярного взаимодействия. Его способность предоставлять обширную информацию о структуре и поведении молекул делает его ценным инструментом в широком диапазоне научных областей.

ЯМР-спектроскопия чрезвычайно полезна в органической химии. Он изменил органические лабораторные исследования, предоставив критически важную информацию о структуре, составе и чистоте молекул. Одним из наиболее распространенных методов ЯМР в органической химии является протонный ( $^1\text{H}$ ) ЯМР.

Поведение протонов (ядер) в молекуле исследуют с помощью спектроскопии ЯМР протонный магнитный резонанс). Протоны ведут себя по-разному в зависимости от их химического окружения, например, от наличия поблизости атомов или функциональных групп. Эта поведенческая изменчивость позволяет понять молекулярную структуру.

Когда к образцу прикладывается магнитное поле, протоны в молекуле выравниваются с полем. Протоны можно потревожить и идентифицировать с помощью радиочастотных импульсов. Поглощение и испускание энергии протонами на определенных частотах, известных как резонансные частоты, дают важную информацию об их химическом окружении и взаимодействиях.

Исследователи могут обнаружить структурные свойства молекулы, анализируя сигналы ЯМР, собранные с образца, включая связность атомов и типы присутствующих функциональных групп. Кроме того, ЯМР-спектроскопия позволяет измерять концентрации компонентов, а также оценивать качество проб.

Спектр раскрывает информацию о химическом окружении и ядерных взаимодействиях в образце. Таким образом, поглощение и испускание энергии атомными ядрами со спином и электрическим зарядом при воздействии внешнего магнитного поля является основой ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектроскопия дает важную информацию о структуре, динамике и химических характеристиках молекул путем изучения результирующих сигналов.

Аппарат спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) состоит из множества компонентов, которые работают вместе для создания и обнаружения сигналов ЯМР. Ниже приведены основные компоненты прибора ЯМР:

1. **Держатель образца:** Анализируемый образец помещают в стеклянную трубку, длина которой обычно составляет 8.5 см, а диаметр — 0.3 см.
2. **Магнитные катушки:** Когда через эти катушки протекает электрический ток, он создает магнитное поле. Магнитное поле катушек взаимодействует с атомными ядрами в образце.
3. **Постоянный магнит:** Постоянный магнит создает однородное магнитное поле внутри прибора ЯМР. Напряженность магнитного поля обычно находится в диапазоне 60-100 МГц.
4. **Генератор развертки:** Генератор развертки изменяет интенсивность магнитного поля, подводимого к образцу. Он позволяет выполнять точную настройку и модификации, чтобы гарантировать достижение необходимой напряженности магнитного поля.
5. **Радиочастотный передатчик:** Этот компонент состоит из катушки, которая генерирует короткий, но сильный импульс радиоволн. Для возбуждения атомных ядер на образец подается радиочастотный импульс.
6. **Радиочастотный приемник:** Катушка радиочастотного приемника обнаруживает радиочастоты, испускаемые атомными ядрами, когда они релаксируют до более низкого уровня энергии. Он записывает сигналы ЯМР, производимые материалом.
7. **Радиочастотный детектор:** Радиочастотный детектор помогает определить непоглощенные радиочастоты после возбуждения образца. Он дает информацию о резонансных частотах и интенсивности сигналов ЯМР.
8. **Блокфлейта:** Сигналы ЯМР, принимаемые РЧ-детектором, записываются записывающим устройством. Он собирает и сохраняет данные для дальнейшего изучения.
9. **Система считывания:** Данные ЯМР анализируются, обрабатываются и интерпретируются с использованием компьютерной системы считывания. Он включает инструменты для спектрального анализа, управления данными и отображения спектра ЯМР.

Эти компоненты составляют основу аппарата ЯМР-спектроскопии, позволяющего создавать, обнаруживать и анализировать сигналы ЯМР от образцов. Данные ЯМР дают важную информацию о структуре, составе и характеристиках изучаемых молекул.

Блок-схема ЯМР-спектрометра представлена ниже:



Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на концепциях магнитного поля и поведении атомных ядер. Работа ЯМР-спектроскопии включает в себя множество важных этапов:

1. Подготовка образца: Готовят интересующий образец, который обычно представляет собой органическое вещество, растворенное в подходящем растворителе. В образце должны присутствовать атомные ядра со спином, такие как протоны ( $^1\text{H}$ ) или углерод-13 ( $^{13}\text{C}$ ).
2. Применение магнитного поля: к подготовленному образцу прикладывается сильное магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим магнитом. Магнитное поле в образце выравнивает ядра атомов.
3. Радиочастотное возбуждение: образец возбуждается с помощью радиочастотных (РЧ) импульсов. Эти РЧ-импульсы имеют частоты, соответствующие резонансным частотам атомных ядер в магнитном поле. Радиочастотные импульсы обычно находятся в диапазоне от сотен мегагерц (МГц) до гигагерц (ГГц).
4. Ядерный магнитный резонанс и обнаружение сигналов. Ядерный магнитный резонанс возникает, когда радиочастотные импульсы заставляют атомные ядра переходить из более низкого энергетического состояния в более высокое энергетическое состояние. Когда РЧ-импульс прекращается, ядра возвращаются в исходное состояние и выделяют энергию на той же резонансной частоте. Эта высвобождаемая энергия распознается чувствительными радиоприемниками как сигнал ЯМР.
5. Анализ сигналов: полученные сигналы ЯМР обрабатываются и анализируются для получения полезной информации о пробе. Резонансные частоты и интенсивность сигнала раскрывают информацию об электронной структуре молекул и их различных функциональных группах. Химические изменения, вызванные эффектами внутримолекулярного магнитного поля, используются для обнаружения и дифференциации отдельных молекул. ЯМР-спектроскопия также может предоставить обширную информацию о структуре молекулы, динамике, состоянии реакции и химическом окружении.
6. Типы ЯМР: протонный ( $^1\text{H}$ ) ЯМР и спектроскопия ЯМР на углероде-13 ( $^{13}\text{C}$ ) являются двумя наиболее распространенными формами ЯМР-спектроскопии. Эти процедуры направлены на анализ ядер водорода и углерода соответственно. ЯМР-спектроскопия, с другой стороны, применима к любому образцу, содержащему ядра со спином, что позволяет исследовать такие элементы, как азот, фосфор и фтор.

*Резонансная частота:* Точная частота, при которой ЯМР-активные ядра поглощают электромагнитное излучение при помещении в магнитное поле, называется резонансной частотой в ЯМР-спектроскопии. Резонансная частота напрямую связана с энергией поглощения и уникальна для исследуемого изотопа. Сила магнитного поля связана с интенсивностью сигнала ЯМР.

*Приобретение спектров:* Получение спектров ЯМР включает поджигание образца радиочастотным импульсом. Ядра в образце подвергаются ядерному магнитному резонансу и генерируют ответный сигнал в результате этого импульса. С другой стороны, сигнал ЯМР часто довольно слабый, что требует использования чувствительных радиоприемников для идентификации и усиления сигнала для дальнейшего исследования.

ЯМР-спектроскопия использует эти методы для изучения поведения, структуры и характеристик молекул на атомном и молекулярном уровнях. Резонансная частота дает полезную информацию о ядрах и их химическом окружении, тогда как спектральный сбор позволяет обнаруживать и анализировать сигналы ЯМР для использования в химии, биологии и исследовании материалов.

#### *Химический сдвиг в ЯМР-спектроскопии*

- В ЯМР-спектроскопии вращающийся заряд создает магнитное поле, которое приводит к магнитному моменту, пропорциональному спину. При помещении во внешнее магнитное поле существуют два спиновых состояния: одно выровнено с магнитным полем, а другое противоположно ему.

- Химический сдвиг относится к разнице в резонансной частоте между вращающимися протонами (или другими ядрами) в молекуле и эталонной молекуле. Это ключевое свойство, исполь-

зубое для определения молекулярной структуры в ядерном магнитном резонансе. ЯМР-спектроскопия может обнаруживать различные ядра, в том числе  $^1\text{H}$  (протон),  $^{13}\text{C}$  (углерод-13),  $^{15}\text{N}$  (азот-15),  $^{19}\text{F}$  (фтор-19) и многие другие. Среди них наиболее часто используются ядра  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

- Концепция химического сдвига особенно применима к спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Оба протона в ядре имеют положительный заряд и находятся в постоянном движении, напоминая облако. Согласно принципам квантовой механики, движущийся заряд создает магнитное поле. В ЯМР, когда ядро подвергается воздействию радиочастотного (РЧ) излучения, оно заставляет ядро и его магнитное поле вращаться или «пульсировать», отсюда и термин ЯМР.

- Анализируя химические сдвиги в спектрах ЯМР, ученые могут получить ценную информацию о химическом окружении и молекулярной структуре соединения. Значения химического сдвига обычно указываются в частях на миллион (ppm) и предоставляют информацию о распределении электронов и химических связях внутри молекулы. Эта информация необходима для различных приложений в органической химии, медицинской химии, структурной биологии и материаловедении.

#### *Преимущества ЯМР*

- Подходит для многих типов образцов: ЯМР-спектроскопия применима к широкому спектру типов образцов, включая жидкости, твердые вещества, ткани и газы, что делает ее гибкой в использовании.

- Предоставляет широкий спектр информации: ЯМР может дать полезную информацию о структуре молекул, динамике, взаимодействиях, физических характеристиках и количественных оценках. Он может обеспечить полное понимание химических и физических характеристик молекул.

- Молекулы можно измерять в их естественном состоянии: ЯМР позволяет измерять молекулы в их естественной среде, сохраняя их исходное состояние и сводя к минимуму необходимость существенной обработки образцов.

- Библиотеки ЯМР облегчают химическую идентификацию: спектры ЯМР известных соединений могут храниться в библиотеках, что упрощает идентификацию новых соединений путем сравнения их спектров с базой данных.

- Возможен высокий уровень автоматизации: ЯМР-оборудование может быть высокоавтоматизированным, что позволяет эффективно собирать и обрабатывать данные. Эта автоматизация повышает производительность, уменьшая количество ручного труда.

- Неразрушающий метод: ЯМР-спектроскопия является неразрушающим методом, не нарушающим целостность образца. Это особенно полезно при работе с ценными или дефицитными образцами.

- Высокая воспроизводимость: ЯМР-эксперименты отличаются высокой воспроизводимостью, что обеспечивает последовательные и надежные результаты.

- Простая и экономичная подготовка проб: подготовка проб для ЯМР-анализа часто проста и недорога и включает лишь незначительные химические изменения.

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ**

Спецификой лабораторных занятий является то, что теоретические знания, которые получили магистранты на лекциях, они не только применяют на практике, но при этом знакомятся с лабораторным оборудованием, сами на нем работают и в наглядной, образной форме получают результат. При подготовке к выполнению лабораторной работы необходимо изучить основной и дополнительный материал по теме данной работы. Тщательно разобраться в описании работы, изучить реактивы и оборудование, с которым придется работать, уяснить требования техники безопасности при работе с реактивами и оборудованием. Оформить требуемую часть лабораторной работы, если необходимы предварительные расчеты данных, выполнить их. Ответить на все вопросы, записанные в лабораторном практикуме. Магистрант должен уяснить, что кроме навыков работы с реактивами и оборудованием, эта подготовка помогает ему формировать свойства лич-

ности, необходимые исследователю: аккуратность, методичность, точность, внимательность и пунктуальность в работе.

Лабораторные работы, как правило, содержат следующие структурные части:

а) теоретическая часть, в которой кратко излагается теоретический материал, соответствующий опытам практической части;

б) вопросы и задачи для контроля, которые позволяют сосредоточить внимание на основных аспектах лабораторного занятия, а также способствуют закреплению теоретического материала;

в) практическая часть работы включает описание опытов;

г) задания, помогающие более полно и правильно понять суть каждого опыта, осмыслить его цель, а также оформить лабораторную работу и подготовиться к ее защите.

Перед выполнением лабораторного практикума магистрант проходит инструктаж по технике безопасности.

Перед каждой лабораторной работой магистрант получает допуск после небольшого собеседования с преподавателем.

Выполненный и правильно оформленный отчет по лабораторной работе сдается на проверку преподавателю с дальнейшим собеседованием по выполненной работе.

Промежуточный контроль проводится в виде проверочных работ по индивидуальным заданиям, тестов, расчетно-графических работ.

- назвать правила работы с приборами, работающими от сети.

### **Методы физико-химического анализа**

#### ***Хроматографические методы анализа.***

**Цель работы:** освоить методы хроматографии, провести разделение смеси веществ.

**Задание:**

1. Провести разделение исследуемого раствора методом колоночной ионообменной хроматографии.
2. Провести определение бензола в смеси гексана методом газовой хроматографии.
3. Провести анализ углеводородов фракции нефти, выкипающей выше 180 °С, методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

**Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:**

- понятие метода хроматографии;
- подвижная и неподвижная фазы;
- виды классификации методов хроматографического анализа;
- сущность метода плоскостной хроматографии (бумажной и тонкослойной);
- сущность колоночной ионообменной хроматографии;
- сущность газовой хроматографии, схему газового хроматографа;
- сущность жидкостной хроматографии, схему жидкостного хроматографа;
- сущность газожидкостной хроматографии. Схему газожидкостного хроматографа;
- хроматограммы и их интерпретацию;
- направления применения хроматографических методов.

**В результате выполнения лабораторных работ магистрант должен:**

***Знать:***

- классификацию методов хроматографического анализа;
- методику проведения колоночной ионообменной хроматографии;
- методику проведения газовой, газожидкостной хроматографии;
- схемы приборного обеспечения газовой и ионообменной колоночной хроматографии.

***Уметь:***

- проводить анализ методом колоночной ионообменной хроматографии;
- проводить разделение смеси веществ и количественного определения методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ);

- интерпретировать хроматограммы, полученные методом ГЖХ хроматографии.

*Владеть:*

- методикой проведения и определения ионообменной хроматографии;
- методикой разделения смеси углеводов методом газовой и газо-жидкостной хроматографии.

Вопросы к собеседованию по отчетам выполненных лабораторных работ:

1. Сущность хроматографического анализа.
2. Классификация методов хроматографии.
3. Сущность и методика проведения разделения смеси веществ в газовой хроматографии.
4. Физический смысл хроматографических параметров – времени удерживания, удерживаемого объема, площади хроматографического пика.
5. Сущность и методика проведения колоночной ионообменной хроматографии.
6. В чем состоит суть жидкостно-адсорбционной хроматографии?
7. Какие два типа растворителей применяют при адсорбционном разделении?
8. Каким образом осуществляют контроль за ходом хроматографического разделения бензиновой фракции на нафтено-парафиновую и ароматическую части?
9. По какой формуле рассчитывают объемное содержание смеси нафтен и парафинов в бензиновой фракции?
10. Нарисуйте принципиальную схему газового хроматографа.
11. Каким образом по хроматограмме проводят качественный анализ углеводородных смесей? Что такое «время удерживания»?
12. Каким образом по хроматограмме проводят количественный анализ углеводородных смесей?
13. Какие виды колонок и детекторов используются в газовых хроматографах?

### ***Спектральные методы анализа.***

#### ***1. Фотоэлектродетекция и ИК-спектроскопия.***

Цель работы: 1 – освоить метод фотоэлектродетекторного анализа; изучить приборное обеспечение метода; освоить методику определения коэффициента пропускания и оптической плотности на фотоэлектродетекторе, определить по градуировочному графику концентрацию вещества в исследуемых растворах; 2 – освоить метод инфракрасной спектроскопии, изучить приборное обеспечение и этапы проведения анализа на ИК-спектрометре, провести анализ нефтей и их фракций, в том числе смазочных присадок методом ИКС, а также провести интерпретацию полученных ИК-спектров.

Задание:

1. Провести определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой.
2. Провести анализ выданных образцов нефти на ИК-спектрометре, по полученным спектрам определить волновые числа основных полос поглощения с учетом масштаба записи.
3. Провести качественное и количественное определение смазывающей присадки в минеральном масле. Провести интерпретацию полученных ИК-спектров по основным полосам поглощения.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятие фотометрического анализа, закон Бугера-Ламберта-Бера;
- понятие оптической плотности, коэффициента пропускания, физический смысл молярного коэффициента пропускания;
- экспоненциальную и логарифмическую форму закона Бугера-Ламберта-Бера;
- графическое выражение з. Бугера-Ламберта-Бера и понятие градуировочного (калибровочного) графика, отклонения от закона;
- приборное обеспечение метода фотоэлектродетекции, схемы фотодетекторов (источники излучения, монохроматоры, кюветы, преобразователи световой энергии в электрическую, детекторы);



- методические аспекты проведения фотометрического анализа;
- сущность и физические основы метода ИКС;
- колебание многоатомных молекул, нормальные колебания нелинейных и линейных молекул, валентные колебания, деформационные колебания, обертоны и комбинационные полосы;
- характеристичность частот в колебательных спектрах молекул;
- область функциональных групп и область “отпечатков пальцев”;
- применение ИК-спектров для идентификации органических соединений, атласы и каталог и инфракрасных спектров;
- структурный анализ по характеристическим частотам;
- особенности ИК-спектров важнейших классов органических соединений (спирты, амины, парафины и циклопарафины, олефины, ацетилены, ароматические углеводороды, простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры, нитрилы, нитросоединения, кетоны, альдегиды и т.д.);
- качественный и количественный анализ смеси органических веществ по ИК-спектрам;
- использование закона Ламберта-Бера для многокомпонентных растворов;
- количественный анализ способом эталонов, способ калибровочной кривой, метод разностных спектров;
- источники и приемники ИК излучения;
- материалы, используемые в ИК-области спектра;
- блок-схемы и принцип работы одно- и двухлучевых ИК-спектрофотометров.

В результате выполнения лабораторных работ студент должен:

*Знать:*

- сущность проведения фотометрического анализа;
- особенности строения фотоэлектроколориметра (КФК-03) и его настройки;
- методику проведения согласования рабочей и контрольной кювет;
- методику выбора и установления рабочей длины волны;
- приемы подготовки стандартных растворов и аналитической пробы;
- методические приемы фотометрических измерений;
- методику построения градуировочного графика и определения по нему концентрации исследуемой аналитической пробы;
- приемы расчета содержания определяемых компонентов;
- технику приготовления образцов для анализа в ИК-спектроскопии, растворители;
- методику проведения анализа на ИК-спектрометрах;
- основы соотнесения основных полос поглощения на ИК-спектрах и их интерпретации;
- инфракрасные спектры двухатомных молекул.

*Уметь:*

- проводить фотометрический анализ;
- использовать методики согласования кювет для анализа и установления рабочей длины волны;
- готовить по соответствующим методикам стандартные растворы для построения градуировочного (калибровочного) графика;
- определять концентрацию искомого компонента по градуировочному графику;
- применять приемы расчета содержания анализируемых компонентов;
- проводить пробоподготовку исследуемых образцов в определенных агрегатных состояниях к ИК-анализу;
- готовить ИК-спектрометр к работе;
- проводить сканирование на ИК-спектрометре исследуемых образцов;
- проводить соотнесение основных полос поглощения на ИК-спектре согласно методике;
- проводить необходимые расчеты по данным ИК-спектра;

- интерпретировать полученные результаты и делать корректные выводы.

*Владеть:*

- методикой проведения фотометрического анализа;
- приемами согласования кювет и определения рабочей длины волны;
- основными приемами приготовления стандартных растворов для построения градуировочного графика;
- методикой определения концентрации по градуировочному графику и последующего расчета содержания искомого компонента;
- приемами и навыками подготовки ИК-спектрометра к работе;
- приемами и навыками пробоподготовки исследуемых образцов к ИК-анализу;
- навыком проведения сканирования на ИК-спектрометре подготовленных образцов;
- методикой необходимых расчетов по ИК-спектрам и соотнесения основных полос поглощения, используя справочные атласы;
- полученными теоретическими знаниями и практическими навыками для интерпретации полученных результатов исследования в области ИК-спектроскопии.

Вопросы к собеседованию по отчетам выполненных лабораторных работ:

1. Сущность фотометрических методов анализа.
2. Области спектра для проведения фотоэлектроколориметрии.
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера в экспоненциальном и логарифмическом виде, Преимущество второй формулы.
4. Существующие отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера, причины.
5. Физический смысл молярного коэффициента поглощения.
6. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения оптической плотности раствора?
7. Функции светофильтров, призм и дифракционных решеток в фотоэлектроколориметрии.
8. Зависимость оптической плотности и пропускания от концентрации вещества.
9. Дайте определения понятиям: основная частота, нормальные колебания, первый обертон, второй обертон, силовая постоянная связи.
10. Колебания каких связей в молекулах органических соединений проявляются с высокой интенсивностью? Приведите примеры таких связей.
11. Инфракрасная спектроскопия алканов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
12. Инфракрасная спектроскопия алкенов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
13. Инфракрасная спектроскопия алкинов. Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей.
14. Инфракрасная спектроскопия гидроксилсодержащих соединений (спиртов и фенолов). Укажите области валентных и деформационных колебаний соответствующих связей. Определение межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей с помощью ИК-спектроскопии.
15. Инфракрасная спектроскопия алкилзамещенных аренов. Укажите основные области валентных и деформационных колебаний С–С и С–Н связей.
16. Инфракрасная спектроскопия галогенбензолов, нитробензолов и ариламинов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
17. Инфракрасная спектроскопия альдегидов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
18. Инфракрасная спектроскопия кетонов. Укажите области колебаний соответствующих связей.
19. Инфракрасная спектроскопия карбоновых кислот и сложных эфиров. Укажите области колебаний соответствующих связей.

20. Инфракрасная спектроскопия азотсодержащих соединений (аминов, нитросоединений, нитрилов). Укажите области колебаний (валентных и деформационных) соответствующих связей.
21. В чём заключаются физические основы изучения нефтей и ее фракций методом ИК спектрометрии?
22. Каковы преимущества и недостатки ИК спектрометрии по сравнению с другими методами исследования нефтей?
23. Какие наиболее информативные полосы поглощения используются при интерпретации ИК спектров, и о соотношении каких структурных и функциональных групп они свидетельствуют?
24. Существует ли зависимость между показаниями ИК спектров и физико-химическими свойствами нефти?

2. Масс-спектрометрический и хромато-масс-спектрометрия анализ.

Цель работы: освоить методы масс-спектропии и хромато-масс-спектропии; изучить приборное обеспечение и этапы проведения анализа на масс-спектрометре, провести анализ смеси (АС) исследуемых образцов для получения хроматограммы и масс-спектр, затем провести с помощью специальной программы идентификацию соединений, зафиксированных на хромато-масс-спектре.

Задание:

1. Провести подготовку соответствующих приборов к работе и пробоподготовку образцов к хроматографированию и масс-спектрометрии.
2. Провести хроматографирование анализируемой смеси и получить хроматограмм
3. Проведите идентификацию соединений, зафиксированных на хроматограмме.
4. Проведите анализ смеси на масс-спектрометре для получения спектра АС.
5. Проведите с помощью специальной программы совместную идентификацию соединений в хроматограмме и масс-спектре АС.

Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- сущность газовой хроматографии, схему газового хроматографа;
- сущность жидкостной хроматографии, схему жидкостного хроматографа;
- сущность газожидкостной хроматографии, схему газожидкостного хроматографа;
- хроматограммы и их интерпретацию;
- образование и вид масс-спектра, молекулярные ионы, многозарядные и метастабильные ионы. элементный состав ионов;
- принципиальная схема масс-спектрометра;
- хромато-масс-спектрометрия;
- методы ионизации: электронная ионизация, фотоионизация, ионизация полем, полевая десорбция, химическая ионизация, электроспрей, лазерная десорбция, химическая ионизация при атмосферном давлении;
- разделение ионов: электрический, магнитный, квадрупольный, времяпролетный анализатор, ионная ловушка;
- масс-спектрометры с двойной фокусировкой и его основные характеристики (разрешающая способность, массовая область, способ развертки масс-спектра;
- способы регистрации и представления масс-спектров;
- энергетическое состояние ионов, образующихся при ионизации;
- основное и электронно-возбужденные состояния молекулярного иона. Процессы перегруппировки в масс-спектрометрии;
- влияние различных методов ввода и ионизации на вид масс-спектра, модификация масс-спектра. Способы повышения летучести соединений;
- метод хромато-масс-спектрометрии, стыковка масс-спектрометра с хроматографом, информация, получаемая в методе хромато-масс-спектрометрии;
- современное состояние методов масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии.

В результате выполнения лабораторных работ студент должен:

*Знать:*

- методические аспекты расшифровки масс-спектров;
- стабильные изотопы и вычисление интенсивностей изотопных пиков;
- определение молекулярного веса и элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения и высокого разрешения;
- понятие формальной ненасыщенности;
- применение масс-спектрометрии для решения структурных задач органической химии в химической технологии;
- функциональные группы, характеристические потери и пики;
- анализ масс-спектров с помощью ЭВМ, методы определения содержания изотопной метки в соединениях, меченных стабильными изотопами.

*Уметь:*

- работать на газовом хроматографе и снимать необходимые для анализа анализируемых смесей веществ хроматограммы;
- уметь проводить идентификацию веществ по хроматограмме согласно методике проведения такой работы;
- работать на масс-спектрометре и снимать масс-спектр;
- проводить стыковку масс-спектрометра с хроматографом;
- расшифровывать масс-спектры;
- определять молекулярный вес и элементный состав соединений по масс-спектру;
- решать задачи по определению элементного состава соединения по масс-спектру низкого и высокого разрешения;
- проводить расчет содержания изотопной метки;
- решать задачи по определению строения неизвестного соединения по его масс-спектру;
- работать с хромато-масс-спектрограммами, записанными на соответствующей марке хромато-масс-спектрометре с масс-анализатором: выяснять количественный и качественный состав анализируемого образца.

*Владеть:*

- приемами и навыками работы на газовом хроматографе;
- методиками идентификации веществ по хроматограммам;
- приемами и навыками работы на масс-спектрометре;
- приемом проведения стыковки масс-спектрометра с хроматографом;
- методиками расшифровки масс-спектров;
- методиками определения молекулярного веса и элементного состава соединений по масс-спектру;
- методиками решения задач по определению элементного состава соединения по масс-спектру низкого и высокого разрешения;
- методиками расчета содержания изотопной метки;
- методиками решения задач по определению строения неизвестного соединения по его масс-спектру;
- приемами и навыками работы с хромато-масс-спектрограммами, записанными на соответствующей марке хромато-масс-спектрометре с масс-анализатором: выяснять количественный и качественный состав анализируемого образца;
- полученными теоретическими знаниями и практическими навыками для интерпретации полученных результатов исследования в области масс-спектрологии и хромато-масс-спектрологии.

Вопросы к собеседованию по отчетам выполненных лабораторных работ:

1. В чем сущность метода масс-спектрологии?

2. Устройство масс-спектрометра. Приведите принципиальную схему масс-спектрометра.
3. Типы ионизации и ионные источники.
4. Типы масс-фильтров.
5. Устройство детектора масс-спектрометра.
6. Методы количественного анализа. Метод абсолютной калибровки. Метод стандартной добавки. Метод внутреннего стандарта. Метод внутренней нормализации. Построение градуировочных зависимостей.
7. Особенности пробоподготовки к анализу методом масс-спектроскопии и способы подготовки.
8. Алгоритм проведения стыковки масс-спектрометра с хроматографом.
9. Приведите принципиальную блок - схему хромато-масс-спектрометра.
10. Преимущества и особенности хромато-масс-спектрометрии.
11. Почему комбинация двух независимых методов «хроматографии» и «масс-спектрометрии», приведшая к созданию нового метода «хромато-масс-спектрометрии», значительно облегчила проведение биохимических и фармакологических исследований, допинг-контроля ?
12. Тандемные масс-спектрометры. Хромато-масс-спектрометры с одинарным и тройным квадруполом. Режимы работы.
13. Как проводится определение молекулярного веса и элементного состава соединений по масс-спектру?
14. В чем сущность расшифровки масс-спектра и хромато-масс-спектра?
15. Какова чувствительность хромато-масс-спектрометрии? Приведите примеры использования этого метода.
16. Почему в методе хромато-масс-спектрометрии применяются газы-носители. Какие?
17. К какой группе методов относится масс-спектрометрия?
18. В чем различие между «масс-спектром» и «масс-спектрометром»?
19. Какие из перечисленных методов ионизации, применяемых в масс-спектрометрии (метод электронного удара, поверхностная ионизация, химическая ионизация, фото-ионизация, ионизация лазером) являются мягкими способами ионизации?
20. Применение хромато-масс-спектрометрии.

### 3.. Радиоспектроскопические методы анализа – основы ядерно-резонансной спектроскопии (ЯМРС).

**Цель работы:** 1 – освоить метод ядерно-резонансной спектроскопии (ЯМРС); изучить приборное обеспечение метода и этапы проведения анализа на ЯМРС-спектрометре с записью спектра ЯМР либо использование уже записанных спектров; освоить методику соотнесения сигналов на ЯМРС-спектре исследуемых органических веществ, их смесей, производных нефтепереработки для установления состава с последующей возможностью установления и структуры соединения

#### Задание:

1. Освоить проведение метода протонного магнитного резонанса (ПМР) на ядрах атомов водорода. Научиться анализировать спектры ПМР различных органических веществ.
2. Провести анализ выданных образцов веществ методом ЯМРС-спектроскопии высокого разрешения на ядрах  $^{13}\text{C}$ .
3. По полученным ЯМРС-спектрам определить химсдвиги от сигнальных линий ядер  $^{13}\text{C}$  от разных группировок атомов в молекуле.
4. Освоить методику расчета констант спин-спинового взаимодействия.

#### Теоретические сведения, необходимые для выполнения работы:

- понятие о радиоспектроскопических методах анализа;
- основные этапы концепции магнитного резонанса и физическая его сущность: ядерный спин, расщепление уровней энергии ядра в магнитном поле, условие магнитного резонанса;

- сущность процессов релаксации ядер: спин-решеточная и спинспиновая;
- импульсная ЯМРС, «накопление» полученных сигналов, процедура Фурье-преобразования;
- понятие о химсдвиге, экранизации ядра, константе экранирования и «сайд-банд» в ЯМР;
- внутренние и внешние стандарты при записи ЯМР-спектров;
- спин-спиновое взаимодействие и константа спин-спинового взаимодействия;
- сущность метода протонного магнитного резонанса;
- количественный анализ в методе ЯМР;
- ядерный магнитный резонанс низкого и высокого разрешения;
- блок-схема ЯМР-спектрометра, условия и основные работы на нем;
- пробоподготовка образцов веществ (жидких, твердых) к проведению спектроскопирования и ее особенности;
- регистрация ЯМР-спектров на ЯМР-спектрометре;
- основы интерпретации спектров ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ ;
- преимущества и направления применения ПМРС и ЯМРС.

В результате выполнения лабораторных работ студент должен:

*Знать:*

- физическую сущность ядерного магнитного резонанса;
- сущность протонного магнитного резонанса;
- сущность магнитного резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения;
- блок-схему ЯМР-спектрометра и назначение его основных узлов;
- особенности пробоподготовки к анализу на ЯМР-спектрометре;
- условия и параметры работы ЯМР-спектрометра;
- спин-спиновое взаимодействие и константы, химсдвиг, функция Фурье-преобразования, «сайд-банд» и их влияние на состояние спектральных линий;
- положение спектральных (сигнальных) линий относительно стандартов;
- основы интерпретации ЯМР-спектров с определением химсдвигов, расчета констант спин-спинового взаимодействия, экранирования и т.д.

*Уметь:*

- проводить анализ веществ на ЯМР-спектрометре;
- готовить пробы к анализу на ЯМР-спектрометре;
- записывать ЯМР-спектры при заданных условиях;
- определять на ЯМР-спектрах химсдвиги и экранирование ядер, рассчитывать константы спин-спинового взаимодействия, устанавливать структуру соединения.

*Владеть:*

- приемами и навыками работы на ЯМР-спектрометрах;
- методиками интерпретации (расшифровки) ЯМР-спектров;
- методиками определения химсдвигов относительно стандарта на спектрах;
- методиками расчета констант спин-спинового взаимодействия;
- приемом распознавания спектров низкого и высокого разрешения;
- приемом определения явления экранирования исследуемых ядер в веществе;
- методикой по полученным спектральным данным устанавливать состав и структуру соединения.

Вопросы к собеседованию по отчетам выполненных лабораторных работ:

1. В чем сущность радиоспектроскопического метода анализа?
2. В чем физическая сущность явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР)? Поясните схему опыта по наблюдению ЯМР.
3. Что такое химический сдвиг в спектроскопии ЯМР? В чем сходство и различие  $\delta$ -шкалы и  $\tau$ -шкалы для измерения химического сдвига?
4. Как проявляется спин-спиновое взаимодействие в спектрах ЯМР? Рассмотреть на примере спектра ЯМР этанола.

5. Как проявляются процессы протонного обмена и самодиффузии в спектрах ЯМР? Рассмотреть на примере раствора уксусной кислоты в воде.
6. Как можно измерить химический сдвиг?
7. По каким причинам в качестве реперного вещества (стандарта, эталона) при измерении химического сдвига выбран тетраметилсилан (ТМС)?
8. Почему для разных изотопов одного и того же элемента ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  и др.) для наблюдения ЯМР в постоянном магнитном поле  $H_c = \text{const}$  требуются разные по частоте переменные магнитные поля  $H_v$ ?
9. Почему постоянное  $H_c$  и переменное  $H_v$  магнитные поля должны быть взаимно перпендикулярными?
10. Какова роль постоянного  $H_c$  и переменного  $H_v$  магнитного полей в спектроскопии ЯМР?
11. Какова угловая частота прецессии протонов  $^1\text{H}$  (спин  $I = 1/2$ ) в магнитном поле с напряженностью  $H_c = 1\ 000$  Эрстед?
12. Нарисовать теоретический вид спектров ЯМР ацетона, уксусной кислоты и этанола. Указать положение сигнала эталона (ТМС).
13. Информация о внутреннем строении вещества, получаемая из спектров ЯМР.
14. Зависимость вида спектров ЯМР от агрегатного состояния вещества. Главное отличие спектров ЯМР твердых тел и жидкостей и причина различия.
15. Прямые диполь-дипольные взаимодействия между ядерными магнитными моментами и их роль в формировании спектров ЯМР.
16. Энергетические уровни двух ядер, связанных диполь-дипольным взаимодействием и вероятности релаксационных переходов между ними.
17. Химические сдвиги линий в спектрах ядерного магнитного резонанса. Магнитное экранирование ядер в атомах и молекулах (качественное рассмотрение). Использование результатов измерения химических сдвигов для определения химической структуры молекул. Вид гамильтониана, описывающего взаимодействие системы ядер в молекуле с внешним магнитным полем с учетом магнитного экранирования.
18. Природа косвенного скалярного спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными ядрами в молекуле (качественное рассмотрение). Роль вращательного теплового движения молекул. Мультиплетная структура спектров ЯМР в жидкостях. 8. взаимодействия.
19. Селективные высокочастотные импульсы. Условие селективности, классификация применительно к спектрам ЯМР.
20. Методы упрощения спектров: спиновая развязка.

### **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Для успешного усвоения материала магистрант должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа магистранта (СР) выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведенное для этого время. Условием эффективности самостоятельной работы магистрантов является ее систематическое выполнение.

В структуре содержания самостоятельной работы по инструментальным методам анализа в химической технологии можно выделить два основных блока: теоретические основы инструментальных методов анализа, включающие основы качественного и количественного анализа, физическую суть методов, законы, лежащие в основе методов; классификации; приборное обеспечение (принципиальные схемы, основные узлы приборов); особенности подготовки аналитической пробы; объекты анализа, порог обнаружения; области применения, преимущества и недостатки методов анализа.

Самостоятельная работа магистрантов включает самостоятельную проработку теоретического материала, работу с литературой, подготовку к лекциям и лабораторным занятиям, составление

конспектов, оформление отчетов по лабораторным работам, самостоятельное исследование теоретического материала, невыносимого на лекции, выполнение контрольных и проверочных работ, решение задач, проведение расчетов по исследованиям, подготовку к зачету.

Все формы СР, а также методы контроля способствуют многократному повторению материала, что, в свою очередь, позволяет магистранту лучше запомнить термины и определения, понять изучаемый материал, разобраться в алгоритме проведения лабораторных испытаний и решения задач. Таким образом, СР как одна из активных форм обучения магистрантов способствует формированию у них знаний, умений и навыков, направленных на самостоятельное, творческое решение задач, возникающих в практической деятельности, направляет на дальнейшую творческую работу либо как продолжение научной карьеры, либо в работе на предприятии своего профиля.

Изучение каждой темы необходимо начинать с конкретной сущности изучаемого метода анализа, освоении новой терминологии. В основе каждого метода анализа лежат определенные законы и закономерности, которые необходимо понять, а по ряду методов количественного анализа знать математическое обоснование. Каждая группа методов характеризуется определенными особенностями, способами и условиями проведения анализа. Необходимо выделить главное в методе анализа, не забывая и о частностях. Уметь определить метрологические и аналитические характеристики метода, положительные стороны и недостатки, а также направления применения. Одним из важных вопросов является изучение приборного обеспечения методов физико-химического анализа, особенности подготовки аналитических проб, освоения алгоритма работы на приборах и аппаратах.

Изучение инструментальных методов анализа в химической технологии представляет определенные трудности из-за большого объема фактического материала, значительного количества новых понятий и терминов, необходимости изучения и освоения работы на приборах и специфическом оборудовании. Поэтому, усвоение этого курса требует систематической и последовательной работы. Важно соблюдать последовательность перехода к изучению каждого следующего раздела лишь после того, как усвоен материал предыдущего. Не следует механически запоминать формулы, константы, уравнения реакции, схемы приборного обеспечения, спектральные, термические характеристики и пр. Необходимо суметь выделить главное, понять сущность тех или иных физико-аналитических процессов, лежащих в основе качественного или количественного анализа, найти взаимную связь между измеряемым параметром (аналитическим сигналом) исследуемого компонента и соответствующими свойствами вещества (материала).

Для успешного освоения курса студенты обязаны самостоятельно выполнить ряд работ:

- изучить предлагаемые преподавателем темы теоретического материала и представить их в виде сжатого конспекта, пройти собеседование;
- выполнить в указанные сроки варианты расчетно-графических работ по предложенным темам;
- подготовиться к выполнению лабораторных работ, оформляя в лабораторном журнале последовательно требуемый минимум для проведения испытания/анализа, а затем дооформить работу по полученным результатам и сдать преподавателю для проверки;
- затем подготовиться к собеседованию/защите лабораторной работы;
- подготовиться к выполнению тестирования или проверочной работы на аудиторных и внеаудиторных занятиях по изученным темам;
- обязательно знакомиться и осваивать дополнительный материал по разным литературным источникам, в том числе научным статьям, монографиям по изучаемым вопросам.

Система контроля и оценки знаний. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Инструментальные методы анализа в химической технологии» является контроль посещаемости всех аудиторных занятий, предусмотренных расписанием, сдача заданий для самостоятельной работы и написание контрольных работ. Для того, чтобы получить зачет и быть допущенным к зачету, магистрант должен выполнить следующее:

- в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50 % занятий;
- набрать не менее 60 % баллов за задания для самостоятельной работы;
- написать четыре контрольные работы.



Контрольные работы пишутся строго в установленный срок, назначаемый преподавателем. В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) ее можно переписать или зачесть на основании самостоятельных заданий по согласованию с преподавателем. Всего в течение прохождения курса студент получает несколько заданий для самостоятельной работы различной сложности. Каждое задание оценивается в 10 баллов. Задания для самостоятельной работы оцениваются по следующему алгоритму:

- в случае успешного решения задания с первого раза магистрант получает 9-10 баллов;
- в случае успешного решения задания со второй попытки магистрант получает 7-8 баллов;
- в случае успешного решения задания с третьей попытки магистрант получает 5-6;
- в случае неспособности решить задачу с трех попыток магистрант получает за данное самостоятельное задание 0 баллов.

На зачете студенту предлагается для решения комплексная задача по определению структуры соединения, включающая в себя аналитические данные различных инструментальных методов, рассмотренных в курсе. Зачетная работа оценивается в 40 баллов. Итоговая оценка за предмет выставляется с учетом итоговой зачетной задачи и работы в семестре. Все баллы, набранные в течение прохождения курса за самостоятельные работы и за зачетную работу суммируются (исходя из суммы баллов за семестр 100).

Задания для самостоятельной работы студенту выдаются в виде печатных материалов и/или электронных данных в системе Moodle. Для решения полученных задач студент может использовать любую справочную литературу, программное обеспечение, спектральные библиотеки и базы данных, доступные ему.

Для успешной подготовки к текущему контролю магистрантам предлагаются вопросы для изучения и задания.

Вопросы для изучения	Форма (вид) самостоятельной работы
1	2
1. Введение в дисциплину «Инструментальные методы анализа в химической технологии».	Подготовка конспекта, собеседование.
2. Общая схема аналитического определения. 2.1 Основные этапы анализа.	Подготовка конспекта, собеседование.
2.2 Погрешности химического анализа	Подготовка конспектов и собеседование.
3. Методы разделения – Хроматографический анализ (ХА).	Подготовка конспектов и собеседование. Реферат.
3.1 Газовая хроматография (газотвердофазная или газоадсорбционная, газожидкостная)	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р.
3.2 Жидкостная хроматография (высокоэффективная жидкостная)	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Подготовка к контрольной работе № 1.
4. Спектральные методы анализа (СМА). 4.1 Молекулярная спектрометрия (абсорбционная спектрометрия): спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия.	Конспект, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Тест.
4.2 Атомная спектрометрия. Эмиссионный спектральный анализ.	Конспект, собеседование.
4.3 Метод инфракрасной спектроскопии (МИКС)	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Реферат. Подготовка к контрольной работе № 2.
4.4 Масс-спектрометрические методы анализа (МСМ)	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Реферат.

1	2
	Подготовка к контрольной работе № 3.
4.5 Метод хромато-масс-спектрологии	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Тест. Подготовка к контрольной работе № 3.
5. Радиоспектроскопические методы – основы ядерно-резонансной спектрометрии (ЯМРС).	Подготовка конспекта, собеседование. Подготовка к выполнению и защите л.р. Реферат. Подготовка к контрольной работе № 4.
6. Подготовка к зачету	Итоговая контрольная работа.

#### Примерные темы рефератов

1. Хроматографические методы разделения и анализа углеводородов нефти. (Рассматриваемые вопросы: Практические основы интерпретации хроматограмм. Правило Ауверса-Скита для углеводородов ряда циклопентана и циклогексана. Связь времени удерживания углеводородов различных классов и относительной термодинамической устойчивости изомеров).
2. Хроматографические методы разделения и анализа углеводородов нефти. (Рассматриваемые вопросы: Специальные методы одновременного синтеза нескольких углеводородов заведомо известного строения для идентификации неизвестных смесей углеводородов. Примеры хроматограмм нефтей различного типа).
3. Инфракрасная спектрология (ИКС). (Рассматриваемые вопросы: Идентификация органических соединений по ИК-спектру. Анализ калибровочных моделей для SARA анализа нефтей).
4. Современные ИК-спектрометры и их возможности.
5. Масс-спектрометрические методы анализа (МСМ). (Рассматриваемые вопросы: Идентификация соединений по библиотекам спектров. Построение структуры на основе общих закономерностей фрагментации органических соединений. Использование специфических, структурно-специфических методов ионизации).
6. Радиоспектроскопические методы анализа – основы ядерно-резонансной спектрометрии (ЯМРС). (Рассматриваемые вопросы: Знакомство со спектрами ЯМР. Протонная спектрология. Расчет инкрементов сигналов и анализ мультиплетности спектральных линий. Решение структурных задач с помощью спектрологии ЯМР. Установление структуры вещества по протонному и углеродному спектрам. Определение примесей).
7. Ядерный магнитный резонанс. (Рассматриваемые вопросы: Определение спиновой системы, ее анализ, вычисление констант спин-спинового взаимодействия. Закономерности расположения в спектре сигналов ядер атомов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Определение структуры соединения по брутто-формуле и спектру ЯМР  $^1\text{H}$ ).
8. Ядерный магнитный резонанс. (Рассматриваемые вопросы: Определение геометрической конфигурации сложных молекул с использованием спектров гомоядерной корреляции NOE SY. Составление таблиц кросс-пиков двумерных спектров ЯМР. Определение строения сложных молекул на основании анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ).