

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования

АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

(ГОУ ВПО «АмГУ»)

Инженерно-физический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой ХиЕ

Т.А. Родина

«19» апреля 2007 г.

МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО

АНАЛИЗА

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ

КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ

для специальностей: 01.07.01 «Физика», 28.01.01 «Безопасность
жизнедеятельности в техносфере»

Составители: Митрофанова В.И.

Родина Т.А.

Благовещенск 2007

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

Митрофанова В.И., Родина Т.А.

Учебно-методический комплекс дисциплины «Методы физико-химического анализа» для студентов специальностей 01.07.01 «Физика» и 28.01.01 «Безопасность жизнедеятельности в техносфере». Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2007.

Учебно-методический комплекс дисциплины составлен на основе авторских разработок и включает наименование тем, цели и задачи дисциплины; содержание лекционных и лабораторных занятий; задания для контроля изученного материала; вопросы для самостоятельной работы; вопросы для итоговой оценки знаний; тестовые задания для проверки остаточных знаний; список рекомендуемой литературы; учебно-методические карты дисциплины.

Для специальности 01.07.01 курс делится на теоретический (итоговый контроль – экзамен) и лабораторный спецпрактикум (итоговый контроль – зачет).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
I. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ.....	6
II. СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 01.07.01 «ФИЗИКА».....	8
1. ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ.....	8
2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ КАРТЫ.....	8
3. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ.....	11
3.1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	18
4. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА.....	47
5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ.....	47
5.1. ПРИМЕРНЫЕ ВАРИАНТЫ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ БИЛЕТОВ.....	53
6. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТУ. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ.....	54
7. КОНТРОЛЬ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ.....	59
III. СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 28.01.01 «БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ТЕХНОСФЕРЕ».....	61
1. ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ.....	61
2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА.....	61
3. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ.....	61
3.1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....	65
3.2. ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	86
4. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА.....	87
5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТУ. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ.....	88
6. ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ.....	91
IV. СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	93
V. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методический комплекс предназначен для подготовки специалистов направлений «Физика» и «Безопасность жизнедеятельности в техносфере».

Овладение химическими знаниями является важным условием подготовки большинства современных специалистов. В настоящее время трудно назвать отрасль промышленного или сельскохозяйственного производства, где бы ни применялись различные химические материалы. В связи с возрастанием ведущей роли физических, физико-химических и химических методов анализа в различных областях науки, промышленного производства, сельского хозяйства, экологического контроля, освоения новых технологий назрела необходимость для более глубокой подготовки специалистов, владеющих современными физико-химическими методами исследования.

Объектами анализа являются природные и промышленные объекты, руды, сплавы, строительные материалы, атмосфера и гидросфера и др. В условиях производства с помощью современных методов анализа проводят определение качества сырья, контроль процесса производства, определение качества выпускаемой продукции, анализ отходов производства с целью их утилизации, охрану окружающей среды. Химический контроль во многих случаях обеспечивает предотвращение аварий, рентабельность производства, высокое качество продукции.

Освоение современных методов химического анализа способствует совершенствованию экспериментальных навыков, осознанию практической значимости теоретических сведений, возможности применения полученных знаний в дальнейшей профессиональной деятельности.

Кроме того, для студентов специальности «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» дисциплина «Физико-химические методы анализа» является составной частью курса «Мониторинг среды обитания» и

дает представление о возможностях аналитической химии в контроле загрязнений окружающей среды и оценке экологического состояния регионов. Знания, полученные при изучении данной дисциплины необходимы при освоении специального курса «Физико-химические процессы в техносфере».

Формирование современных представлений о методах физико-химического анализа происходит на базе теоретических представлений из общей, неорганической, аналитической, физической, коллоидной, органической и биоорганической химии, топочимии.

Освоение методов физико-химического анализа будет способствовать формированию диалектического мышления, логической сообразительности, выработке научного взгляда на окружающую нас Природу и перспективы решения вопросов ее сохранения, умения решать неординарные задачи; а также приобретению приемов и навыков научного исследования, научного поиска, работы на аппаратах и приборах широкого спектра назначения и применения.

I. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Цели изучения дисциплины:

- Дальнейшее формирование у студентов естественнонаучного мировоззрения.
- Формирование теоретических представлений о методах химического и физико-химического анализа.
- Совершенствование навыков экспериментальной работы, практических умений проведения аналитических операций и работы с аналитическими приборами и оборудованием.
- Развитие химического мышления, необходимого при решении физико-химических проблем обеспечения безопасности жизнедеятельности.

Задачи изучения дисциплины:

1. Изучить теоретические представления, понятия и законы, лежащие в основе современных методов анализа.
2. Ознакомиться с устройством, характеристиками, принципами работы аналитических приборов.
3. Ознакомиться с применением различных методов анализа в решении конкретных исследовательских задач.

Основные знания, умения и навыки, приобретаемые студентами при изучении курса:

1. Теоретические представления о химическом анализе, его характеристиках, требованиях.
2. Соблюдение правил техники безопасности при работе в химических лабораториях.
3. Самостоятельное проведение лабораторного эксперимента и объяснение полученных результатов, свободное и правильное пользование химической терминологией.

4. Умение производить химические расчеты, обработку результатов, построение графиков.
5. Знание названий, назначения оборудования и приборов и умение обращаться с ними.
6. Умение готовить растворы различных концентраций для проведения анализа, работать с химической посудой, проводить аналитические операции: взвешивание, титрование, фильтрование, экстрагирование; приобретение навыков исследовательской работы.
7. Умение работать с химической литературой, справочными изданиями, словарями.
8. Знать и понимать сущность физико-химических процессов, происходящих в природе, на производстве и рационально применять свои знания в решении научных, технологических и других проблем.

II. СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 01.07.01 «ФИЗИКА»

1. ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ

Курс	Семестр	Количество часов				Форма отчетности
		лекции	лаб. раб.	сам. раб.	всего	
4	8	36	36	18/18*	54/54*	экзамен/зачет*

* для лабораторного спецпрактикума

2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ КАРТЫ

*ЛЕКЦИОННЫЙ КУРС, САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА
И ИХ ОБЪЕМ В ЧАСАХ*

Номер темы	Темы курса	Лекции	Самост. работа
1	2	3	4
1	Введение. Аналитический сигнал. Классификация методов анализа. Области применения ФХМА.	2	1
2	Хроматография. Классификация и теоретические основы хроматографии.	2	2
3	Газовая и жидкостная хроматография. Тонкослойная и колоночная хроматография.	2	1
4	Введение в спектральные методы анализа (СМА). Классификация методов анализа и их общая характеристика.	3	1
5	Абсорбционная спектроскопия. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Спектры поглощения.	2	2
6	Фотоэлектроколориметрия (ФЭК).	1	1
7	Люминесцентный анализ.	2	1
8	Ифракрасная спектроскопия (ИК).	2	1
9	Рефрактометрия.	2	1
10	Радиоспектроскопия. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).	2	1
11	Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).	4	1
12	Электрохимические методы анализа (ЭХМА). Общие положения и теоретические основы.	3	2

13	Кондуктометрия – электрическая проводимость растворов.	3	1
14	Потенциометрия (рН-метрия).	2	1
15	Термические методы анализа (ТМА).	4	1
	Итого по лекционному курсу	36	18

*ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ КУРС, САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА
И ИХ ОБЪЕМ В ЧАСАХ*

Номер работы	Название темы	Кол-во час.	Самост. работа
1	2	3	4
Работа 1-2	Титриметрический анализ: Определение содержания карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.	4	1
Работа 3	Титриметрический анализ: Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды методом комплексонометрического титрования.	2	1
Работа 4	Хроматография: Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии.	2	1
Работа 5	Хроматография: Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии.	2	1
Работа 6	СМА: Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой.	2	1
Работа 7	СМА: 1. Определение меди в виде аммиаката. 2. Определение пикриновой кислоты.	2	1
Работа 8	Рефрактометрия: 1. Определение показателя преломления и концентрации растворенного вещества в растворах сахарозы. 2. Определение коэффициента преломления органических растворителей и его зависимости от плотности веществ. 3. Определение дисперсии вещества (воды или других веществ).	2	1

Работа 9	Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР): Регистрация и расчет спектров ЭПР комплексов меди(II) в условиях магнитного разбавления. Методика расчета g-факторов и констант СТС по экспериментальным спектрам ЭПР.	2	1
Работа 10	Контрольная работа «Практический расчет параметров ЭПР по экспериментальным спектрам».	2	1
Работа 12	ЭХМА. Кондуктометрия: 1. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот сильной щелочью. 2. Определение содержания хлоридов и иодидов в смеси кондуктометрическим титрованием.	2	1
Работа 13	Потенциометрия (рН-метрия). Потенциометрическое титрование: Определение водородного показателя и степени гидролиза солей потенциометрическим методом.	2	1
Работа 14	Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования.	2	1
Работа 15	Решение задач по электрохимии.	2	1
Работа 16	Контрольная работа по электрохимии.	2	1
Работа 17	Термический методы анализа (ТА): Термический анализ системы нафталин-фенол.	2	1
Работа 18	Контрольная работа по темам «Спектроскопия. Хроматография. Термический анализ».	2	1
	Итого по лабораторному спецпрактикуму	36	18

3. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Глава 1. Введение. Аналитические методы и их классификация.

Задачи, стоящие при освоении курса «Методы физико-химического анализа»; отличительные особенности изучения методов физико-химического анализа. Необходимость творческого отношения к познанию. Основные направления познания в данном курсе.

1.1. Аналитический сигнал.

Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Определение аналитического сигнала. Классификация методов анализа по агрегатному состоянию анализируемого объекта, по количеству используемого вещества, по технике выполнения анализа. Химические, физические и физико-химические методы анализа.

Требования, предъявляемые к анализу, аналитическим реакциям и реагентам. Классификация реактивов по чистоте. Стандарты: ГОСТ, ОСТ, ТУ. Чувствительность аналитических реакций, предел обнаружения. Избирательность и специфичность реакций. Дробный и систематический анализ.

Образец и проба. Холостая проба. Пробоотбор и пробоподготовка. Взятие средней пробы. Требования, предъявляемые к пробе.

Качественный и количественный анализ. Интенсивные и экстенсивные свойства. Ошибки в количественном анализе. Классификация ошибок. Статистическая обработка результатов.

Значение анализа в развитии промышленности, сельского хозяйства, в медицине, научных исследованиях, охране окружающей среды.

1.2. Общая классификация методов анализа

Значение физических и физико-химических методов анализа в современной науке, промышленной и технике.

Общая классификация методов анализа. Химические (классические) методы анализа. Понятие о гравиметрическом и титриметрическом анализе.

Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Физические методы анализа. Комбинированные методы анализа.

1.3. Характеристика физико-химических методов анализа.

Чувствительность. Избирательность. Точность. Правильность. Воспроизводимость. Экспрессность. Предел обнаружения. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа: *прямые методы* – метод градуировочного графика, метод молярного свойства, метод добавок. Методы *титрования*.

Глава 2. Хроматографические методы анализа.

Хроматография как метод разделения, очистки и определения веществ. Адсорбция вещества – одна из основ хроматографии. Классификация методов хроматографии: по агрегатному состоянию, по механизму разделения, по форме проведения. Принципы проведения хроматографического анализа. Хроматографический пик и элюационные характеристики. Теоретические представления в хроматографии. Качественный и количественный анализ в хроматографии. Основные узлы приборов для хроматографического анализа.

2.1. Жидкостная хроматография.

Ионообменная хроматография: иониты (катиониты и аниониты); обменная емкость, константа обмена, коэффициент селективности, коэффициент распределения, сдвиг ионообменного равновесия.

Распределительная плоскостная хроматография (бумажная, тонкослойная), особенности метода и методик, условия проведения анализа. Требования к растворителям.

Адсорбционная хроматография (колоночная). Виды адсорбентов. Направления применения.

Осадочная (колоночная, бумажная) хроматография. Условия проведения анализа. Носитель и осадитель. Направления применения.

Окислительно-восстановительная хроматография.

2.2. Газовая хроматография

Адсорбционная и газожидкостная распределительная хроматография. Общая характеристика методов. Основные узлы газовых хроматографов. Хроматограммы и их характеристика. Практическое применение методов хроматографии.

Глава 3. Общая характеристика спектроскопических (оптических) методов анализа.

3.1. Общие положения и теоретические основы оптических методов анализа.

Электромагнитное излучение и его природа. Спектр электромагнитного излучения. Строение вещества и происхождение спектров. Строение атома и происхождение атомных спектров. Строение молекул и происхождение молекулярных спектров. Молекулярно-спектроскопические методы анализа. Наблюдение и регистрация спектроскопических сигналов. Приемники излучения.

Законы светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Представление спектров поглощения. Правило аддитивности.

3.2. Молекулярная спектрометрия (абсорбционная спектрометрия).

3.2.1. Спектрофотометрия (СФ).

Теоретическая и практическая сущность метода. Принципиальная схема спектрофотометра, возможности прибора. Особенности работы на спектрофотометрах. Области применения спектрофотометрии в анализе свойств вещества.

3.2.2. Фотоэлектроколориметрия (ФЭК).

Теоретические основы фотоэлектроколориметрии. Особенности абсорбционного прибора для измерения оптической плотности. Однолучевые (КФ-77) и двухлучевые фотоэлектроколориметры (ФЭК-56М),

приборы последнего поколения: принципиальные схемы приборов и особенности методики работы на них. Приготовление стандартных и исследуемых растворов. Построение градуировочного графика. Направления применения ФЭК исследований.

3.2.3. Нефелометрия, поляриметрия, турбидиметрия.

Теоретические особенности методов нефелометрии и турбидиметрии. Рассеяние света, измерение интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами; определение концентрации на измерении интенсивности света. Приборное обеспечение методов и области применения.

Поляриметрия: вращение плоскости поляризованного луча, удельное вращение плоскости поляризованного луча. Полярограф, принципы работы на приборе; полярограммы. Области применения метода.

3.2.4. Люминесцентные методы анализа.

Теоретические основы метода. Общая характеристика и особенности радиолюминесценции, хемилюминесценции, фотолюминесценции, флуоресценции. Способы наблюдения люминесценции. Особенности спектров люминесценции. Области практического применения.

3.2.5. Инфракрасная спектроскопия (ИК).

Теоретические основы метода. Характеристика ИК-спектров и их особенности, характеристические частоты колебаний молекул. Приборное обеспечение ИК-спектроскопии. Методика снятия ИК-спектров. Фурье-спектроскопия в дальней области ИК-спектров. Практическое применение.

3.2.6. Рефрактометрия.

Теоретические положения рефрактометрии: показатель преломления и полное внутреннее отражение на границе раздела двух прозрачных сред. Абсолютный и относительный показатели преломления. Закон преломления Снеллиуса. Удельная и молярная рефракция. Дифракционная дисперсия света, коэффициент дисперсии (число Аббе). Зависимость плотности вещества и показателя преломления. Основы рефрактометрических

измерений. Принципиальная схема рефрактометра (рефрактометра-сахарометра). Особенности рефрактометрического анализа и методика работы на приборе. Области применения.

3.3. Атомная спектроскопия.

3.3.1. Эмиссионный спектральный анализ.

Теоретические основы метода. Дуговая, искровая, пламенно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, плазменная, рентгенофлуоресцентная атомная спектроскопия (особенности источников возбуждения). Определение концентрации в эмиссионном спектральном анализе. Области применения.

3.3.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия.

Теоретические основы метода: поглощение резонансного излучения с определенной частотой свободными атомами. Приборное обеспечение метода, способы и методики определения концентрации вещества.

3.3.3. Рентгеновская и электронная спектроскопия.

Теоретические основы методов.

Рентгеноэмиссионный анализ. Рентгеноабсорбционный анализ. Рентгеновская флуоресценция. Приборное обеспечение и области применения.

Электронная спектроскопия: фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Приборное обеспечение и области применения.

Глава 4. Общая характеристика спектроскопических (неоптических) методов анализа

4.1. Радиоспектроскопические методы анализа.

4.1.1. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Теоретические основы методов. Условие электронного парамагнитного резонанса. Диполь-дипольное и контактное взаимодействие. Наблюдение сверхтонкой структуры (СТС). Спин-спиновая и спин-решеточная релаксация. Спектр ЭПР, его особенности

(линии поглощения в виде первой, второй и третьей производных). g-Фактор – фактор спектроскопического расщепления. Расчет числа линий в спектре ЭПР. Наблюдение дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС). Правило аддитивности. Константы СТС и ДСТС. Изотропные и анизотропные спектры ЭПР. Случаи аксиальной и ромбической симметрии координационного полиэдра. Методика расчета g-фактора и констант СТС. Принципиальная схема строения ЭПР-спектрометра и методика работы на приборе. Области применения метода ЭПР.

4.1.2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Теоретические основы методов. Спектроскопия ЯМР высокого и низкого разрешения. Условие ядерного магнитного резонанса. Ядерный спин, ядерный магнитный момент. Эффект «экранирования» ядер. Химический сдвиг. Анизотропия химсдвига. Внешние и внутренние стандарты. Принципиальная схема строения ЯМР-спектрометра. Спектры ЯМР и их интерпретация. Метод Фурье-преобразования в ЯМР-спектроскопии. Сайд-банды. Прием декаплинга. Области применения ЯМР-спектрометрии.

4.1.3. Протонный магнитный резонанс (ПМР).

Особенности протонного магнитного резонанса. Кросс-поляризация с протонов. Практическое применение ПМР-спектрометрии.

4.2. Масс-спектрометрические методы анализа (МСМ).

Общая характеристика и области применения. Сущность метода: способы ионизации (электронный удар, химическая ионизация, искровой разряд, лазерное излучение, бомбардировка пучком ионов), принципиальная схема масс-спектрометра. Анализ органических веществ. Элементный анализ.

Глава 5. Электрохимические методы анализа.

Классификация и общая характеристика методов. Строение и характеристика методов. Строение и характеристика электрохимической

ячейки (ЭХЯ) и ее химический эквивалент. Индикаторные электроды, электроды сравнения, ионоселективные электроды. Равновесные и неравновесные электрохимические системы.

5.1. Потенциометрия.

Измерение потенциала. Индикаторные электроды – металлические и ионоселективные. Принципиальная схема потенциометра. Ионметрия и ее практическое применение. Потенциометрическое титрование, кривые потенциометрического титрования. Способы нахождения конечной точки титрования (точка эквивалентности).

5.1.1. рН-Метрия.

рН-Метрия – частный случай потенциометрии. Приборное обеспечение рН-метрии. Настройка прибора по (стандартным) буферным растворам. Методика измерения рН-среды растворов. Значение и практическое применение рН-метрии.

5.2. Кондуктометрия.

Электрическая проводимость растворов. Принципиальная схема кондуктометра. Прямая и косвенная (кондуктометрическое титрование) кондуктометрия. Высокочастотное титрование. Строение электродов для кондуктометрии. Использование стандартных растворов. Методика работы на кондуктометре и практическое применение.

5.3. Кулонометрия. Вольтамперометрия (полярография).

Законы Фарадея. Варианты кулонометрии. Условия проведения прямых и косвенных кулонометрических определений.

Общая характеристика вольтамперометрических методов. Классическая полярография. Вольтамперометрия: прямая, косвенная (амперометрическое титрование). Применение метода.

5.4. Электрогравиметрия.

Общая характеристика метода (высокая разрешающая способность электрогравиметрии). Условие проведения селективного анализа. Факторы,

влияющие на воспроизводимость результатов в электрогравиметрии. Метод самопроизвольного (внутреннего) электролиза.

Глава 7. Термические методы.

Теоретические основы метода. Классификация методов. Принципиальная схема дериватографа. Подготовка проб к анализу. Методика работы на приборе и запись термограмм.

7.1. Термогравиметрия (ТГ и ДТГ).

Особенности ТГ. Температурный интервал, потери массы. Термогравиметрические кривые (термогравиметрические кривые) зависимости потери массы пробы при изменении температуры. Дифференциальная кривая (ДТГ). Области применения термогравиметрии.

7.2. Термический и дифференциальный термический анализ (ТА и ДТА).

Общая характеристика методов ТА и ДТА, основанных на измерении температуры (или разности) в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты. Кривые термического анализа. Кривые ДТА. Эндо- и экзотермические пики.

Общее понятие о термотитриметрии, энтальпиметрии, дилатометрии, катарометрии.

3.1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Тема 1. Введение. Аналитические методы и их классификация.

Вопросы для изучения:

1. Количественный и качественный анализ. Аналитический сигнал.
2. Проба. Отбор проб. Холостая проба.
3. Важнейшие характеристики реакций и методов анализа.
4. Классификация методов 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.

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.

Тема 2. Гравиметрический и титриметрический методы анализа.

Вопросы для изучения:

1. Сущность гравиметрического анализа.
2. Сущность титриметрического анализа.
3. Кислотно-основное титрование. Комплексометрическое титрование. Окислительно-восстановительное титрование.
4. Теории индикаторов.

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 кислотно-основном титровании 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.

Тема 3. Экстракция. Хроматографические методы анализа.

Вопросы для изучения:

1. Экстракция.
2. Хроматография – метод разделения смеси веществ.
3. Классификация хроматографических методов анализа.
4. Хроматографические характеристики.

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.

$$D = C_O/C_B$$

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция.

Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность.

Для проведения экстракции используют делительные воронки.

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

1. По агрегатному состоянию: газовая, жидкостная, газо-жидкостная.
2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.
3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

Коэффициент емкости – показывает насколько сильно вещество А удерживается сорбентом.

Коэффициент распределения показывает равновесия, устанавливающиеся при распределении вещества А между неподвижной и подвижной фазами.

Коэффициент разделения выражает степень разделения веществ А и В.

Хроматограмма характеризуется рядом пиков, отражающих как количество компонентов и степень их разделения, так и концентрацию каждого компонента. Каждый пик характеризуется временем удерживания (или удерживаемым объемом), шириной, высотой, формой.

Тема 4. Жидкостная и газовая хроматография. Тонкослойная и колоночная хроматография.

Вопросы для изучения:

1. Адсорбционная и газожидкостная распределительная хроматография.
2. Жидкостная хроматография:
 - распределительная плоскостная хроматография;
 - колоночная адсорбционная и осадочная;
 - ионообменная хроматография.

Подвижной фазой в газовой хроматографии (ГХ) является газ или пар. В зависимости от состояния НФ ГХ подразделяется на *газоадсорбционную*, когда НФ является твердый адсорбент, и *газожидкостную*, когда НФ является жидкость, а точнее пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента. ПФ фазой в ГХ, как правило, является нейтральный или инертный газ или смесь газов (гелий, аргон, азот, водород). НФ выступают различные сорбенты с очень большой удельной поверхностью (активированный уголь, цеолиты, кизельгур, графитовая сажа и др.). ГХ по технике выполнения относится к колоночной хроматографии.

Жидкостно-жидкостная хроматография (ЖЖХ) по сути близка к газожидкостной хроматографии. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостная распределительная. Жидкостно-жидкостная хроматография может проводиться *в колонке* (колоночный вариант) и *на бумаге* (бумажная хроматография).

В распределительной хроматографии используют органический растворитель (или смесь растворителей), не смешивающийся с неподвижной фазой. НФ обычно служит вода, адсорбированная на твердом носителе. В качестве носителей используют силикагель, целлюлозу, крахмал и др. вещества, хорошо удерживающие воду на поверхности.

Основные виды распределительной хроматографии – бумажная и тонкослойная. В бумажной хроматографии используют в качестве НФ пленку жидкости, нанесенную на твердый носитель (хроматографическую бумагу). Различают восходящую, нисходящую и радиальную бумажную хроматографию. В свою очередь она может быть одномерной и двумерной. Положение компонентов на бумажной хроматограмме определяется с помощью эмпирического параметра R_f и соответствующих расчетов, а также процедуры «проявки» соответствующих ионов с помощью реагентов.

В колоночной ЖЖ-хроматографии разделение смеси основывается на различии коэффициентов распределения между несмешивающимися растворителями. Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. Носитель НФ должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть инертным, прочно удерживать на поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях.

Ионообменная хроматография (ИОХ) – это один из видов колоночной хроматографии. ИОХ основана на ионном обмене между ионообменниками – катионитами и анионитами (неподвижная фаза), находящимися в колонке, и ионами исследуемой смеси веществ, вводимой в колонку. В качестве ионитов в ионообменной хроматографии используются синтетические полимерные вещества, называемые ионообменными смолами. Они состоят из матрицы (собственно полимерной молекулы) и активных групп, содержащих подвижные ионы.

Тема 5. Введение в спектральные методы анализа (СМА). Классификация методов анализа и их общая характеристика.

Вопросы для изучения:

1. Сущность спектрального анализа.
2. Классификация СМА.
3. Спектры поглощения, излучения.

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.

Один атом за один акт поглощает или испускает только один фотон с определенной энергией (частотой). Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни, испуская или поглощая фотоны разных частот. 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*.

Частота испускаемого или поглощаемого излучения определяется разностью энергии между электронными состояниями ΔE : $\nu = \Delta E / h$.

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.

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.

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.

Тема 6. Абсорбционная спектроскопия. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Спектры поглощения. Фотоэлектроколориметрия (ФЭК).

Вопросы для изучения:

1. Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.
2. Пропускание, оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения, толщина оптического слоя раствора.

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. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта.

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.

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):

$$-lgT = -lgI/I_0 = lg I_0/I = A.$$

Зависимость величины оптической плотности от концентрации раствора и толщины оптического слоя определяется математическим выражением закона Бугера-Ламберта-Бера: $A = lgI_0/I = \epsilon cl$, где ϵ – молярный коэффициент поглощения, c – молярная концентрация вещества, l – толщина слоя раствора, см. Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной оптического слоя 1 см.

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

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

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

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

Тема 7. Люминесцентный анализ.

Вопросы для изучения:

1. Происхождение спектров люминесценции.
2. Классификация методов люминесценции.
3. Характеристики и закономерности люминесценции. Выход люминесценции. Закон Стокса-Ломмеля.
4. Связь люминесценции с концентрацией. Тушение люминесценции.
5. Аппаратура для люминесценции. Области применения.

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**.

В зависимости от способа возбуждения частиц различают виды люминесценции: фотолюминесценция, хемилюминесценция, биолюминесценция, рентгенолюминесценция, электролюминесценция.

Спектр поглощения получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения (например, на пути светового потока), а для получения спектра испускания предварительно переводят атомы в возбужденное состояние, которое достигается за счет подведения какого-либо вида энергии (тепловой, химической, электрического разряда, электромагнитной и др.). После возбуждения атомы возвращаются (через $10^{-9} - 10^{-7}$ с) в основное состояние, испуская фотоны либо теплоту (в последнем случае переход будет безизлучательным).

В практике люминесцентных методов значительное место занимает анализ обнаружения, например, по люминесценции фосфорсодержащих и др. веществ обнаруживают ИК, УФ, рентгеновское и γ -излучение, регистрируют потоки протонов, нейтронов, электронов и альфа-частиц. С помощью люминесценции проводят диагностику различных заболеваний (рак, малярия и др.), методы люминесценции находят применение в фармакологии и криминалистике. В оптико-механической промышленности метод используют для определения различных сортов стекла, в резиновой – для контроля состава шихты, в бумажной – для установления качества целлюлозы, в алмазодобывающей – для отбора алмазов. Находит люминесценция большое применение в анализе лантаноидов, соединений урана и других областях химии и химической технологии.

Тема 8. Инфракрасная спектроскопия (ИК).

Вопросы для изучения:

1. Происхождение ИК-спектров (валентные симметричные и несимметричные, деформационные).
2. Области ИК-спектра.
3. Регистрация ИК-спектров и отнесение сигналов.
4. Аппаратура для ИК-спектроскопии. Области применения.

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.

Различают несколько типов колебаний в многоатомной молекуле: валентные (симметричные и антисимметричные) и деформационные различных видов. Необходимое условие колебательного перехода – изменение дипольного момента молекулы при колебаниях атомов.

Каждый тип колебаний характеризуется определенной энергией возбуждения. Валентные колебания отвечают более высоким энергиям, чем деформационные, и, следовательно, спектральные полосы лежат в более коротковолновой области. Ориентировочно выделяют четыре ИК-спектральных области. На положение полос в спектре могут оказывать влияние условия эксперимента (агрегатное состояние, растворитель и др.) и сама регистрация спектра.

ИК-спектроскопия остается непревзойденным методом идентификации и исследования строения органических и некоторых неорганических соединений. По ИК-спектрам можно судить о составе

сложных смесей органических веществ, определять количественное содержание веществ.

Тема 9. Рефрактометрия.

1. Определение рефрактометрии и области применения.
2. Абсолютный и относительный показатели преломления.
3. Дисперсия света, зависимость показателя преломления от плотности.

Исследование преломления света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред – называется **рефрактометрией**. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую, падая наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое направление, т.е. преломляется. Свет обладает наибольшей скоростью в вакууме. При прохождении света через какую-либо среду, его скорость уменьшается вследствие взаимодействия с частицами вещества. Среда является оптически более плотной, если скорость распространения в ней меньше. При переходе луча из среды менее оптически плотной в среду более оптически плотную угол падения луча больше угла преломления.

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется **показателем преломления**: $n = \sin\alpha / \sin\beta$. Если свет переходит в данную среду из вакуума, то показатель преломления называется абсолютным (N). Абсолютным показателем преломления для данного вещества называется отношение скоростей света в вакууме и в данной среде. Для воздуха абсолютный показатель преломления равен: $N_B = C_0(\text{вак.})/C_B(\text{возд.}) = 1,00027$. Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю. Относительный показатель преломления для двух сред $n_{\text{отн.}} = n_2/n_1$, где n_1 – показатель преломления первой среды по отношению к воздуху; n_2 – показатель преломления второй среды по отношению к воздуху. Это

соотношение позволяет вычислить относительные показатели преломления для различных комбинаций сред.

Показатель преломления n является характерной величиной для каждого индивидуального вещества и зависит от длины волны падающего света, температуры, давления и концентрации раствора.

Зависимость показателя преломления от длины волны падающего света называется дифракционной дисперсией. Показатель преломления также связан с плотностью вещества, причем изменяются они симбатно, т.е. с ростом плотности происходит увеличение показателя преломления. Определением показателя преломления жидких и твердых тел проводится с помощью специальных приборов – рефрактометров, в устройстве которых предусмотрена мерная шкала, находящаяся в поле зрения окуляра, по которой определяют показатель преломления n .

Определение концентрации вещества с помощью рефрактометра основано на построении градуировочного графика по серии стандартных растворов. Если же шкала рефрактометра градуирована не только в величинах показателя преломления, но и в массовых долях растворенного вещества (рефрактометры-сахариметры), то определение концентрации сахара осуществляется по шкале прибора без построения калибровочного графика.

Тема 10. Радиоспектроскопия. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Вопросы для изучения:

1. Сущность явления ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
2. Понятие химического сдвига (химсдвига).
3. Протонный магнитный резонанс (ПМР). Стандарты в ЯМР.
4. Возникновение и наблюдения тонкой структуры в ЯМР.
5. Приемы декаплинга и фурье-преобразования.
6. Области применения ЯМР-спектроскопии.

Применение длинноволновой части электромагнитного спектра – микроволн и радиоволн в физико-химических исследованиях и аналитической химии получило широкое распространение после открытия явления *электронного (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*. Явление ядерного магнитного резонанса отражает взаимодействие с полем магнитного момента ядра. Оба явления (ЭПР и ЯМР) основаны на эффекте Зеемана, заключающемся в расщеплении спектральных линий или уровней энергии в магнитном поле на отдельные компоненты.

Если на ядра, обладающие магнитными свойствами, одновременно действовать магнитным и радиочастотным полем, то при определенных значениях напряженности магнитного поля и частоты будет происходить резонансное поглощение радиочастотной энергии и переход ядер в состояние с более высокой энергией. Такой переход называют магнитным резонансом или магнитным резонансным переходом. Таким образом, сигнал ЯМР могут обнаруживать только ядра со спиновым значением отличным от нуля.

Тема 11. Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Вопросы для изучения:

1. Сущность явления и условия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).
2. Расщепление энергетических уровней, g -фактор.
3. Сверхтонкая и дополнительная сверхтонкая структура (СТС и ДСТС).
4. Прием магнитного разбавления.
5. Константы СТС и ДСТС, изотропные и анизотропные спектры ЭПР.
6. Области применения ЭПР-спектроскопии.

Необходимым условием наблюдения электронного парамагнитного резонанса является нескомпенсированность электронного спина в атомах вещества или неспаренность электронных спинов.

Если ядерный спин (\mathbf{I}), магнитный момент ($\boldsymbol{\mu}$) и квадрупольный момент (\mathbf{Q}) не зависят от окружения, т.е. от пространственного и электронного строения атома и молекулы, то для электронных систем, ввиду относительно большого их размера (по сравнению с ядром) и малой энергии возбуждения, свойства сильно зависят от ближайшего окружения.

Если на электрон, помещенный в постоянное магнитное поле, воздействовать осциллирующим радиочастотным магнитным полем, перпендикулярным постоянному, то при выполнении условия $h\nu = g\beta H_0$ (где g -фактор спектроскопического расщепления, характеризующий положение центра спектра в магнитном поле; h – постоянная Планка; ν – частота излучения, пропускаемого через образец; β – магнетон Бора; H_0 – напряженность внешнего магнитного поля) происходит поглощение энергии радиочастотного поля. Величина расщепления энергетических уровней при увеличении напряженности магнитного поля зависит от g -фактора, который является индивидуальной характеристикой каждого вещества. При воздействии на электрон внешнего радиочастотного поля происходит расщепление энергетических уровней спина электрона.

Переход электронов между орбитальными уровнями и обуславливает появление оптического спектра поглощения.

При $h\nu = \Delta E$ энергетические уровни неспаренных электронов находятся в резонансе с излучением, частота которого равна ν , и происходит поглощение энергии переменного магнитного поля.

Сканирование образцов и регистрация спектров ЭПР осуществляется на спектрометре, основными узлами которого являются: резонатор с магнитами, детектор, генератор СВЧ, компьютер.

Наблюдение спектра ЭПР осуществляется при изменении напряженности постоянного магнитного поля и фиксации частоты радиочастотного поля.

Спектр ЭПР можно представить в виде зависимости интенсивности поглощения энергии E от напряженности магнитного поля. Сигналы ЭПР регистрируются в виде линий поглощения или их производных.

Если неспаренный электрон находится в атоме, ядро которого имеет ядерный спин, отличный от нуля, то в результате взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром атома происходит расщепление линий в спектре ЭПР, называемое сверхтонкой структурой (СТС). В результате появления сверхтонкой структуры спектр ЭПР представляет собой мультиплет линий. Примером может служить атом водорода, ядро которого имеет ядерный спин $I = 1/2$. Для протона, как и для электрона, имеет место эффект Зеемана расщепления линий в магнитном поле.

В общем случае количество линий (компонент) СТС в мультиплете определяется значением ядерного спина атома, в котором находится неспаренный электрон, и рассчитывается по формуле $N = 2I + 1$ (например, у меди $I = 3/2$, тогда $N = 4$). Наличие СТС в спектре делает его более информативным и помогает проводить идентификацию парамагнитных веществ.

Неспаренный электрон может взаимодействовать не только с магнитным ядром своего атома, но и с магнитными ядрами соседних атомов, находящихся в ближайшем окружении. В результате такого взаимодействия каждая линия сверхтонкой структуры дополнительно расщепляется на мультиплет линий, что приводит к появлению в спектре ЭПР дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС). Количество линий ДСТС определяется по формуле $N = 2nI + 1$ (где n - число эквивалентных ядер). Если электрон взаимодействует с магнитным ядром одного соседнего атома, то линии ДСТС имеют одинаковую интенсивность. В случае

взаимодействия с несколькими эквивалентными ядрами возникают линии ДСТС с разными интенсивностями. Картина наблюдаемой ДСТС зачастую позволяет установить состав исследуемого комплекса.

Ограничение метода ЭПР – малое число объектов исследования, так как большинство ионов металлов и органических веществ диамагнитны. Оригинальным способом позволяющим избежать эти недостатки является применение свободных радикалов, действующих как спин-меченые реагенты или использование приема магнитного разбавления. Соотношение парамагнитных атомов и диамагнитной матрицы составляет примерно 1:1000. Спектр ЭПР в условиях магнитного разбавления характеризуется более узкими линиями, что существенно повышает чувствительность определения металлов.

Для количественной характеристики спектров ЭПР используются константы СТС и ДСТС, которые характеризуют расстояние между соседними компонентами СТС или ДСТС в параллельной и перпендикулярной ориентации электрической оси комплекса. Существует два вида взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром атома: диполь-дипольное и контактное. Поэтому сверхтонкое взаимодействие характеризуется двумя составляющими: анизотропной (диполь-дипольное взаимодействие) – для электронов, локализующихся на p -, d -, f -АО и изотропной (контактное взаимодействие) – для электронов, локализующихся на s -АО. Соответственно различают значения анизотропных констант сверхтонкого взаимодействия – A (A^{\parallel} , A^{\perp} ; A_x , A_y , A_z) и изотропных констант сверхтонкого взаимодействия – a_s .

ДСТС также характеризуется значениями констант как изотропных A_s (для изотропных спектров в растворах, когда $E_{\text{вращ.}} = E_{\text{ESR}}$), так и анизотропных – A_p .

Тема 12. Электрохимические методы анализа (ЭХМА). Общие положения и теоретические основы.

Вопросы для изучения:

1. Сущность электрохимических методов анализа.
2. Классификация ЭХМА.
3. Электрохимическая ячейка. Индикаторные и стандартные электроды.
4. Направления применения ЭХМА.

В основе электрохимических методов анализа лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации анализируемого раствора, либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом.

Несмотря на то, что число параметров, характеризующих электрические свойства растворов, ограничено, известно много различных электрохимических методов:

- потенциометрия (частный случай рН-метрии);
- вольтамперометрия (полярография);
- кулонометрия;
- кондуктометрия;
- электрогравиметрия.

В электрохимических методах используют уникальную способность окислительно-восстановительных реакций протекать не только при непосредственном контакте, но и при их пространственном разделении.

Тема 13. Кондуктометрия – измерение электрической проводимости растворов.

Вопросы для изучения:

1. Направления применения кондуктометрии.
2. Теоретические основы кондуктометрии: электрическая проводимость, удельная электропроводимость, эквивалентная и молярная электропроводимость.
3. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Кривые титрования.

Кондуктометрия является весьма распространённым физико-химическим аналитическим методом, который применяется при заводском контроле (измерение солесодержания котельных вод, регенерация ионообменных смол, контроль процессов очистки воды), в научно-исследовательской работе (определение константы диссоциации, коэффициента растворимости, константы равновесия химических реакций) и других областях науки и техники.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между электрической проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В поле электрического тока движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемый релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома: $I=U/R$.

Чтобы измерить сопротивление раствора, в него погружают электроды. По аналогии с проводниками первого рода сопротивление раствора прямопропорционально расстоянию между электродами d и обратнопропорционально площади их поверхности S : $R= \rho \cdot d/S$.

Коэффициент пропорциональности ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{См}$). При $d = 1\text{см}$ и $S = 1\text{см}^2$ $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью* – κ . Удельная электропроводность раствора ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ или Ом^{-1}) – это электропроводность 1см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1см^2 , расстояние между которыми равно 1см . Из выше представленных уравнений следует, что она численно равна току, проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Кроме этого различают *эквивалентную* λ электропроводность раствора или подвижность, которая характеризует электрическую проводимость разбавленных растворов, и зависит от суммарного числа ионов в растворе (то есть от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (то есть от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля.

Электропроводность раствора (или его сопротивление) измеряют в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд, с смонтированными электродами (для большей площади электродов их платинируют, то есть покрывают платиновой чернью). Конструкция ячейки для кондуктометрических измерений должна соответствовать интервалу

измеряемых сопротивлений и константа ячейки при этих измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки или постоянная ячейки (Θ , см^{-1}) определяется площадью электродов (S , см^2) и расстоянием между ними (d , см): $\Theta = d/S$

Так как геометрическое определение d и S связано с трудностями, поэтому отношение d/S , называемое постоянной (константой) ячейки Θ , определяют с помощью растворов с известной удельной проводимостью и рассчитывается по формуле:

$$\Theta = \alpha \cdot R_p \text{ или } \Theta = \alpha/W, \text{ т.к. } R_p = 1/W,$$

где R_p – активное сопротивление, а W – измеряемая проводимость (измеряется по шкале измерительного прибора).

Метод кондуктометрии может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования.

Тема 14. Потенциометрия (рН-метрия).

Вопросы для изучения:

1. Сущность потенциометрии.
2. Ионометрия и потенциометрическое титрование.
3. рН-Метрия.
4. Области применения потенциометрии (рН-метрии).

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС): $\text{Э.Д.С.} = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 – потенциалы окислителя и восстановителя.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Потенциал электрода (E) связан с активной концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + (RT / nF) \cdot \ln a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$$

В потенциометрическом методе измеряют разность потенциалов (напряжение) между индикаторным электродом и электродом сравнения, имеющим постоянный потенциал. Индикаторный электрод должен быстро и необратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Ионометрия основана на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активностей или концентраций участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Исторически первыми методами прямой потенциометрии были способы определения водородного показателя рН. Появление мембранных ионоселективных электродов привело к возникновению ионометрии (рХ-метрии), где $pX = -\lg(a_x)$, a_x - активность компонента X электрохимической реакции. Иногда рН-метрию рассматривают как частный случай ионометрии. Градуировка шкал приборов потенциометров по значениям рХ затруднена из-за отсутствия соответствующих стандартов. Поэтому при использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика или методом добавок.

Тема 15. Термические методы анализа (ТМА).

Вопросы для изучения:

1. Общие сведения и представления о термическом анализе.
2. Материалы для термического анализа.
3. Термогравиметрический анализ (ТГА).
4. Термический анализ (ТА) и дифференциально-термический анализ (ДТА), другие термические методы анализа.

Термические методы анализа (ТМА) основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией. Изменения агрегатного состояния и состава вещества обычно сопровождается поглощением или выделением теплоты в окружающее пространство. Измеряя эти тепловые эффекты, можно получить важную информацию о термических свойствах веществ. Наибольшее применение в анализе находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. Реже используют методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. При помощи метода термического анализа изучают зависимость температуры плавления, растворимости, теплоемкости и других свойств от состава системы. ТМА успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, полимеров, фазового анализа почв, определения влаги в пробах.

Методы термического анализа в зависимости от регистрируемого параметра можно классифицировать:

- термогравиметрия (изменение массы при изменении температуры);
- термический и дифференциально-термический анализ (тепловые эффекты химических или физических процессов);
- термометрическое титрование (изменение температуры);
- энтальпиметрия (выделяемая или поглощаемая теплота);
- дилатометрия (изменение температуры);
- катарометрия (изменение температуры).

Результаты ТМА обычно представляются в виде термограмм, которые представляют собой кривые с пиками поглощения экзотермических или эндотермических эффектов или ступенчатые кривые, которые дают информацию о выделении или поглощении тепловой энергии, а также о потере массы в результате испарения, разложения, окисления, деструкции в интервалах определенных температур.

Краткая характеристика некоторых видов ТМА.

Термогравиметрия (ТГ) – заключается в измерении потери массы исследуемого образца при изменении температуры. Кривые зависимости потери массы вещества (Δm) от температуры (T) называют термогравиграммami (ТГГ).

Часто изменение массы выражено не очень четко, тогда целесообразней построить дифференциальную кривую (ДТГ) в координатах $\Delta m/\Delta T = f(T)$. Термогравиграмма позволяет следить за ходом превращения вещества в процессе нагревания. По потере массы можно судить о содержании определенного компонента, а также можно установить интервал температурной устойчивости разных форм вещества, в том числе гравиметрической формы. Интервал потери массы зависит от внешних факторов: скорости нагревания, массы осадка, скорости химической реакции при температуре, наличия посторонних веществ.

Термический (ТА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) заключается в измерении температуры или разности температур в зависимости от количества подводимой или отводимой теплоты.

В настоящее время аппаратура ДТА и ТГА соединена в один прибор, называемый дериватографом. Особенность прибора заключается в том, что эти два анализа проводят одновременно с одной и той же навеской исследуемого вещества, при одних и тех же условиях проведения опыта. При этом одновременно записываются температура образца (кривая Т), разность температур образца и эталона (кривая ДТА), потеря массы (кривая ТГ), скорость потери массы (кривая ДТГ).

В основе метода термического анализа лежит исследование скорости изменения температуры системы по мере ее охлаждения или нагревания. Если при охлаждении в системе не происходит никаких изменений, сопровождающихся поглощением или выделением теплоты, то при этом ее температура плавно изменяется в соответствии с уравнением:

$$\Delta t_{\text{вещ}}/\Delta \tau = K \cdot (t_{\text{вещ}} - t_{\text{среды}}),$$

где $\Delta t_{\text{вещ}}/\Delta \tau$ – средняя скорость охлаждения вещества; $t_{\text{вещ}}$ – средняя температура вещества за промежуток времени; K – коэффициент, зависящий от свойств вещества, его теплоемкости, от теплопроводности среды и стенок сосуда; $t_{\text{среды}}$ – средняя температура среды.

4. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА (36 часов)

1. Классификация погрешностей в анализе и их учет.
2. Гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный) анализ, кривые титрования.
3. Нефелометрия, поляриметрия и турбидиметрия.
4. Атомная спектроскопия.
 - 4.1. Эмиссионная спектроскопия, спектроскопия пламени.
 - 4.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия.
 - 4.3. Рентгеновская спектроскопия и оже-электронная спектроскопия.
5. Масс-спектрометрический анализ. Элементный анализ.
6. Кулонометрия.
7. Вольтамперометрия, полярография.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ.

1. Классификация физико-химических методов анализа. Аналитический сигнал. Экстенсивные и интенсивные методы анализа. Холостая проба.

2. Титриметрические методы анализа. Сущность титриметрии (з. эквивалентов; точка эквивалентности – ТЭ; титрант; конечная точка титрования – КТТ; кривые титрования). Основы кислотно-основного титрования.

3. Определение спектроскопических методов анализа. Классификация спектроскопических методов анализа. Что такое электромагнитный спектр, охарактеризуйте его в интервале длин волн.

4. Классификация атомно-спектроскопических методов анализа. Характеристика энергетических переходов электронов в атоме, разрешенные и неразрешенные переходы. Оптические спектры.

5. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Процессы, лежащие в основе возникновения атомных спектров. Аналитический сигнал. Определение спектральной линии, типы спектральных линий, условия их возникновения. Резонансные спектральные линии.

6. Сущность фотометрии пламени. Достоинства и недостатки средств возбуждения: а) пламени; б) электрической дуги; в) конденсированной искры; г) индуктивно-связанной плазмы. Направления применения эмиссионной спектроскопии.

7. Молекулярно-спектроскопические методы анализа: классификация, на чем основан каждый из методов. Энергетические переходы электронов в молекулах, энергия молекул.

8. Спектроскопия в УФ и видимой областях. Закон Бугера-Ламберта-Бера в экспоненциальной и логарифмической формах. Оптическая плотность и коэффициент пропускания, молярный коэффициент поглощения и его физический смысл.

9. Спектрофотометрия (фотоэлектроколориметрия). Закон Бугера-Ламберта-Бера и отклонения от него (на графике зависимости оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от частоты или длины волны). Принцип оптической схемы ФЭКа. Области практического применения.

10. Явление люминесценции. Способы возбуждения и виды люминесценции. Электронные переходы при люминесценции. Тушение люминесценции. Области применения.

11. Рефрактометрия. Закон преломления Снеллиуса. Абсолютный и относительный показатели преломления. Дифракционная дисперсия. Характеристика этапов прохождения света через границу раздела прозрачных сред. Факторы, влияющие на коэффициент преломления.

12. Метод рефрактометрии, закон преломления, основные узлы рефрактометра, зависимость коэффициента преломления от концентрации и плотности. Области применения.

13. ИК-спектроскопия. Причины происхождения ИК-спектров, типы колебаний атомов в многоатомной молекуле, с какими параметрами они связаны. Области применения.

14. ИК-спектроскопия. Основные узлы ИК-спектрометра, условия выполнения анализа, источники излучения. Области спектра характеристических частот колебаний «тяжелых» и «легких» молекулярных групп? Основные особенности анализа вещества по ИК-спектрам.

15. ЯМР-спектроскопия. Условие ядерного магнитного резонанса. Химсдвиг, единицы измерения, определение химсдвига, стандарты при определении химсдвига в растворяющей и твердотельной спектроскопии-ЯМР.

16. ЯМР-спектроскопия. Химсдвиг, уменьшение и увеличение его значения. Формула расчета линий в мультиплете спектра взаимодействующих ядер.

17. Процедура декаплинга. Условия получения изотропных и анизотропных спектров в ядерной магнитной спектроскопии.

18. Применение в ЯМР-спектроскопии процедуры Фурье-преобразования. Устранение химической анизотропии в твердотельной ЯМР-спектроскопии, «сайдбанды».

19. ЭПР-спектроскопия: характеристика метода, условия магнитного резонанса, g-фактор, изотропные и анизотропные спектры, формула для расчета числа линий в спектре с учетом ядерного спина элемента.

20. Константы СТС, ДСТС, g-фактор в ЭПР спектроскопии. Правило аддитивности. Случаи аксиальной и ромбической симметрии координационных полиэдров в спектрах ЭПР.

21. ЭПР-спектроскопия: условие магнитного резонанса, g-фактор, спектры ЭПР и их характеристика, ДФПГ. Прием магнитного разбавления. ЭПР-спектрометр (блок-схема).

22. Классификация электрохимических методов анализа, аналитический сигнал в электрохимических методах анализа. Электрохимическая ячейка и ее химический эквивалент. Назначение и строение индикаторных, электродов сравнения и селективных электродов.

23. рН-Метрия: определение, теоретические и практические основы рН-метрии; буферные растворы; типы электродов. Практическая значимость.

24. рН-Метрия, сущность метода, законы, лежащие в основе потенциометрии.

25. Кондуктометрия. Закон Ома и проводимость раствора, удельная проводимость, подвижность ионов (молярная и эквивалентная проводимость). Особенности структуры электродов для кондуктометрических измерений. Факторы, влияющие на изменение проводимости растворов. Области применения.

26. Кондуктометрия. Связь удельной и эквивалентной электропроводности, характеристика постоянной кондуктометрической ячейки, ее практическое определение. Кривые кондуктометрического титрования.

27. Термические методы анализа: термогравиметрия, кривые ТГ и ДТГ (характеристика термоквивых, термические эффекты при взаимодействии вещества с тепловой энергией, влияние скорости изменения температуры на термогравиграммму).

28. Термический анализ (ТА) и дифференциальный термический анализ (ДТА), эталон в ТА. Основные узлы и принцип работы дериватографа.

29. Термические методы анализа. Отличие кривых охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и причины этих отличий. Особенности эвтектических смесей. Параметры, определяемые по диаграмме плавкости.

30. Дериватография. Качественная и количественная информация, получаемая методом дериватографии (ДТА и ТГА).

31. Хроматографические методы анализа: определение, классификация, сущность метода. Способы получения хроматограмм. Хроматографические параметры.

32. Плоскостная хроматография – тонкослойная и бумажная. Особенности проведения анализа, качественный и количественный анализ.

33. Жидкостная ионообменная хроматография: сущность метода, области применения.

34. Колоночная хроматография: сущность метода, условия проведения анализа, области применения.

35. Теория хроматографии: время удерживания, индекс удерживания, коэффициент распределения, коэффициент разделения, время удерживания и удерживаемый объем; число теоретических тарелок – мера эффективности колонки (расчетные формулы).

Критерии оценки при сдаче экзамена.

1. К сдаче экзамена допускаются студенты, выполнившие учебный план:

- регулярно посещавшие лекции;
- выполнившие и защитившие все лабораторные работы спецпрактикума, и получившие по нему зачет;

- выполнившие все работы промежуточного контроля знаний, самостоятельные и контрольные работы, расчетные задания на положительную оценку.

При наличии пропусков и неудовлетворительных оценок темы пропущенных занятий должны быть отработаны; выполнены и защищены лабораторные работы, пройдены устные собеседования по пропущенным темам.

2. Первая сдача экзамена проводится в виде устного ответа по вопросам экзаменационных билетов. Билет содержит три вопроса разной сложности, в некоторых включены расчетные задачи.

При проведении экзамена в устной форме по экзаменационным билетам студент имеет право на подготовку к ответу в течение 40 минут.

Во время экзамена студенты могут пользоваться учебными программами, справочной литературой и справочными таблицами для решения расчетных заданий, тематическими плакатами.

Итоговая оценка включает не только ответ на вопросы билета, но не менее 50% успешной работы в семестре по всем формам занятий. Если студент дает неполные, недостаточные ответы, дает неправильные определения, не справляется с решением расчетного задания, допускает принципиальные ошибки, преподаватель имеет право задавать дополнительные вопросы в рамках учебной программы для выяснения усвоения студентом материала изучаемого курса, глубины знаний, умений и навыков.

Критерии оценки:

- **отлично** получает студент, логично ответивший на все вопросы билета достаточно глубоко, хорошо разбирающийся в изученном материале, умеющий применить полученные знания при расчетах, привести примеры использования того или иного метода в различных направлениях науки и техники, умеющий составить принципиальные схемы приборного

обеспечения метода, допустивший непринципиальные неточности или ошибки при ответе;

- **хорошо** получает студент, ответивший на все вопросы билета с учетом всех вышеизложенных требований с полнотой ответов не менее 80% от требуемого, допустивший непринципиальные неточности или ошибки при ответе или расчетах;

- **удовлетворительно** получает студент, ответивший на все вопросы билета с учетом всех вышеизложенных требований с полнотой ответов не менее 60% от требуемого, допустивший незначительное количество принципиальных неточностей или ошибок при ответе или расчетах;

- **неудовлетворительно** получает студент, ответивший на вопросы билета с полнотой ответов менее 50%, слабо разбирающийся в изученном материале, не владеющий методиками расчетов, допустивший грубые принципиальные ошибки при ответе и в расчетах.

3. В случае **неудовлетворительной** оценки студент направляется на пересдачу экзамена, которая проводится по тем же правилам, что и первая сдача – по билетам в устной форме (3 вопроса по курсу в билете, с выделением времени на подготовку).

4. В случае **неудовлетворительной** оценки при повторной пересдаче студент сдает экзамен устно комиссии.

5.1. Примерные варианты экзаменационных билетов.

Экзаменационный билет № 01

1. Кондуктометрия. Связь удельной и эквивалентной электропроводности, характеристика постоянной кондуктометрической ячейки, ее практическое определение. Кривые кондуктометрического титрования.

2. ИК-спектроскопия. Причины происхождения ИК-спектров, типы колебаний атомов в многоатомной молекуле, определяемые параметры.

3. Определите число теоретических тарелок в колонке длиной 2 м, если при $t_R = 25$ мин пик имеет ширину 40 с. Рассчитайте значение H .

Экзаменационный билет № 02

1. Спектроскопия в УФ и видимой областях. Закон Бугера-Ламберта-Бера в экспоненциальной и логарифмической формах. Оптическая плотность и коэффициент пропускания, молярный коэффициент поглощения и его физический смысл.

2. ЭПР-спектроскопия: характеристика метода, условия магнитного резонанса, g-фактор, изотропные и анизотропные спектры, формула для расчета числа линий в спектре с учетом ядерного спина элемента.

3. Водный раствор, содержащий массовую долю CaCl_2 , равную 5%, имеет при 298 К плотность $\rho = 1,039 \text{ г/см}^3$ и удельную электрическую проводимость $6,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$. Определите молярную электрическую проводимость.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТУ.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ.

1. Основной принцип титриметрического анализа. Расчетные формулы в титриметрическом анализе.

2. Стандартный (рабочий, титрованный) раствор. Требования к индикаторам при титровании. Точка эквивалентности.

3. Сущность титрований: а) прямого; б) обратного; в) по замещению.

4. Сущность прямых физико-химических методов анализа. Условия их выполнения.

5. Оптимальная область значений оптической плотности.

6. Коэффициент пропускания и оптической плотностью. Пределы изменения этих величин.

7. Уравнения, выражающие основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.

8. Свойство аддитивности оптической плотности и его значение.
9. Факторы, нарушающие линейную зависимости оптической плотности от концентрации.
10. Физический смысл молярного коэффициента поглощения. Факторы, влияющие на него: а) длина волны проходящего света; б) температура; в) концентрация раствора; г) природа вещества.
11. Оптимальные значения пропускания и оптической плотности, обеспечивающие наименьшую относительную погрешность измерений.
12. Сущность метода градуировочного графика и его особенности.
13. Принцип работы прибора для измерения оптической плотности.
14. Приборы, используемые в спектрофотометрии, параметры, измеряемые с их помощью.
15. Оптическая схема ФЭКа, техника измерений.
16. Выбор светофильтра для измерения оптической плотности по окраске раствора.
17. Всегда ли можно использовать воду в качестве нулевого раствора при измерении оптической плотности в области спектра 200 – 12500 нм?
18. «Холостой опыт», методика и цель его проведения.
19. Особенности инфракрасных спектров. Природа поглощения в инфракрасной области спектра.
20. Сущность количественного анализа в ИК-спектроскопии по методу базовой линии.
21. Функциональные группы. Идентификация функциональных групп с помощью ИК-спектроскопии.
22. Какие из приведенных молекул могут взаимодействовать с инфракрасным излучением: O_2 , N_2 , CCl_4 , CS_2 , $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$? Процессы, происходящие с молекулой при поглощении ИК-излучения.
23. Основные типы молекулярных колебаний.

24. Характеристические частоты. Выполнение спектрального анализа по ИК-спектроскопии с помощью характеристических частот.

25. Основные узлы ИК-спектрометра, их назначение.

26. Спектральный интервал использования в качестве источника света лампы накаливания, водородной лампы, штифта Нернста, силитового глобара, ртутной лампы.

27. Области спектра, для которых предназначены приборы, оптические детали которых выполнены из: а) стекла; б) кварца; в) поваренной соли; г) флюорита.

28. Люминесцентное излучение и его природа.

29. Сравнение спектров люминесценции со спектрами поглощения.

30. Квантовый и энергетический выходом люминесценции.

31. Зависимость энергии выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света.

32. Основные узлы приборов люминесцентного анализа. Принципиальная схема флуориметра.

33. Сущность рефрактометрии.

34. Основные узлы и принцип работы рефрактометра.

35. Различие абсолютного и относительного показателя преломления.

36. Условия, влияющие на рефрактометрические измерения.

37. Сущность электронного парамагнитного резонанса.

38. Условие возникновения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

39. Регистрация спектра ЭПР. Применение процедуры накопления спектров.

40. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра.

41. Регистрация спектров ЭПР в режиме третьей производной. Условия регистрации изотропного спектра.

42. Причина возникновения анизотропии. Сущность аксиальной и ромбической симметрии в ЭПР.
43. Причина возникновения СТС и ДСТС. g-Фактор.
44. Расчет числа компонент СТС и ДСТС. Роль ДФПГ при записи (а затем при расчете) спектров ЭПР.
45. Правило аддитивности, его применение. Информация, получаемая по спектрам ЭПР.
46. Сущность кондуктометрического метода анализа.
47. Характеристика уравнения закона Кольрауша.
48. Влияние на электропроводимость: а) природы электролита и растворителя; б) концентрации электролита (сильный, слабый); в) температуры.
49. Области применения метода прямой кондуктометрии.
50. Особенности кондуктометрического титрования.
51. Достоинства и недостатки кондуктометрического метода анализа.
52. Электроды, используемые при кондуктометрических измерениях.
53. Условия, влияющие на постоянную кондуктометрической ячейки.
54. Характеристика потенциометрических методов анализа.
55. Анализ уравнения Нернста.
56. Роль индикаторных электродов и электродов сравнения.
57. Устройство стеклянного электрода. Его использование для определения рН раствора. Достоинства и недостатки стеклянного электрода.
58. Основные типы ионоселективных электродов. Их устройство и характеристики.
59. Настройка потенциометра – рН-метра.
60. Процессы, происходящие в твердых телах при нагревании.
61. Факторы, влияющие на скорость охлаждения.
62. Отличие кривых охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ, причины отличий.

63. Особенности эвтектик.
64. Параметры, определяемые по диаграмме плавкости системы.
65. Примеры экзо- и эндотермических фазовых переходов.
66. Характеристика методов ДТА, ТГА.
67. Основные узлы дериватографа. Информация, получаемая с помощью кривых потери массы и скорости потери массы.
68. Сущность хроматографического метода анализа.
69. Классификация методов хроматографии.
70. Сущность и методика проведения бумажной хроматографии. Отличие бумажной хроматографии от тонкослойной, их преимущества и недостатки.
71. Сущность и методика проведения колоночной ионообменной хроматографии.
72. Ионообменники. Характеристика ионообменного равновесия.

Критерии оценки при сдаче зачета

1. Зачет при отсутствии экзамена служит формой контроля усвоения дисциплины в целом. Результаты сдачи зачетов оцениваются отметкой «зачтено».

2. К сдаче зачета допускаются студенты, выполнившие учебный план:

- подготовившие, выполнившие и защитившие все лабораторные работы;
- выполнившие все работы промежуточного контроля знаний, самостоятельные и контрольные работы, расчетные задания на положительную оценку.

При наличии пропусков и неудовлетворительных оценок темы пропущенных занятий должны быть отработаны; выполнены и защищены лабораторные работы; пройдены устные собеседования по пропущенным темам.

3. Студенты, успешно обучавшиеся в течение семестра, получившие максимальное число хороших и отличных оценок за все виды текущего и промежуточного контроля, выполнявшие успешно все требования по п. 2. имеют право на получение автоматического зачета.

Все остальные студенты допускаются к зачету в форме устного собеседования по вопросам зачета.

4. В случае оценки «не зачтено» студент направляется на пересдачу зачета, которая проводится также по вопросам к зачету.

Итоговая оценка включает не только ответ на вопросы зачета, но не менее 50% успешной работы в семестре при выполнении лабораторного спецпрактикума. Если при ответе на вопросы студент дает неполные, недостаточные ответы, дает неправильные определения, допускает принципиальные ошибки, преподаватель имеет право задавать дополнительные вопросы в рамках учебной программы для выяснения усвоения студентом материала изучаемого курса, глубины знаний, умений и навыков.

5. В случае получения оценки «не зачтено» при повторной пересдаче студент сдает зачет в устной форме комиссии.

7. КОНТРОЛЬ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ.

Примерный контрольный вариант задания

1. Расчетные формулы в титриметрическом анализе.
2. Что называется коэффициентом пропускания?
3. Что называется оптической плотностью?
4. Для чего применяются кюветы в фотоэлектроколориметрии?
5. Действие каких факторов может привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации?
6. Какова природа поглощения в инфракрасной области спектра?
7. Назовите основные типы молекулярных колебаний?

8. В чем различие абсолютного и относительного показателя преломления?
9. Какова природа люминесценции?
10. Приведите условие возникновения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).
11. Что такое химсдвиг в ЯМР?
12. От каких условий зависит постоянная кондуктометрической ячейки?
13. Что можно определить по диаграмме плавкости системы?
14. Дайте определение хроматографии. Какие есть методы хроматографии по способу выполнения анализа?

II. СПЕЦИАЛЬНОСТЬ 28.01.01 «БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ТЕХНОСФЕРЕ»

1. ТРУДОЕМКОСТЬ ДИСЦИПЛИНЫ

Курс	Семестр	Количество часов				Форма отчетности
		лекции	лаб. раб.	сам. раб.	всего	
2	3	18	36	45	99	зачет

2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА

№ темы	Наименование темы	Количество часов		
		Лекции	Лаб. раб.	Сам. раб.
1	Введение. Предмет, задачи и методы анализа.	2	4	4
2	Гравиметрический метод анализа.	2	6	4
3	Титриметрический метод анализа.	3	6	8
4	Методы разделения веществ. Экстракция. Хроматография.	3	6	8
5	Спектральные методы анализа.	2	6	10
6	Рефрактометрия.	1	2	3
7	Электрохимические методы анализа.	5	6	8
	Итого	18	36	45

3. СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Введение. Предмет, задачи и методы анализа. (2 час.)

Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Аналитический сигнал. Методы анализа. Классификация методов анализа по агрегатному состоянию анализируемого объекта, по количеству используемого вещества, по технике выполнения анализа. Химические, физические и физико-химические методы анализа.

Требования, предъявляемые к анализу, аналитическим реакциям и реагентам. Классификация реактивов по чистоте. Стандарты: ГОСТ, ОСТ, ТУ. Чувствительность аналитических реакций, предел обнаружения. Избирательность и специфичность реакций. Дробный и систематический анализ.

Пробоотбор и пробоподготовка. Взятие средней пробы. Требования, предъявляемые к пробе.

Ошибки в количественном анализе. Классификация ошибок. Статистическая обработка результатов.

Значение анализа в развитии промышленности, сельского хозяйства, в медицине, научных исследованиях, охране окружающей среды.

Гравиметрический метод анализа. (2 час.)

Сущность гравиметрического анализа. Осаждаемая и гравиметрическая форма осадка. Осадки кристаллические и аморфные. Механизм образования осадка. Растворимость осадков. Требования к осадкам в количественном анализе. Выбор осадителя, количество осадителя. Полнота осаждения. Влияние одноименных ионов, посторонних электролитов, комплексообразователей, температуры, рН на растворимость осадка. Соосаждение, адсорбция и окклюзия. Операции гравиметрического анализа. Расчеты в гравиметрическом анализе.

Титриметрические методы анализа. (3 час.)

Сущность титриметрического анализа. Выражение концентрации растворов. Исходные вещества и требования к ним. Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе. Основные приемы титрования. Стандартные растворы, стандартизация. Измерительная посуда. Точка эквивалентности и способы ее фиксирования.

Кислотно-основное титрование. Точка нейтральности и конечная точка титрования. Кривые титрования.

Комплексометрическое титрование. Теоретические основы комплексонометрии. Комплексоны, трилон Б и другие. Константы устойчивости комплексных соединений.

Окислительно-восстановительное титрование. Классификация методов редоксиметрии. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление протекания реакций. Кривые титрования в методах редоксиметрии.

Фиксирование точки эквивалентности. Индикаторы. Классификация индикаторов по технике применения, обратимости, по типу химической реакции, по химическому строению. Теории индикаторов: ионная и хромофорная. Выбор индикаторов. Индикаторы для кислотно-основного и комплексометрического титрования.

Методы разделения веществ. (3 час.)

Разделение методом экстракции. Основные понятия: экстрагенты, разбавители, экстракт, реэкстракция. Количественные характеристики экстракции. Распределение вещества между двумя жидкостями. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Однократная и дробная экстракция.

Хроматография как метод разделения, очистки и определения веществ. Принцип метода. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию смеси, по механизму разделения, по форме проведения. Характеристика хроматографических методов. Адсорбционная, распределительная, ионообменная хроматография.

Спектральные методы анализа. (2 час.)

Общая характеристика спектральных методов анализа и их классификация. Спектральная линия, спектр. Принципы аналитической оптической спектроскопии. Спектры испускания и поглощения. Фотометрические методы анализа. Фотоколориметрия и спектрофотометрия. Закон Бугера-Ламберта-Бера, границы его применения.

Оптическая плотность раствора. Молярный коэффициент поглощения. Факторы, влияющие на измерения. Визуальная колориметрия. Приготовление стандартных серий. Фотоэлектроколориметрия. Принцип действия фотоэлектроколориметра. Построение градуировочного графика. Выбор светофильтра. Выбор концентраций. Применение метода.

Рефрактометрия. (1 час.)

Сущность метода. Показатель преломления, относительный и абсолютный. Зависимость показателя преломления от концентрации, температуры, плотности, длины волны и внутренней структуры вещества. Молекулярная рефракция. Уравнение Лоренца-Лорентца. Рефрактометрические измерения. Рефрактометры. Применение рефрактометрии.

Электрохимические методы анализа. (3 час.)

Кондуктометрия. Электрическая проводимость растворов. Удельная проводимость. Постоянная электрохимической ячейки, ее определение. Стандартные растворы. Эквивалентная электрическая проводимость. Кондуктометрическое титрование. Определение точки эквивалентности по электрической проводимости. Кривые титрования.

Потенциометрия. Сущность метода. Уравнение Нернста. Электроды. Электродные потенциалы. Типы электродов, требования к ним. Индикаторные электроды: хингидронный электрод, стеклянный электрод. Электроды сравнения: каломельный электрод, хлорсеребряный электрод. Определение pH растворов. Буферные растворы. Потенциометрическое титрование. Кривые титрования.

Электрогравиметрический метод. (2 час.)

Сущность метода. Химические процессы при электролизе. Реакции, протекающие на электродах. Законы Фарадея. Электрохимический эквивалент. Поляризация химическая, концентрационная,

электрохимическая. Факторы, влияющие на свойства осадков. Условия осаждения осадков. Электролитическое разделение металлов.

3.1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Введение. Предмет, задачи и методы анализа. (2 час.)

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. С пробоотбором могут быть связаны наиболее серьезные погрешности опробования. Пробоподготовка – заключительная часть опробования, в ходе которой объединенную пробу дробят до определенного максимального размера кусков (зерен), перемешивают для повышения однородности и подвергают сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала. За один или несколько циклов дробления, перемешивания и сокращения получают лабораторную пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний, и контрольную пробу, которую хранят на случай проведения повторных или контрольных испытаний. Сокращением лабораторной пробы получают собственно пробу для анализа, достаточную для выполнения определений всех контролируемых компонентов. Незначительная неточность, допущенная при отборе и подготовке пробы,

может существенно исказить представления о химическом составе материала.

Способы отбора пробы и ее величина определяются как физическими, так и химическими свойствами анализируемого объекта. Соответственно при отборе проб надо учитывать: агрегатное состояние анализируемого объекта, неоднородность и размер частиц, с которых начинается неоднородность и требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта.

Анализ пробы – это комплекс операций с пробой и продуктами ее превращений, заканчивающийся получением n результатов C_1, C_2, \dots, C_n параллельных определений компонента (обычно $n = 3$) и их усреднением для получения результата анализа $C_{ан}$.

В целом при проведении того или иного анализа следует руководствоваться ГОСТами и другими документами, которые строго регламентируют как особенности методики отбора проб, так и методики проведения анализа.

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 можно разделить на три группы:

- Специфические – реагенты, взаимодействующие с одним веществом.
- Избирательные – реагенты, взаимодействующие с небольшим числом ионов.
- Групповые – реагенты, служащие для отделения одной группы ионов от другой.

Анализ сложных смесей осуществляется систематическим или дробным методом. При систематическом ходе анализа соблюдают определенную последовательность выполнения аналитических операций. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие определению. Недостатком систематических методов является их громоздкость и длительность выполнения анализа. В дробном методе используют специфические реактивы, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов.

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.

Вещества, используемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическим реагентами. Используемые реактивы должны правильно приготавливаться и храниться. По степени чистоты выделяют следующие категории реактивов: особой чистоты (осч); химически чистые (хч); чистые для анализа (чда); чистые (ч); технические (техн.). Чистота реактивов определяется ГОСТами и техническими условиями.

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.

Полученный в ходе анализа результат, как правило, не совпадает с действительным содержанием определяемого вещества. Это связано с тем, что измерения имеют ту или иную погрешность. Часть допущенных погрешностей может быть учтена внесением поправок. Если погрешность не учитывается, получается искаженный результат – ошибка. Все ошибки делят на три вида: грубые ошибки или промахи, систематические ошибки и случайные ошибки.

Промахи – это грубые ошибки, вызванные нарушением условий эксперимента или небрежностью в работе. Грубые ошибки можно обнаружить по резкому отклонению полученных результатов от ожидаемых

или от повторно выполненных анализов. Грубые ошибки можно выявить и исключить.

Систематические ошибки одинаковы по знаку и обусловлены постоянно действующими факторами, которые можно учесть или исключить. Наличие систематической ошибки нетрудно проверить, пользуясь стандартными или эталонными образцами. Этот прием позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить правильные результаты.

Случайные ошибки – это непредсказуемые по величине и знаку отклонения результатов измерений от среднего результата. В их появлении нет никакой закономерности. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок. Их можно уменьшить более тщательной работой, увеличением числа параллельных определений. Обработка результатов анализа методами математической статистики позволяет уменьшить влияние случайных ошибок на окончательный результат.

Ошибка может быть выражена абсолютным и относительным значением.

Абсолютная ошибка (Δx) представляет собой разность между истинным или наиболее достоверным значением определяемой величины и полученным результатом: $\Delta x = A_{\text{ист.}} - A_{\text{найд.}}$

Относительная ошибка ($\Delta x_{\text{отн.}}$) представляет собой отношение абсолютной ошибки к истинному или среднему значению. Чаще всего ее выражают в процентах. $\Delta x_{\text{отн.}} = \Delta x \cdot 100 / A_{\text{ист.}}$

Относительная ошибка дает более наглядное представление о точности измерений, чем абсолютная. Например, при одинаковой абсолютной ошибке в 0,01 см точность измерения отрезка в 100 см выше, чем отрезка в 10 см, так как относительные ошибки составляют соответственно 0,01% и 0,1%.

Определение погрешностей основано на использовании аппарата теории вероятности и математической статистики.

Гравиметрический метод анализа. (2час.)

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. (3 час.)

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 кислотно-основном титровании 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 применен в том случае, если интервал значений рН, в котором меняется окраска индикатора, лежит в области скачка титрования.

Методы комплексонометрии основаны на реакциях комплексообразования с участием комплексонов. Комплексоны – это производные аминополикарбоновых кислот, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и другими катионами. Наиболее частое применение находит двунатриевая 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. 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 $pH \approx 12$. Эриохром черный в щелочной среде ($pH \approx 8-10$) образует с ионами металлов комплексы винно-красного цвета.

Суммарное содержание солей кальция и магния в воде определяет ее общую жесткость. Она делится на карбонатную и некарбонатную. Первая обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении разлагаются. Поэтому карбонатную жесткость называют временной жесткостью. Жесткость, остающаяся после кипячения, называется постоянной. Она обусловлена сульфатами или хлоридами кальция и магния. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Величина общей жесткости варьирует в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года. При жесткости до 4 мг-экв/л вода считается мягкой; 4 – 8 мг-экв/л – средней жесткости; 8 – 12 мг-экв/л – жесткой; более 12 мг-экв/л – очень жесткой. Величина общей жесткости в источниках централизованного водоснабжения допускается до 7 мг-экв/л, в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологическими службами – до 10 мг-экв/л.

Комплексометрическое определение жесткости основано на образовании прочного комплексного соединения ионов кальция и магния с ЭДТА.

Методы разделения веществ. (3 час.)

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.

$$D = C_0/C_B$$

Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем эффективнее экстракция.

Преимуществами экстракции являются универсальность, простота и экспрессность. Для проведения экстракции используют делительные воронки.

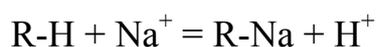
Хроматография – это метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами – подвижной и неподвижной. В качестве неподвижной фазы используют твердый сорбент или пленку жидкости, нанесенную на носитель. Подвижной фазой может быть газ или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

1. По агрегатному состоянию: газовая, жидкостная, газо-жидкостная.
2. По механизму разделения: комплексообразовательная, адсорбционно-распределительная, осадочная, окислительно-восстановительная, ионообменная.
3. По форме проведения: колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная, тонкослойная).

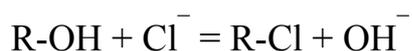
Для проведения бумажной хроматографии используют хроматографическую бумагу – это фильтровальная бумага особой плотности и чистоты. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Неподвижной фазой 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: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ и другие. Химическую формулу катионообменника можно изобразить как $R-H$ или $R-Na$, где R – полимерная матрица. В первом случае ионит находится в H -форме, во втором – в Na -форме. Обмен катионами происходит по реакции:



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



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

Спектральные методы анализа. (2 час.)

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 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 поглощением 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 скомпенсировать, 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.

Зависимость величины оптической плотности от концентрации раствора и толщины оптического слоя определяется математическим выражением закона Бугера-Ламберта-Бера: $A = \lg I_0/I = \epsilon c l$, где ϵ – молярный коэффициент поглощения, c – молярная концентрация вещества, l – толщина слоя раствора, см (рис. 3). Молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной оптического слоя 1 см.

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

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

Рефрактометрия. (1 час.)

Исследование преломления света при прохождении луча через границу раздела прозрачных однородных сред – называется **рефрактометрией**. Луч света, проходя из одной прозрачной среды в другую, падая наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое направление, т.е. преломляется. Свет обладает наибольшей скоростью в вакууме. При прохождении света через какую-либо среду, его скорость уменьшается вследствие взаимодействия с частицами вещества. Среда является оптически более плотной, если скорость распространения в ней меньше. При переходе луча из среды менее оптически плотной в среду более оптически плотную угол падения луча больше угла преломления.

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется **показателем преломления**: $n = \sin\alpha / \sin\beta$. Если свет переходит в данную среду из вакуума, то показатель преломления называется абсолютным (N). Абсолютным показателем преломления для данного вещества называется отношение скоростей света в вакууме и в данной среде. Для воздуха абсолютный показатель преломления равен: $N_{\text{в}} = C_{\text{о(вак.)}} / C_{\text{в(возд.)}} = 1,00027$. Практически показатель преломления вещества относительно воздуха можно считать равным его абсолютному показателю. Относительный показатель преломления для двух сред $n_{\text{отн.}} = n_2 / n_1$, где n_1 – показатель преломления первой среды по отношению к воздуху; n_2 – показатель преломления второй среды по отношению к воздуху. Это соотношение позволяет вычислить относительные показатели преломления для различных комбинаций сред.

Показатель преломления n является характерной величиной для каждого индивидуального вещества и зависит от длины волны падающего света, температуры, давления и концентрации раствора.

Зависимость показателя преломления от длины волны падающего света называется дифракционной дисперсией. Мерой дисперсии считают разность показателей преломления при двух длинах волн. Цветные лучи,

входящие в состав белого света, неодинаково преломляются призмой. Наименьшее отклонение от первоначального направления имеют красные лучи, наибольшее – фиолетовые. Следовательно, с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается. Табличные значения показателя преломления приведены для желтой линии в спектре натрия $\lambda = 589$ нм (линия D).

Показатель преломления также связан с плотностью вещества, причем изменяются они симбатно, т.е. с ростом плотности происходит увеличение показателя преломления. Эта зависимость находит применение при испытаниях и контроле чистоты нефти и продуктов из нее – масел, бензина и др., испытаниях глицерина, жиров, воска и многих органических растворителей, ряда твердых прозрачных веществ, например органического стекла и других веществ.

Определением показателя преломления жидких и твердых тел проводится с помощью специальных приборов – рефрактометров, в устройстве которых предусмотрена мерная шкала, находящаяся в поле зрения окуляра, по которой определяют показатель преломления n .

Определение концентрации вещества с помощью рефрактометра основано на построении градуировочного графика по серии стандартных растворов. Если же шкала рефрактометра градуирована не только в величинах показателя преломления, но и в массовых долях растворенного вещества (рефрактометры-сахариметры), то определение концентрации сахара осуществляется по шкале прибора без построения калибровочного графика.

Электрохимические методы анализа. (3 час.)

В основе электрохимических методов анализа лежат процессы, протекающие на электродах или в межэлектродном пространстве. При выполнении анализа используют либо функциональную зависимость тока, потенциала, электрической проводимости (сопротивления) от концентрации

анализируемого раствора, либо измеряют эти параметры с целью установления конечной точки титрования определяемого вещества подходящим титрантом.

Несмотря на то, что число параметров, характеризующих электрические свойства растворов, ограничено, известно много различных электрохимических методов:

- потенциометрия (частный случай рН-метрии);
- вольтамперометрия (полярография);
- кулонометрия;
- кондуктометрия;
- электрогравиметрия.

В электрохимических методах используют уникальную способность окислительно-восстановительных реакций протекать не только при непосредственном контакте, но и при их пространственном разделении.

Кондуктометрия является весьма распространённым физико-химическим аналитическим методом, который применяется при заводском контроле (измерение солесодержания котельных вод, регенерация ионообменных смол, контроль процессов очистки воды), в научно-исследовательской работе (определение константы диссоциации, коэффициента растворимости, константы равновесия химических реакций) и других областях науки и техники.

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между электрической проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость – электропроводность раствора электролита – является результатом диссоциации растворённого вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В поле электрического тока движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так

называемый релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома: $I=U/R$. Чтобы измерить сопротивление раствора, в него погружают электроды. По аналогии с проводниками первого рода сопротивление раствора прямо-пропорционально расстоянию между электродами d и обратно-пропорционально площади их поверхности S : $R=\rho \cdot d/S$.

Коэффициент пропорциональности ρ – удельное сопротивление ($\text{Ом} \cdot \text{См}$). При $d = 1\text{см}$ и $S = 1\text{см}^2$ $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1см^3 раствора.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электрической проводимостью* – κ . Удельная электропроводность раствора ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ или Ом^{-1}) – это электропроводность 1см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1см^2 , расстояние между которыми равно 1см . Из выше представленных уравнений следует, что она численно равна току, проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Кроме этого различают *эквивалентную* λ электропроводность раствора или подвижность, которая характеризует электрическую проводимость разбавленных растворов, и зависит от суммарного числа ионов в растворе (то есть от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (то есть от заряда иона), и от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием

электрического поля. Эквивалентная проводимость может быть определена расчётом из удельной проводимости с помощью формулы: $\lambda = \alpha \cdot V$, где V – разбавление, выраженное в единицах $\text{см}^3/\text{моль}$, и определяемое по формуле $V = 1000/C$ (C – концентрация раствора).

Электропроводность раствора (или его сопротивление) измеряют в электрохимической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд, смонтированными электродами (для большей площади электродов их платинируют, то есть покрывают платиновой чернью). Конструкция ячейки для кондуктометрических измерений должна соответствовать интервалу измеряемых сопротивлений и константа ячейки при этих измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки или постоянная ячейки (Θ , см^{-1}) определяется площадью электродов (S , см^2) и расстоянием между ними (d , см): $\Theta = d/S$

Так как геометрическое определение d и S связано с трудностями, поэтому отношение d/S , называемое постоянной (константой) ячейки Θ , определяют с помощью растворов с известной удельной проводимостью и рассчитывается по формуле:

$$\Theta = \alpha \cdot R_p \text{ или } \Theta = \alpha/W, \text{ т.к. } R_p = 1/W,$$

где R_p – активное сопротивление, а W – измеряемая проводимость (измеряется по шкале измерительного прибора).

Метод кондуктометрии может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямую кондуктометрию используют для измерения концентрации довольно редко, чаще используют метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. Так как электропроводность является функцией концентрации, то измерение электропроводности осуществляется в процессе титрования.

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС): $\text{Э.Д.С.} = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 – потенциалы окислителя и восстановителя.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Потенциал электрода (E) связан с активной концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + (RT / nF) \cdot \ln a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}$$

В потенциометрическом методе измеряют разность потенциалов (напряжение) между индикаторным электродом и электродом сравнения, имеющим постоянный потенциал. Индикаторный электрод должен быстро и необратимо реагировать на изменение концентрации определяемого иона.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Ионометрия основана на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активностей или концентраций участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности. Частным случаем потенциометрии является рН-метрия.

Электрогравиметрический метод. (2 час.)

Электрогравиметрический анализ основан на разделении металлов из водных растворов электролизом. Массу выделившегося на электроде металла определяют взвешиванием. В электрогравиметрическом методе хорошо выполняются требования, предъявляемые к осадкам: их практическая нерастворимость, чистота и соответствие определенной

формуле, отсутствие процессов соосаждения. Осадок удобен для промывания и взвешивания.

Электроанализ используется для точного определения некоторых металлов: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, так как значительная часть металлов не могут быть выделены путем электролиза или осаждаются медленно. Поэтому применение электролитического осаждения ограничено.

На характер процессов, протекающих при электролизе, влияют природа электролита, его концентрация, природа электродов, pH среды, плотность тока. При пропускании тока через раствор протекают процессы, вызывающие изменение потенциалов электродов и препятствующие электролизу. Такое явление называют поляризацией. Поляризация может быть химическая, концентрационная, электрохимическая. Для уменьшения поляризации в раствор прибавляют вещества-деполяризаторы, используют перемешивание и нагревание раствора, применяют оптимальную плотность тока.

В электрогравиметрическом анализе электрод, на котором происходит осаждение металла должен иметь возможно большую поверхность и возможно меньшую массу. Чаще всего применяют платиновые сетчатые электроды. Анодом служит платиновая проволока в виде спирали.

3.2. ПЛАН ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

№ п/п	Тема лабораторной работы	Кол-во часов
1.	Приготовление растворов заданной концентрации	4
2.	Гравиметрический анализ. Определение содержания бария в хлориде бария.	6
3.	Кислотно-основное титрование. Определение содержания карбоната натрия в растворе.	2
4.	Комплексометрическое титрование. Определение	2

	содержания в воде ионов кальция и магния и общей жесткости воды.	
5.	Экстракция. Разделение смеси катионов.	2
6.	Хроматография. Разделение смеси катионов методом бумажной распределительной хроматографии.	2
7.	Хроматография. Определение содержания сульфата меди в растворе методом ионообменной колоночной хроматографии.	2
8.	Определение содержания железа в воде фотоэлектроколориметрическим методом.	2
9.	Определение содержания нитритов фотоэлектроколориметрическим методом.	2
10.	Рефрактометрия. Определение концентрации сахарозы в растворе.	2
11.	Кондуктометрия. Титрование сильной кислоты сильным основанием.	2
12.	Потенциометрия. Определение рН растворов и степени гидролиза солей.	2
13.	Электрогравиметрия. Определение содержания меди в сточных водах.	2
14.	Контрольная работа.	2
15.	Защита лабораторных работ.	2
	Всего	36

4. САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА (45 час.)

История развития химического анализа. Роль отечественных ученых в разработке методов исследования веществ. Взаимосвязь аналитической химии с другими разделами химической науки, ее влияние на развитие промышленного и сельскохозяйственного производства. Химико-

технический контроль производства. Общие сведения о целях и задачах качественного анализа. Ошибки в количественном анализе. Статистическая обработка результатов.

Закон действующих масс как теоретическая основа качественного анализа. Ионное произведение воды и рН растворов. Буферные растворы, их назначение в анализе. Типы буферных систем. Фиксаналы. Произведение растворимости. Осаждение. Адсорбция и окклюзия. Факторы, определяющие полноту осаждения. Растворение осадков.

Концентрации растворов. Закон эквивалентов. Расчеты на выражение концентраций растворов. Гидролиз в концентрированных и разбавленных растворах.

Окислительно-восстановительные процессы. Расчет окислительно-восстановительных потенциалов. Выбор окислительно-восстановительных реакций.

Образование комплексных соединений при проведении анализа. Константы устойчивости комплексных соединений. Образование внутрикомплексных соединений (хелатов). Органические реагенты как комплексообразователи.

Коэффициент распределения. Степень извлечения. Органические растворители и комплексообразователи в процессах экстракции.

Электрохимические процессы. Амперометрический и кулонометрический методы анализа. Типы кривых титрования. Точка эквивалентности.

5. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАЧЕТУ.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ

1. Химический анализ. Виды и методы анализа. Аналитический сигнал.
2. Требования, предъявляемые к анализу, реагентам, аналитическим реакциям.

3. Чувствительность, специфичность, избирательность аналитических реакций. Предел обнаружения.
4. Сущность гравиметрического анализа. Теория осаждения. Требования к осадкам. Выбор осадителя.
5. Операции гравиметрического анализа. Расчет и взятие навески. Осаждение, промывание, фильтрование, прокаливание осадка. Расчеты в гравиметрическом анализе.
6. Сущность титриметрического анализа. Требования к реакциям. Виды и приемы титрования.
7. Выражение концентраций в титриметрии. Титр. Приготовление растворов. Измерительная посуда. Стандартизация растворов.
8. Кислотно-основное титрование. Точка эквивалентности и способы ее фиксирования. Кривые титрования. Индикаторы
9. Комплексометрическое титрование. Комплексоны. Трилон Б.
10. Жесткость воды, виды жесткости. Индикаторы для комплексометрии.
11. Экстракция. Виды экстракции. Экстрагент, экстрагируемое вещество, экстракт, реэкстракция, разбавители. Методика проведения экстракции.
12. Хроматография, принцип метода. Виды хроматографии. Бумажная хроматография. Методика проведения.
13. Колоночная ионообменная хроматография. Ионообменники. Методика проведения.
14. Фотоколориметрия. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность раствора. Факторы, влияющие на оптическую плотность. Фотоэлектроколориметр.
15. Определение концентрации раствора по оптической плотности. Приготовление стандартных серий. Построение калибровочного графика.

16. Сущность рефрактометрии. Показатель преломления. Влияние концентрации раствора на показатель преломления. Методика проведения рефрактометрических измерений.
17. Кондуктометрия. Удельная электропроводность. Кондуктометрическое титрование.
18. Потенциометрия. Электроды. Типы электродов. Электроды сравнения и измерительные электроды. Стеклянный электрод.
19. Определение рН растворов потенциометрическим методом. Настройка рН-метра. Буферные растворы.
20. Сущность электрогравиметрического метода. Реакции, протекающие на электродах. Законы Фарадея. Электрохимический эквивалент.
21. Условия осаждения осадков. Факторы, влияющие на свойства осадков. Электролитическое разделение металлов.

Критерии оценки знаний

К зачету допускаются студенты, выполнившие **все** лабораторные работы, предоставившие по ним отчеты с соответствующими расчетами, таблицами, формулами, графиками и выводами.

Зачет ставится при условии защиты всех лабораторных работ по вопросам, выносимым на зачет. Если студент защитил все лабораторные работы в течение семестра, он получает «зачет» автоматически. При защите лабораторной работы студент должен знать основные принципы метода анализа, законы, определения, формулы, характеризующие метод. Должен знать способы приготовления растворов, уметь выполнять важнейшие аналитические операции: взвешивание, фильтрование, титрование, прокаливание, экстракция; уметь настраивать аналитические приборы и уметь проводить с их помощью измерения. Студент должен уметь определять достоверность полученных результатов, рассчитывать погрешность измерений, строить калибровочные графики, делать по ним расчеты, знать правила пробоотбора и пробоподготовки.

6. ТЕСТЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ОСТАТОЧНЫХ ЗНАНИЙ

1. Аналитическим сигналом является:
 - а) выпадение осадка;
 - б) изменение окраски;
 - в) изменение электропроводности;
 - г) появление люминесценции;
 - д) все перечисленные варианты верны
2. Химическим методом анализа является:
 - а) кондуктометрия;
 - б) гравиметрия;
 - в) рефрактометрия;
 - г) фотоэлектроколориметрия;
 - д) рентгеноструктурный анализ
3. Потенциометрия относится к методам анализа:
 - а) химическим;
 - б) физическим;
 - в) физико-химическим
4. В основе титриметрического анализа лежит закон:
 - а) эквивалентов;
 - б) Фарадея;
 - в) постоянства состава;
 - г) распределения;
 - д) Бугера-Ламберта-Бера
5. Растворы с точно известной концентрацией, применяемые в объемном анализе называются:
 - а) титрантами;
 - б) титрованными;
 - в) стандартными;
 - г) рабочими;
 - д) все перечисленные варианты верны
6. Закон сохранения массы вещества лежит в основе метода анализа:
 - а) хроматографии;
 - б) экстракции;
 - в) гравиметрии;
 - г) спектроскопии;
 - д) кондуктометрии
7. Спектральный метод, основанный на использовании видимого диапазона длин волн, называется:
 - а) ИК-спектроскопия;
 - б) радиоспектроскопия;
 - в) ЯМР-спектроскопия;
 - г) УФ-спектроскопия;

- д) фотоэлектроколориметрия
8. Метод определения оптической плотности веществ называется:
- а) рефрактометрия;
 - б) вискозиметрия;
 - в) фотоэлектроколориметрия;
 - г) гравиметрия;
 - д) хроматография
9. Рефрактометрия – это метод определения:
- а) коэффициента отражения;
 - б) коэффициента пропускания;
 - в) показателя преломления;
 - г) коэффициента распределения;
 - д) водородного показателя
10. В титриметрии в точке эквивалентности:
- а) концентрации веществ одинаковы;
 - б) объемы растворов одинаковы;
 - в) массы веществ одинаковы;
 - г) концентрации растворов неизменны;
 - д) концентрации растворов эквивалентны
11. Метод, основанный на измерении электродных потенциалов и ЭДС:
- а) кондуктометрия;
 - б) полярография;
 - в) кулонометрия;
 - г) вольтамперометрия;
 - д) потенциометрия
12. Показатель преломления **не** зависит от:
- а) длины волны;
 - б) плотности вещества;
 - в) концентрации;
 - г) температуры;
 - д) угла падения
13. Оптическая плотность раствора зависит от:
- а) концентрации раствора;
 - б) толщины оптического слоя;
 - в) интенсивности окраски раствора;
 - г) длины волны;
 - д) всех перечисленных факторов
14. Потенциометрические методы анализа основаны на:
- а) законах Фарадея;
 - б) уравнении Нернста;
 - в) уравнении Лоренца-Лорентца;
 - г) законе Кулона;
 - д) законе Бугера-Ламберта-Бера

15. Для определения точки эквивалентности в титриметрии используются:
- а) внешние индикаторы;
 - б) внутренние индикаторы;
 - в) самоиндикация;
 - г) физико-химическая индикация;
 - д) все перечисленные способы
16. Электрод с постоянным значением электродного потенциала называется:
- а) измерительным;
 - б) индикаторным;
 - в) универсальным;
 - г) мембранным;
 - д) стандартным
17. Методом определения электропроводности раствора является:
- а) кулонометрия;
 - б) кондуктометрия;
 - в) потенциометрия;
 - г) электрогравиметрия;
 - д) вольтамперометрия
18. Методом разделения и идентификации веществ является:
- а) экстракция;
 - б) гравиметрия;
 - в) титриметрия;
 - г) рефрактометрия;
 - д) хроматография
19. Спектры, регистрируемые при испускании квантов термически возбужденными частицами, называются:
- а) спектры люминесценции;
 - б) спектры фосфоресценции;
 - в) имиссионные спектры;
 - г) эмиссионные спектры;
 - д) спектры флуоресценции
20. Электропроводность раствора зависит от:
- а) температуры;
 - б) природы растворителя;
 - в) концентрации раствора;
 - г) силы электролита;
 - д) всех перечисленных факторов

IV. СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Тематика лабораторных работ соответствует программному теоретическому материалу и материалу, представленному в лекционном курсе, а

также в темах для самостоятельного изучения. Лабораторные работы построены таким образом, чтобы обеспечить их осмысленное поэтапное выполнение.

Эксперимент предполагает выработать у студентов определенные навыки научной организации исследований, освоения и проведения лабораторных опытов, и умения правильно оформить их, сделав логические и полные выводы.

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 студент проходит инструктаж по технике безопасности.

Перед каждой лабораторной работой студент получает допуск после собеседования с преподавателем.

Выполненные и правильно оформленные лабораторные работы защищаются студентом при собеседовании с преподавателем по контрольным вопросам, которые могут быть использованы и для допуска к их выполнению.

Все лабораторные работы (тематика, оборудование, посуда и реактивы, описание хода работ и др.) представлены в учебно-методическом пособии:

- Родина Т.А., Митрофанова В.И. Методы химического анализа (избранные главы).

В УМК приведены только темы, цели проведения лабораторных работ и вопросы, позволяющие контролировать готовность студентов к проведению работы, их же можно использовать для защиты лабораторных работ.

Промежуточный контроль проводится в виде расчетно-контрольных работ и контрольных работ по индивидуальным заданиям (тематика приводится в учебно-методических картах; ниже представлена методика выполнения и примерные варианты контрольных работ).

Работа 1. Приготовление растворов заданной концентрации

Цель работы – повторить и закрепить методику расчетов и приготовления растворов заданной концентрации.

Контрольные вопросы:

1. Какие существуют способы выражения концентраций растворов?
2. Как можно определить концентрацию раствора по его плотности?
3. Каково устройство и особенности использования ареометра?
4. В чем особенности приготовления растворов процентной концентрации?
5. В чем особенности приготовления растворов молярной и эквивалентной концентраций?

Гравиметрический анализ и титриметрический анализ.

Работа 2. Гравиметрический анализ. Определение содержания бария в хлориде бария.

Цель работы – освоить методику гравиметрического анализа – анализа, основанного на определении массы вещества с помощью взвешивания.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность гравиметрического анализа?
2. Что такое осаждаемая и гравиметрическая формы?
3. Какие операции используют в гравиметрическом анализе?
4. В чем сущность теории осаждения?
5. На какие виды классифицируются осадки и каковы особенности их получения?
6. Как производится выбор осадителя?
7. Каковы достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа?

Работа 3. Титриметрический анализ: Определение содержания карбоната натрия в растворе методом кислотно-основного титрования.

Цель работы – освоить методику выполнения титриметрического анализа – анализа основанного на точном измерении объема стандартного раствора реагента (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом. В частности освоить метод кислотно-основного титрования.

Работа 4. Титриметрический анализ: Определение содержания кальция, магния и общей жесткости воды методом комплексонометрического титрования.

Цель работы – Освоить метод комплексонометрического титрования при определении жесткости воды.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность титриметрического метода анализа?
2. На какие виды классифицируется титриметрический метод анализа?
3. Что такое титрование, титрант, титр?
4. Какими способами можно приготовить растворы с известной концентрацией?
5. Что такое точка эквивалентности?
6. Какие методы используют для фиксирования точки эквивалентности?
7. Что такое кривые титрования и для чего они используются?

8. Каковы достоинства и недостатки титриметрического метода?

Экстракция.

Работа 5. Экстракция. Разделение смеси катионов.

Цель работы – освоить метод экстрагирования смеси веществ.

Контрольные вопросы:

1. Что такое экстракция?
2. Что такое экстрагент, экстракт, разбавитель?
3. Каковы методические приемы проведения экстракции?

Хроматография.

Работа 6. Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии.

Цель работы – освоить метод одномерной бумажной хроматографии и провести разделение смеси катионов.

Работа 7. Определение меди в растворе сульфата меди методом колоночной ионообменной хроматографии.

Цель работы – освоить метод ионообменной колоночной хроматографии и определить концентрацию исследуемого вещества.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность хроматографического метода анализа?
2. Как классифицируются методы хроматографии?
3. В чем сущность и методика проведения бумажной хроматографии?
4. Каков физический смысл хроматографического параметра R_f ?
5. В чем сущность и методика проведения колоночной ионообменной хроматографии?
6. Что такое ионообменники?

Спектральные методы анализа.

Фотоэлектроколориметрический анализ.

Работа 8. Определение содержания железа с сульфосалициловой кислотой.

Работа 9. Определение меди в виде аммиаката.

Работа 10. Определение пикриновой кислоты.

Цель работы – изучить прибор фотоэлектроколориметр (ФЭК); освоить методику определения коэффициента пропускания и оптической плотности на ФЭК, и по градуировочному графику научиться определять концентрацию вещества в исследуемых растворах.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность фотометрических методов анализа?
2. В какой области спектра проводятся измерения в спектрофотометрии (фотоэлектроколориметрии)?
3. Выведите закон Бугера-Ламберта-Бера в экспоненциальном и логарифмическом виде, в чем преимущество второй формулы?
4. Какие существуют отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера?
5. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения?
6. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения оптической плотности раствора?
7. Для чего используются светофильтры в фотоэлектроколориметрии?
8. Как осуществляется выбор светофильтра?
9. Какова зависимость оптической плотности и пропускания от концентрации вещества?

Рефрактометрический анализ.

Работа 11. Определение показателя преломления и концентрации растворенного вещества в растворах сахарозы (глюкозы или другого углевода).

Работа 12. Определение коэффициента преломления органических растворителей и его зависимости от плотности веществ.

Работа 13. Определение дисперсии вещества (воды или других веществ).

Цель работы – изучить прибор для определения показателя преломления и концентрации сахара - рефрактометр-сахариметр; научиться определять эти показатели в исследуемых растворах.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение коэффициента преломления.
2. Чем отличаются абсолютный и относительный показатели преломления?
3. Каковы функции осветительной и измерительной призм?
4. Назовите основные узлы рефрактометра.
5. Какова зависимость показателя преломления от концентрации и плотности вещества?
6. Что такое дисперсия света?
7. Для какой характеристики вещества служит показатель преломления?

Радиоспектроскопия. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Работа 14. Регистрация и расчет спектров ЭПР комплексов меди(II) в условиях магнитного разбавления. Методика расчета g-факторов и констант СТС по экспериментальным спектрам ЭПР.

Цель работы – изучить прибор ЭПР-спектрометр; научиться регистрировать спектры ЭПР исследуемых парамагнитных систем в различных режимах; освоить методику расчета ЭПР-параметров по полученным спектрам.

Контрольные вопросы:

1. В каком виде регистрируются спектры ЭПР?
2. Каково условие резонанса?
3. Что такое g-фактор?
4. Какую роль выполняет ДФПГ при записи спектров ЭПР?
5. Сформулируйте правило аддитивности. Для чего оно используется?
6. Что дает процедура накопления спектров?

7. Для чего используется регистрация спектров ЭПР в режиме третьей производной?
8. При каких условиях регистрируется изотропный спектр?
9. В чем причина возникновения анизотропии?
10. Сущность аксиальной и ромбической симметрии?
11. Какова причина возникновения СТС и ДСТС?
12. Как рассчитать число компонент СТС и ДСТС?
13. Какую информацию можно получить, исходя из спектров ЭПР?

Работа 15. Контрольная работа «Практический расчет параметров ЭПР по экспериментальным спектрам».

Задание: Используя изученную методику расчета g-факторов и констант СТС, определить по анизотропному спектру координационного соединения g-факторы и константы СТС в параллельной и перпендикулярной ориентациях.

Примечание: спектры выдаются преподавателем каждому студенту.

Электрохимические методы анализа.

Кондуктометрия.

Работа 16. Кондуктометрическое титрование сильной кислоты, слабой кислоты, смеси сильной и слабой кислот сильной щелочью.

Работа 17. Определение содержания хлоридов и иодидов в смеси кондуктометрическим титрованием.

Цель работы – изучить прибор кондуктометр и научиться проводить измерение электродной проводимости исследуемых растворов; освоить методику расчета постоянной ячейки и удельной электропроводности; научиться проводить кондуктометрическое титрование.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. Для чего предназначены кондуктометры?

3. От каких факторов: а) температура; б) концентрация иона; в) природа иона; г) скорость перемешивания раствора зависит подвижность иона в растворе?
4. Какая зависимость положена в основу кондуктометрического титрования?
5. Какой вид имеют кривые кондуктометрического титрования для реакций: а) кислотно-основного взаимодействия; б) осаждения; в) комплексообразования?
6. Для чего определяется константа электрохимической ячейки в кондуктометрии?
7. Каковы достоинства кондуктометрического титрования?
8. Будет ли отличаться кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты от кривой титрования сильной кислоты?
9. В чем различие прямой и косвенной кондуктометрии? Какой метод более селективен? Почему?

Потенциометрия (рН-метрия). Потенциометрическое титрование.

Работа 18. Определение водородного показателя и степени гидролиза солей потенциометрическим методом.

Работа 19. Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси методом потенциометрического титрования.

Цель работы – изучить прибор потенциометр (рН-метр) и научиться настраивать его по буферным растворам; освоить методику определения водородного показателя и потенциометрическое титрование исследуемых растворов.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность потенциометрического метода анализа?
2. Какого рода определения можно проводить с помощью потенциометрического анализа?

3. Принципиальная компенсационная схема измерения ЭДС с помощью рН-метра.
4. Что такое измерительный электрод и электрод сравнения и каково их устройство?
5. Правила ухода за электродами.
6. В чём заключается подготовка рН-метра к работе?
7. Что такое водородный и гидроксильный показатели? Как они связаны с концентрацией катионов водорода и гидроксид-ионов?
8. В чём сущность электрогравиметрии?
9. В чём особенности внутреннего электролиза в электрогравиметрии?
10. Каковы достоинства электрогравиметрического анализа?

Работа 20. Решение задач по электрохимии.

Цель работы – на основе полученных теоретических и практических знаний научиться их применять при решении задач по электрохимии.

Примерные образцы задач и методики их решения:

Пример 1. Электрическая проводимость растворов.

Водный раствор, содержащий массовую долю CaCl_2 , равную 5%, имеет при 298 К плотность $\rho = 1,039 \text{ г/см}^3$ и удельную электрическую проводимость $6,43 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$. Определите молярную электрическую проводимость.

Решение. Пересчитаем массовую долю CaCl_2 на молярную концентрацию:

$$C_M = (5\rho \cdot 1000) / 100 \cdot M(\text{CaCl}_2) = (5 \cdot 1,039 \cdot 1000) / 100 \cdot 111 = 0,468 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярную электрическую проводимость определим по формуле:

$$\lambda = (\kappa \cdot 1000) / C_M = (6,43 \cdot 10^{-2} \cdot 1000) / 0,468 = \underline{137,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}}.$$

Пример 2. Законы электролиза. Кулонометрия. Электрогравиметрия.

Металлический предмет, площадь поверхности которого 100 см^2 , требуется покрыть никелем слоем 0,3 мм. Плотность никеля равна $9,0 \text{ г/см}^3$.

Сколько времени потребуется пропускать ток силой 3 А, если 10% тока теряется в аппаратуре?

Решение. Определим массу никеля, необходимую для покрытия:

$$m = S \cdot i \cdot \rho; \quad m = 100 \cdot 0,03 \cdot 9,0 = 27 \text{ г.}$$

По закону Фарадея найдем необходимое количество электричества:

$$Q = m / M_{\text{Эх}} = (m \cdot z \cdot F) / M; \quad Q = (27 \cdot 2 \cdot 96500) / 58,63 = 88800 \text{ Кл.}$$

($M_{\text{Эх}}$ - молярная масса электрохимических эквивалентов вещества, г/Кл или г/(А · ч), определяется либо по справочнику либо по формуле:

$$M_{\text{Эх}} = M / (26,8 \cdot z) \text{ г/(А} \cdot \text{ч).}$$

$$t = Q / I; \quad t = 88800 / 3 = 29600 \text{ с.}$$

Учтем 10% возможных потерь:

$$t = (29600 \cdot 100) / 90 = 32800 \text{ с} = \underline{9 \text{ ч } 8 \text{ мин.}}$$

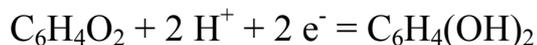
Пример 3. Применение метода измерения ЭДС для определения рН растворов.

Определение рН проводилось с помощью хингидронного электрода. Каков рН раствора, если ЭДС элемента при 298 К равна 0,119 В? Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода (хг) равен 0,699 В, потенциал каломельного электрода составляет 0,337 В.

Решение. Составим схему гальванического элемента для определения рН:



Запишем реакцию и потенциал положительного электрода:



$$a_x \quad a_{\text{H}^+} \quad a_r$$

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^0 + b/2 \cdot \lg a_x \cdot a_{\text{H}^+}^2 / a_r;$$

$$E_{\text{хг}} = E_{\text{хг}}^0 - b \cdot \text{pH}, \text{ где } b = 0,059 \text{ (из уравнения Нернста).}$$

ЭДС элемента равна:

$$E = E_{\text{хг}}^0 - b \cdot \text{pH} - E_{\text{к.э.}}$$

Рассчитаем рН раствора:

$$\text{pH} = (E^0_{\text{хг}} - E_{\text{к.э.}} - E) / b; \text{pH} = (0,699 - 0,337 - 0,119) / 0,059; \underline{\text{pH} = 4,08.}$$

Работа 21. Контрольная работа по электрохимии.

Цель работы – закрепить материал по электрохимическим расчетам на основе теоретического материала и практики решения задач.

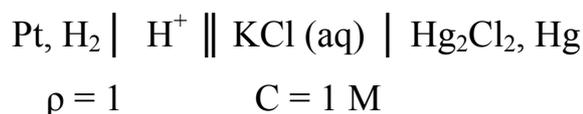
Примерные варианты контрольной работы.

Вариант 1.

1. Молярная электрическая проводимость раствора с массовой долей 38% H_2SO_4 равна $140 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ при 293 К. Определите удельную электрическую проводимость указанного раствора, если его плотность $1,286 \text{ г/см}^3$.

2. Железный предмет, площадь поверхности которого равна 103 см^2 , помещен в качестве катода в раствор цинковой соли. Через раствор был пропущен ток плотностью $2,5 \text{ А} / \text{см}^2$ в течение 1500 с. Плотность цинкового покрытия $7,15 \text{ г} / \text{см}^3$. Какова толщина отложившегося слоя цинка?

3. ЭДС элемента



при 298 К равна 0,829 В. Каков рН этого раствора? Потенциал нормального каломельного электрода равен 0,282 В.

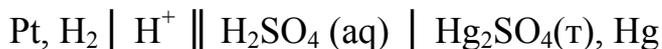
Вариант 2.

1. Молярная электрическая проводимость 0,1 М раствора AgNO_3 равна $94,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$. Определите удельную электрическую проводимость этого же раствора, если расстояние между электродами равно 3 см и поверхность каждого электрода 7 см^2 .

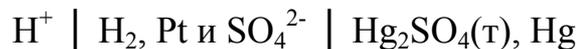
2. Металлическая деталь, поверхность которой равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, должна быть покрыта слоем электролитически осажденного никеля

толщиной $0,2 \cdot 10^{-3}$ м. Сколько времени длится осаждение, если сила пропущенного тока 2 А и выход по току 90%. Плотность никеля $9 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Определите рН раствора, если ЭДС элемента



равна 0,41 В, а стандартные электродные потенциалы электродов



соответственно равны 0,000 и 0,615 В.

Термические методы анализа.

Работа 22. Термический анализ системы нафталин-фенол.

Цель работы – ознакомиться с методом термического анализа на примере смеси нафталина с фенолом; построить кривые охлаждения для смесей различного состава; построить диаграмму плавкости смеси нафталина с фенолом.

Контрольные вопросы:

1. Какие процессы могут происходить в твердых телах при их нагревании?
2. От каких факторов зависит скорость охлаждения?
3. Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
4. Какими особенностями обладают эвтектики?
5. Что можно определить по диаграмме плавкости системы?
6. Приведите примеры экзо- и эндотермических фазовых переходов.
7. Охарактеризуйте метод ДТА.
8. Дайте краткую характеристику ТГА и его особенностям.
9. Перечислите возможности качественного и количественного ДТА.
10. Как в методе ДТА рассчитывают тепловые эффекты превращений?
11. Какую информацию можно получить с помощью кривых потери массы и скорости потери массы?

Работа 23. Контрольная работа по темам «Спектроскопия. Хроматография. Термический анализ».

Цель работы – закрепить теоретический и практический материал по вышеперечисленным темам.

Примерные варианты контрольной работы.

Вариант 1.

1. Что называют коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяются эти величины? Приведите уравнение, связывающее коэффициент пропускания и оптическую плотность.

2. В чем сущность хроматографического процесса? Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?

3. Какую информацию можно получить с помощью термогравиметрии? Как влияет скорость изменения температуры T на форму термогравиграммы?

Вариант 2.

1. Приведите формулировку основного закона светопоглощения. В чем физический смысл молярного коэффициента поглощения ϵ ? Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения ϵ ?

2. Что такое: а) высота хроматографического пика (ХП); б) ширина ХП; в) общий удерживаемый объем; г) время удерживания?

3. Какие термические эффекты наблюдаются при взаимодействии вещества с тепловой энергией? О чем свидетельствует линейная зависимость T от времени нагревания при термическом анализе?

V. РЕКОМЕНДУЕМАЯ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 1, 2. – М., Дрофа, 2002.

2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. – М., Дрофа, 2004.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. – М., Дрофа, 2003.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Золотова Ю.А. (в двух книгах). – М., ВШ., 2000.
5. Родина Т.А., Митрофанова В.И. Методы химического анализа (избранные главы): Учеб. пособие. – Благовещенск: Изд-во Амурского гос.ун-та, 2005.
6. Барбалат Ю.А. и др. Основы аналитической химии. – М., ВШ., 2003.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия, в 2 кн. – М., ВШ., 2005.
8. Сборник задач по электрохимии. Под ред. Колпаковой Н.А. – М., ВШ., 2003.
9. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М., Мир, 1997.

Дополнительная

1. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). – М., ВШ., 1991.
2. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. – М., ВШ., 1979.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа. Под ред. Петрухина О.М. – М., Химия, 1987.
4. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М., Просвещение, 1980.
5. Физико-химические методы анализа. Под ред. Алесковского В.Б. – М., ВШ., 1980.
6. Васильев В.П., Морозова Р.П. Практикум по аналитической химии. 2000.
7. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Золотова Ю.А. – М., 2001.

8. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Под ред. профессора Попкова В.А., Бабкова А.В. – М., ВШ., 2001.
9. Матиас О. Современные методы аналитической химии, в 2 т. – М., 2003.
10. Киреев А.П. Краткий курс физической химии. – М., ВШ., 1978.
11. Шапиро С.А., Шапиро М.А. Аналитическая химия. – М., ВШ., 1979.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М., ВШ., 1972.
13. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физические и физико-химические методы анализа. – М., ВШ., 1977.
14. Балезин С.А. и др. Основы физической и коллоидной химии. – М., ВШ., 1987.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М., Мир, 1976.
16. Хитун В.А. и др. Практикум по физике. – М., ВШ., 1972, С. 256-284.
17. Воронов К.В., Сагдеев Основы магнитного резонанса. – Иркутск, 1995.
18. Материалы Интернета.