




МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДФУ)

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

«СОГЛАСОВАНО»  
Руководитель ОП Химии

  
(подпись) А.А. Капустина  
(Ф.И.О. рук. ОП)  
«26» июня 2015г.

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заведующая кафедрой  
общей, неорганической и  
элементоорганической химии  
  
А.А. Капустина  
(подпись) (Ф.И.О. зав. каф.)  
«26» июня 2015г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**  
Физико-химические методы анализа  
**Направление подготовки 04.03.01 Химия**  
профиль «Фундаментальная химия»  
**Форма подготовки очная**

курс 4 семестр 7  
лекции \_\_ час.  
практические занятия \_\_\_\_ час  
лабораторные работы 72 час.  
в том числе с использованием МАО лек. 0 /пр. 0 /лаб.36 час.  
в том числе в электронной форме лек. \_\_ /пр. \_\_/лаб. \_\_ час.  
всего часов аудиторной нагрузки 72 час.  
в том числе с использованием МАО 36 час.  
самостоятельная работа 72 час.  
курсовая работа \_\_7\_\_ семестр  
зачет 7 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования, утвержденного приказом Министерства образования и науки РФ от 12.03.2015 № 210

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры Физической и аналитической химии ШЕН протокол протокол № 9 от « 6 » июня 2015 г.

Заведующий кафедрой  
Физической и аналитической химии ШЕН, д.х.н., Кондриков Н.Б.  
Составитель: доцент Черняев А.П., к.х.н., профессор Маринина Г. И., к.х.н.

**Оборотная сторона титульного листа РПУД**

**I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

**II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:**

Протокол от «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. № \_\_\_\_\_

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

## **Аннотация к рабочей программе дисциплины**

### **«Физико-химические методы анализа»**

Дисциплина «Физико-химические методы анализа» входит в раздел Б1.В.ДВ.3.3- Дисциплины по выбору.

Разработана для студентов направления 04.03.01- Химия, профиль «Фундаментальная химия» в соответствии с ФГОС ВО по данному направлению. Входит в дисциплины по выбору учебного плана: Б1.В.ДВ. Трудоемкость дисциплины 4 зачетных единицы, 144 часов. Дисциплина включает 72 часа лабораторных занятий и 72 часов самостоятельной работы, завершается зачетом. Реализуется в 7 семестре, завершается зачетом.

Дисциплина «Физико-химические методы анализа» опирается на знания, умения и навыки, усвоенные при изучении таких дисциплин, как «Неорганическая химия», «Физика», «Математика», «Аналитическая химия». Знания, полученные при изучении дисциплины «Физико-химические методы анализа», используются при выполнении лабораторных и практических работ, прохождении производственной практики на предприятии. Содержание дисциплины охватывает следующий круг вопросов: цели, задачи, методы, основы аналитической химии, основные принципы аналитической химии и аналитической службы.

**Цель:** Целями освоения дисциплины «Физико–химические методы анализа» являются формирование практических и теоретических систематических знаний в области спектроскопических и электрохимических методов анализа.

#### **Задачи**

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

##### **1. Знать:**

- современное состояние теории химического анализа;
- тенденции и направления развития аналитической химии и инструментальных методов анализа;
- методики определения количественного содержания компонентов в анализируемом объекте;
- инструментальные методы качественного и количественного анализа;
- основные тенденции в развитии методов анализа.

##### **2. Уметь:**

- Проводить литературный поиск методик анализа различных объектов;
- Выполнять самостоятельно определения отдельных компонентов в анализируемом объекте,
- Работать на приборах, используемых в серийных аналитических определениях в лабораториях;

- Обработать результаты аналитического эксперимента;
- Выявлять и оценивать случайные ошибки аналитического определения;
- Использовать метрологические характеристики для представления полученного материала.

### 3. Владеть:

-Навыками обработки полученных аналитических данных с помощью вспомогательных компьютерных программ (редакторы химических формул, данных, спектроскопии и т.д.)

Для успешного изучения дисциплины «Физико-химические методы анализа» у обучающихся должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

1. Знание основ аналитической химии.
2. Методы проведения качественного и количественного анализа.

Планируемые результаты обучения по данной дисциплине (знания, умения, владения), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы, характеризуют этапы формирования следующих общепрофессиональных и профессиональных компетенций:

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ОПК-2).	Знает	Классификацию методов анализа и их отличительные особенности; Основные химические и физико-химические методы анализа; Основы методов получения производных химических веществ, используемыми в анализе ;
	Умеет	Осуществлять основные методы химического анализа и интерпретировать полученные результаты
	Владеет	Техникой и приемами основных химических и физико-химических методов анализа
Знание норм техники безопасности и умение реализовать их в лабораторных и технологических условиях (ОПК-6).	Знает	Основные правила работы с химическими веществами и правила техники безопасности при работе в лаборатории аналитической химии
	Умеет	Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами
	Владеет	Навыками оказания первой помощи и владения индивидуальными средствами защиты
способность применять основные естественнонаучные законы и закономерности развития химической	Знает	Теоретические основы и закономерности физико-химических методов анализа классов веществ
	Умеет	Выбирать наиболее рациональный метод проведения физико-химического анализа на основе естественнонаучных законов и закономерности развития химической науки.

науки при анализе полученных результатов (ПК-4)	Владеет	Навыками применения основных естественнонаучных законов и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов, проведении аналитических работ на современном физико-химическом оборудовании.
---	---------	--

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Физико-химические методы анализа» применяются следующие методы активного/ интерактивного обучения: исследовательский метод.

## **I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА**

Не предусмотрена

## **II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА**

Практическая часть курса включает в себя лабораторные работы, объемом 72 часа.

### **Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени (8 часов)**

Фотометрия пламени представляет собой разновидность эмиссионного спектрального анализа. Метод основан на термическом возбуждении атомов в пламени и прямом измерении интенсивности их излучения при помощи фотоэлемента или фотоумножителя.

**Лабораторная работа № 1. Определение щелочных металлов (4 часа); с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

**Лабораторная работа № 2. Определение концентрации кальция в воде методом добавок (4 часа); с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

### **Тема 2. Молекулярно-абсорбционный анализ (4 часа).**

Молекулы поглощают кванты энергии при колебательных и электронных квантовых переходах. Верхней энергетической границей колебательного спектра принято считать энергию фотонов, соответствующих волновому числу  $5000 \text{ см}^{-1}$ , или около 60 кДж/моль. Поглощение большей энергии приводит к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы.

Молекулярное поглощение подчиняется закону Бугера, справедливому для монохроматического света.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием)  $T$ .

Для измерения интенсивностей световых потоков и их сравнения в молекулярно-абсорбционном анализе применяют спектрофотометры и фотокориметры.

**Лабораторная работа № 3. Определение ванадия в виде комплексас ксиленоловым оранжевым (4 часа); с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

### **Тема 3. Дифференциальная фотометрия (4 часа)**

Методы дифференциальной фотометрии позволяют использовать в качестве растворов сравнения не только т.н. «холостой» или «нулевой раствор» (он составу идентичен исследуемому раствору, но не содержит определяемого компонента), но и стандартные растворы с точно известной концентрацией определяемого компонента. Такой прием дает возможность измерить высокую концентрацию определяемого компонента с меньшей величиной относительной ошибки, чем метод уравнивания и практически вдвое расширить диапазон измеряемых концентраций определяемого вещества. Метод сравнения интенсивностей световых потоков часто называют двусторонней дифференциальной фотометрией.

**Лабораторная работа № 4. Дифференциально-фотометрическое определение железа в виде комплекса с тиоционатом (4 часа); с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

### **Тема 4. Кинетический метод анализа (4 часа)**

Прямая фотометрия является высокочувствительным методом анализа. Однако даже при значениях молярного коэффициента поглощения света порядка  $10^5$  минимальная определяемая концентрация больше  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Снизить это значение на один – два порядка удастся, применив кинетический метод анализа, в котором определяемые ионы являются катализатором индикаторной реакции. Используя фотометрический контроль процесса, можно оценить скорость его протекания. При очень малых количествах катализатора скорость реакции является линейной функцией его концентрации.

**Лабораторная работа № 5. Определение следов вольфрама в растворе (2 часа); с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (2 часа).**

### **Тема 5. Люминесцентный анализ (4 часа)**

Люминесценция – избыточное по сравнению с тепловым излучение, возникающее через некоторое время ( $\Delta\tau > 10^{-8}$  с) после поглощения веществом энергии извне. Если излучение возникает в результате поглощения ультрафиолетового света, его называют флуоресценцией.

Флуориметрические измерения проводят на приборах, позволяющих выделить в падающем на кювету световом потоке при помощи светофильтра длину волны ультрафиолетового диапазона, соответствующую максимуму поглощения молекулами или ионами анализируемого вещества. Второй светофильтр выделяет в световом потоке флуоресцентного излучения длину волны, соответствующую максимуму излучения.

**Лабораторная работа № 6. Фотометрическое определение бора с бензоином (6 часа);**

**Тема 6. Рефрактометрический метод анализа (4 часа), с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

Измерение коэффициента преломления ( $n$ ) позволяет при соблюдении ряда условий осуществлять количественный анализ. Коэффициент преломления является линейной функцией концентрации вещества в бинарном растворе. В общем случае используют метод градуировочной зависимости, построенной по серии эталонных растворов. Анализ трехкомпонентных систем возможен при одновременном измерении еще одного физического параметра системы (чаще всего – плотности). При этом необходимо иметь заранее построенную градуировочную зависимость в виде изолиний коэффициента преломления и плотности раствора на треугольной диаграмме трехкомпонентной системы.

**Лабораторная работа № 7. Определение содержания ацетона в воде (4 часа);**

**Тема 7. Потенциометрия (4 часа), с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

В основе различных методов определения коэффициентов электродной селективности лежит уравнение Никольского. Все предложенные методы определения коэффициента селективности являются приближенными, что связано с применением полуэмпирических уравнений для мембранного потенциала и с использованием при расчетах условных активностей отдельных ионов или просто концентраций. Приближенность определяемых величин коэффициентов проявляется в том, что они часто зависят от состава раствора, концентрации обменника в мембране и от метода определения. Коэффициент может быть рассчитан на основании измерения ЭДС элемента с мембраной в растворах, содержащих либо один электролит (чистые растворы), либо смесь электролитов (смешанные растворы).

**Лабораторная работа № 8. Потенциометрия, определение коэффициента селективности ионоселективного электролиза. Определение бромидов в растворе (4 часа).**

**Тема 8. Кулонометрическое титрование (8 часов)**

При кулонометрическом титровании раствора тиосульфата йодом концентрация промежуточного реагента – йодида – в этом растворе должна быть такова, чтобы электрогенерация йода осуществлялась со 100% эффективностью тока. Поскольку тиосульфат-ион при соответствующей величине тока генерации в этих условиях на аноде не может окисляться, то единственной электрохимической реакцией в анодной камере, содержащей тиосульфат- и йодид-ионы является окисление на аноде йодида:  $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ .

**Лабораторная работа № 9. Применение рН – метрии, как метода индикации при кулонометрическом определении константы кислотности слабой кислоты (4 часа), с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

**Лабораторная работа № 10. Кулонометрическое определение тиосульфата натрия с биамперометрическим обнаружением конечной точки титрования (4 часа).**

#### **Тема 9. Метод инверсионной вольтамперометрии (12 часов)**

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) отличается высокой чувствительностью, что дает возможность использовать его для определения произведения растворимости малорастворимых соединений. Известно несколько вариантов этого метода, отличающихся способами введения электроактивного вещества в зону реакции. Наиболее широко применяется метод, основанный на предварительном концентрировании вещества в виде металла на поверхности индифферентного электрода с последующей регистрацией его электрорастворения. Этот метод известен как инверсионная вольтамперометрия металлов (ИВА). Концентрирование вещества (накопление, электроосаждение) проводят при перемешивании раствора в течение строго контролируемого времени. Анодное растворение металла, выделенного на электроде электролизом, осуществляется при линейном изменении потенциала электрода, получая анодную вольтамперную кривую. Максимум на вольтамперной кривой пропорционален концентрации определяемых ионов и зависит от времени концентрирования

**Лабораторная работа № 10. Получение анодно-катодных вольтамперных кривых обратимых и необратимых электрохимических систем (4 часа), с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

**Лабораторная работа № 11. Метод инверсионной вольтамперометрии. Определение произведения растворимости малорастворимых солей методом инверсионной вольтамперометрии. Определение свинца (II) в растворе (4 часа).**



**Лабораторная работа № 12. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами. Определение меди (II), цинка (II) в растворе (4 часа), с использованием метода активного обучения – исследовательский метод (4 часа).**

**Лабораторные работы №№ 14-18 (20 часов) Выполнение творческих заданий по тематике курсовых работ.**

### **III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Физико-химические методы анализа» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;

характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению; теоретические материалы для самостоятельной подготовки к лабораторным работам (методические указания);

требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;

критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

### **IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА**

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства - наименование	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени. Тема 2. Молекулярно-адсорбционный анализ. Тема 3. Дифференциальная фотометрия. Тема 4. Кинетический метод анализа. Тема 5.	ОПК-2	Знает	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-6), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 1-7, курсовая работа (ПР-5).
			Умеет	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ	Вопросы к зачету № 1-7 курсовая работа (ПР-5).

	Люминесцентный анализ. Тема 6. Рефрактометрический метод анализа. Тема 7. Потенциометрия. Тема 8. Кулонометрическое титрование. Тема 9. Метод импедансной вольтамперометрии.			(ПР-6), сдача коллоквиума (УО-2)	
			Владеет	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 1-7 курсовая работа (ПР-5).
2.	Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени. Тема 2. Молекулярно-адсорбционный анализ. Тема 3. Дифференциальная фотометрия. Тема 4. Кинетический метод анализа. Тема 5. Люминесцентный анализ. Тема 6. Рефрактометрический метод анализа. Тема 7. Потенциометрия. Тема 8. Кулонометрическое титрование. Тема 9. Метод импедансной вольтамперометрии.	ОПК-6	Знает	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).
			Умеет	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).
			Владеет	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).
3.	Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени.	ПК-4	Знает	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), выполнение лабораторных работ (ПР-5), Контрольные	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).

Тема2.Молекулярно-адсорбционный анализ. Тема3.Дифференциальная фотометрия. Тема4.Кинетический метод анализа. Тема5.Люминесцентный анализ. Тема6.Рефрактометрический метод анализа. Тема7Потенциометрия. Тема8.Кулонометрическое титрование. Тема 9Метод имиссионной вольтамперометрии.		работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); сдача коллоквиума (УО-2)	
	Умеет	Собеседование (допуск к лаб.работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).
	Владеет	Собеседование(допуск к лаб.работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).

Типовые контрольные задания, методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

## **V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **Основная литература**

**(электронные и печатные издания)**

1. Лебухов В.И., Окара А.И., Павлюченкова Л.П. Физико-химические методы исследования. Учебник для ВПО. СПб: Лань, 2012.- 480с. Локальная сеть ДВФУ: БД Лань. Доступно по адресу: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=4543](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4543)

2. Васильева В.И., Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Карпов С.И. Спектральные методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие. СПб: Лань, 2014.- 416с. Локальная сеть ДВФУ: БД Лань. Доступно по адресу: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=50168](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50168)

3. Физико-химические методы исследования : учебник для вузов / В. И. Криштафович, Д. В. Криштафович, Н. В. Еремеева.-М.:Дашков и Ко,2015.-208с. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=50168](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50168)

4. Гуськова, В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.П. Гуськова, Л.С. Сизова, Н.В. Юнникова [и др.]. — Электрон. дан. — Кемерово : КемТИПП (Кемеровский технологический институт пищевой промышленности), 2007. — 96 с. [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=4591](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4591)

5. Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учебник / Ю. Я. Харитонов. - 6-е изд., испр. и доп. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 656 с. <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429419.html>

6. Аналитическая химия : учебник для вузов в 3 т. : т. 2 . Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / [И. Г. Зенкевич, Л. А. Карцова, Л. Н. Москвин и др.] ; под ред. Л. Н. Москвина,-Москва : Академия , 2008.-300с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:416081&theme=FEFU>.

#### **Дополнительная литература (электронные и печатные издания)**

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов/Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова, М.: Высш. шк., 2002. – 503 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:232054&theme=FEFU>

2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учебник для вузов/Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова, М.: Высш. шк., 2002. – 361 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:232054&theme=FEFU>

3. Основы аналитической химии. Практическое руководство : учебное пособие для вузов /Ю. А. Барбалат, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др. ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. Высшая школа. 2002. 463 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:4793&theme=FEFU>

4. Отто, М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Том 1. – М.: Техносфера, 2004. – 416 с. <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:7729&theme=FEFU>

5. Васильева В.И., Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Карпов С.И. Спектральные методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие. СПб: Лань, 2014.- 416с. Локальная сеть ДВФУ: БД Лань. Доступно по адресу: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=50168](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=50168)

6. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: учебное пособие. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. 2012. - 368 с.: ил.  
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970421994.html>

*Методическое обеспечение:*

1. Золотарь, Р. Н. Методы идентификации ионов в растворах. Учебное пособие. Изд-во ДВГУ. Владивосток. 2005.  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:231955&theme=FEFU>

2. Золотарь, Р. Н. Ионные равновесия в растворах, учебно-методическое пособие. Изд-во ДВГУ, Владивосток, 2000.  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:12285&theme=FEFU>

3. Золотарь, Р. Н., Л.И. Соколова. Ионные равновесия в растворах. Справочные таблицы. Учебное пособие./ Р. Н. Золотарь, Л.И. Соколова. – Изд-во ДВГУ, Владивосток. 2005.  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:237183&theme=FEFU>

4. Маринина, Г. И. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство : учебно-методическое пособие для химического факультета /Г. И. Маринина, Е. Ф. Радаев, Н. Г. Хуззятова. Владивосток : Изд-во Дальневосточного университета , 2004. 56 с.  
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:6426&theme=FEFU>

**Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети  
«Интернет»**

1. <http://e.lanbook.com/>
2. <http://www.studentlibrary.ru/>
3. <http://znanium.com/>
4. <http://www.nelbook.ru/>
5. <http://www.scopus.com>Поисковая система печатных материалов

**Перечень информационных технологий и программного  
обеспечения**

Платформа электронного обучения Blackboard ДВФУ.  
[https://bb.dvfu.ru/webapps/blackboard/content/listContentEditable.jsp?content\\_id=159675\\_1&course\\_id=4959\\_1](https://bb.dvfu.ru/webapps/blackboard/content/listContentEditable.jsp?content_id=159675_1&course_id=4959_1)

**VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**  
**Рекомендации по планированию и организации времени,**  
**отведенного на изучение дисциплины**

Время, отведённое на самостоятельную работу, должно быть использовано обучающимся планомерно в течение семестра.

Планирование – важнейшая черта человеческой деятельности. Для организации учебной деятельности эффективным вариантом является использование средств, напоминающих о стоящих перед вами задачах, и их последовательности выполнения. В роли таких средств могут быть ИТ-технологии (смартфоны, планшеты, компьютеры и т.п.), имеющие приложения/программы по организации распорядка дня/месяца/года и сигнализирующих о важных событиях, например, о выполнении заданий по дисциплине «Физико-химические методы анализа».

Регулярность – первое условие поисков более эффективных способов работы. Рекомендуется выбрать день/дни недели для регулярной подготовки по дисциплине «Физико-химические методы анализа», это позволит морально настроиться на выполнение поставленных задач, подготовиться к ним и выработать правила выполнения для них, например, сначала проработка материала лекций, чтение первоисточников, затем выделение и фиксирование основных идей. Рекомендуемое среднее время два часа на одно занятие.

#### **Описание последовательности действий, обучающихся при изучении дисциплины**

В соответствии с целями и задачами дисциплины студент изучает на занятиях и дома разделы лекционного курса, готовится к практическим занятиям, проходит контрольные точки текущей аттестации, включающие разные формы проверки усвоения материала (собеседование, тестирование и др.).

Освоение дисциплины включает несколько составных элементов учебной деятельности:

1. Внимательное чтение рабочей программы учебной дисциплины (помогает целостно увидеть структуру изучаемых вопросов). В ней содержится перечень контрольных испытаний для всех разделов и тем, включая экзамен; указаны сроки сдачи заданий, предусмотренных учебной программой курса дисциплины «Физико-химические методы анализа».

2. Неотъемлемой составной частью освоения курса является посещение лекций и их конспектирование. Глубокому освоению лекционного материала способствует предварительная подготовка, включающая чтение предыдущей лекции, работу с учебниками.

3. Регулярная подготовка к практическим занятиям и активная работа на них, включающая:

- повторение материала лекции по теме;

- знакомство с планом занятия и списком основной и дополнительной литературы, с рекомендациями по подготовке к занятию;
- изучение научных сведений по данной теме в разных учебных пособиях;
- чтение первоисточников и предлагаемой дополнительной литературы;
- посещение консультаций с целью выяснения возникших сложных вопросов при подготовке к практическим занятиям.

4. Подготовка к экзамену (в течение семестра), повторение материала всего курса дисциплины.

### **Рекомендации по работе с литературой**

Изучение дисциплины следует начинать с проработки тематического плана лекций, уделяя особое внимание структуре и содержанию темы и основных понятий. Изучение «сложных» тем следует начинать с составления логической схемы основных понятий, категорий, связей между ними. Целесообразно прибегнуть к классификации материала, в частности при изучении тем, в которых присутствует большое количество незнакомых понятий, категорий, теорий, концепций, либо насыщенных информацией типологического характера.

При работе с литературой обязательно выписывать все выходные данные по каждому источнику. Можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц). Ищите аргументы «за» или «против» идеи автора.

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того на сколько осознанна читающим собственная внутренняя установка (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Используйте основные установки при чтении научного текста:

1. Информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию).

2. Усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений).

3. Аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему).

4. Творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат

наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

Для работы с научными текстами применяйте следующие виды чтения:

1. Библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.

2. Просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе.

3. Ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала.

4. Изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала.

5. Аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Основным для студента является изучающее чтение – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в профессиональной области.

При работе с литературой можно использовать основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.



5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

#### **Подготовка к сдаче коллоквиумов.**

При подготовке к сдаче коллоквиумов воспользуйтесь рекомендованной литературой.

#### **Подготовка к лабораторным занятиям.**

Подготовка к лабораторным работам осуществляется посредством ознакомления с методическими указаниями к лабораторным работам, находящимися в учебных лабораториях лабораторного практикума и в Приложении 3. При подготовке к занятиям рекомендуется пользоваться рекомендованной литературой и ресурсами интернет. Вопросы, которые вызывают затруднение при подготовке, должны быть заранее сформулированы и озвучены во время занятий в аудитории для дополнительного разъяснения преподавателем. Ответы, выносимые на обсуждение, должны быть тщательно подготовлены и по ним составлена схема (план), которой студент пользуется на занятии. При ответе надо логически грамотно выражать и обосновывать свою точку зрения, свободно оперировать понятиями и категориями. При самостоятельном решении задач нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса.

**Задачи для самостоятельного решения дома** приведены в Приложении 1.

Для получения зачета студент должен выполнить все лабораторные работы, сдать по ним отчеты и подтвердить в ходе текущего контроля теоретические знания по предмету.

#### **Подготовка к зачету**

В процессе подготовки к зачету, следует ликвидировать имеющиеся пробелы в знаниях, углубить, систематизировать и упорядочить знания. Важны следующие моменты - соблюдение режима дня: сон не менее 8 часов в сутки; занятия заканчивать не позднее, чем за 2-3 часа до сна; прогулки на свежем воздухе, неутомительные занятия спортом во время перерывов между занятиями. Если пропущено какое-либо занятие, необходимо самостоятельно восполнить пропущенный материал, обдумать, устранить возникшие вопросы, чтобы запоминание материала было осознанным. Следует помнить, что при подготовке к зачету вначале надо просмотреть материал по всем вопросам сдаваемой дисциплины, далее отметить для себя наиболее трудные вопросы и обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения.

## **VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

Наглядные пособия: периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, таблица растворимости, таблица окислительно-восстановительных потенциалов. Мультимедийное оборудование.

Лаборатория физико-химических методов анализа: (спектрофотометры UNICO 1200, Shimadzu 1240, ФЭК 56М, потенциометры, иономеры Radelkis, полярографы Radelkis, рН-метры И-150 М, Hanna 210, амперометрические и кулонометрические установки Radelkis, титраторы Radelkis, электромагнитные мешалки, весы ВЛР-200, CAS 300, дистиллятор, набор реактивов и реагентов, набор стеклянной и пластиковой посуды)

Лаборатория абсорбционных методов анализа: (атомно-абсорбционный спектрофотометр Shimadzu AA-6601)

Лаборатория молекулярного анализа: (Жидкостной хроматограф 1200 Agilent Technologies. США; жидкостной хроматограф 1100 Agilent Technologies. США; газовые хроматографы 6890 с детектором 5975N; газовый хроматограф 6890 с детектором 5973N, газовый хроматограф 6850 с пламенно –ионизационным детектором и детектором по теплопередачи; ИК-Фурье спектрофотометр Vertex 70 с приставкой комбинационного рассеивания RAM II и ИК- микроскопом Hyperion 1000 (Bruker); ИК-Фурье спектрометр Spektrum BX (PerkinElmer), двулучевой сканирующий спектрофотометр УФ\видимого диапазона Cintra 5 (JBC Scientific equipment), рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICPE\_9000, Спектрометр ядерного магнитного резонанса высокого разрешения AVANCE 400МГц (Bruker))



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ  
ОБУЧАЮЩИХСЯ**

**по дисциплине «Физико-химические методы анализа»  
Направление подготовки 04.03.01 Химия  
профиль «Фундаментальная химия»  
Форма подготовки очная**

**Владивосток  
2015**

## План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п/п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
1.	26.02-3.03.15	Подготовка к выполнению лабораторной работы №1	3 часов	Опрос перед началом занятия.
2.	5.03 – 17.03.15	Подготовка к выполнению лабораторной работы №2 Решение домашних заданий.	3 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
3.	19.03. – 24.03.15	Подготовка к выполнению лабораторной работы №3 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
4.	26.03. – 07.04.15	Подготовка к выполнению лабораторной работы №4. Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий
5.	9.04- 14.04.15	Подготовка к выполнению лабораторной работы №5. Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий
6.	16.04-21.04.15	Подготовка контрольной №1и коллоквиуму №1. Подготовка и сдача зачета.	6 часов	Контрольная №1 Прием Коллоквиума №1
7.	23.04. – 28.04.15	Подготовка к выполнению лабораторных работ № 6 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.

8.	30.04.- 5.05.15	Подготовка к выполнению лабораторных работ №7 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
9.	7.05-12.05.15	Подготовка к выполнению лабораторных работ №8 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
10.	14.05-19.05.15	Подготовка к выполнению лабораторных работ №9 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
11.	21.05-26.05.15	Подготовка к выполнению лабораторных работ №10 Решение домашних заданий.	6 часов	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторных работ и домашних заданий.
12.	28.05-2.06.15	Подготовка контрольной №2 и коллоквиуму №2. Подготовка и сдача зачета.	6 часов	Контрольная №2 Прием Коллоквиума №2
13.	4.06-9.06.15	Подготовка сообщений по темам предложенным преподавателям	6 часов	Обсуждение сообщений

### **Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитайте коэффициент молярного поглощения раствора железа (III) с сульфосалициловой кислотой, содержащей  $4 \cdot 10^{-3}$  г/л железа, если длина кюветы равна 2,0 см, оптическая плотность равна 0,56.

2. Рассчитайте коэффициент молярного поглощения раствора аммиаката меди (II), если оптическая плотность равна 0,127 для раствора, содержащего 9,6 мг/л меди (II) в кювете с длиной 2,0 см.

3. Оптическая плотность раствора трисульфосалицилата железа, измеренная в кювете с длиной 2,0 см, равна 0,149. Для реакции взято 4,0 мл 0,0005820

М раствора железа, и реакция проведена в колбе на 50,0 мл. Вычислите значение кажущегося коэффициента молярного поглощения.

4. Титан (IV) образует с пероксидом водорода в кислой среде комплексный ион желтого цвета ( $\lambda = 410$  нм). При этом оптическая плотность раствора, содержащего 1 мг титана (IV) в 50,0 мл оказалась равной 0,27 при длине кюветы, равной 2,0 см. Рассчитайте коэффициент молярного поглощения.

5. Фотометрирование растворов висмута(IV) с тиомочевинной можно проводить при длине волны равной 470 нм ( $\epsilon = 9 \cdot 10^3$ ) и при длине волны 322 нм ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ ). В каком случае предел обнаружения будет ниже?

6. Пропускание раствора окрашенного вещества в кювете с длиной слоя 1,0 см равно 80 %. Найдите значение коэффициента поглощения, если концентрация исходного раствора 0,5%.

7. Определите концентрацию окрашенного вещества (в М), если оптическая плотность равна 0,477 при толщине поглощающего слоя 1,0 см, коэффициент молярного поглощения 1621.

8. Определите концентрацию вещества (в мкг/мл), если при толщине поглощающего слоя 1 см, оптическая плотность равна 0,581, коэффициент молярного поглощения равен  $4,27 \cdot 10^3$ , молярная масса 254.

9. Рассчитайте наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить, если известно, что коэффициент молярного поглощения равен  $5 \cdot 10^4$ , а минимальная оптическая плотность равна 0,01 при толщине поглощающего слоя 5 см.

10. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,9 при толщине поглощающего слоя 5 см. Чему равна концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,6 в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см?

11. Определите содержание железа (III) (в мг/л), если оптическая плотность равна 0,45 при  $l = 2$  см, а оптическая плотность стандартного раствора железа с концентрацией 2,2 мг/л при толщине поглощающего слоя 5 см равна 0,8.

12. Определите содержание железа (III) в виде сульфосалицилата (в мг/л), если толщина поглощающего слоя равна 2 см, оптическая плотность 0,44 оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 2 мг/л железа (III), равна 0,28.

13. Определите концентрацию меди (II) (в моль/л, мг/л), если оптическая плотность равна 0,254 при толщине поглощающего слоя 2 см, коэффициент молярного поглощения 423,3.

14. Определите концентрацию рутина (витамин Р) (в моль/л, мг/л), если оптическая плотность 0,780, а оптическая плотность стандартного раствора 6,1

$T_{0,5}^M$  равна 0,650 (молярная масса 610 г/моль).

15. Оптическая плотность раствора вещества в кювете с толщиной поглощающего слоя, равного 3 см, равна 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/л этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,550 в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Определите концентрацию раствора (в мг/л).

16. Навеска стали 0,1 г растворена в соответствующей кислоте и объем доведен до 100,0 мл. Для фотометрической реакции на никель было взято 15,0 мл раствора, реакция с диметилглиоксимом проведена в колбе емкостью 50,0 мл. По градуировочному графику найдено, что содержание никеля в 50,0 мл равно 0,123 мг. Вычислите массовую долю никеля (%).

17. Значение кажущегося коэффициента молярного поглощения моносульфосаллицилата железа (III) равно  $1,6 \cdot 10^3$ . Рассчитайте содержание железа (в мг) в эталонных растворах, приготовленных в колбах емкостью 100,0 мл, чтобы оптическая плотность растворов измеренных в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, укладывалась в интервал значений от 0,1 до 1,0 (4 раствора).

18. Содержание фосфора в анализируемом объекте лежит в пределах 1,0 - 0,5%. Какую навеску следует взять для анализа, если конечный объем раствора образца составляет 100 мл, для анализа на фосфор взято 25 мл, проведена фотометрическая реакция -и объем доведен до 50 мл-, -а эталонный ряд содержит от 2 до 10 мг.

19. Необходимо определить  $1 \cdot 10^{-6}\%$  меди в полупроводниковом материале. Каким минимальным коэффициентом молярного, поглощения должно обладать комплексное соединение меди, в виде которого ее определяют, если навеска образца 1 г, конечный объем измеряемого раствора 20 мл, толщина поглощающего слоя 5 см и минимальная оптическая плотность 0,02.

20. Для определения железа (III) в исследуемом растворе применен метод сравнения и были получены следующие значения оптической плотности: 0,216 для исследуемого раствора; 0,148 - стандартного раствора с концентрацией 1,20 мкг/мл. Чему равна концентрация железа (III) в исследуемом растворе.

21. При полярографировании 15 мл раствора, содержащего ионы цинка, высота волны составила 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка 0,000256 м/л высота волны увеличилась до 41,5 мм. Определите концентрацию цинка в растворе.

22. Вычислите концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего кадмий, методом' добавок высота волны кадмия составила 20,5 мкА, а после добавления 2 мл стандартного раствора 0,053М раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мкА.

23. При полярографировании насыщенного раствора  $PbCl_2$  (с аммонийным

буферным раствором в качестве фона) высота полярографической волны свинца составила 30 мм. Стандартный 0,01 М раствор ацетата свинца на том же фоне имеет высоту волны 18,9 мм. Рассчитайте произведение растворимости  $PbCl_2$ .

24. Вычислите молярность, нормальность, титр раствора сульфата меди в нем (г), если высота дифференциального пика составляет 74,0 мм для 3 мл анализируемого раствора и 35,0 мм для 2 мл стандартного раствора с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2} M$ .

### **Структура отчета по лабораторной работе**

Большая часть учебного материала должна быть проработана студентом самостоятельно, вне аудиторных занятий. Самостоятельная работа студентов является неотъемлемой составной частью процесса подготовки специалистов.

Под самостоятельной работой студента понимается часть учебной планируемой работы, которая выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, без его непосредственного участия. Самостоятельная работа направлена на усвоение системы научных и профессиональных знаний, формирование умений и навыков, приобретение опыта самостоятельной творческой деятельности.

Самостоятельная работа студентов включает в себя подготовку к лабораторным работам, описание проделанной экспериментальной работы с приведением расчетов, графиков, таблиц и выводов, подготовка к защите теории по работе, самоконтроль знаний по теме работы с помощью вопросов к каждой работе, подготовка к коллоквиумам, индивидуальное написание и защиту реферата.

Для качественного выполнения лабораторных работ каждый студент должен заранее подготовиться к очередной работе. Подготовка складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомления со свойствами химических веществ до выполнения работы. Результаты подготовки отражаются студентами в рабочих тетрадях, куда записываются перечень необходимых измерительных приборов и аппаратура, план выполнения лабораторной работы, расчетные формулы и зарисовываются схемы установок, таблицы для записи опытных и расчетных данных. Все записи в рабочих тетрадях как при подготовке к работе, так и в процессе выполнения ее должны вестись аккуратно.

В начале занятия преподаватель путем опроса и ознакомления с записями в рабочих тетрадях проверяет подготовленность каждого студента. Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются.



## **Требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы**

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе, уравнения реакций, таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе, как текстовый документ, комплектуется по следующей схеме:

Титульный лист – обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета).

Исходные данные к выполнению заданий – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание варианта, темы и т.д.).

Основная часть – материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты – подпункты и т. д.

Рекомендуется в основной части отчета заголовки рубрик (подрубрик) давать исходя из формулировок заданий, в форме отглагольных существительных.

Выводы – обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (какие задачи решены, оценка результатов, что освоено при выполнении работы).

Список литературы – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии).

*Оформление плана-конспекта занятия и отчета по лабораторной работе.* План-конспект занятия и отчет по лабораторной работе относится к категории «письменная работа», оформляется по правилам оформления письменных работ студентами ДВФУ.

Необходимо обратить внимание на следующие аспекты в оформлении отчетов работ:

- набор текста;

- структурирование работы;
- оформление заголовков всех видов (рубрик-подрубик-пунктов-подпунктов, рисунков, таблиц, приложений);
- оформление перечислений (списков с нумерацией или маркировкой);
- оформление таблиц;
- оформление иллюстраций (графики, рисунки, фотографии, схемы);
- набор и оформление математических выражений (формул);
- оформление списков литературы (библиографических описаний) и ссылок на источники, цитирования.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать – на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210 на 297 мм.);
- интервал межстрочный – полуторный;
- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта - 14 пт., в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт.);
- выравнивание текста – «по ширине»;
- поля страницы - левое – 25-30 мм., правое – 10 мм., верхнее и нижнее – 20 мм.;
- нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).
- режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MSWord с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять.

Список литературы и все приложения включаются в общую в сквозную нумерацию страниц работы.

### **Критерии оценки самостоятельной работы**

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

По теме для самостоятельного изучения студенты опрашиваются устно на консультациях согласно графику, оцениваются по пятибалльной системе.

**Оценка «Отлично»**

- А) Задание выполнено полностью.
- Б) Отчет/ответ составлен грамотно.
- В) Ответы на вопросы полные и грамотные.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

**Оценка «Хорошо»**

- А), Б) - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан и усвоен.

**Оценка «Удовлетворительно»**

- А), Б - те же, что и при оценке «Отлично».
- В) Неточности в ответах на вопросы, которые не всегда исправляются после уточняющих вопросов.
- Г) Материал понят, осознан, но усвоен не достаточно полно.

**Оценка «Неудовлетворительно»**

- А) Программа не выполнена полностью.
- Б) Устный отчет и ответы на вопросы не полные и не грамотные.
- В) Материал не понят, не осознан и не усвоен.

**Методические рекомендации для подготовки к коллоквиуму**

Коллоквиум является одной из составляющих учебной деятельности студента по овладению знаниями. Целью коллоквиума является определение качества усвоения лекционного материала и части дисциплины, предназначенной для самостоятельного изучения.

Задачи, стоящие перед студентом при подготовке и написании коллоквиума:

1. закрепление полученных ранее теоретических знаний;
2. выработка навыков самостоятельной работы;
3. выяснение подготовленности студента к будущей практической работе.

Коллоквиум проводится под наблюдением преподавателя. Тема коллоквиума известна и проводится она по сравнительно недавно изученному материалу, в соответствии с перечнем тем и вопросов для подготовки.

Преподаватель готовит задания либо по вариантам, либо индивидуально для каждого студента. По содержанию работа может включать теоретический материал, задачи, тесты, расчеты и т.п. выполнению работы предшествует инструктаж преподавателя.

Ключевым требованием при подготовке к коллоквиуму выступает творческий подход, умение обрабатывать и анализировать информацию, делать самостоятельные выводы, обосновывать целесообразность и эффективность предлагаемых рекомендаций и решений проблем, чётко и логично излагать свои мысли. Подготовку к коллоквиуму следует начинать с повторения соответствующего раздела учебника, учебных пособий по данной теме и конспектов лекций.

Самостоятельная работа студентов по изучению отдельных тем дисциплины включает поиск учебных пособий по данному материалу, проработку и анализ теоретического материала, самоконтроль знаний по данной теме с помощью контрольных вопросов и заданий.

### **Методические указания к самостоятельной работе**

Введение. Оптические (спектральные) методы анализа Строение атома и электромагнитный спектр. Закон Ламберта - Бугера – Бера. Отклонения От Закона Бугера –Ламберта – Бера. Закон аддитивности.

Современные лаборатории по контролю окружающей среды включают множество вариантов оптических методов анализа. Оптические методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами исследуемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом. ПР Спектр (лат.) – набор простых колебаний, расположенных в определенном порядке. Спектры бывают непрерывные, линейчатые и полосатые. Все эти спектры встречаются у нагретых тел и называются эмиссионными спектрами испускания. Любое вещество поглощает те виды излучения, которые оно испускает в нагретом состоянии, т.е. спектры поглощения – абсорбционные.

По спектрам поглощения и испускания можно определить природу вещества (качественный анализ), а по интенсивности спектральных линий – количество вещества (количественный анализ). Система, которой извне сообщено некоторое количество энергии, называется возбужденной. Такая система неустойчива и стремится быстро вернуться в исходное состояние с меньшей энергией. При этом система теряет квант ( $h\nu$ ) энергии. Этот процесс сопровождается выделением тепла, излучением определенной частоты, либо тем и другим одновременно. Наиболее часто наблюдается линия испускания, соответствующая переходу из первого возбужденного состояния в основное, т.е. в состояние с наименьшей энергией. Частота излучения ( $\nu$ ), т.е. число колебаний каждой данной точки в 1с, связана с изменением энергии системы соотношением:  $\Delta E = h\nu$ , где  $\Delta E$  – изменение энергии системы;  $h$  – постоянная Планка,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж \* с<sup>-1</sup>;  $\nu$  – частота.

Излучение возбужденных атомов или молекул принято характеризовать

длиной волны ( $\lambda$ ), которая в вакууме находится в зависимости от  $\nu$ .  $\nu \lambda = c$ , где  $c$  – скорость света, равная  $3 \cdot 10^8$  м  $\text{с}^{-1}$ . Единицы измерения:  $\nu$  – герц (Гц);  $\lambda$  – микрометр ( $1 \text{ мкм} = 10^{-6}$  м), нанометр ( $1 \text{ нм} = 10^{-9}$  м) и ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  м), чаще всего используют 1-ю и 2-ю величины. Спектральную область делят на три части: ультрафиолетовую (УФ),  $\lambda = 200\text{-}400 \text{ нм}$ ; видимую,  $\lambda = 400\text{-}760 \text{ нм}$ ; инфракрасную (ИК)  $\lambda > 760 \text{ нм}$ . Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ( $\lambda = 200\text{-}760 \text{ нм}$ ) обусловлена электронными переходами; в ИК области – колебаниями атомов в молекуле поглощающего вещества. В ИК спектроскопии излучение принято характеризовать волновым числом  $\nu = 1/\lambda$ ; если размерность  $\lambda$  – см, то единицей волнового числа является «обратный см»,  $\text{см}^{-1}$ . Волновое число удобно тем, что оно прямо пропорционально энергии, освобождаемой при переходе, который вызывает данное излучение. Средняя область ИК спектра характеризуется волновыми числами в области  $3600\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ . Спектр поглощения вещества в видимой области ( $\lambda = 400\text{-}760 \text{ нм}$ ) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, взаимосвязаны между собой.

Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов и множества различных оттенков между ними

Типы анализа. По характеру взаимодействия излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию; люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения (света):  
– спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны ( $\lambda$ ), эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

– фотоколориметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении ее с интенсивностью окраски стандартного раствора.

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Люминесцентный анализ основан на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия излучения с исследуемым веществом. При облучении ультрафиолетовым светом вещество дает вторичное излучение. Наибольший практический интерес находят методы первой группы.

Пример применения турбидиметрии: при определении содержания серы в различных природных объектах с использованием реакции гравиметрическим методом требуется 2 – 3 дня; турбидиметрическим – 2 – 3 часа. В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400-760 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно – закону Бугера – Ламберта – Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами; реже – реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители, ациформы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Основной закон поглощения (закон Бугера – Ламберта Бера) При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока  $I$  согласно закону Бугера – Ламберта Бера равна  $I = I_0 10^{-\epsilon_{\lambda} c l}$  (8.3) где  $I_0$  – интенсивность падающего потока;  $\epsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;  $l$  – толщина поглощающего слоя (кювета);  $c$  – концентрация поглощающего вещества, моль/дм<sup>3</sup>. Величину  $I_0$ , характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют оптической плотностью. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения

оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют поглощением, или светопоглощением и обозначают буквой  $A$ . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя  $A$  зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя. Закон Бугера – Ламберта Бера: оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя. Значение поглощения  $A$  может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания  $T$  (%):  $T = (I / I_0) \cdot 100\%$ . Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:  $A = \lg(1/ T)$ . На практике зависимость  $A$  от концентрации определяемого вещества при постоянной  $l$  и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика – прямой линии, проходящей через начало координат.

При этом молярный коэффициент поглощения,  $\epsilon l$ , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм<sup>3</sup>. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения  $K$ . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод. Можно рассчитывать  $\epsilon l$  по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации. Можно также использовать табличные данные. Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет  $10^5$ . Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет  $10^4$ . Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера – Ламберта Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией. Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения  $I_0$  используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Отклонения от закона бугера – ламберта бера. Закон бугера – Ламберта – Бера строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы: – постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями

проведения; – монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые в основном, конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения; – постоянство температуры. Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера – Ламберта Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику.

Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также невозможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону Бугера – Ламберта Бера в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе. Причинами несоблюдения закона Бугера Ламберта Бера могут быть физико-химические и инструментальные факторы. Физико-химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.); а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации). Пример: –  $4\text{MnO}^-$  – ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме:  $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$ . С ростом концентрации  $\text{KMnO}_4$  каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации  $-4\text{MnO}^-$ , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы  $\text{KMnO}_4$  невысоких концентраций. Инструментальные факторы, обуславливающие отклонения от закона Бугера Ламберта Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью светового потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что «монохроматизация» в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямопропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества



нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах-спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется совсем.

Указанные отклонения называют кажущимися, поскольку сам основной закон светопоглощения не нарушается, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор. На практике при наличии экспериментально установленной графической зависимости  $A = f(c)$  с использованием стандартных растворов можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения основного закона светопоглощения.

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других. Суммарное поглощение при данной длине волны  $A_\lambda$  равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны. Этот принцип положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. При  $\lambda = \text{const}$  и  $l = \text{const}$ , имеем:  $A = \sum A_i$ . Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества – компонент 1 и компонент 2, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения полосу с максимумом при длине волны  $\lambda_1$ , а компонент 2 – полосу с максимумом при длине волны  $\lambda_2$ . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов.

Пусть оптическая плотность раствора, измеренная при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в кювете с толщиной поглощающего слоя  $l$ , равна  $A_1$  и  $A_2$  соответственно.

Аналогично можно провести измерения и расчеты и в тех случаях, когда в анализируемом растворе одновременно присутствуют более двух определяемых веществ. Рассматриваемым методом можно определять медь, кобальт и никель при их совместном присутствии в виде комплексонатов фотометрированием раствора при трех длинах волн (436; 367 и 328 нм); амидопирин и кофеин – при 272 и 255 нм; и ряд других соединений. Пример: определение содержания – 4  $\text{MnO}$  и 2–  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  –ионов при совместном присутствии. Анализируемый раствор объемом 100  $\text{cm}^3$  содержит перманганат–ионы – 4  $\text{MnO}$  и дихромат-ионы 2–  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Требуется определить на основании результатов фотометрических измерений концентрацию –4  $\text{MnO}$  – и 2–  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  –ионов, если оптическая плотность анализируемого раствора со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 364 и 540 нм, найдена равной  $A_{364} = 0,470$  и  $A_{540} = 0,280$  соответственно в кювете с  $l = 1 \text{ cm}$ .

В зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации, кислотности среды, присутствия других веществ) значения средних молярных коэффициентов поглощения могут существенно отличаться от приведенных. Перманганат-ион имеет максимум в спектре поглощения при  $\lambda = 528\text{ нм}$ ; дихромат-ион при этой длине волны практически не поглощает свет. Дихромат-ион имеет максимум в спектре поглощения при  $\lambda = 350\text{ нм}$ . Перманганат-ион также заметно поглощает свет при этой длине волны. Таким образом, суммарное светопоглощение раствора при 350 нм складывается из светопоглощения как дихромат, так и перманганат-ионов. Измерения на фотоэлектроколориметре проведены не с монохроматическим световым потоком, а с использованием светофильтров, пропускающих хотя и достаточно узкий, но не монохроматический участок спектра; в рассматриваемом случае – со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 540 и 364 нм, т.е. при длинах волн, близких к положению максимумов в спектрах поглощения перманганати дихромат-ионов.

Графический способ. Исходя из найденного значения оптической плотности  $A_{540} = 0,280$  при длине волны 540 нм, при которой поглощает только перманганат-ион, находим по графику концентрацию этого иона) 1,47 моль/дм, определяем оптическую плотность раствора  $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$  при длине волны 364 нм, соответствующую поглощению  $\text{MnO}_4^-$ -иона с концентрацией ( $\text{MnO}_4^-$ ) 1,47 моль/дм<sup>3</sup>. Найденную величину  $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$  вычитаем из экспериментально определенной  $A_{364} = 0,470$  и находим значение оптической плотности  $A(\text{CrO}_2)$ , отвечающее светопоглощению дихромат-иона при 364 нм. По графику находим концентрацию дихромат-ионов, отвечающую светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм.

В арсенале современной аналитической химии важнейшее место занимают методы оптической атомной спектроскопии, основанные на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого атомами определяемого элемента, которые находятся в газо- или парообразном состоянии. Эти методы являются многоэлементными и широко используются для установления микроэлементного состава самых разнообразных объектов – сплавов, минералов и руд, пищевых продуктов, объектов окружающей среды и т.д. Они имеют низкие пределы обнаружения и позволяют определять следовые количества примесей в полупроводниках, материалах для ядерной энергетики и оптоэлектроники.

#### Строение атома и спектр

Атомные спектры возникают при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными или слабо связанными атомами (в газах или парах) и состоят из отдельных спектральных линий (т.е. являются линейчаты-

ми). Спектральные линии можно характеризовать частотой излучения  $\nu$ , которая соответствует квантовому переходу между уровнями энергии  $E_i$  и  $E_k$  атома.

Частоты спектральных линий выражают в обратных секундах ( $s^{-1}$ ), длины волн в нм, мкм и ангстремах ( $\text{\AA}$ ), волновые числа в обратных сантиметрах ( $cm^{-1}$ ), энергии фотонов в электронвольтах (эВ).

Типичные атомные спектры наблюдаются в видимой, УФ- и ближней ИК-областях спектра – от 190 до 1200 нм.

Спектры испускания, или эмиссионные, получают при возбуждении атомов различными способами (тепловыми столкновениями, фотонами, электронным ударом и т.д.). Время жизни возбужденного состояния невелико и составляет  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  с. В течение этого времени атом теряет избыточную энергию путем испускания кванта электромагнитного излучения.

Спектры поглощения, или абсорбционные, наблюдаются при прохождении электромагнитного излучения, обладающего непрерывным спектром, через атомарные газы или пары.

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью: каждому элементу соответствует свой спектр нейтрального атома (дуговой спектр) и свои спектры последовательно образующихся положительно заряженных ионов (искровые спектры). При этом возникновение оптических спектров и их характер определяет система валентных электронов атомов. Как известно, состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

1. Главное квантовое число  $n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) соответствует уровням, обозначаемым K, L, M, ... Q, и характеризует удаленность электрона от ядра.

2. Квантовое число орбитального углового момента  $l$  ( $l < n$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ ) соответствует подуровням s, p, d, f и связано с пространственным распределением электронной плотности.

3. Орбитальное магнитное квантовое число  $m_l$  (любое целое, удовлетворяющее условию  $-l < m_l < +l$ ).

4. Спиновое квантовое число  $m_s$  ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Систематика атомных спектров основана на характеристике уровней атома при помощи квантовых чисел и на правилах отбора, определяющих, какие из квантовых переходов возможны.

Описание процессов, происходящих с атомом при поглощении или испускании фотона, производится с использованием спектральных термов, характеризующих энергетическое состояние поглощающей или излучающей частицы.

При учете только взаимодействия электронов с ядром энергия атомной системы полностью определяется заданием электронной конфигурации, т. е. главными и орбитальными числами всех электронов.

Электростатические взаимодействия электронов между собой приводят к расщеплению уровня энергии на ряд подуровней – термов. Спектральные термы характеризуются значениями полного орбитального момента  $L$  и полного спина  $S$ , получаемых путем векторного сложения квантовых чисел  $l$  и  $s$  всех электронов атома соответственно.

Величина  $2S+1$  называется мультиплетностью терма. Различают термы синглетные (спин равен 0), дублетные (спин равен  $1/2$ ), триплетные (спин равен 1) и т. д.

Спиноорбитальное взаимодействие приводит к расщеплению вырожденного уровня энергии с данными значениями  $L$  и  $S$  на ряд близких компонент (схема Рассела-Саундерса), отличающихся значениями полного электронного углового момента  $J$ , который получается путем векторного сложения  $L$  и  $S$  (тонкое, или мультиплетное, расщепление).

Каждая  $J$ - компонента терма вырождена  $(2J+1)$  раз в соответствии с возможными проекциями момента  $J$ . Полное обозначение терма имеет вид  $2S+1LJ$ , при этом состояния с  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  обозначаются  $S, P, D, F, G, H, \dots$  соответственно. Например,  $2P_{1/2}$  и  $2P_{3/2}$  означают терм дублетного расщепления с  $L=1, S=1/2, J=1/2$  и  $3/2$ . При использовании термов для обозначения спектральных линий перед символом терма указывается главное квантовое число  $n$ , например,  $32S_{1/2}$  для атома натрия. У заполненных уровней векторы  $L, S, J$  равны нулю, что существенно упрощает суммирование. Однако полный вывод системы термов для атомов, содержащих несколько валентных электронов, например, переходных металлов, является довольно трудоемким.

Взаимное расположение термов одной электронной конфигурации определяется правилами Хунда:

1. Основное, т. е. низшее, энергетическое состояние имеет наибольшее значение суммарного спина (мультиплетности).
2. Среди термов с максимальной мультиплетностью низшим является тот, у которого наибольшее значение  $L$ .
3. Низшим компонентом мультиплета будет  $J = L - S$ , если уровень заполнен меньше чем наполовину, и  $J = L + S$ , если он заполнен больше чем наполовину.

Величина расщепления, обусловленного спиноорбитальным взаимодействием, возрастает с увеличением заряда ядра атома. Например, для легких элементов – водорода и лития – различие в энергии состояний  $2P_{1/2}$  и  $2P_{3/2}$  столь мало, что в атомных спектрах линии, обусловленные переходами  $2S_{1/2} - P_{1/2}$  и  $2S_{1/2} - 2P_{3/2}$ , сливаются, в то время как в спектрах более тяжелых щелочных металлов наблюдаются дуплеты – 589,59 и 589,99 для Na, 766,5 и 769,9 для K, 790 и 795 для Rb, 852 и 894 для Cs. Вероятность перехода атома из одно-

го энергетического состояния в другое и возникновение соответствующей линии в атомном спектре определяется правилами отбора.

Разрешенными являются переходы, при которых

$$\Delta L = \pm 1 \text{ (правило изменения четности)}$$

$$\Delta J = 0 \text{ (за исключением переходов } J = 0 \rightarrow J = 0)$$

$$\Delta J = \pm 1$$

Возможные для атома энергетические уровни можно наглядно сопоставить при помощи схемы Гротриана. Наряду с переходами, разрешенными правилами отбора, такое графическое изображение уровней атома дает информацию о соответствующем количестве энергии ( $\varepsilon$ ) и о волновом числе испускаемого излучения. Уровню с наименьшей энергией на схеме Гротриана условно приписывают энергию, равную нулю.

Полное описание спектральных линий включает символ элемента, его спектроскопический символ, длину волны линии, символы двух соответствующих энергетических уровней, при этом уровень с меньшей энергией принято указывать первым. Спектроскопический символ величина  $Z$ , характеризующая зарядовое состояние атома или иона:  $Z = Z_n N + 1$ , где  $Z_n$  заряд атомного ядра,  $N$  число электронов в атомной системе. Например, обозначение CuI, CuII, CuIII, CuIV в спектрах меди соответствуют спектрам Cu0, Cu+, Cu2+, Cu3+, Cu4+. Таким образом, для дублета Na 589,0–589,6 нм следует записать: NaI 589,0 нм 32S1/2 – 32P3/2 NaI 589,6 нм 32S1/2 – 32P1/2, где терм 32S1/2 соответствует низшему (основному) энергетическому уровню атома натрия. Число всех электронных переходов и, следовательно, число линий в спектре элемента определяется числом и размещением внешних электронов. Спектры атомов с малым числом валентных электронов (например, щелочные металлы) имеют относительно мало линий (в диапазоне 200800 нм для водорода и щелочных металлов наблюдается менее 100 линий). Атомы со сложно построенными внешними оболочками – особенно элементы побочных подгрупп периодической системы – дают спектры с очень большим числом линий (для алюминия – более 300, меди – около 500, железа – более 3000, урана – несколько десятков тысяч).

Линии, обусловленные переходом электрона на основной уровень, принято называть резонансными. Особое аналитическое значение имеют все резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня (рис. 4). Ввиду особой интенсивности этих линий, обеспечивающей большую чувствительность, их наиболее часто используют для аналитических целей.

Для возбуждения резонансных линий в спектрах щелочных металлов необходима незначительная энергия, в то время как в случае неметаллов эта энергия очень высока. При этом резонансная линия закономерно смещается из

видимой части спектра в экспериментально труднодоступную вакуумную ультрафиолетовую область с длинами волн менее 200 нм (например, Na 589,0–589,6 нм → Mg 285,0 нм → Si 251,6 нм → P 177,6 нм). Поэтому основная область применения атомной спектроскопии – определение элементов с металлическим (и полуметаллическим) характером. Схемы термов атомов и изоэлектронных ионов (например, Na, Mg<sup>+</sup>, Al<sup>2+</sup>) построены аналогично, однако относительное положение соответствующих линий не идентично. Таким образом, каждый элемент имеет свой индивидуальный спектр. По наличию в спектре образца характеристических для данного элемента линий можно провести качественный элементный анализ объекта. Для получения количественной информации необходимо измерять интенсивность спектральной линии определяемого элемента.

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает в себя спектрофотометрический и фотоколориметрический виды анализа.

Спектрофотометрический анализ основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения исследуемого вещества.

Фотоколориметрический анализ базируется на сравнении интенсивности окрасок исследуемого окрашенного и стандартного окрашенного растворов определенной концентрации.

Молекулы вещества обладают определенной внутренней энергией  $E$ , составными частями которой являются:

- энергия движения электронов  $E_{эл}$  находящихся в электростатическом поле атомных ядер;

- энергия колебания ядер атомов друг относительно друга  $E_{кол}$  ;

- энергия вращения молекулы  $E_{вр}$

и математически выражается как сумма всех указанных выше энергий:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}.$$

При этом, если молекула вещества поглощает излучение, то ее первоначальная энергия  $E_0$  повышается на величину энергии поглощенного фотона, то есть:

$$E_{\Delta} = E_1 - E_0 = h\nu = hc / \lambda.$$

Из приведенного равенства следует, что чем меньше длина волны  $\lambda$ , тем больше частота колебаний и, следовательно, больше  $E$ , то есть энергия, сообщенная молекуле вещества при взаимодействии с электромагнитным излучением. Поэтому характер взаимодействия лучевой энергии с веществом в зависимости от длины волны света  $\lambda$  будет различен.

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения

называют электромагнитным спектром. Интервал длин волн разбивают на области:

ультрафиолетовая (УФ) примерно 10-380 нм, видимая 380-750 нм, инфракрасная (ИК) 750-100000 нм.

Энергии, которую сообщают молекуле вещества излучения УФ- и види-мой части спектра, достаточно, чтобы вызвать изменение электронного состояния молекулы.

Энергия ИК-лучей меньше, поэтому ее оказывается достаточно только для того, чтобы вызвать изменение энергии колебательных и вращательных переходов в молекуле вещества. Таким образом, в различных частях спектра можно получить различную информацию о состоянии, свойствах и строении веществ.

### **Визуальная колориметрия**

Интенсивность окраски растворов можно измерять различными методами. Среди них выделяют субъективные (визуальные) методы колориметрии и объективные, то есть фотоколориметрические.

Визуальными называют такие методы, при которых оценку интенсивности окраски испытуемого раствора делают невооруженным глазом. При объективных методах колориметрического определения для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора вместо непосредственного наблюдения пользуются фотоэлементами. Определение в этом случае проводят в специальных приборах - фотоколориметрах, поэтому метод получил название фотоколориметрического.

Цвета видимого излучения:

Интервал длин волн, нм	Основной цвет
340-450	фиолетовый
450-495	синий
495-570	зеленый
570-590	желтый
590-620	оранжевый
620-750	красный

К визуальным методам относятся:

- метод стандартных серий;
- метод колориметрического титрования, или дублирования;
- метод уравнивания.

Метод стандартных серий. При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного

раствора сравнивают с окрасками серии специально при-готовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).

Метод колориметрического титрования (дублирования) основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора - контрольного. Контрольный раствор содержит все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, и все использовавшиеся при подготовке пробы реактивы. К нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого растворов уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Метод уравнивания отличается от описанных выше визуальных колориметрических методов, в которых подобие окрасок стандартного и испытуемого растворов достигается изменением их концентрации. В методе уравнивания подобие окрасок достигается изменением толщины слоев окрашенных растворов. Для этой цели при определении концентрации веществ используют колориметры сливания и погружения.

Достоинства визуальных методов колориметрического анализа:

- техника определения проста, нет необходимости в сложном дорогостоящем оборудовании;
- глаз наблюдателя может оценивать не только интенсивность, но и оттенки окраски растворов.

Недостатки: - необходимо готовить стандартный раствор или серии стандартных растворов;

- невозможно сравнивать интенсивность окраски раствора в присутствии других окрашенных веществ;

- при длительном сравнении интенсивности окраски глаз человека утомляется, и ошибка определения увеличивается;

- глаз человека не столь чувствителен к небольшим изменениям оптической плотности, как фотоэлектрические устройства, вследствие этого невозможно обнаружить разницу в концентрации примерно до пяти относительных процентов.

### **Фотоэлектроколориметрические методы**

Фотоэлектроколориметрия применяется для измерения поглощения света или пропускания окрашенными растворами. Приборы, используемые для этой цели, называются фотоэлектроколориметрами (ФЭК).

Фотоэлектрические методы измерения интенсивности окраски связаны с использованием фотоэлементов. В отличие от приборов, в которых сравнение окрасок производится визуально, в фотоэлектроколориметрах приемником



световой энергии является прибор – фотоэлемент. В этом приборе световая энергия преобразуется в электрическую. Фотоэлементы позволяют проводить колориметрические определения не только в видимой, но также в УФ- и ИК-областях спектра. Измерение световых потоков с помощью фотоэлектрических фотометров более точно и не зависит от особенностей глаза наблюдателя. Применение фотоэлементов позволяет автоматизировать определение концентрации веществ в химическом контроле технологических процессов. Вследствие этого фотоэлектрическая колориметрия значительно шире используется в практике заводских лабораторий, чем визуальная.

Фотоколориметры в зависимости от числа используемых при измерениях фотоэлементов делятся на две группы: однолучевые (одноплечие) - приборы с одним фотоэлементом и двухлучевые (двуплечие) - с двумя фотоэлементами.

Точность измерений, получаемая на однолучевых ФЭК, невелика. В заводских и научных лабораториях наиболее широкое распространение получил фотоэлектрические установки, снабженные двумя фотоэлементами. В основу конструкции этих приборов положен принцип уравнивания интенсивности двух световых пучков при помощи переменной щелевой диафрагмы, то есть принцип оптической компенсации двух световых потоков путем изменений раскрытия зрачка диафрагмы.

Принципиальная схема прибора такова: свет от лампы накаливания с помощью зеркал разделяется на два параллельных пучка. Эти световые пучки проходят через светофильтры, кюветы с растворами и попадают на фотоэлементы, которые включены на гальванометр по дифференциальной схеме. Щелевая диафрагма изменяет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент. Фотометрический нейтральный клин служит для ослабления светового потока, падающего на фотоэлемент.

### **Определение концентрации в фотоэлектроколориметрии**

Для определения концентрации анализируемых веществ в фотоэлектроколориметрии применяют:

- метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов;
- метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения;
- метод градуировочного графика;
- метод добавок.

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов. Для определения готовят эталонный раствор определяемого вещества известной концентрации, которая приближается к концентрации исследуемого раствора. Определяют оптическую плотность

этого раствора при определенной длине волны  $D_{\lambda}$ . Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора  $D_x$  при той же длине волны и при той же толщине слоя. Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Метод сравнения применим при однократных анализах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Метод градуировочного графика. Для определения концентрации вещества этим методом готовят серию из 5-8 стандартных растворов различной концентрации. При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями:

- он должен охватывать область возможных измерений концентрации исследуемого раствора;

- оптическая плотность исследуемого раствора должна соответствовать примерно середине градуировочной кривой;

- желательно, чтобы в этом интервале концентраций соблюдался основной закон светопоглощения, то есть график зависимости был прямолинейным;

- величина оптической плотности должна находиться в пределах 0,14... 1,3.

- Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят график зависимости  $D(C)$ . Определив  $D_x$  исследуемого раствора, по градуировочному графику находят  $C_x$ .

Этот метод позволяет определить концентрацию вещества даже в тех случаях, когда основной закон светопоглощения не соблюдается. В таком случае готовят большое количество стандартных растворов, отличающихся по концентрации не более чем на 10 %.

Метод добавок - это разновидность метода сравнения, основанный на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества.

Применяют его для устранения мешающего влияния посторонних примесей, определения малых количеств анализируемого вещества в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

### **Спектрофотометрия**

Это метод фотометрического анализа, в котором определение содержания вещества производят по поглощению им монохроматического света в видимой, УФ- и ИК-областях спектра. В спектрофотометрии, в отличие от фотометрии, монохроматизация обеспечивается не светофильтрами, а монохроматорами, позволяющими непрерывно изменять длину волны. В качестве монохроматоров

используют призмы или дифракционные решетки, которые обеспечивают значительно более высокую монохроматичность света, чем светофильтры, поэтому точность спектрофотометрических определений выше.

Спектрофотометрические методы, по сравнению с фотоколориметрическими, позволяют решать более широкий круг задач:

- проводить количественное определение веществ в широком интервал длин волн (185-1100 нм);

- осуществлять количественный анализ многокомпонентных систем (одновременное определение нескольких веществ);

- определять состав и константы устойчивости светопоглощающих комплексных соединений;

- определять фотометрические характеристики светопоглощающих соединений.

В отличие от фотометров монохроматором в спектрофотометрах служит призма или дифракционная решетка, позволяющая непрерывно менять длину волны. Существуют приборы для измерений в видимой, УФ- и ИК-областях спектра. Принципиальная схема спектрофотометра практически не зависит от спектральной области.

Спектрофотометры, как и фотометры, бывают одно- и дуолучевые. В дуолучевых приборах световой поток каким-либо способом раздваивают или внутри монохроматора, или по выходе из него: один поток затем проходит через испытуемый раствор, другой - через растворитель.

Однолучевые приборы особенно удобны при выполнении количественных определений, основанных на измерении оптической плотности при одной длине волны. В этом случае простота прибора и легкость эксплуатации представляют существенное преимущество. Большая скорость и удобство измерения при работе с дуолучевыми приборами полезны в качественном анализе, когда для получения спектра оптическая плотность должна быть измерена в большом интервале длин волн. Кроме того, дуолучевое устройство легко приспособить для автоматической записи непрерывно меняющейся оптической плотности: во всех современных регистрирующих спектрофотометрах для этой цели используют именно дуолучевую систему.

И одно-, и дуолучевые приборы пригодны для измерений видимого и УФ-излучений. В основе ИК-спектрофотометров, выпускаемых промышленностью, всегда лежит дуолучевая схема, поскольку их обычно используют для развертки и записи большой области спектра.

Количественный анализ однокомпонентных систем проводится теми же методами, что и в фотоэлектроколориметрии:

- методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого

растворов;

- методом определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения;

- методом градуировочного графика,

и не имеет никаких отличительных особенностей.

### **Спектрофотометрия в качественном анализе**

Качественный анализ в ультрафиолетовой части спектра. Ультрафиолетовые спектры поглощения обычно имеют две-три, иногда пять и более полос поглощения. Для однозначной идентификации исследуемого вещества записывают его спектр поглощения в различных растворителях и сравнивают полученные данные с соответствующими спектрами сходных веществ известного состава. Если спектры поглощения исследуемого вещества в разных растворителях совпадают со спектром известного вещества, то можно с большой долей вероятности сделать заключение об идентичности химического состава этих соединений. Для идентификации неизвестного вещества по его спектру поглощения необходимо располагать достаточным количеством спектров поглощения органических и неорганических веществ. Существуют атласы, в которых приведены спектры поглощения очень многих, в основном органических веществ. Особенно хорошо изучены ультрафиолетовые спектры ароматических углеводов.

При идентификации неизвестных соединений следует также обратить внимание на интенсивность поглощения. Очень многие органические соединения обладают полосами поглощения, максимумы которых расположены при одинаковой длине волны  $\lambda$ , но интенсивность их различна. Например, в спектре фенола наблюдается полоса поглощения при  $\lambda = 255$  нм, для которой молярный коэффициент поглощения при максимуме поглощения  $\epsilon_{\max} = 1450$ . При той же длине волны ацетон имеет полосу, для которой  $\epsilon_{\max} = 17$ .

Качественный анализ в видимой части спектра. Идентификацию окрашенного вещества, например красителя, также можно проводить, сравнивая его спектр поглощения в видимой части со спектром сходного красителя. Спектры поглощения большинства красителей описаны в специальных атласах и руководствах. По спектру поглощения красителя можно сделать заключение о чистоте красителя, потому что в спектре примесей имеется ряд полос поглощения, которые отсутствуют в спектре красителя. По спектру поглощения смеси красителей можно также сделать заключение о составе смеси, особенно если в спектрах компонентов смеси имеются полосы поглощения, расположенные в разных областях спектра.

Качественный анализ в инфракрасной области спектра.

Поглощение ИК-излучения связано с увеличением колебательной и

вращательной энергией ковалентной связи, если оно приводит к изменению дипольного момента молекулы. Это значит, что почти все молекулы с ковалентными связями в той или иной мере способны к поглощению в ИК-области.

Инфракрасные спектры многоатомных ковалентных соединений обычно очень сложны: они состоят из множества узких полос поглощения и сильно отличаются от обычных УФ- и видимых спектров. Различия вытекают из природы взаимодействия поглощающих молекул и их окружения. Это взаимодействие (в конденсированных фазах) влияет на электронные переходы в хромофоре, поэтому линии поглощения уширяются и стремятся слиться в широкие полосы поглощения. В ИК-спектре, наоборот, частота и коэффициент поглощения, соответствующие отдельной связи, обычно мало меняются с изменением окружения (в том числе с изменением остальных частей молекулы). Линии тоже расширяются, но не настолько, чтобы слиться в полосу.

Обычно по оси ординат при построении ИК-спектров откладывают пропускание в процентах, а не оптическую плотность. При таком способе построения полосы поглощения выглядят как впадины на кривой, а не как максимумы на УФ-спектрах.

Образование инфракрасных спектров связано с энергией колебаний молекул. Колебания могут быть направлены вдоль валентной связи между атомами молекулы, в таком случае они называются валентными. Различают симметричные валентные колебания, в которых атомы колеблются в одинаковых направлениях, и асимметричные валентные колебания, в которых атомы колеблются в противоположных направлениях. Если колебания атомов происходят с изменением угла между связями, они называются деформационными. Такое разделение весьма условно, потому что при валентных колебаниях происходит в той или иной степени деформация углов и наоборот. Энергия деформационных колебаний обычно меньше, чем энергия валентных колебаний, и полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями, располагаются в области более длинных волн.

Колебания всех атомов молекулы обуславливают полосы поглощения, индивидуальные для молекул данного вещества. Но среди этих колебаний можно выделить колебания групп атомов, которые слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. Полосы поглощения, обусловленные такими колебаниями, называют характеристическими полосами. Они наблюдаются, как правило, в спектрах всех молекул, в которых имеются данные группы атомов. Примером характеристических полос могут служить полосы 2960 и 2870 см<sup>-1</sup>. Первая полоса обусловлена асимметричными валентными колебаниями связи С-Н в метильной группе СН<sub>3</sub>,

а вторая - симметричными валентными колебаниями связи С-Н этой же группы. Такие полосы с небольшим отклонением ( $\pm 10$  см<sup>-1</sup>) наблюдаются в спектрах всех насыщенных углеводородов и вообще в спектре всех молекул, в которых имеются СН<sub>3</sub>- группы.

Другие функциональные группы могут влиять на положение характеристической полосы, причем разность частот может составлять до  $\pm 100$  см<sup>-1</sup>, но такие случаи немногочисленны, и их можно учитывать на основании литературных данных.

Качественный анализ в инфракрасной области спектра проводится двумя способами.

1. Снимают спектр неизвестного вещества в области 5000-500 см<sup>-1</sup> (2 - 20 мк) и отыскивают сходный спектр в специальных каталогах или таблицах. (или при помощи компьютерных баз данных)

2. В спектре исследуемого вещества отыскивают характеристические полосы, по которым можно судить о составе вещества.

Одним из наиболее эффективных методов анализа, позволяющих за минимальный период времени получить наиболее полную и достоверную информацию об элементном составе сложных образцов независимо от их агрегатного состояния и происхождения, является рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). Этот метод позволяет одновременно определять более 80 элементов отбора до урана и может быть использован для контроля содержания, как элементов матрицы, так и микропримесей элементов в различных по составу материалах. Неоспоримым достоинством метода РФС, выгодно выделяющим его от большинства современных методов исследования, является возможность получения данных о составе сложного материала без его разрушения, с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств, что особенно важно при работе с дорогостоящими и новыми экспериментальными образцами. Важным является возможность реализации в методе РФС безэталонного анализа, что исключает необходимость использования стандартных образцов, приготовление которых зачастую представляет сложную проблему аналитической химии особенно для микрограммовых количеств веществ. Конструктивные особенности современных рентгенофлуоресцентных спектрометров дают возможность проводить анализ не только в стационарных лабораторных условиях, но и непосредственно в технологическом процессе, что исключает многие проблемы, связанные с отбором, подготовкой и хранением проб анализируемых материалов. Сочетание всех указанных выше достоинств метода РФС делает его незаменимым для анализа материалов, используемых в металлургии и медицине, веществ высокой степени чистоты, применяемых в

оптике и оптоэлектронике, материалов для микроэлектроники и современных инновационных технологий. В первой части пособия изложены теоретические основы РФС, знание которых является необходимым условием правильного проведения анализа и получения точных результатов. Во второй части рассмотрены принципы работы основных узлов спектрометров, а также принципиальные различия в работе спектрометров с энергетической и волновой дисперсией и их возможностях. Третья часть посвящена рассмотрению особенностей проведения анализа реальных объектов. Длительное время РФС применялась лишь для качественного анализа. Существенным ограничением использования метода для количественного анализа являлось наличие сильных матричных эффектов. В последнее время были усовершенствованы классические приемы количественного анализа, среди которых способ внешнего и внутреннего стандарта, разбавления проб, калибровки, добавок, стандарта-фона, а также предложены совершенно новые нестандартные подходы коррекции матричных эффектов, такие как способ фундаментальных параметров. Все эти способы и возможности их реализации изложены в учебно-методической разработке. В четвертом разделе рассмотрены конкретные примеры использования РФС для анализа новых материалов, используемых в науке и промышленности.

Масс-спектрометрия (масс-спектроскопия, масс-спектрография, масс-спектральный анализ, масс-спектрометрический анализ) — метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации, представляющих интерес компонентов пробы. Один из мощнейших способов качественной идентификации веществ, допускающий также и количественное определение. Можно сказать, что масс-спектрометрия — это «взвешивание» молекул, находящихся в пробе.

История масс-спектрометрии ведётся с основополагающих опытов Дж. Дж. Томсона в начале XX века. Окончание «-метрия» в названии метода появилось после повсеместного перехода от детектирования заряженных частиц при помощи фотопластинок к электрическим измерениям ионных токов.

Особенно широкое применение масс-спектрометрия находит в анализе органических веществ, поскольку обеспечивает уверенную идентификацию как относительно простых, так и сложных молекул. Единственное общее требование — чтобы молекула поддавалась ионизации. Однако к настоящему времени придумано столько способов ионизации компонентов пробы, что масс-спектрометрию можно считать практически всеохватным методом.

Почти все масс-спектрометры — это вакуумные приборы, поскольку ионы очень нестабильны в присутствии посторонних молекул. Однако существуют некоторые приборы, которые можно условно отнести к масс-спектрометрам, но

в которых используется не вакуум, а поток особого чистого газа.

Масс-спектр — это зависимость интенсивности ионного тока (количества вещества) от отношения массы к заряду (природы вещества). Поскольку масса любой молекулы складывается из масс составляющих её атомов, масс-спектр всегда дискретен, хотя при низком разрешении масс-спектрометра пики разных масс могут перекрываться или даже сливаться. Природа анализируемого вещества, особенности метода ионизации и вторичные процессы в масс-спектрометре могут влиять на масс-спектр. Так, ионы с одинаковыми отношениями массы к заряду могут оказаться в разных частях спектра и даже сделать часть его непрерывным.

Большинство небольших молекул при ионизации приобретает только один положительный или отрицательный заряд. Чем больше молекула, тем больше вероятность того, что во время ионизации она превратится в многозарядный ион. Поэтому особенно сильно данный эффект проявляется в отношении крайне больших молекул, например, белков, нуклеиновых кислот и полимеров. При некоторых видах ионизации (например, электронный удар) молекула может распадаться на несколько характерных частей, что даёт дополнительные возможности идентификации и исследования структуры неизвестных веществ.

Точное определение массы анализируемой молекулы позволяет определить её элементный состав. Масс-спектрометрия также позволяет получить важную информацию об изотопном составе анализируемых молекул.

Источники ионов.

Первое, что надо сделать для того, чтобы получить масс-спектр, — превратить нейтральные молекулы и атомы, составляющие любое органическое или неорганическое вещество, в заряженные частицы — ионы. Этот процесс называется ионизацией и по-разному осуществляется для органических и неорганических веществ. Вторым необходимым условием является перевод ионов в газовую фазу в вакуумной части масс спектрометра. Глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра, а при его отсутствии ионы рассеиваются и рекомбинируют (превратятся обратно в незаряженные частицы).

Условно способы ионизации органических веществ можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией.

Газовая фаза:

электронная ионизация (EI)

химическая ионизация (CI)

электронный захват (ЕС)

ионизация в электрическом поле (FI)

Жидкая фаза:



термоспрей

ионизация при атмосферном давлении (AP)

электроспрей (APESI)

химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI)

фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)

Твёрдая фаза:

прямая лазерная десорбция - масс-спектрометрия (LDMS)

матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI)

масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)

бомбардировка быстрыми атомами (FAB)

десорбция в электрическом поле (FD)

плазменная десорбция (PD)

В неорганической химии для анализа элементного состава применяются жёсткие методы ионизации, так как энергии связи атомов в твёрдом теле гораздо больше и значительно более жёсткие методы необходимо использовать для того, чтобы разорвать эти связи и получить ионы.

ионизация в индуктивно-связанной плазме (ICP)

термоионизация или поверхностная ионизация

ионизация в тлеющем разряде и искровая ионизация

ионизация в процессе лазерной абляции

Исторически первые методы ионизации были разработаны для газовой фазы. К сожалению, очень многие органические вещества невозможно испарить, то есть перевести в газовую фазу, без разложения. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Но среди таких веществ почти всё, что составляет живую ткань (белки, ДНК и т. д.), физиологически активные вещества, полимеры, то есть всё то, что сегодня представляет особый интерес. Масс-спектрометрия не стояла на месте и последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Сегодня используются, в основном, два из них — ионизация при атмосферном давлении и её подвиды — электроспрей (ESI), химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI) и фотоионизация при атмосферном давлении (APPI), а также ионизация лазерной десорбцией при содействии матрицы (MALDI).

Масс-анализаторы.

Полученные при ионизации ионы с помощью электрического поля переносятся в масс-анализатор. Там начинается второй этап масс-спектрометрического анализа — сортировка ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или  $m/z$ ). Существуют следующие типы масс-анализаторов:

непрерывные масс-анализаторы

Магнитный и электростатический секторный масс-анализатор (англ. Sector instrument)

Квадрупольный масс-анализатор (англ. Quadrupole mass analyzer)

импульсные масс-анализаторы

Времяпролётный масс-анализатор (англ. Time-of-flight mass spectrometry)

Ионная ловушка (англ. Ion trap)

Квадрупольная линейная ловушка (англ. Quadrupole ion trap)

Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (англ. Fourier transform ion cyclotron resonance)

Орбитрэп (англ. Orbitrap)

Разница между непрерывными и импульсными масс-анализаторами заключается в том, что в первых ионы поступают непрерывным потоком, а во вторых — порциями, через определённые интервалы времени.

Масс-спектрометр может иметь два масс-анализатора. Такой масс-спектрометр называют тандемным. Тандемные масс спектрометры применяются, как правило, вместе с «мягкими» методами ионизации, при которых не происходит фрагментации ионов анализируемых молекул (молекулярных ионов). Таким образом, первый масс-анализатор анализирует молекулярные ионы. Покидая первый масс-анализатор, молекулярные ионы фрагментируются под действием соударений с молекулами инертного газа или излучения лазера, после чего их фрагменты анализируются во втором масс-анализаторе. Наиболее распространёнными конфигурациями тандемных масс спектрометров являются квадруполь-квадрупольная и квадруполь-времяпролётная.

Детекторы.

Итак, последним элементом описываемого нами упрощённого масс-спектрометра, является детектор заряженных частиц. Первые масс-спектрометры использовали в качестве детектора фотопластинку. Сейчас используются диодные вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый диод, выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий диод, выбивают из него ещё большее количество электронов и т. д. Другой вариант — фотоумножители, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Кроме того, используются микроканальные умножители, системы типа диодных матриц и коллекторы, собирающие все ионы, попавшие в данную точку пространства (коллекторы Фарадея).

Хромато-масс-спектрометрия.

Масс-спектрометры используются для анализа органических и неорганических соединений.

Органические вещества в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные смеси индивидуальных компонентов. Например, показано, что запах жареной курицы составляют 400 компонентов (то есть, 400 индивидуальных органических соединений). Задача аналитики состоит в том, чтобы определить сколько компонентов составляют органическое вещество, узнать какие это компоненты (идентифицировать их) и узнать сколько каждого соединения содержится в смеси. Для этого идеальным является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией. Газовая хроматография как нельзя лучше подходит для сочетания с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами («Хромасс»).

Многие органические соединения невозможно разделить на компоненты с помощью газовой хроматографии, но можно с помощью жидкостной хроматографии. Для сочетания жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией сегодня используют источники ионизации в электроспрее (ESI) и химической ионизации при атмосферном давлении (APCI), а комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС (англ. LC/MS). Самые мощные системы для органического анализа, востребованные современной протеомикой, строятся на основе сверхпроводящего магнита и работают по принципу ионно-циклотронного резонанса. Они также носят название FT/MS, поскольку в них используется Фурье преобразование сигнала.

Характеристики масс-спектрометров и масс-спектрометрических детекторов.

Важнейшими техническими характеристиками масс-спектрометров являются чувствительность, динамический диапазон, разрешение, скорость сканирования.

Важнейшая характеристика при анализе органических соединений — это чувствительность. Для того чтобы достигнуть как можно большей чувствительности при улучшении отношения сигнала к шуму, прибегают к детектированию по отдельным выбранным ионам. Выигрыш в чувствительности и селективности при этом колоссальный, но при использовании приборов низкого разрешения приходится приносить в жертву другой важный параметр — достоверность. Ведь если вы записывали только один пик из всего характеристического масс-спектра, понадобится ещё много поработать, чтобы доказать, что этот пик соответствует именно тому компоненту, который вас интересует. Как же разрешить эту проблему? Использовать высокое разрешение на приборах с двойной фокусировкой, где

можно добиться высокого уровня достоверности не жертвуя чувствительностью. Или использовать тандемную масс-спектрометрию, когда каждый пик, соответствующий материнскому иону можно подтвердить масс-спектром дочерних ионов. Итак, абсолютным рекордсменом по чувствительности является органический хромато-масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой.

По характеристике сочетания чувствительности с достоверностью определения компонентов следом за приборами высокого разрешения идут ионные ловушки. Классические квадрупольные приборы нового поколения имеют улучшенные характеристики благодаря ряду инноваций, применённых в них, например, использованию искривлённого квадрупольного префильтра, предотвращающего попадание нейтральных частиц на детектор и, следовательно, снижению шума.

#### Применения масс-спектрометрии.

Разработка новых лекарственных средств для спасения человека от ранее неизлечимых болезней и контроль производства лекарств, генная инженерия и биохимия, протеомика. Без масс-спектрометрии немислим контроль над незаконным распространением наркотических и психотропных средств, криминалистический и клинический анализ токсичных препаратов, анализ взрывчатых веществ.

Выяснение источника происхождения очень важно для решения целого ряда вопросов: например, определение происхождения взрывчатых веществ помогает найти террористов, наркотиков — бороться с их распространением и перекрывать пути их трафика. Экономическая безопасность страны более надёжна, если таможенные службы могут не только подтверждать анализами в сомнительных случаях страну происхождения товара, но и его соответствие заявленному виду и качеству. А анализ нефти и нефтепродуктов нужен не только для оптимизации процессов переработки нефти или геологам для поиска новых нефтяных полей, но и для того, чтобы определить виновных в разливах нефтяных пятен в океане или на земле.

В эпоху «химизации сельского хозяйства» весьма важным стал вопрос о присутствии следовых количеств применяемых химических средств (например, пестицидов) в пищевых продуктах. В мизерных количествах эти вещества могут нанести непоправимый вред здоровью человека.

Целый ряд техногенных (то есть не существующих в природе, а появившихся в результате индустриальной деятельности человека) веществ являются супертоксикантами (имеющими отравляющее, канцерогенное или вредное для здоровья человека действие в предельно низких концентрациях). Примером является хорошо известный диоксин.

Существование ядерной энергетики немислимо без масс-спектрометрии. С её помощью определяется степень обогащения расщепляющихся материалов и их чистота.

Конечно и медицина не обходится без масс-спектрометрии. Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для прямой медицинской диагностики инфицированности человека *Helicobacter pylori* и является самым надёжным из всех методов диагностики. Также, масс-спектрометрия применяется для определения наличия допинга в крови спортсменов.

Трудно представить область человеческой деятельности, где не нашлось бы места масс-спектрометрии. Ограничимся просто перечислением: аналитическая химия, биохимия, клиническая химия, общая химия и органическая химия, фармацевтика, косметика, парфюмерия, пищевая промышленность, химический синтез, нефтехимия и нефтепереработка, контроль окружающей среды, производство полимеров и пластиков, медицина и токсикология, криминалистика, допинговый контроль, контроль наркотических средств, контроль алкогольных напитков, геохимия, геология, гидрология, петрография, минералогия, геохронология, археология, ядерная промышленность и энергетика, полупроводниковая промышленность, металлургия.

Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Классификация потенциометрических методов. Индикаторные электроды, электроды сравнения.

Классификация электродов по механизму возникновения электродного потенциала.

Прямая потенциометрия. Ионметрия. Классификация ионселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Характеристики ионоселективных электродов: электродная функция, коэффициент селективности, время отклика. Примеры практического применения ионометрии. Измерение разности потенциалов компенсационным и некомпенсационным методами.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Техника потенциометрического титрования, преимущества и области применения этого метода. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Примеры

практического применения.

Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах. Теоретические основы. Законы электролиза Фарадея. Расчет напряжения разложения. Перенапряжение. Классификация кулонометрических методов. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Кулонометрия при постоянном токе и постоянном потенциале. Прямая кулонометрия. Определение конца электролиза. Способы определения количества электричества. Кулонометры. Кулонометрическое титрование. Титрование электроактивных и электронеактивных компонентов. Внешняя и внутренняя генерация титранта в ходе кулонометрического титрования. Расчет результатов анализа в кулонометрии. Определение конечной точки титрования. Преимущества и ограничения метода кулонометрического титрования по сравнению с другими титриметрическими методами. Примеры практического применения. Электрогравиметрия: принципы, преимущества, область применения электрогравиметрии.

Индикаторные электроды и классификация вольтамперометрических методов. Преимущества и недостатки ртутного электрода. Применение твердых электродов. Получение и характеристика вольтамперной кривой. Конденсаторный, миграционный, диффузионный токи. Предельный диффузионный ток. Классический полярографический анализ по Гейровскому.

**Тема 8.** Уравнение Ильковича, уравнение полярографической волны, критерии обратимости электродного процесса (1 час).

**Тема 9.** Полярография органических соединений. Кинетические и каталитические токи в полярографии (1 час).

Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича - Гейровского. Потенциал полуволны. Факторы, влияющие на величину потенциала полуволны. Полярография органических соединений. Кинетические и каталитические токи в полярографии.

Ограничения и недостатки классической полярографии. Современные виды вольтамперометрии: - инверсионная; - переменноточковая; - хроноамперометрия с линейной разверткой (осциллография); - импульсная. Преимущества и ограничения по сравнению с классической полярографией.

Амперометрическое титрование с одним индикаторным электродом. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор электрода и рабочего потенциала. Вид кривых титрования. Определение к.т.т., точность и селективность метода. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами (биамперометрия). Виды кривых титрования. Примеры

практического применения вольтамперометрических методов и амперометрического титрования.

**Темы курсовых работ при изучении дисциплины «Физико-химические методы анализа»**

1. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в биологических жидкостях.
2. Определение остаточного количества антибиотика ципрофлоксацина в биологических жидкостях.
3. Определение остаточного количества антибиотика тетрациклина в продуктах питания.
4. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в меде.
5. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в молочных продуктах.
6. Определение остаточного количества антибиотиков пенициллиновой группы в мясных продуктах.
7. Определение остаточного количества карбомазепина в крови.
8. Определение остаточного количества фенобарбитала в крови.
9. Модификация методики определения замещенных фенолов с использованием ОФ ВЭЖХ
10. Модификация методики определения ПАУ в гидробионтах с использованием ОФ ВЭЖХ
11. Модификация методики определения ПАУ в донных отложениях с использованием ОФ ВЭЖХ
12. Модификация методики определения ПАУ в природных водах с использованием ОФ ВЭЖХ
13. Разработка методики определения ванадия в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии
14. Разработка методики определения никеля в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии
15. Разработка методики определения хлорид-ионов в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ**

**по дисциплине «Физико-химические методы анализа»**  
**Направление подготовки 04.03.01 Химия**  
**профиль «Фундаментальная химия»**  
**Форма подготовки очная**

**Владивосток**  
**2015**



## I. Паспорт оценочных средств по дисциплине «Физико-химические методы анализа»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ОПК-2).	Знает	Классификацию методов анализа и их отличительные особенности; Основные химические и физико-химические методы анализа; Основы методов получения производных химических веществ, используемыми в анализе ;
	Умеет	Осуществлять основные методы химического анализа и интерпретировать полученные результаты
	Владеет	Техникой и приемами основных физико-химических методов анализа
Знание норм техники безопасности и умение реализовать их в лабораторных и технологических условиях (ОПК-6).	Знает	Основные правила работы с химическими веществами и правила техники безопасности при работе в лаборатории аналитической химии
	Умеет	Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами
	Владеет	Навыками оказания первой помощи и владения индивидуальными средствами защиты
способность применять основные естественнонаучные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов (ПК-4)	Знает	Теоретические основы и закономерности физико-химических методов анализа классов веществ
	Умеет	Выбирать наиболее рациональный метод проведения физико-химического анализа на основе естественнонаучных законов и закономерности развития химической науки.
	Владеет	Навыками применения основных естественнонаучных законов и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов, проведении аналитических работ на современном физико-химическом оборудовании.

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды и этапы формирования компетенций		Оценочные средства - наименование	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени. Тема 2. Молекулярно-адсорбционный	ОПК-2	Знает	Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-6), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 1-7, курсовая работа (ПР-5).

	<p>анализ. Тема 3. Дифференциальная фотометрия. Тема 4. Кинетический метод анализа. Тема 5. Люминесцентный анализ. Тема 6. Рефрактометрический метод анализа. Тема 7. Потенциметрия. Тема 8. Кулонометрическое титрование. Тема 9. Метод импедансной вольтамперометрии.</p>		Умеет	<p>Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-6), сдача коллоквиума (УО-2)</p>	<p>Вопросы к зачету № 1-7 курсовая работа (ПР-5).</p>
			Владеет	<p>Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)</p>	<p>Вопросы к зачету № 1-7 курсовая работа (ПР-5).</p>
2.	<p>Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени. Тема 2. Молекулярно-адсорбционный анализ. Тема 3. Дифференциальная фотометрия. Тема 4. Кинетический метод анализа. Тема 5. Люминесцентный анализ. Тема 6. Рефрактометрический метод анализа. Тема 7. Потенциметрия. Тема 8. Кулонометрическое титрование. Тема 9. Метод</p>	ОПК-6	Знает	<p>Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)</p>	<p>Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).</p>
			Умеет	<p>Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)</p>	<p>Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).</p>
			Владеет	<p>Собеседование (допуск к лаб. работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)</p>	<p>Вопросы к зачету № 8-32 курсовая работа (ПР-5).</p>

	имиссионной вольтамперометрии.				
3.	<p>Тема 1. Эмиссионный спектральный анализ. Фотометрия пламени.</p> <p>Тема2.Молекулярно-адсорбционный анализ.</p> <p>Тема3.Дифференциальная фотометрия.</p> <p>Тема4.Кинетический метод анализа.</p> <p>Тема5.Люминесцентный анализ.</p> <p>Тема6.Рефрактометрический метод анализа.</p> <p>Тема7Потенциометрия.</p> <p>Тема8.Кулонометрическое титрование.</p> <p>Тема 9Метод имиссионной вольтамперометрии.</p>	ПК-4	Знает	Собеседование (допуск к лаб.работе) (УО-1), выполнение лабораторных работ (ПР-5), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).
			Умеет	Собеседование (допуск к лаб.работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).
			Владеет	Собеседование(допуск к лаб.работе) (УО-1), Контрольные работы (ПР-2); Тестовые задания (ПР -1); выполнение лабораторных работ (ПР-5), сдача коллоквиума (УО-2)	Вопросы к зачету № 33-43 курсовая работа (ПР-5).

## II. Шкала оценивания уровня сформированности компетенций по дисциплине «Физико-химические методы анализа»

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		Критерии	Показатели
Владение навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования	знает (пороговый уровень)	Классификацию методов анализа и их отличительные особенности; Основные химические и физико-химические методы ана-	Знать классификацию методов анализа и отличительные особенности основных химических и физико-химических методов	Знание основных химических и физико-химических методов анализа; Знание основных методов получения производных химических веществ,

химических веществ и реакций (ОПК-2)		лиза; Основы методов получения производных химических веществ, используемыми в анализе	анализа	используемых в анализе.
	умеет (продвинутый)	Осуществлять основные методы химического анализа и интерпретировать полученные результаты	Уметь на основе знаний о чувствительности определенных методов анализа выбрать приемлемый для конкретного объекта	Умение осуществлять основные методы химического анализа и интерпретировать полученные результаты.
	владеет (высокий)	Техникой и приемами основных физико-химических методов анализа	Владеть теоретическим и основами и практическими навыками физико-химических методов анализа	Способность проводить пробоподготовку; способность провести основные физико-химических методы анализа, пользоваться теоретическими основами важнейших физико-химических методов анализа (ИК, ЯМР, масс-спектрометрии)
Знание норм техники безопасности и умение реализовать их в лабораторных и технологических условиях (ОПК-б).	знает (пороговый уровень)	Основные правила работы с химическим и веществами и правила техники безопасности и при работе в лаборатории	Знать основные правила поведения при работе в лаборатории аналитической химии	Знание основ негативного воздействия химических соединений и физических факторов на организм. Знание основных требований техники

		аналитическ ой химии		безопасности при работе с физико- химическим оборудованием.
	умеет (продвинутый )	Оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическим и веществами	Уметь работать с опасными веществами, типовыми установками	Умение работать со всеми опасными веществами, установками, создавая безопасную обстановку для себя и окружающих. Умение оказывать первую помощь при химических ожогах и отравлении химическими веществами или воздействии физических факторов(электр ический ток, излучение).
	владеет (высокий)	Навыками оказания первой помощи и владения индивидуаль ными средствами защиты	Владеть нэксперимента льными навыками, необходимыми для безопасного проведения исследования	Способность применять навыки техники безопасности при работе на спектральных установках, хроматографах и другом физико- химическом оборудовании.
Способность применять основные естественнонауч ные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов (ПК-4)	знает (пороговый уровень)	Теоретическ ие основы и закономерно сти физико- химических методов анализа классов веществ	Знать теоретические основы инструменталь ной базы современных физико- химических методов анализа, приемы работы на приборах для физико-	Знание теоретических основ инструментальн ой базы современных физико- химических методов анализа, основных приемов работы на приборах для физико-

			химических методов анализа.	химических методов анализа.
	умеет (продвинутый)	Выбирать наиболее рациональный метод проведения физико-химического анализа на основе естественно научных законов и закономерности развития химической науки.	Уметь осуществлять выполнение важнейших этапов проподготовки и анализа различных объектов с помощью физико-химических методов естественнонау чные законы и закономерност и развития химической науки.	Умение применять основные естественнонауч ные законы и закономерности развития химической науки при выполнении пробоподготовк и, проведении спектральных, хроматографиче ских и другие физико-химических исследований. Умение самостоятельно выполнять расчеты по результатам физико-химического анализа.
	владеет (высокий)	Навыками применения основных естественно научных законов и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов, проведении аналитическ их работ на современно м физико-химическом оборудовани и.	Владеть навыками применения основных естественнонау чных законов и закономерност и развития химической науки при обслуживании серийного аналитического оборудования и интерпретации результатов.	Способность применять основные естественнонауч ные законы и закономерности развития химической науки при анализе полученных результатов, выборе условий работы аналитических приборов, калибровке приборов, оценке правильности получаемых инструментальн

				ыми методами результатов.
--	--	--	--	---------------------------

## **Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания результатов освоения дисциплины**

**I. Текущая аттестация студентов.** Текущая аттестация студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

### **Примерный перечень оценочных средств (ОС)**

#### **I. Устный опрос**

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

2 Коллоквиумы (УО-2) – вопросы коллоквиумов.

#### **Вопросы для собеседования**

1. Чувствительность, точность, правильность методов анализа. Расчет доверительного интервала для результатов анализа.

2. Эмиссионный спектральный анализ. Возбуждение, наблюдение и регистрация линий спектра. Интенсивность спектральной линии. Качественный анализ. Зависимость интенсивности излучения от концентрации. Формула Ломакина-Шайбе. Количественный анализ.

3. Фотометрия пламени. Источники возбуждения излучения. Процессы в пламени. Подавление ионизации и учет анионного эффекта. Блок-схема прибора. Методы калибровочного графика и добавок. Области применения. Достоинства и недостатки метода.

4. Флуориметрический анализ. Сущность явления флуоресценции. Закономерности флуоресценции. Правило Стокса. Закон Вавилова. Факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции, концентрационное тушение. Принципиальная схема осуществления флуориметрических измерений. Качественный и количественный анализ. Чувствительность и воспроизводимость анализа при флуориметрических измерениях.

5. Колебательная спектроскопия. Общие представления о видах аналитических задач, решаемых в ИК-спектроскопии. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам.

6. Электрод как система. Электродный потенциал. Возможные скачки потенциала в зависимости от природы граничащих фаз и механизм их возникновения. Термодинамика электродных равновесий. Понятие

электрохимического потенциала и общее условие равновесия на границе электрод-раствор.

7. Неравновесные электродные процессы. Некоторые понятия электрохимической кинетики. Поляризация, перенапряжение. Ток, как мера скорости электродного процесса. Обратимые и необратимые электрохимические системы, поляризационные кривые.

8. Методы кулонометрии. Условия достижения 100%-ного выхода по току в кулонометрии. Прямая потенциостатическая, амперостатическая кулонометрия.

9. Косвенная амперостатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование по различным типам реакций. Требования к реакциям на электроде и в растворе. Способы генерации титранта и индикации к.т.т. Техника кулонометрического титрования. Схема установки, генерационная и индикационная цепи. Кулонометры, интеграторы тока.

10. Вольтамперометрия.

11. Уравнение мгновенного тока при диффузии вещества к ртутному каплющему электроду. Средний диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Влияние различных факторов на предельный ток: среда, потенциал, высота ртутного столба, концентрация ионов-деполяризаторов. Полярографические максимумы. Их природа и устранение.

12. Критерии обратимости электродного процесса в полярографии. Уравнение полярографической волны для обратимого процесса восстановления ионов металла до амальгамы. Полярографическое восстановление или окисление ионов металла из одной степени окисления в другую. Сложная анодно-катодная волна, уравнения. Полярографическое исследование комплексных соединений.

13. Амперометрия

14. Метод амперометрического титрования (АТ) с одним поляризованным электродом. Изменение вида поляризационных кривых при титровании. Кривые титрования.

### **Темы и вопросы коллоквиумов:**

#### **"Спектроскопические методы анализа"**

1. Основные характеристики электромагнитного излучения (частота, длина волны, энергия, волновое число). Классификация спектроскопических методов.

2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях. Величины, характеризующие поглощение. Спектр поглощения, как основная качественная характеристика вещества.

3. Методы количественного анализа: сравнения, добавок, градуировочного графика, дифференциальный метод.



4. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Молярный коэффициент поглощения, его физический смысл. Свойство аддитивности оптической плотности. Отклонения от основного закона светопоглощения и способы их устранения.

5. Устранение влияния мешающих ионов. Анализ многокомпонентных систем. Выбор оптимальных условий спектрофотометрических определений. Уравнения Фирордта.

6. Спектрофотометрическое титрование. Выбор длины волны. Определение точки эквивалентности. Титрование многокомпонентных систем.

7. Люминесцентный анализ. Основные физические характеристики люминесценции. Основные законы люминесценции: правило Каши, закон Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина, закон Вавилова. Энергетический и квантовый выход люминесценции. Тушение люминесценции. Качественный и количественный люминесцентный анализ.

8. Методы атомной спектроскопии, основные положения методов. Типы атомизаторов, применяемых в атомной спектроскопии. Пламена, физико-химические процессы в пламени. Качественный и количественный анализ методами атомной спектроскопии. Факторы, влияющие на величину сигнала и аналитические характеристики метода.

9. Физические (спектральные) методы анализа. Основы методов. Методы спектроскопии в инфракрасной области спектра электромагнитного излучения. Методы комбинационного рассеяния. Физические основы ИК-спектроскопии и метода КР. Качественный и количественный анализ методами ИК-спектроскопии и КР. Методы рефрактометрии, интерферометрии, нефелометрии и турбидиметрии.

10. Рентгеновская спектроскопия. Рентгеновский спектр. Источники возбуждения спектра. Качественный и количественный анализ методами рентгеновской спектроскопии. Практическое применение метода.

11. Хроматографические методы анализа. Классификация хроматографических методов анализа. Методы газовой хроматографии. Механизм процесса разделения. Подвижные и неподвижные фазы в газовой хроматографии. Детекторы.

12. Методы жидкостной хроматографии. Классификация методов. Механизм разделения в жидкостной хроматографии. Подвижные и неподвижные фазы.

13. Применение хроматографических методов анализа. Детекторы.

#### **«Электрохимические методы анализа»**

1. Электрохимическая цепь (ячейки). Потенциометрия. Уравнение Нернста, использование его для расчетов потенциала и концентрации веществ в растворе.

2. Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования.

3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Кривые титрования.

4. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

5. Методы измерения ЭДС, определение конечной точки титрования и расчет результатов анализа.

6. Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Индикаторные электроды. Ионометрия.

7. Классификация ионно-селективных электродов. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

## **II. Письменный контроль**

1. Тест (ПР-1) (Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося) - Фонд тестовых заданий.

2. Контрольная работа (ПР-2)(Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу) - Комплект контрольных заданий по вариантам.

5. Лабораторная работа (ПР -6).(Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу) - Комплект лабораторных заданий представлен в приложении 3.

Тестовые задания

*Оптические методы анализа*

### **Часть 1**

**A1** Укажите, какое из нижеперечисленных выражений характеризует связь между коэффициентом пропускания ( $T$ , %) и оптической плотностью ( $A$ ):

1  $A = 2 - LNT$ ;

2  $A = 2 - LGT$ ;

3  $A = - LGT$ ;

4  $A = 2LGT$ .

**A2** Какой фактор не влияет на величину молярного коэффициента поглощения?

1 температура;

2 длина волны проходящего света;

3 концентрация раствора;

4 природа вещества.

**A3** В каких единицах выражается молярный коэффициент поглощения,

если концентрация выражена в  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ?

1  $\text{см}^2/\text{мкг}$ ;

2  $\text{см}^{-1}/\text{мкг}$ ;

3  $\text{мкг}/\text{см}^2$ ;

4  $\text{см}^3/\text{мкг}$ .

**A4** Укажите, в каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации:

1 состав анализируемого раствора с разбавлением не изменяется;

2 при разбавлении раствора происходит гидролиз определяемого вещества;

3 при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества, например,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^-$ ;

4 с изменением pH раствора происходит смещение равновесия, например:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .

**A5** Соотнесите узлы приборов, применяемых для анализа по светопоглощению, их назначению:

1 монохроматор

А создание параллельного луча света, изменение направления света

2 фотоэлементы и фотоумножители

Б пропускание излучения с заданной длиной волны

3 система линз, зеркал и призм

В источник излучения

4 вольфрамовые лампы

Г приём излучения,

накаливания, ртутные и водородные лампы

преобразование светового потока в фототок

1 1-Г

2 1-Б

3 1-Б

4 1-Б

2-Б

2-Г

2-Г

2-А

3-А

3-А

3-В

3-Г

4-В

4-В

4-А

4-В

**A6** Инфракрасная спектроскопия изучает участок электромагнитного спектра в интервале:

1  $\approx 200 - 400$  нм;

2  $\approx 200 - 760$  нм;

3  $\approx 400 - 760$  нм;

4  $\approx 760 - 1000$  нм.

**A7** Укажите, на чём основан нефелометрический метод анализа:

1 использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсионной системы, и числом этих частиц;

2 использовании зависимости между ослаблением интенсивности

светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счёт рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией;

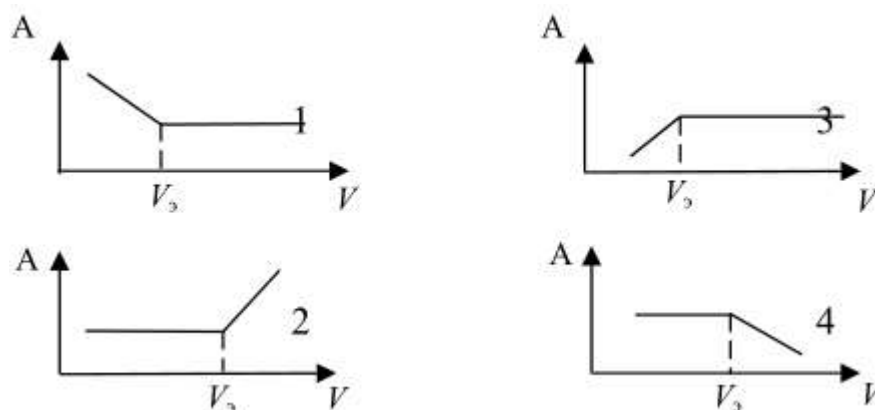
3 использовании зависимости между показателем преломления  $n$  анализируемого раствора и содержанием  $x$  определяемого вещества в этом растворе;

4 использовании зависимости между интенсивностью свечения вещества, возникающего при его возбуждении различными источниками энергии, и концентрацией определяемого вещества в растворе.

**A8** Какое титрование необходимо использовать, когда ни один из компонентов не поглощает свет в доступной области спектра?

- 1 безиндикаторное;
- 2 заместительное;
- 3 обратное;
- 4 индикаторное.

**A9** Как выглядит кривая спектрофотометрического титрования, если светопоглощение осуществляется продуктом реакции (исследуемое вещество и реагент не поглощают свет)?



**A10** Содержание, каких ионов мешает фотометрическому определению молибдена(vi) в форме роданида молибдена, если в качестве восстановителя используется  $\text{SnCl}_2$ , а для создания кислотности добавляется 5 % HCL?

- 1 Al(III);
- 2 Co(II);
- 3 Fe(III);
- 4 Cr(III).

## Часть 2

**B1** Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны равна 0,562.

рассчитайте пропускание  $T$  того же раствора, %.

- 1 25,14;
- 2 27,42;

3 17,88;

4 30,70.

**В2** Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения  $E$  ( $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ ), для кислых и водных растворов  $\text{KMnO}_4$  при  $\lambda = 528 \text{ нм}$  по следующим значениям молярной концентрации  $c$  и оптической плотности  $A$  растворов ( $l = 1 \text{ см}$ ).

$c$ , МОЛЬ/ Л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$A$	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

1 4000;

2 2400;

3 6200;

4 5400.

**В3** Молярный коэффициент поглощения  $\text{KMnO}_4$  при  $\lambda = 546 \text{ нм}$  равен 2420. оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см

равна 0,80. Чему равен  $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$ ,  $\text{г/см}^3$ ?

1  $9,08 \cdot 10^{-6}$ ;

2  $9,58 \cdot 10^{-6}$ ;

3  $7,36 \cdot 10^{-6}$ ;

4  $8,15 \cdot 10^{-6}$ .

**В4** Ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$  были обнаружены в растворе с роданидом аммония в колориметре погружения. Одинаковая интенсивность окраски достигнута при высоте слоя анализируемого раствора 27,9 мм и стандарта 30,3 мм. Вычислите содержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе, если стандартный раствор содержит  $100 \text{ мг/дм}^3$  железа.

1 93,0  $\text{мг/дм}^3$ ;

2 107,5  $\text{мг/дм}^3$ ;

3 8,37  $\text{мг/дм}^3$ ;

4 108,6  $\text{мг/дм}^3$ .

**В5** Рассчитайте минимальную определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя  $l = 5 \text{ см}$ ; объем окрашенного раствора  $V = 5 \text{ см}^3$ ; молярный коэффициент поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

1  $1,548 \cdot 10^{-4}$ ;

2  $1,396 \cdot 10^{-4}$ ;

3  $1,389 \cdot 10^{-7}$ ;

4  $2,840 \cdot 10^{-4}$ .

**В6** Молярный коэффициент поглощения лекарственного препарата ретинола ацетата в спиртовом растворе равен  $E = 50900$  при  $\lambda = 326$  нм. Рассчитайте оптимальную концентрацию в г/дм<sup>3</sup> ретинола ацетата в спиртовом растворе, если  $l = 1$  см.

1  $2,8 \cdot 10^{-3}$ ;

2  $2,8 \cdot 10^{-6}$ ;

3  $3,28 \cdot 10^{-8}$ ;

4  $3,28 \cdot 10^{-5}$ .

**В7** Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0,2150 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200 см<sup>3</sup>. К 10 см<sup>3</sup> этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 мин, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1 мг никеля. Определите массовую долю никеля в катализаторе.

1 78,12 %;

2 39,06 %;

3 19,53 %;

4 9,77 %.

**В8** Навеску стали 0,2500 г растворили в смеси кислот. раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К 25 см<sup>3</sup> полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50 см<sup>3</sup>. Оптическая плотность полученного жёлтого раствора равна 0,220. К другой порции 25 см<sup>3</sup> добавили раствор, содержащий 0,200 мг титана и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,500. Чему равна массовая доля титана в стали?

1 0,35 %;

2 0,40 %;

3 0,25 %;

4 0,06 %.

**В9** Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,40 мг меди в 250 см<sup>3</sup> при  $l = 1$  см равна 0,150.

1 2400;

2 2400;

3 6000;

4 4800.

**B10** Молярный коэффициент поглощения свинца с дитизоном при  $\lambda = 485$  нм равен  $6,8 \cdot 10^4$ . Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг  $PbO_2$  в  $5 \text{ см}^3$  при измерении в 1-сантиметровой кювете?

- 1 0,451;
- 2 0,171;
- 3 0,603;
- 4 0,097.

### Контрольные работы

#### Вариант № 1

1. Найдено, что ЭДС ячейки



равна 0,971 В. Рассчитайте константу растворимости  $CdX_2$ , пренебрегая диффузионным потенциалом.

2. Растворили 1,06 г руды, содержащей кадмий и при -0,95 В выделили его на ртутном катоде. За время электролиза в водородно-кислородном кулонометре выделилось 44,6 мл газа при  $21,0^\circ C$  и 773 мм. рт.ст. Рассчитайте содержание (%) металла в руде.

3. Предельный диффузионный ток восстановления  $0,004 M TeO_3^{2-}$  на р.к.э. равен 61,9 мкА. Масса 20 капель ртути, вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии  $TeO_3^{2-}$   $7,5 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции.

4. Для полярографического определения фолиевой кислоты в лекарственном препарате навеску препарата массой 0,0570 г. растворили в  $50 \text{ см}^3$  0,05 М раствора  $Na_2CO_3$ , отобрали 5 мл полученного раствора; прибавили к нему 5 мл 0,05 М раствора  $Na_2CO_3$ , 10 мл 0,1 М раствора  $NH_4Cl$  в 30% спирте и получили 20 мл испытуемого раствора. Этот раствор поместили в термостатируемую полярографическую ячейку, пропустили через раствор ток  $N_2$  и при полярографировании этого раствора получили полярограмму с высотой волны 28 мм. Навеску массой 0,0500 г стандартного раствора фолиевой кислоты растворили в 50 мл 0,05 М раствора  $Na_2CO_3$ . Из этого раствора последовательно отобрали объемы  $V$ , равные 3,4, 6, 7, 8 мл, довели объем каждого раствора до 10 мл 0,05 М раствором  $Na_2CO_3$ , прибавили по 10 мл 0,1 М раствора  $NH_4Cl$  в 30% спирте и получили 5 стандартных растворов. В тех же условиях провели их полярографирование и получили следующие результаты:

V, мл	3	4	6	7	8
h, мм	15	20	30	35	40

Определите массовую долю (%) фолиевой кислоты в лекарственном

препарате.

5. Величина  $k^{\text{пот}}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$  равна  $3 \cdot 10^{-3}$ . Рассчитайте допустимую концентрацию натрия, при которой погрешность определения  $10^{-4}$  М не превышает 1 %.

### Вариант № 2

1. Вычислить  $k_s$  хлорида серебра при  $18^\circ\text{C}$ , если потенциал серебряного электрода, опущенного в насыщенный раствор хлорида серебра, равен 0,5186 В относительно водородного электрода.

2. Для полярографического определения  $\text{Zn}^{2+}$  в анализируемом растворе объемом 50 мл, содержащем добавки желатина и КСl, отобрали 20 мл этого раствора, поместили в термостатируемую ячейку и пропустили через раствор токо водорода. Провели полярографирование и получили полярографическую волну высотой 12 мм. Затем к 10 мл анализируемого раствора с содержанием ионов цинка 0,5 мг/мл добавили несколько капель раствора желатина и довели объем раствора до 50 мл прибавлением раствора КСl. Провели полярографирование 20 мл стандартного раствора в тех же условиях, в которых полярографировали исследуемый раствор, и получили полярограмму с высотой полярографической волны, равной 10 мм. Рассчитайте массу ионов цинка в исследуемом растворе.

3. Потенциал Са-селективного электрода в 20,00 мл пробы при  $30^\circ\text{C}$  равен 20 мВ. После добавки 0,20 мл 0,1000 М раствора  $\text{Ca}^{2+}$  он стал равным 35 мВ. Крутизна электродной функции на 2 мВ ниже теоретической. Сколько мг кальция содержится в пробе?

4. Предельный диффузионный ток в  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{Cd}^{2+}$  равен 8,10 мкА. Из капилляра за 1 мин вытекает 15 капель ртути, а масса 25 капель равна 0,1000 г. Рассчитайте коэффициент диффузии  $\text{Cd}^{2+}$  в этих условиях.

5. На титрование 8,10 мг  $\text{I}^-$  электрогенерированными ионами  $\text{MnO}_4^-$  затрачено 5 мин при силе тока 25 мА. Рассчитайте выход по току.

### Вариант № 3

1. ЭДС гальваностатического элемента

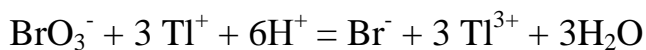
$\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ атм.}) \mid \text{HA} (0,150 \text{ М}), \text{NaA} (0,250 \text{ М}) \text{KMnO}_4 \mid \mid \text{СВЭ}$

При  $20^\circ\text{C}$  равна 0,310 В. Рассчитайте величину  $K_a$  для HA.

2. Потенциал F-селективного электрода в 0,01 М NaF при  $25^\circ\text{C}$  равен 100 мВ, а в растворе, содержащем 0,01 М NaF и 0,01 М  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 93 мВ. Вычислите  $k_{\text{F}^-, \text{SiO}_3^{2-}}^{\text{ном}}$ , пренебрегая ионной силой.

3. Из навески образца 2,0400 г таллий перевели в  $\text{Tl}(\text{I})$  и оттитровали 0,1000 н.  $\text{KBrO}_3$  в солянокислой среде:





Вычислить процентное содержание таллия в сплаве по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V_K$	2,0	10,	18,	19,	20,	20,	22,
$\text{BrO}_3$ , МЛ		0	0	8	0	2	0
$E$ ,	12	12	13	13	14	14	14
мВ	51	80	09	39	07	30	51

4. Определить процентное содержание индифферентных примесей в образце медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , если после растворения его навески 0,4556 г в азотной кислоте и электролиза полученного раствора выделено на платиновом электроде 0,1145 г меди.

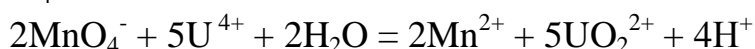
5. Для определения содержания свинца в цинковой руде методом добавок навеску руды массой 1,0000 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 20,0 мл этого раствора. Высота волны оказалась равной 25,0 мм. После добавки 5 мл 0,08 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  высота волны увеличилась до 35 мм. Определить процентное содержание свинца в руде.

#### Вариант № 4

1. При каком потенциале катода (относительно НКЭ) концентрация  $\text{HgBr}_4^{2-}$  снизится до  $1 \cdot 10^{-6}$  М, если до начала электролиза раствор содержал 0,01 М  $\text{Hg}^{2+}$  и 0,25 М  $\text{KBr}$ ?

2. Напишите уравнение для зависимости потенциала стеклянного электрода от pH и рассчитайте значение потенциала в буферном растворе с pH 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ( $E_{\text{ст}}^0 = 0,350$  В,  $t=25^\circ\text{C}$ ).

3. Из навески руды 0,0800 г уран перевели в U (IV) и оттитровали 0,0100 н.  $\text{KMnO}_4$ :



Вычислить процентное содержание урана в руде по следующим результатам потенциометрического титрования:

$V$	2,	10	18	19	20,	20,	22,
$\text{KMnO}_4$ , МЛ	0	,0	,0	,8	0	2	0
$E$ , мВ	30	33	35	38	11	14	14
	1	0	9	9	73	86	98

4. Определить время, теоретически необходимое для полного выделения на катоде кадмия из 20,0 мл 0,0622 N раствора  $\text{CdSO}_4$ , если электролиз проводился при силе тока 0,1 А и выход по току составил 100 %.

5. Для определения содержания марганца в стали методом добавок навеску

стали массой 1,5000 г растворили и после соответствующей обработки объем раствора довели до 200,0 мл. Для снятия полярограммы взяли 15,5 мл этого раствора. Высота волны оказалась равной 20,5 мм. После добавки 2,5 мл 0,05 М  $MnSO_4$  высота волны увеличилась до 23,8 мм. Определить процентное содержание марганца в стали.

### Вариант № 5

1. Вычислить потенциал хингидронного электрода, находящегося в растворе кислоты с  $pH = 2$ , по отношению к стандартному водородному электроду.

2. Вычислить потенциал серебряного электрода по отношению к нормальному хлоридсеребряному в  $10^{-2}$  М растворе  $KCl$ , оттитрованном  $10^{-2}$  М раствором нитрата серебра на 50 %.

3. Вычислить молярную концентрацию циркония в растворе, если при анализе 25 мл исследуемого раствора была получена высота волны 30 мм, а после добавления 3 мм стандартного раствора с концентрацией 0,06 М высота волны увеличилась до 35 мм.

4. Образец стали массой 0,500 г растворили в стакане, затем перенесли в мерную колбу емкостью 100 мл. В электролитическую ячейку поместили 25 мл этого раствора и при потенциале -1,7 В на фоне ацетата натрия выполнили амперометрическое титрование никеля диметилглиоксимом (ДМГ с титром  $T$  ( $DMG/Ni$ ) = 2 мг/мл. Определить массовую долю никеля в стали, если при титровании получены следующие данные:

Объ ем титранта, мл	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
I, мкА	37	28	20,5	18	30	41,5

ДМГ и никель реагируют в молярном соотношении 2:1.

5. На титрование 25,00 мл  $K_2Cr_2O_7$  электрогенерированными ионами  $Fe^{2+}$  из  $Fe^{3+}$  затрачено 1800 с при силе тока 200 мА. Рассчитайте концентрацию  $K_2Cr_2O_7$ . Напишите уравнения реакций титрования и генерации титранта.

### 3. Лабораторные работы представлены в приложении 3.

#### Требования к оформлению лабораторного отчета

Оформление лабораторного отчета ведут в обычной тетради в клетку, стараясь предельно лаконично, но достаточно полно излагать описание работы согласно предложенному ниже плану. Допускается выполнение оформительской работы с использованием компьютера и представление результата в виде

отпечатанного на принтере текста формата А4. В этом случае рекомендуется шрифт Times New Roman, размер знаков 14 (в таблицах допускается размер знаков 12), интервал одинарный, все поля 2 см.

Содержание отчета о лабораторной работе

Лабораторный отчет должен содержать следующие составные части:

дата, номер лабораторной работы, её название;

цель лабораторной работы;

используемые реактивы, посуда и приборы;

теоретическое обоснование метода;

сущность метода;

используемый прибор, его принципиальная схема;

уравнения реакций, осуществляемых в ходе анализа;

описание приготовления стандартного раствора;

таблица результатов с указанием размерностей всех величин;

график полученной зависимости правильно выбранного масштаба (рекомендуется размер рисунка примерно 10 x 15 см) обычно чертят на миллиметровой бумаге и вклеивают в отчет;

обработка экспериментальных данных (расчет доверительного интервала для концентрации или массы вещества в задаче) и их обсуждение;

сравнение полученного результата с истинным значением, указание наиболее вероятных причин наблюдаемого отклонения концентрации (массы) от истинного значения;

описание достоинств и недостатков метода;

литературные источники.

#### *Статистическая обработка результатов анализа*

Расчет доверительного интервала ведут по формуле:

$$\gamma = \pm t \sigma, \quad (\text{ПЗ.1})$$

где  $t$  – значение критерия Стьюдента для количества степеней свободы  $f = n - 1$  ( $n$  – количество измерений),  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение.

При обработке результатов определения концентрации для  $n$  повторных измерений величину  $\sigma$  рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_{cp})^2}{n(n-1)}}. \quad (\text{ПЗ.2})$$

По-другому ведут расчет величины доверительного интервала исходя из данных построения градуировочной зависимости.

Обычно эта зависимость линейна. Используя метод наименьших квадратов, рассчитывают уравнение градуировочной прямой:

$$y = a + bx \quad (\text{ПЗ.3})$$

по формулам

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i \cdot y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (\text{ПЗ.4})$$

$$b = \frac{n \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (\text{ПЗ.5})$$

Если градуировочная зависимость выходит из нуля ( $a = 0$ ), то формула для расчета коэффициента  $b$  упрощается:

$$b = \frac{\sum x_i \cdot \sum y_i}{\sum x_i^2}. \quad (\text{ПЗ.6})$$

После этого для каждой измеренной величины аналитического сигнала определяют разность значений  $\Delta_i$  концентрации раствора, рассчитанных по уравнению градуировочной зависимости  $C$ , и практически заданного значения  $C_i$  (рис. ПЗ.1):

$$\Delta_i = C_i - C. \quad (\text{ПЗ.7})$$

Полученные значения  $\Delta_i$  используют для расчета среднего квадратичного отклонения по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (\text{ПЗ.8})$$

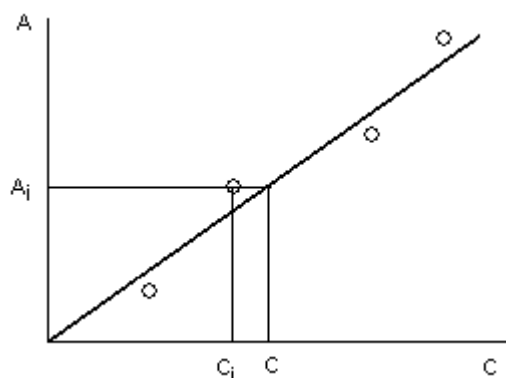


Рис. ПЗ.1. Определение отклонений реальных значений концентрации раствора от соответствующих градуировочному графику

Затем, по формуле (ПЗ.1) рассчитывают доверительный интервал для концентрации и указывают его в качестве метрологической характеристики результата анализа.

Значения критерия Стьюдента

Коэффициенты нормированных отклонений ( $t_{\alpha,f}$ ) при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$

Число степеней свободы (f)	$t_{\alpha}$ ,f	Число степеней свободы (f)	t $\alpha,f$
1	1 2,706	6	2 ,447
2	4 ,303	7	2 ,365
3	3 ,182	8	2 ,303
4	2 ,776	9	2 ,262
5	2 ,571	10	2 ,228

Порядок защиты результатов лабораторных работ

К защите каждым студентом предъявляется полностью оформленный лабораторный отчет, содержащий сверенный с истинным результат и статистическую обработку.

При защите обсуждаются теоретические основы метода, его конкретное воплощение в применяемой методике. Обсуждение ведется в соответствии с контрольными вопросами, предложенными в методических указаниях к лабораторной работе.

В программу защиты входит решение расчетной задачи на обсуждаемую тему из типового сборника по курсу ФХМА.

После получения условия задачи и конкретных контрольных вопросов студент имеет время в пределах 0,5 часа для решения задачи и подготовки к ответу.

**Критерии оценки знаний умений и навыков при текущей проверке**

**I. Оценка устных ответов:**

**Отметка "Отлично"**

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.

4. Ответ самостоятельный.

#### **Отметка "Хорошо"**

1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".

5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась "шероховатость" в изложении материала.

#### **Отметка "Удовлетворительно"**

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).

2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

#### **Отметка "Неудовлетворительно"**

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.

2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

### **II. Оценка умения решать задачи:**

#### **Отметка "Отлично"**

1. В решении и объяснении нет ошибок.

2. Ход решения рациональный.

3. Если необходимо, решение произведено несколькими способами.

4. Допущены ошибки по невнимательности (оговорки, описки).

#### **Отметка "Хорошо"**

1. Существенных ошибок нет.

2. Допущены 1-2 несущественные ошибки или неполное объяснение, или использование 1 способа при заданных нескольких.

#### **Отметка "Удовлетворительно"**

1. Допущено не более одной существенной ошибки, записи неполны, неточности.

2. Решение выполнено с ошибками в математических расчетах.

#### **Отметка "Неудовлетворительно"**

1. Решение осуществлено только с помощью учителя.

2. Допущены существенные ошибки.

3. Решение и объяснение построены не верно.

### **III. Оценка письменных работ:**

Критерии те же. Из оценок за каждый вопрос выводится средняя итоговая оценка за письменную работу.

2. **Промежуточная аттестация студентов.** Промежуточная аттестация

студентов по дисциплине проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

1. Зачет- вопросы к зачету.

2. Курсовая работа (ПР-5). (Продукт самостоятельной работы обучающегося, представляющий собой краткое изложение в письменном виде полученных результатов теоретического анализа определенной научной (учебно исследовательской) темы, где автор раскрывает суть исследуемой проблемы, приводит различные точки зрения, а также собственные взгляды на нее.) - Темы курсовых работ.

### **Вопросы к зачету**

1. Какова природа эмиссионных спектров. Обсудите способы возбуждения излучения.

2. Какие факторы, влияют на интенсивность спектральной линии?

3. Какой характер имеет зависимость «I – C»? Объясните причину нарушения линейности этой зависимости при малых и высоких значениях C.

4. Какие процессы, происходят с раствором соли в пламени? Какие равновесия атомов и ионов имеют место в плазме?

5. Обсудите факторы, влияющие на чувствительность анализа в пламенной фотометрии.

6. Приведите принципиальная схема пламенного фотометра и обсудите назначение каждого из его узлов.

7. Методы осуществления анализа (сравнения, калибровочного графика, добавок).

8. Какие достоинства и ограничения имеет метод фотометрии пламени?

9. Как возникает аналитический сигнал в фотоколориметрии?

10. Назовите химические причины отклонений от закона Бугера?

11. Что является мерой чувствительности фотометрического анализа?

12. Как обеспечить селективность фотометрического анализа?

13. На чем основан выбор рабочего диапазона pH в фотоколориметрии?

14. Какие основные способы осуществления измерений в фотоколориметрии Вам известны?

15. В каком диапазоне изменения величины оптической плотности наблюдается наименьшая ошибка измерений?

16. Назовите основные различия в конструкциях фотоколориметра и спектрофотометра.

17. Опишите оптическую схему фотоколориметра ФЭК-56М. Изложите два основных способа проведения измерений на нем.

18. На чем основан выбор светофильтра и длины кюветы в фотоколориметрии?

19. Возможно ли одновременное определение концентраций двух ионов фотоколориметрическим методом? Ответ обосновать.
20. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора  $\text{KMnO}_4$  при уменьшении его концентрации в два раза?
21. Какой характер носит зависимость погрешности фотометрического анализа от величины оптической плотности раствора?
22. В каких случаях рекомендуется использовать метод дифференциальной фотометрии? В чем его сущность и преимущества?
23. Особенность применения метода дифференциальной фотометрии при несоблюдении основного закона светопоглощения.
24. Назовите основные причины отклонений от закона светопоглощения.
25. Что является критерием чувствительности анализа?
26. Чувствительность, правильность и точность метода. Взаимосвязь между ними.
27. Сравните чувствительности прямой фотометрии, флуоресцентного и кинетического анализа.
28. Рассчитайте молярные концентрации анализируемого металла в задачах работ № 4, № 5 и данной работы. Сравните чувствительность этих методов.
29. Опишите химизм данного метода анализа. Определяемое вещество и индикаторная реакция.
30. Принципиальная схема прибора и порядок проведения измерений.
31. Недостатки и преимущества фотоколориметров в сравнении со спектрофотометрами.
32. Происхождение люминесценции. Природа явления. Классификация.
33. Закономерности флуоресценции (правило Стокса, правило, зеркальной симметрии).
34. Квантовый и энергетический выход. Закон Вавилова.
35. Факторы, влияющие на флуоресценцию. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации раствора.
36. Гашение флуоресценции. Применение этого явления для количественного анализа.
37. Принцип работы флуориметра.
38. Методы измерения в люминесцентном анализе.
39. Рефракция света. Аддитивность рефракции. Коэффициент рефракции. Дисперсия. Влияние температуры на коэффициенты рефракции.
40. Устройство рефрактометра Аббе.
41. Области применения рефрактометрии.
42. Количественный анализ растворов методом рефрактометрии. Применение методов сравнения и калибровочного графика.



Достоинства и ограничения рефрактометрического метода анализа

**Темы курсовых работ при изучении дисциплины «Физико-химические методы анализа»**

1. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в биологических жидкостях.
2. Определение остаточного количества антибиотика ципрофлоксацина в биологических жидкостях.
3. Определение остаточного количества антибиотика тетрациклина в продуктах питания.
4. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в меде.
5. Определение остаточного количества антибиотика левомецетина в молочных продуктах.
6. Определение остаточного количества антибиотиков пенициллиновой группы в мясных продуктах.
7. Определение остаточного количества карбомазепина в крови.
8. Определение остаточного количества фенобарбитала в крови.
9. Модификация методики определения замещенных фенолов с использованием ОФ ВЭЖХ
10. Модификация методики определения ПАУ в гидробионтах с использованием ОФ ВЭЖХ
11. Модификация методики определения ПАУ в донных отложениях с использованием ОФ ВЭЖХ
12. Модификация методики определения ПАУ в природных водах с использованием ОФ ВЭЖХ
13. Разработка методики определения ванадия в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии
14. Разработка методики определения никеля в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии
15. Разработка методики определения хлорид-ионов в нефтепродуктах с использованием методов потенциометрии

**Требования к курсовым работам**

Выполнение курсовой работы студентами рассматривается как вид промежуточной аттестации. По своему содержанию курсовая работа приближается к самостоятельной исследовательской работе, где должно найти отражение не только полученная сумма знаний по курсу учебной программы, но и новые решения актуальных вопросов. Курсовая работа играет исключительно важную роль в обучении студентов, в подготовке их к практической деятельности. Курсовая работа представляет собой

самостоятельный научно-исследовательский труд, позволяющий определить способности студента решать научные и практические проблемы изучаемых дисциплин, логически правильно и последовательно излагать результаты своего исследования. Выполнение курсовых работ способствует выработке у студентов умения творчески изучать учебную дисциплину, тесно увязывать теоретические положения с практикой, вести конкретные самостоятельные исследования. Подготовка курсовой работы способствует приобретению студентами методических навыков выполнения элементов научного исследования, составления плана работы и библиографии по теме, изучение литературы и других источников, помогает развитию навыков по сбору и анализу собранного материала и литературному изложению результатов исследования.

К курсовой работе предъявляются следующие требования:

- курсовая работа должна быть написана на достаточно высоком теоретическом уровне;
- работа должна быть написана самостоятельно;
- работа должна быть написана четким и грамотным языком и правильно оформлена;
- работа выполняется в сроки, определенные учебным планом.

Подготовка курсовой работы включает следующие этапы:

- выбор темы исследования;
- выбор методов достижения целей курсовой работы;
- подбор и первоначальное ознакомление с литературой по избранной теме;
- изучение отобранных литературных источников;
- составление окончательного варианта плана;
- практическое выполнение работы, согласно ранее утвержденным руководителем планом, обработка полученных данных; сравнение полученных данных с результатами, найденными в ранее опубликованных источниках, а также их систематизация и обобщение;
- написание текста курсовой работы;
- защита курсовой работы на кафедре.

Требование к оформлению курсовой работы.

Отчет о практике объемом до 60 машинописных страниц включает в себя:

- введение, где обоснована тема работы, ее актуальность, прописаны цели и задачи в соответствии с полученным от руководителя заданием;
- содержание работы, в котором находят отражение следующие вопросы: литературный обзор по теме исследования, обсуждение полученных результа-

тов и сравнение их с ранее проведенными синтезами (если таковые имелись), методы синтеза, химические и физико-химические методы анализа полученных соединений;

- выводы;
- список литературы;
- приложение.

Курсовая работа оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ Н 7.0.5.-2008.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать – на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210x297 мм);
- межстрочный интервал – полуторный;
- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта - 14 пт, в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт);
- выравнивание текста – «по ширине»;
- поля страницы: левое – 30 мм, правое – 10 мм, верхнее и нижнее – 20 мм;

- нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).

- режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MSWord с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять. Список литературы и все приложения включаются в общую в сквозную нумерацию страниц работы.

Отчет открывается титульным листом. Титульный лист не нумеруется. На втором листе печатается содержание отчета с указанием страниц, отвечающих началу каждого раздела. Слово «Содержание» записывают посередине листа с прописной буквы без точки.

Таблицы оформляются в удобном формате и размере. Допускается применять размер шрифта в таблице меньший, чем в тексте. Таблицы обязательно имеют номер и название. Таблицы следует нумеровать арабскими цифрами сквозной нумерацией. Допускается нумеровать таблицы в пределах раздела, то-

гда номер таблицы состоит из номера раздела и порядкового номера таблицы в разделе, разделенных точкой. Таблицу следует располагать непосредственно после текста, в котором она упоминается впервые. Название таблицы должно отражать ее содержание, быть точным, кратким. Название таблицы следует помещать над таблицей слева, без абзацного отступа в одну строку с ее номером через тире. Для всех величин, приведенных в таблице, должны быть указаны единицы измерения. Если в конце страницы таблица прерывается и ее продолжение будет на следующей странице, то в первой части таблицы нижнюю горизонтальную черту, ограничивающую таблицу, не проводят. На следующей странице пишут слова «Продолжение таблицы» или «Окончание таблицы», повторяют шапку таблицы или нумерацию граф таблицы.

Уравнения и формулы из текста выделяют отдельными строками. Выше и ниже каждой формулы должен быть оставлен пробел не менее одной строки. Расшифровку символов и значений числовых коэффициентов следует давать под формулой. Обозначения символов дают подряд, через точку с запятой.

Все рисунки рекомендуется размещать непосредственно после текста, в котором на него впервые ссылаются или на следующей странице. При этом следует писать «...в соответствии с рисунком 1». Нумерация рисунков может быть сквозная или по разделам. Слово «Рисунок» с его номером и наименованием через тире помещают под рисунком.

Сведения о различных видах источников, таких как книги, статьи, отчеты и т.п. следует располагать в алфавитном порядке, оформленным согласно требованиям ГОСТ Р 7.0.5.-2008. Источники иностранной литературы вписываются на языке оригинала в алфавитном порядке в том виде, в каком они приводятся на титульном листе или в периодическом издании в конце списка литературы.

Приложения формируются по порядку появления ссылок в тексте. В приложении приводят второстепенный либо вспомогательный материал. Им могут быть инструкции, методики, протоколы и акты испытаний, вспомогательные материалы, некоторые таблицы и пр. В тексте обязательно должны быть ссылки на приложения. Приложения помещаются после списка использованной литературы. Каждое приложение оформляется на отдельной странице, которая нумеруется. Наверху посередине страницы пишется слово «Приложение» с прописной буквы. Если приложений несколько, их обозначают заглавными буквами русского алфавита, начиная с А.

После проверки научным руководителем работа выносится на защиту, в случае его соответствия предъявленным требованиям, в противном случае – возвращается на доработку студенту.

Защита курсовой работы проходит на заседании кафедры.

На защите студент должен ориентироваться в содержании работы, подробно отвечать на вопросы теоретического и практического характера.

По курсовой работе выставляется дифференцированный зачет.

Примеры тестов для проверки сформированности компетенций:

### **ОПК-2**

1. К методам количественного химического анализа относят:

- А. Гравиметрический метод
- Б. Титриметрический метод
- В. Колориметрический метод
- Г. Радиометрический метод

2. Укажите реакции, используемые для получения производных химических веществ, используемых в анализе:

- А. Ацилирование
- Б. Получение 2,4-ДНФГ производных
- В. Реакции, протекающие со сравнимыми скоростями в обоих направлениях
- Г. Получение оксидов

3. При количественном интерпретировании хроматограмм используются:

- А. Высота пика
- Б. Площадь пика
- В. Ширина пика на середине высоты
- Г. Содержание, относительно суммы компонентов

4. К методам экстракции относятся:

- А. Механохимическая
- Б. Жидкость-жидкостная
- В. Сверхкритическая
- Г. Твердофазная

### **ОПК-6**

1. При работе с металлическими щелочными металлами не допускается:

- А. Брать куски металла рукой
- Б. Резать металл сухим ножом
- В. Допускать контакта с водой
- Г. Хранить металл под слоем керосина

2. При работе с веществами, образующими аэрозоль или взвесь в воздухе для защиты органов дыхания допускается использование:

- А. Респиратора
- Б. Противогаза
- В. Ватно-марлевой повязки
- Г. Ничего из перечисленного

3. При ожогах кислотой необходимо:

- А. Обработать очаг поражения 3-% раствором гидрокарбоната натрия
- Б. Обработать очаг поражения 2-% раствором борной кислоты
- В. Обработать очаг поражения слабым раствором перманганата калия
- Г. Обработать очаг поражения 70-% раствором этилового спирта

4. Для нагревания легковоспламеняющихся жидкостей допускается использование:

- А. Водяной бани
- Б. Электроплитки с закрытой спиралью
- В. Спиртовки
- Г. Газовой горелки

#### **ПК-4**

1. Для определения металлов используются следующие физико-химические методы анализа:

- А. Вольт-амперометрический метод анализа
- Б. Ионная хроматография
- В. Атомно-абсорбционный метод анализа
- Г. Анодная инверсионная вольтамперометрия

2. При потенциометрическом определении металлов нижняя граница определяемой концентрации составляет:

- А.  $10^{-3}$  моль/л
- Б.  $10^{-18}$  моль/л
- В.  $10^{-5}$  моль/л
- Г.  $10^0$  моль/л

3. Уравнение Ильковича в полярографическом методе анализа описывает зависимость:

- А. Силы тока от концентрации
- Б. Сопротивления от напряжения
- В. Коэффициента диффузии от концентрации
- Г. Число электронов от константы капилляра

4. При использовании метода атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой допускается использование реактивов с квалификацией:

- А. Ч
- Б. Ч.Д.А.
- В. Ос.Ч.
- Г. ТЕР



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Дальневосточный федеральный университет»**  
(ДВФУ)

---

**ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**по дисциплине «Физико-химические методы анализа»**  
**Направление подготовки 04.03.01 Химия**  
**профиль «Фундаментальная химия»**  
**Форма подготовки очная**

**Владивосток**  
**2015**

## Методические указания при выполнении лабораторных работ

### 1. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

#### ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Фотометрия пламени представляет собой разновидность эмиссионного спектрального анализа. Метод основан на термическом возбуждении атомов в пламени и прямом измерении интенсивности их излучения при помощи фотоэлемента или фотоумножителя. Используя монохроматор или соответствующий светофильтр, выделяют наиболее яркую спектральную линию.

Влияние различных факторов на интенсивность спектральной линии  $I_{kr}$  отражает уравнение

$$I_{kr} = N A_{kr} (g_k / g_o) h \nu_{kr} \exp(-E_k / kT), \quad (1)$$

где  $N$  – число атомов в плазме;  $A_{kr}$  – вероятность перехода из возбужденного состояния  $k$  в более низкое энергетическое состояние  $g$ ;  $\nu_{kr}$  – частота, соответствующая этому переходу;  $h$  – постоянная Планка;  $g_k$  и  $g_o$  – статистические веса возбужденного и нормального состояний;  $E_k$  – энергия возбуждения  $k$ -го уровня. Из уравнения (1) следует, что при соблюдении определенных условий существует линейная зависимость между интенсивностью линии и концентрацией анализируемого элемента. Наиболее интенсивным фактором, влияющим на величину  $I_{kr}$ , является температура пламени. Поэтому режим работы горелки должен быть стабильным в период проведения измерений. При соблюдении ряда условий наблюдается линейная зависимость  $I_{kr}$  от концентрации анализируемых атомов. Это позволяет проводить количественный анализ, используя методы сравнения, градуировочной зависимости или метод добавок.

Температура плазмы в пламенной фотометрии невелика (около 2000 К), поэтому наблюдают лишь наиболее легко возбуждаемые линии.

Определение элементов с близким расположением линий в их эмиссионных спектрах при одновременном присутствии в растворе затруднено, поскольку наблюдается суммарная интенсивность свечения пламени при неопределенном вкладе компонентов. Например, определение кальция по полосе 622 нм затруднено в присутствии натрия, излучающего яркий дублет спектральных линий 589-589,6 нм. Мерой селективности анализа является фактор специфичности  $F$ , который показывает, во сколько раз концентрация мешающего элемента в анализируемом растворе должна быть больше, чем определяемого, чтобы вызвать такой же отсчет на гальванометре данного прибора. Если концентрация определяемого элемента в растворе  $C$ , а концентрация мешающего элемента  $C_1$ , то  $F = C_1/C$ . Пламенные фотометры обычно снабжены интерференционными светофильтрами, их монохроматичность характеризуется полушириной полосы пропускания  $\Delta\lambda \geq \pm 5$  нм. Факторы специфичности для таких приборов колеблются от единиц до сотен в зависимости от рассматриваемой пары



элементов, а для спектрофотометров, имеющих в качестве монохроматора призму или дифракционную решетку, величины  $F$  на порядок выше.

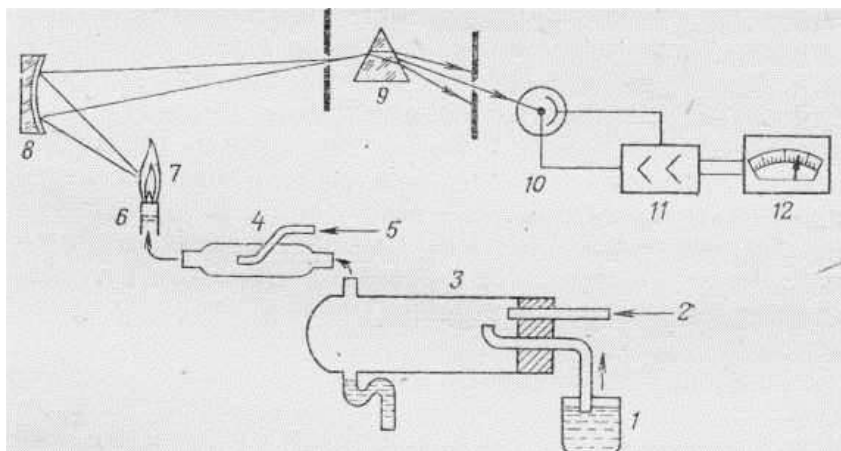


Рис. 1.1. Принципиальная схема пламенного фотометра:

1 – анализируемый раствор; 2 – подача воздуха от компрессора; 3 – распылитель; 4 – отстойник-смеситель; 5 – подача природного газа; 6 – горелка; 7 – пламя; 8 – зеркало-конденсор; 9 – монохроматор (светофильтр); 10 – фотоэлемент; 11 – усилитель; 12 – миллиамперметр

## Лабораторная работа № 1

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы – определение содержания Na и K в растворе.

Сущность метода. Наиболее интенсивные спектральные линии натрия и калия существенно отличаются по длине волны. Это позволяет при использовании соответствующих светофильтров определять концентрацию в растворе каждого элемента при их совместном присутствии. Фотометрический анализ этих металлов проводят по линиям резонансных дублетов 589,0 и 589,6 нм для натрия и 765,5 и 769,9 нм – для калия (последние расположены на границе видимой и инфракрасной частей спектра).

Оборудование: 1) фотометр пламенный; 2) компрессор; 3) мерные колбы на 100 мл – 6 шт.; 4) бюретки для стандартных растворов  $K^+$  и  $Na^+$  с воронками; 5) промывалка; 6) стаканчики на 50 мл – 7 шт.; 7) кристаллизатор; 8) спички.

Реактивы: 1) хлорид натрия, высушенный при 110 °С; 2) хлорид калия, высушенный при 110 °С; 3) стандартный раствор, содержащий по 0,1 г/дм<sup>3</sup> калия и натрия.

Ход работы. Построение градуировочных зависимостей. Готовят эталонные растворы, содержащие соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мкг/мл калия и натрия. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл из бюретки отмеряют следующие объемы стандартного раствора – 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл. Затем объ-

ем во всех колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из мерных колб растворы наливают в пронумерованные стаканчики примерно на 1/4 их объема и фотометрируют, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. Для построения градуировочных графиков по калию и натрию необходимо провести две серии замеров с соответствующими светофильтрами. Затем на одном рисунке строят два градуировочных графика – один для калия, другой для натрия – в координатах: показание прибора – концентрация калия (или натрия) в растворе, мг/см<sup>3</sup>.

Контрольная задача. Получают задачу (пробу раствора), и в колбе на 100 мл, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Этот раствор тщательно перемешивают и фотометрируют при разных светофильтрах. По графику определяют концентрацию калия (и объем данного раствора), мкг/мл. Проводя статистическую обработку обоих графиков, рассчитывают доверительные интервалы для концентрации К и Na в задаче.

Контрольные вопросы

1. Какова природа эмиссионных спектров. Обсудите способы возбуждения излучения.
2. Какие факторы, влияют на интенсивность спектральной линии?
3. Какой характер имеет зависимость «I – C»? Объясните причину нарушения линейности этой зависимости при малых и высоких значениях C.
3. Какие процессы, происходят с раствором соли в пламени? Какие равновесия атомов и ионов имеют место в плазме?
4. Обсудите факторы, влияющие на чувствительность анализа в пламенной фотометрии.
5. Приведите принципиальная схема пламенного фотометра и обсудите назначение каждого из его узлов.
6. Методы осуществления анализа (сравнения, калибровочного графика, добавок).
7. Какие достоинства и ограничения имеет метод фотометрии пламени?

### **Лабораторная работа № 2**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ ДОБАВОК**

Цель работы – изучить метод добавок; определить содержание кальция в воде в присутствии ионов натрия.

Сущность метода. При проведении анализа кальция методом фотометрии пламени измеряют интенсивность излучения при  $\lambda = 622$  нм, соответствующей максимуму интенсивности молекулярных полос радикала CaOH (в такой форме в основном находится кальций в пламени смеси природный газ – воздух). Вследствие значительной ширины пропускания светофильтра эта полоса ча-

стично накладывается на резонансный дублет натрия 589,0 – 589,6 нм. Присутствие ионов  $\text{Na}^+$  в анализируемом растворе приводит к искаженным результатам анализа. Фактор специфичности кальция по натрию в пламенной фотометрии лежит в пределах 10 – 600. Ошибку удастся существенно уменьшить, применив метод стандартных добавок.

Этот метод заключается в измерении аналитических сигналов проб одинакового объема, содержащих аликвотные части анализируемого раствора и добавки точных количеств определяемого элемента. Первую пробу фотометрируют без добавки. Количество добавки подбирают таким, чтобы аналитический сигнал увеличился в 1,5 – 2,0 раза. Неизвестную концентрацию кальция в пробе ( $C_x$ ) рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_1 \cdot I / (I_d - I),$$

где  $C_1$  – концентрация кальция, обусловленная внесением добавки,  $I$  – показания прибора без добавки,  $I_d$  – показания для пробы с добавкой.

Можно рассчитать массу металла в анализируемой пробе по формуле, учитывающей разбавление раствора при внесении добавки:

$$\frac{m/V}{(m + m_d)/(V + V_d)} = \frac{I}{I_d},$$

где  $m$ ,  $m_d$  – масса металла в анализируемой пробе и внесенного добавкой, мг;  $V$ ,  $V_d$  – объем пробы и объем добавленного стандартного раствора, мл;  $I$ ,  $I_d$  – показания прибора до и после внесения добавки.

Метод стандартных добавок справедлив в пределах линейной зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от концентрации металла.

Общее теоретическое введение к фотометрии пламени дано в работе 1.

Оборудование: 1) фотометр пламенный; 2) компрессор; 3) мерные колбы на 100 мл – 7 шт.; 4) бюретка для стандартного раствора хлорида кальция; 5) стаканчики на 50 мл – 8 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор  $\text{CaCl}_2$ , содержащий 1 г/дм<sup>3</sup> ионов  $\text{Ca}^{+2}$ ; 2) стандартный раствор  $\text{NaCl}$ , содержащий 1 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}^+$ .

Ход работы. Вначале строят градуировочный график в координатах "показания прибора – концентрация кальция" и проводят определение графическим методом.

Для приготовления эталонных растворов берут 5 мерных колб емкостью 100 мл и наливают в них из бюретки следующие количества стандартного раствора хлорида кальция, содержащего в 1 мл 1 мг кальция; в первую – 5,0 мл; во вторую – 10,0 мл; в третью – 15,0 мл; в четвертую – 20,0 мл; в пятую – 25,0 мл. Доливают водой до метки. Получившиеся стандартные растворы имеют концентрацию кальция: 50, 100, 150, 200, 250 мкг/мл соответственно. Их фотомет-

рируют, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. По полученным результатам строят градуировочную зависимость.

Выполнение контрольной задачи. Получают задачу у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Полученные растворы наливают в пронумерованные стаканчики примерно на 1/4 их объема и приступают к работе на пламенном фотометре.

После построения градуировочной зависимости и определения содержания  $C_x$  графическим методом отбирают пипеткой 25 мл раствора задачи и переносят в чистый стаканчик на 50 мл (оставшийся раствор не выливать до конца работы). Затем добавляют в него такой объем стандартного раствора, который содержит точную добавку ионов кальция, близкую к найденной первым способом (объем добавки должен лежать в пределах от 2 до 3 мл), перемешивают и фотометрируют обычным способом. Результат записывают. После этого еще раз фотометрируют раствор, содержащий задачу (без добавки). Результаты измерений используют для расчета  $C_x$  и  $m_x$ , по приведенным выше формулам.

Контрольные вопросы (см. вопросы к работе 1).

## 2. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Молекулы поглощают кванты энергии при колебательных и электронных квантовых переходах. Верхней энергетической границей колебательного спектра принято считать энергию фотонов, соответствующих волновому числу  $5000 \text{ см}^{-1}$ , или около 60 кДж/моль. Поглощение большей энергии приводит к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы.

Электронные спектры можно интерпретировать с позиций метода молекулярных орбиталей при помощи энергетической диаграммы, изображенной на рис. 1.

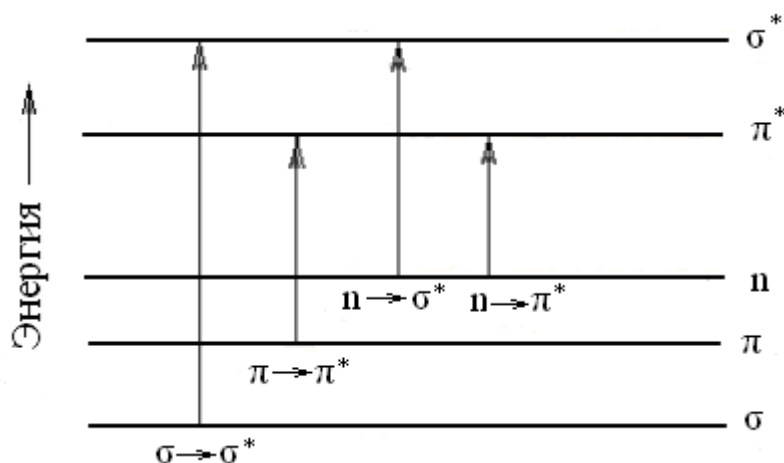


Рис. 1. Схема молекулярных электронных уровней и энергия возможных электронных переходов при поглощении света

Наибольшей энергии требует переход  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в дальней ультрафиолетовой области ( $\lambda < 200$  нм,  $E > 600$  кДж/моль). Переход  $n \rightarrow \sigma^*$  требует меньших затрат энергии. Полосы, вызванные этим переходом, расположены в ультрафиолетовом диапазоне с величиной  $\lambda = 200 \dots 300$  нм. Еще меньшая энергия соответствует переходу на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали. Переходы  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  встречаются в молекулах соединений с сопряженными связями и молекулах ароматических соединений. Этим переходом ( $n \rightarrow \pi^*$ ) объясняется интенсивная окраска ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  (переход с несвязывающей орбитали кислорода).

Часто при молекулярно-абсорбционном определении металлов получают их комплексы, интенсивно поглощающие свет в УФ или видимой области (в результате соединение имеет собственную окраску). Это связано с расщеплением d-подуровня центрального атома (металла) под воздействием поля лигандов и переходами между образовавшимися новыми подуровнями. Такому поглощению соответствует  $d \rightarrow d^*$  – переход.

Молекулярное поглощение подчиняется закону Бугера, справедливому для монохроматического света. В аналитической практике этот закон обычно записывают в виде зависимости:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C},$$

где  $I$ ,  $I_0$  – интенсивность проходящего через вещество (раствор) и падающего на него света;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения света (равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см);  $l$  – толщина слоя раствора, поглощающего свет, см;  $C$  – молярная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием)  $T$ .

$$T = I/I_0$$

Взятый с обратным знаком логарифм  $T$  называется оптической плотностью  $A$ :

$$A = -\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I.$$

Закон Бугера для оптической плотности представляет собой уравнение прямой, выходящей из нуля в координатах "A – C":

$$A = \varepsilon l C,$$

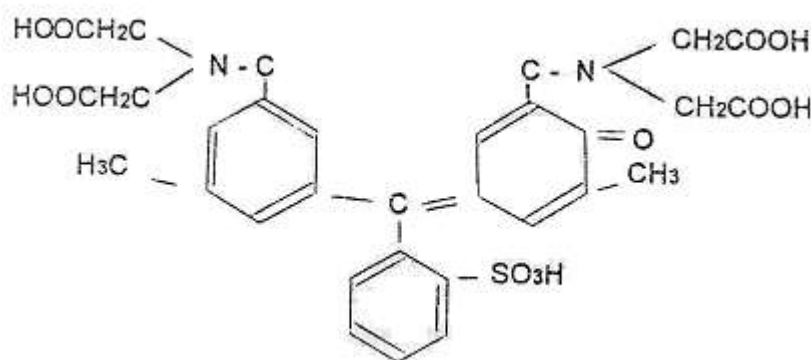
Для измерения интенсивностей световых потоков и их сравнения в молекулярно-абсорбционном анализе применяют спектрофотометры и фотоколориметры.

### Лабораторная работа № 3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Цель работы – найти оптимальное значение pH и провести количественное определение ванадия в пробе.

Сущность метода. Металлохромный индикатор ксиленоловый оранжевый (КО) представляет собой кислоту следующего строения:



Этот реактив применяют для фотоколориметрического анализа большого числа ионов металлов:  $\text{Bi}^{+3}$ ,  $\text{Th}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Tl}^{+3}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ , редкоземельных элементов и др. На реакции образования окрашенного комплекса с КО основан чувствительный метод анализа ванадия, окисленного до состояния  $5^{+*}$ .

При наличии в растворе примесных катионов высокоселективное определение  $\text{V}^{+5}$  обеспечивается введением маскирующего комплексона: 1,2-диаминогексантауксусной кислоты (ДСТА) или этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Известно, что КО обладает свойствами кислотно-основного индикатора. В связи с этим необходимо определить значение pH, соответствующее максимальной оптической плотности, при анализе использовать соответствующий буферный раствор.

Оборудование: 1) фотоэлектроколориметр, 2) иономер, 3) колба мерная на 200 см<sup>3</sup> – 1 шт., 4) колбы мерные на 50 см<sup>3</sup> – 8 шт., 5) бюретки на 50 см<sup>3</sup> – 2 шт., 6) пипетка на 5 см<sup>3</sup> (с делениями) – 1 шт., 7) пипетка на 1 см<sup>3</sup> – 1 шт., 8) стаканчик на 50 см<sup>3</sup> для pH-метрии – 4 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор ванадия<sup>\*\*</sup> – 1 г/дм<sup>3</sup>, 2) раствор КО –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (0,83 г 80%-го препарата на 1 дм<sup>3</sup> водного раствора), 3) ацетатный буферный раствор<sup>\*\*\*</sup> (pH = 4,5), 4) фосфатный буферный раствор (pH = 6,0)<sup>\*\*\*\*</sup>, 5) соляная кислота – 1 моль/дм<sup>3</sup>, 6) уксусная кислота – 1 моль/дм<sup>3</sup>.

\*Ванадий (4+) наряду с ванадием (5+) образует комплекс с КО и определяется совместно.

\*\* Готовят по навеске  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

\*\*\* 200 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 200 см<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

\*\*\*\* К 12 см<sup>3</sup> 0,067 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  прилить 88 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  той же  $C_m$ .

Ход работы. Определение оптимального значения рН. Разбавлением стандартного раствора приготовить 100 см<sup>3</sup> рабочего раствора содержащего  $5 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>3</sup> ванадия. Воспользовавшись рабочим раствором, внести в мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> по  $25 \cdot 10^{-6}$  г ванадия, добавить в 1-ю колбу 5 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора  $\text{HCl}$ , во вторую 5 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в 3-ю 5 см<sup>3</sup> ацетатного, а в 4-ю столько же фосфатного буферного раствора. В каждую колбу прилить по 5 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KO}$  и довести объем раствора дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>.

Для каждого случая приготовить нулевой раствор, содержащий все компоненты, кроме ванадия. Через 10 мин произвести оптические измерения плотности каждого раствора по отношению к своему нулевому раствору. После измерения оптической плотности определить величину рН каждого раствора. Составить таблицу результатов измерений. Построить график зависимости оптической плотности от рН. Выбрать оптимальное значение рН для проведения анализа ванадия.

Построение градуировочного графика. Приготовить эталонные растворы, содержащие 5, 10, 15, 20, 25 и  $30 \cdot 10^{-6}$  г ванадия, а также по 5 см<sup>3</sup> раствора выбранного буфера и  $\text{KO}$  в 50 см<sup>3</sup> (мерные колбы). Провести измерение оптической плотности по отношению к нулевому раствору. Построить график зависимости оптической плотности от массы ванадия в пробе. По методу наименьших квадратов рассчитать коэффициенты уравнения прямой для градуировочного графика. Рассчитать доверительный интервал для определяемого содержания ванадия в пробе.

Определение содержания  $\text{V}^{5+}$  в контрольной задаче. В раствор, содержащий контрольную задачу, внести такие же объемы растворов буфера и  $\text{KO}$ , как и построении калибровочного графика, довести объем до 50 см<sup>3</sup> (мерная колба). Измерить оптическую плотность по отношению к нулевому раствору.

Результат анализа представить с указанием доверительного интервала.

Измерения проводить на фотоколориметре и иономере

На рис. 2 приведена оптическая схема прибора КФК, а на рис. 3 показано расположение управляющих рукояток.

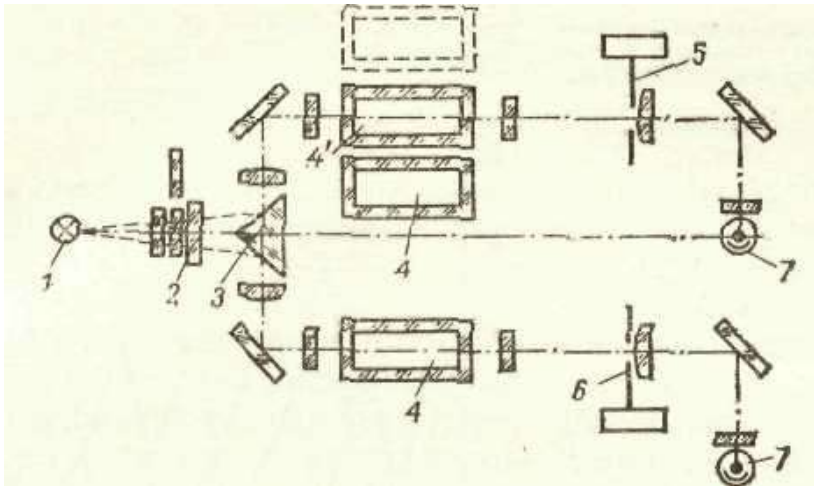


Рис. 2. Оптическая схема фотоколориметра КФК

1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – зеркальная призма;

4 – кювета с растворителем или раствором сравнения;

4\* – кювета с исследуемым раствором;

5, 6 – диафрагмы; 7 – фотоэлементы

Измерения на приборе можно проводить через 15-20 мин после включения блока питания и лампы накаливания, когда наступает стабильный режим ее работы.

Если при работе с некоторыми светофильтрами поступающий на фотоэлементы световой поток оказывается чрезмерно высоким, то проявляется в колебании стрелки микроамперметра. В таких случаях необходимо уменьшить чувствительность прибора электрически, повернув рукоятку чувствительности 9 (см. рис. 3) по часовой стрелке.

Измерение пропускания или оптической плотности раствора. Измерения производят при закрытой крышке кюветного отделения. Прежде всего, устанавливают «электрический нуль» прибора. Для этого с помощью ручки 3 (см. рис. 3) перекрывают световые потоки шторкой. Рукояткой 10 устанавливают стрелку микроамперметра на «0», после чего открывают шторку.

С помощью рукоятки 11 вводят в световой поток выбранный светофильтр. Все измерения производят при чувствительности электросхемы 1-3 деления микроамперметра при раскрытии измерительной диафрагмы рукояткой 6 на 1 % пропускания (чувствительность прибора определяют числом делений по шкале микроамперметра, из которого отклонится стрелка при раскрытии измерительной диафрагмы на 1 % пропускания). Указанную чувствительность прибора устанавливают вращением рукояток 4 и 9.



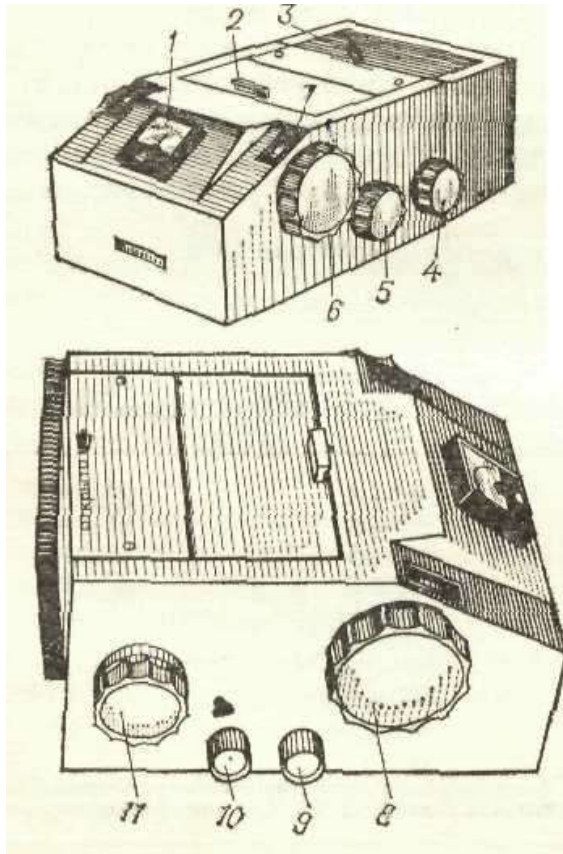


Рис. 3. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК: 1 – микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручка шторки для перекрывания световых потоков; 4, 9 – рукоятки регулировки чувствительности прибора; 5 – рукоятка смены кювет в световом потоке; 6 – рукоятка измерительной диафрагмы; 7 – барабан со шкалой Т (черная) и А (красная); 8 – рукоятка компенсирующей диафрагмы; 10 – рукоятка установки стрелки микроамперметра на "0"; 11 – рукоятка смены светофильтров.

В левом световом потоке на все время измерений устанавливают кювету с растворителем (или раствором сравнения, «холостым» раствором). В правый поток света помещают кювету с исследуемым раствором. Правый барабан 7 вращением рукоятки 6 устанавливают на отсчет 100 по шкале пропускания. Вращением левого барабана (рукоятки 8) добиваются установки стрелки микроамперметра на «0». Затем поворотом рукоятки 5 в правом потоке кювету с исследуемым раствором заменяют кюветой с растворителем (или раствором сравнения). При этом происходит смещение стрелки микроамперметра, установленной на «0». Вращением правого измерительного барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и производят отсчет пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора по шкале правого барабана 7.

#### Контрольные вопросы

1. Как возникает аналитический сигнал в фотоколориметрии?

2. Назовите химические причины отклонений от закона Бугера?
3. Что является мерой чувствительности фотометрического анализа?
4. Как обеспечить селективность фотометрического анализа?
5. На чем основан выбор рабочего диапазона рН в фотоколориметрии?
6. Какие основные способы осуществления измерений в фотоколориметрии Вам известны?
7. В каком диапазоне изменения величины оптической плотности наблюдается наименьшая ошибка измерений?
8. Назовите основные различия в конструкциях фотоколориметра и спектрофотометра.
9. Опишите оптическую схему фотоколориметра ФЭК-56М. Изложите два основных способа проведения измерений на нем.
10. На чем основан выбор светофильтра и длины кюветы в фотоколориметрии?
11. Возможно ли одновременное определение концентраций двух ионов фотоколориметрическим методом? Ответ обосновать.

### 3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Рассмотренный выше пример фотометрического анализа относится к методам уравнивания интенсивностей световых потоков. Обычно это достигается путем изменения площади оптической щели прибора. Методы сравнения интенсивностей чаще применяют в однолучевых приборах. Они позволяют использовать в качестве растворов сравнения не только т.н. «холостой» или «нулевой раствор» (он составу идентичен исследуемому раствору, но не содержит определяемого компонента), но и стандартные растворы с точно известной концентрацией определяемого компонента. Такой прием дает возможность измерить высокую концентрацию определяемого компонента с меньшей величиной относительной ошибки, чем метод уравнивания и практически вдвое расширить диапазон измеряемых концентраций определяемого вещества. Метод сравнения интенсивностей световых потоков часто называют двусторонней дифференциальной фотометрией. Типичный вид градуировочной зависимости этого метода представлен на рис. 4.1.

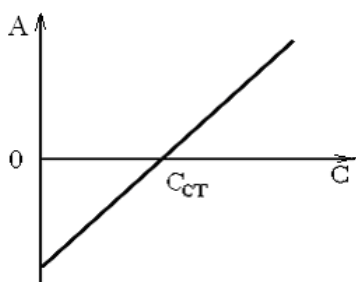


Рис. 4 Градуировочная кривая метода дифференциальной фотометрии

Градуировочная зависимость пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации эталонного раствора сравнения. Оптические плотности связаны соотношением:

$$A_{\text{ист.}} - A_{\text{отн.}} - A_0,$$

где  $A_{\text{ист.}}$  – оптическая плотность анализируемого раствора;  $A_{\text{отн.}}$  – оптическая плотность анализируемого раствора по отношению к эталонному раствору сравнения (показания шкалы прибора);  $A_0$  – оптическая плотность раствора сравнения;  $C$  – концентрация анализируемого вещества;  $C_0$  – концентрация анализируемого вещества в эталонном растворе сравнения.

#### Лабораторная работа № 4

##### ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С ТИОЦИОНАТОМ

Цель работы – выбор оптимального значения  $\lambda$ , изучение дифференциально-фотометрического метода и количественный анализ железа в пробе.

Сущность метода. Ионы железа (III) с ионами  $\text{SCN}^-$  образуют красный комплекс. Ионы железа (II) подобного комплекса не образуют, поэтому для полного окисления железа (II) добавляют азотную кислоту. Окраска комплекса малоустойчива, из-за этого раствор роданида аммония добавляют непосредственно перед измерением оптической плотности.

Оборудование: 1) фотоэлектроколориметр КФК-2; 2) бюретки на 50 см<sup>3</sup> – 2 шт.; 3) пипетка на 1 мл; 4) колбы мерные на 50 см<sup>3</sup> – 8 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор железа (III) – 0,1 мг/мл; 2) роданид аммония или калия – 10% раствор; 3) азотная кислота – 1:1.

Ход работы. Выбор светофильтра. Фотометрические определения проводятся при такой длине волны, при которой наблюдается максимальная оптическая плотность раствора. Это обеспечивает максимальную чувствительность и точность анализа.

Поиск  $\lambda$  надо провести следующим образом. В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> внести 1 мл стандартного раствора железа и все реактивы, как указано ниже в ходе определения. В другой колбе на 50 см<sup>3</sup> готовится раствор сравнения (нулевой раствор), куда добавляются все реактивы кроме железа. Измерить оптические плотности раствора железа при различных длинах волн (светофильтры от 315 до 540 нм). По полученным данным построить график зависимости оптической плотности от длины волны. Для работы выбирается та длина волны (светофильтр) при которой оптическая плотность наибольшая.

По формуле закона Бера рассчитывается для каждой длины волны значение молярного коэффициента светопоглощения ( $\epsilon$ ).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C;$$

Полученные данные заносят в таблицу ( $C = \text{моль/дм}^3$ ,  $l = \text{см}$ ) приводимой ниже формы.

Длина волны, нм	A	$\epsilon$

Определение железа. В мерные колбы емкостью  $50 \text{ см}^3$  вливают стандартный раствор железа соответственно 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл. Затем добавляют в них по 1 мл азотной кислоты (разбавленной 1:1) и, непосредственно перед измерением оптической плотности, по 5 мл 10% раствора роданида аммония. После чего доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность приготовленных эталонных растворов при выбранном светофильтре. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа. Оптическую плотность первых трех растворов (0,5; 1,0; 1,5 мл стандартного раствора  $\text{Fe}^{3+}$ ) измеряют таким образом. Светопропускание этих растворов считают равными 100% (выводят стрелку прибора на "0"), а показания, соответствующие эталонному раствору (2 мл стандартного) записывают со знаком " – ".

В качестве раствора сравнения для последних трех эталонных растворов (3 и 5 мл раствора  $\text{Fe}^{3+}$  и задачи) используется раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа.

Полученные данные заносят в таблицу ( $l = \text{ , мм}$ ;  $\lambda = \text{ , нм}$ ;  $\epsilon = \text{ , }$ ), форма которой дана ниже.

Объем стандартного раствора, мл	Концентрация $\text{Fe}^{3+}$ , мг/мл	$A_{\text{отн}}$	$A_{\text{ист.}}$

По этим данным строят градуировочный график и определяют массу железа в задаче. Для полученного результата рассчитывают доверительный интервал.

Контрольные вопросы

1. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора  $\text{KMnO}_4$  при уменьшении его концентрации в два раза?
2. Какой характер носит зависимость погрешности фотометрического анализа от величины оптической плотности раствора?
3. В каких случаях рекомендуется использовать метод дифференциальной фотометрии? В чем его сущность и преимущества?

4. Особенность применения метода дифференциальной фотометрии при несоблюдении основного закона светопоглощения.

5. Назовите основные причины отклонений от закона светопоглощения.

#### 4. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Прямая фотометрия является высокочувствительным методом анализа. Однако даже при значениях молярного коэффициента поглощения света порядка  $10^5$  минимальная определяемая концентрация больше  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Снизить это значение на один – два порядка удастся, применив кинетический метод анализа, в котором определяемые ионы являются катализатором индикаторной реакции. Используя фотометрический контроль процесса, можно оценить скорость его протекания. При очень малых количествах катализатора скорость реакции является линейной функцией его концентрации. Эта зависимость позволяет применять следующие способы оценки скорости протекания реакции (рис. 7).

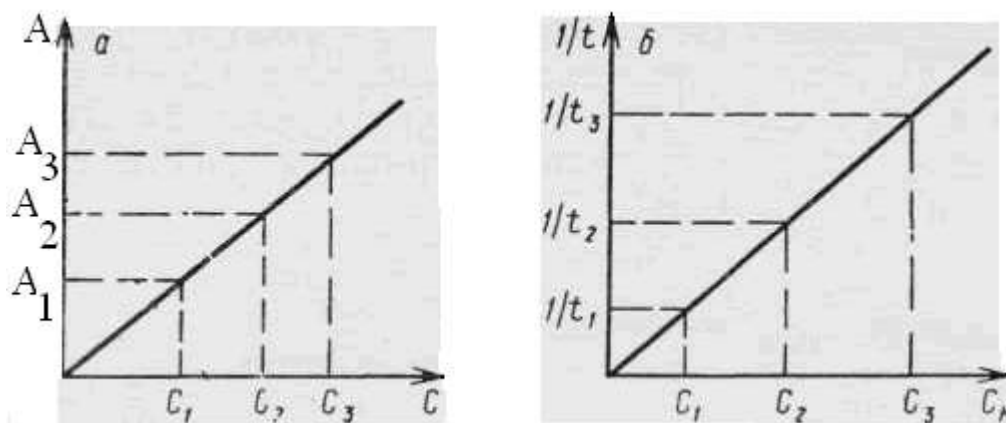


Рис. 7. Определение концентрации катализатора по методам фиксированного времени (а) и фиксированной концентрации (б)

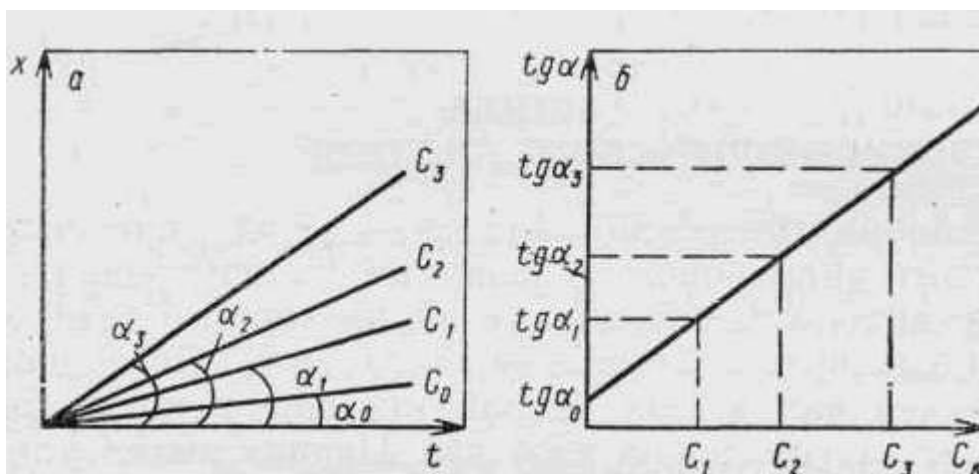


Рис. 8. Определение концентрации катализатора по методу тангенсов

По методу фиксированного времени при фотометрической оценке скорости реакции требуется измерить оптическую плотность исследуемого и стандартных растворов (с разной концентрацией катализатора индикаторной реакции) через одинаковый промежуток времени с момента начала реакции (рис.7.а). А затем графическим способом установить концентрацию катализатора в исследуемом растворе.

Используя метод фиксированной концентрации определяют время  $t$  достижения заданного значения концентрации в растворе одного из продуктов или реагентов с момента начала реакции. Затем строят зависимость в координатах " $1/t$  – концентрация вещества" (рис.8.б).

В методе тангенсов (рис.8) сначала для заданных величин концентрации катализатора (стандартных растворов) определяют тангенс угла наклона кинетических зависимостей (при фотометрическом контроле скорости индикаторной реакции  $dA/dt$ ). А затем строят график зависимости отношения  $dA/dt$  от концентрации катализатора и графически определяют его содержание в исследуемом растворе.

Применение кинетических методов анализа позволяет снизить значение минимальной определяемой концентрации, однако при этом возрастает погрешность определения. Другим существенным недостатком кинетического анализа является его слабая селективность. Обычно каталитическое действие на индикаторную реакцию может оказывать несколько видов ионов.

### Лабораторная работа № 5

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРЕ

Цель работы: изучение основ кинетического метода анализа; определение следовых количеств вольфрама в растворе.

Сущность метода. Метод основан на каталитическом действии вольфрама на реакцию окисления иодида пероксидом водорода.

В отсутствие катализатора реакция окисления иодида пероксидом водорода до свободного йода в кислом растворе:



протекает медленно. В присутствии катализаторов, в частности, вольфрамата натрия, скорость реакции резко возрастает.

Зависимость концентрации иода (или иод-крахмального комплекса) от времени в начальный период взаимодействия имеет линейный характер, тангенс угла наклона прямой в координатах “оптическая плотность – время” пропорционален скорости реакции, а, следовательно, и концентрации вольфрама в растворе.

Используется метод тангенсов. В ходе работы строят зависимости “А – t” для каждого эталонного раствора вольфрама и задачи. Вид кривых изображен на рис. 6.2а. А затем, после определения тангенса угла наклона каждой кривой, строят калибровочный график в координатах “ $(\Delta A/\Delta t) - [\text{WO}_4^{2-}]$ ” (рис. 6.2б), по которому и находят концентрацию вольфрамат-ионов.

Так как кинетические методы основаны на изменении скорости реакции и обладают очень высокой чувствительностью, выполнение определения требует большой аккуратности, строгого соблюдения прописи и тщательно вымытой посуды. Растворы готовят на бидистиллате или деионизированной воде.

Для каждого раствора предназначена своя пипетка и их нельзя путать, чтобы избежать получения неверных результатов.

Оборудование: 1) фотоколориметр; 2) секундомер; 3) мерные колбы с пробками на 50 см<sup>3</sup> – 4 шт.; 4) мерная колба на 250 см<sup>3</sup> с пробкой – 1 шт.; 5) пипетки на 5 мл – 3 шт.; 6) пипетки на 1 мл – 2 шт.; 7) бюретка на 25 мл для стандартного раствора; 8) стакан для слива (500 мл); 9) бюкс для взвешивания крахмала – 1 шт.; 10) стакан фарфоровый для пипеток – 1 шт.; 11) мерный стакан на 150 мл – 1 шт.

Реактивы: 1) Хлороводородная кислота – 1 М; 2) иодид калия – 0,005 М; 3) пероксид водорода – 0,01 М; 4) вольфрамат натрия – 0,0025 М (в день работы разбавляют 0,1 мл этого раствора в мерной колбе на 250 см<sup>3</sup>); 5) крахмал – 0,2 % (готовят в день работы). Навеску крахмала 0,2 г размешать в стакане с делениями в 10 – 15 мл воды. В другом стакане нагреть до кипения соответственно 90 или 85 мл воды. В кипящую воду влить при перемешивании суспензию крахмала и погреть в течение минуты. Затем получившийся прозрачный раствор остудить холодной водой и использовать в работе. Раствор должен быть прозрачным.

Ход работы. В мерную колбу на 250 мл отмеряют пипеткой 0,1 мл стандартного раствора вольфрама. Объем доводят до метки и тщательно перемешивают. Затем раствор заливают в бюретку и используют в работе.

В мерную колбу на 50 мл вносят (соблюдая указанный порядок) 5 мл раствора соляной кислоты, 5 мл раствора иодида калия, 2,5 мл раствора вольфрама из бюретки, доливают в колбу воды до 35 – 40 мл и перемешивают. Затем добавляют 5 мл пероксида водорода (одновременно включают секундомер), 1 мл крахмала, доводят объем до метки, перемешивают (предварительно закрывают колбу пробкой), наливают раствор в кювету длиной 5 см и ставят в фотоколориметр. После включения секундомера все операции должны быть проделаны за 3 мин., так как по истечении 4-ой минуты проводят первый замер оптической плотности этого раствора.

Оптическую плотность приготовленного раствора регистрируют через каждую минуту в течение 9 – 10 мин. (т. е. получают 5 – 6 точек).

Такие операции проводят последовательно, готовя в мерных колбах на 50 мл раствор с 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора вольфрамата натрия.

По полученным точкам строят графики в координатах "оптическая плотность – время". График должен быть линейным. Пробу, содержащую задачу, надо обрабатывать одновременно с эталонными растворами.

По одной наиболее сходящейся по  $\tau$  точке на всех четырех прямых и при одной выбранной оптической плотности рассчитывают тангенсы угла наклона прямых.

После этого строят градуировочный график в координатах: "тангенс угла наклона – концентрация вольфрама (мкг/мл)". График должен быть линейным. Пробу, содержащую задачу надо обрабатывать одновременно с эталонными растворами.

Контрольные вопросы

1. Что является критерием чувствительности анализа?
2. Чувствительность, правильность и точность метода. Взаимосвязь между ними.
3. Сравните чувствительности прямой фотометрии, флуоресцентного и кинетического анализа.
4. Рассчитайте молярные концентрации анализируемого металла в задачах работ № 4, № 5 и данной работы. Сравните чувствительность этих методов.
5. Опишите химизм данного метода анализа. Определяемое вещество и индикаторная реакция.
6. Принципиальная схема прибора и порядок проведения измерений.



7. Недостатки и преимущества фотоколориметров в сравнении со спектрофотометрами.

## 5. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесценция – избыточное по сравнению с тепловым излучение, возникающее через некоторое время ( $\Delta t > 10^{-8}$  с) после поглощения веществом энергии извне. Если излучение возникает в результате поглощения ультрафиолетового света, его называют флуоресценцией. Энергетическая схема флуоресценции представлена на рис. 10. Линиями изображены колебательные подуровни нормального (синглетного) и возбужденного (тоже синглетного) состояния молекулы;  $V$  – колебательные квантовые числа.

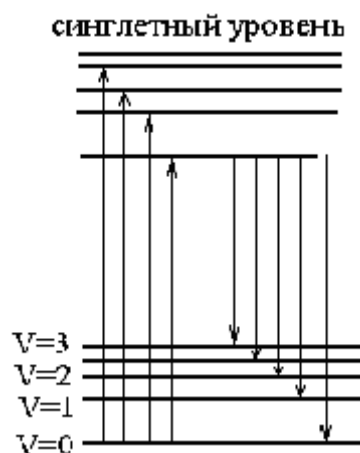


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая явление флуоресценции

Из-за потерь энергии на внутреннюю конверсию в возбужденном состоянии (переход на нижний колебательный подуровень, с которого происходит излучательный переход молекулы в нормальное состояние) спектр флуоресценции смещен в область больших длин волн в сравнении со спектром поглощения.

Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации  $I = f(C)$  проходит через максимум, но для очень малых значений  $C$  она является линейной и характеризуется высокой чувствительностью.

Флуориметрические измерения проводят на приборах, позволяющих выделить в падающем на кювету световом потоке при помощи светофильтра длину волны ультрафиолетового диапазона, соответствующую максимуму поглощения молекулами или ионами анализируемого вещества. Второй светофильтр выделяет в световом потоке флуоресцентного излучения длину волны, соответствующую максимуму излучения. Принципиальная схема флуориметра изображена на рис. 11.

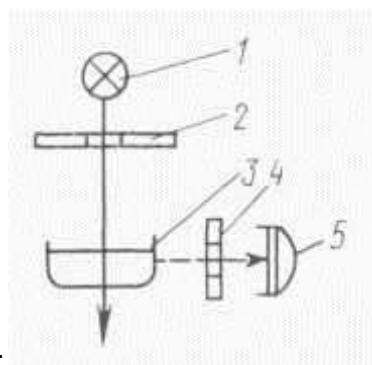


Рис. 11. Схема флуориметра  
 1 – источник света, 2 – светофильтр, 3 – кювета,  
 4 – светофильтр, 5 – приемник света.

### Лабораторная работа № 6

#### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С БЕНЗОИНОМ

Цель работы: освоение флуориметрического метода; количественный анализ бора.

Сущность метода. Флуоресценция (разновидность люминесценции) представляет собой вторичное излучение молекул в короткий период времени непосредственно после поглощения иницирующего ультрафиолетового излучения. Длина волны вторичного излучения больше, чем иницирующего. Для очень разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации. Бор образует с бензоином комплекс обладающей способностью к флуоресценции. При проведении реакции в щелочной водно-спиртовой среде облучаемый ультрафиолетовыми лучами раствор дает светло-голубое свечение с максимумом излучения около 480 нм.

Оборудование: 1) фотометр лабораторный; 2) колбы мерные на 25 мл – 7 шт.; 3) пипетки градуированные на 5 мл – 2 шт.; 4) пипетка на 15 мл – 1 шт.; 5) бюретка на 50 мл (для этанола); 6) стаканы на 100 мл – 3 шт.; 7) стакан для слива на 300 мл.

Реактивы: 1) стандартный раствор бора, 20 мкг/мл (в мерной колбе на 1000 мл растворяют 0,112 г  $H_3BO_3$  и доводят до метки 2%-ным раствором  $Na_2CO_3$ ); 2) этанол (95%-ный); 3) буферный раствор с pH = 12,8 (в 50 мл 0,4%-ного раствора NaOH растворяют 0,375 г этиленгликоля; 0,30 г NaCl и 0,50 г  $NH_4F$  и доводят дистиллированной водой до 500 мл); 4) бензоин, 0,5%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

Ход работы. В мерные колбы на 25 мл помещают 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора бора. Добавляют по 15 мл этанола, 3 мл буферного раствора,

2 мл раствора бензоина и водой доводят объем до метки. Одновременно аналогично готовят задачу и нулевой раствор, содержащий все компоненты, кроме бора. Через 5 мин после сливания и перемешивания реагентов измеряют интенсивность флуоресценции эталонных растворов и задачи. По полученным данным строят калибровочный график в координатах "деления шкалы прибора – концентрация бора в пробе". Обработывают его по методу наименьших квадратов. Рассчитывают доверительный интервал для концентрации бора в пробе. Результат анализа определяют по графику.

Следить за чистотой поверхностей кювет и однообразностью их размещения в кюветодержателе.

Контрольные вопросы

1. Происхождение люминесценции. Природа явления. Классификация.
2. Закономерности флуоресценции (правило Стокса, правило, зеркальной симметрии).
3. Квантовый и энергетический выход. Закон Вавилова.
4. Факторы, влияющие на флуоресценцию. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации раствора.
5. Гашение флуоресценции. Применение этого явления для количественного анализа.
6. Принцип работы флуориметра.
7. Методы измерения в люминесцентном анализе.

## 6. ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В современных аналитических лабораториях широко распространены рефрактометрия и поляриметрия, относящиеся к физическим методам количественного анализа. Их часто рассматривают в курсе физико-химических методов анализа.

Поляриметрия основана на измерении угла вращения плоско поляризованного света при его прохождении через исследуемый раствор. Метод применим только при анализе растворов оптически активных соединений (например, при определении концентрации раствора сахарозы).

## 7. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Измерение коэффициента преломления ( $n$ ) позволяет при соблюдении ряда условий осуществлять количественный анализ. Коэффициент преломления является линейной функцией концентрации вещества в бинарном растворе. В общем случае используют метод градуировочной зависимости, построенной по серии эталонных растворов. Анализ трехкомпонентных систем возможен при одновременном измерении еще одного физического параметра системы (чаще всего – плотности). При этом необходимо иметь заранее построенную градуи-

ровочную зависимость в виде изолиний коэффициента преломления и плотности раствора на треугольной диаграмме трехкомпонентной системы.

### Лабораторная работа № 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТОНА В ВОДЕ

Цель работы: изучение основ рефрактометрического анализа. Количественное определение ацетона в воде.

Сущность метода. Для системы ацетон – вода анализ проводят методом градуировочной зависимости (рис.9.1).

Измерение коэффициента преломления раствора проводят при помощи рефрактометра. Схема используемого в данной работе рефрактометра приведена на рис. 12.

Оборудование: 1) рефрактометр; 2) колбы мерные на 25 мл – 8 шт.; 3) пипетка градуированная на 2 мл – 1 шт.; 4) фильтровальная бумага.

Реактивы: 1) ацетон; 2) вода дистиллированная.

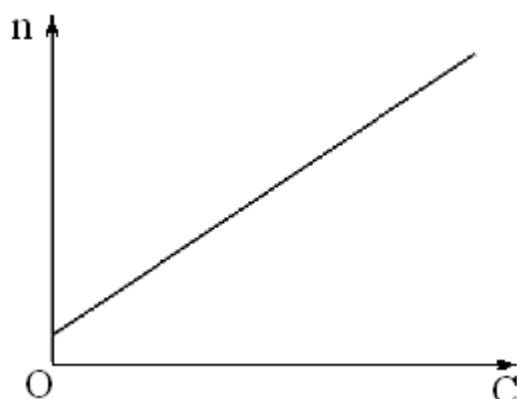


Рис. 11. Калибровочный график рефрактометрического анализа

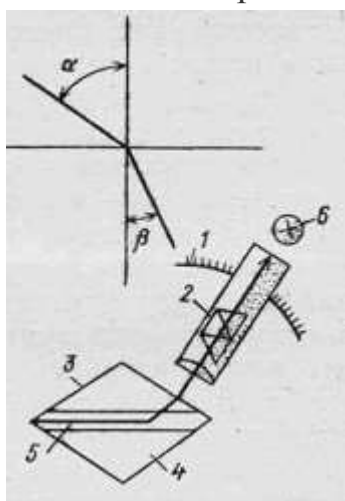


Рис. 12. Принцип рефрактометрии и схема рефрактометра  
1 – шкала рефрактометра; 2 – призма; 3, 4 – призмы;  
5 – исследуемая жидкость; 6 – линза окуляра.

Ход работы: Построение градуировочной зависимости. График строится по растворам ацетона в воде известной концентрации. Для этого в колбах на 25 мл готовят серию растворов содержащих ацетон, в объемных %: 0; 5; 10; 15; 20; 25 и 30. Общий объем растворов 25 мл, следовательно, для приготовления, например раствора 10% ацетона необходимо отмерить пипеткой 2,5 мл ацетона и довести до метки водой.

Рассчитав необходимые объемы ацетона и воды, готовят указанные растворы и измеряют коэффициент преломления с помощью рефрактометра. После этого строят калибровочный график.

Обработку пробы, содержащей задачу, проводят таким же образом, как и построение калибровочного графика.

Порядок проведения измерений на рефрактометре ИРФ-22. Поднять измерительную призму. На нижнюю осветительную призму нанести 1–2 капли дистиллированной воды. Опустить измерительную призму. Включить лампу. Направить пучок света на место совмещения призм. Окуляр переместить на участок шкалы, соответствующий  $n = 1,3333$ . Совместить линию окуляра с границей светлого и темного полей. При отсутствии четкой границы добиться контрастности поворотом осветителя и вращением окуляра. Экспериментальное значение  $n$  для чистой воды соответствует показанию шкалы строго напротив черты, нанесенной на стекле окуляра.

Аналогичным образом определяют  $n$  для эталонных растворов и задачи. После каждого измерения призмы надо осушить фильтровальной бумагой.

Результаты измерений заносят в таблицу.

По данным таблицы строят градуировочную зависимость, которая имеет вид, представленный на рис. 9.1.

Контрольные вопросы

1. Рефракция света. Аддитивность рефракции. Коэффициент рефракции. Дисперсия. Влияние температуры на коэффициенты рефракции.
2. Устройство рефрактометра Аббе.
3. Области применения рефрактометрии.
4. Количественный анализ растворов методом рефрактометрии. Применимость методов сравнения и калибровочного графика.
5. Достоинства и ограничения рефрактометрического метода анализа.

### **Лабораторная работа № 8.**

**Потенциометрия, определение коэффициента селективности ионоселективного электролиза. Определение бромидов в растворе (4 часа).**

**Цель:** определение коэффициента селективности ионоселективного электролиза.

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Ход занятия:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

**Краткое содержание работы:**

Ионоселективные электроды делят на группы: 1) стеклянные электроды; 2) твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной; 3) жидкостные электроды (на основе ионных ассоциатов, хелатов металлов или нейтральных лигандов); 4) газовые электроды; 5) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ. Среди ионоселективных электродов наибольшее распространение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения рН.

Ионоселективным электродам свойственна определенная избирательность по отношению к потенциалопределяющему иону и уравнение Нернста имеет вид (уравнение Никольского):

$$E = \text{const} \pm (0,059/n) \lg(a + K_{M, X} \cdot a_x^{n/Z_x}),$$

где  $a$  – активность определяемого иона;

$n$  – заряд потенциалобразующего иона или число электронов, участвующих в реакции;

$a_x$  – активность мешающего иона;

$Z_x$  – заряд мешающего иона;

$K_{M, X}$  – коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону  $M$  на фоне мешающего иона  $X$ .

Одной из важнейших характеристик ионоселективного электрода является коэффициент селективности  $K_{M, X}$ , показывающий на какое значение надо умножить активность мешающих ионов, чтобы получить на индикаторном электроде такое же изменение потенциала, как и для определяемых ионов при разной активности мешающих ионов и определяемых. Другими словами коэффициент селективности показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов. Чем меньше коэффициент селективности, тем с большей избирательностью по отношению к ионам в присутствии мешающих ионов работает данный электрод.

В основе различных методов определения коэффициентов электродной селективности лежит уравнение Никольского. Все предложенные методы определения коэффициента селективности являются приближенными, что связано с применением полуэмпирических уравнений для мембранного потенциала и с использованием при расчетах условных активностей отдельных ионов или просто концентраций. Приближенность определяемых величин

коэффициентов проявляется в том, что они часто зависят от состава раствора, концентрации обменника в мембране и от метода определения. Коэффициент может быть рассчитан на основании измерения ЭДС элемента с мембраной в растворах, содержащих либо один электролит (чистые растворы), либо смесь электролитов (смешанные растворы). В соответствии с этим имеется две группы методов:

1) Определение коэффициента селективности на основе чистых растворов, один из которых содержит ионы  $M^+$ , а другой – ионы  $X^+$  (метод бионных потенциалов);

2) определение с помощью смешанных растворов (В.П. Никольский, Е.А. Матерова. Ионоселективные электроды. Л. Химия. 1980. с. 43.). Большинство исследователей предпочитает методы на основе смешанных растворов, рекомендованные ИЮПАК для изучения селективности электродов. Согласно рекомендуемому методу готовят серию стандартных растворов определяемого иона на фоне постоянной концентрации мешающего иона.

Мембранный бромид-селективный электрод изготавливается из смеси тонкого порошка бромида серебра, диспергированного в сульфиде серебра, который играет роль химически инертной матрицы, так как мало растворим, но довольно хорошо проводит электрический ток. Электропроводность обусловлена передвижением ионов серебра, что и обеспечивает селективность электрода. Электрод обратим относительно ионов серебра, а также ионов, связанных с ними произведением растворимости, например, бромид-ионов. Зависимость потенциала такого мембранного электрода от активности бромид-ионов описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-}.$$

Крутизна характеристики электрода  $56 \pm 3,0$  мВ/Па ( $25^\circ\text{C}$ ). Сопротивление электрода 1-100 кОм. Мешающие ионы – йодид, цианид, тиосульфат.

Для измерения потенциала ионоселективного электрода собирают электрическую цепь:

Электрод сравнения : исследуемый : индикаторный электрод  
 внешний Ag/AgCl : раствор KBr : AgBr + Ag<sub>2</sub>S

$$\text{ЭДС} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} - E_{cp} + E_{диф}.$$

При использовании солевого мостика с насыщенным хлоридом калия величина диффузионного потенциала уменьшается до минимума, потенциал электрода сравнения постоянен, таким образом, изменение ЭДС происходит вследствие изменения активности бромид-ионов.

Для определения активности бромид-ионов (или концентрации) по

уравнению Нернста необходимо знать  $E^{\circ}$ , что затруднительно, так как  $E^{\circ}$  зависит от многих факторов. Практически удобнее прокалибровать электрод, то есть установить зависимость ЭДС от активности (или концентрации при постоянной ионной силе) бромид-ионов. В координатах  $E - \lg C$  получают прямую с угловым коэффициентом 56 мВ. Концентрацию неизвестного раствора (при той же ионной силе) определяют по этому же градуировочному графику.

Можно определить концентрации бромид-ионов методом добавок раствора известной концентрации, чтобы ионная сила значительно не изменилась. По изменению ЭДС определяют концентрацию. Наконец, ионоселективный электрод может быть использован как индикаторный в потенциометрическом титровании бромид-иона солью серебра. Постоянство ионной силы в этом случае не обязательно.

### Экспериментальная часть

#### Приборы и оборудование

Высокоомный ламповый вольтметр (рН-метр) или иономер.

Солевой мостик – насыщенный хлорид калия.

Стандартный раствор – 1М раствор бромид-иона калия

1 М раствор сульфата натрия.

Мерные колбы на 50 мл, 5 шт.

Химические стаканчики на 50 мл, 5 шт.

Пипетки на 5 мл.

#### *Ход работы*

1. Изучить инструкцию к прибору для использования его в качестве высокоомного милливольтметра для измерения разности потенциалов.

2. Определение коэффициента селективности. Методом последовательного разбавления готовят раствора бромид-иона калия: 0,1М; 0,01 М; 0,001 М; до  $10^{-5}$  М, разбавляя при этом исходный 1 М раствором сульфата натрия. Регистрируют зависимость ЭДС элемента, составленного из ионоселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации определяемого иона и строят калибровочный график  $E = f(-\lg C)$ . Коэффициент селективности ионоселективного электрода по отношению к данному мешающему иону рассчитывают как отношение минимальной концентрации мешающего иона, к концентрации определяемого иона:

$$K_{M, X} = C_M / C_X$$

Результаты измерений оформляют в таблице по форме:

N	p-	C, M	$\mu$	f	pX	ЭДС,
---	----	------	-------	---	----	------



ра					мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы выписывают из справочных таблиц, рХ – отрицательный логарифм активности бромидов. Строят график зависимости ЭДС на порядок активности бромидов. Полученное значение крутизны используют в расчетной формуле метода добавок. Сравнивают, как оно отличается от теоретического.

**Примечание.** Измерения начинают с самого разбавленного раствора. Для большей точности уравнение рассчитывают по методу наименьших квадратов (МНК).

3. Определение концентрации неизвестного раствора бромида калия с помощью градуировочного графика. Для того чтобы воспользоваться полученным градуировочным графиком, необходимо приготовить раствор с той же ионной силой: 5 мл исследуемого раствора развести раствором 1М сульфата натрия в колбе на 50 мл. Измерить потенциал бромидселективного электрода в этом растворе, по графику и по уравнению  $y = a + bx$  определить концентрацию, а затем сделать поправку на разбавление раствора:  $C_x = C_{гр} \cdot 50/5$ . Сделать еще два определения.

4. Определение концентрации неизвестного раствора бромида калия методом добавок. Точно измеренное количество раствора  $V_x$ , приготовленного по п.3, внести в стаканчик и измерить потенциал бромид-селективного электрода. Приблизительно оценивают его концентрацию по калибровочному графику. Затем делают добавку стандартного раствора бромида калия ( $V_{ст}$ ) такой концентрации, чтобы ионная сила раствора практически не изменилась. При этом изменение потенциала мембранного электрода должно составлять не менее 10 мВ. Расчет неизвестной концентрации  $C_x$  проводят по формуле:

$$C_x = \frac{C_{cm} V_{cm}}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}.$$

Если добавка значительно изменила объем, то

$$C_x = C_{cm} \frac{V_{cm}}{V_{cm} + V_x} \left[ 10^{\Delta E/S} - \left( \frac{V_x}{V_x - V_{cm}} \right) \right]^{-1}.$$

Таким образом, делают три различных добавки стандартного раствора С с учетом разбавления. Данные вносят в таблицу.

	С	V	$\Delta E,$	$10^{\Delta E/S} - 1$	$(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$	$C_x$
	ст	ст	мВ		1	

--	--	--	--	--	--	--

### **Обработка и обсуждение результатов**

Для двух методов находят среднее значение  $\bar{C}$  и дисперсию. Сравнивают дисперсию на равноточность и проводят простой дисперсионный анализ результатов, внося в таблицу значение концентраций, определенных двумя методами. Обсудить справедливость применения уравнения Нернста для данного ионоселективного электрода при данных концентрациях. Сравнить два способа определения концентрации бромид-ионов: равноточность методов, наличие систематической ошибки. Указать, какой метод более точный и простой. Обсудить преимущества и недостатки метода прямой потенциометрии для определения бромидов.

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

### **Лабораторная работа № 9.**

**Применение рН – метрии, как метода индикации при кулонометрическом определении константы кислотности слабой кислоты (4 часа).**

**Цель:** применение рН-метрии как метода определения термодинамических констант или индикации кулонометрического титрования, кулонометрическое определение константы кислотности слабой кислоты.

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Ход занятия:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

**Краткое содержание работы:**

#### **Методика определения:**

1. Приводят в рабочее состояние рН-метр согласно описанию прибора. Проверяют настройку прибора по стандартным буферным растворам.

2. В катодную камеру электролизера вносят из бюретки точный объем (54-56 мл насыщенного раствора сульфата калия, опускают колено электролитического мостика, магнитный стержень, электроды рН-метра и генераторной цепи).

3. В одно колено анодной камеры (U-образной трубки) электролизера, заполненной насыщенным раствором сульфата калия, опускают вспомогательный электрод (анод) из платиновой пластинки или проволоки, на котором генерируются  $H^+$ -ионы. Электрический контакт между анодной и катодной камерами электролизера осуществляется электролитическим ключом (П-образной трубкой, также заполненной раствором сульфата калия).

4. Включают магнитную мешалку и ждут, пока не установится постоянное рН раствора в катодной камере (близкое к 7), фиксируют это значение в журнале.

5. В катодную камеру из бюретки вносят точно отмеренный объем 0,05 М раствора уксусной кислоты (1-2 мл), не прекращая перемешивания раствора. После достижения постоянства измеряют начальное значение рН (рН<sub>н</sub>) и записывают в соответствующей колонке приведенной ниже таблицы.

6. Включают генерационную цепь кулонометрической установки, устанавливая значения тока (I<sub>э</sub>) 10-20 мА сначала на эквивалентном сопротивлении и затем в ячейке. Проводят электролиз раствора, продолжая электрогенерацию ОН-ионов до тех пор, пока не будет пройден скачок рН. Через каждые 60 сек. Прерывают электролиз (переводя ручку переключателя в нейтральное положение) и после достижения постоянства рН раствора в соответствующих колонках таблицы записывают рН, время электролиза в секундах (τ<sub>эл</sub>) и тока электролиза (I<sub>э</sub>). По значениям рН устанавливают, что пройден скачок рН (максимальное значение изменения ΔрН/ ΔмК).

### Результаты измерений заносятся в таблицу:

э	эл	э·τ	Δ	Н <sub>ж</sub>	Δ	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{мК}}$	С <sub>СНЗ</sub>	С <sub>СНЗС</sub>	К <sub>СН</sub>
А	ек	К	К				С <sub>СНЗ</sub> МОЛ Б/Л	С <sub>СНЗС</sub> ОО- МОЛЬ /Л	К <sub>СН</sub> ЗСООН

### Расчет по данным измерения

1. Начальное содержание СН<sub>3</sub>СООН (моль/л) устанавливают по скачку рН

$$C_{\text{СН}_3\text{СООН}} = \frac{Q}{F \cdot V}, \text{ где}$$

Q – число мК, отвечающее скачку рН, т.е. максимальному значению ΔрН/ΔмК;

F – число Фарадея (96500);

V – объем раствора в электролизере, мл.

2. Содержание СН<sub>3</sub>СОО- (моль/л) в момент рН<sub>ж</sub>

$$C_{\text{СН}_3\text{СООН}} = \frac{Q_j}{F \cdot V}, \text{ где}$$

Q<sub>ж</sub> – число мК, прошедшее через электролизер в момент рН<sub>ж</sub>.

3. Содержание  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в момент  $\text{pH}_j$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}_j} = \frac{Q - Q_j}{F \cdot V} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}_j$$

4. Константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_i = [\text{H}^+]_j \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + [\text{H}^+]_j}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}_j} - [\text{H}^+]_j} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + 10^{-\text{pH}_j}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}_j} - 10^{-\text{pH}_j}}$$
$$\text{pK} = \text{pH}_j - \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}_j}}$$

**Примечание:** Если величина  $10^{-\text{pH}_j} \ll C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  и  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}_j}$  (приблизительно на три порядка) можно пренебречь величинами  $10^{-\text{pH}_j}$  в дроби.  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  находят по ряду значений  $\text{pH}_j$  в буферной области и вычисляют среднее его значение  $\bar{K}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  из числа измерений  $\text{pH}$ , стандартное отклонение ( $S$ ) этого значения и доверительный его интервал ( $\varepsilon$ ) при  $P_{0,95}$ . Значение представляют в виде:

$$\bar{k} \pm \varepsilon \quad \varepsilon = S \cdot t$$

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

### Лабораторная работа № 10.

#### Получение анодно-катодных вольтамперных кривых обратимых и необратимых электрохимических систем (4 часа).

**Цель занятия:** Изучить различие поляризационных кривых обратимых и необратимых электродных процессов для использования их в анализе.

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Ход выполнения работы:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

**Задание.** На вращающемся платиновом электроде снять вольтамперные кривые обратимых систем  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и необратимых систем  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

**Краткое содержание работы:**

#### Теоретическое введение

Многие электрохимические методы связаны с получением поляризационных кривых. Зависимость тока от приложенного напряжения (или перенапряжения:  $\eta = E - E_p$ ) или зависимость потенциала электрода ( $E$ ) от величины протекающего тока называют поляризационной кривой. Вид поляризационной кривой существенно зависит от вида поляризации, от степени обратимости электродного процесса. На рис.1 показаны поляризационные кривые для концентрационной поляризации. Характерной особенностью этих кривых является предельный участок тока  $I$ , не зависящий от потенциала, но прямо пропорциональный концентрации ионов  $C$ , диффузия которых обеспечивает ток. Уравнение поляризационной кривой в случае концентрационной поляризации имеет вид

$$\eta = b \lg(1 - i/I), \quad (1)$$

где  $b = 2,3 RT / zF$ ,  $I = kC$ .

При  $i = I$  перенапряжение  $\eta \rightarrow \infty$ . Практически на электроде начинается другой процесс, в частности, восстановление или окисление молекул растворителя.

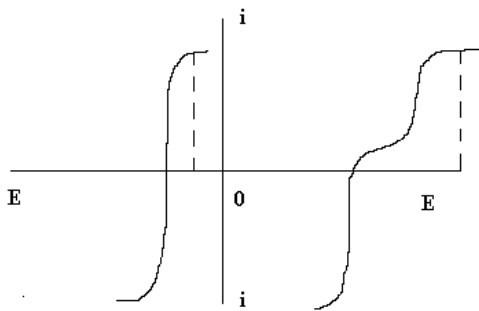


Рис. 1

Вид поляризационных кривых для концентрационной поляризации  
а) обратимые процессы

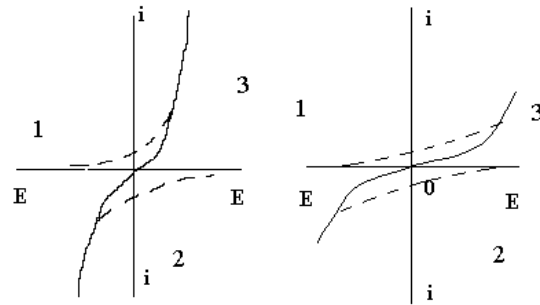


Рис. 2

Частные (1,2) и общие (3) поляризационные кривые при электрохимической поляризации  
б) необратимые процессы

При электрохимической поляризации лимитирующей стадией является перенос электрона через границу раздела электрод/раствор. Вид поляризационных кривых зависит от скорости переноса, то есть обратимости, и имеет экспоненциальный участок. Предельный ток отсутствует. На рис. 2 показаны частные (1, 2) и общая (3) поляризационные кривые. Экспериментально получают кривую 3, которая описывается уравнением в катодной области

$$i_k = i_o (e^{\frac{\alpha}{b}\eta_k} - e^{-\frac{\beta}{b}\eta_k}) \quad (2)$$

в анодной области

$$i_a = i_o (e^{\frac{\beta}{b}\eta_k} - e^{-\frac{\alpha}{b}\eta_a}) \quad (3)$$

где  $i_o$  – ток обмена, то есть ток при равновесном потенциале.

Как видно из рисунка 2, необратимые процессы (б) характеризуются малыми токами обмена и наличием участка, где ток близок к нулю. Для обратимых процессов ток обмена велик и поляризационные кривые имеют крутой вид: уже при небольшом отклонении от равновесного потенциала через электрод протекает ток.

Методика съемки вольтамперных кривых состоит в получении кривых напряжение – ток на вращающемся платиновом электроде

$$E = E_a - E_k + iR$$

При постоянном  $E_a$  (электрод сравнения) и малом значении  $iR$  изменение подаваемого на электроды напряжения равно изменению потенциала катода. В этом случае ход кривой  $E - i$  должен совпадать с поляризационной кривой. Для уменьшения сопротивления раствора электролитический мостик от электрода сравнения подводят как можно ближе к платиновому электроду.

По виду анодно-катодных вольтамперных кривых можно судить о степени обратимости электродного процесса и о характере поляризации (рис1, 2). Для расчетов тока обмена и коэффициентов переноса применяют графические методы. При больших значениях перенапряжения в уравнениях (2) и (3) можно пренебречь вторым слагаемым. После логарифмирования получаем уравнение Тафеля.

$$\eta = A + B \lg i$$

$$\text{Для катодного } \eta_k: \quad \eta_k = \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_o + \frac{2,3RT}{\alpha z F} \lg i_k \quad (4)$$

$$\text{Для анодного } \eta_a: \quad \eta_a = \frac{2,3RT}{\beta z F} \lg i_o + \frac{2,3RT}{\beta z F} \lg i_a \quad (5)$$

Построив зависимость  $\eta_k$  от  $\lg i_k$  и экстраполируют прямолинейные участки до пересечения с осью абсцисс. В точке пересечения ( $\eta=0$ ) и  $\lg i_k = \lg i_a = \lg i_o$  находят плотность тока обмена, разделив  $i_o/S$  ( $S$  - поверхность). Для обратимых процессов  $i_o = 10^{-1} - 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Промежуточные значения относятся к квазиобратимому процессу.

Коэффициент  $\alpha$  ( $\alpha$  – коэффициент переноса) находят из тангенса угла наклона катодной прямой

$$\alpha = 2,3 R T / z F \operatorname{tg} Q_1$$

Коэффициент  $\beta$  находят из тангенса угла наклона анодной прямой

$$\beta = 2,3 R T / z F \operatorname{tg} Q_2$$

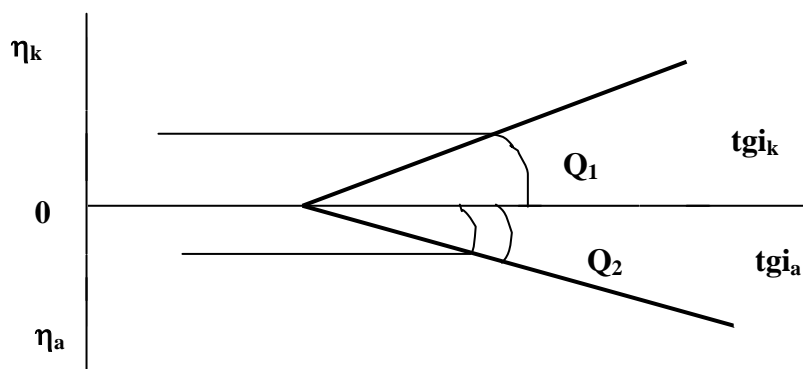


Рис. 3. К определению тока обмена и коэффициентов переноса электродного процесса

Аппаратура. Установка для амперометрического титрования с вращающимся платиновым электродом. Может быть использован любой полярограф. Электрод сравнения – каломельный или хлорсеребряный.

**Реактивы.**

- |  |   |
|--|---|
| Сульфат натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М | Дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,1 М |
| Серная кислота, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 М  | Сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , 0,1 М        |
| Раствор $\text{I}_2$ в $\text{KI}$ , 0,05 М    | Перманганат калия, $\text{KMnO}_4$ , 0,05 М               |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,1 М   | Сульфат марганца, $\text{MnSO}_4$ , 0,05 М                |
| $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,1 М   |   |

**Ход работы**

1. Перед каждым опытом проводится очистка платинового электрода в азотной кислоте (1:1).
2. Для любой системы сначала снимают поляризационную кривую фона – сильного электролита и измеряют сопротивление раствора.
3. В раствор фона вводят окисленную и восстановленную форму, чтобы получить ок/вос пару тех систем, обратимость которых изучается, в концентрации  $10^{-3} - 10^{-2}$  М. На потенциометре измеряют равновесный потенциал системы с любым платиновым электродом, но с тем же электродом сравнения, с которым будут проводить дальнейшие измерения.
4. Для съемки вольтамперной кривой приводят во вращение платиновый электрод и, задавая значения напряжения через 0,1 В отрицательнее  $E_p$  (катодная кривая) и положительнее  $E_p$  (анодная кривая), замеряют значения тока. Обратить внимание на полярность включения электродов к источнику

напряжения. Равновесный потенциал ок/вос/Pt может быть положительнее электрода сравнения, тогда платиновый электрод подключают к «+» и, увеличивая напряжение, снимают анодную кривую, а уменьшая от  $E_p$  – катодную. Как только  $E$  достигает нуля (В), меняют полюса и продолжают снимать  $E - i$  в отрицательной области потенциалов. При переходе от анодного тока к катодному нужно сменить полярность подключения гальванометра. Данные заносят в таблицу.

5. Пример:  $E_p = +0,30$  В.

6. Анодная кривая (ток принят за отрицательный)

$E_a$ , В	0,3	0,4	0,5	0,6	
$i_a$ , дел	0	-5			

Катодная кривая

$E_k$ , В	0,3	0,2	0,0	-0,1	-0,2
$i_k$ , дел	0	+7			

### Обратимые системы

#### *Система $I_2 / 2I^-$ :*

1. Снять вольтамперную кривую фона – 20 мл 1 М  $Na_2SO_4$ .
2. Добавить 1 мл 0,05 М  $I_2$  в KI, измерить равновесный потенциал и снять поляризационную кривую. Если в катодной области появится предельный участок, добавить еще такое же количество раствора  $I_2$ . Отметить изменения в ходе кривой.

#### *Система $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ :*

1. В стаканчик ввести 20 мл фона – 1 М  $Na_2SO_4$  и снять кривую  $E - i$ .
2. Ввести по 1 мл 0,1 М  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Измерить равновесный потенциал. Снять анодную и катодную поляризационные кривые на вращающемся платиновом электроде.

#### *Система $Fe^{3+} / Fe^{2+}$*

Снять вольтамперную кривую фона – 1 М  $H_2SO_4$  и фона с добавлением 0,01 М  $FeSO_4$  и  $Fe_2(SO_4)_3$ .

### Необратимые системы

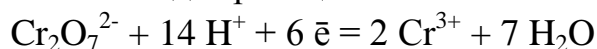
Кислородсодержащие анионы – перманганат, бихромат и ванадат, имеющие большое значение в практике амперометрического и потенциометрического титрования, восстанавливаются на электроде



необратимо.

### *Система $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ :*

Реальный потенциал этой системы сильно зависит от среды. При протекании катодного тока на Pt идет реакция:



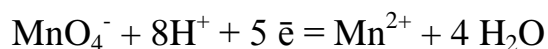
в серной кислоте при концентрации более чем 2 М. Анодный ток обусловлен реакцией  $2\text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$ .

В менее кислых растворах до начала восстановления водорода восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  не происходит.

Снять вольтамперные кривые системы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  на фоне 20 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , введя по 1 мл 0,1 М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

### *Система $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$*

На фоне 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  катодный процесс на платиновом электроде начинается с +1,4 В:



Анодный процесс обусловлен разложением воды

Снять вольтамперные кривые системы на фоне 20 мл 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , введя по 1 мл 0,05 М  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ .

### *Расчеты и обсуждение результатов*

1. Построить графические зависимости  $i$ - $E$  для фона и для каждой окислительно-восстановительной системы. По виду кривых определить вид поляризации и обратимость процесса.

2. Для обратимой системы  $\text{I}_2 / 2\text{I}^-$  построить зависимость перенапряжения от  $\lg i$ . Данные свести в таблицу:

$E_k, \text{В}$	$\eta_k=(E_k - E_p)$	$i_k, \text{А}$	$\lg i_k$	$E_a, \text{В}$	$\eta_a=(E_a - E_p)$	$i_a, \text{А}$	$\lg i_a$

и построить график в координатах  $\eta$  от  $\lg i$ . Рассчитать ток обмена и коэффициенты переноса.

Сделать выводы об обратимости изученных процессов. Какие системы имеют преимущества с точки зрения применения их в анализе?

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

### **Лабораторная работа № 11.**

**Метод инверсионной вольтамперометрии. Определение произведения**

## **растворимости малорастворимых солей методом инверсионной вольтамперометрии. Определение свинца (Pb) в растворе (4 часа).**

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Цель занятия:** определение произведения растворимости малорастворимых солей свинца методом ИВ с ртутно-графитовым рабочим электродом.

**Ход выполнения работы:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

**Краткое содержание работы:** Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) отличается высокой чувствительностью, что дает возможность использовать его для определения произведения растворимости малорастворимых соединений. Известно несколько вариантов этого метода, отличающихся способами введения электроактивного вещества в зону реакции. Наиболее широко применяется метод, основанный на предварительном концентрировании вещества в виде металла на поверхности индифферентного электрода с последующей регистрацией его электрорастворения. Этот метод известен как инверсионная вольтамперометрия металлов (ИВА). Концентрирование вещества (накопление, электроосаждение) проводят при перемешивании раствора в течение строго контролируемого времени. Анодное растворение металла, выделенного на электроде электролизом, осуществляется при линейном изменении потенциала электрода, получая анодную вольтамперную кривую. Максимум на вольтамперной кривой пропорционален концентрации определяемых ионов и зависит от времени концентрирования.

### **Реактивы и оборудование**

1. Насыщенный раствор соли свинца (оксалата, хромата, молибдата и др.)
2. Насыщенные растворы соли свинца с добавками 0,5; 1,0; 1,5 молей нитрата натрия
3. Стандартный раствор свинца (Pb),  $1 \cdot 10^{-4}$  М
4. Нитрат ртути,  $1 \cdot 10^{-4}$  М
5. Раствор соляной кислоты, 0,1 М
6. Аскорбиновая кислота сухая
7. Полярограф. Электроды: катод – графитовый (углеситаловый, стеклоуглеродный), анод – насыщенный каломельный или хлорсеребряный.

### **Методика эксперимента**

1. Получить вольтамперограмму для стандартного раствора свинца в тех же условиях, что и для исследуемого раствора. Для этого стандартный раствор

свинца (II) разбавляют в 100 раз: в колбу на 50 мл берут 0,5 мл  $10^{-2}$  М раствора Pb (II), добавляют 2-3 мл 0,1 М HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Часть раствора наливают в стаканчик на 50 мл, добавляют 2-4 капли  $10^{-4}$  М нитрата ртути (II) и снимают полярограмму без перемешивания раствора в ячейке.

Определяют основные параметры полярограммы – потенциал полуволны и область предельного диффузионного тока.

2. Приготовление исследуемого раствора: в ячейку отбирают 15 мл отфильтрованного исследуемого раствора, добавляют 2-3 мл 0,1 М HCl, 2-4 капли  $10^{-4}$  М нитрата ртути (II), включают мешалку и тщательно перемешивают.

3. Подготовка прибора и электрода: проверяют выполнение закона Ома на полярографе; графитовый электрод промывают дистиллированной водой, затем осторожно, легкими касаниями полируют с помощью фильтра (черной ленты), затем полируют с помощью кальки; обновление поверхности электрода проводят перед каждым новым исследуемым раствором.

4. Съемка полярограмм: на реохорде полярографа выставляют потенциал, при котором ведут накопление свинца на катоде (-0,9 В), соответствующий области предельного тока катодной вольтамперной кривой восстановления свинца (II); включают одновременно поляризацию и секундомер, проводят электроосаждение свинца в течение 1-5 минут, включают развертку напряжения и снимают анодную кривую электрорастворения свинца. Определяют параметры вольтамперной кривой.

5. Количественное определение свинца методом добавок: в ячейку добавляют 0,5 мл стандартного раствора свинца ( $10^{-4}$  М), опыт повторяют, как описано в пункте 4. Определяют параметры вольтамперной кривой, рассчитывают содержание свинца в растворе, на основании полученных данных рассчитывают ПР.

6. Исследование влияния ионной силы на растворимость солей свинца: аналогичные опыты и расчеты проводят с насыщенными растворами свинца, содержащими различное количество сильного электролита (0,5; 1,0; 1,5 М нитрата натрия). Строят график зависимости растворимости соли свинца от величины ионной силы раствора. Рассчитывают ПР.

#### ИНСТРУКЦИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ УНИВЕРСАЛЬНОГО ПОЛЯРОГРАФА ОН-105

1. Прибор с помощью сетевого соединительного кабеля подключают к сети. Органы управления устанавливают, как описано на с.38 описания к прибору. Включают сетевой выключатель. При этом загорается расположенная

рядом сигнальная лампочка, а если находится в ином положении, счетчик возвращается на нуль.

## 2. Снятие нормальной полярограммы (ДС).

Исследуемый раствор готовят согласно инструкциям, устанавливают электроды. С регистрирующего пера снимают защитный колпачок, перо устанавливают в держатель и подъемным рычагом перо опускают до соприкосновения с бумагой. С помощью ручки «ZERO» перо устанавливают на деление 5 бумаги, а затем подъемным рычагом поднимают перо. Переключатели «STARTING POT» и «POT RANGE» устанавливают в соответствии с потенциалом полуволны определяемых веществ. Переключатель «CURRENT SENSIVITY» устанавливают на соответствующую чувствительность с учетом концентраций. как правило, в случае концентрации  $10^{-3}$  моль применяется чувствительность  $10^{-7}$  А/деление; в случае концентрации  $10^{-4}$  моль – чувствительность  $10^{-8}$  А/деление, а в случае концентрации  $10^{-5}$  моль – чувствительность  $10^{-9}$  А/деление.

С помощью нажимных кнопок скорость снятия полярограммы устанавливается нажатием кнопки, соответствующей условиям исследования (для обычных нормальных исследований скорость 10, 4 или 2 см/мин). В течение отрегулированного интервала времени подвижной контакт потенциометра с приводом от двигателя проходит через полный отрегулированный диапазон напряжения 0,5; 1; 2 или 4 В, при этом регистрирующая бумага продвигается всегда на 400 мм. При достижении обоих крайних положений потенциометра привод автоматически отключается.

После выполнения регулировок, зависящих от условий измерения, подъемным рычагом опускают регистрирующее перо на бумагу, нажимают кнопку «CHART» и кнопку «FORM». Выдерживают время, пока перо не достигнет одного из поперечных делений бумаги, и в этот момент нажимают кнопку «STOP». Нажимают кнопки «POT» и «POLAROGRAPHY DC NORM» переключателем «SELECTOR». Наконец, нажатием кнопки «FORM» начинается запись.

После снятия полярограммы нажатием кнопки «POT RESET» поляризующий потенциометр и счетчик автоматически возвращаются в исходное положение, бумага останавливается. При нажатии кнопки «STOP» как бумага, так и счетчик останавливаются в мгновенном положении.

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

## Лабораторная работа № 5.

**Амперметрическое титрование с двумя индикаторными электродами. Определение меди (II), цинка (II) в растворе (4 часа).**

**Цель работы:**

**Метод:** Исследовательский. Работа по индивидуальному заданию.

**Ход выполнения работы:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

**Установление оптимальной величины налагаемого напряжения на индикаторные электроды для обнаружения конечной точки титрования с двумя поляризованными электродами**

Для изучения влияния налагаемого извне на электроды величины  $\Delta E$  на индикаторный ток  $I_{\text{инд}}$ , степени обратимости  $\Delta E/\Delta i$  редокс-пары и выбора оптимальных величин для индикации к.т.т. пользуются установкой с источником и делителем напряжения и регистратором тока в цепи.

**а) изучение редокс-системы  $I_2/I$**

1. В стакан емкостью 100-150 мл вносят 20 мл 5%-ного раствора сульфата калия, 20 мл 2М раствора серной кислоты, 20 мл воды и столько 0,1 М раствора KI, чтобы его концентрация в стакане была  $n \cdot 10^{-4}$  М ( $\approx 2$  капли). Стакан ставят на электромагнитную мешалку, опускают в раствор оба индикаторных электрода и хорошо перемешивают. Бюретку закрепляют над стаканом (бюретку заполнить 0,02 н раствором бихромата калия).

2. На делителе напряжения (потенциометр или барабан полярографа) задают  $\approx 30$  мВ и приступают к измерению тока в цепи с помощью регистратора тока.

3. До добавления из бюретки раствора бихромата калия в электролизер при хорошем перемешивании в цепи должен отсутствовать (либо быть минимальным) остаточный ток, так как в растворе отсутствует сопряженная форма  $I_2$  редокс-пары. Последовательно по 10 капель раствора бихромата калия прибавляют из бюретки к раствору иодида калия и фиксируют возникший индикаторный ток после достижения его постоянства. Продолжают прибавление раствора бихромата калия до тех пор, пока  $I_{\text{инд}}$  не достигнет максимума, а затем не уменьшится постепенно до нуля (или остаточного тока). Вносят еще несколько 5-7 порций титранта и убеждаются, что редокс-пара хром(VI)/хром(III) будучи необратимой, при данной величине  $\Delta E$  не может обеспечить индикаторный ток  $I_{\text{инд}}$  в отличие от пары  $I_2/I$ . По затраченному объему титранта  $V$ , и числу капель определяют объем одной капли.

4. С новыми порциями KI повторяют эксперимент при величине  $\Delta E = 50, 100, 200$  (30-100?) мВ. Результаты измерения  $I_{\text{инд}}$  фиксируют в рабочем журнале и изображают графически в координатах  $I_{\text{инд}}$  (мкА) – число капель (или мл). Из

графика по точке пересечения прямых находят объем титранта, затраченный в к.т.т., а также в точке максимума  $I_{\text{инд}}$ .

#### **б) изучение редокс-пары $Fe(III)/ Fe(II)$**

1. В стакан емкостью 100-150 мл вносят 10 мл 2 м раствора серной кислоты, 20 мл 5%-ного раствора сульфата калия и столько соли железоаммонийных квасцов  $NH_4Fe(SO_4)_2$ , чтобы их концентрация в стакане стала  $\sim 10^{-4}$  М (2 капли 0,1 М раствора) и при необходимости столько воды, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Раствор перемешивают на вращающемся столике.

2. Из бюретки, заполненной  $\sim 10^{-2}$  М раствором соли Мора прибавляют в стакан по 4-5 капель этого раствора и измеряют  $I_{\text{инд}}$  при  $\Delta E = 50$  мВ, поступая так, как указано в п. а). Прибавление раствора соли Мора прекращают после внесения 8-10 порций его (т.е. 40-50 капель). Повторяют эксперимент с новыми порциями испытуемого раствора железа (III) при  $\Delta E = 100, 200, 400$  мВ. Строят графики  $I_{\text{инд}} - n$ , где  $n$  - число капель титранта.

#### **в) изучение редокс-системы $Cr(VI)/ Cr(III)$**

1. В стакан емкостью 100-150 мл вносят 10 мл 2 М раствора серной кислоты, 20 мл 5%-ного раствора сульфата калия, 2 капли 0,1 М раствора хрома (III) и столько воды, чтобы электроды были полностью погружены в раствор. Из бюретки в раствор прибавляют по каплям (порциями по 10 капель)  $10^{-2}$  н раствор бихромата калия и при хорошем перемешивании измеряют  $I_{\text{инд}}$  при  $\Delta E = 100$  мВ, поступая так, как это описано в предыдущем разделе. Опыт прекращают после прибавления 8-10 порций (80-100 капель) раствора бихромата.

2. Повторяют эксперимент каждый раз с новым раствором в электролизере при  $\Delta E = 200$  (100?), 400, 600 мВ и результаты оформляют графически. По данным всех графиков трех экспериментов вычисляют коэффициенты чувствительности ( $\text{tg } \alpha$  - наклон прямых при всех значениях  $\Delta E$ ), величину  $\Delta E / \Delta i$  и обобщают в виде таблицы (см. ниже).

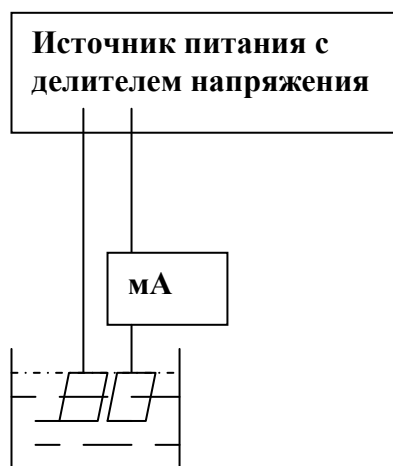
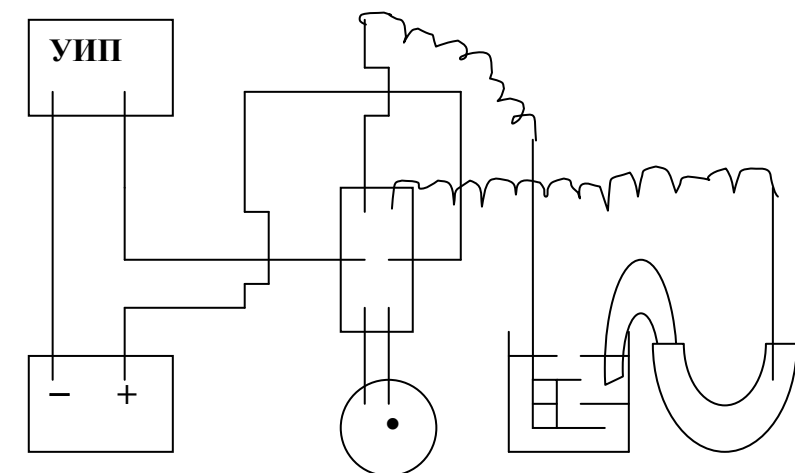


Рис.1. Схема индикационной цепи.



$R \approx 3,3 \text{ кОм}$

рис.2. Схема генерационной цепи.

Таблица 1

Форма записи результатов исследований редокс-систем

Ред окс-пара $\Delta E$ , мВ	Коэффициент чувствительности, $\text{tg } \alpha$			Степень обратимости $\Delta E / \Delta I$		
	I 2/ I	Fe(III)/ Fe(II)	Cr(VI) / H <sub>2</sub> O	I 2/ I	Fe(III)/ Fe(II)	Cr(VI) )/ H <sub>2</sub> O

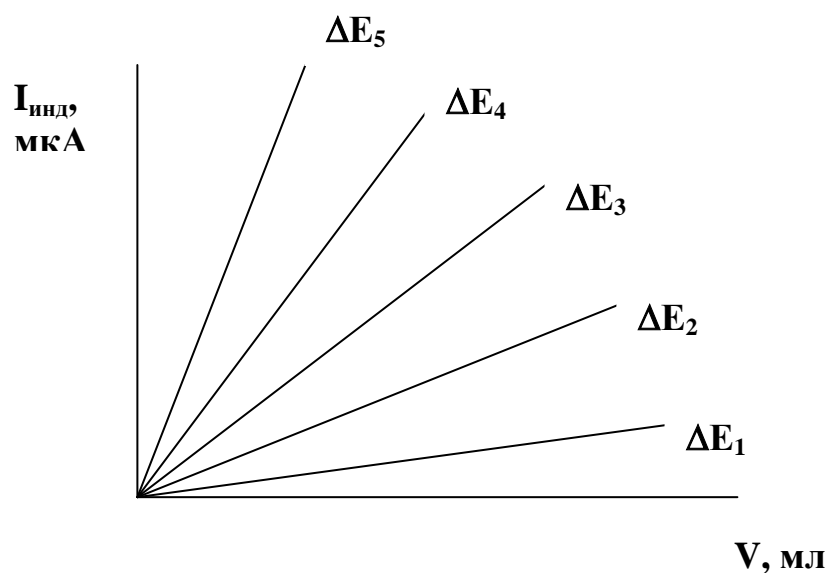


Рис.3. Кривые  $I_{\text{инд}} = \Phi(V)$  при различных значениях  $\Delta E$ , для обратимой системы ок/вос, где  $\Delta E_1 < \Delta E_2 < \Delta E_3 < \Delta E_4 < \Delta E_5$ ,  $C_{\text{ок}} \gg C_{\text{вос}}$  (титранта).

## Вариант 1

### Амперометрическое титрование с двумя поляризованными электродами.

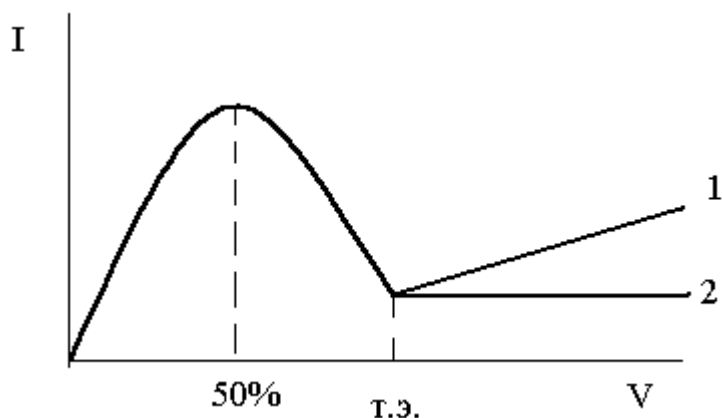
#### Определение ионов меди (II)

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Применить метод АТ с двумя поляризованными электродами для индикации окислительно-восстановительной реакции.

#### ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

В случае амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами на два индикаторных электрода (чаще платиновых) накладывается небольшая разность потенциалов (10-15 мВ). Наличие тока в ячейке связано с электрохимическими процессами на двух электродах. Для полностью обратимой пары максимальный ток будет наблюдаться при соотношении концентраций окисленной и восстановленной формы в объеме раствора, равном единице. Кривая симметрична до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю (см. рис.).

Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима (например, перманганат, бихромат калия), после точки эквивалентности ток остается равным нулю (кривая 2); если пара титранта обратима (йод/йодид), то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия в электродном процессе пары титранта (кривая 1).



Определение ионов меди (II) основано на химической реакции восстановления их йодид-ионами:  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{CuI}$ . Выделившийся йод восстанавливается на платиновом электроде (система  $\text{I}_2/\text{I}^-$  - обратима) и может быть оттитрован раствором тиосульфата натрия (система  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  - необратима).

#### Приборы и реактивы

Амперометрическая установка любого типа.

Платиновые электроды, 2 шт.

Мерная колба на 100 мл.



Пипетка на 20 мл. Микробюретка на 5 мл.  
Стаканы на 50 мл.  
Серная кислота, 1 М раствор.  
Йодид калия, сухой.  
Тиосульфат натрия, 0,05 М раствор.  
Сульфат меди, анализируемый раствор,  $10^{-3}$  М.

### **Выполнение работы**

1. Ознакомиться с инструкцией к установке для амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами.

2. Обработать платиновые электроды азотной кислотой (1:1) и промыть водой.

3. Получить исследуемый раствор в колбе на 100 мл, разбавить его до метки раствором серной кислоты, 1М.

4. Подготовить ячейку для титрования. Для этого взять пробу пипеткой на 20 мл, перенести в сосуд для титрования, добавить примерно 1г йодида калия, раствору дать постоять 3-5 минут для завершения химической реакции.

5. Провести амперометрическое титрование. Для этого погрузить в раствор платиновые электроды, задать напряжение (20-50 мВ) и титровать раствором тиосульфата натрия, регистрируя показания тока после приливания каждой порции титранта (титрант прибавлять по 0,1 мл). Поскольку обратимая система титруется необратимой, значение тока будет сначала возрастать, пройдет максимум и в точке эквивалентности достигает практически нуля. Титрование провести несколько раз.

6. Обработать результаты титрования. Построить кривую титрования в координатах ток-объем титранта, определить объем в точке эквивалентности и по формулам титриметрического анализа рассчитать содержание меди.

7. Обсуждение результатов. Сравнить полученный результат с «истинным» (данные преподавателя) по t-критерию. Обсудить преимущества метода определения метода по сравнению с другими электрохимическими методами.

Выводы.

## **Определение цинка методом амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами и электрохимическим индикатором**

Применить метод АТ с двумя поляризованными электродами с использованием обратимой ок/вос пары для индикации окончания реакции осаждения. Провести амперометрическое титрование путем осаждения цинка ферроцианидом калия в присутствии  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Определение цинка основано на реакции его с  $K_4[Fe(CN)_6]$  с образованием осадка, состав которого в слабокислых некомплексных растворах отвечает формуле  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ .

Для индикации конца реакции в раствор вводят для создания ок/вос пары  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  - электрохимического индикатора. Так как эта система обратима, для протекания заметного тока на электроды накладывают напряжение 200 мВ, начиная с 20 мВ.

Начертите ход кривой АТ раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  в присутствии  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Пока протекает реакция в растворе, тока в системе не (не восстановителя). Подумайте, как определить состав получающегося осадка с  $K_4[Fe(CN)_6]$ , используя метод АТ.

### **Экспериментальная часть**

#### Реактивы и оборудование:

Контрольный раствор соли цинка

0,03 М раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$

0,03 М раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$

Серная кислота,  $H_2SO_4$ , 0,02 М раствор

Азотная кислота,  $HNO_3$ , (1:1) раствор

Сульфат аммония,  $(NH_4)_2SO_4$ , сухая соль.

Комплексон III, 0,05 М раствор

Эриохром черный, индикатор

### **Выполнение работы**

1. Изучить инструкцию к установке для АТ с двумя поляризованными электродами.
2. Обработать платиновые электроды азотной кислотой (1:1) и промыть водой.
3. Собрать установку для титрования.
4. В стаканчик внести 5 мл 0,03 М и 5 мл 0,03 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ , всыпать 0,1г сухой соли сульфата аммония, подкислить серной кислотой до  $pH=2$ . Включить мешалку, опустить электроды.

5. Наложить на электроды напряжение 20 мВ. Наблюдать протекание тока. Проверить влияние напряжения от 20 до 200 мВ, перемешивания, концентрации компонентов ок/вос пары на величину тока. Для проверки последнего к раствору прибавлять порциями исследуемый раствор соли цинка (образуется осадок) и следить за изменением тока. Вылить раствор.

6. В стаканчик внести 20 мл соли цинка (контрольного раствора), 5 мл  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,1 г сульфата аммония, подкислить серной кислотой до pH=2. Включить мешалку, записать начальное значение тока и провести ориентировочное титрование, приливая из бюретки по 1 мл титранта  $K_4[Fe(CN)_6]$  и каждый раз записывая новые значения тока. Провести 2-3 более точных титрования, построить график в координатах ток – объем  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Найти т.э. по резкому возрастанию тока.

7. Для проверки правильности методики АТ 5 мл раствора цинка титруют 2-3 раза комплексом III в аммиачном буферном растворе с индикатором – эриохром черный Т. Определить  $S^2$  и S.

8. Расчеты. Рассчитать концентрацию раствора соли цинка двумя методами. Сравнить точность определения цинка двумя методами (F-критерий). Определить правильность метода АТ, считая, что метод комплексометрического титрования не содержит систематической ошибки (по t-критерию). Определить состав осадка из данных анализа.

#### ***Рекомендация к обработке результатов***

Значение F-критерия для сравнения результатов анализа, полученных разными методами (или на разных приборах, в разных лабораториях), рассчитывается по формуле:

$$F = S_1^2 / S_2^2$$

Где  $S_1^2$  и  $S_2^2$  – дисперсии выборочной совокупности результатов анализа, полученных независимыми методами. Рассчитанное значение F-функции для двух сравниваемых выборок находят как частное, причем оно составлено таким образом, что в числителе всегда находится большая из двух сравниваемых дисперсий. Если рассчитанное значение F на заданном уровне значительно меньше табличного значения  $F_{кр}(f_1, f_2)$  ( $f_1$  соответствует выборке с большей дисперсией), можно считать, что анализы, выполненные двумя методами, сравнимы. Дисперсия рассчитывается по формуле:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1$$

Где  $\mu$  – обозначают « $\mu$ » результатов измерений величины, истинное значение которой  $\mu$ . – среднее значение измеряемой величины. Дисперсия характеризует рассеяние результатов измерений, относительно среднего значения. Их

дисперсии можно рассчитать стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение –СКО) - S:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n - 1},$$

которое обычно и приводят при представлении результатов измерений (анализа) и которым характеризуют воспроизводимость.

Если сравнение дисперсий  $S_1^2$  и  $S_2^2$  с помощью F–критерия показывает, что они значимо не отличаются друг от друга, закономерна постановка вопроса о том, значимо ли различие выборочных средних  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ . Для решения задач подобного рода обычно применяют t–критерий Стьюдента, который рассчитывают по формуле

$$t_{1,2} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{1,2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \text{ где}$$

$S_{1,2}$ - средневзвешенное стандартное отклонение, рассчитываемое по формуле:

$$S_{1,2} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

Рассчитанное значение t–критерия Стьюдента сравнивают с табличным для проверки вероятности ( $P = 0,95$ ) и числе степеней свободы  $f_{1,2} = n_1 + n_2 - 2$ . При соотношении  $t_{\text{расч.}} < t_{\text{табл.}}$  результаты сопоставимы, расхождение незначительно.

### ***Проверка правильности методики***

#### **Реактивы:**

1. Комплексон III, 0,01 н раствор
2. Аммиачный буфер
3. Индикатор, хромоген черный

К 5 мл соли цинка прибавить 5 мл аммиачного буфера, подогреть на плите до  $60^\circ$  и с индикатором – хромоген черный – титровать комплексоном III до синего окрашивания.

### **Инструкция по эксплуатации универсального титратора ОН-407**

#### **в режиме амперометрического детектирования конечной точки**

1. Прибор включать в сеть с помощью сетевого соединительного кабеля и сетевым выключателем «1». Аппаратуру дать прогреться в течение 15 минут.
2. Подготовить к работе измерительную ячейку с соответствующими электродами.

3. Нажать кнопку «2» с надписью «AMP». Ручкой «3» «U<sub>POL</sub>» отрегулировать требуемое напряжение. Величину, показываемую цифровой шкалой ручки следует умножить на два, чтобы получить поляризующее напряжение в милливольтках. Так, например, для установки поляризующего напряжения 50 мВ на шкале ручки следует настроить 025 единиц (надпись «2х»).

4. Чувствительность по току регистрирующего устройства установить ручкой «4» «FSD», чтобы величину тока, соответствующую предельному отклонению регистрирующего устройства получить в микроамперах. Показание шкалы ручки необходимо умножить на 0,01 (в положении X1 ручки «5» «FSD/STD 2»). Так, например, если ручка находится в положении «500» предельному отклонению регистрирующего устройства соответствует сила тока 5 мкА. Плавная регулировка чувствительности при изменении тока производится ручкой «5» «FSD/STD 2». Нанесенные величины означают величины напряжения, соответствующие полной шкале в том случае. Если ручка «5» «FSD/STD 2» находится в положении, соответствующему делению шкалы «1», на величину, соответствующую настройке ручки, необходимо умножить величину, отрегулированную на переключателе диапазонов измерения «4». Так, например, если переключатель «4» перевести в положение 1000 мВ, а ручку «5» совместить с делением шкалы 0,75, то предельное отклонение шкалы регистрирующего устройства будет  $0,75 \times 1000 = 750$  мВ. Установку на нуль регистрирующего устройства можно выполнить ручкой «6» «ZERO».

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

### Лабораторная работа № 13.

**Кулонометрическое определение тиосульфата натрия с амперометрическим обнаружением конечной точки титрования (4 часа).**

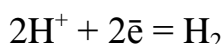
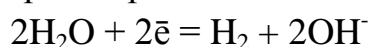
**Цель работы:** применить метод амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами для индикации к.т.т. при кулонометрическом титровании по реакциям окисления восстановления.

**Ход выполнения работы:** студенты получают у преподавателя индивидуальную задачу. Проводят самостоятельно определение, ознакомившись предварительно с методическими указаниями и разобрав с преподавателем ход выполнения работы.

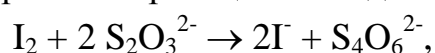
**Краткое содержание работы:**

## Обоснование методики

При кулонометрическом титровании раствора тиосульфата йодом концентрация промежуточного реагента – йодида – в этом растворе должна быть такова, чтобы электрогенерация йода осуществлялась со 100% эффективностью тока. Поскольку тиосульфат-ион при соответствующей величине тока генерации в этих условиях на аноде не может окисляться, то единственной электрохимической реакцией в анодной камере, содержащей тиосульфат- и йодид-ионы является окисление на аноде йодида:  $2\Gamma \rightarrow \text{I}_2$ . В катодной камере, содержащей фоновый электролит – сульфат калия, происходит восстановление воды на катоде (если раствор нейтрален) или восстановление  $\text{H}^+$ -ионов, если раствор слабокислый (забуференный):



Параллельно с этими электрохимическими реакциями в электрохимической ячейке протекает реакция в анодной камере:



что приводит к регенерации йодид-ионов (т.е. практическая концентрация йодида в анодной камере остается постоянной), благодаря чему в одном и том же анолите можно не один раз повторять кулонометрическое титрование новых порций тиосульфата. Система  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  необратима и при сравнительно малых значениях  $\Delta E$  при биамперометрической индикации к.т.т. индикаторный ток в присутствии этой системы до точки эквивалентности не появится, между тем как система  $\text{I}_2/\Gamma$ , будучи обратимой, как это было выяснено экспериментально выше, позволяет налагать на индикаторные электроды небольшое напряжение и проследить за изменением  $I_{\text{инд}}$ , возникающего за т.э. (возрастающая кривая амперометрического титрования).

## Выполнение работы

1. Изучить инструкцию к установке для кулонометрического титрования с индикацией к.т.т. методом амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами.

2. Собрать установку для титрования. Генераторные электроды подключают к генерационной цепи (рис.2). В анодную камеру электролизера вносят 20 мл 5%-ного раствора сульфата калия, 20 мл 0,1 М раствора йодида калия, 10 мл воды, несколько капель 2 М раствора серной кислоты. Катодную камеру также заполняют 5%-ным раствором сульфата калия (возможно в данном случае также совмещение катодной и анодной камер). Включают мешалку, тщательно перемешивают раствор. Бюретку заполняют исследуемым

раствором тиосульфата, полученным от преподавателя в мерной колбе на 100 мл, доведенным до метки дистиллированной водой. В анодную камеру из бюретки приливают определенную порцию испытуемого раствора (3-6 мл) и снова перемешивают.

3. Индикаторные электроды подключают к индикаторной цепи. Приступают к кулонометрическому титрованию при  $I = 23-6$  мА, до тех пор пока  $I_{\text{инд}}$  не начнет возрастать.

4. Образующийся избыток йода при каждом титровании перед последующими титрованием восстанавливают тиосульфатом натрия или изменением знаков генераторных электродов.

**Примечание:** при работе на универсальном титраторе кривая титрования записывается автоматически (см. описание прибора).

5. 4. Расчеты. По полученным данным кулонометрического титрования рассчитывают содержание тиосульфата натрия (в граммах) в 100 мл исследуемого раствора, представляя результаты анализа с обычными метрологическими характеристиками (дисперсия, доверительный интервал).

Выводы.

Литература.

### ИНСТРУКЦИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ УНИВЕРСАЛЬНОГО ТИТРАТОРА ОН-407 В РЕЖИМЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

1. Прибор включить в сеть с помощью сетевого соединительного кабеля и сетевым выключателем «1», прогреть не менее 15 минут.

2. Подготовить к работе измерительную ячейку. Подключить генераторную ячейку: анод к разъему «GEN<sub>+</sub>», катод – «GEN<sub>-</sub>».

3. Нажать кнопку «COUL/BUR», этим включен режим кулонометрического титрования.

4. С помощью переключателей «GEN» установить требуемую силу генераторного тока. При пользовании ячейки и электродов, поставляемых в качестве принадлежностей аппарата силы генераторного тока 25,7 мА и 51,5 мА применяются редко.

5. На кривой титрования данная длина бумаги (по отношению к количеству микромолей вещества) зависит, с одной стороны, от применяемой силы генераторного тока, а с другой стороны – от настроечной скорости продвижения регистрационной бумаги. Эта зависимость приведена в таблице:

Скорость	1	2	4	8	1	3	6
----------	---	---	---	---	---	---	---

регистрационной бумаги, см/мин					6	2	4
I <sub>GEN</sub> , mA							
1,6	1	2	4	8	1	3	6
3,2	0	1	2	4	6	2	4
6,4	,5	0	1	2	8	1	3
12,9	0	,5	0	1	4	6	2
25,7	,25	0	,5	0	2	8	1
51,5	0	,25	0	,5	1	4	6
	,125	0	,25	0	0	2	8
	0	,125	0	,25	,5	1	4
	,06	0	,125				2
	0	,06					
	,03						

Цифры, приведенные в таблице, означают длину бумаги в см, соответствующую 1 ммоль вещества.

6. Установить требуемое значение предварительного восприятия конечной точки с помощью переключателя «ANTICIPATION» (эту величину следует определить для каждого типа титрований эмпирическим путем). В положении «0» отсутствует предварительное восприятие конечной точки, в положениях №...7 включено предварительное восприятие, нарастающее с нарастающим числом (цифры означают произвольные единицы).

7. В ходе титрования регистрирующее перо перемещается либо в направлении нарастающих делений шкалы (слева направо), что происходит, например, при титровании кислот или наоборот (справа налево) в случае титрования щелочей. Это учитывается в случае титрования до конечной точки, так как коммутационная цепь только в том случае работает правильно. Установка производится с помощью кнопочного переключателя «DECR./INCR.». В случае нарастающего отклонения («INCR») кнопочный переключатель должен находиться в нажатом состоянии, в случае убывающего («DECR») в отпущенном состоянии. Ошибочная установка этого кнопочного переключателя может вызвать то, что титрование не может запускаться кнопкой «START/STOP». Режим титрования «до конечной точки» включается нажатием кнопки «E.P./OVER». В этом случае индикатор показывает число микромолей, генерированных до конечной точки, а счет прекращается при достижении конечной точки. В этом режиме работы в нажатом положении кнопки «FEED E.P./OVER» при достижении конечной точки аппарат размыкает генераторный ток и выполняет титрование до конечной точки. В противном



случае генерирование продолжается и после достижения конечной точки, а регистрирующее устройство вычерчивает истинную кривую титрования (перетитрование).

В положении «OVER» кнопки «E.P./OVER» генераторный ток протекает независимо от положения кнопочного переключателя «FEED.E.P./OVER» до тех пор пока титрование не останавливается нажимной кнопкой «START/STOP». Индикатор после остановки титрования показывает полное количество генерированного реагента.

8. После установки всех требуемых параметров, после нажатия кнопок «FEED» и «CHRT» титрование включается нажатием кнопочного переключателя «STOP/START». При этом начинает протекать генераторный ток, а регистрационная бумага начинает перемещаться со скоростью, отрегулированной в ряде нажимных кнопок. Положение кнопки «ANTICIPATION» изменяет скорость продвижения бумаги. Изложенное выше действительно в каждом случае, независимо от подобранного метода детектирования конечной точки. Кроме того, до начала титрования необходимо отрегулировать и органы управления, связанные с детектирование конечной точки в зависимости от применяемого режима работы (потенциметрическое детектирование конечной точки с измерением pH или мВ, биопотенциметрическое детектирование конечной точки, амперометрическое детектирование конечной точки).

9. При амперометрическом детектировании конечной точки обслуживание аппарата аналогично с одним или двумя индикаторными электродами. Нажать кнопку «AMP.». Ручкой «U<sub>POL</sub>» отрегулировать требуемое поляризующее напряжение. Чувствительность по току регистрирующего устройства установить ручкой «F.S.D.». Установку на нуль регистрирующего устройства можно выполнить ручкой «ZERO». При титровании с двумя индикаторными электродами в конечной точке титрования, но до конечной не протекает. В таких случаях принципиально не может применяться предварительное восприятие конечной точки. На практике, в случае серийных измерений, измерение может быть выполнено таким образом, что конечную точку устанавливает для перетитрования на нарастающий участок после конечной точки. В этом случае обеспечена возможность предварительного восприятия конечной точки, однако, результат первого титрования ошибочный и нельзя принимать во внимание. Настройка остальных органов управления аналогична изложенным выше.

10. При потенциметрическом детектировании конечной точки нажать кнопку для выборов режимов работы «pH/mV», а также «STDBY». Индикаторный электрод индикаторный цепи присоединить к разъему «IND».

Электрод сравнения – «REF». В случае применения комбинированного электрода разъем REF остается свободным. Электроды установить в отверстие держателя ячейки. При потенциометрическом детектировании конечной точки с измерением рН применяют рН-чувствительный комбинированный электрод без диафрагмы типа ОН-8513. Перед измерением электрод следует подготовить и согласовать с аппаратом с применением двух буферных растворов, величины рН которых находятся в пределах применяемого для измерения диапазона рН. Требуемый диапазон измерения отрегулировать на шкале «рН» ручки для регулировки чувствительности «F.S.D.». В нажатом состоянии кнопки «STDBY» стрелку регистрирующего устройства установить ручкой «SET STD 1» в положение соответствующего величине рН первого стандартного раствора (9,1). В измерительную ячейку залить около 20 см<sup>3</sup> первого стандартного буферного раствора, включить мешалку, отрегулировать скорость перемешивания. Повторным нажатием отпустить кнопку «STDBY», при этом перемещается стрелка регистрирующего устройства. Стрелку возвратить в предыдущее положение (например, деление 71 для рН=9,1) с помощью ручки «STD 1». Нажать кнопку «STDBY». Остановить мешалку, удалить измерительную ячейку, промыть рН-чувствительный электрод и мешалку дистиллированной водой. Фильтровальной бумагой осторожно высушить измерительный электрод. Затем в ячейку залить около 20 см<sup>3</sup> второго стандартного буферного раствора, ячейку установить на свое место и запустить мешалку. Отпустить кнопку «STDBY», а стрелку регистрирующего прибора ручкой «F.S.D/STD 2» установить значение, соответствующее величине рН второго буферного раствора (например, деление шкалы 2 при диапазоне 2...12). Нажать кнопку «», после чего не изменять положение органов управления «SET STD.1», «STD1» и «F.S.D/STD 2». Из ячейки удалить буферный раствор, промыть и осторожно высушить электроды. В случае титрования до конечной точки кривую рекомендуется разместить на регистрационной бумаге так, чтобы участок кривой перед конечной точкой заполнял всю ширину бумаги и чтобы конечная точка находилась на краю бумаги. С помощью ручки «END POINT» отрегулировать величину рН, соответствующую конечной точке (эта величина определяется в простых случаях расчетом или пробным титрованием). Цифровая шкала ручки «END POINT» показывает десятикратное от отрегулированного деления шкалы. Так, например, в конечной точке величина рН равна 7,0, а этому на регистрируемом устройстве соответствует 50 делений шкалы, следовательно, на цифровой шкале, встроенной в ручку «END POINT» необходимо установить 500 делений шкалы. Коммутация происходит при делении шкалы 50.0 (надпись «0,1X»). В случае титрования до конечной точки кнопочный переключатель «INCR./DEC.R.» следует перевести в положение,

соответствующее типу титрования.

Если следует снять производную кривую титрования, необходимо нажать кнопку «DER». Исходное положение стрелки регистрирующего устройства в данном случае можно установить ручкой «ZERO».

После установки всех органов управления и если проба находится в ячейке, отпустить кнопку «STDBY» и запустить титрование нажатием кнопки «START/STOP».

11. При измерении мВ установки органов управления за исключением операции согласования аналогично изложенным при измерении рН. С помощью переключателя «F.S.D.» установить диапазон измерения аппарата. Нанесенные величины означают величины напряжения, если ручка «F.S.D./STD 2» находится в положении, соответствующей делению шкалы «1». Это ручки обеспечивают возможность плавной регулировки чувствительности при измерениях напряжения.

Для калибровки регистрации абсолютных мВ короткозамыкающий штекер (044343096), входящий в комплект принадлежностей, подключить к гнезду «IND», а ручкой «STD 1» регистрирующее перо установить на нулевую точку шкалы. Предусмотрена возможность и для регистрации относительных мВ (разности напряжения). В этом случае применяемый для калибровки источник напряжения (например, нормальный элемент, эталонная ячейка, настроенная на конечную точку титрования и т.д.) подключить к разъему «IND 2» соответственно «REF». Ручкой «STD 1» регистрирующее перо можно установить на произвольную точку шкалы, а этим обеспечивается, что конечная точка титрования находилась на целесообразно выбранном месте шкалы.

12. При биопотенциометрическом детектировании конечной точки через пару индикаторных электродов должен протекать ток постоянной силы, а регистрируется напряжение между ними. Для измерения не может применяться стеклянный электрод или другой электрод, сопротивление которого превышает МОМ.

Нажать кнопку с надписью «VIP». Ручкой с надписью « $i_{pol}$ » отрегулировать требуемую силу поляризующего тока (оптимальное значение следует определить эмпирическим путем). Установки всех остальных органов управления и согласования выполнить аналогично изложенному выше.

**Задание на дом:** Подготовка сообщения о полученных результатах.

**Вопросы контрольного занятия по теме:**  
**"Спектроскопические методы анализа"**

1. Основные характеристики электромагнитного излучения (частота, длина волны, энергия, волновое число). Классификация спектроскопических методов.

2. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях. Величины, характеризующие поглощение. Спектр поглощения, как основная качественная характеристика вещества.

3. Методы количественного анализа: сравнения, добавок, градуировочного графика, дифференциальный метод.

4. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Молярный коэффициент поглощения, его физический смысл. Свойство аддитивности оптической плотности. Отклонения от основного закона светопоглощения и способы их устранения.

5. Устранение влияния мешающих ионов. Анализ многокомпонентных систем. Выбор оптимальных условий спектрофотометрических определений. Уравнения Фирордта.

6. Спектрофотометрическое титрование. Выбор длины волны. Определение точки эквивалентности. Титрование многокомпонентных систем.

7. Люминесцентный анализ. Основные физические характеристики люминесценции. Основные законы люминесценции: правило Каши, закон Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина, закон Вавилова. Энергетический и квантовый выход люминесценции. Тушение люминесценции. Качественный и количественный люминесцентный анализ.

8. Методы атомной спектроскопии, основные положения методов. Типы атомизаторов, применяемых в атомной спектроскопии. Пламена, физико-химические процессы в пламени. Качественный и количественный анализ методами атомной спектроскопии. Факторы, влияющие на величину сигнала и аналитические характеристики метода.

9. Физические (спектральные) методы анализа. Основы методов. Методы спектроскопии в инфракрасной области спектра электромагнитного излучения. Методы комбинационного рассеяния. Физические основы ИК-спектроскопии и метода КР. Качественный и количественный анализ методами ИК-спектроскопии и КР. Методы рефрактометрии, интерферометрии, нефелометрии и турбидиметрии.

10. Рентгеновская спектроскопия. Рентгеновский спектр. Источники возбуждения спектра. Качественный и количественный анализ методами рентгеновской спектроскопии. Практическое применение метода.

11. Хроматографические методы анализа. Классификация хроматографических методов анализа. Методы газовой хроматографии. Механизм процесса разделения. Подвижные и неподвижные фазы в газовой хроматографии. Детекторы.

12. Методы жидкостной хроматографии. Классификация методов. Механизм разделения в жидкостной хроматографии. Подвижные и неподвижные фазы.

13. Применение хроматографических методов анализа. Детекторы.

**Вопросы контрольного занятия по теме: «электрохимические методы анализа»**

1. Электрохимическая цепь (ячейки). Потенциометрия. Уравнение Нернста, использование его для расчетов потенциала и концентрации веществ в растворе.

2. Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования.

3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Кривые титрования.

4. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

5. Методы измерения ЭДС, определение конечной точки титрования и расчет результатов анализа.

6. Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Индикаторные электроды. Ионометрия.

7. Классификация ионно-селективных электродов. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

1. Ионные равновесия в растворах. Справочные таблицы : учебное пособие / Р. Н. Золотарь, Л. И. Соколова ; Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии.

**Заглавие**

Ионные равновесия в растворах. Справочные таблицы : учебное пособие / Р. Н. Золотарь, Л. И. Соколова ; Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии.

**Место публикации**

Владивосток : Изд-во Дальневосточного университета , 2005.

**Издатель**

Изд-во Дальневосточного университета

**Год**

2005.

**Физическое**

78 с.

**описание**

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:237183&theme=FEFU>

Методы идентификации ионов в растворах : учебное пособие для химического факультета Института химии и прикладной экологии / Р. Н. Золотарь ; Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии.

**Заглавие**

Методы идентификации ионов в растворах :

учебное пособие для химического факультета  
Института химии и прикладной экологии / Р. Н.  
Золотарь ; Дальневосточный государственный  
университет, Институт химии и прикладной экологии.

<b>Место публикации</b>	Владивосток : Изд-во Дальневосточного университета , 2005.
<b>Издатель</b>	Изд-во Дальневосточного университета
<b>Год</b>	2005.
<b>Физическое описание</b>	89 .

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:231955&theme=FEFU>

Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Практическое  
руководство : учебно-методическое пособие для химического факультета / Г. И.  
Маринина, Е. Ф. Радаев, Н. Г. Хуззятова.

<b>Заглавие</b>	Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство : учебно- методическое пособие для химического факультета / Г. И. Маринина, Е. Ф. Радаев, Н. Г. Хуззятова.
-----------------	---

<b>Место публикации</b>	Владивосток : Изд-во Дальневосточного университета , 2004.
<b>Издатель</b>	Изд-во Дальневосточного университета
<b>Год</b>	2004.
<b>Физическое описание</b>	56 с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:6426&theme=FEFU>