

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет"**

Факультет естественных наук

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор

Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

**Анализ объектов.
Пробоотбор и пробоподготовка.**

**Модульная программа лекционного курса,
семинаров, практикума и самостоятельной работы
студентов**

Курс 4-й, VIII семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 4 курса факультета естественных наук, направление подготовки 020100 «Химия (бакалавр)». В состав пособия включены: программа курса лекций и семинаров, лабораторные работы по микрометодам элементного анализа органических соединений и по термическим методам анализа, наборы контрольных вопросов и примеры расчетных заданий для самостоятельной работы студентов, вопросы билетов, предлагаемых на экзамене.

Составители

д.х.н., проф. Корнев С.В., д.х.н., проф. Логвиненко В.А., д.х.н., ст. преп. Фадеева В.П.

© Новосибирский государственный университет, 2014

Содержание

Аннотация рабочей программы.....	4
1. Цели освоения дисциплины.....	4
2. Место дисциплины в структуре ООП.....	5
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины.....	6
4. Структура и содержание дисциплины.....	7
Рабочий план	8
Программа курса лекций.....	9
Программы практикумов (семинаров).....	10
Рекомендованная литература	14
Примеры экзаменационных билетов.....	16

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Данная дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой аналитической химии.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с особенностями объектов химического анализа и пробоподготовки, для различных методов химического анализа, а также предполагает получение студентами основных навыков работы в области микроанализа органических веществ и термического анализа.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-15, профессиональных компетенций ПК-2, ПК-4, ПК-6, ПК-7 ПК-8, ПК-9.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: чтение лекций, проведение семинарских занятий, проведение практикума, прием зачетов по практикумам и экзамена, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Итоговый контроль. Зачет по практическим модулям «Количественный элементный анализ органических веществ и материалов», «Термический анализ». Дисциплина завершается устным экзаменом, по итогам которого студент получает оценку.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы (108 академических часов). Программой дисциплины предусмотрены 14 лекционных часов, 36 часов практических занятий, 58 часов самостоятельной работы.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» предназначена для ознакомления студентов с принципами классификации объектов химического анализа как продуктов природных и

технологических процессов, а также по их характеристическим химико-аналитическим свойствам; для формирования четкого понимания возможностей проведения аналитических процедур, связанных с особенностями химического состава и методов анализа природных объектов и продуктов их переработки, конструкционных и функциональных материалов, объектов биологии, медицины, фармакологии, продуктов сельского хозяйства, пищевых продуктов, а также объектов окружающей среды. Кроме того в рамках этого курса студенты получают навыки практической работы в области элементного и термического анализа.

Курс состоит из трех частей. В курсе лекций первой части, помимо указанных выше составляющих, рассмотрены особенности анализа объектов с неизвестным химическим составом. Приведены общие сведения о процессах и методах пробоотбора и пробоподготовки. Рассмотрены основные методы разложения навесок (аликвот) анализируемых проб, методы разделения, маскирования и концентрирования, применяемые при химическом анализе разнообразных веществ и материалов. Вторая часть состоит из семинарских и практических занятий и предназначена для ознакомления студентов с основополагающими принципами пробоподготовки и методов элементного микроанализа органических соединений, приобретением практических навыков работы при работе на современном аналитическом оборудовании. Основной целью этого раздела является формирование у студентов системы теоретических понятий и категорий в области элементного анализа органических соединений, его прикладных аспектов. В третьей части, состоящей из семинарских занятий и практикума, даются ключевые понятия и навыки термического анализа, включая основы дифференциального термического анализа, сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дилатометрии. Кроме того, в этой части предусмотрено выполнение теоретических (расчетных) заданий для формирования у студентов навыков математической обработки полученных экспериментальных данных.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) бакалавр). Дисциплина

«Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- физическая химия;
- неорганическая химия;
- органическая химия;
- аналитическая химия.

Результаты освоения дисциплины «Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- научно-исследовательская практика;
- итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:

Общекультурные компетенции:

- использует основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);
- умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);
- владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);
- обладает способностью в условиях развития науки и техники к критической переоценке накопленного опыта и творческому анализу своих возможностей (ОК-15).

Профессиональные компетенции:

- владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);
- обладает навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);

- обладает базовыми навыками работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);
- имеет опыт работы на современном стандартном оборудовании, применяемом в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7);
- владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);
- владеет методами безопасной работы в химической лаборатории и обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-9).

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины «Анализ объектов. Пробоотбор и пробоподготовка» составляет 2 зачетных единицы, всего 72 академических часа.

Рабочий план (распределение нагрузки по темам и видам работ)

Наименование разделов и тем	Количество часов			
	Лекции	Лабораторный практикум	Самостоятельная работа	Контроль
Объекты химического анализа	6	-	4	
Пробоотбор и пробоподготовка	8	-	6	
Количественный элементный анализ органических веществ и материалов	-	18	10	
Термический анализ в химии координационных соединений	-	18	10	
Зачет			4	2
Экзамен			18	4
Итого по курсу:	14	36	52	6

** В рамках практикумов предусмотрены теоретические семинары в объеме половины всей нагрузки по практикумам.*

Рабочий план (по неделям весеннего семестра).

Неделя	Темы занятий
	Лекции
1	1. Классификация объектов химического анализа.
2	2. Природные объекты и продукты их переработки.
3	3. Вещества и материалы – наукоемкие продукты высоких технологий.
4	4. Отбор и приготовление проб.
5	5. Отбор и приготовление проб (продолжение).
6	6. Подготовка пробы к анализу.
7	7. Разделение, маскирование, концентрирование.
	Практикум
8	Термический анализ: история метода, современные методики анализа и современная аппаратура ТГ, ДТА, ДСК.
9	Изучение кинетики гетерогенных процессов термоаналитическими методами.
10	Современные компьютерные программы для кинетического анализа.
11	Элементный количественный анализ для идентификации, определения состава и чистоты органических соединений. Определение азота. Метод Кьельдаля.
12	Определение кислорода в органических соединениях. Развитие и принцип метода. Определение гетероэлементов в органических веществах.
13	Автоматические методы одновременного определения углерода, водорода, азота, серы и кислорода в органических соединениях.
14-15	Зачет и экзамен.

Программа курса лекций

1. Объекты химического анализа.

Общие сведения, классификация. Классификация объектов химического анализа как продуктов природных и технологических процессов. Иные классификационные признаки объектов анализа. Классификация объектов по признакам, важным для аналитической химии. Химический состав объектов анализа. Иерархическая структура представлений о химическом составе вещества. Пространственная структура объектов анализа.

Объекты неизвестного состава. Археологические находки пазырыкской культуры Горного Алтая (VI-II вв. до н.э.). Выбор методов и методик химического анализа различных объектов, в т. ч. неизвестного состава. Этапы и стадии химического анализа. Достоверность результатов химического анализа. Задачи химического анализа – традиционные и новые.

Природные объекты и продукты их переработки. Кларковые содержания элементов. Природные объекты. Продукты переработки минерального сырья. Особенности химического состава и методов анализа природных объектов и продуктов их переработки. Важные факторы, требующие постоянного внимания при анализе минерального сырья и продуктов его переработки. Стандартные образцы состава минеральных веществ. Нефть. Уголь. Газы земной коры.

Вещества и материалы – наукоемкие продукты высоких технологий. Химические реактивы. Проблема чистоты материалов. Специфические требования к чистоте материалов. Основные источники погрешности результатов анализа высокочистых веществ. Аппараты и устройства для анализа веществ особой чистоты. Материалы - конструкционные (строительные) и функциональные. Полимеры. Анализ материалов. Объекты биологии, медицины, фармакологии. продукты сельского хозяйства, пищевые продукты. объекты окружающей среды.

2. Пробоотбор и пробоподготовка.

Основные термины и определения. Отбор пробы. Проба. Представительная проба. Погрешность пробоотбора. Пробоподготовка. Навеска. Аликвота. Партия (вещества или материала). Характер ра-

бот при изготовлении проб. Оценка требуемого размера пробы (навески) материала. Кто должен отбирать и готовить пробу для химического анализа?

Подготовка пробы к анализу. Вода в пробах. Высушивание образцов. Разложение навесок (аликвот) анализируемых проб. Растворители и условия растворения. Термическое разложение проб

Разделение, маскирование, концентрирование. Методы разделения масс компонентов. Разделение вещества фаз, компонентов фаз и фрагментов компонентов. Разделение других аналитических сигналов. Концентрирование. Методы разделения и концентрирования. Методы разделения смесей твердых фаз.

Программы практикумов (семинаров).

1. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов.

Роль элементного количественного анализа для идентификации, определения состава и чистоты органических соединений. Классы органических соединений; функциональные группы. Микрометоды анализа. Весы и взвешивание. Основы классического метода определения углерода и водорода в органических соединениях. Оксидно-каталитические композиции для разложения органических соединений. Метод одновременного гравиметрического определения углерода, водорода и гетероэлементов (галогены, сера, фосфор, металлы). Особенности метода. Гетероэлементы, определяемые одновременно с углеродом и водородом, их взвешиваемые формы. Определение углерода и водорода в трубке с постоянным наполнением, значение оксидно-каталитического наполнения. Особенности определения углерода и водорода во фторорганических соединениях. Аппаратура и реагенты, применяемые при гравиметрическом определении углерода и водорода.

Определение азота. Метод Кьельдаля, основа метода. Катализаторы и окислители, используемые в методе. Классы соединений, для которых рекомендован и не рекомендован метод Кьельдаля. Определение азота универсальным методом Дюма-Прегля-Коршун. Сущность метода. Аппаратура и реагенты.

Определение кислорода в органических соединениях. Развитие и принцип метода. Способ очистки транспортного газа в методе, вы-

бор контактного вещества. Гравиметрический метод определения кислорода. Устранение мешающего влияния галогенов, серы при определении кислорода. Аппаратура.

Определение гетероэлементов в органических веществах. Методы пробоподготовки: разложение кислотами; разложение в колбе, наполненной кислородом; разложение сплавлением. Характеристика каждого метода разложения. Определение элементов после разложения в колбе, наполненной кислородом: хлор и бром – визуальное меркуриметрическое титрование; йод – йодометрическое титрование; сера – барийметрическое титрование; фтор – спектрофотометрически по комплексу лантан-фтор-ализарин-комплексон; фосфор – в виде фосфорнованадиевомолибденового комплекса.

Автоматические методы одновременного определения углерода, водорода, азота, серы и кислорода в органических соединениях. Основные принципы автоматических методов CHN-анализа. Подготовка проб к анализу. Взвешивание. Ввод проб в реактор Реакционный блок, его наполнение. Удаление мешающих элементов. Разделительная часть и детектирование. Обработка полученных данных. Коммерческие анализаторы для определения CHNSO. Их разновидности и различия: разложение проб, газы-носители, разделение продуктов, способы детектирования. Условия для определения кислорода, серы. Метрологическое обеспечение количественного элементного анализа органических соединений.

Примеры лабораторных работ.

Определение массовой доли хлора или брома в органических соединениях методом меркуриметрического титрования после разложения вещества в колбе, наполненной кислородом.

Контрольные вопросы:

- Какие галогенсодержащие продукты образуются при сжигании галогенсодержащих веществ в колбе, наполненной кислородом?
- В какой среде (рН) проводят меркуриметрическое титрование галогенид-ионов., на чем оно основано?
- Какой применяют индикатор, какой переход окраски индикатора, сколько времени она устойчива?
- Какие металлы мешают определению галогенов по этой методике и как можно устранить это влияние?

Определение массовой доли углерода, водорода и азота в орга-

нических соединениях на автоматическом CHN-анализаторе фирмы «Carlo Erba Instruments», модель 1106.

Контрольные вопросы:

- Какие массы проб вводят в элементный анализатор и какого класса весы применяют?
- Проверка правильности работы прибора.
- Варианты заполнения окислительного реактора в CHN-элементном анализаторе. Роль каждого компонента
- Какие реагенты применяют для удаления мешающих элементов – NaI, S, P, металлов– в автоматических анализаторах?
- Какие продукты образуются в элементном анализаторе после разложения веществ и возможные варианты их разделения?
- Почему наиболее рациональным детектором в анализаторе является катарометр?

2. Термический анализ в химии координационных соединений, кластерных соединений и супрамолекулярных соединений.

Термический анализ. Наиболее распространенные методики при линейном нагреве (температурная кривая, дифференциальный термический анализ, сканирующая калориметрия, термогравиметрия, дифференциальная термогравиметрия, термомеханический анализ (дилатометрия): Т, ДТА, ТГ, ДТГ, ДСК, ТМА). Термический анализ с контролируемой скоростью разложения; квазиравновесная (квази-изотермическая квази-изобарная) термогравиметрия (СRТА, SСТА). Современная аппаратура. Термодинамика. Дифференциальный термический анализ, классическая и сканирующая калориметрия; определение тепловых эффектов и теплоемкости. Информативность методов термического анализа. Понятие о «термической устойчивости» соединений при нагревании. Исследуемые процессы в химии конденсированных тел (жидкое и твердое тело): фазовые переходы (испарение, сублимация, плавление и кристаллизация), реакции термической диссоциации (обратимое разложение), пиролиз (необратимое

разложение), – на большом числе примеров из химии координационных соединений и супрамолекулярных соединений.

Изучение кинетики гетерогенных процессов термоаналитическими методами. Химия твердого тела и кинетика гетерогенных реакций. Существующие теоретические подходы к описанию кинетики гетерогенных реакций. Дисперсионная кинетика. Методология третьего закона (чисто термодинамический подход). Значащие кинетические константы. Формальная кинетика. Кинетические уравнения (процессы зародышеобразования и роста зародышей, химические реакции на межфазной границе, диффузионные процессы). Применяемые экспериментальные методики (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК), требования к постановке эксперимента при изучении кинетики термического разложения. Примеры методов расчета кинетических параметров; интегральный и дифференциальный методы, основанные на одной экспериментальной термической кривой.

Современные компьютерные программы для кинетического анализа. Изоконверсионный метод расчета «Model free», основанный на совместной обработке нескольких термоаналитических кривых и не требующий предварительного знания кинетического уравнения. Современные компьютерные программы для расчета кинетики процессов термического разложения.

Примеры лабораторных работ.

1. Изучение термического разложения координационного соединения (или соединения включения) термогравиметрическим методом (термовесы Netzsch) в среде инертного газа.

2. Изучение термического разложения координационного соединения (или соединения включения) методом сканирующей калориметрии (прибор DSC фирмы Netzsch).

3. Изучение процесса плавления (и затвердевания) соединения методом сканирующей калориметрии (прибор DSC фирмы Netzsch).

Примеры расчетных заданий для самостоятельной работы (с компьютером).

Расчетное задание 1:

1. Обработать экспериментальные данные термогравиметрии (кривые потери массы при нескольких скоростях нагрева) для кинетического анализа процесса термического разложения соединения

включения. Найти кинетическое уравнение и рассчитать кинетические параметры. Оценить величины ошибок в расчете этих параметров. Использовать компьютерную программу Netzsch Thermokinetics.

Расчетное задание 2:

1. Обработать экспериментальные данные термогравиметрии (кривые потери массы при нескольких скоростях нагрева) для кинетического анализа процесса дегидратации кластерного соединения. Найти кинетическое уравнение и рассчитать кинетические параметры. Оценить величины ошибок в расчете этих параметров. Использовать компьютерную программу Netzsch Thermokinetics.

Расчетное задание 3:

1. Обработать экспериментальные данные термогравиметрии (кривые потери массы при нескольких скоростях нагрева) для кинетического анализа процесса горения образцов угля. Найти кинетическое уравнение и рассчитать кинетические параметры. Оценить величины ошибок в расчете этих параметров. Использовать компьютерную программу Netzsch Thermokinetics.

Выполнение контрольных (расчетных) заданий студенты проводят в практикуме.

Рекомендованная литература.

1. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Под ред. Ю. А. Золотова М.: Высшая школа. 2000.
2. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984.
4. Методы анализа пищевых продуктов. Под ред. Ю. А. Клячко, С. М. Беленького. М.: Наука. 1988.
5. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: «Мир», 1986. 584 с.
6. Гельман Н.Э., Терентьева Е.А, Шанина Г.М. и др. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 295 с.

7. Фадеева В. П., Тихова В.Д.. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов. Новосибирск, РИЦ НГУ, 2014. 90 с.
8. Гельман Н. Э., Кипаренко Л. М. Автоматический элементный анализ органических соединений. // ЖВХО им. Менделеева. 1980. Т. 25. № 6. С. 641.
9. Фадеева В. П., Тихова В. Д., Никуличева О. Н. Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1197.
10. Панева В. И., Макулов Н. А., Короткина О. Б. Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. М.: Машиностроение, 1987. 288 с.
11. Семенко Н. Г., Панева В. И., Лахов В. М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990. 287 с.
12. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов анализа. Л.: Химия, 1984. 167 с.
13. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. 727 с.; Т. 2. 2008. 582 с.
14. Логвиненко В. А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Наука. 1982.
15. Логвиненко В. А, Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Наука. 1989.
16. Кукушкин Ю. Н., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Ленинградский университет. 1981.
17. Шестак Я. Теория термического анализа. Мир. 1987.
18. Sestak J. Heat, thermal analysis and society/ Nucleus НК, 2004.
19. Вержбицкий Ф. Р. Высокочастотно–термический анализ. Пермь. 1981.
20. Netzsch Thermokinetics. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-%20%20solutions/advanced-software/thermokinetics.html>

Примеры экзаменационных билетов.

№1

1. Химический состав вещества и виды анализа. Физико-химическая детализация химического состава сложного гетерофазного вещества.
2. Основные источники ошибок при анализе веществ высокой чистоты.

№2

1. Вещества особой чистоты, их классификация и особенности химического анализа.
2. Однородность химического состава объектов анализа и представительная аналитическая навеска пробы.

№3

1. Проба вещества и общие принципы отбора проб твердых, жидких и газообразных веществ, сохранение проб.
2. Особенности химического анализа объектов, содержащих радиоактивные и токсичные вещества, токсины, наркотики, взрывчатые и легко воспламеняемые.

№4

1. Способы приготовления средних проб твердых, жидких и газообразных веществ.
2. Особенности химического состава и химического анализа природных объектов (геологических, минерального сырья и продуктов их переработки).

№5

1. Особенности химического состава и химического анализа объектов окружающей среды (воздух, вода, почва).
2. Отбор и консервирование проб воды.

№6

1. Особенности отбора проб и химического анализа отходов промышленности и сельского хозяйства (твердые отходы, сточные воды, газовые выбросы).
2. Неорганические и органические компоненты воздуха.

№7

1. Неорганические и органические компоненты воды (грунтовые, поверхностные, дождевые воды, минеральные воды, сточные воды, питьевая вода).
2. Факторы, которые необходимо принимать во внимание при выборе методов и при разработке методик анализа конкретных объектов.

№8

1. Классификация объектов химического анализа как продуктов природных и технологических процессов.
2. Особенности химического состава и химического анализа конструкционных и функциональных материалов.

№9

1. Особенности химического состава и химического анализа природных объектов (геологических, минерального сырья и продуктов их переработки).
2. Основные источники ошибок при анализе веществ высокой чистоты.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».

Авторы:

Корнев Сергей Васильевич, д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии ФЕН, зам. директора ИНХ СО РАН

Логвиненко Владимир Александрович, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ФЕН, в.н.с. ИНХ СО РАН

Фадеева Валентина Павловна, д.х.н., ст. преподаватель кафедры аналитической химии ФЕН, г.н.с. НИОХ СО РАН

Программа одобрена на заседании кафедры аналитической химии 28 августа 2014 г.

Секретарь кафедры, ст. преподаватель  Н.Ф. Бейзель