

**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.

**Дополнительные главы
аналитической химии**

**Модульная программа лекционного курса, экзамена,
и самостоятельной работы студентов**

Курс 4–й, VII семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 4 курса факультета естественных наук, направление подготовки 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». В состав пособия включены: программа курса лекций, набор вопросов для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы, вопросы билетов, предлагаемых на экзаменах.

Составители

д.х.н., проф. Миронов И.В., д.т.н., проф. Сапрыкин А.И.

© 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.....	5
4. Структура и содержание дисциплины.....	6
Рабочий план	7
Программа курса лекций	9
5. Образовательные технологии.....	13
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной ра- боты студентов. Оценочные средства для текущего кон- троля успеваемости, промежуточной аттестации по ито- гам освоения дисциплины.....	13
Рекомендованная литература	13
Примеры экзаменационных билетов.....	14
Примеры обязательных дополнительных вопросов.....	14
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	16
8. Материально-техническое обеспечение дисципли- ны.....	17

Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Дополнительные главы аналитической химии» относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки 020201 «Фундаментальная и прикладная химия». 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 изучением современных методов анализа и аналитических реагентов.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций ОК-8, ОК-11, ОК-15 и профессиональных компетенций ПК-1, ПК-3, ПК-7, ПК-11, ПК-13, ПК-16, ПК-17.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: чтение лекций, проведение консультаций, прием экзамена, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Итоговый контроль. Дисциплина завершается устным экзаменом, по итогам которого студент получает оценку.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетные единицы (72 академических часа). Программой дисциплины предусмотрены 34 лекционных часа, 34 часа самостоятельной работы студентов и 4 часа на проведение экзамена.

1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Дополнительные главы аналитической химии» предназначена для ознакомления студентов с аналитическими реагентами, с применением химических реакций в процессе анализа и пробоподготовки, с современными методами анализа. Основная цель - значительно расширить круг конкретных сведений об аналитических реагентах и реакциях, приемах расчетов, современных методах, по сравнению с теми, что входят в общие курсы аналитической химии, преподаваемые на 2 и 3 курсах.

Курс состоит из двух частей. В курсе лекций первой части, помимо аналитических реагентов и аналитических реакций, также рассматриваются некоторые аспекты общих подходов к расчету равновесного состава различных систем. В курсе лекций второй части студенты получают информацию об аналитических возможностях современных инструментальных методов количественного химического анализа веществ и функциональных материалов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Дополнительные главы аналитической химии» относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Дисциплина «Дополнительные главы аналитической химии» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физическая химия (природа химической связи, химическая реакция, понятия о кинетике и термодинамике реакций).
- Неорганическая химия (строение молекул, химическая связь).
- Органическая химия (органические соединения).
- Аналитическая химия (химические равновесия, органические соединения как реагенты и лиганды).
- Охрана окружающей среды (роль органических соединений в органической жизни).
- Строение вещества (возбуждение и ионизация, спектры атомов).

Результаты освоения дисциплины «Дополнительные главы аналитической химии» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Научно-исследовательская практика.
- Итоговая государственная аттестация.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Дополнительные главы аналитической химии».

Общекультурные компетенции:

- умением работать с компьютером на уровне пользователя и способностью применять навыки работы с компьютерами как в со-

циальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-8);

- способностью использовать в профессиональной деятельности базовые знания в области информатики и современных информационных технологий, наличием навыков использования программных средств и работы в компьютерных сетях, умением создавать базы специальных данных и использовать ресурсы сети Интернет (ОК-11);

- способностью самостоятельно применять методы и средства познания, обучения и самоконтроля для приобретения новых знаний и умений, в том числе в новых областях, непосредственно не связанных со сферой деятельности (ОК-15).

Профессиональные компетенции:

- пониманием сущности и социальной значимости профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);

- способностью использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области математики и естественных наук (ПК-3);

- пониманием необходимости и способностью приобретать новые знания с использованием современных научных методов и владением ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественнонаучное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций (ПК-7);

- знанием основ теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-11);

- владением навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-13);

- пониманием необходимости безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-16);

- способностью на научной основе организовать свой труд, самостоятельно оценить результаты своей деятельности, владением

навыками самостоятельной работы, в том числе в сфере проведения научных исследований (ПК-17).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление:
 - об аналитических реагентах различного назначения, аналитических реакциях с их участием, областях их практического применения;
 - об основных принципах современных инструментальных методов количественного химического анализа;
- знать:
 - конкретные виды аналитических реагентов (лиганды, осадители, экстрагенты, индикаторы), аналитические реакции и методики с их участием, возможности расчетных методов;
 - назначение, принцип действия, устройство и аналитические возможности приборов для количественного химического анализа;
- уметь:
 - объяснять выбор аналитических реагентов, составлять уравнения реакций, получать необходимые величины с использованием справочных данных;
 - выбирать инструментальные методы анализа для решения конкретных практических задач, грамотно интерпретировать результаты, полученные разными методами.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины «Дополнительные главы аналитической химии» составляет 2 зачетные единицы, всего 72 академических часа.

Рабочий план (общий)

Наименование раздела	Количество часов		
	Лекции	Самост. работа	Контроль
Дополнительные главы аналитической химии,	18	9	

часть 1			
Дополнительные главы аналитической химии, часть 2	16	7	
Экзамен		18	4
Итого по курсу	34	34	4

Рабочий план (по неделям 7-го семестра) части 1

Неделя*	Лекция	Темы занятий
1	1	Введение. Процессы в гомогенных системах. Комплексообразование, маскирование.
2	2	Аналитические реагенты для комплексообразования
3	3	Органические лиганды
4	4	Процессы осаждения.
5	5	Экстракция, некоторые механизмы и экстрагенты
6	6	Индикаторы
7	7	Индикаторы (продолжение)
8	8	Вещественный анализ лабильных систем (экспериментальные методы)
9	9	Вещественный анализ лабильных систем (расчетные методы)
3-4-я неделя декабря		Экзамен

*начало со 2 недели октября

Рабочий план (по неделям 7-го семестра) части 2

Неделя	Лекция	Темы занятий
1 сентябрь	1	Введение. Физические основы инструментальных методов анализа. Термины и определения аналитической химии.
2	2 и 3	Атомно-абсорбционная спектроскопия (АЭС).

сентябрь		Основные принципы и приборы. Способы атомизации в ААС, их возможности и аналитические характеристики.
3 сентябрь	4 и 5	Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС). Основные принципы и приборы. Источники возбуждения в АЭС, их возможности и аналитические характеристики.
4 сентябрь	6 и 7	Масс-спектрометрические методы анализа. Основные принципы и аналитические характеристики.
1 октябрь	8	Рентгеноспектральные методы анализа. Основные принципы и аналитические характеристики. Основные принципы и возможности ядерно-физических методов.
3-4-я неделя декабря		Экзамен.

*начало с 1 недели сентября

Программа курса лекций (часть 1)

1. Процессы в гомогенных системах. Комплексообразование, основы маскирования. Константы устойчивости, их связь с термодинамическими характеристиками. Закономерности комплексообразования: а) классы А и Б (жесткие и мягкие, треугольник Арланда-Чатта); б) ряд Ирвинга-Вильямса; в) ступенчатые эффекты — полный, статистический, лиганд-эффект; г) ЛКСЭ; д) хелат-эффект и клеточный (макроциклический) эффект.

Аналитические реагенты для комплексообразования (особенности, области применения, реакции, примеры методик):

а) неорганические лиганды: галогениды; кислород- и серосодержащие (H_2O_2 , OH^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} (HS^-), SCN^- , SO_3^{2-}); азот- и фосфорсодержащие (CN^- , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, полифосфаты);

б) органические лиганды: кислородсодержащие (остатки оксикислот — тартрат, цитрат, салицилат, сульфосалицилат; остатки моно- и дикарбоновых кислот); комплексоны (EDTA^{4-} , NTA^{3-} , IDA^{2-} , DCHTA^{4-} , ТЕА); азотсодержащие (пиридин, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин); серосодержащие (тиомочевина, унитол, тиогликолевая к-та).

2. Процессы осаждения. Растворимость и возможности ее расчета. Простые осадители. Органические сульфиды (тиоанилид, висмутолы). Осаждение внутрикомплексных соединений (оксихинолин, купферон, пирогаллол, салицилальдоксим, арсоновые кислоты, диоксисимы, нитрозонафтолы).

3. Экстракция, некоторые механизмы и экстрагенты:

а) гидратно-сольватный механизм. Нейтральные кислородсодержащие экстрагенты (эфирь, метилизобутилкетон, дибутилкарбитол, ТБФ). Экстракция из галогенидных и нитратных сред, жидкие сольваты.

б) анионообменный механизм;

в) экстракция нейтральных хелатов, в том числе, бета-дикетонатов (ацетилацетон, бензоилацетон, теноилтрифторацетон).

4. Индикаторы:

а) азоиндикаторы: кислотнo-основные (метилoвый желтый, метилoвый oранжевый, метилoвый красный, трoпеoлины); металлохромные (эриoхромoвый чернoй Т, арсеназo, ПАН, ПАР, ТАР);

б) ТФМ красители (кристаллический фиoлетовый, малахитoвый зеленый, бриллиантoвый зеленый);

в) фталеиновыe и сульфoфталеиновыe: кислотнo-основные (фeнолфталеин, фeнолoвый красный, крeзолoвый красный, брoмкрeзолoвый синий); металлохромные (ксилeнолoвый oранжевый, фталеин комплексoн);

г) нитрoиндикаторы;

д) окислительнo-восстановительные (хинoн – гидрoхинoн, производные бензидина, дифeнилaмин, феррoин).

Метoд индикаторных подсистем для изучения превращений в раствoре.

5. Вещественный анализ лабильных систем:

а) экспериментальные метoды (потенциoметрия, спектрофoтoметрия, применение индикаторных подсистем). рН-метрия;

б) расчетные метoды (прямая задача). Гoмoгенные системы (раствoры), алгоритм расчета концентраций форм. Дополнения: системы с осадками, реакции oбмена, окс-ред процессы.

Программа курса лекций (часть 2)

1. Основные принципы атомно-спектральных метoдoв.

Стрoение атома. Электронные oбoлoчки, их заoлнение, квантoвые

числа электронов. Принцип Паули. Потенциалы возбуждения и ионизации атомов. Атомные спектры и периодическая система элементов Менделеева. Излучающие и поглощающие переходы. Вероятности переходов. Интенсивность спектральных линий.

2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС).

2.1 Схема спектрального анализа. Зависимость интенсивности характеристического излучения от температуры и концентрации.

2.2 Источники возбуждения спектров в АЭС анализе. Основные характеристики источников возбуждения спектров.

2.3 Дуговой и искровой разряды. Связь интенсивности спектральных линий с концентрацией аналита и основными параметрами плазмы.

2.4 Плазменные источники возбуждения.

2.4.1 Высокочастотный индукционный плазменный разряд (ИСП).

2.4.2 Тлеющий разряд (ТР). Аналитические возможности применения различных вариантов ТР.

2.4.3 Дуговые плазматроны. Преимущества и недостатки. Практическое использование.

2.5. Типы спектральных приборов. Призмные и дифракционные спектрографы. Спектральный диапазон. Дисперсия. Разрешающая способность.

2.6. Регистрация спектров. Основные типы приемников излучения и их характеристики.

2.7. Пробоподготовка, способ введения пробы в источник возбуждения. Образцы сравнения.

2.8. Качественный и количественный АЭС анализ.

2.9. АЭС анализ веществ высокой чистоты.

2.10. Особенности анализа объектов окружающей среды.

3. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС).

3.1 Принцип ААС анализа.

3.2 Основные узлы ААС приборов и их назначение.

3.3 Пламенная и электротермическая атомизация. Факторы, влияющие на пределы обнаружения элементов в ААС анализе. Зеемановская коррекция фона.

3.4. Процессы, происходящие в атомизаторах, типы и механизмы матричных влияний. Способы подавления и устранения влияний в ААС.

3.5 Сравнение аналитических возможностей АЭС и ААС методов анализа.

4. Рентгеновская спектрометрия.

4.1 Рентгеновские спектры, способы их возбуждения и регистрации.

4.2 Поглощение рентгеновского излучения. Интенсивность рентгеновской флуоресценции. Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава образца (Закон Мозли).

4.3 Приборы для рентгеноспектрального анализа. Источники первичного излучения. Оптическая схема. Детекторы рентгеновского излучения.

4.4 Виды рентгеновской спектрометрии. Рентгенофлуоресцентный анализ. Рентгеноэмиссионный анализ. Рентгеноабсорбционный анализ. Рентгеноспектральный микроанализ.

4.5 Пробоподготовка в рентгеноспектральных методах.

4.6 Сравнение аналитических характеристик методов рентгеновской спектроскопии и область их применения.

5. Масс-спектрометрия (МС).

5.1 Основы МС для элементного анализа неорганических веществ.

5.2 Типы масс-анализаторов: времяпролетные, квадрупольные, секторные.

5.3 Источники ионов: источники термической и электронной ионизации, искровой и лазерный ионные источники, индуктивно-связанная плазма, тлеющий разряд.

5.4 Методы регистрации ионов.

5.5 Качественный, количественный и изотопный МС анализ неорганических веществ.

5.6 Аналитические характеристики МС методов анализа и области их применения.

6. Ядерно-физические методы анализа.

6.1. Взаимодействие частиц с ядрами

6.2. Активационный анализ. Способы облучения: тепловые и быстрые нейтроны, заряженные частицы, гамма-кванты.

6.3 Радиохимическое разделение

6.4 Аналитические характеристики и применение активационных методов анализа

7. Определение концентраций аналитов.

7.1 Методы градуировки: стандартные образцы, построение градуировочных графиков, метод добавок, метод двух стандартов.

7.2 Методы компенсации помех: внутренние стандарты, буферирование.

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий. Основной формой обучения являются лекции, а также беседы преподавателя со студентами. На лекциях студент может получить ответы на все интересующие его вопросы по предмету. Кроме того, перед экзаменом предусмотрена консультация.

Преподаватели, участвующие в проведении курса, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия. Данные пособия размещаются в электронном виде на сайте Факультета естественных наук.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Рекомендованная литература к 1 части курса.

1. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. Мир. 1967
2. Индикаторы. 1, 2 том. п/ред Э. Бишоп. 1976

Рекомендованная литература к 2 части курса.

1. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.Н. Фадеева и др. Основы аналитической химии: учебник для ВУЗов, в 2 кн./под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 1999.
2. А.И. Дробышев. Основы атомного спектрального анализа. Изд-во С.-Петербургского университета. 2000.
3. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург, 2003.
4. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. 2003.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

6. Сапрыкин А.И. Методы рентгеноспектрального анализа. Учебное пособие. Новосибирск, РИЦ НГУ, 2011, 82 с.

Примеры экзаменационных билетов

К части 1

Билет 1.

- 1) Маскирование, его основы. Тиосульфат, цианид, тиомочевина.
- 2) Гидратно-сольватный механизм. ТБФ, МиБК, уравнения экстракции с их участием.

Билет 2.

- 1) Закономерности в константах устойчивости (ряд Ирвинга-Вильямса, классы А и В, хелат-эффект, статистический эффект).
- 2) β -дикетоны (асас, НТТА), дитизон. Уравнения экстракции с их участием.

Билет 3.

- 1) Оксикислоты, салициловая и сульфосалициловая кислоты, комплексоны.
- 2) Кислотно-основные и металлохромные азоиндикаторы.

Билет 4.

- 1) Экстракция хелатов, основные экстрагенты.
- 2) Трифенилметановые, фталеиновые и сульфофталеиновые индикаторы

Билет 5.

- 1) Стехиометрическая матрица и расчет равновесного состава в гомогенной системе.
- 2) Окс-ред индикаторы (дифениламин, о-толидин, ферроин)

Примеры обязательных дополнительных вопросов (часть 1)

Что собой представляет, формула, где и для чего используется следующий аналитический реагент(ы)? (5—6 из списка):

8-оксихинолин,эриохром черный Т, пиридин, дипиридил, фенантролин, арсеназо, диметилглиоксим, ГМФ(Н), α -нитрозо- β -нафтол, фенолфталеин, маннит, ксиленоловый оранжевый, салицилальдоксим, ПАН, ПАР, диэтилдитиокарбамат, салициловая кислота, унитол, сульфосалициловая кислота, тетрабутиламмоний хлорид, метиловый оранжевый, тетраоксалат калия, дифениламин, цитраты, хинон и гидрохинон, тартраты, дитизон, триэтанолламин, бензидин, о-толидин, тиокарбамид, ацетилацетон, EDTA, NTA, IDA, ДЦГТА,

трибутилфосфат, метиловый красный, арсоновые кислоты, бриллиантовый зеленый, нитрозо-R-кислота, НТТА, пирогаллол.

К части 2

Билет 1.

1.1. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Принципы, источники возбуждения, применение метода. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера.

1.2. Выбрать метод количественного анализа и обосновать свой выбор для определения следующих компонентов пробы:

- а) натрия и калия;
- б) газообразующих примесей.

Билет 2.

2.1. Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС). Принципы, источники возбуждения в АЭС и их применение для КХА.

2.2. Какое значение имеет операция отбора пробы при анализе реальных объектов (твердых, жидких, газообразных)? Что такое представительность навески?

Билет 3.

3.1. Рентгенофлуоресцентный анализ. Принципы, возможности и применение.

3.2. Выбрать метод количественного анализа и обосновать свой выбор:

- а) геологические объекты;
- б) природные сточные воды.

Билет 4.

4.1. Масс-спектрометрия. Принципы, источники ионизации, практическое применение.

4.2. Выбрать метод количественного анализа и обосновать свой выбор:

- а) сталей и сплавов;
- б) полупроводниковых материалов (кремния и германия).

Билет 5.

5.1. Источники возбуждения и ионизации в АЭС и МС, их характеристики и особенности применения для количественного анализа.

5.2. Предложить методы для количественного определения:

а) следовых количеств элементов ($<10^{-6}$ % масс.) в высокочистых веществах;

б) галогенов.

Примеры обязательных дополнительных вопросов (часть 2)

Обработка результатов и метрология химического анализа:

1. Что такое случайные и систематические погрешности? Как они связаны с повторяемостью и правильностью анализа? Что входит в погрешность количественного химического анализа веществ и материалов, природных и геологических объектов?

2. Пример задачи:

При определении меди в двух образцах стали по АЭС методике (методика обеспечивает сходимость результатов $s_r = A$) были получены результаты: $C_1 = B$ % мас.; $C_2 = C \cdot 10^{-4}$ % мас. Можно ли утверждать, что эти образцы разные (т.е. значимо ли различие полученных результатов)?

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Рекомендованная литература к 1 части курса.

1. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. Мир. 1967
2. Индикаторы. 1, 2 том. п/ред Э. Бишоп. 1976

Рекомендованная литература к 2 части курса.

1. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.Н. Фадеева и др. Основы аналитической химии: учебник для ВУЗов, в 2 кн./под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 1999.
2. А.И. Дробышев. Основы атомного спектрального анализа. Изд-во С.-Петербургского университета. 2000.
3. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург, 2003.
4. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. 2003.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
6. Сапрыкин А.И. Методы рентгеноспектрального анализа. Учебное пособие. Новосибирск, РИЦ НГУ, 2011, 82 с.

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Аудитория, оборудованная компьютером, мультимедийным проектором и экраном.

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 020201 «Фундаментальная и прикладная химия».

Авторы:

Миронов Игорь Витальевич, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ФЕН, зав. лабораторией ИНХ СО РАН

Сапрыкин Анатолий Ильич, д.т.н., профессор кафедры аналитической химии ФЕН, зав. лабораторией ИНХ СО РАН

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

Секретарь кафедры, ст. преподаватель  Н.Ф. Бейзель