

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)



Заместитель директора по УР
Н.И. Никифорова
_____ 2022 г.

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплине (модулю)

Б1.О.28 Инструментальные методы анализа

18.03.01 «Химическая технология»

Профиль: «Химическая технология органических веществ»

бакалавр
квалификация

очная, очно-заочная
форма обучения

Нижнекамск, 2022 г.

Составитель ФОС:

доцент
(должность)


(подпись)

А.И. Новожилова
(Ф.И.О)

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры НХС, протокол от 06.04.2022
г. № 8

Зав. кафедрой


(подпись)

Р.З. Агзамов
(Ф.И.О.)

Эксперт:

Ответственный за ООП, разработчик УП,
доцент каф. НХС А.И. Новожилова



Перечень компетенций и индикаторов достижения компетенций с указанием этапов формирования в процессе освоения дисциплины

Компетенция:

ОПК-5 Способен осуществлять экспериментальные исследования и испытания по заданной методике, проводить наблюдения и измерения с учетом требований техники безопасности, обрабатывать и интерпретировать экспериментальные данные

Индикаторы достижения компетенции:

ОПК-5.1 Знает теоретические основы и принципы химических и физико-химических методов анализа, методы идентификации математических описаний технологических процессов на основе экспериментальных данных

ОПК-5.2 Умеет выбирать методику анализа для поставленной задачи и выполнить экспериментально, применять методы вычислительной математики и математической статистики для обработки результатов эксперимента

ОПК-5.3 Владеет навыками математической статистики, проведения химического анализа и метрологической обработки результатов активных и пассивных экспериментов.

Индикаторы достижения компетенции	Этапы формирования в процессе освоения дисциплины (указать все темы из РПД)				Наименование оценочного средства
	Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия	Курсовой проект (работа)	
ОПК-5.1	Тема 1-10	-	Тема 1-5	Не предусмотрены	экзамен
ОПК-5.2	Тема 2-8,	-	Тема 1-3	Не предусмотрены	экзамен
ОПК-5.3	Тема 2-8	-	Тема 1,2,4	Не предусмотрены	экзамен

Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы
Мероприятия текущего контроля		
<i>очная ф.о.</i>		
Лабораторные занятия	5	30-50
Работа в малых группах	2	6-10
Экзамен	1	24-40
ИТОГО		60-100
<i>очно-заочная ф.о.</i>		
Лабораторные занятия	3	30-48
Работа в малых группах	2	6-10
Экзамен	1	24-40
ИТОГО		60-100
<i>заочная ф.о.</i>		
Лабораторные занятия	3	24-40
Работа в малых группах	1	4-8
Контрольная работа	1	8-12
Экзамен	1	24-40
ИТОГО		60-100

Шкала оценивания

Цифровое выражение	Выражение в баллах:	Словесное выражение	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:	
			экзамен / зачет с оценкой	зачет
5	87 - 100	Отлично (зачтено)	Оценка «отлично» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно излагает материал; свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний; использует в ответе дополнительный материал все предусмотренные программой задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному; анализирует полученные результаты; проявляет самостоятельность при выполнении заданий	Оценка «зачтено» выставляется студенту, если ответы на вопросы по темам дисциплины последовательны, логически изложены, допускаются незначительные недочеты в ответе студента, такие как отсутствие самостоятельного вывода, речевые ошибки и пр
4	74 - 86	Хорошо (зачтено)	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, необходимые практические компетенции в основном сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое. Студент твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос.	
3	60 - 73	Удовлетворительно (зачтено)	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, большинство предусмотренных программой заданий выполнено, но в них имеются ошибки, при ответе на поставленный вопрос студент допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, наблюдаются нарушения логической последовательности в изложении программного материала.	
2	Ниже 60	Неудовлетворительно (не зачтено)	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если он не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы, необходимые практические компетенции не сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному	Оценка «не зачтено» выставляется студенту, если студент не знает основных понятий темы дисциплины, не отвечает на дополнительные и наводящие вопросы преподавателя.

Краткая характеристика оценочных средства

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование оценочного средства</i>	<i>Краткая характеристика оценочного средства</i>	<i>Представление оценочного сред- ства в фонде</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1.	Лабораторная работа	Это вид учебной работы, целью которой является изучение (исследование, измерение) характеристик лабораторного объекта. Цель лабораторных занятий: освоение изучаемой учебной дисциплины; приобретение навыков практического применения знаний учебной дисциплины (дисциплин) с использованием технических средств и (или) оборудования	Темы лабораторных работ, контрольные вопросы по теме лабораторной работы, вопросы к коллоквиуму
2.	Контрольная работа	Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу.	Комплект контрольных заданий по вариантам

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра Нефтехимического синтеза
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология

Комплект заданий для лабораторных работ
по дисциплине Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа»

Семестр 6

Раздел 1. Общая характеристика ИМА в органическом синтезе

1. Инструктаж по технике безопасности

Правила работы в химической лаборатории, хим. посудой, реактивами, электроприборами, ЛВЖ. Меры оказания первой медицинской помощи.

Раздел 2 Газовая хроматография

Лабораторная работа №1

Качественный анализ по параметрам удерживания

Цель работы: 1) Провести идентификацию соединений с использованием эталонных образцов методом «сравнения» и методом «добавки»; 2) Познакомиться с возможностью групповой идентификации исследуемых веществ на основе графических зависимостей между характеристиками удерживания веществ, их строением, свойствами и условиями опыта.

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены):

Хроматограф «Кристаллюкс4000» или другой с ДИП. Капиллярная колонка (100x0,3) мм.

Газ-носитель –азот

Температура термостата колонок – 220° С

Температура термостата испарителя – 310 °С

Температура термостата ДИП –310°С

Скорость газа-носителя –80мл/ми н

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128x 109

Объем вводимой в испаритель пробы – 0,1 мкл

Искусственные смеси:

Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-Гексан, н-октан, н-нонан;
2. Бензол, толуол, этилбензол;
3. Этанол, пропанола, бутанола, пентанола;
4. Ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Ход работы:

Выведите хроматограф на рабочий режим. Определите время выхода несорбирующегося компонента. Сделайте 2–4 параллельных определения до получения воспроизводимых результатов.

Проанализируйте эталонные смеси, отмечая времена удерживания выходящих компонентов по секундомеру или с помощью интегратора. Необходимо добиться воспроизводимости времени удерживания, для чего сделать 2–3 параллельных ввода. Размер дозы и чувствительность шкалы регистратора необходимо подобрать так, чтобы пики на диаграммной ленте занимали 2/3 ее ширины. Закончив хроматографирование искусственной

смеси, приступайте к анализу (в тех же условиях) соединений, которые предстоит идентифицировать в этой смеси.

Возьмите один из эталонных образцов и определите его параметры удерживания на обеих колонках (делать по 2–3 параллельных определения). Сравните полученное время удерживания эталонного образца с временами удерживания, соединений входящих в состав смеси (сравнивают данные, полученные на одной и той же колонке). Идентифицируйте это соединение на хроматограмме исходной смеси. Возьмите эталонный образец (тот же), добавьте его в исходную смесь и проанализируйте аналогично, описанному выше (на обеих колонках, проводя по 2–3 параллельных определения). Определите относительное время удерживания, отметить на хроматограмме сигнал, площадь которого увеличилась. Предположительно этот сигнал соответствует наименованию эталонного образца. Точную идентификацию проведите с учетом соображений, высказанных выше.

Повторите описанный ход работы, взяв для анализа следующий эталонный образец. В результате проделанного анализа сделайте идентификацию определяемого образца на хроматограмме исходной смеси.

На одной из хроматограмм смеси и эталонного образца (любого) измерьте расстояние удерживания. Сравните данные для смеси и для эталона, пересчитать мм в с и сравнить с данными секундомера, полученными при анализе. Таким образом, необходимо научиться переводить параметр «расстояние удерживания» в параметр «время удерживания».

По указанию преподавателя представьте некоторые данные в виде параметра–«объем удерживания». Заполните таблицу. Напишите на хроматограмме исходной и анализируемой смеси наименования компонентов. Хроматограммы приложите к отчету:

Таблица – параметры качественного анализа

Вещество		t_R , с	t'_R , с	l'_R , мм	V'_R , мл	$\lg V'_R$	Порядок выхода компонентов
1.							
2.							
3.							
Искусственная смесь	X_1						
	X_2						
	X_3						

На основании полученных данных для смесей известного состава построить график зависимости логарифмов приведенных объемов удерживания на фазе карбовакс-6000 (полярная) от логарифмов приведенных объемов удерживания. Возможно использование и других НЖФ. С помощью построенного графика провести идентификацию анализируемых неизвестных соединений.

Отразите в выводе результаты полученного исследования.

Лабораторная работа №2

Количественный анализ смеси различными методами

Цель работы: Определить количественный состав анализируемой смеси двумя методами (по указанию преподавателя).

Аппаратура, условия и объекты хроматографирования (параметры хроматографирования могут быть изменены):

Хроматограф «Кристаллюкс4000» или другой с ДИП. Капиллярная колонка (100x0,3) мм.

Газ-носитель –азот

Температура термостата колонок – 220° С

Температура термостата испарителя – 310 °С

Температура термостата ДИП –310°С

Скорость газа-носителя –80мл/мин

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128x 109

Объем вводимой в испаритель пробы – 0,1 мкл

Объект анализа: Возможны следующие гомологические ряды (по выбору преподавателя):

1. н-Гексан, н-октан, н-нонан;
2. Бензол, толуол, этилбензол;
3. Этанол, пропанола, бутанола, пентанола;
4. Ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон.

Объект хроматографирования: 1% или 3% или 5% растворы этилового спирта, в качестве внутреннего стандарта используется 4% н-пропиловый спирт. По указанию преподавателя исследуемые растворы могут быть заменены.

Ход работы: Записываются три хроматограммы анализируемой смеси. Данные для трех хроматограмм заносят в таблицу.

Таблица 1 – Количественный анализ

Соединение	h, мм	b _{0,5} , мм	S, мм ²	n	S _w

На основании полученных данных рассчитывают воспроизводимость измерения высот и площадей пиков.

Коэффициент вариации вычисляется по формуле:

$$n = \frac{S_w}{\bar{x}^i} \cdot 100\%$$

где S_w – средняя квадратичная погрешность определения параметра пика,

$$S_w = W \cdot K_w$$

где W – разность между наибольшим и наименьшим значениями ряда измерений;

K_w – статистический фактор, зависящий от числа измерений (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения фактора K_w для расчета приближенного стандартного отклонения

Число параллельных определений	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K _w	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

Концентрацию веществ в смеси определите одним из предлагаемых ниже методов.

Анализ контрольной смеси методом внутренней нормализации

Вводится в хроматограф проба анализируемой смеси, содержащей известное число компонентов (n), измеряют площади всех пиков.

С помощью массовых коэффициентов отклика рассчитываются скорректированные площади пиков отдельных компонентов $\bar{f}_i \cdot S_i$.

Массовую долю компонента (i) рассчитываем по формуле:

$$W_i = \frac{\bar{f}_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n \bar{f}_i \cdot S_i}$$

В случае углеводородов и детектора ДИП для \bar{f}_i справедливо равенство:

$$\bar{f}_i = \frac{M_i}{C_i} \quad \text{где } M_i \text{ – молекулярная масса компонента } i, \sum C_i \text{ – число углерода в молекуле}$$

этого компонента.

Пример: Дана пропан-бутановая смесь. Рассчитайте массовую долю пропана, исходя из следующих данных: в анализируемом газе были идентифицированы этан, пропан, изобутан, бутан, изопентан и пентан. Площади пиков на хроматограмме соответственно равны (в мм²): 24, 1520, 336, 1280, 125 и 18.

Решение: _____

$$W_{\text{пропан}} = \frac{\frac{44,10}{3} \cdot 1520}{\frac{30,07}{2} \cdot 24 + \frac{44,10}{3} \cdot 1520 + \frac{58,12}{4} \cdot 336 + \frac{58,12}{4} \cdot 1280 + \frac{72,15}{5} \cdot 125 + \frac{72,15}{5} \cdot 18} = 0,4631$$

Анализ контрольной смеси методом внутреннего стандарта. В пробу вводят раствор стандарта известной концентрации, смесь вводится в хроматограф и сравниваются площади пиков вещества (i) и стандарта (s).

Аналитическое определение проводят следующим образом: Смешивают определенный объем анализируемой пробы (Vi) с определенным объемом (Vs) раствора стандарта (s) известной концентрации Cm,s.

Определенный объем смеси вводится в хроматограф, измеряются площади пиков вещества (i) и вещества стандарта (s) по хроматограммам S_i и S_s . Концентрацию $C_{m,i}$ вещества i рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s \cdot f_i \cdot S_i}{V_i \cdot f_s \cdot S_s} \cdot C_{m,s}$$

Величину f_i/f_s определяют как отношение площадей модельной смеси с известными концентрациями $C_{m,i} = C_{m,s}$.

Пример: Данным методом с ДИП с использованием внутреннего стандарта в крови был определен этанол, рассчитать его массовую концентрацию.

В качестве внутреннего стандарта применялся метилэтилкетон.

Величину f_i/f_s определяли при анализе водного раствора этанола (i) и метилэтилкетона (s) одинаковых концентраций $C_{m,i} = C_{m,s} = 2$ мг/мл получили значения: $S_i = 401$ мм² и $S_s = 859$ мм². Тогда из вышеприведенного уравнения следует, что $f_i/f_s = 2,142$ (отношение $V_s \cdot C_{m,s} / V_i \cdot C_{m,i} = 1$). Собственно анализом крови были получены следующие данные: объем крови $V_i = 1$ мл, объем водного раствора стандарта с концентрацией

$C_{m,s} = 1,014$ мг/мл, $V_s = 1$ мл, $S_i = 425$ мм² и $S_s = 615$ мм².

Решение:

$$C_{m(i) \text{ (мг/мл)}} = \frac{1 \cdot 2,142 \cdot 425}{1 \cdot 615} \cdot 1,014 = 1,501 \text{ мг/мл}$$

Возможно определение концентрации (C) данным методом используя калибровочные коэффициенты (K).

Можно построить калибровочный график зависимости: отношения площади исследуемого вещества к площади пика стандарта от концентрации определяемого вещества.

Полученные данные оформляются в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента

$C_{i,s}$	Исследуемое вещество				Стандарт				$\frac{S_{i-на}}{S_{ст}}$	K
	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$h_{0,s}, \text{мм}$	$S_i, \text{мм}^2$	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$h_{0,s}, \text{мм}$	$S_s, \text{мм}^2$	$\frac{S_{i-на}}{S_{ст}}$	
	1									
	2									
	3									
	X									

$$K = m_i \cdot S_{ст} / m_{ст} \cdot S_i$$

$$m_{i-на} = K_{ст} \cdot S_{ст} / C_{ст}$$

$$C_x = K_{ст} \cdot S_{ст} / m$$

$$S = C_{0,s} \cdot h \cdot h_{0,s}$$

Анализ контрольной смеси методом стандартной добавки

К исследуемой пробе добавляют определенное количество анализируемого вещества (i). Проводится два ввода пробы: в первый раз вводится определенное количество исходной пробы, а во второй раз - определенное количество смеси, в которую введена стандартная добавка.

Последовательность операций:

1. В хроматограф вводится определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь S_i - площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
2. Определенный объем анализируемой пробы (V_i^0) смешиваем с определенным объемом (V_s^0) раствора определяемого вещества ($i = s$) известной концентрации (C_s).
3. В хроматограф вводится определенный объем (V_i') смеси, полученной по п. 2, измеряется площадь (S_i') - площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
4. Концентрацию ($C_{m,i}$) вещества (i) в исходной пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s^0 \cdot C_{m,s}}{V_i^0} * \left[\frac{S_i' \cdot V_i}{S_i \cdot V_i'} * \left(1 + \frac{V_s^0}{V_i^0} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Пример: Методом стандартной добавки идентифицирован бензол в нитроэтане.

Рассчитать его концентрацию $C_{m,i}$ на основании следующих данных: объем введенной пробы — $V_i = 1$ мкл, $S_i = 865$ мм², $V_i^0 = 10$ мл, $V_s^0 = 5$ мкл, стандарт добавлен в виде чистого (неразбавленного) бензола, поэтому $C_{m,s}$ тождественна его плотности, т.е. $C_{m,s} = \rho = 0,879$ г/мл. После ввода новой пробы получаем: $V_i^1 = 1$ мкл, $S_i^1 = 1040$ мм².

Решение: В нашем случае $V_s^0/V_i^0 \ll 1$, поэтому этим соотношением можно пренебречь. Тогда получим:

$$C_{m(\text{бензол})} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,879}{10} \cdot \left[\frac{1040}{867} \cdot \frac{1}{1} - 1 \right]^{-1} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Анализ контрольной смеси методом абсолютной калибровки

Существует два варианта: прямое сравнение и метод калибровочной кривой.

В случае прямого сравнения поступают следующим образом:

1. Вводится в хроматограф определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь пика вещества (i) т.е. S_i , концентрацию которого необходимо определить.

2. В абсолютно тех же условиях хроматографирования вводим определенный объем (V_s) калибровочного раствора с известной концентрацией стандарта ($C_{m,s}$), измеряют S_s , т.е. площадь пика вещества (s).

3. Для расчета концентрации вещества (i) в анализируемой пробе используют уравнение:

$$C_{m,i} = \frac{f_i \cdot S_i \cdot V_s}{f_s \cdot S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

В случае, если калибровать стандартным раствором анализируемого вещества (i). Тогда $i = s$, исключается необходимость определения соотношения f_i / f_s и уравнение упрощается:

Методом калибровочной кривой пользуются очень часто при серийных анализах.

$$C_{m,i} = \frac{S_i \cdot V_s}{S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

С этой целью готовят растворы анализируемого вещества различной концентрации с учетом того, чтобы она не выходила за линейный динамический диапазон детектора.

Вводят в хроматограф определенное количество пробы, измеряют площади полученных пиков и строят калибровочную прямую зависимости концентрации вещества (C_i) от площади (S_i). После чего от преподавателя получают вещество неизвестной концентрации, хроматографируют его в тех же условиях и определяют его концентрацию.

Отразите результаты полученного исследования в выводах.

Раздел 3. Оптические методы. Инфракрасная спектроскопия (ИКС)

Идентификация органических соединений

Лабораторная работа №3 Идентификации алкильных фрагментов.

Студенты делятся на малые группы по 4-5 человек. Каждой группе выдаются 3-4 неподписанных ампул, содержащих предельные и непредельные углеводороды. Снимаются ИК-спектры и, пользуясь нижеизложенной теорией, необходимо провести качественный анализ неизвестных веществ.

Идентификации алкильных фрагментов. Для групп CH_3 , CH_2 наблюдаются в спектре полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связи C–H.

Валентные колебания связи C–H алкильных фрагментов обнаруживаются в области 3000–2840 см⁻¹. Необходимо помнить следующее правило: валентные колебания связей $\text{Csp}^3\text{--H}$, как правило, наблюдаются ниже 3000 см⁻¹, в то время как валентные колебания связей $\text{Csp}^2\text{--H}$ и Csp--H лежат выше 3000 см⁻¹.

Валентные колебания метильных групп (CH_3) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 см⁻¹. Первая – результат антисимметричного (as) валентного колебания, в котором две связи C–H метильной группы растягиваются, в то время как третья сжимается ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$). Вторая полоса обусловлена симметричными (s) валентными колебаниями ($\nu_s \text{CH}_3$), когда все три связи C–H растягиваются или сжимаются в фазе. Наличие нескольких метильных групп приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос.

Валентные колебания метиленовых групп (CH_2) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2962 и 2853 см⁻¹), обусловленных антисимметричными ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) и симметричными ($\nu_s \text{CH}_2$) валентными колебаниями.

Деформационные колебания связи C–H алкильных фрагментов. В метильной группе могут проявляться

два деформационных колебания: симметричное деформационное колебание (δ_{CH}), проявляющееся около 1375 см^{-1} , и антисимметричное деформационное колебание ($\delta_{\text{as CH}_3}$) – в области 1450 см^{-1} (рис. 4).

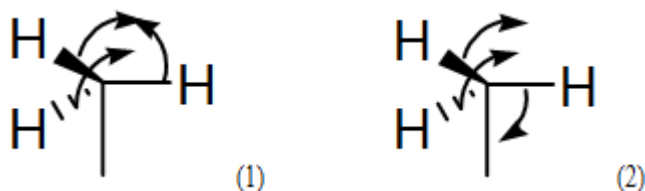


Рис. Симметричное деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное деформационное колебание в метильной группе (2)

Поглощение при 1375 см^{-1} является важным критерием подтверждения строения. Оно отсутствует в спектрах соединений, не содержащих метильной группы.

В метиленовой группе наблюдается четыре типа деформационных колебаний (ножничные, веерные, маятниковые, крутильные). При этом наиболее информативным является поглощение в области 1465 см^{-1} , обусловленное ножничным деформационным колебанием ($\delta_s \text{CH}_2$) (рис. 5, табл. 1).

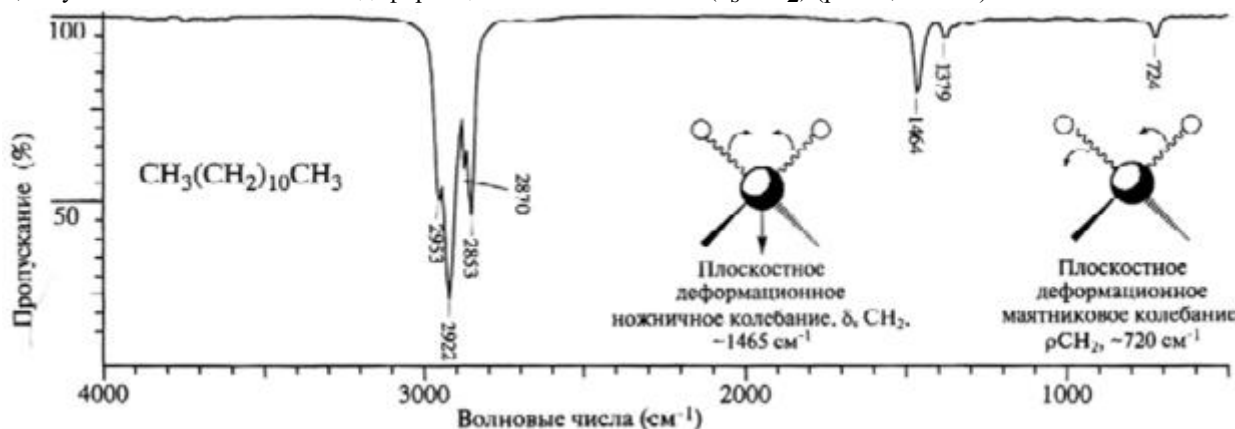


Рис. ИК-спектр додекана

Таблица 1. - Сводная таблица валентных (ν) и деформационных колебаний (δ) C–H и C–C связей различного типа углеводородов

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
C–H метильной группы	ν_{as} 2962 и ν_s	δ_s 1375 и δ_{as} 1450
Метиленовых групп CH_2	ν_{as} 2962 и ν_s	Из 4-х наиболее интенсивно δ_s 1465
$=\text{C–H}$	3010–3095	C–H 1000–650
$=\text{CHR}$	3040–3010	
$=\text{CH}_2$	3095–3075	
C=C	1650	
R–C \equiv C– (отсутствует у ацетилена и монозамещенных)	2260–2100	
–C \equiv C–H	3333–3267	700–610
C–H бензола	3100 и 3000	Внеплоскостные 900–675 и плоскостные 1300–1000 Обертоны деформационных колебаний 2000–1650
Скелетные колебания цикла (бензол)	1600–1585 и 1500–1400	

Идентификация связей C=C

Идентификация связей C=C: все обычные алкены поглощают в области $1650 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.8, 5.9). Частота валентных колебаний $=\text{C–H}$ наблюдается при $3010\text{--}3095 \text{ см}^{-1}$, причем значение $\nu=\text{C–H}$ определяется степенью замещения при двойной связи (табл. 1).

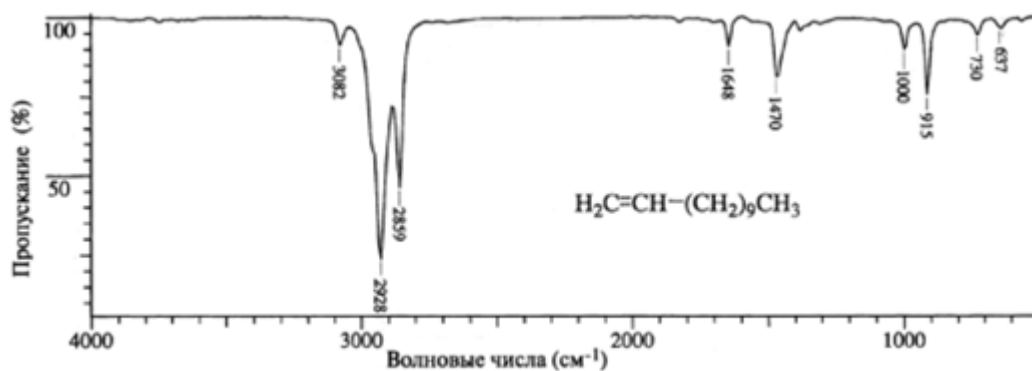


Рис. ИК-спектр додецена-1

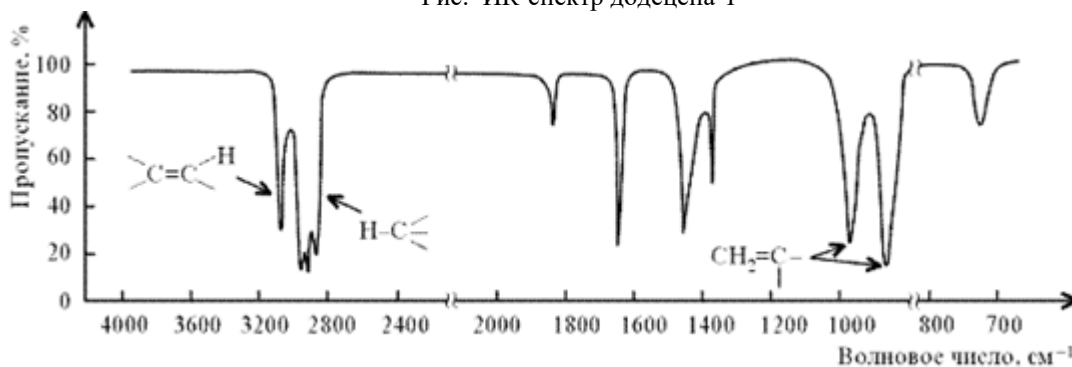


Рис. ИК-спектр гексена-1

Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания C–H в области 1000–650 см⁻¹.

Для ацетиленовой группы характерны валентные колебания связей двух типов: C≡C и C–H. Для ацетилена и его монопроизводных характерно также полоса поглощения деформационных колебаний C–H. На рис. 7 приведен ИК-спектр гептина-1.

Валентные колебания связи C≡C наблюдаются в виде слабой полосы поглощения в области 2260–2100 см⁻¹. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных валентные колебания C≡C не проявляются.

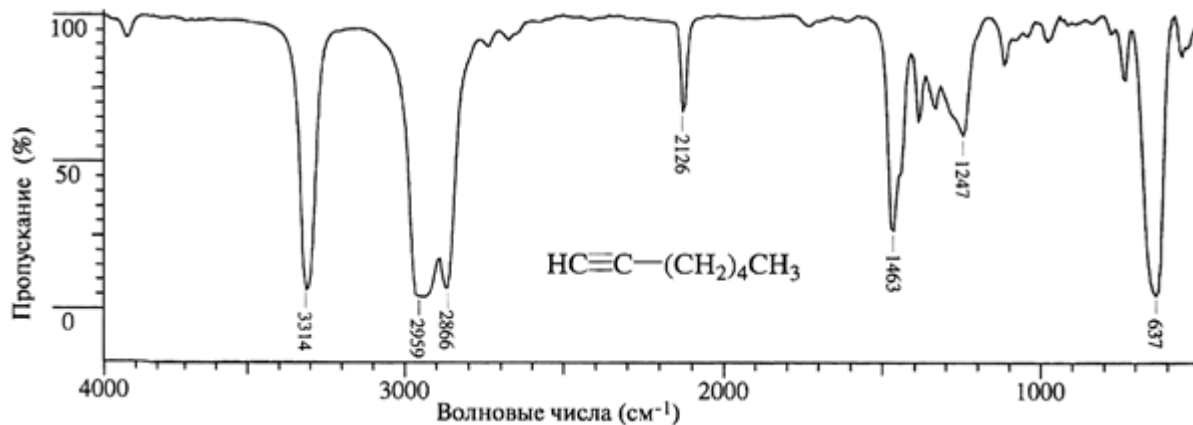


Рис. ИК-спектр гептина-1

Валентные колебания связей C–H в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области 3333–3267 см⁻¹ в виде интенсивной полосы поглощения. Деформационные колебания связей C–H терминальных алкинов (связь на конце цепи) и их монозамещенных дают сильную широкую полосу поглощения в области 700–610 см⁻¹.

Лабораторная работа 4

Рефрактометрическое определение состава смеси этанол - вода

Рефрактометрический метод является одним из самых простых физико-химических методов анализа с затратой небольших количеств анализируемого вещества и проводится за очень короткое время. Этот метод анализа основан на измерении показателя преломления анализируемого вещества. Величина показателя преломления зависит от природы вещества, длины световой волны, концентрации раствора, температуры. Природу вещества в данном случае определяет степень деформируемости его молекул под действием света – степень поляризуемости. Чем интенсивней поляризуемость, тем сильнее преломление света. Зависимость показателя преломления от длины световой волны называется дисперсией. Чем меньше длина волны, тем значительнее преломление. Влияние температуры на значения показателей преломления газов и жидких тел связано с величинами их коэффициентов объемного расширения. При повышении температуры величина показателя прелом-

ления уменьшается, при понижении – увеличивается. Поправку на влияние температуры рассчитывают по следующей формуле: $n_t = n_{20} + (20 - t) \cdot 0,0002$, где n_t – показатель преломления при данной температуре, n_{20} – показатель преломления при 20 °С. В справочниках применяется обозначение $20 D n$ – показатель преломления, измеренный при 20 °С и длине волны света 589,3 нм. Определения показателя преломления производят с помощью специального прибора, называемого рефрактометром. Температурную зависимость преломления можно исключить с помощью удельной (r) или молярной рефракции (R):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho},$$

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где ρ – плотность; M – молекулярная масса.

Рефрактометрический метод анализа основан на зависимости показателя преломления света от состава системы. Такую зависимость устанавливают путём определения показателя преломления для стандартной серии растворов. По экспериментальным данным строят градуировочный график зависимости «показатель преломления – состав смеси», а затем, по графику и измеренному показателю преломления анализируемого раствора, определяют содержание вещества в нем.

Метод рефрактометрии применяют для количественного анализа разнообразных сложных систем растворов. Достоинствами рефрактометрического анализа являются простота и быстрота определений, высокая точность анализа (до сотых долей процента). Метод применяют для анализа разнообразных сложных систем: горючих и смазочных материалов, биологических и пищевых продуктов, лекарственных препаратов и др. Значение показателя преломления раствора, определяемого рефрактометрическим методом, зависит от концентрации раствора и температуры. При неизменной температуре, чем выше концентрация раствора, тем больше показатель преломления. Для разных веществ эта зависимость носит разный характер. Для сахарных растворов эта зависимость хорошо изучена и отображена на правой шкале прибора, по которой непосредственно определяется концентрация сахара в растворе. Для определения концентрации какого-либо другого вещества (не сахара) пользуются левой шкалой прибора, по которой определяют показатель преломления раствора. А вначале устанавливают зависимость между показателем преломления и концентрацией раствора.

Пример 1. Определить молярную концентрацию муравьиной кислоты, если показатель преломления 12,21 %-го раствора ее равен 1,3405, а показатель преломления исследуемого раствора равен 1,3375, с учетом того, что между концентрацией и показателем преломления в этом интервале существует прямолинейная зависимость. ($n(\text{H}_2\text{O}) = 1,3330$). Решение: Так как зависимость между показателем преломления и концентрацией прямолинейна, в данном случае для расчетов можно использовать рефрактометрический фактор. Рассчитаем рефрактометрический фактор, приняв в качестве n_0

$$F = \frac{1,3405 - 1,3330}{12,21} = 0,000614.$$

Рассчитываем процентную концентрацию муравьиной кислоты.

$$\omega_x = \frac{n_x - n_0}{F} = \frac{1,3375 - 1,3330}{0,000614} = 7,33\%.$$

Находим по справочнику плотность 7,33 %-го раствора муравьиной кислоты $\rho = 1,1776 \text{ г/см}^3$. Рассчитываем массу 1 дм^3 раствора

$$m = \rho \cdot V = 1,1776 \cdot 1000 = 1177,6 \text{ г.}$$

В одном дм^3 раствора содержится муравьиной кислоты

$$m = \frac{m \cdot \omega}{100} = \frac{1177,6 \cdot 7,33}{100} = 86,3 \text{ г.}$$

Рассчитываем молярную концентрацию муравьиной кислоты

$$c = \frac{m}{M} = \frac{86,3}{46,03} = 1,875 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2. Для определения состава раствора этилового спирта в воде были определены показатели преломления стандартных растворов

с, г/100 мл	5	10	15	20	25
n_D^{20}	1,3362	1,3396	1,3433	1,3470	1,3504

Показатель преломления исследуемого раствора составил 1,3450. Рассчитать молярную концентрацию этилового спирта. Решение. Строим градуировочный график в координатах: показатель преломления (n) - концентрация спирта в растворе (рис. 1).

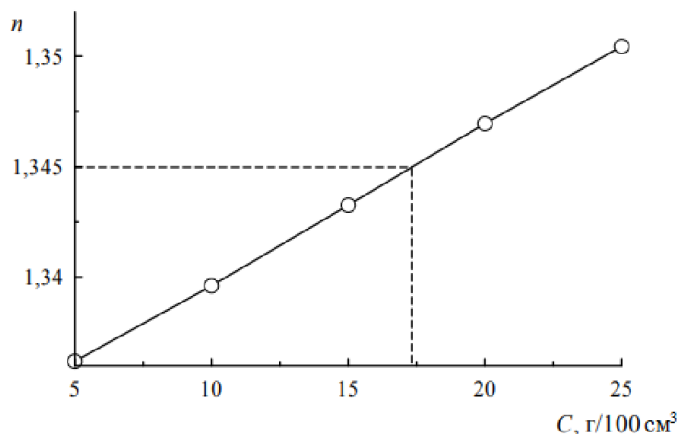


Рис.1. Зависимость показателя преломления этилового спирта от концентрации

По графику находим $c_x = 17 \text{ г/100 см}^3$ или 170 г/дм^3 . Рассчитываем молярную концентрацию этилового спирта

$$c = \frac{m}{M} = \frac{170}{94,0654} = 1,807 \text{ моль / дм}^3$$

Раздел 4. ЯМР-спектроскопия

Лабораторная работа 5

Идентификация соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР

Метод количественной спектроскопии ЯМР (КС ЯМР) характеризуется малой величиной энергетических воздействий на вещество, т.е. отсутствием его химических преобразований, разделения на компоненты, ионизации и т.д., чем выгодно отличается от большинства химических, физико-химических и физических методов исследований. Это позволяет считать его наиболее экологически дружелюбным к объекту исследования и удовлетворяющим строгим критериям «Зеленой химии». При изучении многокомпонентных систем основное уникальное достоинство КС ЯМР – линейная связь интенсивностей сигналов в спектрах с количеством отдельных компонентов или фрагментов, их обуславливающих, что избавляет от необходимости применения референтных образцов. По информативности и разнообразию методик исследования КС ЯМР также не имеет себе равных. Отмеченные достоинства обретают в последние годы особую прикладную привлекательность благодаря повышению чувствительности метода, автоматизации экспериментальных процедур, а главное – разработке промышленной миниатюрной низкобюджетной проточной аппаратуры ЯМР

Измерение ПМР спектров органических соединений проводится для растворов с концентрацией от 5% до 20%. В качестве растворителей могут быть использованы соединения, не имеющие собственных сигналов в исследуемой области и не взаимодействующие с растворенным веществом. Такими растворителями могут быть тетрахлорметан и сероуглерод. Но не все соединения хорошо растворимы в них, и указанные растворители являются токсичными. Поэтому используются и другие вещества, не содержащие протонов или имеющие лишь один сигнал в спектре ПМР (диметилсульфоксид, D_2O , CDCl_3 , бензол, циклогексан, диоксан и др.).

Таким образом, «идеальный» растворитель должен быть апротонным, инертным, низкокипящим и недорогим, например, дейтерохлороформ (CDCl_3). Маленький узкий протонный сигнал от примесного хлороформа (CHCl_3) мешает в очень редких случаях. Для очень разбавленных образцов доступен CDCl_3 100%-ной изотопной чистоты.

При идентификации соединений с использованием спектроскопии ^1H ЯМР учитываются следующие параметры:

- химические сдвиги сигналов (см. таблицу химических сдвигов)
- интегральная интенсивность сигналов каждого типа
- проявление спин-спинового взаимодействия - в идеальном случае, допускающее интерпретацию

в приближении спектров первого порядка.

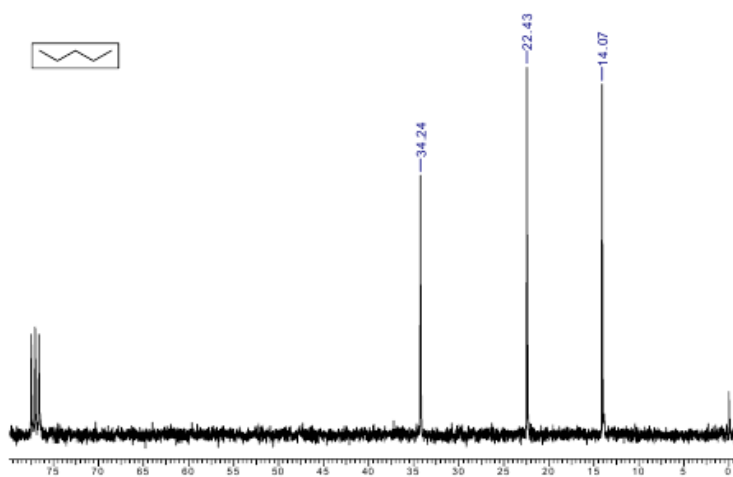
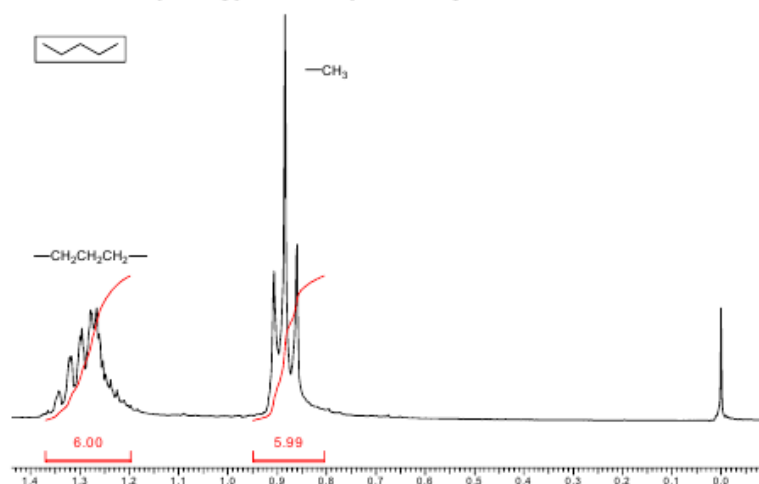
^{13}C ЯМР спектры содержат информацию о числе и типах различных углеродных атомов в молекуле, причем во многих случаях удастся идентифицировать четвертичные атомы углерода.

Ниже приведен ряд характерных спектров соединений различных классов с их краткой интерпретацией.

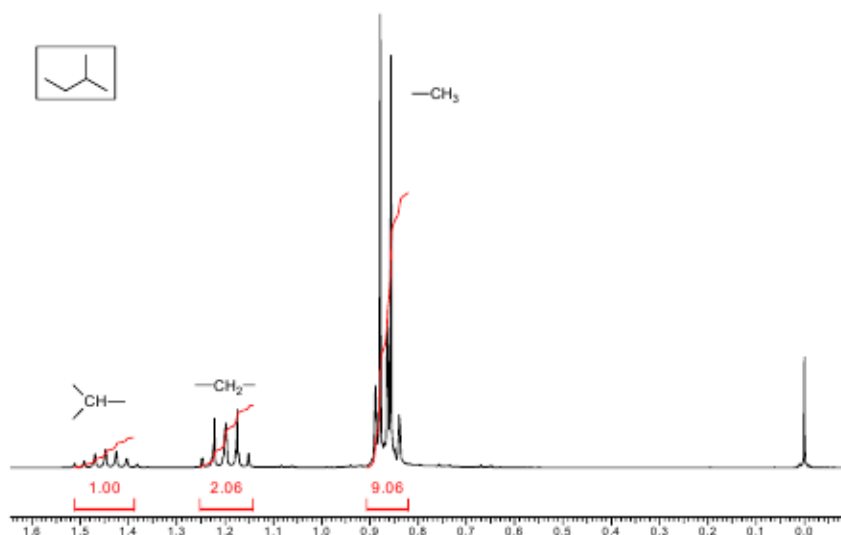
Примечание: если в приводимом спектре не указан растворитель, использованный для приготовления образца, подразумевается cdcl_3 .

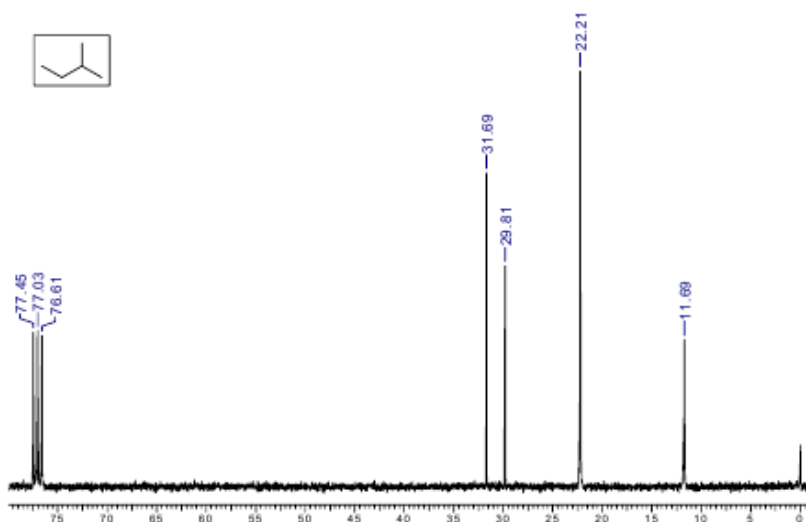
Кстати, поэтому: При анализе спектра ^{13}C ЯМР вещества не следует учитывать три близкорасположенных сигнала, центральный из которых имеет хим. сдвиг 77 м.д. Это - сигнал растворителя, CDCl_3 .

Соединение C_5H_{12} . В спектре 1H ЯМР наблюдаются 2 группы сигналов - мультиплет с центром 1.28 м.д. (6H) и триплет с центром 0.88 м.д. (6H). Последний сигнал принадлежит 2 метильным группам (СВ CH_2CH_3). Сигнал при 1.28 м.д. может принадлежать $-CH_2-$ и/или $>CH-$ фрагментам. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются сигналы трех различных атомов С при 34.2, 22.4 и 14.1 м.д., т.е. в области насыщенных атомов С. Из трех возможных изомерных пентанов данному набору сигналов удовлетворяет только **н-пентан**.

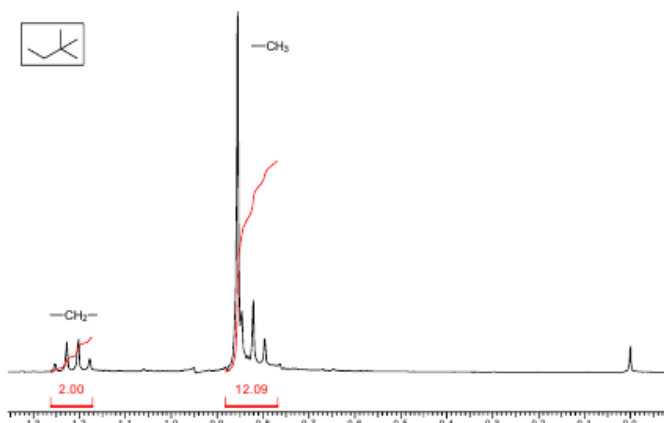
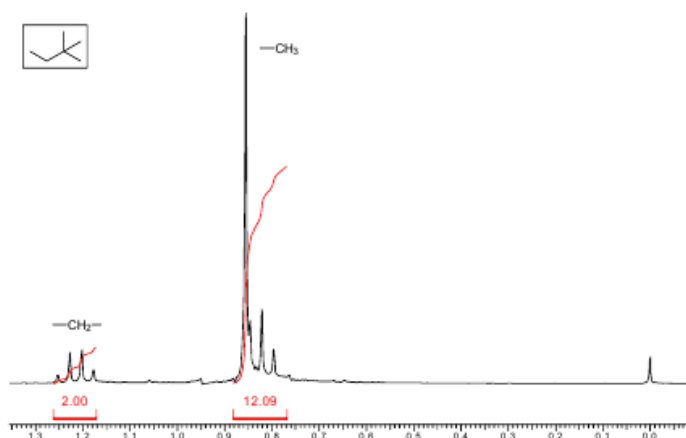


В случае разветвленных алканов спектральная картина в большинстве случаев усложняется. Характерный пример - изомерный н-пентану **2-метилбутан**. В его 1H ЯМР спектре наблюдаются мультиплет с центром 1.08 м.д. (1H), с очевидностью соответствующий фрагменту $>CH-$, мультиплет в области 1.2 м.д. (2H), соответствующий $-CH_2-$ группе, и наложившиеся дублет и триплет в области сигналов метильных групп, соответствующие фрагментам CH_2CH_3 и $CH(CH_3)_2$. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаются 4 сигнала в области насыщенных атомов С.

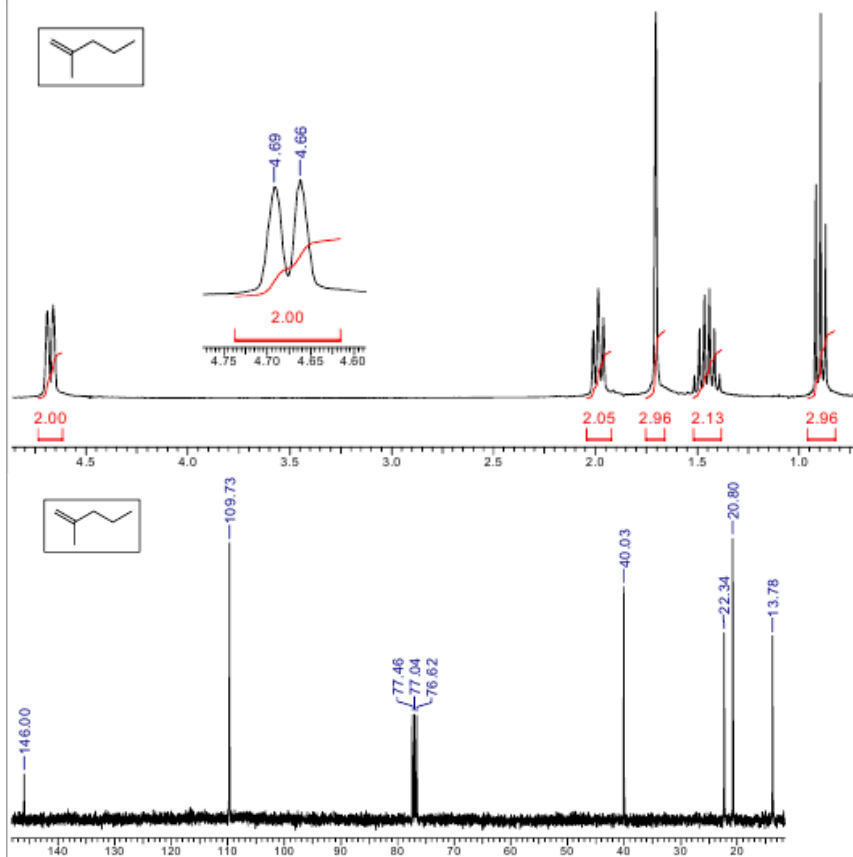




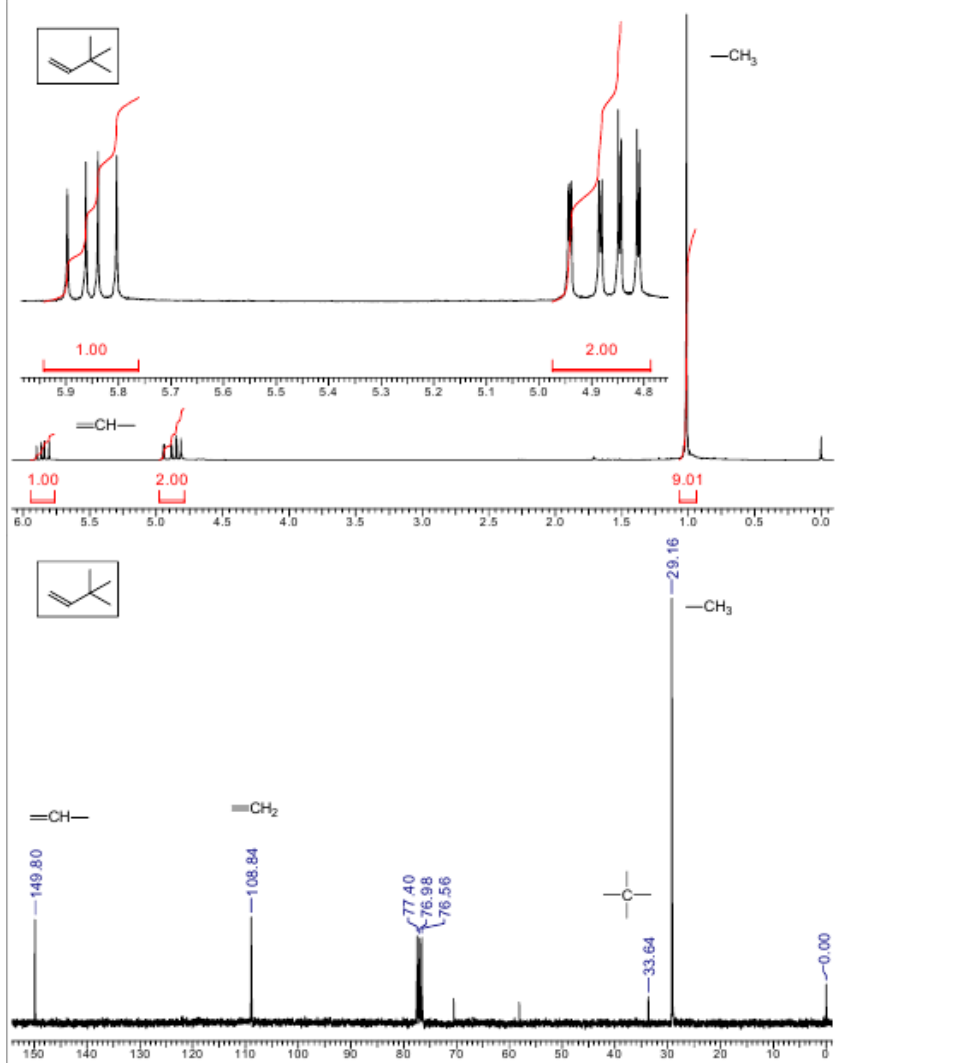
В ^1H ЯМР спектре 2,2-диметилбутана наблюдается квадруплет при 1.22 м.д. (2Н), с очевидностью принадлежащий фрагменту $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. В области сигналов метильных групп наблюдаются интенсивный синглет и наложившийся на него левым плечом триплет. Суммарный интеграл этих сигналов - 12, т.е. перед нами - сигналы групп $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. При анализе ^{13}C ЯМР спектра следует вспомнить о том, что сигналы четвертичных атомов углерода имеют низкие интенсивности. Тогда сигналы при 36.5, 28.9 и 8.9 м.д. являются сигналами метильных групп и фрагмента $-\text{CH}_2-$. Малоинтенсивный сигнал при 30.4 м.д. - сигнал четвертичного атома $>\text{C}<$.



В спектре ^1H ЯМР соединения C_6H_{12} (степень ненасыщенности = 1, т.е. молекула содержит 1 двойную связь или цикл) в области слабых полей наблюдаются уширенные сигналы при 4.69 м.д. и 4.66 м.д. (2H). Такая картина характерна для терминальных протонов двойной связи, $=\text{CH}_2$. Остается определить структуру насыщенного остатка, содержащего 4 атома C. Видно, что молекула содержит 1 метильную группу, связанную с двойной связью - синглет при 1.7 м.д. (3H). Остальные сигналы принадлежат н-пропильной группе: триплет в области аллильных протонов, при 1.95 м.д. (2H), мультиплет при 1.45 м.д. (2H) и триплет при 0.9 м.д. (3H). В спектре ^{13}C ЯМР наблюдаем сигналы при 146 ($=\text{C}<$) и 109.7 ($=\text{CH}_2$), а также при 40, 22.3, 20.8 и 13.8 (насыщенные C), что подтверждает установленную структуру - **2-метилпентен-1**.



Соединение C_6H_{12} . Степень ненасыщенности = 1. В спектре 1H ЯМР наблюдается "классическая" АМХ-система винильной группы и синглет (9H) при 1 м.д. Это позволяет установить структуру соединения - $H_2C=CH-C(CH_3)_3$. Спектр ^{13}C ЯМР ее подтверждает: содержит сигналы при 149.8 и 108.8 м.д. ($>C=$), 33.6 (сигнал четвертичного атома C очень малой интенсивности) и 29.2 ($-CH_3$).



Соединение C_6H_{10} . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре 1H ЯМР наблюдаются квадруплет при 2.15 м.д. (4H) и триплет при 1.11 м.д. (6H), соответствующий этильной группе. Других сигналов нет - и это позволяет сделать заключение о том, что исследуемое соединение - алкин с внутримолекулярной тройной связью. Спектр ^{13}C ЯМР свидетельствует о том, что его молекула симметрична - всего лишь 3 сигнала: при 80.9 м.д. ($-C\equiv C-$), 14.4 и 12.4 м.д. (насыщенные атомы H). Итак, это - **гексин-3**.

Критерии оценки:

Для очной, очно-заочной формы обучения (семестр 6):

- минимально 6, максимально 10 баллов за каждую лабораторную работу (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;

Для заочной формы обучения (семестр 6):

- минимально 8, максимально 12 баллов за каждую лабораторную работу (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра Нефтехимического синтеза
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология

Комплект заданий работы в малых группах
по дисциплине Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа»

Семестр 6

При организации лабораторной работы в интерактивной форме, следует обращать внимание на следующие ее аспекты:

- Нужно убедиться, что учащиеся обладают знаниями и умениями, необходимыми для выполнения группового задания. Нехватка знаний очень скоро даст о себе знать – учащиеся не станут прилагать усилий для выполнения задания.
- Надо предоставлять группе достаточно времени на выполнение задания.

Организационный этап.

Подбор практических заданий, отвечающего следующим критериям:

- является практическим и полезным для учащихся
- вызывает интерес у учащихся
- максимально служит целям обучения.

Группа студентов делится на несколько малых групп. Малые группы формируются по желанию студентов. Малые группы занимают определенное пространство, удобное для выполнения работы (обсуждения) на уровне группы.

Работа в малых группах 1 (Лабораторная работа №2)

Количественный анализ смеси различными методами

Цель работы: Определить количественный состав анализируемой смеси двумя методами (по указанию преподавателя).

Ход работы: Записываются три хроматограммы анализируемой смеси. Данные для трех хроматограмм заносят в таблицу.

Таблица 1 – Количественный анализ

Соединение	h, мм	b _{h,5σ} , мм	S, мм ²	n	S _w

На основании полученных данных рассчитывают воспроизводимость измерения высот и площадей пиков.

Коэффициент вариации вычисляется по формуле:

$$n = \frac{S_w}{x^i} \cdot 100\%$$

где S_w – средняя квадратичная погрешность определения параметра пика,

$$S_w = W \cdot K_w$$

где W – разность между наибольшим и наименьшим значениями ряда измерений;

K_w – статистический фактор, зависящий от числа измерений (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения фактора K_w для расчета приближенного стандартного отклонения

Число параллельных определений	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K _w	0,89	0,59	0,49	0,43	0,40	0,37	0,35	0,34	0,33

Концентрацию веществ в смеси определите одним из предлагаемых ниже методов.

Анализ контрольной смеси методом внутренней нормализации

Вводится в хроматограф проба анализируемой смеси, содержащей известное число компонентов (n), измеряют площади всех пиков.

С помощью массовых коэффициентов отклика рассчитываются скорректированные площади пиков отдельных компонентов $f_i \cdot S_i$.

Массовую долю компонента (i) рассчитываем по формуле:

$$W_i = \frac{f_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot S_i}$$

В случае углеводородов и детектора ДИП для f_i справедливо равенство:

$f_i = \frac{M_i}{C_i}$ где M_i – молекулярная масса компонента i, $\sum C_i$ – число углерода в молекуле этого компонента.

Пример: Дана пропан-бутановая смесь. Рассчитайте массовую долю пропана, исходя из следующих данных: в анализируемом газе были идентифицированы этан, пропан, изобутан, бутан, изопентан и пентан. Площади пиков на хроматограмме соответственно равны (в мм²): 24, 1520, 336, 1280, 125 и 18.

Решение:

$$W_{\text{пропан}} = \frac{\frac{44,10}{3} \cdot 1520}{\frac{30,07}{2} \cdot 24 + \frac{44,10}{3} \cdot 1520 + \frac{58,12}{4} \cdot 336 + \frac{58,12}{4} \cdot 1280 + \frac{72,15}{5} \cdot 125 + \frac{72,15}{5} \cdot 18} = 0,4631$$

Анализ контрольной смеси методом внутреннего стандарта. В пробу вводят раствор стандарта известной концентрации, смесь вводится в хроматограф и сравниваются площади пиков вещества (i) и стандарта (s).

Аналитическое определение проводят следующим образом: Смешивают определенный объем анализируемой пробы (V_i) с определенным объемом (V_s) раствора стандарта (s) известной концентрации $C_{m,s}$.

Определенный объем смеси вводится в хроматограф, измеряются площади пиков вещества (i) и вещества стандарта (s) по хроматограммам S_i и S_s . Концентрацию $C_{m,i}$ вещества i рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s \cdot f_i \cdot S_i}{V_i \cdot f_s \cdot S_s} \cdot C_{m,s}$$

Величину f_i/f_s определяют как отношение площадей модельной смеси с известными концентрациями $C_{m,i} = C_{m,s}$.

Пример: Данным методом с ДИП с использованием внутреннего стандарта в крови был определен этанол, рассчитать его массовую концентрацию.

В качестве внутреннего стандарта применялся метилэтилкетон.

Величину f_i/f_s определяли при анализе водного раствора этанола (i) и метилэтилкетона (s) одинаковых концентраций $C_{m,i} = C_{m,s} = 2$ мг/мл получили значения: $S_i = 401$ мм² и $S_s = 859$ мм². Тогда из вышеприведенного уравнения следует, что $f_i/f_s = 2,142$ (отношение $V_s \cdot C_{m,s}/V_i \cdot C_{m,i} = 1$). Собственно анализом крови были получены следующие данные: объем крови $V_i = 1$ мл, объем водного раствора стандарта с концентрацией

$C_{m,s} = 1,014$ мг/мл, $V_s = 1$ мл, $S_i = 425$ мм² и $S_s = 615$ мм².

Решение:

$$C_{m(\text{этанола})} = \frac{1 \cdot 2,142 \cdot 425}{1 \cdot 615} \cdot 1,014 = 1,501 \text{ мг/мл}$$

Возможно определение концентрации (C) данным методом используя калибровочные коэффициенты (K).

Можно построить калибровочный график зависимости: отношения площади исследуемого вещества к площади пика стандарта от концентрации определяемого вещества.

Полученные данные оформляются в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента

$C_{0,s}$	Исследуемое вещество				Стандарт				$\frac{S_{0,i}}{S_{0,s}}$	К
	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$b_{0,s}, \text{мм}$	$S, \text{мм}^2$	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$b_{0,s}, \text{мм}$	$S, \text{мм}^2$	$S_{0,s}$	
1										
2										
3										
X										

$$K = m_i \cdot S_{0,s} / m_{0,s} \cdot S_i$$

$$m_s = K_{0,s} \cdot S_{0,s} / C_{0,s}$$

$$C_x = K_{0,s} \cdot S_{0,s} / m$$

$$S = C_{0,s} \cdot h \cdot b_{0,s}$$

Анализ контрольной смеси методом стандартной добавки

К исследуемой пробе добавляют определенное количество анализируемого вещества (i). Проводится два ввода пробы: в первый раз вводится определенное количество исходной пробы, а во второй раз - определенное количество смеси, в которую введена стандартная добавка.

Последовательность операций:

1. В хроматограф вводится определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь S_i - площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
2. Определенный объем анализируемой пробы (V_i^0) смешиваем с определенным объемом (V_s^0) раствора определяемого вещества ($i = s$) известной концентрации (C_s).
3. В хроматограф вводится определенный объем (V_i') смеси, полученной по п. 2, измеряется площадь (S_i') - площадь пика вещества (i) на хроматограмме.
4. Концентрацию ($C_{m,i}$) вещества (i) в исходной пробе рассчитывают по формуле:

$$C_{m,i} = \frac{V_s^0 C_{m,s}}{V_i^0} * \left[\frac{S_i' \cdot V_i}{S_i \cdot V_i'} * \left(1 + \frac{V_s^0}{V_i^0} \right) - 1 \right]^{-1}$$

Пример: Методом стандартной добавки идентифицирован бензол в нитроразбавителе. Рассчитать его концентрацию $C_{m,i}$ на основании следующих данных: объем введенной пробы — $V_i = 1$ мкл, $S_i = 865$ мм², $V_i^0 = 10$ мл, $V_s^0 = 5$ мкл, стандарт добавлен в виде чистого (неразбавленного) бензола, поэтому $C_{m,s}$ тождественна его плотности, т.е. $C_{m,s} = \rho = 0,879$ г/мл. После ввода новой пробы получаем: $V_i' = 1$ мкл, $S_i' = 1040$ мм².

Решение: В нашем случае $V_s^0/V_i^0 \ll 1$, поэтому этим соотношением можно пренебречь. Тогда получим:

$$C_{m, \text{бензол}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,879}{10} \cdot \left[\frac{1040}{865} \cdot \frac{1}{1} - 1 \right]^{-1} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

Анализ контрольной смеси методом абсолютной калибровки

Существует два варианта: прямое сравнение и метод калибровочной кривой.

В случае прямого сравнения поступают следующим образом:

1. Вводится в хроматограф определенный объем (V_i) анализируемой пробы, измеряется площадь пика вещества (i) т.е. S_i , концентрацию которого необходимо определить.
2. В абсолютно тех же условиях хроматографирования вводим определенный объем (V_s) калибровочного раствора с известной концентрацией стандарта ($C_{m,s}$), измеряют S_s , т.е. площадь пика вещества (s).
3. Для расчета концентрации вещества (i) в анализируемой пробе используют уравнение:

$$C_{m,i} = \frac{f_i \cdot S_i \cdot V_s}{f_s \cdot S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

В случае, если калибровать стандартным раствором анализируемого вещества (i). Тогда $i = s$, исключается необходимость определения соотношения f_i / f_s и уравнение упрощается:

Методом калибровочной кривой пользуются очень часто при серийных анализах.

$$C_{m,i} = \frac{S_i \cdot V_s}{S_s \cdot V_i} \cdot C_{m,s}$$

С этой целью готовят растворы анализируемого вещества различной концентрации с учетом того, чтобы она не выходила за линейный динамический диапазон детектора.

Вводят в хроматограф определенное количество пробы, измеряют площади полученных пиков и строят калибровочную прямую зависимости концентрации вещества (C_i) от площади (S_i). После чего от преподавателя получают вещество неизвестной концентрации, хроматографируют его в тех же условиях и определяют его концентрацию.

Отразите результаты полученного исследования в выводах.

Работа в малых группах 2 (Лабораторная работа №3)

Идентификация органических соединений

Идентификация Ароматических соединений, карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп

Студенты делятся на малые группы по 4-5 человек. Каждой группе выдаются 3-4 неподписанных ампул, содержащих предельные и непредельные углеводороды. Снимаются ИК-спектры и, пользуясь нижеизложенной теорией, необходимо провести качественный анализ неизвестных веществ.

Ароматические соединения. Для бензольного фрагмента) характерно четыре типа колебаний связей (рис. 8).



Рис. 8. ИК-спектр о-ксилола

Валентные колебания C-H наблюдаются между 3100 и 3000 см^{-1} . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос.

Внеплоскостные деформационные колебания связей C-H в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области 900–675 см^{-1} . Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области 1300–1000 см^{-1} . Обертоны (это переходы на уровни V_2 , V_3 , например, переход $V_0 \rightarrow V_2$, называемый первым обертоном) деформационных колебаний C-H проявляются в области 2000–1650 см^{-1} в виде малоинтенсивных полос поглощения (легче наблюдаются при концентрации образца в 10 раз выше обычной).

Вид этих полос характеризует тип замещения в ароматическом кольце. Скелетные колебания, включая колебания C-C-цикла, поглощают в областях 1600–1585 и 1500–1400 см^{-1} . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце.

Гидроксильная группа. Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей C-O и O-H. Валентные колебания O-H проявляются в широком интервале частот (3600–2500 см^{-1}), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения. В сводной таблице валентных и деформационных колебаний O-H и C-O связей производных углеводородов представлена информация, которая позволит идентифицировать ИК-спектры производных ароматических углеводородов (табл. 2).

Таблица 2. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний O-H и C-O связей производных ароматических углеводородов

Типы связи	Валентные колебания, см^{-1}	Деформационные колебания, см^{-1}
–OH _{ассоц} , фенол	3244	Плоскостные 1378 Внеплоскостные 650
C–H _{аромат} , фенол	3052	Обертоны 2000–1667 см^{-1} Внеплоскостные 815, 753 см^{-1}
C–C _{аромат} , фенол	1601, 1501, 1478	Внеплоскостные 669
C–O фенол	1231	
O–H _{ассоц} в бензиловом спирте	3329	1209

C–H _{аромат} в бензиловом спирте	3100–3000	
CH ₂ в бензиловом спирте	2940–2860 CH ₂ (углерод в состоянии sp ² -гибридизации)	
C–C кольца в бензиловом спирте	1501, 1455 см ⁻¹ , 1471	
ОН _{св} , гексано-2	3600 (в CCl ₄)	
ОН _{ассоц} , гексано-2	3300 _{шир}	
C–O, спирт	1200–1000	1450–1250; 750–650
C–O _{перв}	1075–1000	
C–O _{втор}	1125–1000	
C–O _{трет}	1210–1100	

Карбонильная группа. Валентные колебания связи C=O альдегидов и ке-тонов характеризуются интенсивным поглощением в области 1870–1540 см⁻¹. Положение полосы валентных колебаний группы C=O определяется многими факторами: физическим состоянием, электронным влиянием и влиянием масс соседних заместителей, сопряжением, наличием водородных связей и т. д.

Валентные и деформационные колебания карбонильных групп представлены в табл. 3.

В кетонах с открытой цепью частота поглощения, вызванного колебаниями карбонильной группы наблюдается в интервале 1725–1705 см⁻¹.

Таблица 3. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний карбонильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
C–H метильной группы, ацетон	vas 2995 см ⁻¹ vs 2918 см	δas 1422 см ⁻¹ δs 1360 см
C=O, ацетон	1715	
C–CO–C, ацетон	1213	
C–H в RCHO		975–780
C–H алифатические альдегиды	2830–2810, сл; 2720–2690, сл	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в альдегидах алифатических	1740–1720	
C=O, в альдегидах ароматических, α,β-ненасыщенные	1710–1685	
C–H ароматические альдегиды	2830–2810; 2750–2720	
C=O, в кетонах алифатических	1725–1705	
C=O, в кетонах	1710–1685	
C=O, в RCOAr	Около 1690	

В альдегидах поглощение, вызванное валентным колебанием карбонильной группы, наблюдается в области несколько более высоких частот, чем в соответствующих метилкетонах (рис. 9, 10).

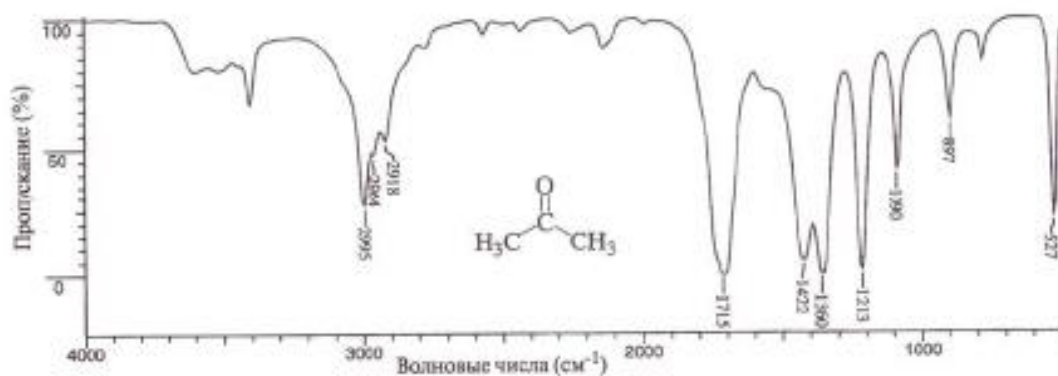


Рис. 9. ИК-спектр ацетона

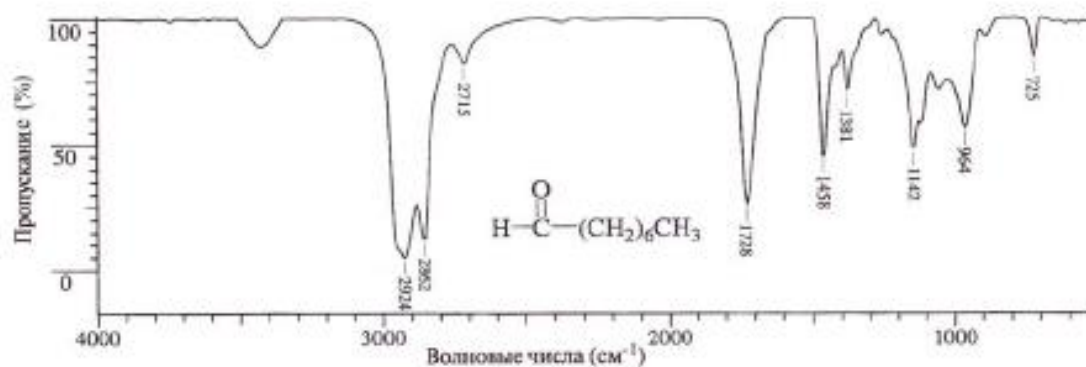


Рис. 10. ИК-спектр октаноля

Карбоксильная группа. Карбоксильная группа обнаруживается в ИК-спектре по валентным и деформационным колебаниям связи О–Н, валентным колебаниям связи С=О и деформационным колебаниям связи С–О. Карбоновые кислоты вследствие образования водородных связей преимущественно существуют в виде димеров. По этой причине валентные колебания свободной гидроксильной группы (около 3520 см⁻¹) наблюдаются только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе. Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты приведен на рис. 11.

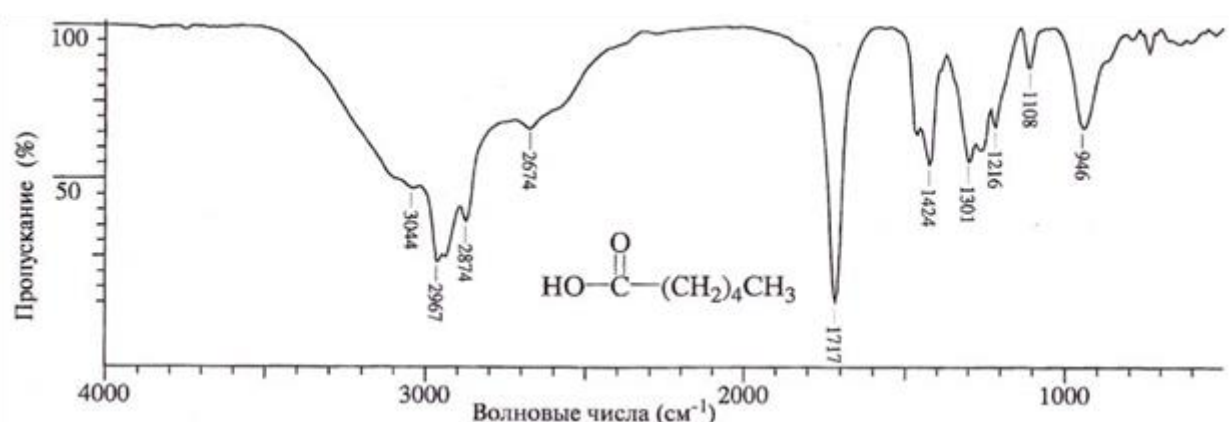


Рис. 11. ИК-спектр гексановой кислоты

Полосы валентных колебаний С=О карбоксильной группы более интенсивны, чем полосы валентных колебаний карбонила кетонов. Электроноакцепторные группы в α-положении приводит к увеличению частоты поглощения С=О (на 10–20 см⁻¹). В сводной таблице представлены валентные и деформационные колебания группировок карбоксильных групп (табл. 4).

Таблица 4. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний группировок карбоксильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
С=О, алифатических насыщенных кислот, мономеры	1760	
С=О _{ассоц} , алифатических насыщенных кислот	1720–1706	
С=О, алифатических ненасыщенных кислот	1710–1680	
С–О		1320–1210 интенсивные
С–ОН		1440–1396 умеренно интенсивные
О–Н димеров	3300–2500 с центром около 3000	Внеплоскостные, 920

Карбоксилат-анион. Карбоксилат-ион дает две полосы: сильную полосу антисимметричных валентных колебаний в области 1650–1550 см⁻¹ и более слабую полосу симметричных валентных колебаний около 1400 см⁻¹. Полоса валентных колебаний О–Н отсутствует. Сводная табл. 5 показывает валентные и деформационные колебания производных карбоновых кислот.

Таблица 5. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах производных карбоновых кислот

Типы связи	Валентные колебания, см ⁻¹	Деформационные колебания, см ⁻¹
С–Н ароматические	3075, 3052	

	1771	
C–C кольца	1601	
CH ₃		δ_{as} 1493 δ_s 1378
C(=O)–O ацетатной группы:	1200	
C=O алифатические сложные эфиры (за исключением формиатов)	1750–1735	
C=O формиаты, α,β -ненасыщенные сложные эфиры и бензоаты	1730-1715	
C=O в галогенангидридной группе: Cl, Br, F	1815–1785; 1812;	
C–H в бензойном ангидриде; C=O; C–CO–O–CO–C	3067, 3013; 1779, 1717; 1046	
C=O в акриламиде	1679	1617
NH в акриламиде	3352 антисимметричные 3198 симметричные	700–600 внеплоскостные
C–N в акриламиде	1432	
N=O в нитросоединениях		

Критерии оценки:

Для очной, очно-заочной формы обучения (семестр 6):

- минимально 3, максимально 5 баллов за работу в малых группах №1
- минимально 3, максимально 5 баллов за работу в малых группах №2

Для заочной формы обучения (семестр 6):

- минимально 4, максимально 8 баллов за работу в малых группах №1

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра Нефтехимического синтеза
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология

Комплект вопросов к экзамену

по дисциплине Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа»

Семестр 6

1. Классификация физико-химических методов анализа. Чувствительность и точность. Современные тенденции развития инструментальных методов анализа.
2. История развития хроматографии.
3. Теоретические основы адсорбционной хроматографии. Классификация методов хроматографического анализа. Теория Ленгмюра. Изотермы сорбции. Коэффициент Генри. Применение метода.
4. Тарелочная теория Мартина. Теория о числе теоретических тарелок и высоте, эквивалентной одной теоретической тарелке. Взаимосвязь между ними.
5. Теоретические основы молекулярной абсорбционной спектроскопии. Происхождение спектров поглощения. Применение метода.
6. Основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера. Причины отклонения от основного закона.
7. Выбор оптимальных условий анализа в молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Чувствительность метода.
8. Качественный и количественный анализ в молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Методы определения концентрации.
9. Теоретические основы потенциометрического метода анализа. Классификация. Уравнение Нернста. Применение метода.
10. Типы электродов, используемых в потенциометрических методах анализа. Электроды первого и второго рода.
11. Индикаторные электроды в различных аналитических реакциях и электроды сравнения.
12. Ионоселективные электроды. Стекланный электрод. Уравнение Нернста для стекляного электрода.
13. Прямая потенциметрия и потенциометрическое титрование. Графическое представление результатов анализа. Определение точки эквивалентности по результатам потенциометрического титрования.
14. Причина возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Уравнение Нернста-Петерса. Факторы, влияющие на величину потенциала равновесия.
15. Теоретические основы полярографического метода анализа. Условия полярографического анализа. Применение метода.
16. Полярографическая волна. Уравнение Ильковича для полярографической волны. Максимумы первого и второго рода, и способы их устранения. Уравнение Ильковича-Гейровского.
17. Амперометрическое титрование. Типы кривых амперометрического титрования.
18. ИК-спектрофотометр, устройство.
19. Классификация хроматографических методов. Чувствительность детектора; предел обнаружения.
20. ИК-спектроскопия, практическое применение (качественный анализ).

21. Газовый хроматограф. Принципиальная схема. Абсолютные параметры удерживания. Влияние температуры на параметры удерживания.
22. Назначения, требования, классификация, характеристика свойств детекторов газовой хроматографии.
23. ИК-спектроскопия. Подготовка проб.
24. Хроматографические колонки. Коэффициент емкости колонки. Идентификация по эталонным веществам.
25. Капиллярная газовая хроматография. Особенности и области применения.
26. ИК-спектроскопия. Количественный анализ.
27. ГХ. Теоретическое описание процесса хроматографического разделения смесей веществ.
28. Параметры пика, как характеристика количества вещества (площадь, высота пика, произведение высоты пика на время удерживания).
29. ИК-спектроскопия. Спектроскопия внутреннего отражения.
30. ГХ. Основные факторы размывания хроматографических пиков. Влияние температуры на степень размывания хроматографических пиков.
31. ИК-спектроскопия. Идентификация алкильных фрагментов.
32. ГХ. Оценка параметров эффективности и селективности хроматографической колонки.
33. Методы количественного анализа (метод абсолютной калибровки, внутреннего стандарта и эталонной добавки).
34. ИК-спектроскопия. Идентификация ароматических соединений.
35. ГХ. Влияние степени летучести веществ на эффективность разделения. Разделение с программированием температуры.
36. ИК-спектроскопия. Идентификация Карбонильных и карбоксильных групп.
37. ГХ. Степень разделения и ее связь с параметрами колонки.
38. ЯМР-спектроскопия. Химический сдвиг.
39. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность насадочной колонки в варианте газо-жидкостной хроматографии.
40. ЯМР-спектроскопия. Спин-спиновое взаимодействие.
41. Влияние скорости потока газа-носителя на эффективность капиллярных колонок. Влияние температуры на параметры газа-носителя
42. Приборы для ЯМР. Сдвигающие реагенты в ЯМР
43. Место хроматографии среди других аналитических методов. Основные области применения газовой хроматографии
44. ЯМР-спектроскопия. Двойной резонанс.

Критерии оценки:

Баллы	Оценка
0-23	«неудовлетворительно» (2)
24-28	«удовлетворительно» (3)
29-34	«хорошо» (4)
35-40	«отлично» (5)

- минимально 24, максимально 40 баллов за экзамен (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 2 балла;

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кафедра Нефтехимического синтеза
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология

Комплект вопросов контрольной работы (для заочной ф.о.)

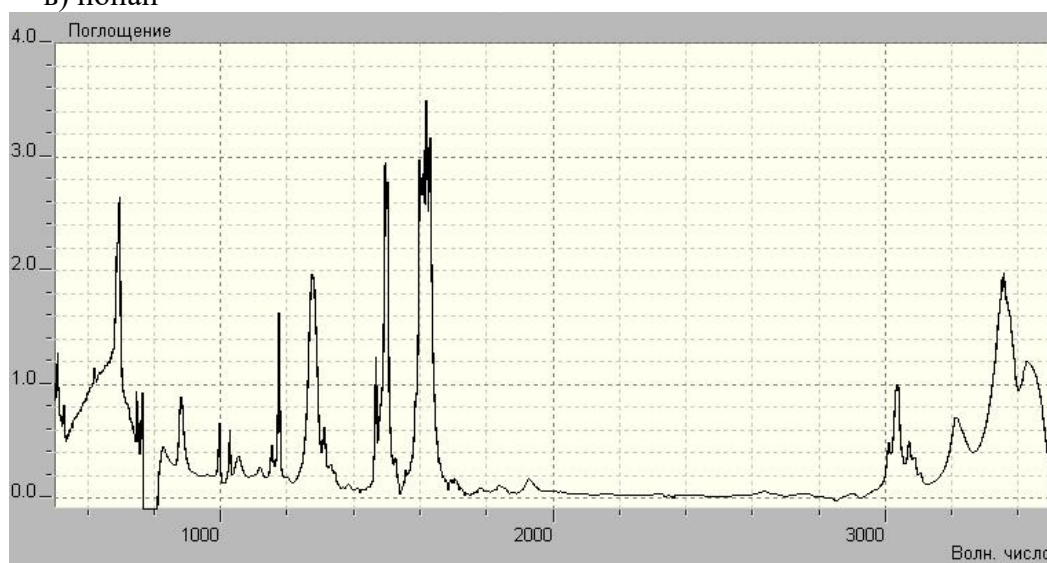
по дисциплине Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа»

Семестр 6

Вариант 1

1. Идентифицировать нижеприведенный Ик-спектр, принадлежащий одному из трех веществ (дать обоснование правильному ответу, привести основные полосы поглощений, по которым проводилась идентификация в соответствии с табличными данными):

- а) анилин
- б) этанол
- в) нонан

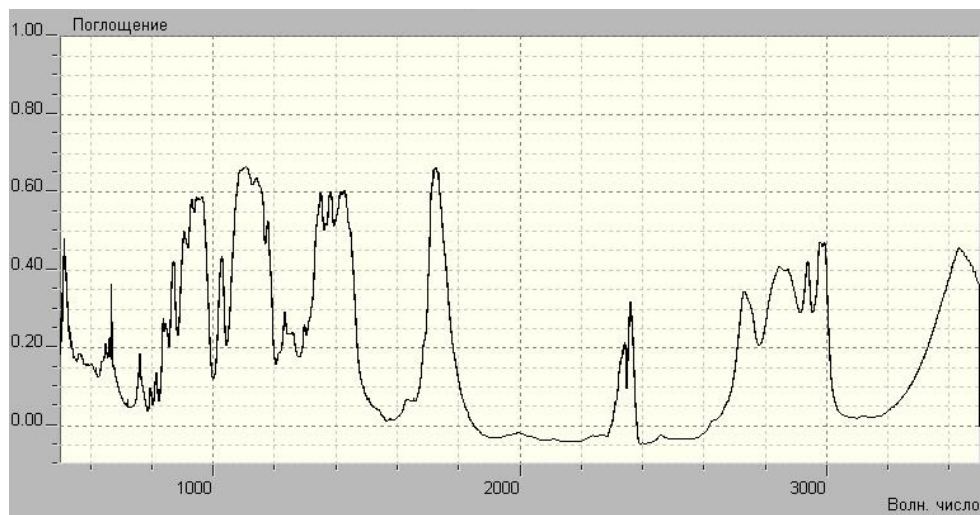


2. Назначения, требования, классификация, характеристика свойств детекторов газовой хроматографии.

Вариант 2

1. Идентифицировать нижеприведенный Ик-спектр, принадлежащий одному из трех веществ (дать обоснование правильному ответу, привести основные полосы поглощений, по которым проводилась идентификация в соответствии с табличными данными):

- а) гептан
- б) ацетальдегид
- в) толуол



2. Газовый хроматограф. Принципиальная схема.

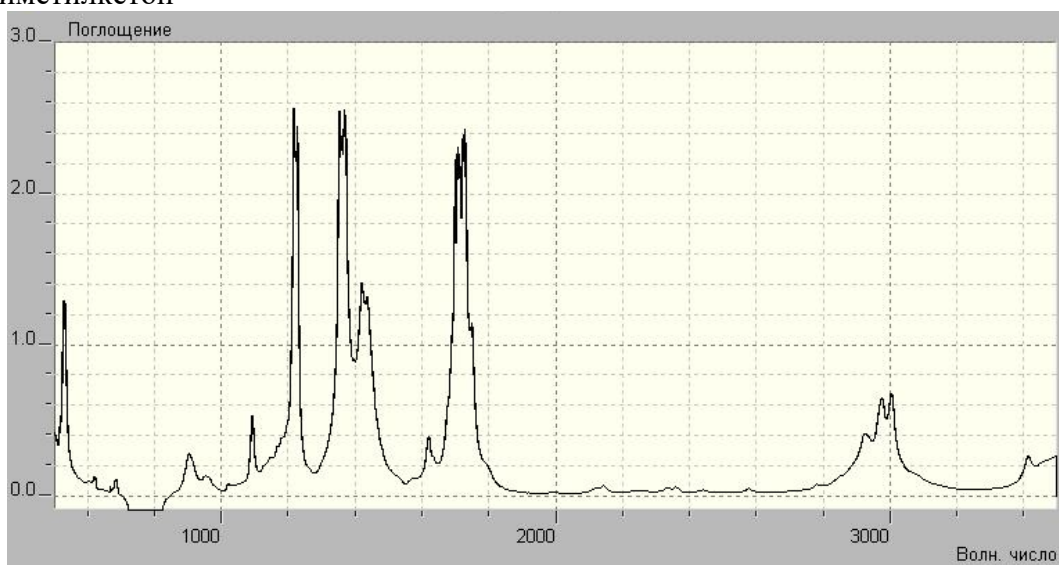
Вариант 3

2. Идентифицировать нижеприведенный ИК-спектр, принадлежащий одному из трех веществ (дать обоснование правильному ответу, привести основные полосы поглощений, по которым проводилась идентификация в соответствии с табличными данными):

а) стирол

б) пропанол

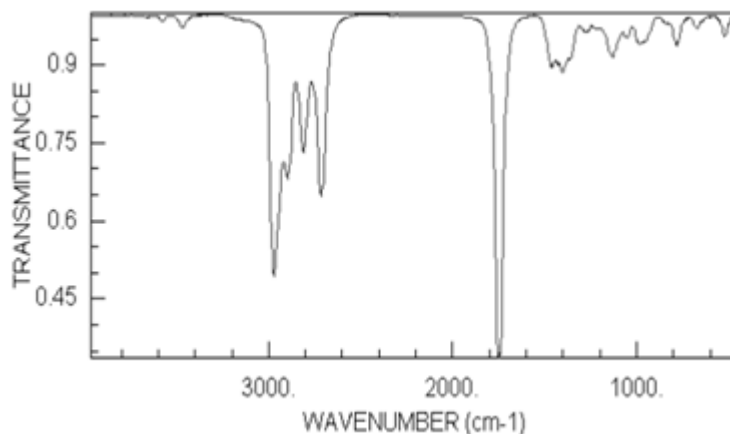
в) диметилкетон



1. Хроматографические колонки. Коэффициент емкости колонки.

Вариант 4

1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой C_4H_8O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).

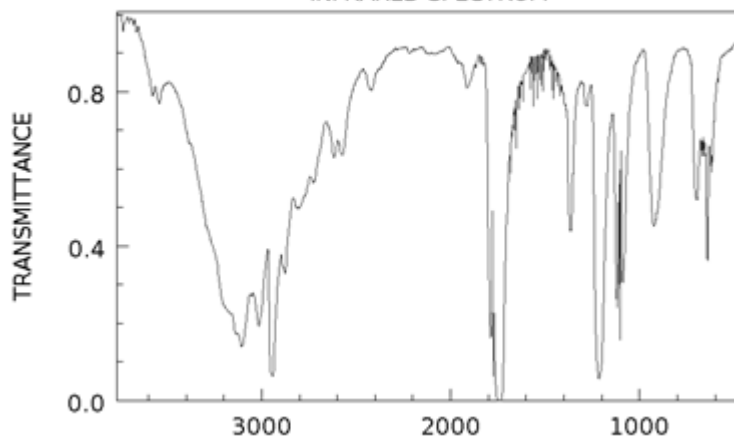


- ГХ. Теоретическое описание процесса хроматографического разделения смесей веществ.

Вариант 5

- ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH_2O_2 , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).

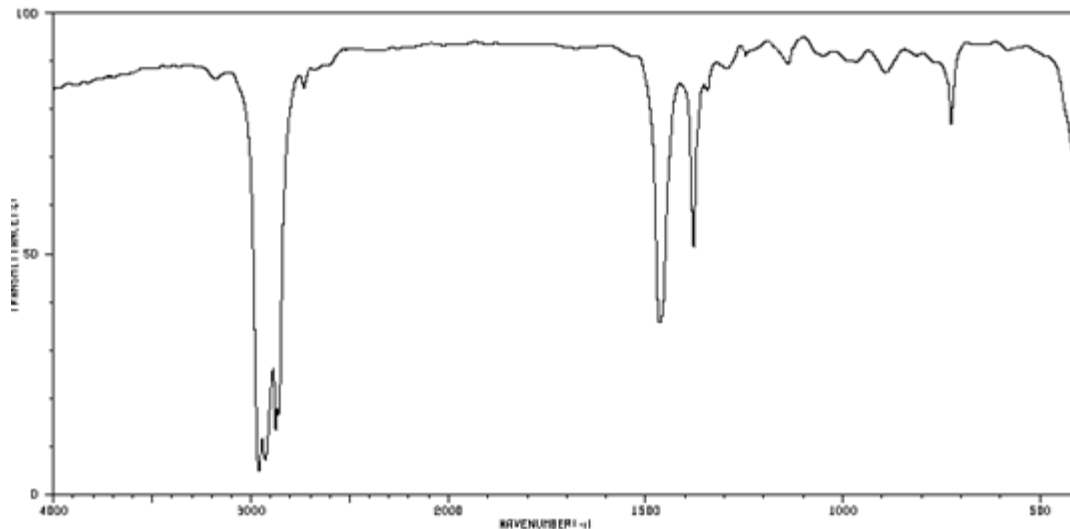
FORMIC ACID
INFRARED SPECTRUM



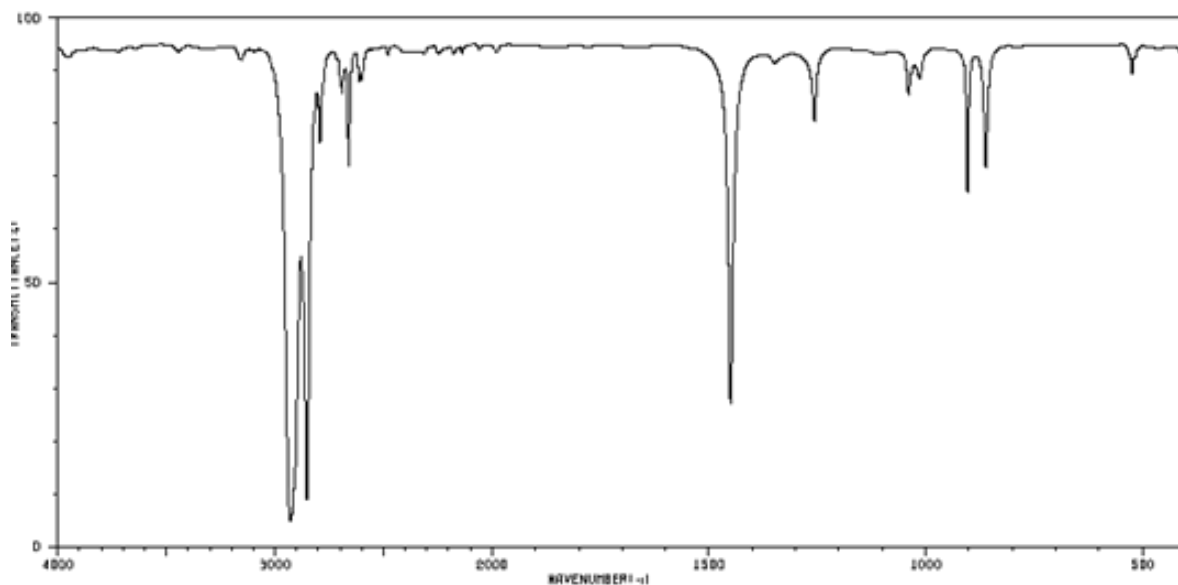
- ГХ. Основные факторы размывания хроматографических пиков. Влияние температуры на степень размывания хроматографических пиков.

Вариант 6

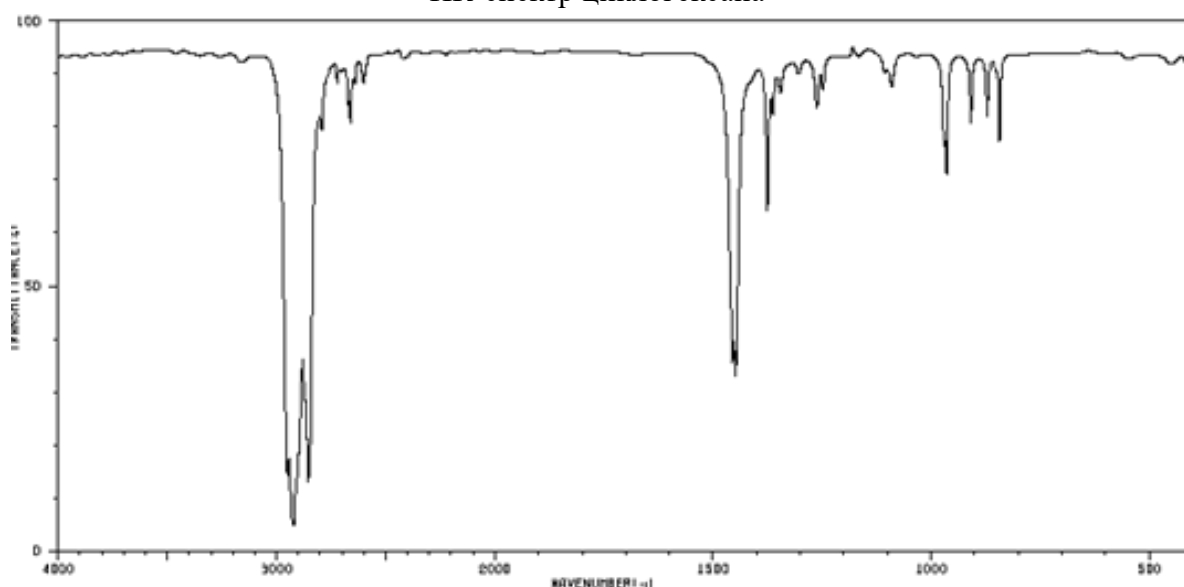
- Валентных колебаний связи C-H в области ... cm^{-1} присутствует в спектрах гексана и метилциклогексана, но отсутствует в спектре циклогексана (дать объяснение).



ИК-спектр н-гексана



ИК-спектр циклогексана

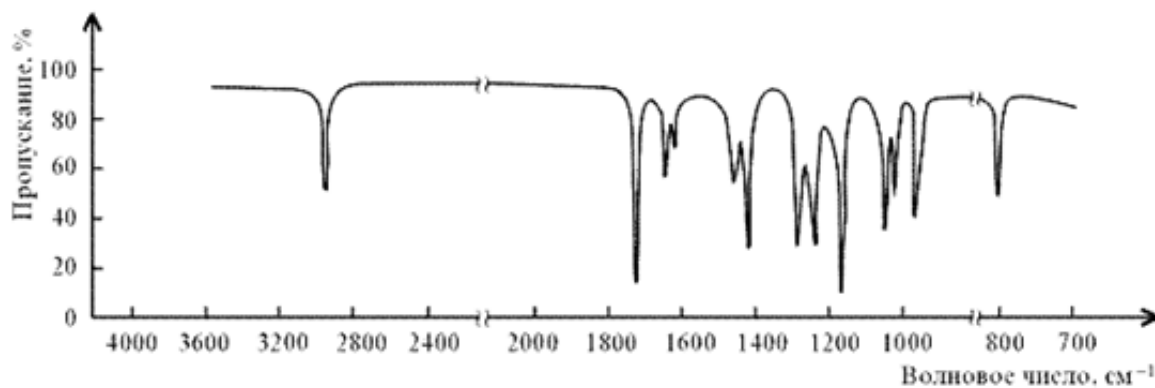


ИК-спектр метилциклогексана

- ГХ. Методы количественного анализа (метод абсолютной калибровки, внутреннего стандарта и эталонной добавки).

Вариант 7

- Выскажите предположение о структуре соединения $C_5H_8O_2$ по ИК-спектру



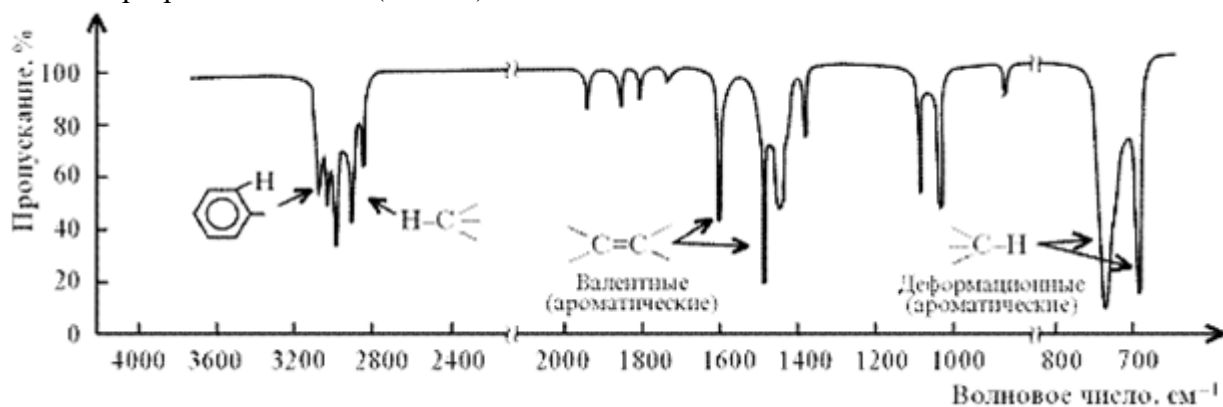
- ГХ. Влияние степени летучести веществ на эффективность разделения. Разделение с программированием температуры.

Вариант 8

1. Первичный ароматический амин можно отличить от алифатического амина по положению полосы ...
2. Параметры пика, как характеристика количества вещества (площадь, высота пика, произведение высоты пика на время удерживания).

Вариант 9

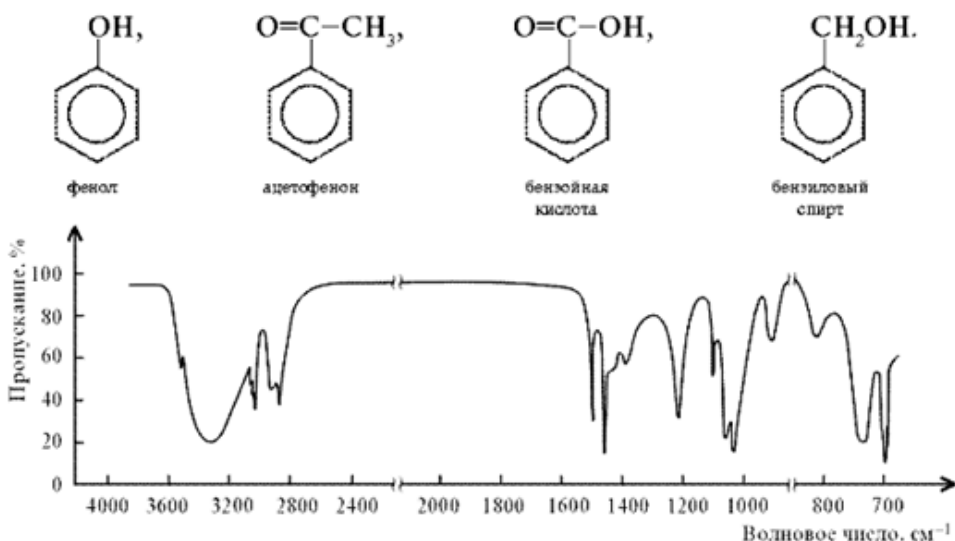
1. ИК-спектр принадлежит ... (табл. 1).



2. ГХ. Чувствительность детекторов; предел обнаружения.

Вариант 10

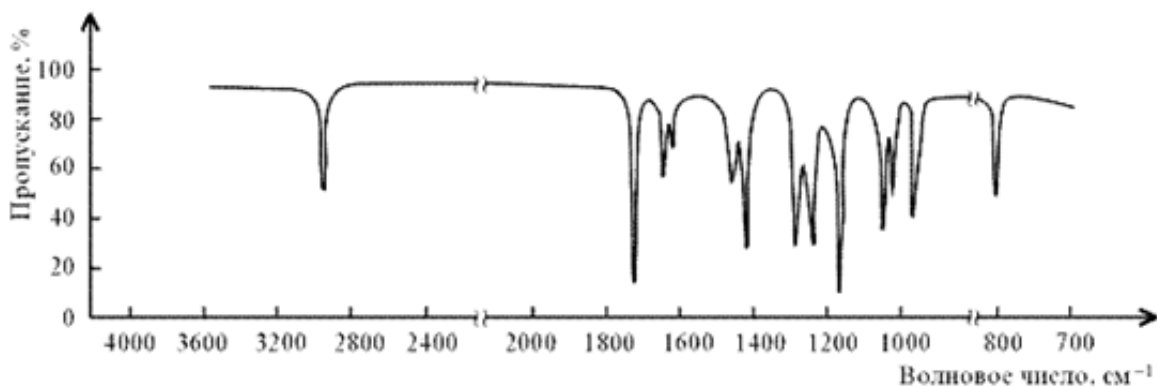
1. Какому из приведенных ниже соединений принадлежит ИК-спектр ... (табл. 2-5)?



2. Абсолютные параметры удерживания. Влияние температуры на параметры удерживания.

Вариант 11

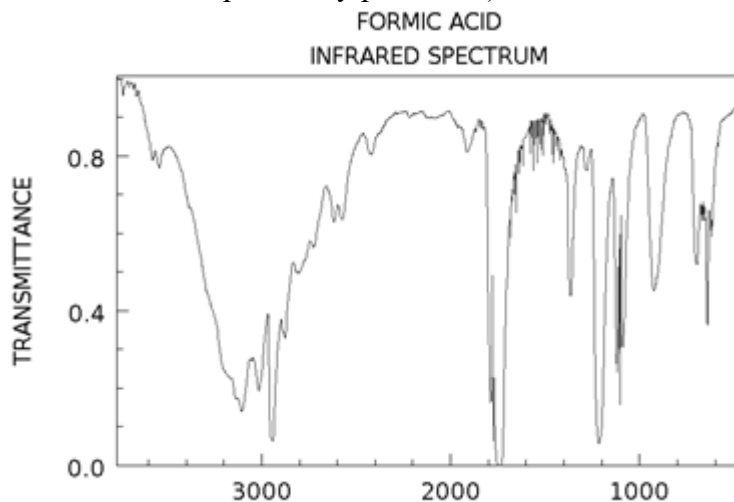
1. Выскажите предположение о структуре соединения C₅H₈O₂ по ИК-спектру



2. ЯМР-спектроскопия. Химический сдвиг.

Вариант 12

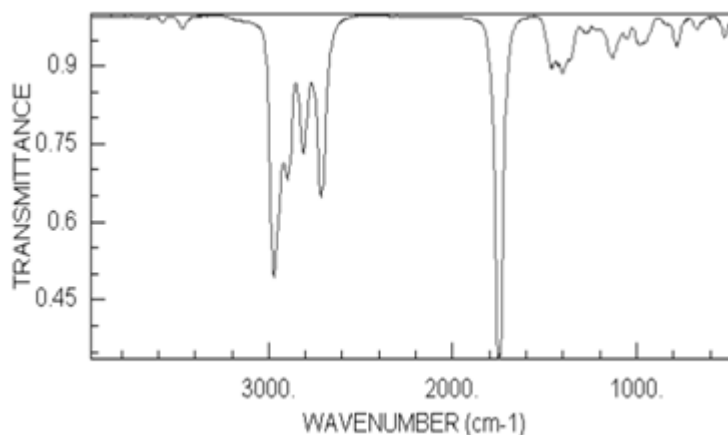
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH_2O_2 , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. ЯМР-спектроскопия. Спин-спиновое взаимодействие.

Вариант 13

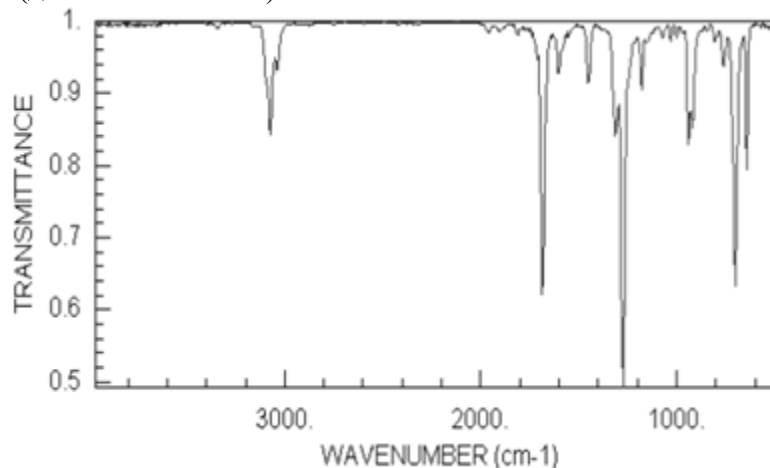
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. Сдвигающие реагенты в ЯМР.

Вариант 14

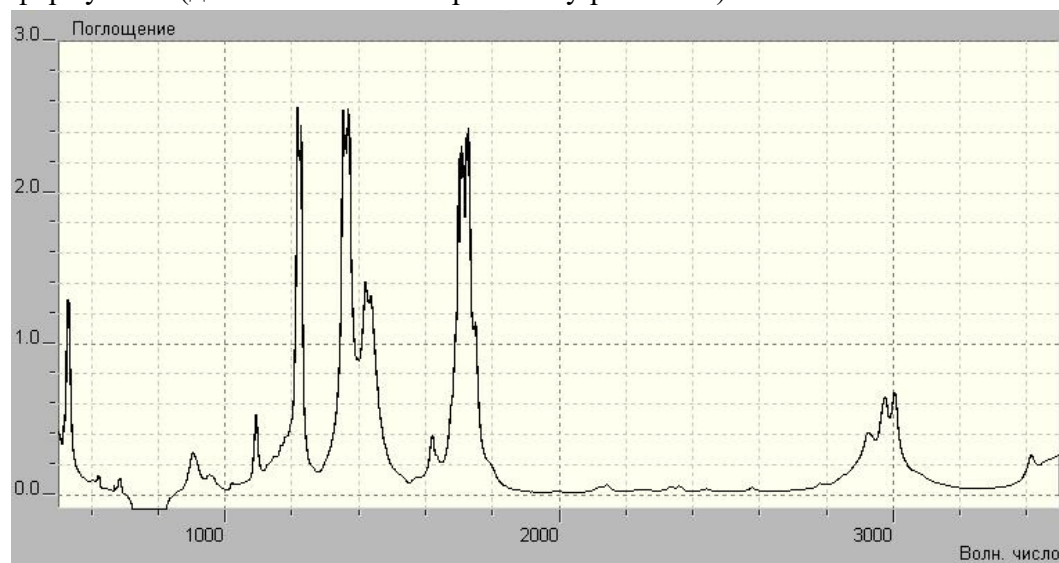
1. ИК-спектр принадлежит чисто ароматическому кетону, его структурная формула ... (дать обоснование).



2. ЯМР-спектроскопия. Двойной резонанс.

Вариант 15

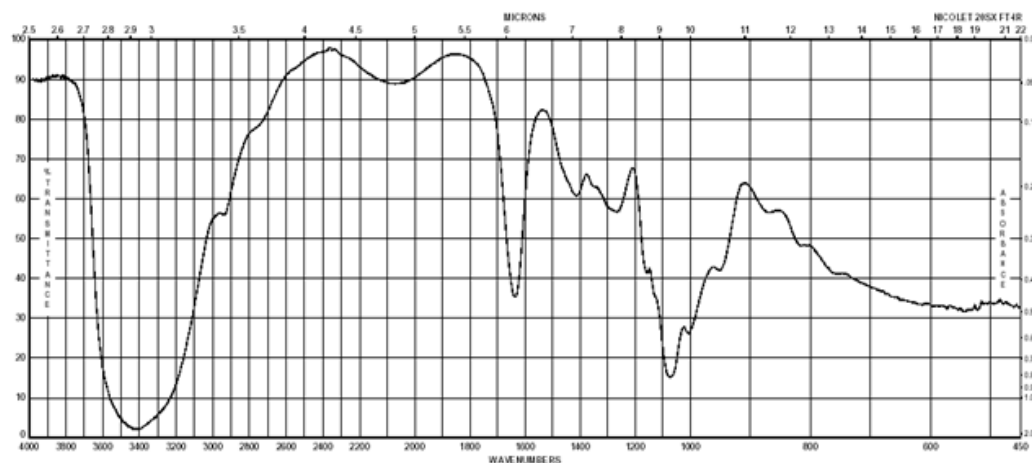
1. ИК-спектр принадлежит соединению, формула которого C_3H_6O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. Приборы для ЯМР.

Вариант 16

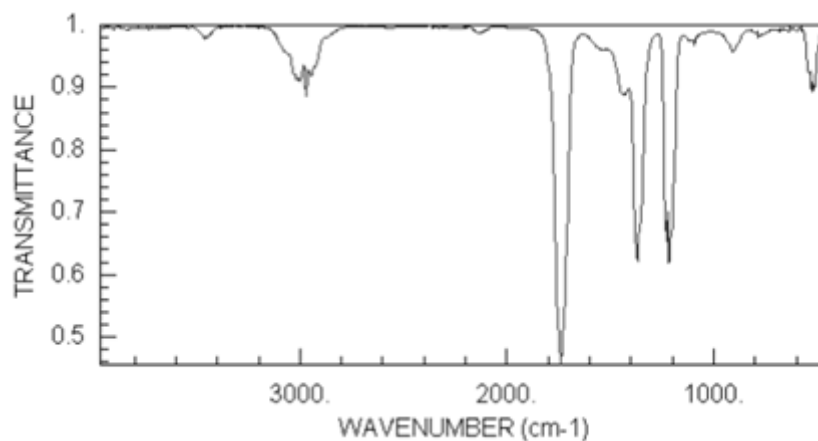
3. ИК-спектр гексена-1 или гексана показывает широкую полосу при 3400 и пики при 1640 и 1080 cm^{-1} (дать обоснование правильному ответу).



4. Газовый хроматограф. Принципиальная схема.

Вариант 17

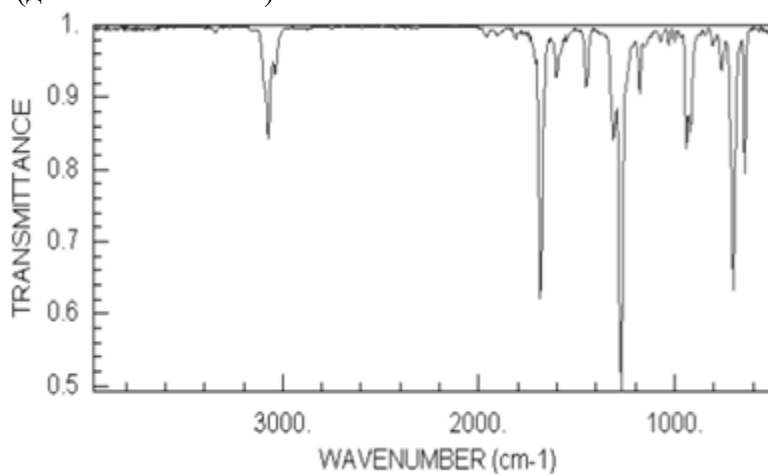
1. ИК-спектр принадлежит соединению, формула которого C_3H_6O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. Назначения, требования, классификация, характеристика свойств детекторов газовой хроматографии.

Вариант 18

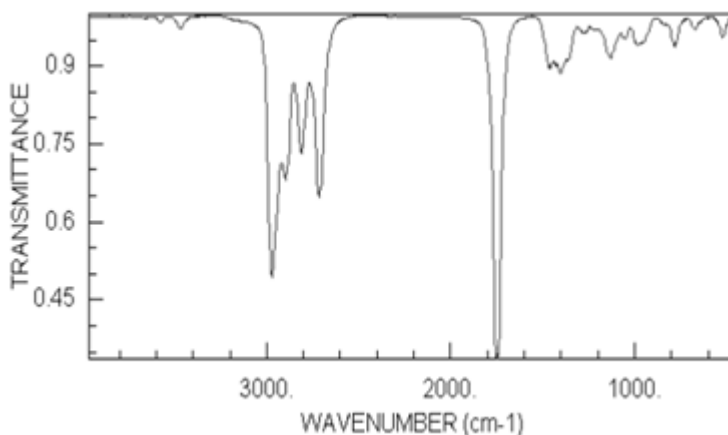
1. ИК-спектр принадлежит чисто ароматическому кетону, его структурная формула ... (дать обоснование).



2. ГХ. Теоретическое описание процесса хроматографического разделения смесей веществ.

Вариант 19

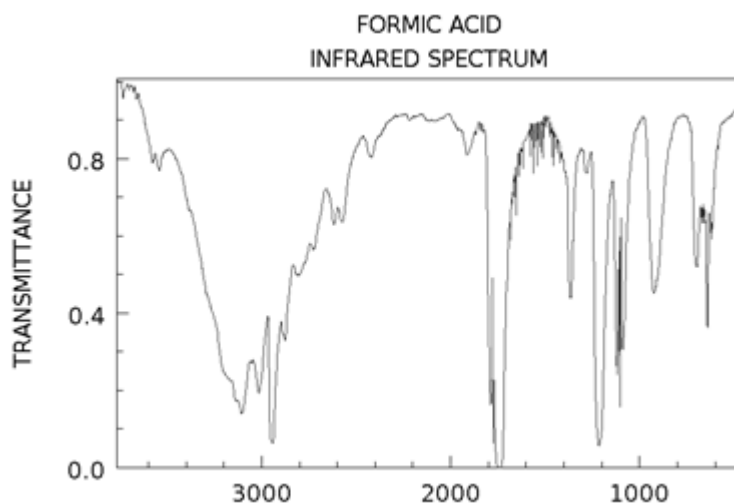
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой C_4H_8O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. Хроматографические колонки. Коэффициент емкости колонки.

Вариант 20

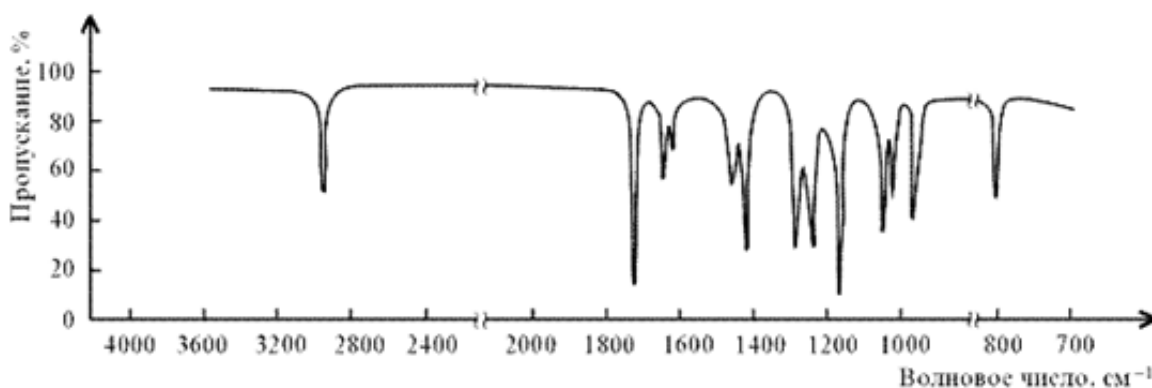
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH_2O_2 , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. ГХ. Основные факторы размывания хроматографических пиков. Влияние температуры на степень размывания хроматографических пиков.

Вариант 21

1. . Выскажите предположение о структуре соединения $C_5H_8O_2$ по ИК-спектру



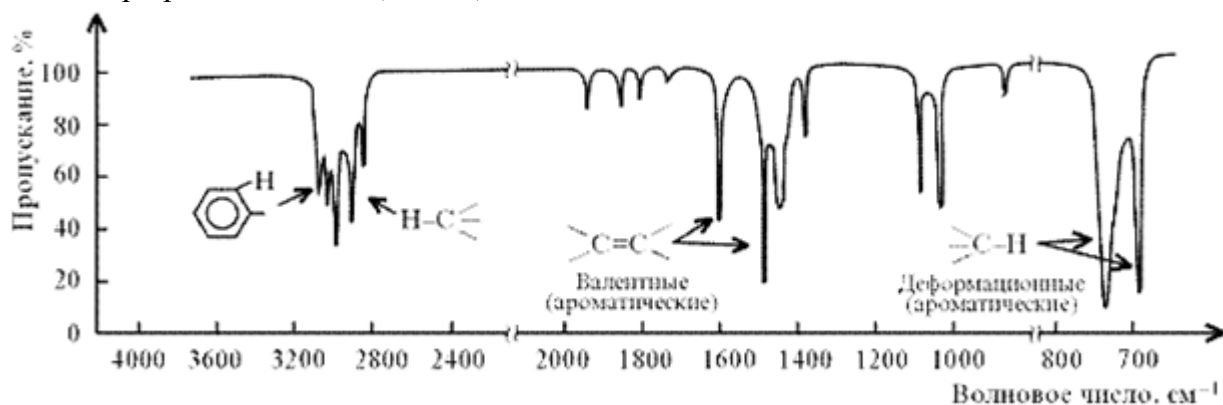
2. Параметры пика, как характеристика количества вещества (площадь, высота пика, произведение высоты пика на время удерживания).

Вариант 22

1. Первичный ароматический амин можно отличить от алифатического амина по положению полосы ...
2. ГХ. Влияние степени летучести веществ на эффективность разделения. Разделение с программированием температуры.

Вариант 23

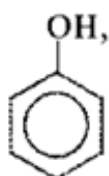
1. ИК-спектр принадлежит ... (табл. 1).



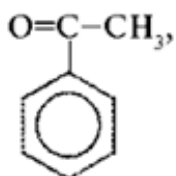
2. Абсолютные параметры удерживания. Влияние температуры на параметры удерживания.

Вариант 24

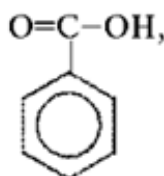
1. Какому из приведенных ниже соединений принадлежит ИК-спектр ... (табл. 2–5)?



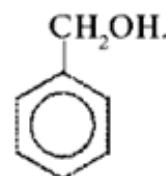
фенол



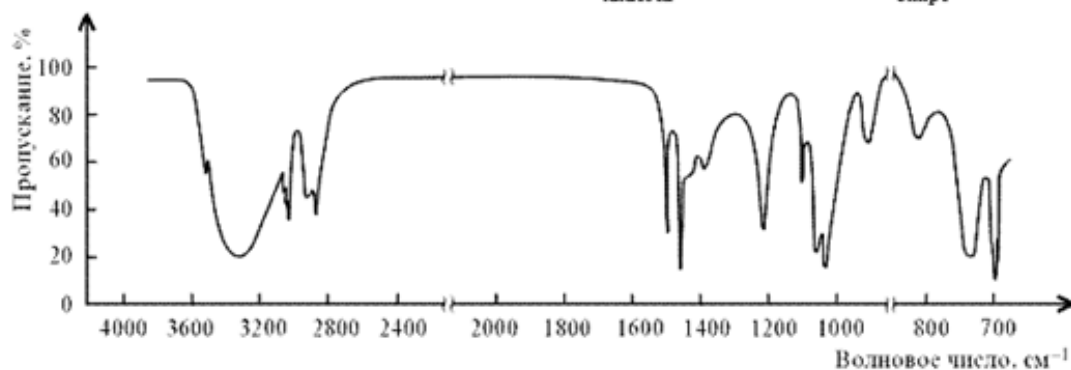
ацетофенон



бензойная
кислота



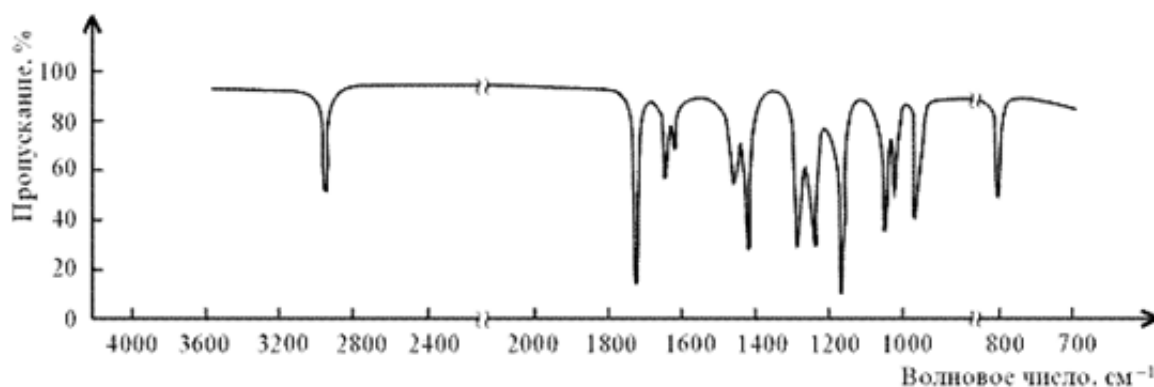
бензиловый
спирт



2. ГХ. Чувствительность детекторов; предел обнаружения.

Вариант 25

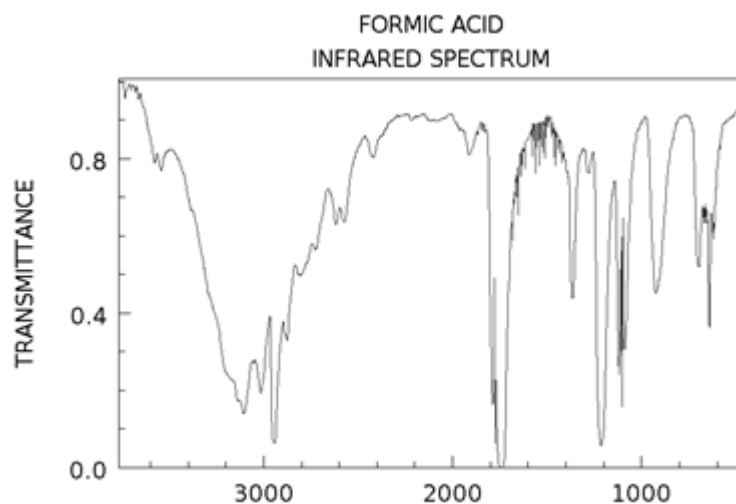
1. Выскажите предположение о структуре соединения C₅H₈O₂ по ИК-спектру



2. ЯМР-спектроскопия. Химический сдвиг.

Вариант 26

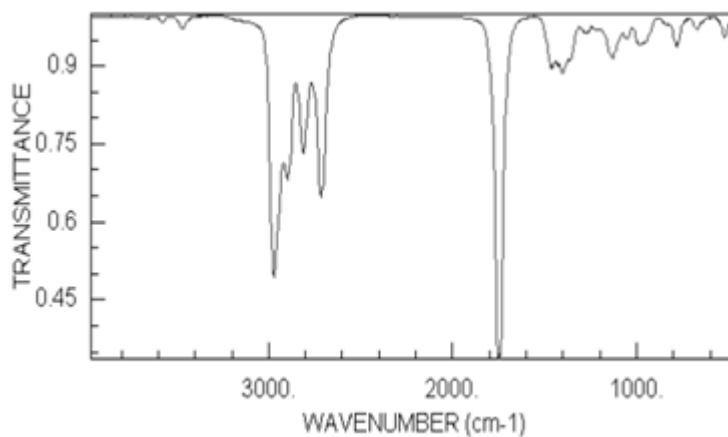
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой CH₂O₂, его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. Сдвигающие реагенты в ЯМР.

Вариант 27

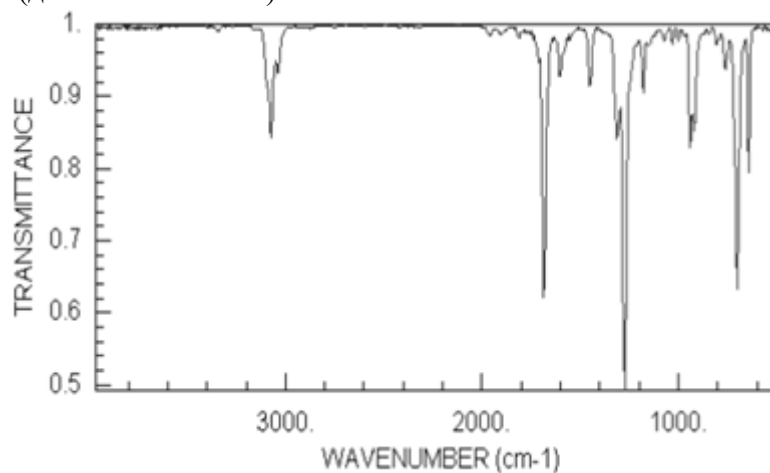
1. ИК-спектр принадлежит соединению формулой C_4H_8O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. ЯМР-спектметрия. Спин-спиновое взаимодействие.

Вариант 28

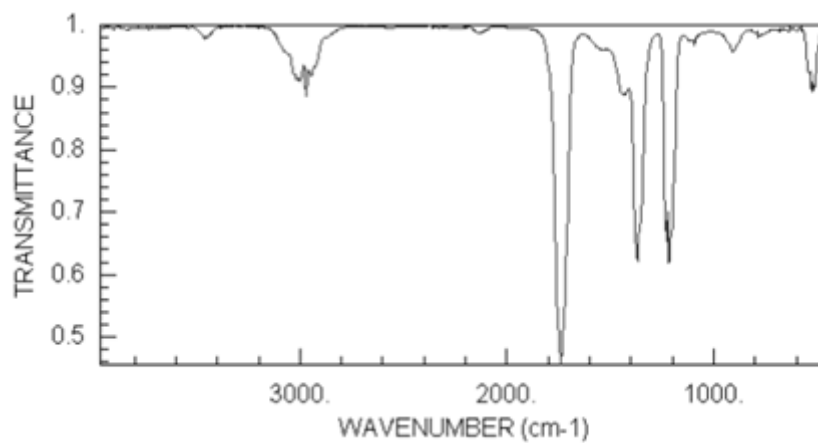
1. ИК-спектр принадлежит чисто ароматическому кетону, его структурная формула ... (дать обоснование).



2. Приборы для ЯМР.

Вариант 29

1. ИК-спектр принадлежит соединению, формула которого C_3H_6O , его структурная формула ... (дать обоснование принятому решению).



2. ЯМР-спектроскопия. Двойной резонанс.

Критерии оценки

Для заочной формы обучения (семестр 6):

- минимально 24, максимально 40 баллов за работу в малых группах №1