

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



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

Н.И. Никифорова

«14» 04 2021 г.

### ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине (модулю)

Б1.О.28 Инструментальные методы анализа

Профиль: «Химическая технология органических веществ»

«Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

бакалавр

квалификация

очная

форма обучения

Нижнекамск, 2021 г.

Составитель ФОС:

доцент  
(должность)

  
(подпись)

А.И. Новожилова  
(Ф.И.О)

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры НХС, протокол от 24.03.2021 г. № 8

Зав. кафедрой

  
(подпись)

Т.Б. Минигалиев  
(Ф.И.О)

Эксперт:

Ответственный за ООП, разработчик,  
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:

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

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

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

<b>Индикаторы достижения компетенции</b>	<b>Этапы формирования в процессе освоения дисциплины</b> (указать все темы из РПД)				<b>Наименование оценочного средства</b>
	<b>Лекции</b>	<b>Практические Занятия, лабораторный практикум</b>	<b>Лабораторные занятия</b>	<b>Курсовой проект (работа)</b>	
ОПК-5.1	<i>Тема 1, Тема 7,</i>	-	<i>Тема 1, Тема 7-11,</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Тестирование, экзамен</i>
ОПК-5.2	<i>Тема 2, 3, 4, Тема 8-13,</i>	-	<i>Тема 2- 4, Тема 7-10</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Тестирование, экзамен</i>
ОПК-5.3	<i>Тема 5, Тема 7, Тема 14, 15</i>	-	<i>Тема 5, Тема 11</i>	<i>Не предусмотрены</i>	<i>Тестирование, экзамен</i>

***Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)***

<b>Оценивающие мероприятия</b>	<b>Кол-во</b>	<b>Баллы</b>
<b>Мероприятия текущего контроля</b>		
<b>Часть 1</b>		
Лабораторные занятия	5	20-35
Коллоквиум	3	27-45
Итоговый тест	1	13-20
<b>ИТОГО</b>		<b>60-100</b>
<b>Часть 2</b>		
Лабораторные занятия	5	30-50
Работа в малых группах	2	6-10
Экзамен	1	24-40
<b>ИТОГО</b>		<b>60-100</b>

### *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.	Коллоквиум	Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, организованное как учебное занятие в виде собеседования преподавателя с обучающимися.	Вопросы по темам/разделам дисциплины
17.	Тест	Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося.	Фонд тестовых заданий

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 5 (очная ф.о.)**

**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. Электрохимические методы анализа**

**Лабораторная работа №2** Потенциометрическое определение константы диссоциации уксусной кислоты.

**Лабораторная работа №3** Амперометрическое определение хрома.

**Лабораторная работа №4** Определение концентрации кислоты методом кулонометрического титрования на кулонометре «Эксперт-006».

Лабораторные работы выполняются по письменным инструкциям, которые приводятся в методических указаниях к лабораторным работам.

Каждая инструкция содержит краткие теоретические сведения, относящиеся к данной работе, перечень необходимого оборудования, порядок выполнения работы, контрольные вопросы.

Наименование метод. указания и авторы	Кол-во экз.
1. Гиниятуллин, Н.Г. Аналитическая химия и ФХМА. Ч.1: методические указания и задания для самостоятельной работы / Н.Г. Гиниятуллин, Т.И. Ахметова, И.В. Ковалевская.- Нижнекамск: НХТИ, 2011.- 73 с.	89 экз. в УНИЦ НХТИ
2. Гиниятуллин, Н.Г. Аналитическая химия и ФХМА. Ч.2: методические указания и задания для самостоятельной работы / Н.Г. Гиниятуллин, И.Г. Демченко, Т.И. Ахметова, И.В. Ковалевская.- Нижнекамск: НХТИ, 2009.- 40 с.	101 экз. в УНИЦ НХТИ
3. Кожевникова, И.В. Аналитическая химия. Количественный анализ: методические указания / И.В. Кожевникова, Т.И. Ахметова.- Нижнекамск: НХТИ, 2017.- 42 с.	51 экз. в УНИЦ НХТИ (+10 на кафедре)
4. Ахметова, Т.И. Аналитическая химия. Методы окисления-восстановления. Йодометрия: методические указания к проведению лабораторных работ / Т.И. Ахметова, Г.М. Хикматуллина.- Нижнекамск: НХТИ, 2015.- 28 с.	40 экз. в УНИЦ НХТИ (+10 на кафедре)
5. Ахметова Т.И. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Кулонометрия : методические указания к проведению лабораторных работ / Т.И. Ахметова. - Нижнекамск: НХТИ, 2014.-27 с.	40 экз. в УНИЦ НХТИ (+10 на кафедре)
6. Гиниятуллин, Н.Г. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: методические указания к проведению лабораторного практикума по спектрофотометрии / Н.Г. Гиниятуллин, Т.И. Ахметова.- Нижнекамск: НХТИ, 2009.- 24 с.: ил.	86 экз. в УНИЦ НХТИ (+10 на кафедре)
7. Ковалевская, И.В. Газовая хроматография: методические указания к лабораторному практикуму по курсу "Аналитическая химия и физико-химические методы анализа" / И.В. Ковалевская, Т.И. Ахметова.- Нижнекамск: НХТИ, 2013.-32 с.	10 экз. в УНИЦ НХТИ (+10 на кафедре)
8. Гиниятуллин Н.Г. Полярографический метод анализа. Амперометрическое титрование.: методические указания к проведению лабораторного практикума по курсу «Физико-химические методы анализа» / Н.Г. Гиниятуллин, В.П. Дорожкин.- Нижнекамск: НХТИ, 2008.-40 с.	10 экз. на кафедре
9. Гиниятуллин Н.Г. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Потенциометрия: методические указания к проведению лабораторных работ по потенциометрии / Н.Г. Гиниятуллин, Т.И. Ахметова.- Нижнекамск: НХТИ, 2010.-28 с.	20 экз. на кафедре

Лабораторные работы проводятся в помещениях учебных лабораторий кафедры общей химии № 303 с использованием специального оборудования.

### Раздел 3. Термические методы анализа.

#### Лабораторная работа №5

Определение параметров плавления металлов

Цель работы: откалибровать калориметр по температуре и теплоте и определить температуру и теплоту плавления индия (вариант 1) и олова (вариант 2) методом ДСК.

Введение

Процессы, сопровождающиеся тепловыделением или теплопоглощением, визуализируются в виде пиков на экспериментальной кривой зависимости сигнала ДСК от времени/температуры. Параметры этих пиков пропорциональны параметрам обусловивших их процессов.

Ввиду наличия гистерезиса количественные данные по фазовым переходам первого рода получают в режиме нагревания.

Температуру фазовых переходов первого рода определяют по Tonset – температуре, соответствующей точке пересечения экстраполированной в область пика базовой линии и касательной к точке перегиба на левом плече пика на кривой ДСК (рис. 2). Следует обра-

тить внимание на то, что температуру фазового перехода первого рода некорректно относить к координатам экстремума на кривой ДСК, которые существенно зависят от конструкции прибора и условий эксперимента.

Если в образце протекает эндо- или экзотермический процесс (в частности, фазовый переход первого рода), соотношение (2) дополняется членами, учитывающими 1) тепловой поток, генерируемый образцом за счет энергии реакции ( $\Phi_r$ ) и 2) термическую инерционность

измерительной системы  $(\tau_i \frac{d\Delta T_{SMR}}{dt})$ :

$$(DSC_{ms} - DSC_{zl}) = K_Q (\Phi_r - \Delta C_{p,SMR}) - \sum_i \tau_i \frac{d\Delta T_{SMR}}{dt} \quad (11)$$

При соблюдении ряда условий все кроме первого слагаемые в (11) обнуляются. В этом случае теплоту можно рассчитать по площади пика на кривой ДСК, ограниченной экспериментальной кривой с одной стороны и базовой линией с другой (рис. 2):

$$Q = \int K_Q \{(DSC - DSC_{zl}) - (DSC_{B1} - DSC_{Z1})\} dt = K_Q Area. \quad (12).$$

Коэффициент пропорциональности  $K_Q$  определяют путем калибровки прибора.

Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю (рис. 2). При стандартной методике базовая линия во время реакции экспериментально не измеряется; исходя из природы процесса, ее моделируют следующим образом.

1. Базовая линия представляет собой прямую, если теплоемкость образца до и после реакции почти не меняется (величина сигнала ДСК до и после пика одинакова) и слабо зависит от температуры (кривая ДСК вне пика параллельна оси абсцисс).

Если эти условия существенно не соблюдаются, сигнал базовой линии в интервале аномалии моделируют в предположении, что теплоемкость реакционной смеси изменяется пропорционально содержанию исходных веществ и продуктов реакции в образце и, следовательно, пропорционально парциальной площади пика.

2. Сигмоидальная базовая линия строится в том случае, когда теплоемкость образца до и после фазового перехода существенно различается, но слабо зависит от температуры.

3. Другие варианты формы кривой температурной зависимости теплоемкости в хорошем приближении моделируются тангенциальным типом базовой линии.

Калибровка по температуре В калориметрах теплового потока датчик термопары расположен на некотором расстоянии от образца/эталоны и отделен от последнего несколькими межфазными границами. В этой связи фактически измеряемая температура (экспериментальная температура эталона,  $T_{ms,R}$ ) неизбежно отличается от его истинной температуры ( $T_R$ ). Калибровка по температуре позволяет сопоставить эти величины:

$$T_R = T_{ms,R} + \Delta T_{corr} \quad (13)$$

По результатам внутри- и межлабораторных тестов статистический разброс калибровочных коэффициентов не превышает 0.41% и 0.48% соответственно.

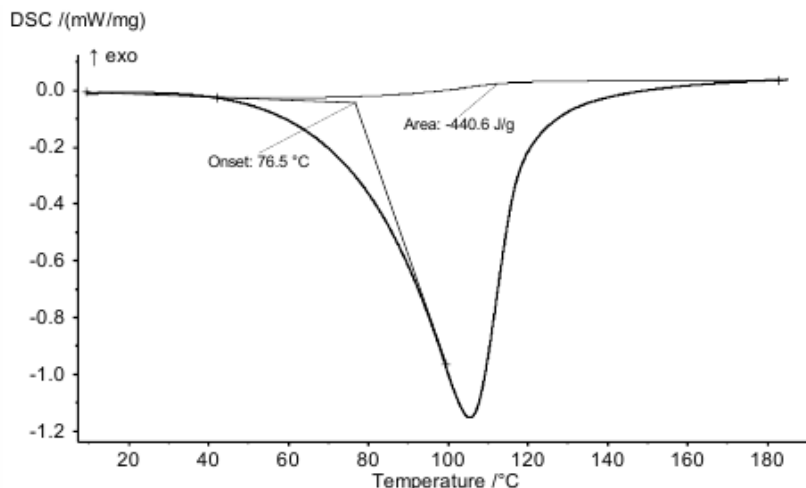


Рисунок 2. Параметры пиков на кривой ДСК; экспериментальная кривая (жирная линия), базовая линия (тонкая линия)

Калибровка по теплоте Коэффициент  $K_Q$  определяют по величинам энтальпий фазовых переходов (плавление, полиморфизм) стандартов:

$$K_Q = \frac{\Delta_{FT} H_{T_{PLT}}^0}{Area} \quad (14)$$

Результаты статистической оценки результатов в литературе найти не удалось.

Специфические ошибки определения параметров фазовых переходов веществ в большинстве случаев обусловлены следующими факторами.

1. В процессе фазового перехода в измерительной системе потенциально могут совершаться немеханические виды работ (например, работа образования поверхности при плавлении поликристаллического препарата, работа адгезии при существенно разной смачиваемости материала тигля образцом в разных фазовых состояниях). Затрачиваемую на эту работу энергию невозможно учесть, что вносит погрешность в расчеты энтальпии процесса.

2. Для пиков сложной формы тип базовой линии и установленные пределы интегрирования существенно влияют на измеренную величину площади пика (рис. 3). Универсальные строгие критерии, позволяющие однозначно определить параметры интегрирования в каждом конкретном случае, не существуют, что часто приводит к существенным (в отдельных случаях более 10%) ошибкам и несогласованности результатов, полученных разными авторами.

Разброс результатов внутрилабораторных тестов воспроизводимости измеренной величины энтальпии фазовых переходов первого рода обычно не превышает 2.8%; в межлабораторных тестах для индивидуальных фаз этот показатель возрастает до 3%. Точность

измерения энтальпии плавления чистых веществ обычно не ниже 96%.

Для температуры фазовых переходов соответствующие значения составляют  $1.1^0$ ,  $2.1^0$  и  $\pm 0.3^0$ .

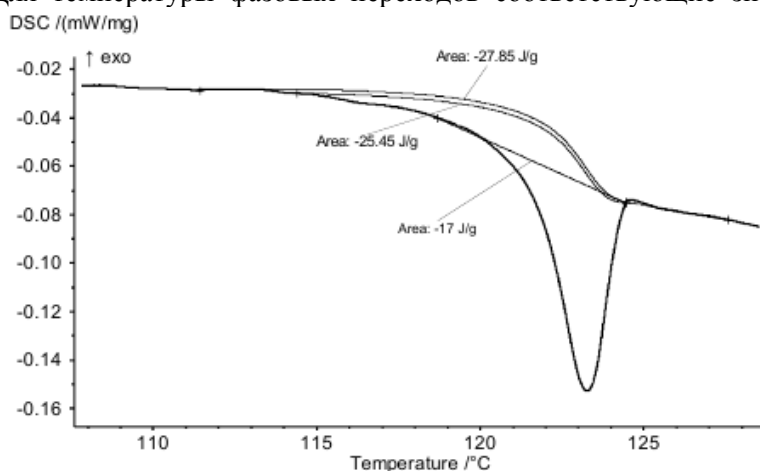


Рисунок 3. Зависимость рассчитанной по площади пика величины энтальпии плавления от параметров интегрирования пика на кривой ДСК

#### Эксперимент

1. Получить экспериментальные данные для готовых стандартов Ga, Sn, Bi (вариант 1) и In, Bi, Zn (вариант 2) по указанной в таблице 2 температурной программе; циклы целевое

нагревание/охлаждение повторить трижды.

Прежде чем тестировать образцы необходимо построить калибровочную кривую по данным, полученным для стандартов.

2. Подготовить стандартный тигель для образца: пробить отверстие в крышке, контейнер с крышкой взвесить.

3. Образцы In (вариант 1) и Sn (вариант 1) поместить в заготовленный контейнер, крышку завальцевать, образцы взвесить.

4. Получить экспериментальные данные для образцов In (вариант 1) и Sn (вариант 1) в условиях, идентичных условиям калибровки прибора (табл. 2) с учетом коррекции по температуре и теплоте. Циклы целевое нагревание/охлаждение также воспроизвести трижды.

Таблица 2. Температурная программа измерений (задача 2)

Образец	T, °C	HR/CR, °/мин	Охлаждение жидким азотом
Ga	25 – 0	10	+
	<b>0 – 60</b>	<b>10</b>	–
	60 – 0	10	+
In	25 – 120	20	–
	<b>120 – 180</b>	<b>10</b>	–
	180 – 120	5	–
Sn	25 – 170	20	–
	<b>170 – 250</b>	<b>10</b>	–
	250 – 170	5	–
Bi	25 – 220	20	–
	<b>220 – 300</b>	<b>10</b>	–
	300 – 220	5	–
Zn	25 – 390	30	–
	<b>390 – 440</b>	<b>10</b>	–
	440 – 390	5	–

#### Расчет

Численные данные определить по второму и третьему целевым сегментам нагревания, результаты усреднить. Исключение начального сегмента обусловлено тем, что при первичном плавлении образца, как правило, вклад в энергетику процесса немеханических видов работ больше.

Для построения калибровочных кривых результаты измерений стандартов открыть в координатах DSC(μV) – T(K). Рассчитать измеренную температуру и теплоту фазового перехода. С использованием полученных значений с помощью соответствующих утилит программы анализа построить

калибровочные кривые по температуре (в координатах  $\Delta T_{cor} = f(T_{set, L})$ ) и теплоте ( $\frac{Area}{\Delta_m H_{Tpt}^0} = f(T)$ ).

Экспериментальную кривую ДСК образца открыть в координатах DSC(mW) – T(K), измерить температуру и теплоту его плавления.

#### Представление результатов

1. Экспериментальные кривые ДСК стандартов и образца с обозначенными измеренными значениями  $T_{onset}$  и Area (график).

2. Калибровочные кривые по температуре и теплоте (график).

3. Таблица:

$\Delta_m H_{Tpt}^0$ , экспериментальная, кДж/моль	$\Delta_m H_{Tpt}^0$ , литературная, кДж/моль	Расхождение экспериментального и литературного значений, %
--	---	--

#### Вопросы для самоконтроля

какую информацию можно получить с помощью термогравиметрии?

Какие термические эффекты наблюдаются при взаимодействии вещества с тепловой энергией?

Как влияет скорость изменения T на форму термогравиграмм?

О чем свидетельствует линейная зависимость t от времени нагревания при термическом анализе?

как изменяется температура образца относительно эталона при экзотермических и эндотермических процессах?

Отметьте сходство и различие в методах ДТА и ДТГ

Какие бывают виды термического анализа, дать краткую характеристику?  
Какие виды измерения можно проводить с помощью метода термического анализа?  
Какие условия надо учитывать при проведении термических методов анализа?  
Какие факторы влияют на результат термических методов анализа?  
На чем основаны термические методы анализа?  
Чем отличаются кривые ДТА и ДСК?

**Критерии оценки:**

Для очной, семестр 5:

Максимальный балл за 1 лабораторную работу - 7 ( $5 \text{ лаб. раб} \cdot 7 = 35$ ), если все ответы правильные.

Минимальный балл за 1 лабораторную работу- 4 ( $5 \text{ лаб. раб} \cdot 4 = 20$ ), за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;

**Семестр 6(очная ф.о.)**

**Раздел 5 Газовая хроматография**

**Лабораторная работа №6**

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 ипаритель 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, отметьте 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, пересчитайте мм в с и сравните 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 <sub>1</sub>						
	X <sub>2</sub>						
	X <sub>3</sub>						

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 №7

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/ми н

Шкала чувствительности детектора

(подбирается экспериментально) – 128x 109

Объем вводимой в ипаритель 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	h <sub>в.с.</sub> , мм	S, мм <sup>2</sup>	n	S <sub>w</sub>

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<sub>w</sub> – средняя квадратичная погрешность определения параметра пика,

$$S_w = W \cdot K_w$$

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

K<sub>w</sub> – статистический фактор, зависящий от числа измерений (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения фактора K<sub>w</sub> для расчета приближенного стандартного отклонения

Число параллельных определений	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K <sub>w</sub>	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<sub>i</sub> · S<sub>i</sub>.

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<sub>i</sub> справедливо равенство:

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

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 мм<sup>2</sup>): 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<sub>i</sub>) с определенным объемом (V<sub>s</sub>) раствора стандарта (s) известной концентрации C<sub>m,s</sub>.

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:  $S_i = 401$  мм<sup>2</sup> и  $S_s = 859$  мм<sup>2</sup>. 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,  $S_i = 425$  мм<sup>2</sup> и  $S_s = 615$  мм<sup>2</sup>.

*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

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

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

$$m_n = K_{ст} \cdot S_{ст} / C_{ст}$$

$$C_x = K_{ст} \cdot S_{ст} / m$$

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

#### 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:

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

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,  $S_i = 865$  мм<sup>2</sup>,  $V_i^0 = 10$  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,  $S_i' = 1040$  мм<sup>2</sup>.

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.

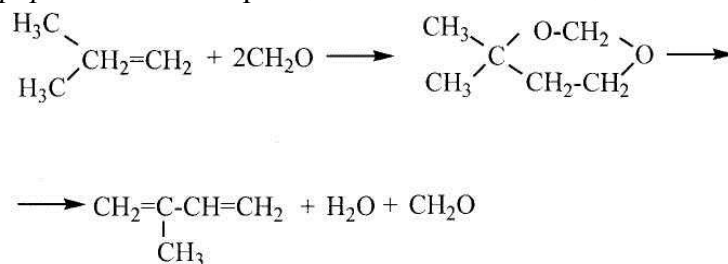
Вводят в хроматограф определенное количество пробы, измеряют площади полученных пиков и строят калибровочную прямую зависимости концентрации вещества ( $C_i$ ) от площади ( $S_i$ ). После чего от преподавателя получают вещество неизвестной концентрации, хроматографируют его в тех же условиях и определяют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

Отразите результаты полученного исследования в выводах.

## Лабораторная работа №8

### Определение конверсии и селективности процесса получения изопрена разложением ДМД

Изопрен можно получать различными путями, но в настоящее время наиболее хорошо разработанным и освоенным способом получения изопрена является синтез его из изобутилена и формальдегида через 4,4-диметилдиоксан-1,3:

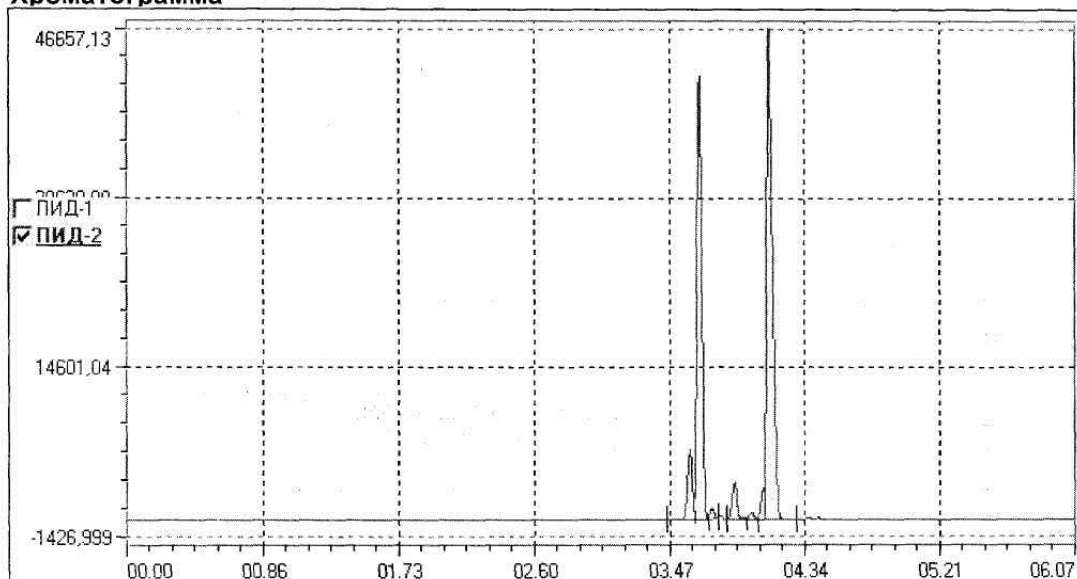


Анализ состава реакционной смеси проводится в следующих условиях: газ-носитель – гелий, длина колонки – 100 м, диаметр колонки – 0.3 мм. Режим работы хроматографа: температура испарителя 250 °С, температура детектора 270 °С, температура колонок 40 °С, скорость газа-носителя 20 см<sup>3</sup>/мин, объем вводимой пробы 0.5 мкл. Расчет хроматограммы и идентификация продуктов реакции осуществляются автоматически с помощью компью-

терной про граммы NetChrom v2.1 методом внутренней нормализации.

Пример хроматограммы реакционной смеси представлен на рисунке 1.

**Хроматограмма**



**Пики**

№	Время, мин	Детектор	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %	Ширина, сек	Тип
1	3,60	ПИД-2		6588,8862	194,0130	6,3840	5,53	8,88	Б-
2	3,66	ПИД-2		41972,7930	1299,1030	40,6675	37,01	1,76	
3	3,74	ПИД-2		954,9291	26,6785	0,9252	0,76	1,44	-Б
4	3,89	ПИД-2		3458,7234	113,1981	3,3512	3,22	2,92	Б-
5	4,00	ПИД-2		632,6206	23,8189	0,6129	0,68	1,84	
6	4,07	ПИД-2		3020,1997	79,0297	2,9263	2,25	1,96	
7	4,11	ПИД-2		46581,5938	1774,3627	45,1329	50,55	1,16	-Б
						100,0000	100,00		

Рисунок -1 - Хроматограмма реакционной смеси процесса синтеза изопрена

В методе нормировки сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивается 100 % и по величинам площадей отдельных компонентов определяют их процентное содержание в анализируемой смеси.

В примере время удержания 4,11 соответствует пику изопрена в количестве 50,55%, время удержания 3,66 соответствует не превращенному диметилдиоксану в количестве 37,01%.

По полученным хроматограммам при исследовании процесса разложения ДМД можно рассчитать основные показатели процесса: конверсию, селективность и выход изопрена по следующим формулам:

$$X_A = (C_{AO} - C_{Aост}) / C_{AO};$$

где,  $C_{AO}$  – начальная концентрация реагента;

$C_{Aост}$  – конечная концентрация реагента.

$$X_A = n_{AO} - n_{Aост} / n_{AO} = m_{Aпревр} / m_{Aподан.}$$

*Селективность процесса (избирательность)* – характеризует количество сырья израсходованного на целевую реакцию, характеризуется любым отвлеченным числом (0-1). (Показывает долю сырья в общем количестве превращенного, которая пошла на целевую реакцию).

$$S_A = C_{A\text{ цел.}} / C_{A\text{ превр.}}$$

*Выход целевого продукта* показывает количество практически полученного целевого продукта по сравнению с теоретически возможным.

$$B = G_{\text{практ. цел.}} / G_{\text{теорет. цел.}}$$

Выход также можно определить как произведение интегральной селективности на степень превращения сырья.

Результаты расчетов необходимо отразить в выводах.

## Раздел 7. Оптические методы. Инфракрасная спектроскопия (ИКС)

### Лабораторная работа №9

#### Идентификация органических соединений

Идентификации алкильных фрагментов. Идентификация связей C=C и ацетиленовых связей.

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<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>. Необходимо помнить следующее правило: валентные колебания связей Csp<sup>3</sup>–H, как правило, наблюдаются ниже 3000 см<sup>-1</sup>, в то время как валентные колебания связей Csp<sup>2</sup>–H и Csp–H лежат выше 3000 см<sup>-1</sup>.

Валентные колебания метильных групп (CH<sub>3</sub>) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 см<sup>-1</sup>. Первая – результат антисимметричного (as) валентного колебания, в котором две связи C–H метильной группы растягиваются, в то время как третья сжимается (ν<sub>as</sub> CH<sub>3</sub>). Вторая полдса обусловлена симметричными (s) валентными колебаниями (ν<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>), 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<sub>2</sub>) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2962 и 2853 см<sup>-1</sup>), обусловленных антисимметричными (ν<sub>as</sub> CH<sub>2</sub>) и симметричными (ν<sub>s</sub> CH<sub>2</sub>) 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<sup>-1</sup>, и антисимметричное деформационное колебание (δ<sub>as</sub> CH<sub>3</sub>) – в области 1450 см<sup>-1</sup> (рис. 4).

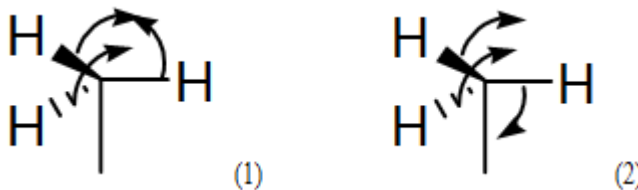


Рис. Симметричное деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное деформационное колебание в метильной группе (2)

Поглощение при 1375 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, обусловленное ножничным деформационным колебанием (δ<sub>s</sub> CH<sub>2</sub>) (рис. 5, табл. 1).

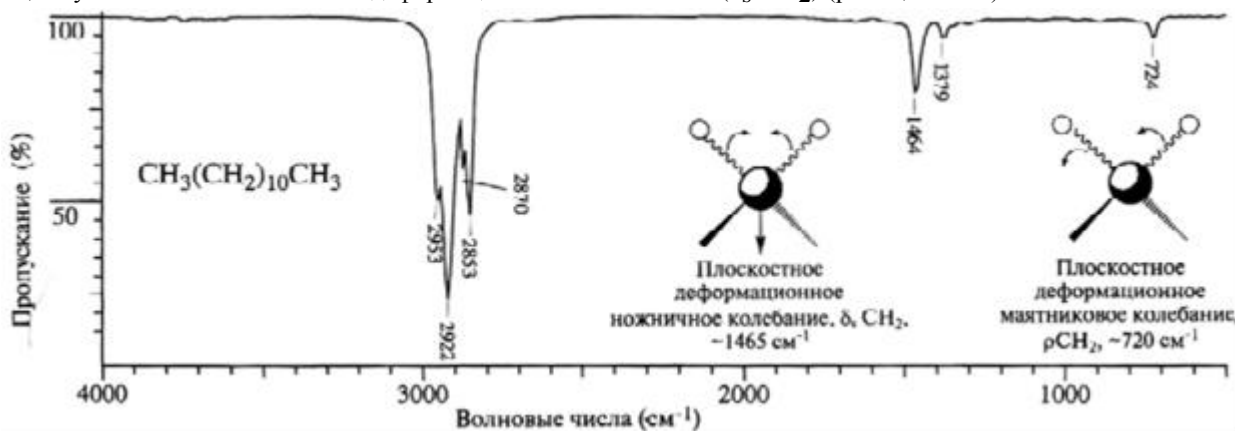


Рис. ИК-спектр додекана

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

Типы связи	Валентные колебания, см <sup>-1</sup>	Деформационные колебания, см <sup>-1</sup>
C–H метильной группы	ν <sub>as</sub> 2962 и ν <sub>s</sub>	δ <sub>s</sub> 1375 и δ <sub>as</sub> 1450

Метиленовых групп $\text{CH}_2$	$\nu_{\text{as}}$ 2962 и $\nu_{\text{s}}$	Из 4-х наиболее интенсивно $\delta_{\text{s}}$ 1465
$=\text{C}-\text{H}$	3010–3095	$\text{C}-\text{H}$ 1000–650
$=\text{CHR}$	3040–3010	
$=\text{CH}_2$	<b>3095–3075</b>	
$\text{C}=\text{C}$	<b>1650</b>	
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-$ (отсутствует у ацетилена и монозамещенных)	2260–2100	
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3333–3267	700–610
$\text{C}-\text{H}$ 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  $\text{C}=\text{C}$ : все обычные алкены поглощают в области  $1650 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.8, 5.9). Частота валентных колебаний  $=\text{C}-\text{H}$  наблюдается при  $3010\text{--}3095 \text{ см}^{-1}$ , причем значение  $\nu=\text{C}-\text{H}$  определяется степенью замещения при двойной связи (табл. 1).

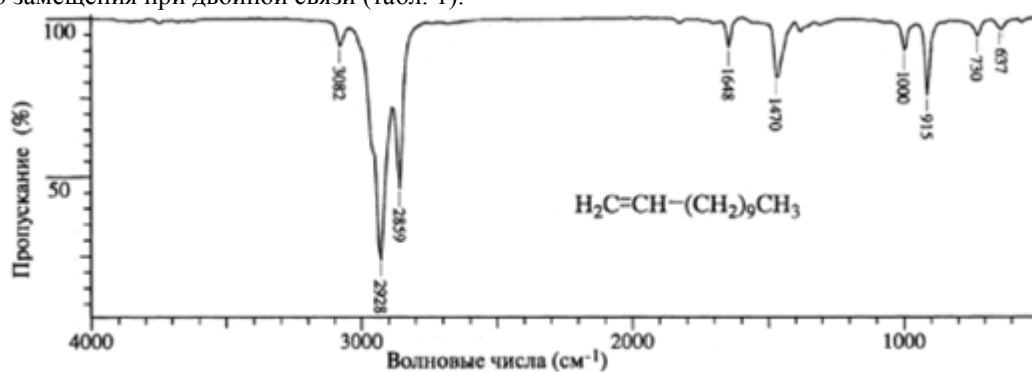


Рис. ИК-спектр додецена-1

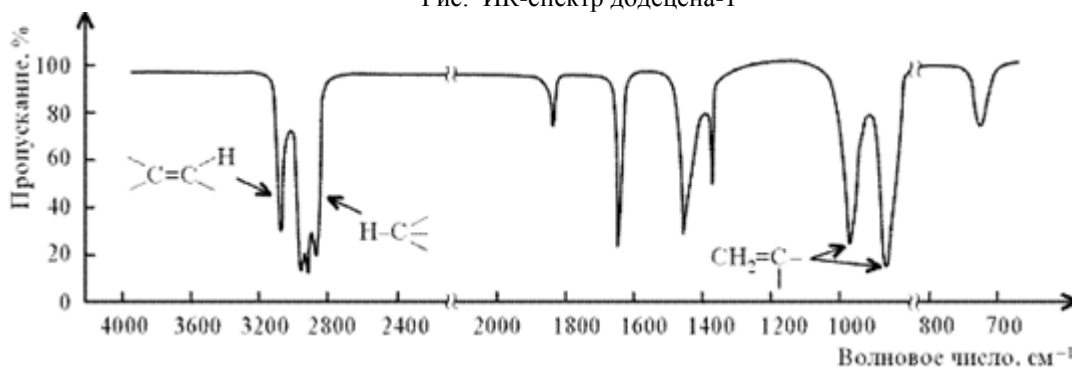


Рис. ИК-спектр гексена-1

Наиболее характерными типами колебаний алкенов являются внеплоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  в области  $1000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ .

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

Валентные колебания связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  наблюдаются в виде слабой полосы поглощения в области  $2260\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$ . Для самого ацетилена и его симметрично замещенных валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  не проявляются.

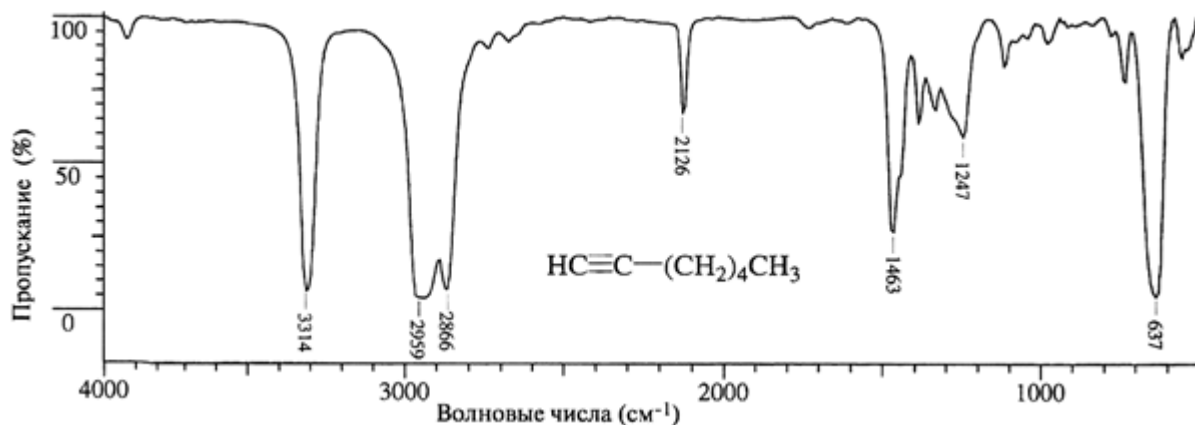


Рис. ИК-спектр гептина-1

Валентные колебания связей С–Н в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области 3333–3267 см<sup>-1</sup> в виде интенсивной полосы поглощения. Деформационные колебания связей С–Н терминальных алкинов (связь на конце цепи) и их монозамещенных дают сильную широкую полосу поглощения в области 700–610 см<sup>-1</sup>.

## Раздел 8. ЯМР-спектроскопия

### Лабораторная работа 10

#### Идентификация соединений с использованием спектроскопии <sup>1</sup>H 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<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub>, бензол, циклогексан, диоксан и др.).

Таким образом, «идеальный» растворитель должен быть апротонным, инертным, низкикипящим и недорогим, например, дейтерохлороформ (CDCl<sub>3</sub>). Маленький узкий протонный сигнал от примесного хлороформа (CHCl<sub>3</sub>) мешает в очень редких случаях. Для очень разбавленных образцов доступен CDCl<sub>3</sub> 100%-ной изотопной чистоты.

При идентификации соединений с использованием спектроскопии <sup>1</sup>H 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.

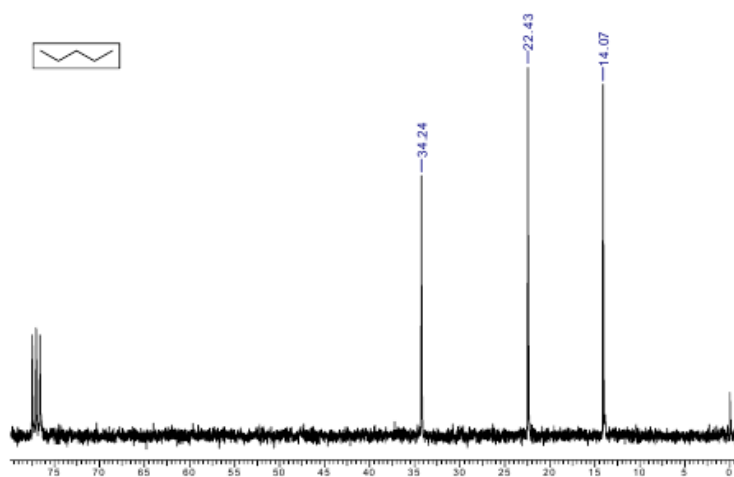
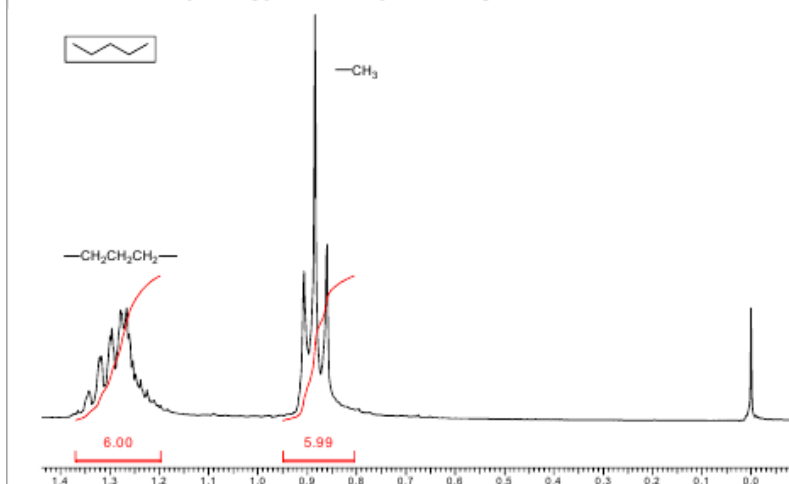
<sup>13</sup>C ЯМР спектры содержат информацию о числе и типах различных углеродных атомов в молекуле, причем во многих случаях удастся идентифицировать четвертичные атомы углерода.

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

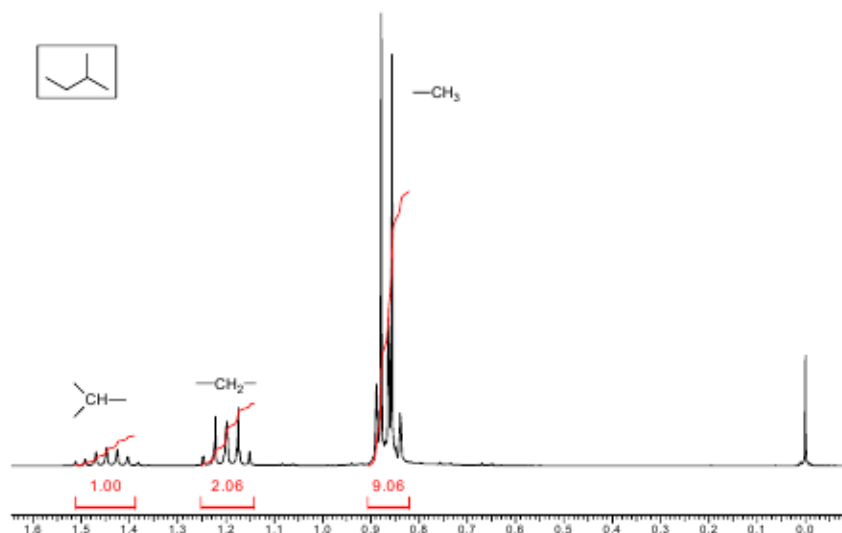
Примечание: если в приводимом спектре не указан растворитель, использованный для приготовления образца, подразумевается cdcl<sub>3</sub>.

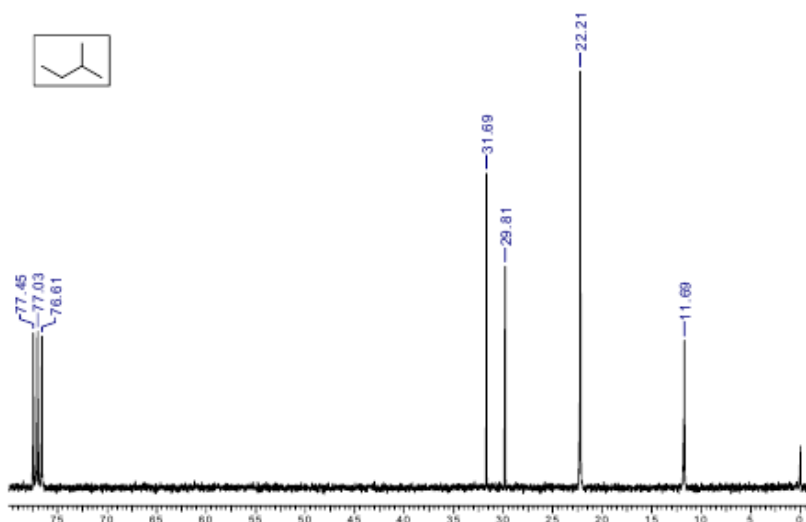
Кстати, поэтому: При анализе спектра <sup>13</sup>C ЯМР вещества не следует учитывать три близко-расположенных сигнала, центральный из которых имеет хим. сдвиг 77 м.д. Это - сигнал растворителя, CDCl<sub>3</sub>.

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**.

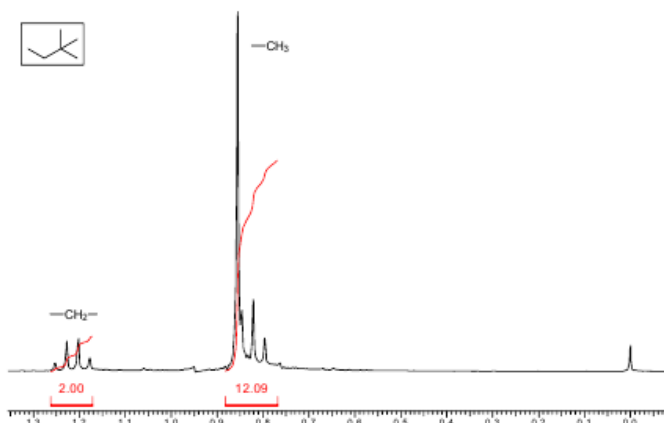
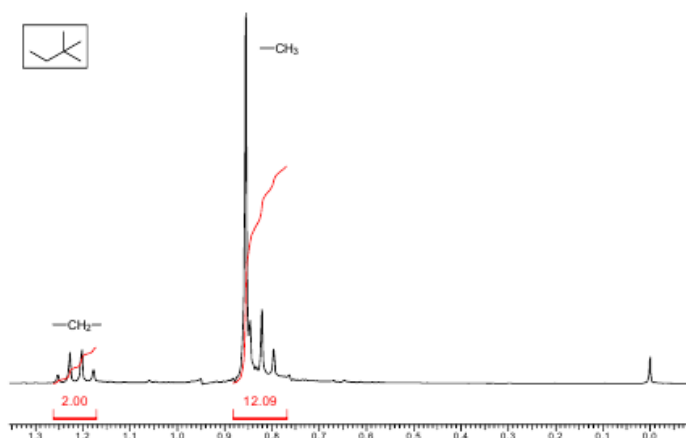


В случае разветвленных алканов спектральная картина в большинстве случаев усложняется. Характерный пример - изомерный н-пентану **2-метилбутан**. В его  $^1H$  ЯМР спектре наблюдаются мультиплет с центром 1.08 м.д. (1H), с очевидностью соответствующий фрагменту  $>CH-$ , мультиплет в области 1.2 м.д. (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.

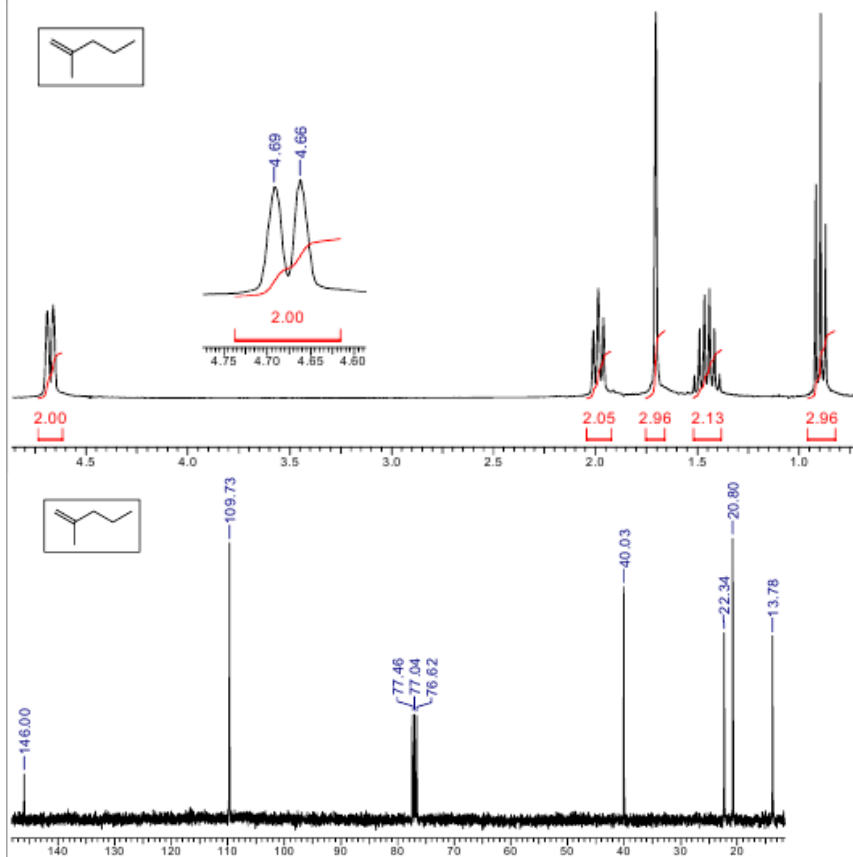




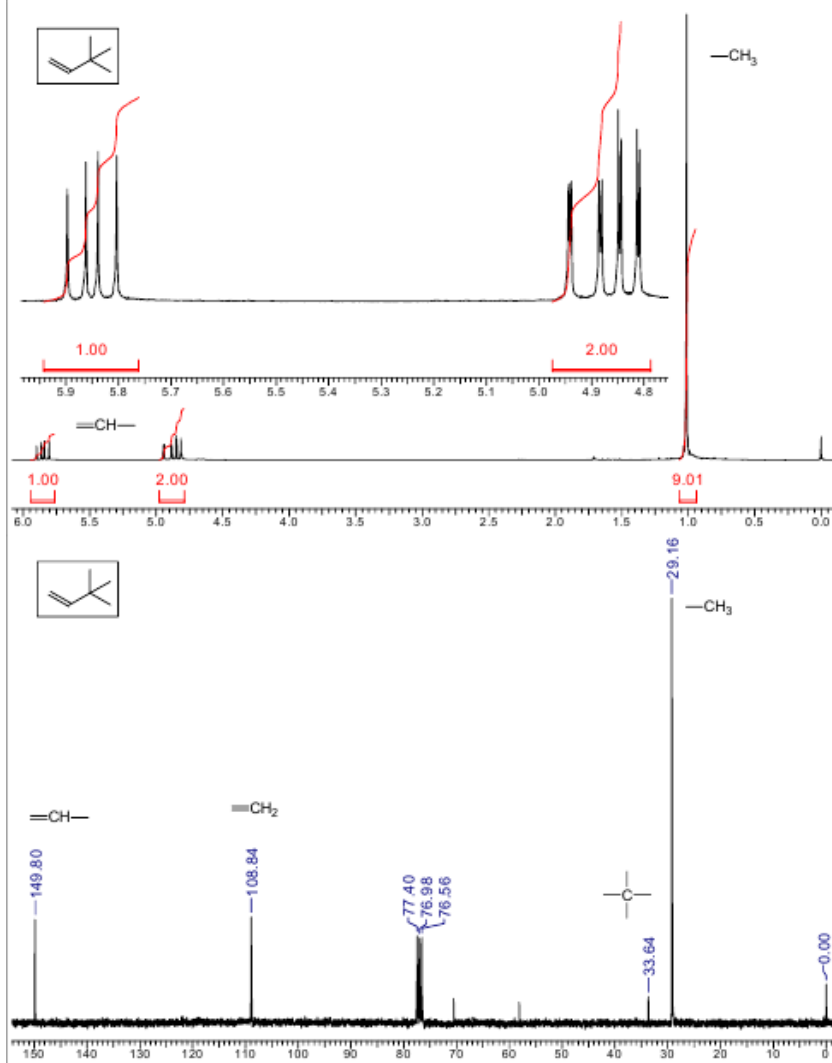
В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре 2,2-диметилбутана наблюдается квадруплет при 1.22 м.д. (2Н), с очевидностью принадлежащий фрагменту  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ . В области сигналов метильных групп наблюдаются интенсивный синглет и наложившийся на него левым плечом триплет. Суммарный интеграл этих сигналов - 12, т.е. перед нами - сигналы групп  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  и  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . При анализе  $^{13}\text{C}$  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  $>\text{C}<$ .



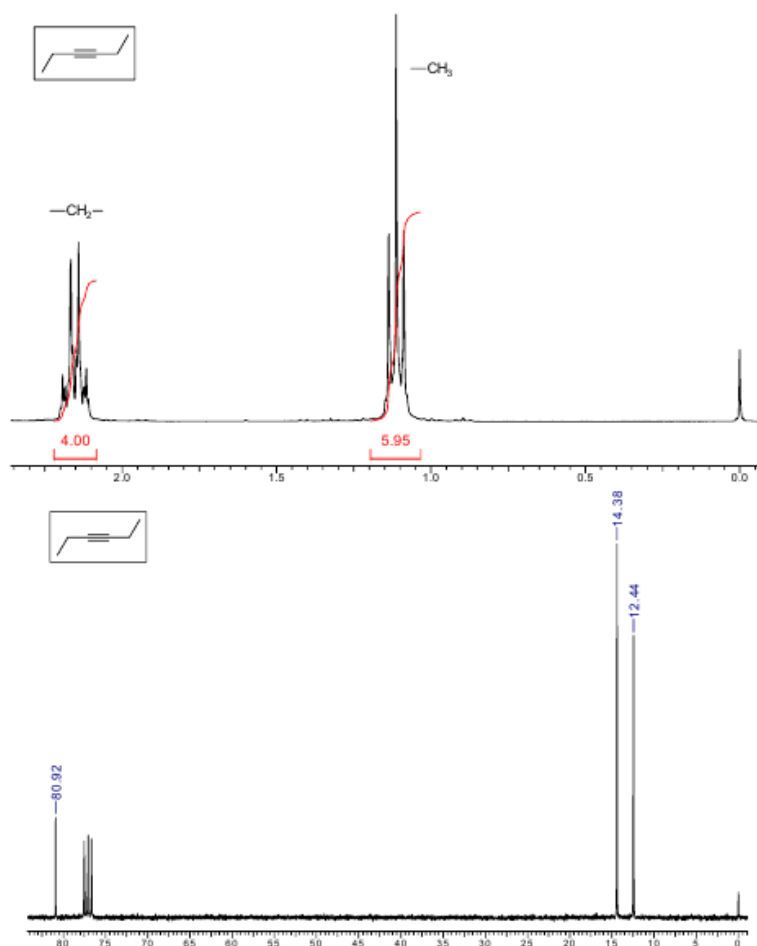
В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (степень ненасыщенности = 1, т.е. молекула содержит 1 двойную связь или цикл) в области слабых полей наблюдаются уширенные сигналы при 4.69 м.д. и 4.66 м.д. (2H). Такая картина характерна для терминальных протонов двойной связи,  $=\text{CH}_2$ . 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 n-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  $^{13}\text{C}$  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**.



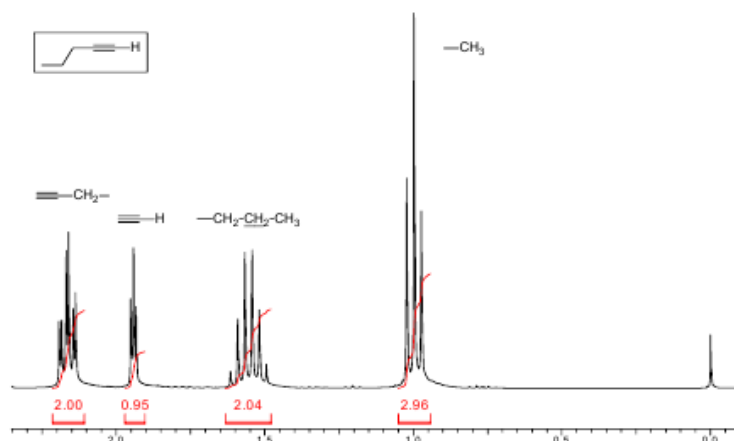
Соединение  $C_6H_{12}$ . Степень ненасыщенности = 1. В спектре  $^1H$  ЯМР наблюдается "классическая" АМХ-система винильной группы и синглет (9H) при 1 м.д. Это позволяет установить структуру соединения -  $H_2C=CH-C(CH_3)_3$ . Спектр  $^{13}C$  ЯМР ее подтверждает: содержит сигналы при 149.8 и 108.8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

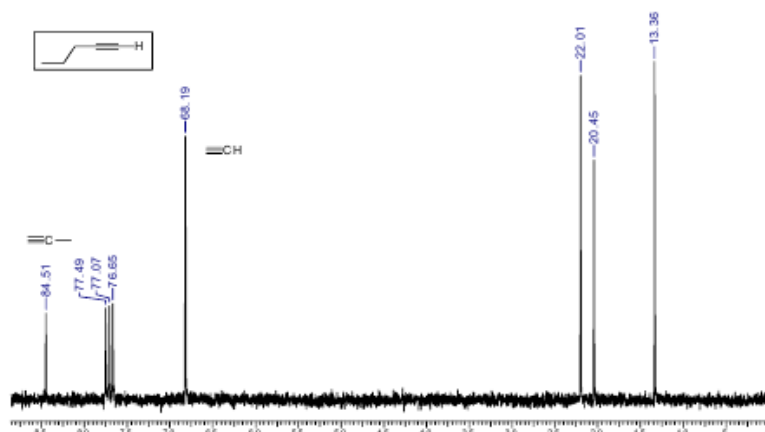


Соединение  $C_6H_{10}$ . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре  $^1H$  ЯМР наблюдаются квадруплет при 2.15 м.д. (4H) и триплет при 1.11 м.д. (6H), соответствующий этильной группе. Других сигналов нет - и это позволяет сделать заключение 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**.



Соединение  $C_5H_8$ . Степень ненасыщенности = 2, т.е. соединение содержит 2 двойных связи/цикла или тройную связь. В спектре  $^1H$  ЯМР винильных протонов не наблюдается. Следует обратить внимание триплет при 1.84 (1H) - это, несомненно, сигнал  $\equiv CH$  (слабое ССВ с  $CH_2$ -группой через связь  $C=C$ , малая  $^4J$ ). Остальные сигналы можно интерпретировать так: триплет дублетов при 2.16 м.д. (2H) - пропаргильная группа  $-CH_2-C\equiv$  (ССВ с соседней  $CH_2$ -группой: триплет, большая  $^3J$  и ССВ с ацетиленовым H: дублет, малая  $^4J$ ); мультиплет при 1.55 м.д. (2H) - сигнал  $-CH_2CH_2CH_3$  (проявляется ССВ с соседними  $CH_2$ - и  $CH_3$ -группами) и, наконец, триплет при 0.99 м.д. - сигнал группы  $-CH_3$  (ССВ с соседней  $CH_2$ -группой). В спектре  $^{13}C$  ЯМР наблюдаются сигналы при 84.5 м.д. (менее интенсивный,  $-C\equiv CH$ ) и 68.2 м.д. (более интенсивный,  $-C\equiv CH$ ), а также сигналы трех  $sp^3$ -гибризованных атома углерода при 22.0, 20.5 и 13.4 м.д. Ответ - **пентин-1**.





### Критерии оценки:

Для очной(семестр 6):

- минимально 6, максимально 10 баллов за лабораторную работу №6 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 6, максимально 10 баллов за лабораторную работу №7 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 6, максимально 10 баллов за лабораторную работу №8 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 6, максимально 10 баллов за лабораторную работу №9 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 6, максимально 10 баллов за лабораторную работу №10 (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 для выполнения итогового теста**  
по дисциплине Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа»

**Семестр 5**

**Вариант 1**

1. Каков порядок выполнения качественного и количественного анализов?  
А) очередность анализов не имеет значения;  
Б) количественный анализ предшествует качественному;  
В) качественный анализ предшествует количественному;  
Г) качественный и количественный анализы выполняются одновременно.
2. В титриметрическом анализе используют реакции, которые протекают  
А) медленно;  
Б) в строгом соответствии со стехиометрическими коэффициентами;  
В) обратимо;  
Г) при стандартных условиях
3. В методе нейтрализации в качестве титрантов используют  
А)  $\text{KMnO}_4$ ;  
Б) трилон Б,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  
В)  $\text{HCl}$ ;  
Г)  $\text{KOH}$ .
4. Обнаружение ионов аммония в водном растворе производится  
А) разбавленной серной кислотой;  
Б) концентрированной серной кислотой;  
В) реактивом Несслера;  
Г) пероксидом водорода.
5. Для приготовления 700 г раствора с массовой долей иодида калия 5 % необходимо растворить \_\_\_\_ граммов соли.  
А) 84;  
Б) 50;  
В) 35;  
Г) 90.
6. К электрохимическим методам анализа относятся  
А) кулонометрия;  
Б) амперометрическое титрование;  
В) УФ-спектроскопия;  
Г) Хроматография.
7. В основе потенциометрического метода анализа лежит:  
А) Уравнение Нернста-Петерса;  
Б) Закон Фарадея;  
В) Теория Ленгмюра;  
Г) Закон Бугера-Ламберта-Бера.
8. Конечной точке титрования на второй производной кривой потенциометрического титрования слабой кислоты раствором щелочи соответствует точка:  
А) перегиба;  
Б) максимума;

- В) разрыва;
- Г) минимума.

9. В условиях кулонометрического определения 1,00 Кл электричества вызывает окисление до дегидроаскорбиновой кислоты аскорбиновой кислоты ( $M = 176,1$  г/моль) массой (мг):

- А) 17,6;
- Б) 3,64;
- В) 1,82;
- Г) 0,912.

10. Перечислите индикаторные электроды, используемые в вольтамперометрических методах анализа (в том числе и в полярографии): а) ртутный капаящий; б) ртутный пленочный; в) каломельный; г) вращающийся графитовый.

- А) а, б, в, г;
- Б) а, б, г;
- В) а, б, в;
- Г) б, в, г.

11. Какие электроды входят в состав полярографической ячейки?

- А) два неполяризуемых электрода;
- Б) два идентичных поляризуемых электрода;
- В) три электрода – неполяризуемый индикаторный, электрод сравнения и вспомогательный электрод;
- Г) два электрода – поляризуемый рабочий электрод и неполяризуемый электрод сравнения.

12. Длина волны 180 нм- это:

- А) ультрафиолетовый свет;
- Б) инфракрасный свет;
- В) видимый свет;
- Г) рентгеновское излучение?

13. Закон Бугера-Ламберта-Бера абсолютно справедлив:

- А) для монохроматического света;
- Б) для немонахроматического света;
- В) только для видимого света;
- Г) и для монохроматического и для немонахроматического света.

14. Как изменится оптическая плотность раствора  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  если его концентрация в растворе уменьшится в 2 раза:

- А) уменьшится в 4 раза;
- Б) уменьшится в 2 раза;
- В) увеличится в 2 раза;
- Г) останется прежней?

15. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматография может быть:

- А) плоскостной;
- Б) сверхкритической флюидной;
- В) аффинной;
- Г) фронтальной.

16. Жидкостной хроматограф, в отличие от газового, имеет:

- А) насос;
- Б) детектор;
- В) хроматографическую колонку;
- Г) систему ввода пробы.

17. Аналитическим сигналом в плоскостной хроматографии, по величине которого может быть проведено количественное определение веществ, является:

- А) расстояние от линии старта до центра пятна;

- Б) площадь пятна;
- В) отношение величин  $R_f$ , полученных при разных концентрациях определяемого вещества;
- Г) отношение величин  $R_f$  определяемого вещества и стандарта.

### Вариант 2

1. В основе титриметрического анализа лежит определение

- А) точки эквивалентности;
- Б) веса осадка;
- В) окраски индикатора;
- Г) pH раствора.

2. Для точного измерения объемов растворов предназначены

- А) мерные стаканы;
- Б) мерные колбы;
- В) мерные цилиндры;
- Г) пипетки.

3. Для анализа дана соль белого цвета, хорошо растворимая в воде. Соль окрашивает пламя газовой горелки в желтый цвет. При действии на соль концентрированной серной кислоты выделяется зеленоватый газ с удушающим запахом. Раствор соли с цинкуранилацетатом образует желтые кристаллы тетраэдрической формы, а с раствором серебра нитрата – белый творожистый осадок, растворимый в насыщенном растворе аммония карбоната. Определите состав соли.

- А) KBr;
- Б)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;
- В)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;
- Г) NaCl.

4. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора гидроксида бария, если на титрование  $25 \text{ см}^3$  этого раствора ушло  $15 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $0,2 \text{ моль/дм}^3$ .

- А)  $0,2000 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,02035 \text{ г/см}^3$ ;
- Б)  $0,1200 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,01026 \text{ г/см}^3$ ;
- В)  $0,3001 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,03021 \text{ г/см}^3$ ;
- Г)  $0,02654 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,0235 \text{ г/см}^3$ .

5. В основе гравиметрического метода лежит

- ) перевод осаждаемого вещества в осадок;
- ) нахождение эквивалентной точки;
- ) определение объема титранта;
- ) определение состава весовой формы.

)

)

6. Какими преимуществами обладают физико-химические методы анализа особыми преимуществами не обладают;

- ) могут быть широко использованы для автоматизации анализов;
- ) могут быть использованы для анализа очень малых объемов;
- ) отличаются высокой чувствительностью и экспрессностью.

)

)

7. В основе количественного полярографического анализа лежит:

- ) Уравнение Нернста-Петерса;
- ) Закон Фарадея;

) Уравнение Ильковича;  
) Закон Бугера-Ламберта-Бера.

)

)

) 8. Конечной точке титрования на второй производной кривой потенциометрического  
Укажите верное утверждение, относящееся к хлоридсеребряному электроду:

- ) потенциал зависит от активности хлорид-ионов;
- ) используется в качестве индикаторного электрода при кислотно-основном потенциометрическом титровании;
- ) в трехэлектродных вольтамперометрических ячейках является вспомогательным электродом;
- ) относится к активным металлическим электродам первого рода.

)

)

) 9. Как рассчитывается количество вещества в методах кулонометрического титрования?

- ) по электрохимическому потенциалу определяемого вещества;
- ) по объему титранта, израсходованного на титрование;
- ) по молярной концентрации эквивалента титранта;
- ) по количеству электричества, затраченного на электрогенерацию титранта.

)

)

) 10. Идентификацию и количественное определение веществ в вольтамперометрии проводят, соответственно, по величинам:

- ) потенциала полуволны и диффузионного тока;
- ) диффузионного тока и потенциала полуволны;
- ) остаточного тока и максимального тока;
- ) потенциала индикаторного электрода и ЭДС гальванического элемента.

)

)

) 11. Как устраняется влияние миграционного переноса ионов на величину тока в методах вольтамперометрии?

- ) за счет использования двух поляризованных электродов;
- ) перемешиванием раствора;
- ) плавным изменением потенциала; 82
- ) введением индифферентного электролита.

)

)

) 12. Длина волны 50 нм- это:  
ультрафиолетовый свет;  
) инфракрасный свет;  
видимый свет;  
) рентгеновское излучение?

)

)

13. Какие соединения можно количественно определять фотоэлектроколориметрически без проведения предварительного химического превращения?

- А)  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ;
- Б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;
- В)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- Г)  $\text{KSCN}$ ?

14. Как изменится оптическая плотность раствора при уменьшении толщины светопоглощающего слоя в 2 раза:

- А) уменьшится в 2 раза;
- Б) увеличится в 2 раза;
- В) уменьшится в 4 раза;
- Г) останется прежней?

15. Хроматография НЕ может быть одновременно:

- А) колоночной и эксклюзионной;
- Б) жидкостной и элюентной;
- В) газовой и ионообменной;
- Г) жидкостной и плоскостной.

16. Рефрактометрический детектор является оптимальным в случае хроматографического определения:

- А) фенолов;
- Б) любых окрашенных веществ;
- В) неорганических катионов и анионов;
- Г) углеводов.

17. Площади хроматографических пиков принято определять следующим образом:

- А) умножением полувысоты пика на его ширину;
- Б) умножением высоты пика на его ширину;
- В) умножением высоты пика на время удерживания;
- Г) умножением высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты пика.

### Вариант 3

1. Перманганатометрия относится к методам

- А) нейтрализации;
- Б) окисления-восстановления;
- В) осаждения;
- Г) комплексонометрии.

2. Укажите требования, предъявляемые в титриметрическом анализе к первичным стандартным веществам

- А) отсутствие кристаллизационной воды;
- Б) устойчивость на свету и на воздухе;
- В) небольшая молярная масса эквивалента;
- Г) подходящие химические свойства.

3. Реагентом на ионы  $\text{Fe}^{3+}$  является вещество, формула которого

- А)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- Б)  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ;
- В)  $\text{KOH}$ ;
- Г)  $\text{NaCl}$ .

4. Определите молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, в  $500\text{ см}^3$  которого содержится 10,6 г карбоната натрия.

- А)  $0,4\text{ моль/дм}^3$  и  $0,02120\text{ г/см}^3$ ;
- Б)  $0,2\text{ моль/дм}^3$  и  $0,01060\text{ г/см}^3$ ;
- В)  $0,1\text{ моль/дм}^3$  и  $0,005300\text{ г/см}^3$ ;

Г)  $0,04 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,00212 \text{ г/см}^3$ .

5. Выберите осаждаемую форму для гравиметрического определения железа (III)

- А)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ;
- Б)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- В)  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2$ ;
- Г)  $\text{FeCl}_3$ .

6. Найдите соответствие между разрозненными частями утверждения

Название метода	Определение
1) кондуктометрия	А) Метод анализа, основанный на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества
2) кулонометрия	Б) Метод анализа, основанный на использовании явления концентрации поляризации, возникающей на электроде с малой поверхностью при пропускании электрического тока через анализируемый раствор электролита
3) потенциометрия	В) Метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов
4) полярография	Г) Метод анализа, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в раствор исследуемого вещества

7. Динамическим безэталоным электрохимическим методом анализа является:

- А) потенциометрия;
- Б) кондуктометрия;
- В) вольтамперометрия;
- Г) кулонометрия.

8. Укажите верное утверждение, относящееся к стеклянному электроду:

- А) потенциал зависит от активности хлорид-ионов;
- Б) используется в качестве индикаторного электрода при кислотно-основном потенциометрическом титровании;
- В) относится к активным металлическим электродам второго рода;
- Г) относится к активным металлическим электродам первого рода.

9. Какое из утверждений не применимо к методу кулонометрического титрования?

- А) титрование проводится без индикации точки эквивалентности;
- Б) метод применяется для анализа мутных и окрашенных растворов;
- В) при кулонометрическом титровании не используется стандартный раствор;
- Г) метод характеризуется высокой точностью.

10. Какая функциональная зависимость лежит в основе метода вольтамперометрии?

- А)  $I = f(C)$ ;
- Б)  $I = f(E)$ ;
- В)  $E = f(C)$ ;
- Г)  $I = f(t)$ .

11. Какой фактор не влияет на величину диффузионного тока в полярографических измерениях?

- А) концентрация раствора;
- Б) форма и размер рабочего электрода;
- В) напряжение на электродах;
- Г) коэффициент диффузии.

12. Длина волны 520 нм- это:

- А) ультрафиолетовый свет;
- Б) инфракрасный свет;
- В) видимый свет;
- Г) рентгеновское излучение?

13. В основе абсорбционной фотометрии лежит закон:

- А) Бугера-Ламберта;

- Б) Бугера-Ламберта-Бера;
- В) Вавилова;
- Г) Фарадея.

14. Как изменится оптическая плотность раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя в 2 раза:

- А) уменьшится в 2 раза;
- Б) увеличится в 2 раза;
- В) уменьшится в 4 раза;
- Г) останется прежней?

15. Компоненты смеси при их разделении методом гель-проникающей хроматографии выходят из колонки в порядке:

- А) увеличения молярной массы;
- Б) уменьшения молярной массы;
- В) увеличения заряда;
- Г) уменьшения химического сродства к неподвижной фазе.

16. Отрезок нулевой линии, заключенный между крайними точками хроматографического пика, называется:

- А) базовой линией;
- Б) основанием пика;
- В) шириной пика;
- Г) полушириной пика.

17. Время удерживания вещества равно 240 с. Объемная скорость подвижной фазы –  $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Удерживаемый объем вещества равен (мл):

- А) 4,0;
- Б) 1,0;
- В) 0,24;
- Г) 240.

#### Вариант 4

1. Раствор HCl можно приготовить

- А) по точной навеске;
- Б) по приблизительной навеске;
- В) из фиксанала;
- Г) разбавлением концентрированного раствора

2. К химическим методам разделения, выделения определяемого вещества относятся

- А) осаждение;
- Б) дистилляция;
- В) сублимация;
- Г) возгонка.

3. Признаком протекания качественной реакции окисления  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$  в щелочной среде является изменение окраски

- А) зеленая  $\rightarrow$  желтая;
- Б) фиолетовая  $\rightarrow$  зеленая;
- В) синяя  $\rightarrow$  оранжевая;
- Г) желтая  $\rightarrow$  красная.

4. На нейтрализацию некоторого объема гидроксида натрия ушло  $20 \text{ см}^3$  раствора азотной кислоты с молярной концентрацией эквивалента  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ . Определите массу гидроксида натрия в растворе.

- А) 0,0800 г
- Б) 0,0080 г
- В) 0,0040 г
- Г) 0,0020 г

5. Перед заполнением бюретки раствором титранта для анализа ее ополаскивают

- А) минимум два раза дистиллированной водой;
- Б) минимум два раза рабочим раствором;

- В) минимум по два раза дистиллированной водой и рабочим раствором;
- Г) ополаскивать не обязательно.

6. В основе кулонометрического метода анализа лежит:

- А) Уравнение Нернста-Петерса;
- Б) Закон Фарадея;
- В) Теория Ленгмюра;
- Г) Закон Бугера-Ламберта-Бера.

7. Прямо пропорционально зависит от концентрации вещества в растворе (в области малых и средних концентраций):

- А) сопротивление раствора;
- Б) эквивалентная электропроводность;
- В) удельная электропроводность;
- Г) молярная электропроводность.

8. Сульфидсеребряный электрод, содержащий мембрану, состоящую из спрессованного порошка данного вещества, является примером ионоселективного электрода:

- А) с жесткой матрицей;
- Б) с кристаллической мембраной;
- В) с подвижным переносчиком;
- Г) газового.

9. Как достигается 100 %-ный выход по току в методах кулонометрического титрования?

- А) введением фонового электролита;
- Б) поддержанием постоянной силы тока на уровне предельного диффузионного тока определяемого вещества;
- В) введением 1000-кратного избытка вспомогательного вещества по отношению к определяемому веществу;
- Г) поддержанием постоянного значения потенциала рабочего электрода.

10. Перемещение определяемого вещества к индикаторному электроду в процессе вольтамперометрического определения должно происходить путем:

- А) конвекции;
- Б) миграции;
- В) миграции и конвекции;
- Г) диффузии.

11. В каких координатах строятся кривые амперометрического титрования?

- А)  $I_d = f(C)$ ;
- Б)  $I_d = f(E)$ ;
- В)  $I_d = f(V_{\text{титр.}})$ ;
- Г)  $E = f(V_{\text{титр.}})$ .

12. Длина волны 980 нм- это:

- А) ультрафиолетовый свет;
- Б) инфракрасный свет;
- В) видимый свет;
- Г) рентгеновское излучение?

13. В основе абсорбционной фотометрии лежит закон:

- А) Бугера-Ламберта;
- Б) Бугера-Ламберта-Бера;
- В) Вавилова;
- Г) Фарадея.

14. Как изменится оптическая плотность раствора  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  если его концентрация в растворе уменьшится в 2 раза:

- А) уменьшится в 4 раза;
- Б) уменьшится в 2 раза;
- В) увеличится в 2 раза;

Г) останется прежней?

15. Хроматографию, в которой в качестве неподвижной фазы используется силикагель, а в качестве подвижной – смесь гексана и изопропилового спирта (95:5), можно назвать:

А) обращено-фазовой;

Б) нормально-фазовой;

В) ионной;

Г) гель-хроматографией.

16. В основе количественного анализа в газовой хроматографии лежит зависимость:

А) высоты хроматографического пика и его площади от концентрации вещества.

Б) времени удерживания от концентрации вещества.

В) объема удерживания от концентрации вещества.

Г) ширины хроматографического пика от концентрации.

17. При анализе трехкомпонентной смеси, площади пиков, соответствующих веществам  $A$ ,  $B$  и  $C$ , оказались равными соответственно 100, 300 и 200 единиц. Массовая доля вещества  $B$  в анализируемой смеси равна (%):

А) 10;

Б) 30;

В) 50;

Г) 70.

#### **Критерии оценки:**

Для очной (семестр 6):

- минимально 13, максимально 20 баллов за итоговый тест (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 вопросов для коллоквиумов**

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

**Семестр 5**

**Коллоквиум №1**

**Потенциометрический метод анализа**

1. Сущность и теоретические основы метода.
2. Система электродов: индикаторные и электроды сравнения (характеристика наиболее часто применяемых электродов).
3. Правила выбора индикаторного электрода для прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.
4. Потенциометрическое титрование: кривые титрования, способы нахождения КТТ.
5. Аппаратура метода: типы потенциометров (принципиальные схемы), ячейки, техника работы.
6. Методика работы «Определение константы диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ » (реакции, кривая титрования, расчет результатов анализа).

**Коллоквиум №2**

**Вольтамперометрия**

1. Теоретические основы полярографического метода: возникновение предельного тока, диффузионный, миграционный и емкостной ток.
2. Полярографическая волна. Потенциал полуволны.
3. Максимумы I, II рода и способы их устранения.
4. Методы определения концентрации.
5. Полярография органических соединений.
6. Аппаратура: типы полярографов (элементарные схемы полярографической установки, электронного полярографа, типы электродов).
7. Принцип метода амперометрического титрования.
8. Типы кривых титрования.
10. Схема установки.
11. Методика амперометрического определения хрома.

**Коллоквиум №3**

**Кулонометрия**

1. Теоретические основы. Классификация методов.
2. Кулонометрическое титрование.
3. Методы определения КТТ.
4. Схема установки для кулонометрического титрования.
5. Методы определения количества электричества.
6. Электроды, используемые в генераторной и индикаторной схемах.
7. Методика определения концентрации кислоты.

**Критерии оценки:**

Для очной(семестр 5):

- минимально 9, максимально 15 баллов за коллоквиум №1 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 9, максимально 15 баллов за за коллоквиум №2 (если все ответы правильные); за 1 неправильный ответ снимается 1 балл;
- минимально 9, максимально 15 баллов за за коллоквиум №3 (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 №7 )**

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	h <sub>г.с.</sub> , мм	S, мм <sup>2</sup>	n	S <sub>w</sub>

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<sub>w</sub> – средняя квадратичная погрешность определения параметра пика,

$$S_w = W \cdot K_w$$

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

K<sub>w</sub> – статистический фактор, зависящий от числа измерений (см. табл. 2).

Таблица 2. Значения фактора K<sub>w</sub> для расчета приближенного стандартного отклонения

Число параллельных определений	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K <sub>w</sub>	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 раны (в мм<sup>2</sup>): 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:  $S_i = 401$  мм<sup>2</sup> и  $S_s = 859$  мм<sup>2</sup>. 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,  $S_i = 425$  мм<sup>2</sup> и  $S_s = 615$  мм<sup>2</sup>.

Решение:

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

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				$\frac{S_{i-11}}{S_{CT}}$	К
	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$h_{0,s}, \text{мм}$	$S_i, \text{мм}^2$	$m, \%$	$h, \text{мм}$	$h_{0,s}, \text{мм}$	$S_s, \text{мм}^2$		
	1									
	2									
	3									
	X									

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

$$m_n = K_{CT} \cdot S_{CT} / C_{CT}$$

$$C_x = K_{CT} \cdot S_{CT} / m$$

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

### 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:

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

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,  $S_i = 865$  мм<sup>2</sup>,  $V_i^0 = 10$  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,  $S_i' = 1040$  мм<sup>2</sup>.

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

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

### 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 №10)

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).

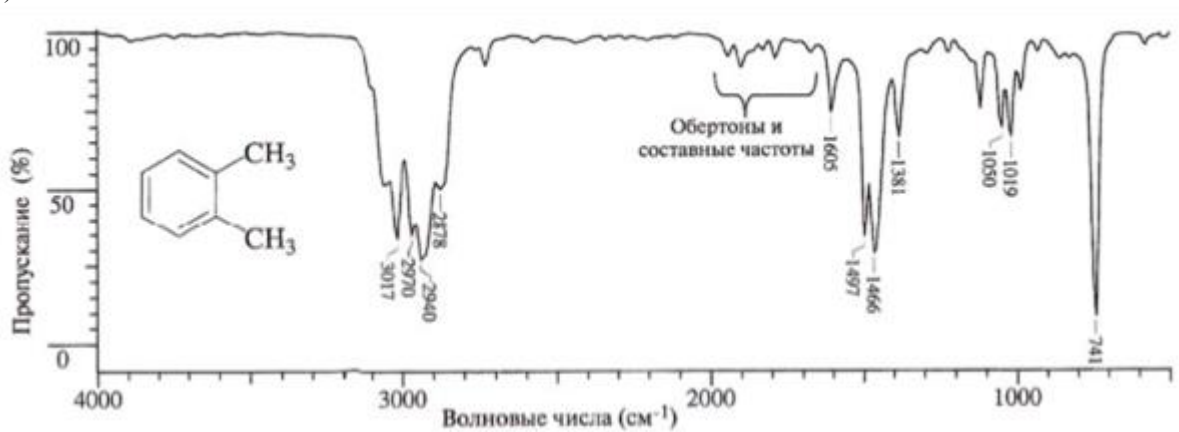


Рис. 8. ИК-спектр о-ксилола

Валентные колебания С–Н наблюдаются между 3100 и 3000  $\text{см}^{-1}$ . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос.

Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области 900–675  $\text{см}^{-1}$ . Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области 1300–1000  $\text{см}^{-1}$ . Обертоны (это переходы на уровни V2, V3, например, переход V0 → V2, называемый первым обертоном) деформационных колебаний С–Н проявляются в области 2000–1650  $\text{см}^{-1}$  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 С–С-цикла, поглощают в областях 1600–1585 и 1500–1400  $\text{см}^{-1}$ . 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 С–О и О–Н. Валентные колебания О–Н проявляются в широком интервале частот (3600–2500  $\text{см}^{-1}$ ), 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 О–Н и С–О связей производных углеводов представлена информация, которая позволит идентифицировать ИК-спектры производных ароматических углеводов (табл. 2).

Таблица 2. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний О–Н и С–О связей производных ароматических углеводов

Типы связи	Валентные колебания, $\text{см}^{-1}$	Деформационные колебания, $\text{см}^{-1}$
–ОН <sub>ассоц.</sub> , фенол	3244	Плоскостные 1378 Внеплоскостные 650
С–Н <sub>аромат.</sub> , фенол	3052	Обертоны 2000–1667 $\text{см}^{-1}$ Внеплоскостные 815, 753 $\text{см}^{-1}$

C–C <sub>аромат, фенол</sub>	1601, 1501, 1478	Внеплоскостные 669
C–O <sub>фенол</sub>	1231	
O–H <sub>ассоц</sub> в бензиловом спирте	3329	1209
C–H <sub>аромат</sub> в бензиловом спирте	3100–3000	
CH <sub>2</sub> в бензиловом спирте	2940–2860 CH <sub>2</sub> (углерод в состоянии sp <sup>2</sup> -гибридизации)	
C–C кольца в бензиловом спирте	1501, 1455 см <sup>-1</sup> , 1471	
OH <sub>св</sub> , гексанол-2	3600 (в CCl <sub>4</sub> )	
OH <sub>ассоц</sub> , гексанол-2	3300 <sub>шир</sub>	
C–O, спирт	1200–1000	1450–1250; 750–650
C–O <sub>перв</sub>	1075–1000	
C–O <sub>втор</sub>	1125–1000	
C–O <sub>трет</sub>	1210–1100	

**Карбонильная группа.** Валентные колебания связи C=O альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области 1870–1540 см<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>.

Таблица 3. Сводная таблица валентных и деформационных колебаний карбонильных групп

Типы связи	Валентные колебания, см <sup>-1</sup>	Деформационные колебания, см <sup>-1</sup>
C–H метильной группы, ацетон	vas 2995 см <sup>-1</sup> vs 2918 см	δas 1422 см <sup>-1</sup> 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).

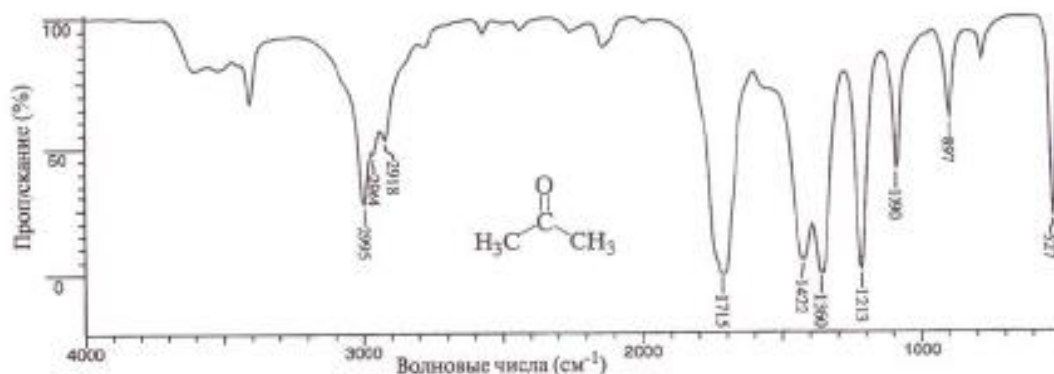


Рис. 9. ИК-спектр ацетона

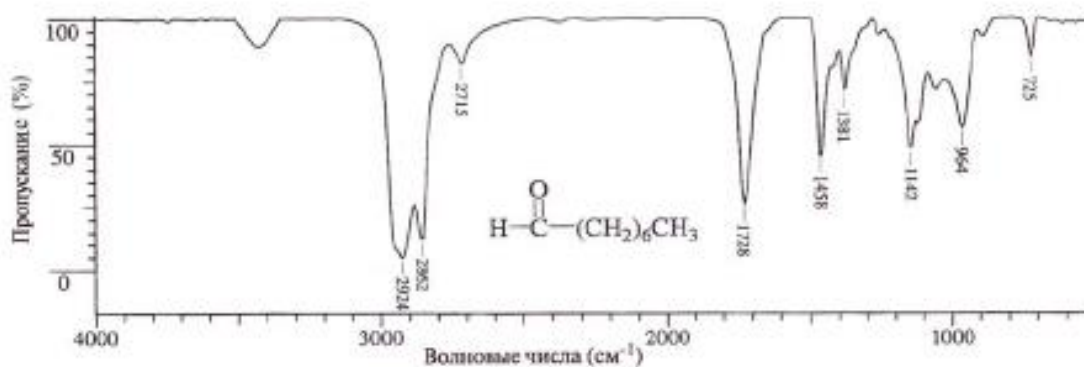


Рис. 10. ИК-спектр октанола

**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<sup>-1</sup>) наблюдаются только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе. Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты приведен на рис. 11.

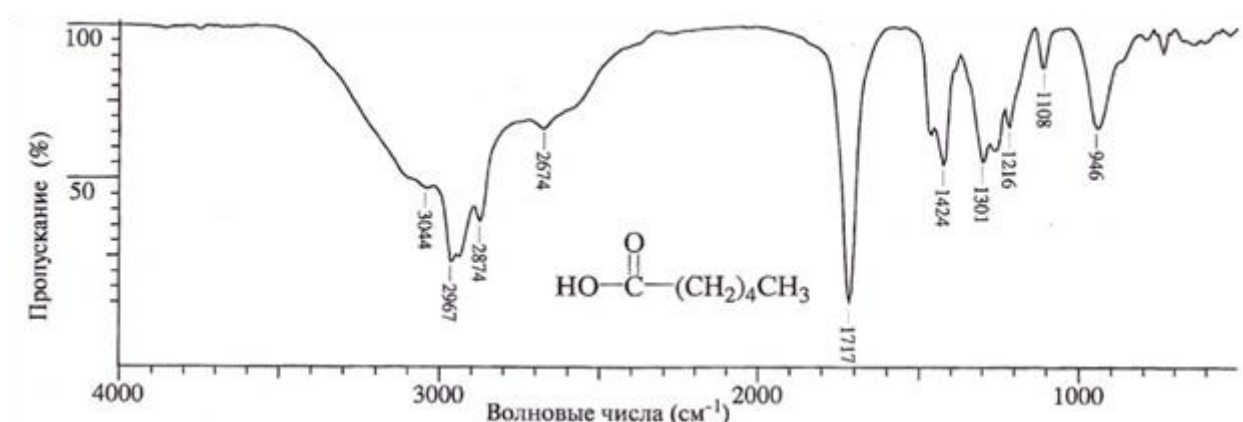


Рис. 11. ИК-спектр гексановой кислоты

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<sup>-1</sup>). 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 <sup>-1</sup>	Деформационные колебания, см <sup>-1</sup>
С=О, алифатических насыщенных кислот, мономеры	1760	
С=О <sub>ассоц</sub> , 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<sup>-1</sup> и более слабую полосу симметричных валентных колебаний около 1400 см<sup>-1</sup>. 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 <sup>-1</sup>	Деформационные колебания, см <sup>-1</sup>
С–Н ароматические	3075, 3052	

	1771	
C–C кольца	1601	
CH <sub>3</sub>		$\delta_{as}$ 1493 $\delta_s$ 1378
C(=O)–O ацетатной группы:	1200	
C=O алифатические сложные эфиры (за исключением формиатов)	1750–1735	
C=O формиаты, $\alpha,\beta$ -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 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

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 адсорбционной 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-адсорбционной спектроскопии. Чувствительность метода.
8. Качественный и количественный анализ в молекулярно-адсорбционной 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 стеклянного 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:**

Для очной формы обучения (семестр 6):

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  
Нижнекамский 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

### Критерии оценки по дисциплине в баллах

При оценке результатов деятельности студентов в рамках дисциплины Б1.О.28 «Инструментальные методы анализа» используется рейтинговая система. Рейтинговая оценка формируется на основании текущего и промежуточного контроля. Максимальный балл выставляется за принципиально правильный и полный подход к решению задач учебной практики, грамотное изложение и оформление полученных результатов, широту ответов на все поставленные вопросы.

Минимальный балл отражает принципиально правильный подход студента к решению отдельных задач с учетом полноты ответов на поставленные в задачах вопросы, допущенных неточностей и ошибок.

Шкала перевода итогового рейтингового балла  $R_{дс}$  (для диф. зачета):

Интервал баллов рейтинга	Оценка
$0 \leq R_{дс} < 60$	«неудовлетворительно» (2)
$60 \leq R_{дс} < 73$	«удовлетворительно» (3)
$73 \leq R_{дс} < 87$	«хорошо» (4)
$87 \leq R_{дс} \leq 100$	«отлично» (5)

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы
<b>Мероприятия текущего контроля</b>		
<b>Часть 1</b>		
Лабораторные занятия	5	20-35
Коллоквиум	3	27-45
Итоговый тест	1	13-20
<b>ИТОГО</b>		<b>60-100</b>
<b>Часть 2</b>		
Лабораторные занятия	5	30-50
Работа в малых группах	2	6-10
Экзамен	1	24-40
<b>ИТОГО</b>		<b>60-100</b>