

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет биоинженерии и биоинформатики

УТВЕРЖДАЮ

Декан
факультета биоинженерии
и биоинформатики,
академик

_____/В.П. Скулачев /

« ____ » _____ 20__ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Аналитическая химия

Уровень высшего образования:
специалитет

Направление подготовки (специальность):

06.05.01 Биоинженерия и биоинформатика

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена

Ученым советом факультета

(протокол № _____, _____)

Москва 20__

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по специальности 06.05.01 «Биоинженерия и биоинформатика» (программы специалитета) в редакции приказа МГУ от 30 декабря 2016 г.

Год (годы) приема на обучение – 2016, 2017, 2018, 2019.

© Факультет биоинженерии и биоинформатики МГУ имени М.В. Ломоносова

Программа не может быть использована другими подразделениями университета и другими вузами без разрешения факультета.

Цель и задачи дисциплины

Цели дисциплины - изучить общий курс аналитической химии и применить полученные знания в анализе биообъектов, фармацевтических препаратов, получить навыки работы на современном исследовательском оборудовании.

Задачи дисциплины:

- освоить практический курс аналитической химии и теоретические основы классических химических и инструментальных методов анализа,
- научиться решать прикладные и исследовательские задачи.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО – базовая часть, общепрофессиональный цикл, курс I – семестр 2.

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть): освоение таких дисциплин, как «Практическая биоинформатика», «Химические основы биологических процессов»

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине:

Знать:

Метрологические основы химического анализа. Основные стадии химического анализа. Выбор метода анализа и составление схем анализа. Абсолютные (безэталонные) и относительные методы анализа. Основные метрологические понятия и представления: измерение, методы и средства измерений, погрешности. Аналитический сигнал и помехи. Объем информации в аналитическом сигнале. Способы определения содержания по данным аналитических измерений.

Основные характеристики метода и методики анализа: правильность и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний.

Классификация погрешностей анализа. Систематические и случайные погрешности. Погрешности отдельных стадий химического анализа. Способы оценки правильности: использование стандартных образцов, метод добавок, метод варьирования навесок, сопоставление с другими методами. Стандартные образцы, их изготовление, аттестация и использование. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных ошибок, t - и F -распределения. Среднее, дисперсия, стандартное отклонение. Проверка гипотезы нормальности, гипотезы однородности результатов измерений. Сравнение дисперсии и средних двух методов анализа. Регрессионный анализ.

Требования к метрологическим характеристикам методов и методик в зависимости от объекта и цели анализа. Способы повышения воспроизводимости и правильности анализа. Организация и методология метрологического обеспечения деятельности аналитической службы. Проверка аппаратуры, аттестация нестандартных средств измерений и методик анализа. Аккредитация лабораторий.

Типы химических реакций и процессов в аналитической химии. Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, комплексообразования, окисления-восстановления. Константы равновесия реакций и процессов. Состояние веществ в идеальных и реальных системах. Сольватация, ионизация, диссоциация. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. Теория Дебая-Хюккеля. Коэффициенты активности. Концентрационные константы. Общая и равновесная концентрации. Условные константы. Графическое описание равновесий.

Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Факторы, влияющие на скорость. Катализаторы, ингибиторы. Автокаталитические реакции. Индуцированные и сопряженные реакции. Понятие об индукторе, акторе, акцепторе. Индукционный фактор. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе.

Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях (теория Льюиса). Теория Бренстеда-Лоури. Константы кислотности и основности. Кислотные и

основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания; нивелирующий и дифференцирующий эффект растворителя.

Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисления рН растворов кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований, смеси кислот и оснований. Понятие об изоэлектрической точке аминокислот и белков.

Реакции комплексообразования. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия центральный ион (комплексообразователь) — лиганд, по однородности лиганда и центрального иона: внутрисферные комплексы и ионные ассоциаты (внешнесферные комплексы и ионные пары); однороднолигандные и смешанолигандные; полиядерные (гетерополиядерные и гомополиядерные). Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

Ступенчатое комплексообразование. Ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений. Факторы, влияющие на комплексообразование: строение центрального атома и лиганда, концентрация компонентов, рН, ионная сила раствора, температура. Классификация комплексных соединений по термодинамической и кинетической устойчивости.

Влияние комплексообразования на растворимость соединений, кислотно-основное равновесие, окислительно-восстановительный потенциал систем, стабилизацию различных степеней окисления элементов. Способы повышения чувствительности и селективности анализа с использованием комплексных соединений.

Органические реагенты в химическом анализе. Влияние общей структуры органических реагентов на их свойства. Функционально-аналитические группы (ФАГ). Влияние природы, расположения ФАГ, стереохимии молекул реагента на его взаимодействие с неорганическими ионами. Использование теорий аналогий и «мягких» и «жестких» кислот и оснований для объяснений действия органических реагентов. Основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Факторы, определяющие устойчивость хелатов: характер связи металл-лиганд, размер цикла, число циклов.

Важнейшие органические реагенты, применяемые для обнаружения и определения ионов металлов, для маскирования и демаскирования, разделения. Органические реагенты, наиболее часто используемые в биохимических методах анализа.

Возможности использования органических реагентов в различных методах анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Связь константы равновесия со стандартными потенциалами. Направление реакции окисления и восстановления. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций. Понятие о смешанных потенциалах.

Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе. Методы предварительного окисления и восстановления определяемого компонента.

Хроматографические методы анализа. Определение хроматографии. Понятие о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Основные параметры хроматограммы. Основное уравнение хроматографии. Селективность и эффективность хроматографического разделения. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Качественный и количественный хроматографический анализ.

Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Схема газового хроматографа. Колонки. Детекторы, их чувствительность и селективность. Области применения газовой хроматографии.

Виды жидкостной хроматографии. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки. Основные типы детекторов, их чувствительность и селективность.

Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Полярные и неполярные неподвижные фазы и принципы их выбора. Модифицированные силикагели как сорбенты. Подвижные фазы и принципы их выбора. Области применения адсорбционной жидкостной хроматографии.

Строение и физико-химические свойства ионообменников. Ионообменное равновесие. Селективность ионного обмена и факторы его определяющие. Области применения ионообменной хроматографии. *Ион-парная и лигандообменная хроматография*. Общие принципы. Подвижные и неподвижные фазы. Области применения.

Общие принципы метода. Подвижные и неподвижные фазы. Особенности механизма разделения. Определяемые вещества и области применения метода.

Общие принципы разделения. Способы получения плоскостных хроматограмм (восходящий, нисходящий, круговой, двумерный). Реагенты для проявления хроматограмм. *Бумажная хроматография*. Механизмы разделения. Подвижные фазы. Преимущества и недостатки. *Тонкослойная хроматография*. Механизмы разделения. Сорбенты и подвижные фазы. Области применения.

Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандарты. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Автоматические титраторы.

Кисотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величины констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры, ионной силы на величину скачка на кривой титрования. Кисотно-основное титрование в неводных средах. Кисотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, смесей кислот и оснований.

Примеры практического применения. Первичные стандарты для установления концентрации растворов кислот и оснований. Приготовление и стандартизация растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Титрование кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований. Анализ смесей карбоната и гидрокарбоната натрия, карбоната и гидроксида натрия. Определение азота по методу Кьельдаля и солей аммония прямым и косвенным методами. Определение нитратов и нитритов.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования: концентрация ионов водорода, образование комплексов и малорастворимых соединений, ионная сила, температура. Способы определения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования.

Методы окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия. *Определение железа(II), марганца(II), оксалатов, пероксида водорода, нитритов*.

Иодометрия и иодиметрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель. *Определение арсенитов, арсенатов, железа(III), меди(II), галогенид-ионов, пероксидов, кислот. Определение воды и функциональных групп органических соединений*.

Бихроматометрия. *Определение железа(II)*.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Способы комплексометрического титрования: прямое, обратное, косвенное. Селективность титрования и способы ее повышения. Погрешности титрования.

Примеры практического применения. *Определение кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка в растворах чистых солей и при совместном присутствии*.

Электрохимические методы анализа. Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы и их использование в различных электрохимических методах.

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионометрия. Классификация ионселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

Примеры практического применения ионометрии. *Определение pH, ионов щелочных металлов, галогенид-ионов.*

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Примеры практического применения. *Титрование фосфорной, смесей соляной и азотной, соляной и уксусной кислот в водно-органических средах. Использование окислительно-восстановительного титрования для определения ионов металлов разных степеней окисления.*

Спектроскопические методы анализа. Спектр электромагнитного излучения (энергия, способы ее выражения; термины, символы и единицы энергии излучения; диапазоны излучения, типы энергетических переходов). Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по энергии. Классификация спектроскопических методов на основе спектра электромагнитного излучения (атомная, молекулярная, абсорбционная, эмиссионная спектроскопия).

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы. Правила отбора. Законы испускания и поглощения. Вероятности электронных переходов и времена жизни возбужденных состояний. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Представление о полной энергии молекул как суммы электронной, колебательной и вращательной. Зависимость вида спектра от агрегатного состояния вещества.

Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера-Ламберта-Бера) и излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов. Приемники излучения: фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники излучения. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал-шум; оценка минимального аналитического сигнала.

Методы атомной оптической спектроскопии

Атомно-эмиссионный метод. Источники атомизации и возбуждения: электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, индуктивно-связанная плазма, лазеры. Основные характеристики источников атомизации: температура плазмы, состав пламени, концентрация электронов. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения.

Качественный и количественный анализ. Уравнение Ломакина-Шайбе и причины отклонения от закона Больцмана. Спектральные, химические и физико-химические помехи, способы их устранения.

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии. Эмиссионная фотометрия пламени, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, искровая атомно-

эмиссионная спектроскопия и их сравнение. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-флуоресцентный метод. Принцип метода; особенности и применение.

Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Основной закон светопоглощения в атомно-абсорбционной спектроскопии, его особенности, сравнение с молекулярными методами. Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, преимущества и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионными методами (точность, избирательность, чувствительность, экспрессность).

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов в биохимических методах анализа.

Методы молекулярной оптической спектроскопии.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Функциональный анализ по колебательным и электронным спектрам. Основной закон светопоглощения (Бугера-Ламберта-Бера). Отклонения от закона, их причины (химические, физико-химические, инструментальные). Понятие об истинном и кажущемся молярном коэффициенте поглощения. Фотометрическая реакция и фотометрические аналитические реагенты; требования к ним. Приборы в спектрофотометрии. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Аналитические возможности и ограничения метода. Роль пробоподготовки в спектрофотометрии. Примеры практического применения метода.

Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Общая классификация молекулярной люминесценции. Схема Яблонского. Флуоресценция и фосфоресценция. Закон Стокса-Ломмеля. Правило зеркальной симметрии Левшина. Энергетический и квантовый выход. Закон Вавилова. Тушение люминесценции. Люминесцентный качественный и количественный анализ. Преимущества люминесцентной спектроскопии при идентификации и определении органических соединений. Приборы в люминесценции. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.

Примеры практического применения метода в биохимических методах анализа.

Использование ЭВМ в аналитической химии: сбор и первичная обработка результатов анализа; обработка многокомпонентных спектров и хроматограмм; создание баз данных. Управление аналитическими приборами, создание гибридных устройств анализатор-ЭВМ. Планирование и оптимизация эксперимента. Расчеты равновесий. Математические методы в практике работы химико-аналитических лабораторий. Автоматизация и механизация химического анализа. Автоматизация периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Проточно-инжекционный анализ. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов (газоанализаторы, хромато-масс-спектрометры, автоматические приборы и системы для проточно-инжекционного анализа, для отбора и анализа проб космического вещества, лабораторные роботы).

Представительность пробы; проба и объект анализа; проба и метод анализа. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы. Способы получения представительной пробы твердых, жидких и газообразных веществ. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Устройства и приемы, используемые при отборе проб; первичная обработка и хранение проб. Основные способы перевода пробы в форму, необходимую для данного вида анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, разложение под действием высоких температур, давления, высокочастотного разряда; комбинирование различных приемов; особенности разложения органических соединений. Особенности пробоотбора и пробоподготовки при работе с биологическими образцами. Способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

Уметь:

Применять на практике изученные методы химического анализа: от стадии отбора пробы, выбора метода анализа до обработки аналитического сигнала.

Владеть:

Владеть основными знаниями о методологии химического анализа: постановка задачи, выбор метода, выполнение анализа, получение и обработка результата. Владеть требованиями к метрологическим характеристикам методов и методик в зависимости от объекта и цели анализа; способам повышения воспроизводимости и правильности анализа. Владеть навыками расчета констант равновесий и рН в растворах разного состава.

Иметь опыт:

Иметь опыт работы на аналитическом оборудовании в рамках изучаемых методов, таком как аналитические весы, сушильные шкафы, нагревательные элементы, установки для титриметрии, нерегистрирующие спектрофотометры, регистрирующие спектрофотометры, спектрофлуориметры, спектрометры для атомной эмиссии и адсорбции, ионометры, потенциостаты, рН-метры, газовые и ионные хроматографы; подготовки проб к анализу; приготовления растворов; расчета констант равновесий и рН в растворах разного состава, статистической обработки результатов.

4. Формат обучения – лекционные, семинарские и практические занятия.

5. Объем дисциплины составляет 5 з.е., в том числе 128 академических часов, отведенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (в том числе лекции 32 ак. часа, лабораторные занятия 64 ак. часа, семинары 32 ак. часа), 52 академических часов на самостоятельную работу обучающихся.

6. Краткое содержание дисциплины (аннотация):

Предмет аналитической химии, ее структура; место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах. Основные аналитические проблемы: снижение предела обнаружения; повышение точности и избирательности; обеспечение экспрессности; анализ без разрушения; локальный анализ; дистанционный анализ. Виды анализа: изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Химические, физические и биологические методы анализа. Макро-, микро- и ультрамикрoанализ.

Основные этапы развития аналитической химии. Современное состояние и тенденции развития аналитической химии: инструментализация, автоматизация, математизация, миниатюризация, увеличение доли физических методов, переход к многокомпонентному анализу, создание сенсорных систем.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины, Форма промежуточной аттестации по дисциплине	Всего (часы)	В том числе				Самостоятельная работа обучающегося, часы
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем) Виды контактной работы, часы				
		Занятия лекционного типа	Лабораторные занятия	Семинарские занятия	Всего	
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ						
Предмет и методы аналитической химии. Химическое равновесие в гомогенной системе.	6	2	0	2	4	2
Химическое равновесие.	16	2	8	2	12	4

Комплексные соединения и органические реагенты в аналитической химии.	12	2	4	2	8	4
Окислительно-восстановительные реакции.	12	2	4	2	8	4
КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	0				0	
Титриметрические методы анализа.	12	2	4	2	8	4
Комплексометрическое титрование.	14	2	6	2	10	4
Окислительно-восстановительное титрование.	18	4	6	4	14	4
Метрологические основы аналитической химии.	12	2	4	2	8	4
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	0					
Основы электрохимических методов анализа.	12	2	4	2	8	4
Основы спектроскопических методов анализа.	14	4	4	2	10	4
Молекулярная спектроскопия. Спектрофотометрия.	16	2	8	4	14	2
Атомные методы анализа.	10	2	4	2	8	2
Флуориметрический метод анализа.	12	2	4	2	8	4
Основы хроматографических методов анализа.	10	2	4	2	8	2
Промежуточная аттестация - экзамен	4					4
Итого	180					

7. Фонд оценочных средств (ФОС) для оценивания результатов обучения по дисциплине

7.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости.

Вопросы по темам:

1. Химические методы количественного анализа.
2. Химическое равновесие.
3. Кислотно-основное равновесие и титрование.
4. Равновесие комплексообразования и комплексометрическое титрование.
5. Окислительно-восстановительное равновесие и титрование.
6. Спектрофотометрия.
7. Люминесценция (флуоресценция).
8. Атомные спектроскопические методы.
9. Потенциометрия.
10. Хроматография.

Вопросы для контрольных работ по темам:

1. Химическое и кислотно-основное равновесие.
2. Кислотно-основное титрование.
3. Равновесие в растворах комплексных соединений. Комплексометрия.

4. Окислительно-восстановительное равновесие и титрование.
5. Спектроскопические методы анализа.
6. Электрохимические методы анализа.
7. Хроматографические методы анализа.

Вопросы для зачета по темам:

1. Химические методы количественного анализа: титриметрия.
3. Инструментальные методы анализа

7.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации.

Коллоквиумы:

1. Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное титрование

Константы равновесия реакций и процессов. Ионное состояние вещества в идеальных и реальных системах. Структура растворителей и раствора. Сольватация, ионизация, диссоциация. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. Теория Дебая-Хюккеля. Термодинамическая константа равновесия. Активность и коэффициент активности. Концентрационные константы. Общая и равновесная концентрации. Условные константы.

Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление pH растворов одно- и многоосновных кислот и оснований, смесей кислот и оснований. Графическое описание кислотно-основного равновесия (распределительные диаграммы).

Титриметрические методы. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандартные растворы, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандартные растворы. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величин констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры на характер кривых титрования. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

Практическое применение. Первичные стандартные растворы для установления концентрации растворов кислот и оснований. Приготовление и стандартизация растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Титрование кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований. Анализ смесей карбоната и гидрокарбоната натрия, карбоната и гидроксида натрия. Определение солей аммония и азота по методу Кьельдаля. Определение нитратов и нитритов.

2. Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексометрическое и окислительно-восстановительное титрование

Комплексообразование. Основные признаки комплексных соединений. Координационное число. Дентатность. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия металл-лиганд, по однородности лиганда и комплексообразователя: внутрисферные и внешнесферные, однороднолигандные и смешаннолигандные, полиядерные комплексы. Хелаты,

внутрикомплексные соединения. Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики реакций образования комплексных соединений: константы устойчивости (ступенчатые и общие), функция и степень образования. Скорость реакций комплексообразования. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Хелатный эффект.

Органические реагенты. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Роль различных функциональных групп. Теория аналогий взаимодействия ионов металлов с неорганическими и органическими реагентами. Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе.

Аналитически важные свойства комплексных соединений. Влияние комплексообразования на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений, растворимость, стабилизацию различных степеней окисления элементов. Возможности использования комплексных соединений в различных методах анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Влияние электростатических и химических взаимодействий на потенциал: ионной силы, pH, образования комплексных и малорастворимых соединений. Константы равновесия и направление окислительно-восстановительного процесса. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций. Основные окислители и восстановители, применяемые в анализе.

Комплексометрическое титрование. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Селективность титрования и способы ее повышения. Погрешность титрования.

Практическое применение. Определение кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка в растворах чистых солей и при совместном присутствии. Определение анионов.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования: концентрация ионов водорода, комплексообразование, ионная сила. Способы определения конечной точки титрования. Индикаторы. Погрешность титрования. Методы окислительно-восстановительного титрования.

Перманганатометрия. Определение железа(II), марганца(II), оксалатов, пероксида водорода, нитритов.

Иодометрия и иодиметрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель. Определение арсенитов, арсенатов, железа (III), меди(II), пероксидов, кислот. Определение воды и функциональных групп органических соединений.

Бихроматометрия. Определение железа(II).

Ферриметрия. Определение аскорбиновой кислоты.

Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы. Определение неорганических и органических соединений.

Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Скоростопределяющая стадия. Факторы, влияющие на скорость реакций. Катализаторы, ингибиторы. Автокаталитические реакции. Индуцированные и сопряженные реакции. Понятие об индукторе, акторе, акцепторе. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе.

3. Физико-химические методы анализа. Спектроскопические и электрохимические методы анализа. Хроматография

3.1. Спектроскопические методы анализа. Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, длина волны, частота, волновое число; связь между ними; термины, символы, единицы измерения. Составляющие внутренней энергии частиц и соответствующие им диапазоны

электромагнитного излучения. Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы. Вероятности электронных переходов и времена жизни возбужденных состояний. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина. Причины уширения спектральных линий.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов, их характеристики: дисперсия, разрешающая способность, светосила. Приемники излучения: фотоэмульсия, фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал-шум.

Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники атомизации и возбуждения (атомизаторы): электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, плазменные источники (плазмотроны, индуктивно связанная плазма), лазеры. Их основные характеристики: температура, состав атмосферы атомизатора, концентрация электронов.

Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Особенности подготовки пробы и ее введения в атомизаторы различного типа. Качественный и количественный анализ методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики.

Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики.

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Фотометрические аналитические реагенты, требования к ним. Способы определения концентрации веществ. Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Главные причины отклонения от основного закона светопоглощения (инструментальные и физико-химические).

Молекулярная люминесцентная спектроскопия. Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения (хемилюминесценция, биолюминесценция, электролюминесценция, фотолюминесценция и др.); механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция. Схема Яблонского. Закон Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина. Принципиальная схема прибора.

Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Спектральные и физико-химические помехи. Количественный анализ люминесцентным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода, сравнение с методом спектрофотометрии. Преимущества люминесцентной спектроскопии при идентификации и определении органических соединений. Примеры использования.

Место и роль спектроскопических методов в аналитической химии и химическом анализе.

3.2. Электрохимические методы анализа. Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы.

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионметрия. Классификация ионоселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

Примеры практического применения ионметрии. Определение pH, ионов щелочных металлов, галогенид-ионов.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Использование реакций: кислотно-основных, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Примеры практического применения. Титрование фосфорной, смесей соляной и борной, соляной и уксусной кислот в водно-органических средах.

3.3. Хроматографические методы анализа. Определение хроматографии. Понятие о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Параметры удерживания. Основное уравнение хроматографии. Селективность и эффективность хроматографического разделения. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Разрешение как фактор оптимизации хроматографического процесса. Качественный и количественный хроматографический анализ. Практическое применение.

Вопросы к экзамену по темам:

Экзаменационный билет по аналитической химии включает три вопроса. Первые два вопроса посвящены теоретическим основам химического анализа, которые соответствуют программе коллоквиумов 1-3. В третьем вопросе студенту предлагается выбрать метод (или методы) определения конкретных компонентов реального объекта. Выбор методов определения следует обосновать с учетом природы объекта, уровня содержания искомых компонентов и основных характеристик методов: чувствительности, избирательности, экспрессности, доступности и стоимости.

1. Основные понятия, объекты и области применения аналитической химии.
2. Теория равновесий химических реакций.
3. Химические методы количественного анализа: титриметрия.
4. Метрологические основы химического анализа. Статистическая обработка результатов.
5. Инструментальные методы химического анализа.
6. Общие практические вопросы.

Типовые варианты контрольных работ:

Контрольная работа № 1. Химическое равновесие. Кислотно-основное равновесие и кислотно-основное титрование

1. Рассчитайте активности ионов калия и сульфата в 0,0200 М растворе сульфата калия.

2. Напишите выражение для расчета молярной доли иода в виде I_3^- через равновесные концентрации частиц: I_2 , I , I_3^- .
3. Термодинамическая константа диссоциации азотистой кислоты равна $6,2 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте реальную константу диссоциации кислоты в растворе с ионной силой 0,10.
4. Рассчитайте равновесную концентрацию сульфит-иона в 0,0500 М растворе сульфита калия при pH 7,00.
Для H_2SO_3 : = $1,4 \cdot 10^{-2}$, = $6,2 \cdot 10^{-8}$
5. При каком pH равновесная концентрация карбонат-иона в 0,0100 М растворе карбоната натрия равна 0,0080 М? Для H_2CO_3 : = $4,5 \cdot 10^{-7}$, = $4,8 \cdot 10^{-11}$
6. Рассчитайте общую концентрацию оксалата натрия, обеспечивающую равновесную концентрацию оксалат-иона $2 \cdot 10^{-3}$ М при pH 3,00.
Для $H_2C_2O_4$: = $5,6 \cdot 10^{-2}$, = $5,4 \cdot 10^{-5}$
7. К 20,00 мл 0,1000 М раствора KH_2AsO_4 добавили 10,00 мл 0,2000 М раствора КОН. Какими свойствами обладает полученный раствор? Каково значение pH раствора?
Для H_3AsO_4 : $K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,2} = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,3} = 2,95 \cdot 10^{-12}$.
8. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением 20,0 мл 0,0500 М HCl и 20,0 мл раствора, в котором $[HCO_3^-] = 0,1000$ моль/л.
Для H_2CO_3 : = $4,5 \cdot 10^{-7}$, = $4,8 \cdot 10^{-11}$.
9. Титруют 0,1000 М раствор молочной кислоты $CH_3CH(OH)COOH$ 0,1000М раствором NaOH. Рассчитайте величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема + 1 %. Каковы тип и знак индикаторной погрешности при использовании бромфенолового красного (pT = 5,9)? Рассчитайте величину индикаторной погрешности. K_a , $CH_3CH(OH)COOH = 1,5 \cdot 10^{-4}$.
10. При определении азота белка навеску пшеницы массой 1,2461 г разложили концентрированной серной кислотой, а затем, добавив NaOH, отогнали аммиак в коническую колбу, содержащую 20,00 мл 0,0962 М раствора HCl. На титрование избытка HCl израсходовали 5,46 мл 0,1268 раствора NaOH. Каково содержание азота (%) в анализируемом образце? Как называют метод определения иона аммония и способ титрования? (А.м. N 14,0).

Контрольная работа № 2. Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Комплексонометрическое и окислительно-восстановительное титрование

1. Напишите реакции равновесия и выражения, соответствующие K_4 и β_3 при образовании комплекса AlF_6^{3-} .
2. Вычислите условную константу устойчивости для $Ag(CN)_2^-$ в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$ М $Na_2S_2O_3$.
 $\beta_{Ag(CN)_2^-} = 7.8 \cdot 10^{19}$, $\beta_{Ag(S_2O_3)^-} = 6.61 \cdot 10^8$, $\beta_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 2.88 \cdot 10^{13}$.
3. Раствор, полученный из навески феррита Fe_2O_3 –BaO массой 0,3822 г, пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтролизвали до pH 10,00 добавили к нему 25,00 мл 0,0250 М ЭДТА, избыток которого затем оттитровали 20,92 мл 0,0200 М раствора $MgCl_2$ с индикатором эриохромовым черным Т. К какому способу относится это титрование (прямое, обратное, косвенное)? Найдите содержание Fe_2O_3 и BaO в феррите (%). (А.м.: Fe – 55,85; Ba – 137,34; O – 15,99).
4. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами BrO_3^- и Br^- при pH 2.0. Укажите фактор эквивалентности окислителя.

5. Может ли железо(III) окислить иодид-ион в 1М растворе фторида натрия?

Ответ

подтвердите

расчетами.

6. Навеску стали 1,0000 г растворили, окислили хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, прибавили 15,00 мл 0,2500 М соли Мора и её избыток оттитровали, израсходовав 25,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание хрома (%). (А. м. Cr - 51,99).

Контрольная работа № 3. Физико-химические методы анализа. Спектроскопические и электрохимические методы. Хроматография

Спектрофотометрический метод анализа

- Для трех растворов одного и того вещества различной концентрации ($C_1 < C_2 < C_3$) представьте графические зависимости: а) $A = f(C)$, б) $T = f(C)$, в) $\varepsilon = f(C)$.
- При определении меди (II) дитизином пропускание раствора с концентрацией вещества 2,5 мкг/мл, измеренное в кювете с $l = 2,0$ см при $\lambda = 550$ нм, составляет 43,7 %.
 - Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса.
 - Что характеризует этот коэффициент?
 - Подчиняется ли раствор вдвое большей концентрации основному закону светопоглощения, если его пропускание составляет 19,1 %?
(А.м. Cu - 63,55)
- Относительная оптическая плотность моносульфосалицилатного комплекса железа при $\lambda = 510$ нм в кювете $l = 5,00$ см равна 0,225. Раствор сравнения содержал 0,050 мг железа в объеме 50,00 мл. Определите концентрацию железа (мг/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda = 510$ нм равен $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Электрохимические методы анализа

- Напишите уравнение для зависимости потенциала стеклянного электрода от pH и рассчитайте значение потенциала в буферном растворе с pH 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.
 $\text{const} = 0,350$ В, $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222$ В, $t = 25^\circ \text{C}$.
- Величина $k^{\text{пот}}_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}}$ равна $3 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте допустимую концентрацию натрия, при которой погрешность определения $1 \cdot 10^{-4}$ М не превышает 1%.
- Потенциал Са-селективного электрода в 20,00 мл пробы при 30°C равен 20 мВ. После добавки 0,20 мл 0,1000 М раствора Ca^{2+} он стал равным 35 мВ. Крутизна электродной функции на 2 мВ ниже теоретической. Сколько мг кальция содержится в пробе? Мол.масса Са 40,08.
- Потенциал F-селективного электрода в 0,01 М NaF при 25°C равен 100 мВ, а в растворе, содержащем 0,01 М NaF и 0,01 М Na_2SiO_3 , 93 мВ. Вычислите $k^{\text{пот}}_{\text{F}^-, \text{SiO}_3^{2-}}$, пренебрегая ионной силой.

Хроматографические методы анализа

- На хроматограмме получены пики при 0,84 мин (неудерживаемый компонент А), при 10,60 мин (компонент В) и 11,08 мин (компонент С). Ширина пиков В и С соответствует 0,56 и 0,59 мин соответственно. Длина колонки - 28,3 см, объем стационарной фазы - 12,3 мл, подвижной фазы - 17,6 мл. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок колонки; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке, и укажите, что характеризует эта величина; в) коэффициент удерживания для компонентов В и С; г) коэффициенты распределения

компонентов В и С; д) коэффициент селективности и разрешение пиков компонентов В и С. Нарисуйте хроматограмму.

- При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1,5 мл и объемом удерживания неудерживаемого компонента 2,5 мл, соединения А и В имеют коэффициенты распределения 5,0 и 15,0 соответственно. Эффективность колонки - 20 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ А и В. Какова должна быть эффективность колонки, чтобы получить 6σ-разделение компонентов А и В?
- Рассчитайте содержание (% масс.) гексана, гептана, октана и нонана в смеси по следующим данным:

Углеводород	Гексан	Гептан	Октан	нонан
S, см ²	40	55	70	45
Ki	0,70	0,72	0,75	0,80

Домашние задания

1. Построение кривой титрования слабой кислоты сильным основанием (или наоборот), выбор индикатора, расчет погрешности титрования. Рекомендации к построению кривых титрования приведены в пособии: Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997, с. 86-100 или М.: Мир, 2001, с.128-150.

2. Статистическая обработка результатов анализа по титриметрическому определению аскорбиновой кислоты двумя методами. Рекомендации по статистической обработке результатов химического анализа приведены в пособии: Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1997, с. 86-100 или М.: Мир, 2001, с.178-207.

Шкала и критерии оценивания результатов обучения по дисциплине.

Результаты обучения	«Неудовлетворительно»	«Удовлетворительно»	«Хорошо»	«Отлично»
Знания: метрологических основ химического анализа, типов химических реакций и процессов в аналитической химии, реакций комплексообразования, кислотно-основных реакций, окислительно-восстановительных реакций, хроматографических методов анализа, методов титриметрического анализа, кислотно-основное	Знания отсутствуют	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания

титрование, электрохимических методов анализа, спектроскопических методы анализа, методов атомной оптической спектроскопии, методы молекулярной оптической спектроскопии, использование ЭВМ в аналитической химии: сбор и первичная обработка результатов анализа				
Умения: применять на практике изученные методы химического анализа: от стадии отбора пробы, выбора метода анализа до обработки аналитического сигнала	Умения отсутствуют	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности неприципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Владения: основными знаниями о методологии химического анализа: постановка задачи, выбор метода, выполнение анализа, получение и обработка результата; требованиями к метрологическим характеристикам методов и методик в зависимости от объекта и цели анализа; способам повышения воспроизводимости и правильности анализа; навыками	Навыки владения отсутствуют	Наличие отдельных навыков (наличие фрагментарного опыта)	В целом, сформированные навыки (владения), но используемые не в активной форме	Сформированные навыки (владения), применяемые при решении задач

расчета констант равновесий и рН в растворах разного состава				
--	--	--	--	--

8. Ресурсное обеспечение:

А. Основная литература:

1. Веселова И.А. Методические указания к курсу по аналитической химии для студентов факультета биоинженерии и биоинформатики. М.: МГУ. 2016. 18 с.
2. Веселова И.А., Еремина О.Е. Методические указания к курсу по аналитической химии для студентов факультета биоинженерии и биоинформатики. М.: МГУ. 2016. 38 с.
3. Коллектив авторов. Ю.А.Золотов (ред). Основы аналитической химии. Методы химического анализа. в 2-х томах. М: Высшая школа, 2004. 373 с., 381 с.
4. Коллектив авторов. Ю.А.Золотов (ред). Основы аналитической химии. Практическое руководство. М: Высшая школа, 2001. 291 с.
5. Коллектив авторов. Ю.А.Золотов (ред). Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. М: Высшая школа, 2004. 267 с.

Б. Дополнительная литература:

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. М.: Наука, 1992. 288 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В двух книгах. М.: Дрофа, Кн. 1. 2004, Кн. 2. 2005.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и упражнения по аналитической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 215 с.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). / Пер. с нем. и под ред. А.В. Гармаша. Т.1. М.: Техносфера, 2003. 412 с. Т.2. М.: Техносфера, 2004. 281 с.

- Перечень лицензионного программного обеспечения (при необходимости): www.analyt.chem.msu.ru. - 2000
- Перечень профессиональных баз данных и информационных справочных систем: Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
- Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (при необходимости): нет необходимости
- Описание материально-технического обеспечения:

Помещения: лекционная аудитория, оснащенная персональным компьютером и мультимедийным проектором; лаборатория аналитической химии с необходимым оборудованием.

Оборудование:

практикум по химическим методам анализа: набор химической посуды, аналитические весы, сушильные шкафы, нагревательные элементы;

практикум по спектроскопическим методам анализа: нерегистрирующие спектрофотометры, регистрирующие спектрофотометры, спектрофлуориметры, спектрометры для атомной эмиссии и адсорбции;

практикум по электрохимическим методам анализа: иономер, потенциометр, рН-метр;

практикум по хроматографическим методам анализа: газовые и ионные хроматографы.