

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Лабораторный практикум

Теоретический курс сопровождается проведением лабораторных работ в эколого-аналитической лаборатории Университета, основная цель которых – закрепление теоретических знаний, а также получение практических навыков при выполнении лабораторных работ. Организация лабораторных работ проводится таким образом, чтобы студенты научились самостоятельно решать поставленные задачи путем проведения экспериментальных исследований и квалифицированной обработкой полученных результатов.

Лабораторные занятия включают в себя:

1. Методические работы по изучению функциональных возможностей приборов и практическое измерение аналитических сигналов.
2. Обработку результатов измерений на персональном компьютере с целью построения калибровочных графиков и определения контрольных концентраций веществ.
3. Пробоподготовку различных объектов в химической лаборатории.
4. Анализ реальных образцов (почва, вода, воздух, пищевые продукты)

№	Тема лабораторной работы
ЛР1	Подготовка растворов. Инструктаж по технике безопасности при работе с химическими реактивами, легковоспламеняющимися жидкостями. Электробезопасность.
ЛР 2	Калибровочные измерения. Обработка результатов
ЛР3	Подготовка растворов для параллельного тестирования электродов
ЛР4	Подготовка электродов
ЛР5	Работа с многоканальной потенциометрической системой
ЛР6	Определение концентрации вещества методом прямой потенциостатической кулонометрии
ЛР7	Определение концентраций сильной и слабой кислот при их совместном присутствии методом кондуктометрического титрования.
ЛР8	Контроль качества дистиллированной воды по электропроводности
ЛР9	Определение концентрации веществ при их взаимном присутствии методом амперометрического титрования (хлорид – ион, амины, и др)
ЛР 10	Получение вольтамперных кривых, их автоматическая регистрация, обработка вольтамперных кривых
ЛР 11	Подготовка проб почв и воды к анализу.
ЛР12	Использование методов «мокрого» разложения проб, автоклавного и фотохимического методов разложения проб. Аппаратура для пробоподготовки.
ЛР 13	Нахождение содержания вещества в реальных образцах почвы, воды, воздуха и пищевых продуктах методом добавки и градуировочного графика.

Практические занятия

призваны закрепить теоретические знания студентов и познакомить их с методами решения конкретных задач, возникающих при практическом применении химических знаний.

тематика практических занятий

№	Тема
П1	Устройство ион селективных электродов
П2	Изготовление рН электродов. Стандартный электродный потенциал
П3	Платиновый электрод. Хингидродный электрод

П4	Мембранные электроды. Устройство и подготовка к работе
П5	Устройство многоканальной потенциометрической системой
П6	Устройство электрохимических сенсоров

1. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа: Учеб.пособие для вузов / М.: Мир; : БИНОМ, 2003. - 592с.: ил. - (Методы в химии). - Лит.:с.587.-Предм.указ.:с.588. - ISBN 5-03-003471-4
2. Сборник задач по электрохимии: Учебное пособие для вузов / Под ред. Н.А.Колпаковой. - М.: Высшая школа, 2003. - 143с. - Лит.:с.142. - ISBN 5-06-004279-0.
- 3.Хенце, Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика [Электронный ресурс] / Г. Хенце; пер. с нем. - 2-е изд. (эл.). - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 284 с.: ил. - (Методы в химии). - ISBN 978-5-9963-2376-0.

Дополнительная литература

1. Гаврилов С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. Высшее образование, 2009 г.
2. Дамаскин Б.Б. Электрохимия : Учебник для вузов (гриф) - 2-е изд.,испр.и перераб. - М.: КолосС: Химия, 2006. - 672с.: ил.. - Лит.:с.659.-Предм.указ.:с.666. - ISBN 5-9532-0295-4
- 3.Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: Учебник для вузов (гриф). - М.: Мир, 2006. - 683с.: ил. - (Методы в химии). - с.657.-
- 4.С.В. Моржухина, Е.А. Денисова, М.П. Осмачко, П.П. Гладышев, Е.Г. Осадчий, А.В. Зотов. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ЧАСТЬ 2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. Учебно-методическое пособие. Дубна, 2011
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине Издательство: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010 г.(ЭБС "КнигаФонд")
6. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Лукомский Юрий Яковлевич, Гамбург Юлий Давидович. - Долгопрудный : Интеллект, 2013. - 448с. : ил. - ISBN 978-5-91559-162-1.

Журналы:

Вестник Московского университета. Серия 2: Химия

ЭБС и БД на основе лицензионных соглашений с университетом Дубна

Журналы Американского химического общества (ACS)
 Электронная библиотека диссертаций РГБ
 Elibrary.ru. Научная электронная библиотека (РУНЭБ)
 Royal Society of Chemistry

Научометрические и реферативные базы данных

SCIENCE INDEX на основе данных РИНЦ
 Scopus
 Web of Science

Электронно-библиотечные системы

ЭБС "КнигаФонд"
 ЭБС "Лань"
 ЭБС "Университетская библиотека онлайн"
 ЭБС НЭЛБУК
 ЭБС Znanium.com

Журналы, газеты on-line

Beilstein Journal of Organic Chemistry (BJOC)
 Биорганическая химия
 Вестник Московского университета. Сер.2. Химия
 Вестник Московской государственной академии тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова
 Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология

Мембраны
Российский химический журнал
Сорбционные и хроматографические процессы
Успехи химии
Физика и химия новых материалов

Ресурсы Интернет

Аналитическая химия в России
Ресурсы WWW для химиков
ХиМиК.ru
Химическая технология
Химический сервер
[Химический ускоритель](#)
Nanoscale Research Letters
Organic Laboratory
Organic Chemistry Portal

Библиографические базы данных

[Базы данных ИНИОН](#)
[Всероссийский институт научной и технической информации \(ВИНИТИ\)](#)
[Библиографическая база данных Ingenta](#)

Российские библиотеки

1. Российская Государственная Библиотека (РГБ)
2. Российская национальная библиотека (РНБ), г. Санкт-Петербург
3. Библиотека по естественным наукам РАН (БЕН РАН)
4. Государственная публичная научно-техническая библиотека (ГПНТБ)
5. Научно-техническая библиотека ОИЯИ
6. Научная библиотека МГУ им. М. В. Ломоносова
7. Библиотека университета «Дубна»

Итоговый контроль

Дифференцированный зачет по электрохимическим методам анализа, включающий теоретические вопросы и контрольный анализ на содержание тяжелых металлов неизвестного образца с заранее заданной концентрацией нескольких элементов при их совместном присутствии.

Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы:

1. Применительно к какому электроду уравнение Нернста имеет вид:
 $E = E_{\text{O}_{\text{Ag}}/\text{Ag}^+} - 0,059/n \lg a_{\text{Ag}}$
2. Применительно к какому электроду уравнение Нернста имеет вид:
 $E = E_{\text{O}_{\text{AgCl}}/\text{AgCl}} - 0,059/n \lg a_{\text{Cl}^-}$
3. Применительно к какому электроду уравнение Нернста имеет вид:
 $E = E_{\text{O}_{\text{Mg}^{2+}}/\text{Mg}} - 0,059/n \lg a_{\text{Mg}^{2+}}$
4. Какой вид будет иметь кривая титрования Fe^{2+} раствором перманганата калия?
5. Какой вид будет иметь кривая титрования Cl^- -ионов ($\text{P}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$) и I^- -ионов ($\text{P}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$) раствором азотнокислого серебра?
6. Какой вид будет иметь кривая титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия?
7. Какой вид будет иметь кривая титрования гидроксида натрия раствором соляной кислоты?
8. Какой вид будет иметь кривая титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия?
9. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси NH_4OH и NaOH раствором соляной кислоты?
10. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси соляной и уксусной кислот

раствором гидроксида натрия.

11. Рассчитайте pH аммонийной буферной смеси, полученной смешиванием 10 мл 0,05 М раствора NH_4OH и 5 мл 0,05 М раствора HCl

12. К 50 мл 0,1 М раствора CH_3COOH прибавлено 50 мл 0,1 М раствора ацетата натрия. Рассчитайте pH смеси.

13. К 500 мл 0,1 М раствора CH_3COOH прибавлено 500 мл 0,2 М раствора ацетата натрия. Вычислить pH полученного раствора.

14. К 10 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония прибавлено 10 мл 0,06 н. раствора серной кислоты. Определить pH смеси.

15. Вычислить и сравнить pH растворов: а) 0,1 М HCl и 0,1 М CH_3COOH ; б) содержащих по 5 г/л HCl и CH_3COOH

16. Как приготовить 200 мл раствора NaCl с концентрацией 10^{-5} , $2,5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$ из раствора 0,1 М NaCl ?

17. Как приготовить 200 мл раствора NH_4Cl с концентрацией 10^{-4} из раствора 0,1 М NH_4Cl ?

18. Как приготовить 250 мл раствора KCl с концентрацией 10^{-4} из раствора 0,1 М KCl ?

19. Как приготовить 250 мл раствора KNO_3 с концентрацией 10^{-3} из раствора 0,1 М KNO_3 ?

20. Как приготовить 100 мл раствора KF с концентрацией

10^{-4} из раствора 0,1 М KF ?

21. Как приготовить 100 мл раствора Na^+ с концентрацией 10^{-4} из раствора 0,1 М NaCl ?

22. Как приготовить 200 мл раствора KNO_3 с концентрацией 10^{-2} из раствора 0,1 М KNO_3 ?

23. Рассчитайте содержание HCl в колбе на 100 мл, если на титрование 10 мл пошло 9,3 мл раствора NaOH с концентрацией 0,1003 н.

24. Рассчитайте содержание CH_3COOH в колбе на 200 мл, если на титрование 10 мл пошло 9,8 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,0986 М.

25. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода, определяемое вещество и титрант электрохимически неактивны? Электрохимически активен продукт реакции.

26. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активно только определяемое вещество?

27. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода, определяемое вещество может восстанавливаться, титрант окисляться?

28. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активен только титрант?

29. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически активны определяемое вещество и титрант, продукт реакции электрохимически неактивен?

30. Какой вид будет иметь кривая титрования, если при заданном значении потенциала индикаторного электрода, определяемое вещество окисляется, титрант восстанавливается?

Вопросы к дифференцированному зачету

1. Общая характеристика потенциометрического анализа.
2. Электродные потенциалы. Возникновение электродного потенциала.
3. Теоретические основы метода потенциометрии. Равновесный электродный потенциал.
4. Измерение ЭДС при потенциометрическом анализе.
5. Уравнение Нернста. Нормальный электродный потенциал. Зависимость электродных потенциалов от активности ионов в растворе.

6. Электроды потенциометрии. Электроды сравнения.
7. Что такое электрод первого, второго и третьего рода?
8. Назначение индикаторного электрода и электрода сравнения. Примеры электродов.
9. Уравнение Нернста для различного типа электродов.
10. Какие Вы знаете электроды сравнения, от чего зависит их потенциал?
11. На какие основные группы можно разделить индикаторные электроды?
12. В чем преимущество ионоселективных электродов? Принцип действия ионселективных электродов. Отличие их от электродов I-III рода.
13. Описать устройство ионселективных электродов различных типов.
14. Покажите принципиальную схему определения потенциала индикаторного электрода.
15. Стеклоанный электрод и его устройство. Подготовка стекляннного электрода к работе.
16. Указать требования, которые предъявляются к электродам потенциометрии. Коэффициент селективности. Концентрационный интервал.
17. Зависимость потенциала стекляннного электрода от pH раствора
18. Какой элемент нужно составить для определения концентрации ионов никеля, кадмия, свинца, натрия?
19. Чем принципиально отличаются компенсационная и некомпенсационная схемы измерения ЭДС?
20. Чем отличается прямая потенциометрия от косвенной?
21. Прямая потенциометрия (pH-метрия; ионометрия). Указать достоинства, недостатки и области применения метода прямой потенциометрии.
22. Электродная схема измерения pH растворов с использованием лабораторных потенциометров. Настройка приборов по буферным растворам.
23. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора?
24. Общая и активная кислотность среды.
25. Как провести определение активной кислотности среды методом прямой потенциометрии (аппаратура, подготовка и настройка аппаратуры. Принципы измерения).
26. Как провести определение ионов Cl^- методом прямой потенциометрии?
27. Как провести определение ионов K^+ методом прямой потенциометрии?
28. Как провести определение ионов Na^+ методом прямой потенциометрии.
29. Как провести определение ионов F^- методом прямой потенциометрии?
30. Электродная схема для проведения потенциометрического титрования. Приборы.
31. Разновидности потенциометрического титрования (потенциометрическое титрование под током, ...).
32. Факторы, влияющие на величину скачка потенциала в реакциях разного типа.
33. Индикаторные электроды, применяемые в потенциометрическом титровании по реакциям окисления-восстановления, осаждения, нейтрализации, комплексообразования.
34. Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования. Титрование смеси веществ. В каком случае прибегают к методу потенциометрического титрования?
35. Способы нахождения конечной точки титрования при потенциометрическом титровании.
36. Назвать соответствующие пары электродов и привести примеры потенциометрического титрования с использованием реакции нейтрализации.
37. Кривые потенциометрического титрования при кислотно-основном титровании. Влияние концентрации и силы кислоты и основания на характер кривой.
38. Сравните кривые потенциометрического титрования 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl и 0,1 М раствора NH_4OH 0,1 М раствором HCl .
39. Как по кривой титрования раствора аммиака рассчитать константу диссоциации NH_4OH ?
40. Начертите кривые потенциометрического титрования 0,1 М HCl 0,1 М раствором NaOH в координатах pH - V; E - V; pH/V-V.
41. Определение содержания CH_3COOH в растворе при помощи

потенциометрического титрования. Рабочий раствор. Установка концентрации рабочего раствора.

42. Определение содержания HCl и CH_3COOH в смеси при помощи потенциометрического титрования.

43. Начертите кривые потенциометрического титрования $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ $0,1 \text{ M}$ раствором NaOH .

44. Начертите кривые потенциометрического титрования $0,1 \text{ M HCl}$ $0,1 \text{ M NaOH}$

45. Как практически определить концентрацию NaOH и NH_4OH при их совместном присутствии в растворе?

46. Кривые потенциометрического титрования при титровании по методу осаждения.

47. Влияние концентрации определяемого вещества, титранта и величины произведения растворимости осадка на характер кривой.

48. Начертите кривые потенциометрического титрования смеси хлорид и иодид ионов азотнокислого серебра в координатах $E-V$ и $E/V-V$.

49. Назвать соответствующие пары электродов и привести примеры потенциометрического титрования с использованием реакции осаждения.

50. Как определить концентрацию хлорид- и иодид-ионов в смеси?

51. Объяснить характер кривой титрования окислительно-восстановительных методов.

52. Назвать соответствующие пары электродов и привести примеры потенциометрического титрования с использованием реакции окисления-восстановления.

53. Начертить поляризационную кривую (полярограмму) охарактеризовать ее отдельные участки.

54. Привести уравнение полярографической волны и пояснить смысл входящих в него величин.

55. Что называют остаточным током, предельным током, миграционным током, диффузионным током, потенциалом полуволны, потенциалом разложения?

56. Объяснить причину появления максимумов на полярографической кривой. Как они устраняются?

57. С какой целью вводится фоновый электролит при полярографических определениях? Каким требованиям должен он удовлетворять?

58. Начертить принципиальную схему полярографической; установки и пояснить назначение отдельных узлов.

59. Характеристики полярографической волны. Понятия об остаточном, емкостном, фарадеевском, диффузионном, миграционном, конвекционном и предельном токах.

60. Вывод уравнения диффузионного тока (уравнение Ильковича).

61. Влияние различных факторов на величину предельного тока (среда, потенциал, период капания ртути, величина высоты столба ртути, температура, концентрация).

62. Вывод уравнения обратимой полярографической волны. Потенциал полу-волны. Обратимые и необратимые процессы в полярографии. Полярогра-фический спектр.

63. Какие электроды используют в вольтамперометрии? Каковы их особенности

64. Каковы достоинства и недостатки: а) ртутного капельное электрода; б) твердых вращающихся электродов?

65. От каких факторов зависит потенциал полуволны? влияют на его величину солевой фон, pH, добавление веществ способных к комплексообразованию с электроактивным ионом природа растворителя, температура?

66. Как зависит величина предельного (диффузионного) от концентрации электроактивного иона, pH раствора, концентрации индифферентного электролита, природы растворителя, температуры?

67. Вывести расчетную формулу для полярографического определения концентрации вещества (c_x) методом добавок.

68. Привести примеры полярографического определения: а) ионов металлов: б) органических соединений с различными функциональными группами.

69. Предложить подходящие условия (потенциал, фоновый электролит) для полярографического определения компонентов смеси: а) Pb^{2+} и Cd^{2+} ; б) Ni^{2+} и Zn^{2+} ; в) Si^{2+} и Ni^{2+} ; г) Ni^{2+} и Pd^{2+} ;) Fe(III) и Ti(IV) ; е) Pd^{2+} и Rh^{3+} ; ж) Sb(III) и Sn(II) ; з) V(V) и Nb^{2+} ; и) As(III) и

Sn(II); к) Cd^{2+} и Mo(VI), используя справочные данные.

70. В чем сущность амальгамной полярографии с накоплением? Какую форму имеет анодная полярограмма, от каких факторов зависит величина максимального тока в методе амальгамной полярографии с накоплением?

71. Каковы особенности переменноточковой полярографии? Какой вид имеет переменноточковая полярограмма? От каких факторов зависит максимальный ток?

72. Назвать области применения, достоинства и недостатки вольтамперометрического анализа.

73. Использование полярографии для исследования комплексных соединений.

74. Полярография органических соединений.

75. Применение полярографии к решению аналитических задач.

76. Какое общее достоинство и преимущество перед другими методами анализа у кулонометрии и гравиметрии

77. Почему при избытке вспомогательного реагента получение электрогенерированного кулонометрического титранта протекает со 100%-ным выходом по току?

78. Каковы характерные особенности ячейки для вольтамперометрии?

79. При каких условиях предельный ток является диффузионным? Назовите отличительные признаки диффузионного тока.

80. Какими способами можно улучшить соотношения аналитический сигнал/шум в вольтамперометрии?

81. За счет чего достигается увеличение фарадеевского тока в условиях осциллографической полярографии?

82. Почему в импульсной полярографии измерение тока рекомендуется проводить в конце наложения импульса

83. В чем суть временной и фазовой селекции токов? В каких разновидностях полярографии и для чего их используют?

84. От чего зависит вид кривой амперометрического титрования?

85. В чем различие прямой и косвенной кондуктометрии? Какой метод более селективен? Почему?

86. В каком современном методе анализа используют кондуктометрические детекторы?

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Рабочей программой дисциплины «Электрохимические методы анализа» предусмотрена самостоятельная работа по индивидуальному заданию.

Самостоятельная работа проводится с целью углубления знаний по дисциплине и предусматривает:

- изучение отдельных разделов тем дисциплины
- чтение студентами рекомендованной литературы и усвоение теоретического материала дисциплины;
- подготовку к практическим занятиям;
- работу с Интернет-источниками;
- подготовку к различным формам контроля.

Программой дисциплины предусмотрено выполнение лабораторных работ. Для выполнения лабораторных работ необходимо получить у преподавателя индивидуальное задание, произвести все необходимые расчеты, получить допуск к работе.

Кроме этого, запланировано выполнение работ по индивидуальным заданиям. Каждое задание после выполнения работы необходимо защитить.

Планирование времени на самостоятельную работу, необходимого на изучение настоящей дисциплины, студентам лучше всего осуществлять на весь семестр, предусматривая при этом регулярное повторение пройденного материала. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо регулярно дополнять сведениями из литературных источников, представленных в рабочей программе.

По каждой из тем для самостоятельного изучения, приведенных в рабочей программе следует сначала прочитать рекомендованную литературу и при необходимости составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме и для освоения последующих разделов курса.

Для расширения знаний по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы: проводить поиск в различных системах и использовать материалы сайтов, рекомендованных преподавателем на лекционных занятиях.

МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ КОНТРОЛЕ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ

1. Написание отчета и подготовка к защите лабораторной работы.
2. Защита лабораторной работы
3. доклады по отдельным разделам дисциплины
4. Проверка и приём работы по индивидуальному заданию
5. Устный опрос на семинаре

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Методическая модель преподавания дисциплины основана на применении активных методов обучения. Принципами организации учебного процесса являются:

- выбор методов преподавания в зависимости от различных факторов, влияющих на организацию учебного процесса;
- объединение нескольких методов в единый преподавательский модуль в целях повышения эффективности процесса обучения;
- активное участие слушателей в учебном процессе;
- проведение практических занятий, определяющих приобретение навыков решения проблем;
- приведение примеров применения изучаемого теоретического материала к реальным практическим ситуациям.

Используемые методы преподавания: лекционные занятия с использованием мультимедиа презентаций; индивидуальные и групповые задания при проведении практических занятий.

Для более глубокого изучения предмета преподаватель предоставляет студентам информацию о возможности использования Интернет-ресурсов по разделам дисциплины.

Содержание практических занятий определяется календарным планом, который составляется преподавателем, проводящим занятия на основе рабочей программы дисциплины и утверждается заведующим кафедрой и проректором по учебной работе.

При наличии академических задолженностей по практическим занятиям, связанных с их пропусками преподаватель выдает задание студенту в виде реферата по пропущенной теме занятия.

Для контроля знаний студентов по данной дисциплине необходимо проводить текущий и промежуточный контроль.

Текущий контроль выполняется в виде приема допусков и защит лабораторных и работ по индивидуальным заданиям, устного опроса на практических занятиях.

Промежуточный контроль проводится в виде дифференцированного зачета.