УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АДМИНИСТРАЦИИ ГОРОДА ОРЛА ОРЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Муниципальное бюджетное учреждение дополнительного образования «Дом детского творчества №3 города Орла»

Принята на заседании педагогического совета от «07» сентября 2017 г. Протокол № 1



Дополнительная общеобразовательная общеразвивающая программа естественнонаучной направленности

«ОСНОВЫ НАНОХИМИИ»



Возраст обучающихся: 14-17 лет Срок реализации: 2 года

Автор - составитель: Грибанов Евгений Николаевич, кандилат химических наук доцент

педагог дополнительного образования, кандидат химических наук, доцент

СОДЕРЖАНИЕ:

РАЗДЕЛ 1.	КОМПЛЕКС ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	
	ПРОГРАММЫ	3
1.1.	Пояснительная записка	3
1.2.	Цель и задачи программы	6
1.3.	Содержание программы (учебный план, содержание	11
	учебного плана)	
1.4.	Планируемые результаты	17
РАЗДЕЛ 2.	КОМПЛЕКС ОРГАНИЗАЦИОННО-	19
	ПЕДАГОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ	
2.1.	Календарный учебный график	19
2.2.	Условия реализации программы	19
2.3.	Формы аттестации	22
2.4.	Оценочные материалы	23
2.5.	Методические материалы	23
2.6.	Список литературы	24
2.7.	Рабочие программы	26
припожет	ПИЕ	17

РАЗДЕЛ І. КОМПЛЕКС ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОГРАММЫ

1.1. Пояснительная записка

Актуальность и направленность программы.

Нанохимия это раздел химии, исследующий свойства, строение и особенности химических превращений наночастиц. Отличительной особенностью изучаемых в нанохимии объектов является наличие размерного эффекта - качественного изменения их физико-химических свойств и реакционной способности. Нанохимия как область знания в последние годы стала одной из наиболее важных и захватывающих, находящихся на переднем крае химии, в частности, и науки в целом. Нанохимия системно связана с такими научными дисциплинами как нанотехнологии, физика, биология, математика.

Актуальность получения знаний в области нанохимии диктует современный уровень развития общества. Повышение качества образования в области «нано» является важнейшей составляющей целого комплекса мероприятий по повышению качества профессиональной подготовки кадров для наноиндустрии, а также для популяризации знаний в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий, для поиска и поддержки, профориентации и мотивации талантливой молодежи в образовательной системе Российской Федерации.

На основе проведенного нами анализа состояния информационного и научного поля в настоящее время, а также исходя из программы «Прогноз долгосрочного социально-экономического развития РФ до 2030» (Москва, 2013) становится очевидным стратегическая необходимость прироста знаний в научно-техническом направлении «Индустрия наносистем» начиная со школьного возраста — как базиса дальнейшего интеллектуального развития индивида. Данные обстоятельства указывают на важность введения адаптированного ознакомительного курса по основам нанохимии для учеников 9-11-х классов общеобразовательных школ, являющегося междисциплинарным и базирующимся на школьных курсах химии, физики, математики и биологии.

В системе дополнительного образования детей общеобразовательная *программа* юношеской специализированной школы «Основы нанохимии» *относится к естественно-научной направленности*. Учащиеся, приобретают не только теоретические знания по вышеизложенной проблематике, но и практические навыки научно-исследовательской работы (НИР) с последующей защитой результатов перед научным сообществом региона и страны.

Актуальность данной образовательной программы определяется двумя основными составляющими:

- ▶ во-первых, развитие творческих способностей школьников, приобщение их к научноисследовательской работе и, в конечном результате, развитие активной творческой личности — все это является важным аспектом образовательной и воспитательной деятельности образовательных учреждений различных уровней в нашей стране. Научный потенциал РФ «завтра» зависит от подготовки школьника «сегодня». Крайне важно, как можно раньше пробудить творческое начало ребенка и раскрыть в нем качества будущего исследователя, привить ему навыки научной работы;
- ▶ во-вторых, общеобразовательная программа одной их основных целей ставит изучение современного состояния развития «Индустрии наносистем» в мире; методов исследования, применяющихся в данной области; приобретение практических навыков работы с высокотехнологичным оборудованием; проведение профориентационной работы. Согласно указу Президента РФ от 7 июля 2011 г. N 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации»

особое внимание уделяется направлениям, тесно связанным с развитием нанотехнологической отрасли.

При разработке данной программы использованы нормативно-правовые документы, регламентирующие образовательный процесс в учреждении дополнительного образования – в Доме детского творчества:

- Федеральный Закон от 29.12.2012 № 273-ФЗ «Об образовании в РФ»;
- Концепция развития дополнительного образования детей (Распоряжение Правительства РФ от 4 сентября 2014 г. № 1726-р);
- Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 04.07.2014 № 41 «Об утверждении СанПиН 2.4.4.3172-14 «Санитарно-эпидемиологические требования к устройству, содержанию и организации режима работы образовательных организаций дополнительного образования детей»;
- Приказ Министерства образования и науки Российской; Федерации (Минобрнауки России) от 29 августа 2013 г. № 1008 г. Москва «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по дополнительным общеобразовательным программам»;
- Методические рекомендации по проектированию дополнительных общеобразовательных (общеразвивающих) программ Департамента образования Орловской области, БУОО ДПО «Институт развития образования», 2016 г;
- Устав образовательного учреждения МБУДО «Дом детского творчества №3 города Орла»;
 - Программа развития Дома творчества «Территория возможностей».

Форма обучения - очная.

Адресат программы - обучающиеся в возрасте от 14 до 17 лет.

Психологические особенности возрастной группы школьников.

Обучающиеся относятся к подростковому возрасту. Важнейшим фактором психического развития является общение со сверстниками. Ведущим мотивом поведения подростка является стремление найти своё место среди сверстников, в этот период подросток максимально подвержен влиянию группы. В общении как деятельности происходит усвоение ребёнком социальных норм, переоценка ценностей, удовлетворяется потребность в притязании на признание и стремление к самоутверждению.

Обучение в ЮСНИШ «Основы нанохимии» позволяет подросткам расширить информационный кругозор, систематизировать теоретические знания в области химии, физики, математики и биологии, актуализировать и установить новые вертикальные и междисциплинарные горизонтальные связи, приобрести улучшить навыки экспериментальной деятельности, овладеть полным **ШИКЛОМ** методики научноисследовательской работы. Работа в группах по интересам позволяет развивать в учащемся коммуникативные способности, стимулирует формирование лидерских качеств, создает благоприятные социальные условия для формирования творческого начала личности ребенка и его профессиональной ориентации в дальнейшем.

Срок реализации программы - 2 года.

<u>Общее количество учебных часов</u>, запланированных на весь период обучения и необходимых для освоения программы, составляет 288 часов.

Формы организации работы на занятии: групповая, индивидуальная.

<u>Формы проведения занятий</u>: лекционные и практические занятия, организационнодеятельностная игра, проектная деятельность.

Особенности организации образовательного процесса.

Образовательная деятельность в объединении организуется в соответствии с требованиями Министерства образования к порядку организации и осуществления образовательной деятельности по дополнительным общеобразовательным программам и осуществляется в течение всего календарного года, включая каникулярное время, в соответствии с учебным планом, в сформированных разновозрастных группах.

Количество групп - 2.

- І год обучения (количество 10-12 человек, возраст 14-15 лет);
- II год обучения (количество 8-10 человек, возраст 16-17 лет).

Программа юношеской школы «Основы нанохимии» включает в себя учебные блоки:

- Теоретический курс по основам нанохимии.
- Методика выполнения научно-исследовательской работы.
- Практический курс. Экспериментальные исследования.
- Анализ полученных результатов. Методика представления результатов научно-исследовательской работы.

Данная образовательная программа опирается на следующие научные принципы:

- 1. Принцип гуманизации (целью образовательной и воспитательной деятельности объединения является всестороннее развитие ребенка).
- 2. Принцип дифференциации и индивидуализации (в процессе реализации программы развитие личности ребенка должно происходить в соответствии с его склонностями, интересами и возможностями).
- 3. Принцип связи теории с практикой (в ходе реализации программы раскрываются возможности применения полученных знаний, умений, навыков в различных областях, стимулируется стремление к самообразованию, осуществляется профориентация воспитанников).

При реализации дополнительной общеобразовательной программы «Основы нанохимии» сделан акцент на формирование практических навыков и умений обучающихся путем выполнения ими научно-исследовательской работы и оформления её результатов в виде тезисов докладов и научных статей. Выбор данной образовательной траектории связан с недостаточной сформированностью компетенций прикладного характера при освоении общеобразовательной программы в средней школе. Большое внимание уделяется как формам самостоятельной работы (подготовка сообщений по интересующей проблематике, постановка задачи) так и коллективной (обсуждение поставленной задачи, способов и путей ее реализации, анализа полученных результатов). Работа над экспериментом, обсуждение его результатов и представление тезисов докладов на конференциях и написание научных статей занимает особое место в системе обучения членов юношеской школы «Основы нанохимии».

Практика реализации программы показывает эффективность сочетания как групповых, так и индивидуальных форм занятий, а также вовлечение обучающихся в организационно-деятельностную междисциплинарных игру ДЛЯ поиска решения комплексных проблем.

Продолжительность занятий и их кратность в неделю установлена в соответствии с Положением об организации образовательного процесса (Приказ № 73 от 25.08. 2017г.)

Режим занятий:

I год обучения - 4 часа в неделю, 144 часа в год.

II год обучения - 4 часа в неделю, 144 часа в год.

Продолжительность одного занятия - 45 мин.

1.2 Цель и задачи программы

Цели программы: систематическое изучение обучающимися современного состояния и перспектив нанохимии, как мирового тренда развития науки и техники, путем приобретения ими теоретических и практических навыков научно-исследовательской работы, развития творческих способностей и, как результат, воспитание активной творческой личности.

Задачи программы:

Предметные:

- приобретение знаний школьниками в области нанохимии и смежных наук (физика, математика, биология, информатика);
- разичение знаний, навыков и умений реализации научно-исследовательской деятельности и оформления полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня, печатных публикаций;
- > формирование знаний и навыков работы на высокотехнологичном оборудовании;
- формирование знаний и технике безопасности работы в лаборатории;
- формирование умений работать с информационными ресурсами (Интернет, техническая и справочная литература);

Личностные:

- формирование общей культуры личности ребенка, способной адаптироваться в современном обществе;
- ▶ воспитание правил работы в коллективе;
- > воспитание трудолюбия и упорства в достижении цели;
- формирование навыков публичного выступления, аргументированного отстаивания своей точки зрения перед научным сообществом;
- > приобщение к научно-исследовательской работе;
- > формирование способности к рефлексии и самокритике.

Метапредметные:

- ▶ формирование междисциплинарных связей (химия, физика, биология, математика), расширение научного кругозора;
- реализации научно-исследовательской работы (от постановки задачи до ее практического решения);
- ▶ формирование умения обобщать, сравнивать, анализировать, выделять главное в информационном потоке;

Перечень компетенций формируемых при обучении:

Компетенции	Сферы жизнедеятельности	Содержание и функции
	Связаны с ценностными	Формулировать собственные
Ценностно-	ориентирами ученика, его	ценностные ориентиры по
смысловые	способностью видеть и понимать	отношению к предмету и
	окружающий мир,	сферам деятельности;
	ориентироваться в нем, осознавать	владеть способами
	свою роль и предназначение, уметь	самоопределения в ситуациях
	выбирать целевые и смысловые	выбора на основе собственных
	установки для своих действий и	позиций; уметь принимать
	поступков, принимать решения.	решения, брать на себя

	Данные компетенции обеспечивают механизм самоопределения ученика в ситуациях учебной и иной деятельности.	ответственность за их последствия, осуществлять действия и поступки на основе выбранных целевых и смысловых установок; осуществлять индивидуальную образовательную траекторию с учетом общих требований и норм.
Общекультурные	Познание и опыт деятельности в области национальной и общечеловеческой культуры; духовно-нравственные основы жизни человека и человечества, отдельных народов; культурологические основы семейных, социальных, общественных явлений и традиций; роль науки и религии в жизни человека; компетенции в бытовой и культурно-досуговой сфере.	Владение эффективными способами организации свободного времени; опыт освоения учеником картины мира, расширяющейся до культурологического и всечеловеческого понимания
Учебно-познавательные	Совокупность компетенций ученика в сфере самостоятельной познавательной деятельности, включающей элементы логической, методологической, общеучебной деятельности. По отношению к изучаемым объектам ученик овладевает креативными навыками: добыванием знаний непосредственно из окружающей действительности, владением приемами учебно-познавательных проблем, действий в нестандартных ситуациях.	Ставить цель и организовывать её достижение, уметь пояснить свою цель; организовывать планирование, анализ, рефлексию, самооценку своей учебнопознавательной деятельности; задавать вопросы к наблюдаемым фактам, отыскивать причины явлений, обозначать свое понимание или непонимание по отношению к изучаемой проблеме; ставить познавательные задачи и выдвигать гипотезы; выбирать условия проведения наблюдения или опыта; выбирать необходимые приборы и оборудование, владеть измерительными навыками, работать с инструкциями; использовать элементы вероятностных и статистических методов познания; описывать

		полин тоти фольтинальна
		результаты, формулировать выводы;
		выступать устно и письменно
		о результатах своего
		исследования с
		использованием
		компьютерных средств и
		технологий (текстовые и
		графические редакторы,
		презентации);
		иметь опыт восприятия
		картины мира.
Информационные	Навыки деятельности по	Владение современными
	отношению к информации в	средствами распространения
	учебных предметах и	информации и
	образовательных областях, а также	информационными
	в окружающем мире.	технологиями. Поиск, анализ и
		отбор необходимой
		информации, ее
		преобразование, сохранение и
		передача
Коммуникативные	Фиксируют необходимое и	Знание языков, способов
	достаточное количество реальных	взаимодействия с
	объектов коммуникации и	окружающими и удаленными
	способов работы с ними для	событиями и людьми; навыки
	ученика каждой ступени обучения	
	в рамках каждого изучаемого	
	предмета или образовательной	
	области.	должен уметь представить
		себя, написать письмо, анкету,
		заявление, задать вопрос и др.
Социально-	Выполнение роли гражданина,	Владение знаниями и опытом
трудовые	наблюдателя, избирателя,	выполнения типичных
Трудовые	представителя, потребителя,	социальных ролей: семьянина,
	покупателя, клиента,	гражданина, работника,
	производителя, члена семьи. Права	собственника, потребителя,
	и обязанности в вопросах	покупателя;
	-	
	экономики и права, в области	
	профессионального	каждодневных ситуациях
	самоопределения.	семейно-бытовой сферы;
		определять свое место и роль в
		окружающем мире, в семье, в
		коллективе, государстве;
		владеть культурными нормами
		и традициями, прожитыми в
		собственной деятельности;
		владеть эффективными
		способами организации
		свободного времени;

	T			
		иметь представление о		
		системах социальных норм и		
		ценностей в России и других		
		странах; иметь осознанный		
		опыт жизни в		
		многонациональном,		
		многокультурном,		
		многоконфессиональном		
		обществе;		
		действовать в сфере трудовых		
		отношений в соответствии с		
		личной и общественной		
		пользой, владеть этикой		
		трудовых и гражданских		
		взаимоотношений;		
		владеть элементами		
		художественно-творческих		
		компетенций читателя,		
		слушателя, исполнителя,		
		зрителя, юного художника,		
		писателя, ремесленника и др.		
Личностного	Освоение способов физического,	Забота о собственном здоровье		
самосовершенствован	духовного и интеллектуального	и личной гигиены, внутренняя		
РИЯ	саморазвития, эмоциональной	экологическая культура,		
	саморегуляции и самоподдержки.	способы безопасной		
		жизнедеятельности.		

1.3. СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

учебный план

Первый год обучения (144 часа)

Общая тема занятий «Введение в нанохимию»

Первый год обучения направлен на формирование научно-исследовательской грамотности и химического языка, а также устойчивого интереса к научно-исследовательской и проектной деятельности.

Учебный план первого года обучения

№ Название раздела, темы.		Количество час		часов	Формы
Ι/П		ВСЕГО	ТЕОРИЯ	ПРАКТИКА	аттестации/к
					онтроля
T	еоретический блок				
1	Что такое "Нанохимия"?: предмет и	28	18	10	
	объект исследования. Нанохимия и её				

	применение. Основные понятия				Семинарские
	нанохимии и нанотехнологий.				занятия
	История развития нанохимии и				
	нанотехнологий		_		
	Что такое «наука»? Научно-	2	2	-	
	исследовательская работа,				
2	теоретические и экспериментальные				
2	исследования, научное знание,				
	научно-исследовательская работа,				
	теоретические и экспериментальные				
	исследования.				
3	Инструментарий исследователя в	4	4	-	Доклад/
3	нанохимии				реферат
4	Способы получения нанообъектов	10	8	2	
5	Оптические методы исследования	6	4	2	Тестирование
	Married	4	4		
6	Микроскопические методы	4	4	-	
	исследования				
I		K			•
7	Обучение работе на	70	-	70	Результаты
	специализированном оборудовании.				НИР
	Экспериментальные исследования в				
	рамках поставленных задач				
	, ,				
3	Анализ полученных результатов и его	20	-	20	Тезисы
	изложение в виде печатных работ и				доклада
	устных докладов.				конференции
					/научная
					статья
	ОТОГИ	144	40	104	
					1

Содержание программы первого года обучения:

Раздел 1. (24 часа)

Знакомство педагога с ребятами. Ознакомление с планом работы на учебный год и техникой безопасности при работе в химической лаборатории и с экспериментальным оборудованием.

Введение в нанохимию. Цели и задачи нанохимии. Тренды развития индустрии наносистем. История развития нанотехнологий. Будущее нанотехнологий и нанохимии: проблемы и перспективы. Перспективные наноматериалы и направления нанохимии. Нанообъекты как основа новых лекарств и систем их направленной доставки.

Особенности наносостояния вещества: электрические, каталитические, оптические, магнитные, механические свойства. Электростатические эффекты, пластическая деформация, эффект электронного ветра. Наноструктурные элементы вещества и их свойства: атомы, молекулы. Нанотрубки, кластеры, тонкие пленки. Квантовые точки -

искусственные молекулы. Наноструктурные полимеры. Особая роль углерода в наномире. Графен. Фуллерены. Углеродные нанотрубки. Нанопроволоки. Дендримеры.

Демонстрационный эксперимент. Описание и разбор явлений наблюдаемых в лабораторном эксперименте.

Раздел 2. (2 часа)

Понятия: наука, научное творчество, исследовательская работа. Умение определять структуру научного знания. Постановка задачи. Проведение исследований. Анализ полученных результатов. Методика написания тезисов докладов конференций, научных статей.

Раздел 3. (4 часа)

Физические и технологические проблемы и ограничения микроминиатюризации объектов. Применение физических и химических методов для уменьшения размеров приборов. Визуализация и контроль результатов в нанотехнологии, метрологические основы.

Раздел 4. (10 часов)

Объекты нанохимии. Пути создания нанообъектов: «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Эпитаксиальные методы. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD): его виды, основные закономерности и методика. Эпитаксия из металлоорганических соединений и летучих неорганических гидридов (MOCVD). Процессы самоорганизации наноструктур при ионном синтезе. Анизотропное распыление поверхности полупроводниковых материалов при воздействии ионных пучков. Коллоидные системы и их оптические свойства.

Самоорганизация нанообъектов и её использование при создании наноматериалов. Моделирование наноструктур.

Экспериментальный блок работ по получению наночастиц на основе железа; нанопленок методом напыления; кластеров металлов в матрице полимеров.

Раздел 5. (6 часов)

Приобретение навыков экспериментальных исследователей. Общая характеристика оптических методов исследования нанообъектов. Изучение принципов работы современных приборов для исследования в области нанотехнологий: спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, хроматограф жидкостной, ИК-спектрометр.

Экспериментальный блок работ по изучению оптических свойств наносистем: светорассеивание (закон Релея и теория Ми); люминисценция квантовых точек.

Раздел 6. (4 часа)

Принципы СЗМ и металлографии. Микроскопия: сканирующий электронный микроскоп, сканирующий зондовый микроскоп (туннельный и атомно-силовой).

Раздел 7-8. (90 часов)

Учащиеся приобретают практические навыки научно-исследовательской работы с последующей защитой результатов перед научным сообществом. Первоначально происходит обзорное знакомство школьников с приборным парком лаборатории. Детальный разбор принципов работы на каждом из приборов (спектрофотометр, фотоколориметр, ИКспектрометр, хроматограф жидкостной, асм-микроскоп, металлографический микроскоп). Выполнение тестовых экспериментальных работ для самоопределения школьником в выборе тематики научно-исследовательской работы.

Результаты образовательного процесса первого года обучения

К окончанию первого года обучения учащиеся должны:

- приобретение знания в области нанохимии и нанотехнологии;
- сформировать навыки работы на высокотехнологичном оборудовании и в условиях лабораторного эксперимента;

- приобретение знания, навыки и умения научно-исследовательской деятельности;
- приобрести навыки теоретического планирования и экспериментальной реализации НИР;
- приобрести навыки оформление полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня;
- сформировать навыки публичного выступления и защиты результатов своей научной работы.

второй год обучения (144 часа) Общая тема занятий «Работа над оригинальной научно-исследовательской работой»

Второй направлен обучения на выполнение оригинальной ГОД исследовательской работы индивидуально или в миниколлективе. Тематика выполняемой работы, связана в первую очередь с наиболее интересной для школьника тематикой и ориентирована на выстраивание межпредметных связей с выбранными учащимся областями знаний. Отметим, что НИР для школьников представляет собой качественно новый уровень деятельности. Ее можно рассматривать как пропедевтический этап научных исследований студентов в высших учебных заведениях. Следует различать научно-исследовательскую проектно-исследовательскую деятельность школьников. значительным отличием НИР от проектного обучения является то, что при проведении реальных научных исследований их результат в полной мере заранее не известен даже руководителю, тогда как проектная деятельность чаще всего подразумевает проведение исследовательской работы, результат которой заранее предопределен и служит целям обучения.

Учебный план второго года обучения

Vo	Название раздела, темы.	Количество ч		часов	Формы	
1/п	-	ВСЕГО	ТЕОРИЯ	ПРАКТИКА	аттестации/к	
					онтроля	
1	Введение. Постановка основной цели	4	4	-		
	и задач НИР.				Помион/	
2	Научно-исследовательская работа	98	12	86	Доклад/ Тезисы доклада конференции /научная статья	
3	Решение олимпиадных задач	42	14	28	Контрольная работа/ результаты участия в олимпиадах	

ОТОТИ	144	30	114	

Содержание программы второго года обучения:

Раздел 1. (4 часа)

Постановка цели и задач научно-исследовательской работы. Разбор стратегии и реперных точек её выполнения. Описание предполагаемых результатов и научных методах их контроля.

Раздел 2. (98 часов)

Выполнение научно-исследовательской работы. Контроль промежуточных результатов, рефлексия и корректировка хода выполнения НИР. Оформление результатов НИР.

Раздел 3. (42 часа)

Олимпиадные задачи: ключевые алгоритмы и способы решения. Подготовка к участию в олимпиадах различного уровня.

Результаты образовательного процесса второго года обучения

К окончанию второго года обучения учащиеся должны

Знать:

- основные понятия и законы нанохимии;
- отличия макросостояния от наносостояния твердого тела;
- структуру и принципы оформления научной работы;
- правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.

Уметь:

- планировать и экспериментально реализовывать НИР;
- публично выступать и защищать результаты своей научной работы;
- работать в коллективе.

Владеть:

- навыками работы на высокотехнологичном оборудовании;
- навыками решения олимпиадных задач;
- навыками поиска научной литературы в сети Internet.

ИНДИВИДУАЛЬНАЯ РАБОТА

При работе ЮСНИШ значительное внимание уделяется как формам самостоятельной работы обучающихся (подготовка сообщений по интересующей проблематике, постановка задачи) так и коллективной (обсуждение поставленной задачи, способов и путей ее реализации, анализа полученных результатов). Выполнение научно-исследовательской работы и возможно как в индивидуальном, так и коллективном варианте. Важной формой оценки результатов обучения является участие в различного рода конкурсах НИР и олимпиадах.

Название конкурсов

No	Месяц	Название соревнования, организатор	Кол-во
	1		

п/п			часов	
1.	февраль	- Всероссийская научно-практическая	8	
		конференция «МИФ», ОГУ им. И.С.		
		Тургенева, г. Орёл		
		- Конкурс научных проектов Высшей		
		школы экономики (г. Москва)		
2.	март	- Всероссийская олимпиада в области	8	
		наносистем, наноматериалов и		
		нанотехнологий "Нанотехнологии -		
		прорыв в будущее!", МГУ им. М.В.		
		Ломоносова, г. Москва;		
		- Всероссийский конкурс научных работ		
		школьников «Юниор» (г. Москва)		
3.	апрель	Всероссийский конкурс научно-	8	
		исследовательских работ "Гениальные		
		мысли!", МГУ им. М.В. Ломоносова, г.		
		Москва;		
	Всего		24	

1.4. ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По результатам освоения образовательной программы учащийся должен:

<u>знать:</u> понятия «наука», «научное творчество», «научная работа», «теоретические исследования», «экспериментальные исследования», основные определения и терминологию, применяемую в индустрии наносистем.

<u>уметь:</u> работать с экспериментальным оборудованием и научной литературой; грамотно ставить задачи, критично относится к их анализу, находить конструктивные способы решения; работать индивидуально и в группе;

<u>владеть:</u> методиками экспериментальной работы на высокотехнологичном оборудовании; основами самоконтроля, самооценки, принятия решений и осуществления осознанного выбора в научно-исследовательской деятельности.

Результатом обучения в юношеской школе «Основы нанохимии» являются получение теоретических знаний и реальных практических результатов научных исследований, как следствие освоения дополнительной образовательной программы; выступления воспитанников на научно-практических конференциях (представление докладов, защита результатов работы), публикация научных статей и тезисов докладов; участие в олимпиадах в области химии и нанохимии.

В результате обучения планируется достижение следующих результатов: Предметные:

- > приобретение знаний школьниками в области нанохимии и смежных наук (физика, математика, биология, информатика);
- риобретение знаний, навыков и умений реализации научно-исследовательской деятельности и оформления полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня, печатных публикаций;
- > формирование знаний и навыков работы на высокотехнологичном оборудовании;
- > формирование знаний и технике безопасности работы в лаборатории;
- формирование умений работать с информационными ресурсами (Интернет, техническая и справочная литература);

Личностные:

- ▶ формирование общей культуры личности ребенка, способной адаптироваться в современном обществе;
- > воспитание правил работы в коллективе;
- > воспитание трудолюбия и упорства в достижении цели;
- формирование навыков публичного выступления, аргументированного отстаивания своей точки зрения перед научным сообществом;
- > приобщение к научно-исследовательской работе;
- > формирование способности к рефлексии и самокритике.

Метапредметные:

- ▶ формирование междисциплинарных связей (химия, физика, биология, математика), расширение научного кругозора;
- ▶ приобретение навыков теоретического планирования и экспериментальной реализации научно-исследовательской работы (от постановки задачи до ее практического решения);
- ▶ формирование умения обобщать, сравнивать, анализировать, выделять главное в информационном потоке;

РАЗДЕЛ 2. «КОМПЛЕКС ОРГАНИЗАЦИОННО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ»

2.1. КАЛЕНДАРНЫЙ УЧЕБНЫЙ ГРАФИК

Начало	Количество	Количество часов в	Сроки	Объем и срок
и окончание	учебных	год,	проведения	освоения
учебного	недель	продолжительность,	промежуточ-	программы (общее
года		периодичность	ной	количество
		занятий	аттестации	учебных часов,
				запланированных
				на весь период
				обучения)
сентябрь-май	36	144,	декабрь, май	144
		3 раза в неделю,		
		общей		
		продолжительностью		
		8 часов в неделю.		

2.2. УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОГРАММЫ

1. *Материально-техническое обеспечение*. Помещения для проведения занятий, специализированный класс, состоящий из специализированного оборудования, предназначенного для исследований в области нанохимии и нанотехнологий, мультимедийная система.

No	Наименование	Оснащенность специальных	Перечень лицензионного
п/п	специальных	помещений и помещений для	программного обеспечения.
	помещений и	самостоятельной работы	Реквизиты
	помещений для		подтверждающего
	самостоятельной		документа
	работы		·

1	Ауд. №209	ИК-спектрометр ФМС-2202;	OC Windows
	Лаборатория	спектрофотометр СФ-56;	
	гетерогенных	хроматограф Милихром-6 УФ	Far
	_	детектор; хроматограф	Djview
	процессов и	Милихром-6 ВИД детектор;	-
	физико-химии	бидистиллятор УПВА-5; баня	
	поверхности	водяная БКЛ; иономер И-500 с	
		набором электродов; весы	Программные пакеты
		аналитические Ohaus; Весы	управления приборами
		лабораторные, ВМ313М; УФ-	управления приоорами
		кабинет УФ-254/365;	
		Мультиметр, APPA 208;	
		Иономер И-510; кондуктометр	
		«Эксперт 002»; источник питаня	
		«Эксперт 002», источник питаня GPS 7708; магнитные мешалки;	
		подогревом; центрифуга ОПН-	
		8; набор химической посуды;	
		вытяжные шкафы, столы	
		лабораторные; столы	
		письменные; стулья,	
		персональные компьютеры,	
		мультимедийная система,	
	A M 205	интерактивная доска.	OC W:- 1
2	Ауд. №205	Мультимедийная система, доска	OC Windows
	лекционная	настенная, стулья, столы	MS Office
		письменные.	Far
			Djview
			Adobe Reader
			Mozilla Firefox
			GAMESS

2. Информационное обеспечение.

Имеется мультимедийные системы, персональные компьютеры, интерактивная доска. Обеспечен доступ к информационным ресурсам сети «Интернет»:

http://www.biblioclub.ru (Электронно-библиотечная система (ЭБС) Университетская библиотека онлайн);

<u>http://elibrary.ru/</u> (Электронно-библиотечная система elibrary: Общество с ограниченной ответственностью «РУНЭБ», Договор № SU-14-12/2015 на оказание услуг доступа к электронным изданиям от 18 января 2016);

<u>http://www.iprbookshop.ru</u> (Электронно-библиотечная система ЭБС IPRbooks: Общество с ограниченной ответственностью «Ай Пи Эр Медиа»: а) Договор № 1605/15 на предоставление доступа к электронно-библиотечной системе от 29 декабря 2015 г. б) Договор № 1792/16 от 29.03.2016);

<u>http://diss.rsl.ru/</u> (Электронная библиотека диссертаций РГБ: Договор № 095/04/0179 от 25 апреля 2016 г.);

<u>http://elanbook.com/</u> (ЭБС Издательства «ЛАНЬ»: а) Договор б/н от 25.03.2015 на оказание услуг по предоставлению доступа к электронным изданиям б) Договор № 1512 от 07.09.2015 в) Договор № 1288 на оказание услуг по предоставлению доступа к электронным изданиям от 18 октября 2016 года);

http://192.168.1.3/MarcWeb/ (Электронный каталог университета АИБС «MARC-SQL»:
 Лицензионное соглашение на использование АИБС «MARC-SQL» от 25.11.2004
 №251120040279. Содержит сведения о печатном библиотечном фонде библиотеки ОГУ);
 http://en.edu.ru/ (Естественно-научный образовательный портал. Содержит ресурсы и

ссылки на ресурсы по естественно-научным дисциплинам (физика, химия, биология и математика));

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/ (образовательный портал Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова)

Библиотечный фонд укомплектован печатными изданиями основной и дополнительной литературы, периодическими изданиями: Успехи химии и химической технологии; Тонкие химические технологии; Вестник Пермского университета. Химия.; Аналитика; Ученые записки Орловского государственного университета (Серия естественные, технические и медицинские науки).

Образовательная программа обеспечена необходимым комплектом лицензионного программного обеспечения: операционные системы семейства MS Windows: WindowsXP, Windows Vista, Windows 7; пакет программ семейства MS Office Office Professional Plus 2003, 2007, 2010 (MS Word, MS Excel, MS Power Point, MS Access); файловый менеджер Far 1.7;

текстовый редактор Note Pad ++; пакет офисных программ Open Office 3.3;

программа просмотра файлов формата Djview; программа просмотра файлов формата pdf Acrobat Reader; Интернет-браузеры Mozilla Firefox, Google chrome, Opera; информационно-правовая система ГАРАНТ Платформа F1 ЭКСПЕРТ; информационно-правовая система ConsultantPlus; система компьютерной верстки MikTex 2.9: антивирус Касперского; архиватор 7Zip;

программа распознавания текста ABBY FineReader 9.0 Corporate Edition (Volume License Concurrent).

3. Кадровое обеспечение.

Реализацию программы осуществляют: ПДО, педагог-психолог, методист, социальный педагог, педагог-организатор. Уровень квалификаций данных специалистов дополнительного образования, участвующих в методическом и психологическом и культурно - досуговом обеспечении реализации данной образовательной программы соответствует квалификационным характеристикам по соответствующей должности и категории.

2.3. ФОРМЫ АТТЕСТАЦИИ

Название блоков образова- тельной программы	Год обучения	Содержания аттестации	Форма аттестации	Критерии оценки
Теоретический курс по основам нанохимии	1 год	Теоретическая база знаний о нанохимии и нанотехнологиях и их применении	Доклад, реферат, тестирование	10 бальная система оценки для всех форм аттестации.
Методика научной работы. Методы исследования в нанохимии	1 год	Знание структуры научного познания, видов и методов работы, принципов оптических и хроматографических	Семинарское занятие	Оценка остается закрытой для воспитанника

		методов исследования	
Практический курс. Экспериментальные исследования.	2 год	Освоение методов спекторофотометрии, работа на специализированном оборудовании, постановка задачи, ее решение.	Тестирование
Анализ полученных результатов. Написание научных трудов.	2 год	Умение подготовить выступление для научно-практической конференции, представить результат и защитить его, написать научную статью и отправить в печать.	Выступление на научно-практической конференции. Научные печатные работы

При изучении учебных блоков «Теоретический курс по основам нанохимии», «Методика научной работы. Методы исследования нанотехнологий», «Практический курс. Экспериментальные исследования», «Анализ полученных результатов. Написание научных трудов»:

- 1) *теоретические*: лекции, семинары, вебинары, беседы и консультации (встречи с учеными), работа с литературными источниками;
- 2) практические: постановка задачи, подготовка образцов, экспериментальная работа на специализированном оборудовании, самостоятельная работа с научной литературой (работа в библиотеках, с электронными ресурсами), подготовка воспитанниками докладов, написание научных трудов (рефератов, тезисов конференций, статей).

Занятия четвертого учебного блока Анализ полученных результатов. Написание научных трудов» проходят в виде коллегиальных обсуждений (которые одновременно являются и одной из форм промежуточной аттестации учащихся), подготовки материалов статей и тезисов конференций

Работа учащихся по данному курсу оценивается после проведения семинаров, на которых учащиеся делают доклады по выбранным темам с их учётом активности в течение всего курса (выступление с докладом на научных конференциях, защита результатов работы).

Дидактические методы обучения

В процессе реализации данной программы используются следующие методы обучения:

- 1) словесные методы (лекции, беседы, семинары, консультации);
- 2) наглядные методы (работа с исторической картой, фотографиями, кинофильмами; экскурсии);
- 3) *работа с книгой* (научной литературой, историческими источниками) (чтение, реферирование, цитирование, составление библиографии);
- 4) исследовательские методы (методы эмпирического и теоретического исследования);
- 5) методы практической работы (эксперимент, его описание);

- 6) методы проблемного обучения (решение проблем, связанных с постановкой эксперимента и обработкой данных, самостоятельная подготовка воспитанников);
- 7) использование на занятиях мультимедиа систем (аудиовизуальные средства обучения)

2.4. Оценочные материалы

Для проведения *текущего контроля* успеваемости созданы оценочные средства, включающие контрольные вопросы и типовые задания для практических занятий, лабораторных работ, тесты, примерная тематика докладов (рефератов), рекомендации по написанию докладов и рефератов, комплексные работы по проверке заданий обучающихся и другие формы контроля. Для проведения *промежуточной* созданы оценочные средства, представляющие собой тестовые задания для промежуточного контроля.

Примеры 1) <u>оценочных средств</u>; 2) <u>рекомендаций к подготовке докладов и рефератов</u>; 3) карта индивидуального развития ребенка и 4) анкета для родителей и школьников представлены в <u>Приложении 1</u>.

2.5. Методические материалы

В процессе реализации программы используются:

- авторские методические пособия, 2 шт. (<u>приложение 2</u>);
- тестовые образцы для экспериментальных исследований;
- авторский дидактический материал к открытой лекции (приложение 3);
- технические и аудиовизуальные средства обучения.

2.6. Список литературы

- 1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
- 2. Стойков И.И., Евтюгин Г.А. Основы нанотехнологии и нанохимии: учебное пособие. Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета. 2010. 237 с.
- 3. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Сборник статей под редакцией П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2006. 196 с.
- 4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М., Академия, 2005. 325 с.
- 5. Андрюшин Е.А. Сила нанотехнологий: наука & бизнес. М.: Фонд «Успехи физики», 2007. 86 с.
- 6. Кобаяси Н. Введение в Нанотехнологию. М.: Бином, 2005. 134 с.
- 7. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. 192 с.
- 8. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. С-Пб.: Изд-во «Вильямс», 2005. 28 с.
- 9. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 214 с.
- 10. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волынец Н.Ф. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсионные системы. СПб.: СЗТУ, 2004. 142 с.
- 11. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова; Ин-т общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН.- М.: Наука. 2007. 428 с.
- 12. Жуковицкий А.А., Шварман Л.А. Физическая химия: уч. для вузов. М.: Металлургия. 2001. 521 с.
- 13. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 475 с.
- 14. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. М.: Интеллект, 2011. 495 с.

Интернет-ресурсы

http://www.nanonewsnet.ru/ - сайт о нанотехнологиях №1 в России

<u>http://www.ntmdt.ru – сайт ведущего российского производителя приборов для исследования</u> в области нанотехнологий

http://www.nanometer.ru/ - сайт нанотехнологического общества «Нанометр»

http://nauka.name/category/nano/ - научно-популярный портал о нанотехнологиях, биогенетике и полупроводниках

http://www.nanorf.ru/ - журнал «Российские нанотехнологии»

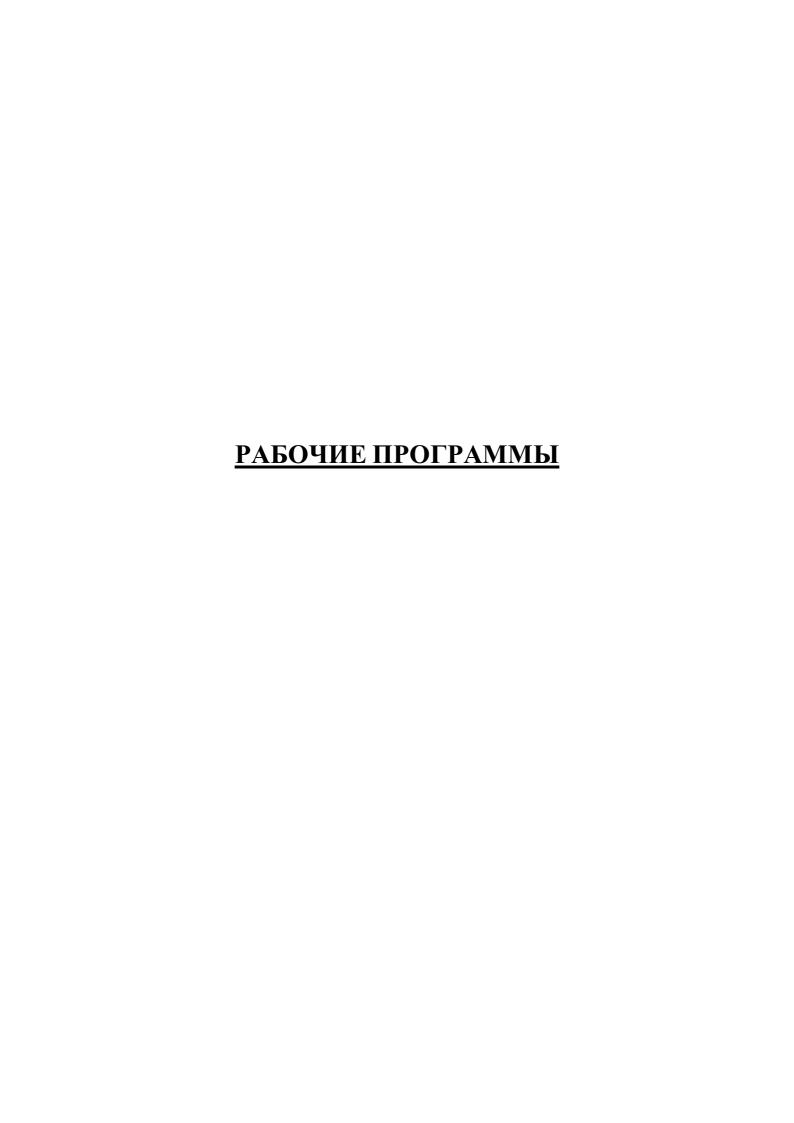
http://www.nanojournal.ru/ - Российский электронный наножурнал

http://www.nanoware.ru/ - официальный сайт потребителей нанотоваров

http://kbogdanov1.narod.ru/ - «Что могут нанотехнологии?», научно- популярный сайт о нанотехнологиях.

Периодические издания

- 1. Вестник Российской академии естественных наук.
- 2. Российские нанотехнологии.
- 3. Прикладная аналитическая химия.
- 4. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия.
- 5. Успехи химии и химической технологии.



Рабочая программа по курсу «Основы нанохимии»

Первый год обучения

Возраст учащихся: 14-15 лет

Составитель: Грибанов Евгений Николаевич,

педагог дополнительного образования,

кандидат химических наук, доцент

Пояснительная записка

Нанохимия это раздел химии, исследующий свойства, строение и особенности химических превращений наночастиц. Отличительной особенностью изучаемых в нанохимии объектов является наличие размерного эффекта - качественного изменения их физико-химических свойств и реакционной способности. Нанохимия как область знания в последние годы стала одной из наиболее важных и захватывающих, находящихся на переднем крае химии, в частности, и науки в целом. Нанохимия системно связана с такими научными дисциплинами как нанотехнологии, физика, биология, математика.

Форма обучения - очная.

Адресат программы – обучающиеся первого года обучения в возрасте от 14 до 17 лет.

<u>Общее количество учебных часов</u>, запланированных на первый год обучения и необходимых для освоения программы, составляет 144 часов.

Формы организации работы на занятии: групповая, индивидуальная.

 $\underline{\Phi opmble npoведения занятий}$: лекционные и практические занятия, организационнодеятельностная игра, проектная деятельность.

Особенности организации образовательного процесса.

Количество групп - 2.

– І год обучения количество 10-12 человек

Программа включает в себя учебные блоки:

- Теоретический курс по основам нанохимии.
- Методика выполнения научно-исследовательской работы.
- Практический курс. Экспериментальные исследования.
- Анализ полученных результатов. Методика представления результатов научно-исследовательской работы.

Цель и задачи программы

Цели программы: систематическое изучение школьниками современного состояния и перспектив нанохимии, как мирового тренда развития науки и техники, путем приобретения ими теоретических и практических навыков научно-исследовательской работы, развития творческих способностей и, как результат, воспитание активной творческой личности.

Задачи программы первого года обучения:

Предметные:

- приобретение знаний школьниками в области нанохимии и смежных наук (физика, математика, биология, информатика);
- риобретение знаний, навыков и умений реализации научно-исследовательской деятельности и оформления полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня, печатных публикаций;
- > формирование знаний и навыков работы на высокотехнологичном оборудовании;
- > формирование знаний и технике безопасности работы в лаборатории;

▶ формирование умений работать с информационными ресурсами (Интернет, техническая и справочная литература);

Личностные:

- ▶ формирование общей культуры личности ребенка, способной адаптироваться в современном обществе;
- > воспитание правил работы в коллективе;
- > воспитание трудолюбия и упорства в достижении цели;
- ▶ формирование навыков публичного выступления, аргументированного отстаивания своей точки зрения перед научным сообществом;
- > приобщение к научно-исследовательской работе;
- > формирование способности к рефлексии и самокритике.

Метапредметные:

- ▶ формирование междисциплинарных связей (химия, физика, биология, математика), расширение научного кругозора;
- реализации научно-исследовательской работы (от постановки задачи до ее практического решения);
- **у** формирование умения обобщать, сравнивать, анализировать, выделять главное в информационном потоке.

Календарно-тематическое планирование курса «Основы нанохимии» на 2017-2018 учебный год, 1-й год обучения

(144 часа в год)

№	Тема занятия	Кол-во часов	Дата
п/п			, ,
1	Вводное занятие.	2	
	Ознакомление с планом		
	работы на учебный год и		
	техникой безопасности при		13.09
	работе в химической		13.09
	лаборатории и с		
	экспериментальным		
	оборудованием.		
2	Введение в нанохимию.	2	
	Цели и задачи нанохимии.		
	Тренды развития		
	индустрии наносистем.		
	История развития		15.09
	нанотехнологий. Будущее		
	нанотехнологий и		
	нанохимии: проблемы и		
	перспективы.		
3	Перспективные	2	
	наноматериалы и		20.09
	направления нанохимии.		20.07
	Нанообъекты как основа		

	HODLLY HARONOTE II CHOTAM		
l	новых лекарств и систем		
	их направленной доставки.	2	
4	Особенности	2	
Ì	наносостояния вещества:		
Ì	электрические,		22.09
Ì	каталитические,		
Ì	оптические, магнитные,		
	механические свойства.	2	
5	Электростатические	2	
Ì	эффекты, пластическая		27.09
Ì	деформация, эффект		
	электронного ветра.		
6	Наноструктурные	2	
Ì	элементы вещества и их		29.09
l	свойства: атомы,		_, ,
	молекулы.		
7	Нанотрубки, кластеры,	2	
l	тонкие пленки. Квантовые		4.10
Ì	точки - искусственные		
	молекулы.		
8	Наноструктурные	2	
Ì	полимеры.		6.10
Ì			
9	Особая роль углерода в	2	
Ì	наномире. Графен.		
Ì	Фуллерены. Углеродные		
l	нанотрубки.		11.10
	Нанопроволоки.		
	Дендримеры.		
10	Демонстрационный	2	12.10
	эксперимент		13.10
11	Демонстрационный	2	10.10
	эксперимент		18.10
12	Демонстрационный	2	00.10
	эксперимент	_	20.10
13	Понятия: наука, научное		
	творчество,		
	исследовательская работа.		
	Умение определять	2	
		_	
	структуру научного		
	структуру научного знания. Постановка задачи.		
	знания. Постановка задачи.		25.10
	знания. Постановка задачи. Проведение исследований.		25.10
	знания. Постановка задачи. Проведение исследований. Анализ полученных		25.10
	знания. Постановка задачи. Проведение исследований. Анализ полученных результатов. Методика		25.10
	знания. Постановка задачи. Проведение исследований. Анализ полученных результатов. Методика написания тезисов		25.10
	знания. Постановка задачи. Проведение исследований. Анализ полученных результатов. Методика		25.10

	технологические проблемы		
	и ограничения		
	микроминиатюризации		
	объектов. Применение		
	физических и химических		
	методов для уменьшения		
	размеров приборов.		
15	Визуализация и контроль	2	
	результатов в		1 11
	нанотехнологии,		1.11
	метрологические основы.		
16	Объекты нанохимии. Пути	2	
	создания нанообъектов:		
	«снизу-вверх» и «сверху-		3.11
	вниз». Эпитаксиальные		0.11
	методы.		
17	Химическое осаждение из	2	
1 /	паровой фазы (CVD): его	2	
	виды, основные		
	закономерности и		
	методика. Эпитаксия из		8.11
			0.11
	металлоорганических		
	соединений и летучих		
	неорганических гидридов		
18	(MOCVD).	2	
10	Процессы самоорганизации	2	
	•		
	наноструктур при ионном		
	синтезе. Анизотропное		
	распыление поверхности		10.11
	полупроводниковых		10.11
	материалов при		
	воздействии ионных		
	пучков. Коллоидные		
	системы и их оптические		
10	свойства.	2	
19	Самоорганизация	2	
	нанообъектов и её		
	использование при		15.11
	создании наноматериалов.		
	Моделирование		
	наноструктур.		
20	Экспериментальный блок	2	
	работ по получению		
	наночастиц на основе		
	железа; нанопленок		17.11
	методом напыления;		
	кластеров металлов в		
	матрице полимеров.		
	матрице полимеров.		

	T		
21	Приобретение навыков	2	
	экспериментальных		
	исследователей. Общая		
	характеристика оптических		
	методов исследования		
	нанообъектов. Изучение		
	принципов работы		
	современных приборов для		22.11
	исследования в области		
	нанотехнологий:		
	спектрофотометр,		
	фотоэлектроколориметр,		
	хроматограф жидкостной,		
	ИК-спектрометр.		
22	Практическая работа:	2	24.11
	светорассеивание Релея.		24.11
23	Практическая работа:	2	
	люминесценция квантовых		29.11
	точек.		27.11
24	Принципы СЗМ и	2	
	-		1.12
25	металлографии.	2	
25	Микроскопия:	2	
	сканирующий электронный		
	микроскоп, сканирующий		6.12
	зондовый микроскоп		0.12
	(туннельный и атомно-		
	силовой).		
26		2	8.12
27		2	13.12
28		2	15.12
29		2	20.12
30	-	2	22.12
	-		
31	-	2	27.12
32	-	2	29.12
33		2	10.01
34		2	12.01
35		2	17.01
36		2	19.01
37		2	24.01
38	1		26.01
39	1	2 2	31.01
40	1	2	2.02
41	1	2	
	Практика работы на	ı	7.02
42	высокотехнологичном	2	9.02
43	оборудовании.	2	14.02
44	Научно-исследовательская	2	16.02
45	работа.	2	21.02
46	ρασστα.	2	22.02
47]	2	28.02
L	1	<u>.</u>	

48	2	2.03
49	2	7.03
50	2	9.03
51	2	14.03
52	2	16.03
53	2	21.03
54	2	23.03
55	2	28.03
56	2	30.03
57	2	4.04
58	2	6.04
59	2	11.04
60	2	13.04
61	2	18.04
62	2	20.04
63	2	25.04
64	2	27.04
65	2	2.05
66	2	4.05
67	2	9.05
68	2	11.05
69	2	16.05
70	2	18.05
71	2	23.05
72	2	25.05

Рабочая программа рассчитана на 144 часа. Продолжительность одного занятия 45 минут. Занятия проводятся в различных формах: учебное занятие, практическое занятие, контрольное занятие.

<u>Контроль</u> усвоения материала проводится как в форме периодического, так и рубежного контроля.

Результаты образовательного процесса первого года обучения

К окончанию первого года обучения учащиеся должны:

- приобретение знания в области нанохимии и нанотехнологии;
- сформировать навыки работы на высокотехнологичном оборудовании и в условиях лабораторного эксперимента;
- приобретение знания, навыки и умения научно-исследовательской деятельности;
- приобрести навыки теоретического планирования и экспериментальной реализации НИР;
- приобрести навыки оформление полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня;
- сформировать навыки публичного выступления и защиты результатов своей научной работы.

Рабочая программа по курсу «Основы нанохимии»

Второй год обучения

Возраст учащихся: 16-17 лет

Составитель: Грибанов Евгений Николаевич,

педагог дополнительного образования,

кандидат химических наук, доцент

Пояснительная записка

Второй год обучения

Форма обучения - очная.

Адресат программы - обучающиеся в возрасте от 16 до 17 лет.

<u>Общее количество учебных часов</u>, запланированных на второй год обучения и необходимых для освоения программы, составляет 144 часа.

Формы организации работы на занятии: групповая, индивидуальная.

<u>Формы проведения занятий</u>: лекционные и практические занятия, организационнодеятельностная игра, проектная деятельность.

Особенности организации образовательного процесса.

Количество групп - 2.

II год обучения количество 8-10 человек

Программа включает в себя учебные блоки:

- Теоретический курс по основам нанохимии.
- Методика выполнения научно-исследовательской работы.
- Практический курс. Экспериментальные исследования.
- Анализ полученных результатов. Методика представления результатов научно-исследовательской работы.

Цель и задачи программы

Цели программы: систематическое изучение обучающимися современного состояния и перспектив нанохимии, как мирового тренда развития науки и техники, путем приобретения ими теоретических и практических навыков научно-исследовательской работы, развития творческих способностей и, как результат, воспитание активной творческой личности.

Задачи программы второго года обучения:

Предметные:

- приобретение знаний школьниками в области нанохимии и смежных наук (физика, математика, биология, информатика);
- разичение знаний, навыков и умений реализации научно-исследовательской деятельности и оформления полученных результатов в виде устных и стендовых докладов конференций различного уровня, печатных публикаций;
- > формирование знаний и навыков работы на высокотехнологичном оборудовании;
- > формирование знаний и технике безопасности работы в лаборатории;
- формирование умений работать с информационными ресурсами (Интернет, техническая и справочная литература);

Личностные:

- ▶ формирование общей культуры личности ребенка, способной адаптироваться в современном обществе;
- > воспитание правил работы в коллективе;
- > воспитание трудолюбия и упорства в достижении цели;
- формирование навыков публичного выступления, аргументированного отстаивания своей точки зрения перед научным сообществом;

- > приобщение к научно-исследовательской работе;
- > формирование способности к рефлексии и самокритике.

Метапредметные:

- ▶ формирование междисциплинарных связей (химия, физика, биология, математика), расширение научного кругозора;
- реализации научно-исследовательской работы (от постановки задачи до ее практического решения);
- **>** формирование умения обобщать, сравнивать, анализировать, выделять главное в информационном потоке.

Календарно-тематическое планирование курса «Основы нанохимии», на 2017-2018 учебный год 2-й год обучения

(144 часа в год)

No	Тема занятия	Кол-во часов	Дата
п/п			
1	Введение. Постановка	2	14.09
2	основной цели и задач НИР.	2	15.09
3		2	21.09
4		2	22.09
5		2	28.09
6		2	29.09
7		2	5.10
8		2	
			6.10
9		2	12.10
10		2	13.10
11		2	19.10
12	Поличествення	2	20.10
13	Научно-исследовательская работа		26.10
		2	
14		2	27.10
15		2	2.11
16		2	3.11
17		2	9.11
18		2	10.11
19		2	16.11
20		2	17.11
21		2	23.11
22		2	24.11
23		2	30.11

24		2	1.12
25		2	7.12
26		2	8.12
27		2 2	14.12
28			15.12
29		2	21.12
30		2	22.12
31		2	28.12
32		2	29.12
33	-	2	11.01
34	-	2	12.01
35		2 2	18.01
36		2	19.01
37		2	25.01
38		2	26.01
39		2	1.02
40		2	2.02
41		2	8.02
42		2	9.02
43		2	15.02
44		2	16.02
45		2	21.02
46		2	22.02.
47	Решение олимпиадных	2	1.03
48	задач	2 2	2.03
49		2	6.03
50		2	9.03
51		2	15.03
52		2	16.03
53		2	22.03
54		2	23.03
55		2	29.03
56		2	30.03
57		2	5.04
58		2	6.04
59	1	2	12.04
60	1	2	13.04
61	1	2	19.04
62	1	2	20.04
63	1	2	26.04
64	1	2	27.04
65	1	2	3.05
66		2	4.05
67	1	2	9.05
68		2	11.05
69		2	17.05
70		2	18.05
71		2	24.05
/ 1	<u> </u>		21.03

72	2	25.05
· –	_	

Рабочая программа рассчитана на 144 часа. Продолжительность одного занятия 45 минут. Занятия проводятся в различных формах: учебное занятие, практическое занятие, контрольное занятие.

<u>Контроль</u> усвоения материала проводится как в форме периодического, так и рубежного контроля.

Результаты образовательного процесса второго года обучения

К окончанию второго года обучения учащиеся должны

Знать:

- основные понятия и законы нанохимии;
- отличия макросостояния от наносостояния твердого тела;
- структуру и принципы оформления научной работы;
- правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.

Уметь:

- планировать и экспериментально реализовывать НИР;
- публично выступать и защищать результаты своей научной работы;
- работать в коллективе.

Владеть:

- навыками работы на высокотехнологичном оборудовании;
- навыками решения олимпиадных задач;
- навыками поиска научной литературы в сети Internet.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Тематика рефератов/ докладов

- 1. Химия поверхности оксидов.
- 2. Фракталы в химии поверхности.
- 3. Химия поверхности углеродных материалов: фуллерен, графен.
- 4. Получение химически модифицированных материалов.
- 5. Молекулярные сита цеолиты.
- 6. Наноматериалы в медицине.
- 7. Сорбенты с полупроницаемой поверхностью.
- 8. Каталитические свойства нанокластеров металлов.

2) описание шкалы оценивания

Реферат для школьинка это научная работа, поэтому его форма должна соответствовать ряду требований. Правильно написанный реферат раскрывает существо проблемы, указанной в названии, определяет относящиеся к ней вопросы, указывает, насколько эта проблема изучена на данный момент.

Текст реферата, вне зависимости от его объема, имеет внутреннее членение, обязательными элементами которого является: введение, основная часть, делящаяся на главы, заключение, список используемой литературы. Оптимальный объем реферата для школьника 12-15 стр.

Во введении определяется тема и ее аспекты. То есть автор поясняет, как следует понимать ту фразу, которой сформулирована тема, представляет ее в развернутом виде. Уже на этом этапе могут возникнуть трудности. В том случае, если с пониманием темы реферата затруднения возникли, мы рекомендуем обратиться к учебной литературе, и только в самом крайнем случае направиться за помощью к преподавателю, поскольку анализ темы реферата это один из важных этапов самостоятельной работы над ним.

После определения темы исследования следует сформулировать его цель и задачи. Цель любой исследовательской работы— это то, что автор хочет узнать при ее изучении, чего он хочет добиться, или, что намерен сообщить читателям. Задачи— это этапы достижения поставленной цели, шаги, ее приближающие. Кроме этого во введении важно указать актуальность исследования. Выражение «актуальность

Кроме этого, во введении важно указать актуальность исследования. Выражение «актуальность исследования» означает определение автором того, зачем он обратился к исследованию этой проблемы.

Довольно распространенной является практика написания введения не до основного текста реферата, а после него. Прежде чем приступить к написанию основной части реферата, и даже до знакомства со всем объемом литературы, определить цель и задачи своей исследовательской работы. Это поможет избежать одной из самых распространенных ошибок, встречающихся в рефератах, – несоответствия темы работы и ее содержания. Реферат, в котором не раскрыта тема, заявленная в названии, не может быть признан удовлетворительно написанным.

Далее следует основная часть, которая делится на главы, в целом соответствующие задачам исследования. Главы могут делиться на параграфы и пункты, или представлять собой нерасчлененный текст. В конце каждой главы приводятся выводы. Самой простой формой вывода является краткое повторение основных идей главы. В более сложной форме выводы могут содержать указание на спорные, неисследованные моменты излагаемого материала, или собственные размышления автора по данному аспекту темы.

Важным элементом реферата является заключение, в котором подводится итог всего исследования – делаются выводы, что получилось, какие посылки подтвердились, какие нет. В заключении автор определяет, куда и насколько он лично ушел по сравнению с началом исследования, что оно ему дало, и что может дать другим.

Список литературы, который завершает реферат, показывает читателям, на чем основаны, сведения, изложенные в основном тексте, к какой литературе можно обратиться. Он является наглядным показателем того уровня, на котором школьник ознакомился с проблемой. Например, если в списке литературы фигурируют названия одних учебников и словарей, это свидетельствует о поверхностном знакомстве с темой. Монографическая же литература и статьи из специализированных изданий, напротив, говорят в пользу добросовестно проделанной работе.

Подбор литературы является одним из самых важных этапов работы над рефератом, поэтому он должен быть проделан самостоятельно без помощи преподавателя.

Для любого реферата необходим краткий анализ изученной им литературы, это делается во введении. Однако данное требование не является обязательным для реферата.

Список литературы включает указание всех используемых источников информации

3) критерии оценивания компетенций (результатов)

- выработать навыки осмысления сложнейших проблем науки, необходимые для эффективной и ответственной научной деятельности;
- развить умения самостоятельного работы с научной литературой для подготовки научных докладов, рефератов, диссертационного исследования.

Шкала оценки на семинарском занятии

Баллы	Критерии оценки			
	Демонстрирует полное понимание проблемы. Все			
5	требования, предъявляемые к заданию выполнены.			
4	Демонстрирует значительное понимание			
	проблемы. Все требования, предъявляемые к			
	заданию выполнены.			
3	Демонстрирует частичное понимание проблемы.			
	Большинство требований, предъявляемых к			
	заданию выполнены.			
2	Демонстрирует небольшое понимание проблемы.			
	Многие требования, предъявляемые к заданию не			
	выполнены.			
1	Демонстрирует непонимание проблемы.			
0	Нет ответа. Не было попытки решить задачу			

Поисковые практические работы

Баллы	Критерии оценки			
0-1	Партнерство в группе (работа в коллективе) – общение,			
	готовность			
	отвечать на вопросы, вклад в действия группы			
0-1	Участие – готовность взять ответственность, сотрудничество			
	с группой, время, потраченное на выполнение своей части			
0-1	Домашняя работа – своевременность, опрятность,			
	следование			
	инструкциям, тщательность			
0-2	Практическая работа на занятии – творческий потенциал,			
	стиль, поиск решения, аргументирование, объяснение			
0-1	Поведение – умение слушать, взаимодействие с другими			
	учащимися, почтительность			
0-1	Задания со свободно конструируемым ответом – стиль,			
	ясность,			
	грамматика			
0-1	Тайм-менеджмент – оценивание способности управлять			
	временем			
Сумма баллов				

Презентации (смотри перечень вопросов для подготовки к семинарским занятиям)

Дескрипто ры	Минимальный ответ	Изложенный, раскрытый ответ	Законченный, полный ответ	Образцовый, примерный; достойный подражания ответ	Оценк
Раскрытие	"2" Проблема не	"3" Проблема	"4; Проблема	Проблема	

проблемы	раскрыта.	раскрыта не	раскрыта.	раскрыта
1	Отсутствуют	полностью.	Проведен анализ	полностью.
	выводы	Выводы не	проблемы без	Проведен анализ
		сделаны	привлечения	проблемы с
		и/или выводы не	дополнительной	привлечением
		обоснованы	литературы.	дополнительной
			Не все выводы	литературы.
			сделаны	Выводы
			и/или обоснованы	обоснованы
Представлени	Представляемая	Представляемая	Представляемая	Представляемая
e	информация	информация не	информация	информация
	логически	систематизирован	систематизирован	систематизирована
	не связана.	а и/или	аи	,
	Не использованы	не	последовательна.	последовательна и
	профессиональны	последовательна.	Использовано	логически связана.
	e	Использован 1-2	более 2	Использовано
	термины	профессиональны	профессиональны	более 5
		й термин	X	профессиональных
			терминов	терминов
Оформление	Не использованы	Использованы	Использованы	Широко
	информационные	информационные	информационные	использованы
	технологии	технологии (Power	технологии (Power	информационные
	(Power Point).	Point)	Point).	технологии (Power
	Больше 4 ошибок	частично.	Не более2 ошибок	Point).
	В	3-4 ошибки в	В	Отсутствуют
	представляемой	представляемой	представляемой	ошибки в
	информации	информации.	информации	представляемой
				информации
Ответы на	Нет ответов на	Только ответы на	Ответы на	Ответы на вопросы
вопросы	вопросы	элементарные	вопросы	полные с
		вопросы	полные и/или	привидением
			частично	примеров и/или
			полные	пояснений
Итоговая оцен	ка:			

Критерии оценки ПРЕЗЕНТАЦИИ (групповое выполнение)

	Максима	Оценка	Оценка	Оценка
Дескрипторы	льное	своей	группы	группы
	количест	группы		
	ВО			
	баллов			
Титульный слайд с	0,5			
заголовком				
Дизайн слайдов:	1,0			
использование				
дополнительных				
эффектов Power Point				
(смена слайдов, звук,				
графика)				
Список источников	0,5			
информации				
	СОДЕ	ЕРЖАНИЕ		
Широта кругозора	1,0			_
Логика изложения	1,0			
материала				

Найден ли ответ на	1,0		
вопрос для группы			
Правильность и	1,0		
точность речи во			
время защиты			
темы			
	ОРГА	КИДАЕИН.	
Текст хорошо	1,0		
написан и			
сформированные			
идеи ясно изложены и			
структурированы			
Слайды представлены	0,5		
в логической			
последовательности			
Грамотное создание и			
сохранение			
документов в папке			
рабочих материалов			
Слайды распечатаны	0,5		
в формате заметок			
Бонус	1,0		
ОБЩИЕ БАЛЛЫ	10,0		
Окончательная			
оценка:			

Реферат/эссе (по любой из дискуссионных тем для проведения дебатов)

Оценка	Описание
	1) во введении четко сформулирован тезис, соответствующий теме
	эссе, выполнена задача заинтересовать читателя;
	2) деление текста на введение, основную часть и заключение3) в
5	основной части;
	3) логично, связно и полно доказывается выдвинутый тезис;
	4) заключение содержит выводы, логично вытекающие из содержания
	основной части;
	5) правильно (уместно и достаточно) используются разнообразные
	средства связи;
	6) для выражения своих мыслей не пользуется упрощённо-
	примитивным языком;
	7) демонстрирует полное понимание проблемы. Все требования,
	предъявляемые к заданию выполнены.
	1) во введении четко сформулирован тезис, соответствующий теме
	эссе, в известной мере выполнена задача заинтересовать читателя;
4	2) в основной части логично, связно, но недостаточно полно
	доказывается выдвинутый тезис;
	3) заключение содержит выводы, логично вытекающие из содержания
	основной части;
	4) уместно используются разнообразные средства связи;
	5) для выражения своих мыслей не пользуется упрощённо-
	примитивным языком.
	1) во введении тезис сформулирован нечетко или не вполне
	соответствует теме эссе;
3	2) в основной части выдвинутый тезис доказывается недостаточно
	логично (убедительно) и последовательно;
	3) заключение выводы не полностью соответствуют содержанию
	основной части;

	4) недостаточно или, наоборот, избыточно используются средства				
	связи;				
	5) язык работы в целом не соответствует уровню курса.				
	1) во введении тезис отсутствует или не соответствует теме эссе;				
	2) в основной части нет логичного последовательного раскрытия темы;				
2	3) выводы не вытекают из основной части;				
	4) средства связи не обеспечивают связность изложения;				
	5) отсутствует деление текста на введение, основную часть и				
	заключение;				
	6) язык работы можно оценить как «примитивный».				
0	1) работа написана не по теме;				
	2) в работе один абзац и больше позаимствован из какого-либо				
	источника.				

Тест.

Система оценивания отдельных заданий и работы в целом.

- 1. Верное выполнение каждого задания оценивается 1 баллом.
- 2. За неверный ответ или отсутствие ответа выставляется 0 баллов.
- 3. Частично правильные ответы и оценки в 0,5 балл за задание не предусмотрены.

ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Тема: Знакомство с хроматографическими методами

1. Хроматография – это процесс:

- А. Разделения смесей веществ, основанный на химическом взаимодействии разделяемых компонентов со второй контактирующей фазой.
- В. Разделения смесей веществ, основанный на количественных различиях в поведении разделяемых компонентов при их непрерывном перераспределении между двумя контактирующими фазами, одна из которых неподвижна, а другая имеет постоянное направление движения.
- С. Разделения смесей веществ, основанный на необратимом смешивании разделяемых компонентов во второй контактирующей фазе.

2. Хроматографический метод анализа является методом:

- А. Качественного анализа.
- В. Количественного анализа.
- С. И качественного, и количественного анализа.

3. Хроматографический метод анализа является:

- А. Физическим методом анализа.
- В. Физико-химическим методом анализа.
- С. Химическим методом аналиаза.

4. По принципу взаимодействия разделяемых компонентов смеси со структурными компонентами неподвижной фазы выделяют хроматографию:

- А. Аффинную.
- В. Распределительную.
- С. Тонкослойную.
- D. Адсорбционную.
- Е. Колоночную.
- F. Препаративную.
- G. Осадочную.

5. По расположению неподвижной фазы выделают хроматографию:

- А. Колоночную.
- В. Бумажную.
- С. Препаративную.
- D. Аналитическую.

Е. Плоскостную.

6. По сфере применения выделают хроматографию:

- А. Осадочную.
- В. Препаративную.
- С. Тонкослойную.
- D. Распределительную.
- Е. Аналитическую.
- F. Разделительную.

7. Сопоставьте вид хроматографии и принцип взаимодействия разделяемых компонентов и неподвижной фазы, на котором он основан:

- 1. Адсорбционная.
- 2. Осадочная.
- 3. Аффинная.
- 4. Ионообменная.
- 5. Лигандообменная.
 - А. Образование малорастворимых соединений с различной степенью растворимости.
 - В. Взаимодействие "антиген-антитело".
 - С. Образование комплексных соединений с различной константой нестойкости.
 - D. Разделение за счёт различного заряда разделяемых молекул.
 - Е. Сорбция и десорбция.

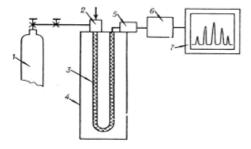
8. К плоскостной хроматографии относятся:

- А. Тонкослойная хроматография.
- В. Газо-жидкостная хроматография.
- С. Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография.
- D. Высокоэффективная жидкостная хроматография.
- Е. Бумажная хроматография.

9. К колоночной хроматографии относятся:

- А. Тонкослойная хроматография.
- В. Газо-жидкостная хроматография.
- С. Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография.
- D. Высокоэффективная жидкостная хроматография.
- Е. Бумажная хроматография.

10. Обозначьте детали на приведённой ниже блок-схеме газового хроматографа:



- А. Инжектор.
- В. Термостат.
- С. Колонка.
- D. Детектор.
- Е. Интегратор.
- F. Преобразователь сигналов.
- G. Емкость с газом-носителем.

11. В газовой хроматографии применяются следующие типы колонок:

А. Насадочные.

- В. Ионообменные.
- С. Капиллярные.
- D. Металлические.

12. Выберите газы, которые не используются в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы:

- А. Гелий.
- В. Ксенон.
- С. Кислород.
- D. Азот.
- Е. Метан.
- F. Ацетилен.
- G. Аргон.

13. Выберите газы, которые могут использоваться в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы:

- А. Гелий.
- В. Ксенон.
- С. Кислород.
- D. Азот.
- Е. Метан.
- F. Ацетилен.
- G. Аргон.

14. Выберите типы детекторов, применяемых в газовой хроматографии:

- А. Пламенно-ионизационный детектор.
- В. Детектор по светорассеянию.
- С. УФ-спектрофотометрический детектор.
- D. Кондуктометрический детектор.
- Е. Детектор по теплопроводности.
- F. Электронозахватный детектор.
- G. Масс-селективные детекторы.
- Н. Полярографический детектор.

15. На измерении степени силы тока в плазме пламени при сгорании веществ в токе водорода основан принцип действия:

- А. Фотоионизационного детектора.
- В. Детектора по теплопроводности.
- С. Пламенно-ионизационного детектора.
- D. Электрохимического детектора.
- Е. Амперометрического детектора.

16. Методом газовой хроматографии можно разделять вещества:

- А. Газообразные.
- В. Летучие.
- С. Водные растворы.
- D. Термостабильные.
- Е. Термолабильные.

17. В зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз в методе ВЭЖХ выделяют следующие подвиды:

- А. Нормально-фазовая хроматография.
- В. Ионообменная хроматография.
- С. Распределительная хроматография.
- D. Адсорбционная хроматография.
- Е. Обращённо-фазовая хроматография.

18. В качестве подвижной фазы в обращённо-фазовой ВЭЖХ используют:

- А. Метанол.
- В. Гексан.
- С. Толуол.
- D. Ацетонитрил.
- Е. Этилацетат.
- F. Изопропанол.
- G. Буферные растворы.

19. В качестве подвижной фазы в нормально-фазовой ВЭЖХ используют:

- А. Метанол.
- В. Гексан.
- С. Толуол.
- D. Ацетонитрил.
- Е. Этилацетат.
- F. Изопропанол.
- G. Буферные растворы.

20. К селективным детекторам в ВЭЖХ относятся:

- А. Флуориметрический.
- В. Масс-селективный.
- С. Рефрактометрический.
- D. Кондуктометрический.
- Е. Амперометрический.
- F. УФ-спектрофотометрический.
- G. Фотодиодноматричный.

21. К неселективным детекторам в ВЭЖХ относятся:

- А. Флуориметрический.
- В. Масс-селективный.
- С. Рефрактометрический.
- D. Кондуктометрический.
- Е. Амперометрический.
- F. УФ-спектрофотометрический.
- G. Фотодиодноматричный.

22. Основные практические отличия УФ-спектрофотометрического детектора в ВЭЖХ от фотодиодноматричного:

- А. Возможность измерять испускание света.
- В. Возможность регистрации сигнала при нескольких длинах волн.
- С. Возожность измерять светорассеяние.
- D. Возможность регистрации спектра поглощения разделяемых веществ.
- Е. Более высокая чувствительность.

23. Газовая хроматография в фармацевтическом анализе не применяется для:

- А. Анализа подлинности.
- В. Определения специфических примесей.
- С. Количественного определения.
- D. Разделения анализируемой смеси с целью проведения дальнейшего анализа.
- Е. Анализа остаточных органических растворителей.

24. Высокоэффективная жидкостная хроматография в фармацевтическом анализе применяется для:

- А. Анализа подлинности.
- В. Количественного определения.
- С. Анализа чистоты.
- Биоаналитических исследований.
- Е. Токсикологических исследований.

25. При использовании масс-селективных детекторов в жидкостной хроматографии применяются следующие способы ионизации:

- А. Электроспрей.
- В. Электронная ионизация.
- С. Химическая ионизация.
- D. Направленный электронный удар.
- Е. Термоспрей.

26. При использовании масс-селективных детекторов в газовой хроматографии применяются следующие способы ионизации:

- А. Электроспрей.
- В. Электронная ионизация.
- С. Химическая ионизация.
- D. Направленный электронный удар.
- Е. Термоспрей.

27. В масс-селективных детекторах в газовой и жидкостной хроматографии используются следующие анализаторы:

- А. Электроспрей.
- В. Ионная ловушка.
- С. Квадруполь.
- D. Электронзахватный.
- Е. Времяпролётный.
- F. Тройной квадруполь.

28. Величина, характеризующая количество повторяемых взаимодействий компонентов разделяемой смеси с неподвижной фазой называется:

- А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
- В. Фактор ассиметрии.
- С. Фактор симметрии.
- D. Фактор разделения.
- Е. Число теоретических тарелок.
- F. Индекс Ковача.

29. Величина, характеризующая длину участка колонки, на который приходится один акт взаимодействия компонента разделяемой смеси с неподвижной фазой называется:

- А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
- В. Фактор ассиметрии.
- С. Фактор симметрии.
- D. Фактор разделения.
- Е. Число теоретических тарелок.
- F. Индекс Ковача.

30. Метод хроматографии был изобретён:

- А. М. В. Ломоносовым.
- В. А. И. Несмеяновым.
- С. М. С. Цветом.
- D. А. Эйнштейном.
- Е. А. Мартином и М. Сингом.

31. Безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки, называется:

- А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
- В. Фактор ассиметрии.
- С. Фактор удерживания.

- D. Фактор разделения.
- Е. Число теоретических тарелок.
- F. Индекс Ковача.
- 32. Безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания, называется:
 - А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
 - В. Коэффициент селективности.
 - С. Фактор удерживания.
 - D. Фактор разделения.
 - Е. Число теоретических тарелок.
 - F. Индекс Ковача.
- 33. Время от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика, называется:
 - А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
 - В. Мёртвое время.
 - С. Абсолютное время удерживания.
- 34. Время от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора, называется:
 - А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
 - В. Мёртвое время.
 - С. Абсолютное время удерживания.
- 35. Абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени, называется:
 - А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
 - В. Мёртвое время.
 - С. Абсолютное время удерживания

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Грибанов Е.Н.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.

Учебно-методическое пособие

Печатается по решению редакционноиздательского совета ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет». Протокол №2 от 24.09.2015 г.

Рецензенты:

Оскотская Э.Р. доктор химических наук, профессор,

зав.каф. химии ФГБОУ ВПО «ОГУ».

Иванов А.В. доктор химических наук, доцент кафедры

аналитической химии МГУ им М.В. Ломоносова

Хроматографические методы анализа. Лабораторный практикум. Авторсоставитель: Е.Н. Грибанов. Учебно-методическое пособие – ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», г.Орел: Изд-во ОГУ, 2015 г. - 65 с.

Учебное пособие составлено федеральными В соответствии c государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования ДЛЯ студентов естественнонаучных направлений подготовки классических университетов, школ с углубленным изучением химии.

- © Орловский государственный университет (ОГУ)
- © Грибанов Е.Н.

СОДЕРЖАНИЕ:

ДЕНИЕ	5
Правила работы в химической лаборатории	7
Правила ведения лабораторного журнала	9
Очистка химической посуды	9
Основные термины и определения	10
Хроматограмма и хроматографические параметры	12
Общие рекомендации к проведению хроматографического	
анализа	15
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	20
Лабораторная работа $N\!$	
«Разделение смеси пигментов: опыт М.С. Цвета»	20
Лабораторная работа №2	
«Определение содержания сульфата натрия»	22
Лабораторная работа $N\!$	
«Разделение ионов цинка и никеля на анионите»	24
Лабораторная работа №4	
«Определение аминокислот методом хроматографии в тонком	
слое сорбента»	28
Лабораторная работа $N\!$	
«Разделение и обнаружение катионов методом одномерной	
бумажной хроматографии»	32
Лабораторная работа №6	
«Определение концентрации соли никеля методом осадочной	
хроматографии на бумаге»	35
Лабораторная работа №7	
«Разделение железа(III), кобальта(II), никеля(II) и	
количественное определение железа(III)»	37
Лабораторная работа $N\!$	
«Определение содержания спиртов методом ГЖХ»	42
Лабораторная работа №9	
«Определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси	
	Правила ведения лабораторного журнала. Очистка химической посуды. Основные термины и определения Хроматограмма и хроматографические параметры Общие рекомендации к проведению хроматографического анализа. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ Лабораторная работа №1 «Разделение смеси пигментов: опыт М.С. Цвета» Лабораторная работа №2 «Определение содержания сульфата натрия». Лабораторная работа №3 «Разделение ионов цинка и никеля на анионите» Лабораторная работа №4 «Определение аминокислот методом хроматографии в тонком слое сорбента» Лабораторная работа №5 «Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии». Лабораторная работа №6 «Определение концентрации соли никеля методом осадочной хроматографии на бумаге» Лабораторная работа №7 «Разделение железа(III), кобальта(II), никеля(II) и количественное определение железа(III)». Лабораторная работа №8 «Определение содержания спиртов методом ГЖХ». Лабораторная работа №9

методом ВЭЖХ»	48
Лабораторная работа $N\!$	
«Определение бензойной и сорбиновой кислот методом	
ВЭЖХ в газированных напитках»	49
Лабораторная работа №11	
«Определение содержания парацетамола, кофеина и	
ацетилсалициловой кислоты в таблетках «Цитрамон П»	
методом ВЭЖХ»	52
8. Тестовые вопросы для самоконтроля	56
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	63

ВВЕДЕНИЕ



М.С. Цвет (1872-1919)

Он был полуитальянец, но прожил вполне русскую судьбу: открыл хроматографию, ставшую основой большинства научных достижений XX века, а сам умер от голода во время послереволюционной разрухи.

Симон Шноль о М.С. Цвете.

Современное развитие химических и биологических наук потребовало более глубокого проникновения в существо изучаемых процессов. анализа химического состава разнообразных детального смесей биологических объектов. Кроме того. для биотехнологического производства, в том числе для промышленности лекарственных средств, характерны постоянное возрастание требований к чистоте выпускаемых продуктов, ужесточение методов контроля, тенденция к использованию количественных критериев при оценке качества. Поэтому помимо оценки интегральных характеристик, присущих объекту исследования в целом, часто требуется детальное изучение содержания отдельных компонентов, определяющих состояние биологических систем качество объектов окружающей среды и химических продуктов. Решение задач, как правило, невозможно без применения достаточно эффективных методов разделения сложных смесей. Среди таких методов доминирует хроматография.

Хроматографический метод был предложен в 1903 году русским ученым М.С. Цветом. Он писал: «При фильтрации смешанного раствора через столб адсорбента пигменты... расслаиваются в виде отдельных, различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре, различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному определению. Такой рассцвеченный препарат я назвал хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим методом».

Работы М.С. Цвета послужили фундаментом для развития остальных видов хроматографии для разделения как окрашенных, так и неокрашенных соединений, осуществляемых в любых средах. Бурно развиваясь в последние десятилетия, этот метод открыл возможности разделения смесей, содержащих десятки И сотни компонентов, ИΧ качественного И количественного анализа, препаративного выделения индивидуальных веществ. Принципы хроматографии весьма универсальны, благодаря чему она оказалась пригодной для изучения объектов самой различной природы – от нефти и газов атмосферы до белков, нуклеиновых кислот и даже вирусов. Этим объясняется огромный интерес представителей различных научных и технических дисциплин к хроматографическим методам.

1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При выполнении лабораторных работ в учебных химических лабораториях необходимо соблюдать ряд правил и требований.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ:

- 1. Работать в лаборатории можно только после разрешения преподавателя и под наблюдением лаборанта.
- 2. Перед началом каждой лабораторной работы следует изучить относящийся к ней теоретический материал. К любой работе можно приступать только в том случае, если все ее этапы понятны и не вызывают никаких сомнений. При возникновении каких-либо неясностей следует обратиться к руководителю.
- 3. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте. Не следует загромождать рабочее место предметами, не относящимися к выполняемой работе.
- 4. Строго выполнять требования инструкции по работе с агрессивными химическими веществами.
- 5. Отработанные радиоактивные растворы или агрессивные химические вещества сливать только в специально предназначенные емкости.
- 6. Для отбора всех видов растворов (кислоты, щелочи и др.) необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально отведенную для этого мерную посуду. НЕЛЬЗЯ ЗАСАСЫВАТЬ ИХ В ПИПЕТКИ РТОМ.
- 7. Рабочее место, посуда и приборы всегда должны быть безукоризненно чистыми. Особенно тщательно нужно следить за чистотой реактивов в склянках и никогда не опускать использованную пипетку в склянку с другим реактивом. Если окажется, что реактив загрязнен, то его надо заменить свежим.
- 8. Во избежание ошибок пробирки и другие сосуды с растворами нужно снабдить этикетками или нанести соответствующие подписи, указывающие, что в них содержится.
- 9. Склянки с реактивами нужно закрывать пробками и ставить на место. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней

- поверхностью, которая не соприкасается с реактивами.
- 10. Категорически запрещается пользоваться реактивами без этикеток или сомнительными.
- 11. Концентрированные кислоты, щелочи и дурно пахнущие реактивы должны находиться в вытяжном шкафу.
- 12. При попадании на кожу кислоты или щелочи пораженное место обмывают большим количеством воды под краном. Если необходимо, остатки кислоты нейтрализуют раствором карбоната натрия, а остатки щелочи раствором уксусной кислоты.
- 13. Для приготовления водных растворов и ополаскивания вымытой стеклянной посуды используют только дистиллированную воду.
- 14. Пользоваться плиткой только с закрытой спиралью.
- 15. Категорически запрещается выбрасывать в раковину несмешивающиеся с водой жидкости и твердые вещества, фильтры, битое стекло, бумагу и т.д.
- 16. Все работы с пылящими и летучими реактивами следует проводить в вытяжных шкафах. Сушильные и муфельные печи обязательно устанавливать под тягой.
- 17. При работе с ядовитыми химическими веществами необходимо обращаться очень аккуратно. Пролитые реактивы следует немедленно и тщательно убрать.
- 18. Категорически запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок, спиртовок или электрических приборов.
- 19. Категорически запрещается использовать посуду, имеющую трещины.
- 20. Запрещается курить, принимать пищу, пробовать реактивы на вкус, а также пить воду из химической посуды.
- 21. Работать в лаборатории одному не положено.
- 22. К работе с приборами допускаются лица, изучившие инструкцию и паспорт на прибор, действующие правила эксплуатации и правила работы с химическими растворами.
- 23. Запрещается вскрывать приборы, работать на неисправном оборудовании, оставлять приборы включенными без присмотра.

- 24. Шуметь, громко разговаривать, производить резкие движения в учебных химических лабораториях нельзя.
- 25. При выполнении работ с использованием химических реактивов необходимо соблюдать правила личной гигиены. По окончании работ необходимо тщательно вымыть руки, лицо с моющими средствами.

Лица, нарушающие данные требования, несут дисциплинарную и административную ответственность.

2. ПРАВИЛА ВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Лабораторный журнал является памяткой и первым справочником работающего в лаборатории, а также отчетом о проделанной работе. Записи в других тетрадях, черновиках или на отдельных листах бумаги не разрешаются. Записи в лабораторном журнале ведутся систематически, четко, аккуратно, по определенной схеме.

3. ОЧИСТКА ХИМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ

Все опыты в химической лаборатории нужно проводить только в чистой посуде. Обычно стеклянная посуда считается чистой, если при внимательном осмотре не обнаружено никаких загрязнений, а вода после ополаскивания образует на стенках сплошную тонкую пленку.

Мытье теплой водой целесообразно в тех случаях, когда химическая посуда не загрязнена жировыми и другими не растворяющимися в воде веществами.

Если на стенках посуды имеется налет каких-либо веществ, которые не отмываются водой, посуду вначале очищают ершом. Во избежание повреждений посуды при работе с ершом нужно следить, чтобы нижний конец его не ударялся о дно и стенки посуды. Хорошо вымытую посуду обязательно ополаскивают 2-3 раза дистиллированной водой для удаления солей, содержащихся в водопроводной воде.

В том случае, когда механическое действие не дает положительного результата, пробирки обрабатывают моющими жидкостями: хромовой смесью (раствор дихромата каля $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см³), или теплым щелочным раствором перманганата калия $KMnO_4$, или теплым мыльным раствором. (Осторожно! Хромовая смесь может

причинить ожог!). Иногда для мытья посуды используют спиртовой раствор щелочи. После обработки какой-либо моющей жидкостью посуду промывают (не менее 5 раз) водопроводной водой, а затем 2 – 3 раза ополаскивают дистиллированной водой.

4. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Приведем наиболее важные из общих понятий и формулировок, рекомендованных к применению в научных и справочно-информационных изданиях комиссией ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) и адаптированных к русскому языку Комитетом научной терминологии и Научным советом по хроматографии РАН.

Хроматографию можно рассматривать как науку, процесс и метод.

Хроматография - *наука* о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматография - *процесс* дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц.

Хроматография - *метод* разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмеши вающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматографическая система - совокупность несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз с развитой межфазной границей (поверхностью).

Подвижная фаза - поток жидкости, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы.

Неподвижная фаза - твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется дифференцированное удерживание и разделение компонентов смеси.

Сорбент - твёрдое вещество, жидкость или их смеси, способные поглощать или удерживать растворенные вещества и используемые в хроматографии в качестве неподвижной фазы.

Адсорбент - твердый сорбент, концентрирующий на своей поверхности растворенные вещества.

Абсорбент - твердый или жидкий сорбент, растворяющий в своем объеме газы, пары или компоненты жидких смесей.

Сорбат - вещество, удерживаемое сорбентом, компонент хроматографически разделяемой смеси.

Элюент - жидкость, используемая в качестве подвижной фазы.

Элюат - выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси.

Разбавитель - базовый растворитель для выбранного варианта жидкостной хроматографии, обладающий минимальной элюирующей силой среди компонентов, входящих в состав подвижной фазы.

Модификатор - растворитель, входящий в состав подвижной фазы, который для выбранного варианта жидкостной хроматографии обладает большей элюирующей силой, чем разбавитель.

Флюид - вещество в критическом состоянии, в котором две фазы (газообразная и жидкая) вещества находятся между собой в термодинамическом равновесии и тождественны между собой по свойствам. Флюиду соответствует лишь одна критическая точка равновесия жидкость - пар, которая характеризуется критическими значениями температуры, давления и плотности. Флюид - подвижная фаза в хроматографическом методе, получившем название сверхкритическая флюидная хроматография.

Элюирующая сила (способность) подвижной фазы - свойство вступать в такие межмолекулярные взаимодействия с компонентами хроматографической системы, которые способствуют десорбции хроматографируемых соединений, более быстрому перемещению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей.

Элюотропный ряд - серия чистых или смешанных растворителей, приведенных в порядке возрастания их элюирующей способности в выбранной хроматографической системе.

Эффективность хроматографической системы - частота ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси. Эффективность в численном выражении определяется значениями числа

теоретических тарелок и высотой эквивалентной теоретической тарелки. Эффективность тем выше, чем уже зарегистрированный тик на хроматограмме при том же времени удерживания.

Селективность хроматографической системы - избирательность, способность к специфическим взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов.

Колонка - трубка, наполненная сорбентом или полая трубка с нанесенным на внутреннюю поверхность сорбентом, в объеме которого осуществляется хроматографическое разделение смеси веществ.

Xроматограф - прибор, на котором осуществляется хроматография и регистрируется хроматограмма.

Детектор - составная часть хроматографа, которая служит для преобразования физических или физико-химических параметров элемента детектора (ячейки), чувствительного к изменению концентрации определяемых веществ, в электрический сигнал, передаваемый на регистратор хроматограммы.

Дозатор (*инжектор*) - составная часть хроматографа, предназначенная для ввода анализируемой пробы.

Хроматографический тракт - путь, по которому происходит перемещение подвижной фазы от резервуара для элюента, через насос, дозатор, предколонку, колонку, детектор и приемник элюата, соединенных друг с другом посредством фитингов и капилляров.

Приемник - контейнер для сбора элюата.

Коллектор фракций - приемник элюата, состоящий из пакета контейнеров для сбора фракций элюата, содержащих повышенную концентрацию индивидуальных компонентов разделяемой смеси веществ или частиц.

5. ХРОМАТОГРАММА И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Хроматограмма - записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки. Это наглядное изображение результатов разделения компонентов исходной

смеси в планарной хроматографической системе (в тонком слое сорбента, на бумаге и т.д.).

Нулевая (базовая) линия хроматограммы - участок хроматограммы, соответствующий нулевой концентрации анализируемых веществ или частиц в элюате.

Хроматографический пик - участок хроматограммы, соответствующий выходу определяемого вещества из колонки.

Основание пика - продолжение нулевой линии, соединяющее начало и конец хроматографического пика.

Bысота пика, h - расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.

Ширина пика у основания, W_b - отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика.

Ширина пика на полувысоте, W_h - отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты.

Шум - помехи, статистические флуктуации нулевой линии хроматограммы. Уровень шума складывается из статистических флуктуаций всех параметров, принимающих участие в образовании сигнала детектора.

Дрейф нулевой линии - постепенное смещение или периодические помехи, регистрируемые на хроматограмме.

Площадь nика, S - площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием. В первом приближении $S = h \cdot W_h$.

Объем колонки, V_c - внутреннее пространство пустой колонки.

Cвободный объем, V_{θ} - часть объема колонки, не занятая сорбентом.

Мертвое время, t_{M} - время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.

 $Mертвый объем, V_{M}$ - объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения. Мертвый объем включает в себя свободный объем колонки, объемы устройства ввода пробы (дозатора), детектора, а также объемы коммуникаций между ними.

Время удерживания вещества, t_R - время пребывания исследуемого вещества в хроматографе. Практически время удерживания определяют от

момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора. Складывается из времени пребывания вещества в подвижной фазе $t_{\scriptscriptstyle M}$ и времени пребывания в неподвижной фазе $t_{\scriptscriptstyle S}$.

Oбъем удерживания вещества, V_R - объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. Объем удерживания определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Приведенное время удерживания, t_R' - время удерживания за вычетом мертвого объема:

$$t_R' = t_R - t_M$$

Приведенный объем удерживания, $V_{R}{}'$ - объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема:

$$V_R' = V_R - V_M$$
.

 $Koэ \phi \phi u u u e h m$ распределения, D - отношение объемных концентраций вещества (или определенной его формы) в неподвижной и подвижной фазах в условиях равновесия.

Коэффициент распределения связан с хроматографическими параметрами следующим образом:

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s}{c_m} \frac{V_s}{V_m} = D \frac{V_s}{V_m}.$$

 $Koэ \phi \phi$ ициент удерживания, R - безразмерная величина, равная отношению $V_{\scriptscriptstyle M}$ к $V_{\scriptscriptstyle R}$.

Фактор разделения (коэффициент селективности), α - безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания:

$$\alpha = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{D_2}{D_1}.$$

Эффективность колонки - характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки.

$$N=16(t_R/W_h)^2=5.545(t_R/W_h)^2$$
.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки к числу теоретических тарелок:

$$H=L/N$$
.

Разрешение nuков, R_S - расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения):

$$R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_{b1} + W_{b2}}.$$

Индекс удерживания Ковача, I - характеризует удерживание вещества x в колонке c неподвижной фазой при температуре t (°C) относительно двух u-алканов c числом углеродных атомов n и n+1, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов исправленных параметров удерживания:

$$I_{t^{\circ}C}^{\kappa,\phi}(x) = 100 \times \left[\frac{\lg \tau'_{R}(x) - \lg \tau'_{R}(n)}{\lg \tau'_{R}(n+1) - \lg \tau'_{R}(n)} \right]$$

6. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРОВЕДЕНИЮ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Помещение, где устанавливается хроматограф, желательно, должно кондиционироваться. Если у хроматографа нет термостата колонок, то изменение температуры приводит, прежде всего, к изменению удерживания, а также, возможно, и селективности разделения.

Даже если термостат есть, работать в летнюю жару в некондиционируемом помещении почти невозможно. Главная причина – изменение состава элюента из-за испарения его летучих компонентов.

Качество электропитания для хроматографа должно быть на высоком уровне.

Далее приведены некоторые рекомендации по работе на жидкостном хроматографе.

О приготовлении элюента на водной основе.

Отмерять каждый компонент элюента необходимо отдельно, не смешивая элюент прямо в мерном цилиндре. Если элюент содержит неорганическую соль или соль ион- парной добавки, главное – после

растворения соли в водной основе профильтровать водную основу или сам элюент: небольшие кристаллы или механические примеси могут повредить уплотнения насоса.

Если насосная система не имеет автоматического дегазатора, то элюент необходимо дегазировать. Самый простой способ одновременного дегазирования и фильтрации элюента – пропустить его через специальный пористый фильтр, соединенный с колбой Бунзена и вакуумной линией (например, от водоструйного насоса).

О применении ин-лайн фильтров и предколонок.

При проведении потоковых определений рекомендуется устанавливать перед основной колонкой предколонку. Предколонка — это очень «короткая колонка», как правило, длиной 1 см, которая служит для защиты основной колонки от сильно удерживаемых, загрязняющих колонку компонентов проб. Предколонку можно менять периодически, к примеру, раз в месяц. Это не значит, что их надо выбрасывать. До определенного момента их можно регенерировать.

Кроме химических веществ, загрязняющих колонку, в пробе могут присутствовать механические примеси. От крупной взвеси и осадка можно избавиться, центрифугировав пробы. Фильтрование пробы через какие бы то фильтры — трудоемко и сомнительно с точки зрения правильности количественного определения.

В пробе могут присутствовать и тонкие взвеси – то есть очень мелкие, порядка микрометров, механические примеси. Они легко засоряют входной фильтр колонки или предколонки, что приводит к росту давления в системе. Характерный признак присутствующей в пробе нерастворимой взвеси – ее опалесценция (проба выглядит немного мутной, рассеивающей свет). Но иногда, когда механические частицы очень мелкие, проба может выглядеть совершенно прозрачной.

Метод борьбы со взвесью – применение ин-лайн фильтров. Ин-лайн фильтр - это пористый фильтр с диаметром пор порядка одного микрометра, который, подобно предколонке, устанавливается перед колонкой (или перед предколонкой) в специальном разборном держателе. Ин-лайн фильтр также можно менять и до какого-то момента регенерировать.

Если перед основной колонкой последовательно установить ин-лайн фильтр и предколонку, то она становится относительно защищенной и от микроскопических механических, и от химических загрязнений.

хроматографической необходимо Узлы системы периодически Ручной инжектор промывать. промывают для снижения риска последовательного загрязнения проб; при выполнении рутинных анализов эту процедуру можно проводить и по несколько раз в день. По той же причине следует уделять внимание чистоте автосамплера. Раз в неделю можно устраивать «генеральную уборку» колонке - чтобы в ней не накапливались загрязняющие вещества, которые затем могут появляться на хроматограммах в виде «горбов» и дрейфа базовой линии. К примеру, обращенную фазу следует периодически промывать чистым органическим растворителем.

Раз в месяц следует мыть резервуары для подвижной фазы. И, разумеется, в конце рабочего дня необходимо промывать всю жидкостную систему хроматографа. В обращенно-фазовом режиме систему сначала промывают дистиллированной водой в течение 15-20 мин, а затем 15-20 мин водой с 5-10%-ной добавкой органического растворителя.

Выбор растворителя для приготовления пробы.

пробы Для приготовления следует применять растворители, обладающие по возможности наименьшей элюирующей силой. В этом случае мы минимизируем размывание хроматографической зоны на входе в колонку и улучшаем эффективность разделения, особенно для слабо удерживаемых компонентов. В теории, наилучшим растворителем можно считать основу элюента, вполне удовлетворительным - сам элюент. Но растворитель для приготовления пробы должен в том числе обеспечивать достаточную растворимость всех ее компонентов. Допустим, мы получаем жидкую пробу, переводя сухой остаток в небольшой объем жидкости. Лучшим является вариант, когда твердое вещество растворяется быстро и количественно, а полученная проба полностью прозрачна, без следов механических примесей и опалесценции. Далеко не всегда элюент, и особенно основа, обладают подобной хорошей растворяющей способностью.

Пусть мы проводим обращенно-фазовое определение. Вода или водносолевые буферы (основа элюента) пригодны для растворения лишь наиболее полярных, водорастворимых соединений. В целом, лучшей растворяющей способностью обладают смеси воды с органическими растворителями, они пригодны для растворения достаточно неполярных соединений. Однако, чем выше доля органического растворителя, тем выше и элюирующая сила, со всеми вытекающими последствиями — то есть уширением пиков слабо удерживаемых компонентов. Если взять для растворения сухого остатка достаточно вязкую смесь воды с изопропанолом или диметилформамидом (ДМФА), то картина может еще сильнее ухудшиться: пики могут дополнительно ушириться, а их форма исказиться. Но зато смесь вода-ДМФА — это отличный универсальный растворитель. Что же делать?... искать компромисс.

Для хроматографистов, которые не могут позволить себе долгих экспериментов, можно дать три простых и практичных совета по подбору растворителя для приготовления пробы.

Первый совет. Помните, что растворитель пробы по составу должен быть по возможности ближе к применяемому элюенту. Если элюент представляет собой смесь водно-солевого буфера (основа) и ацетонитрила (добавка), то пробу лучше перерастворить в такой же смеси. Единственно, соотношение основы и добавки может быть другим. К примеру, если определяемые вещества достаточно неполярны, долю добавки в растворителе пробы можно увеличить. Но, опять же, не настолько, чтобы это привело к значительному ухудшению разделения.

Бывает, что аналиты плохо растворяются при рН основы элюента. К примеру, некоторые органические кислоты хорошо растворимы лишь в горячей «защелоченной» воде. В этом случае «щелочной» раствор кислот надо довести до комнатной температуры и погасить щелочь кислотой, доведя рН раствора до рН основы элюента (к примеру, рН 2,5). Если основа также содержит какие-либо модифицирующие добавки (триэтиламин или ион-парные регенты), раствор аналитов можно смешать с основой элюента, к примеру, в соотношении 1:1.

<u>Второй совет.</u> Допустим, мы хотим получить пробу растворением сухого остатка (на дне пробника) в небольшом объеме, несколько сотен микролитров, подходящего растворителя. Растворитель, как и элюент, состоит из основы и добавки.

К примеру, мы проводим обращенно-фазовое определение, и основа – это водно-солевой буфер, а добавка – ацетонитрил. Если мы определяем

неполярные, плохо растворимые в основе элюента соединения, то сначала дозируют в виалу аликвоту ацетонитрила. Воспользуйтесь шейкером или ультразвуком, чтобы ускорить растворение. Затем дозируют в пробник аликвоту водной основы. Еще раз применяют шейкер или ультразвук. Измеряют конечный объем пробы дозирующим шприцем (помните, что игла шприца должна быть предварительно заполнена жидкостью, к примеру, элюентом).

Если мы определяем водорастворимые, полярные соединения, то сначала дозируют в пробник аликвоту водно-солевого буфера и только затем ацетонитрил. То есть повторяют описанную выше процедуру при обратном порядке добавления компонентов растворителя.

Эта рекомендация пригодна и для нормально-фазовой хроматографии. Если определяемые соединения достаточно полярны, то сначала в виалу с сухим остатком лучше переносить аликвоту полярной добавки и лишь потом полученный раствор разбавлять неполярной основой.

<u>Третий совет.</u> Размывание хроматографических зон на входе колонки в первом приближении зависит от соотношения объема пробы к объему адсорбента в колонке. Чтобы уменьшить размывание, можно работать на большой колонке и/или вводить меньший объем пробы.

7. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа №1

«Разделение смеси пигментов: опыт М.С. Цвета»

Важнейшую роль в процессе фотосинтеза играют зеленые пигменты — хлорофиллы. Они отличаются по химическому строению, окраске, распространению среди живых организмов. У всех высших растений содержатся хлорофиллы a и b. Хлорофилл c обнаружен в диатомовых водорослях, хлорофилл d — в красных водорослях. Кроме того, известны четыре бактериохлорофилла (a, b, c и d), содержащиеся в клетках фотосинтезирующих бактерий.

Впервые точное представление о пигментах зеленого листа высших растений было получено благодаря работам крупнейшего русского ботаника Михаила Семеновича Цвета. Он разработал новый хроматографический метод разделения веществ и выделил пигменты листа в чистом виде.

Цель: ознакомление с принципом хроматографического разделения веществ, повторение опыта М.С. Цвета по разделению пигментов зеленых листьев.

Сущность работы. Хроматографический метод разделения веществ основан на их различной способности к адсорбции. М.С. Цвет пропускал вытяжку из листа через стеклянную трубку, заполненную различными сорбционными материалами. Отдельные компоненты смеси пигментов различались по степени адсорбируемости и передвигались с разной скоростью, в результате чего они концентрировались в разных зонах колонки. Разделяя колонку на отдельные части (зоны) и используя соответствующую систему растворителей, можно было выделить каждый пигмент.

Приборы и реактивы: ступка, коническая колба, колба с пришлифованной пробкой, колонка (стеклянная трубка снизу закрытая пробкой с отверстием и выходной трубкой), вата или бумажный фильтр, воронка, стеклянная палочка; 10 листьев растения, гидрокарбонат натрия, ацетон, оксид алюминия, карбонат кальция, сахарная пудра.

Ход работы:

Разотрем в ступке 10 листьев зеленого растения, богатого хлорофиллом (например, молодых побегов). Для нейтрализации кислоты, которая присутствует в растениях, добавим несколько крупинок

гидрокарбоната натрия. К полученной после растворения зеленой кашице добавим 50 мл ацетона и перенесем смесь в колбу с пришлифованной пробкой. Выдерживаем смесь в колбе в темном месте не менее часа, время от времени взбалтывая ее.

В это время подготовим колонку с адсорбентом, чтобы провести разделение составных частей хлорофилла. Для этой цели можно использовать стеклянную трубку (колонку), снизу закрытую пробкой с отверстием и выходной трубкой. На пробку надо поместить сверху кусок ваты или бумажный фильтр. Сверху на вату насыпаем слой поглотителя-оксида алюминия (свежепрокаленного) так, чтобы он занял по высоте 2-3 см. Над этим слоем будет располагаться другой поглотитель – карбонат кальция: его слой должен быть порядка 3-4 см. Еще выше поместим слоем высотой 5-6 см тонко размолотую и высушенную сахарную пудру.

По истечении часа, когда ацетон извлек из растительных клеток весь хлорофилл, надо сначала отфильтровать его через воронку с бумажным фильтром, отделяя растительные волокна. В колонку наливают несколько миллилитров ацетона, а после как он пройдет через слои поглотителей и увлажнит их, вливают в колонку раствор хлорофилла. Если раствора было не слишком много, то можно обнаружить в колонке несколько разноцветных слоев — «зон». Чтобы их различие было еще более явным, наливаем в колонку еще 10 мл ацетона и ждем, пока он весь пройдет через слои поглотителей.

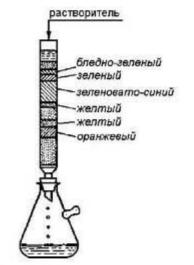


Рис. 1. Разделение смеси пигментов зеленых листьев

Наблюдаем в колонке несколько зон разного цвета (рис.1). Бледно-зеленая зона, содержит а хлорофилл, а сине-зеленая зона чуть ниже — b хлорофилл. Это две разновидности важного для растений вещества хлорофилла, которое представляет собой комплексное соединение элемента магния. В слое оксида алюминия поглотился желтый краситель — ксантофилл, а под ним оранжевое вещество, краситель моркови — каротин. Столбик поглотителей можно вытолкнуть из колонки стеклянной палочкой, разделить на зоны и извлечь из поглотителей разные вещества.

Сделайте выводы к проделанной работе и ответьте на контрольные вопросы.

<u>Контрольные вопросы:</u>

- 1. В чем заключается сущность принципа, лежащего в основе хроматографического разделения веществ?
- 2. Какой процесс лежит в основе способа получения вытяжки из зеленых листьев?
- 3. Какое вещество в предлагаемой работе выступает в качестве элюента?
- 4. Предложите не менее трех способов детектирования пигментов зеленых листьев после их хроматографического разделения.

Лабораторная работа №2

«Определение содержания сульфата натрия»

Цель работы: определение общей солевой концентрации с помощью ионообменных сорбентов.

Задача: определить содержание сульфата натрия в анализируемом растворе методом кислотно - основного титрования с применением ионного обмена.

Сущность работы. Методом кислотно-основного титрования определить содержание сульфата натрия нельзя. Чтобы это стало возможным, применяют ионообменные смолы. Через слой катионита КУ-2 в водородной форме (RH), анионита АВ-17 в гидроксильной форме (ROH) пропускают анализируемый раствор сульфата натрия. При этом происходит реакция обмена между раствором и ионообменником.

Ha катионите: $2RH + Na_2SO_4 = 2RNa + H_2SO_4$

На анионите: $2ROH + Na_2SO_4 = R_2SO_4 + 2NaOH$

Образовавшуюся в результате реакции кислоту или щелочь в количестве, эквивалентном взятой соли, оттитровывают соответствующим стандартным раствором с индикатором метиловым оранжевым или фенолфталеином.

Приборы и реактивы: колонка с катионитом КУ-2 (в Н-форме) или анионитом AB-17 (в ОН-форме), высота слоя ионита ~ 20 см, диаметр колонки ~ 1.0 см; раствор Na₂SO₄ с концентрацией 0,25 моль/л; мерные колбы емкостью 100,0 и 200,0 мл; конические колбы для титрования

емкостью 100 мл; индикаторы: метиленовый оранжевый или фенолфталеин; пипетки емкостью 10,00 и 20,00 мл; стандартный раствор HCl (или NaOH) 0,05 моль/л.

Ход работы:

Колонку с ионообменной смолой промывают перед работой небольшим количеством дистиллированной воды до отсутствия ионов водорода (ионов гидроксила) в вытекающем растворе. Уровень жидкости в колонке, готовой к работе, должен быть на 0,3-0,5 см выше слоя ионообменника. Необходимо помнить, что в слой ионита не должен попадать воздух.

В мерную колбу емкостью 100,0 мл пипеткой отмеряют 20,00 мл исходного 0,25 моль/л раствора сульфата натрия. Дистиллированной водой доводят объем жидкости до метки и перемешивают. Приготовленный раствор Na₂SO₄ пропускают через слой ионообменника, небольшими порциями. Вытекающий из колонки элюат собирают в мерную колбу емкостью 200,0 мл. Скорость пропускания раствора должна быть около 2 мл/мин (1-2 капли в секунду). Мерную колбу, в которой находился анализируемый раствор, несколько раз ополаскивают небольшими порциями дистиллированной воды воды И промывные пропускают через ионообменник. Затем ионит промывают 50-80 мл воды, объем в колбе с фильтратом доводят до метки, перемешивают и определяют содержание кислоты (основания), которое эквивалентно взятому для анализа количеству сульфата натрия.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл раствора, прибавляют 2-3 капли индикатора и титруют до изменения окраски. Титрование проводят 5-7 раз. Данные заносят в таблицу:

№ п/п	$V_{\text{титр.}}$, мл	$V_{cp.}$ мл	$m(Na_2SO_4)$
1.			
2.			

Полученные результаты подвергают статистической обработке и вычисляют количество сульфата натрия по формуле:

$$m(Na_2SO_4) = \frac{c_{mump} \cdot V_{mump} \cdot M(\frac{1}{2}Na_2SO_4) \cdot V}{V_1},$$

где с_{титр} и V_{mump} – молярная концентрация и объем титранта [моль/л; мл]; V_I – объем аликвоты, взятой для титрования, мл; V – объем элюата, мл; $M(\frac{1}{2}Na_2SO_4)$ – молярная масса эквивалента Na_2SO_4 .

Затем рассчитывают относительную ошибку определения по формуле:

$$D(\%) = \frac{m(Na_2SO_4)_{ucm} - m(Na_2SO_4)}{m(Na_2SO_4)_{ucm}} \cdot 100\%,$$

где $m(Na_2SO_4)_{ucm}$ – масса Na₂SO₄, взятая для анализа, г; $m(Na_2SO_4)$ – масса Na₂SO₄ по результатам титрования, г.

Контрольные вопросы:

- 1. Какой химический состав и структуру имеют ионообменные смолы, используемые в работе?
- 2. Опишите принцип разделения веществ на ионообменных смолах.
- 3. Как определить скорость, определяющую стадию ионного обмена?
- 4. Что такое обменная емкость ионообменников?
- 5. Зависит ли селективность ионообменника от его емкости?

Лабораторная работа №3

«Разделение ионов цинка и никеля на анионите»

Цель работы: ознакомиться с методом ионообменной хроматографии.

Задача: провести разделение смеси катионов Zn^{2+} и Ni^{2+} на анионите AB-17-8 в хлоридной форме.

Сущность работы. Разделение катионов цинка и никеля основано на способности цинка(II) образовывать в растворе соляной кислоты комплексы состава [$ZnCl_3$]⁻. Этот комплекс образуется и устойчив, если концентрация соляной кислоты будет не менее 2.0 моль/л. Ионы же никеля(II) в этих условиях подобных комплексов не образуют. При пропускании через колонку с анионитом в хлоридной форме солянокислого раствора, содержащего комплексные анионы [$ZnCl_3$]⁻ и катионы никеля(II), первые поглощаются анионитом, а ионы никеля(II) остаются в растворе.

Поглощение хлоридного комплекса цинка анионитом в хлоридной форме можно представить уравнением:

$$RCl + [ZnCl_3]^- = R-[ZnCl_3] + Cl^-.$$

Катионы никеля(II), не задерживаясь, выходят из колонки. Последующее извлечение ионов цинка из анионита осуществляют, промывая его дистиллированной водой. При этом хлоридный комплекс цинка разрушается и катионы цинка(II) десорбируются (переходят в фильтрат).

Приборы и реактивы: хроматографическая колонка высотой не менее 30 см, диаметр 1см; мерные колбы емкостью 25,0 мл - 12 шт., стакан на 100 мл - 1 шт.; анионит АВ-17-8 в хлоридной форме; соляная кислота с концентрацией 2 моль/л (300 мл) и 4 моль/л (50 мл); раствор сульфата цинка с концентрацией 0,25 моль/л; раствор сульфата никеля с концентрацией 0,25 моль/л; трилон Б 0,25 М раствор; аммонийная буферная смесь, рН~10; ацетатная буферная смесь, рН~5; мурексид (сухой индикатор - смесь с хлоридом натрия в отношения 1:100); ксиленоловый оранжевый (сухой индикатор, приготовление аналогичное); конические колбы, объемом 250 мл.

Ход работы:

Прежде чем приступить к разделению смеси ионов цинка и никеля, анионит подготавливают к работе. В стеклянную колонку загружают 15 мл набухшего анионита AB-17-8 в хлоридной форме. Уровень жидкости в колонке должен быть на 0,3 см выше слоя ионита. НЕОБХОДИМО ПОМНИТЬ, ЧТО В СЛОЙ ИОНИТА НЕ ДОЛЖЕН ПОПАДАТЬ ВОЗДУХ!

Затем через колонку пропускают 50 мл 2,0 М раствора соляной кислоты. Раствор приливают небольшими порциями. Скорость пропускания раствора должна быть 4-5 мл/мин (~3 капли в сек.). Когда весь раствор НСІ будет пропущен, концентрация кислоты в колонке должна быть не менее 2,0 моль/л, что обеспечит сорбцию хлоридного комплекса цинка анионитом. Уровень кислоты в колонке, готовой к работе, должен быть на 0,3 см выше слоя ионообменника.

Затем проводят подготовку анализируемого раствора к работе. В стакан емкостью 100 мл помещают по 10,00 мл (пипеткой) 0,25 М раствора $ZnSO_4$ и $NiSO_4$ и приливают 50 мл (цилиндром) 4 М раствора HCl. Полученный раствор является 2 М по хлористоводородной кислоте. Ионы цинка находятся в нем в виде отрицательно заряженных комплексных анионов.

После этого через слой анионита пропускают раствор, содержащий ионы цинка и никеля, приливая его небольшими порциями. Скорость пропускания должна быть 1 мл/мин (1-2 капли в секунду). Стакан, в котором находился анализируемый раствор, несколько раз ополаскивают небольшими порциями 2 M раствором HCl и тоже пропускают через ионит. Вытекающий из колонки раствор собирают в мерные колбы емкостью 25,0 мл, и в каждой из них определяют концентрацию ионов никеля комплексонометрическим методом. Для полного вымывания Ni^{2+} из анионита через колонку пропускают 2 M раствор HCl, который тоже собирают в мерные колбы. Промывку кислотой прекращают, как только в вытекающем из колонки растворе ионов никеля не будет обнаружено. Полноту вымывания из анионита ионов никеля проверяют по реакции с диметилглиоксимом. Для этого отбирают на часовое стекло или в пробирку 1-2 капли вытекающего из колонки раствора, добавляют 2-3 капли раствора аммиака и каплю раствора диметилглиоксима. В присутствии ионов никеля выпадает красный осадок диметилглиоксимата никеля.

Если ионов никеля в фильтрате не обнаружено, уровень жидкости в колонке доводят до 0,3 см выше слоя ионита и для извлечения ионов цинка анионит промывают дистиллированной водой, приливая ее небольшими порциями.

Фильтрат также собирают в мерные колбы на 25,0 мл и в них определяют концентрацию ионов цинка методом комплексонометрии. Промывку водой слоя анионита проводят до полного удаления из него ионов цинка. Полноту извлечения ионов цинка из анионита проверяют реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$. В присутствии Zn^{2+} выпадает белый осадок $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

Комплексонометрическое определение катионов никеля и цинка.

Количественное определение никеля(II). В коническую колбу объемом 250 мл отбирают пипеткой $5{,}00$ мл фильтрата, прибавляют цилиндром 50 мл дистиллированной воды, 5 мл 5% NH₄OH (для нейтрализации кислоты), 10 мл аммиачного буферного раствора (pH \sim 10), немного сухого индикатора мурексида и титруют раствором тритона E до перехода желто-оранжевой окраски раствора в ярко-сиреневую.

Количественное определение цинка(II). В коническую колбу объемом 250 мл отбирают пипеткой 5,00 мл фильтрата, прибавляют цилиндром 50 мл дистиллированной воды, 10 мл ацетатной буферной смеси (pH~5), немного

сухого индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Расчет концентрации ионов никеля и цинка в растворе (моль/л) проводят по формуле:

$$c_X = \frac{V_T \cdot c_T}{V_X},$$

где V_T — объем титранта, мл; c_T — концентрация титранта, моль/л; V_X — объем титруемого раствора, мл.

Результаты титрования Ni²⁺ и Zn²⁺ представляют в виде таблицы:

№ фракции	Объем раствора, прошедшего через колонку, мл	Объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование аликвоты, мл	Концентрация ионов Ni ²⁺ или Zn ²⁺ в растворе, моль/л

По полученным экспериментальным данным строят выходную кривую в координатах c - V, где c - концентрация определяемых ионов в фильтрате, V - объем раствора, пропущенный через колонку. Выходная кривая должна иметь два пика (рис. 2), принадлежащие индивидуальным ионам.

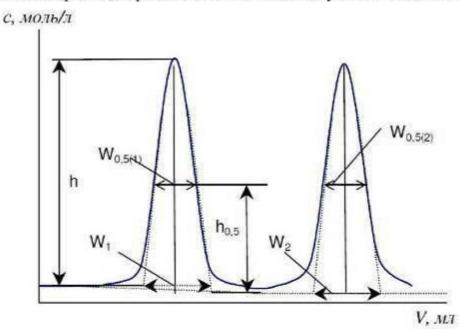


Рис. 2. Вид хроматографической кривой при определении Ni(II) и Zn(II)

Об эффекте разделения ионов никеля и цинка на анионите AB-17-8 в хлоридной форме можно судить, сопоставив общие количества разделяемых ионов, определенных в фильтрате. $Q(Zn^{2+})$ и $Q(Ni^{2+})$ с их количествами,

взятыми для разделения $Q_0(Zn^{2+})$ и $Q_0(Ni^{2+})$ (ммоль), т.е. рассчитать массовый коэффициент распределения D_m = Q/Q_0 для ионов цинка и никеля.

Степень разделения двух компонентов можно количественно оценить критерием разделения R_S .

$$R_s = \frac{2(V_2 - V_1)}{W_1 + W_2} = \frac{V_2 - V_1}{W_{0.5(1)} + W_{0.5(2)}},$$

где W_i – ширина пика, см; $W_{0.5(i)}$ – ширина пика на половине высоты $(h_{0.5})$, см.

Для успешного разделения ионов критерий разделения должен быть больше единицы.

Исходя из полученных данных рассчитывают относительную ошибку определения ионов цинка и никеля по формуле:

$$D(\%) = \frac{Q_0 - Q_{Me}}{Q_0} \cdot 100\%.$$

Контрольные вопросы:

- 1. На каком принципе основано разделение катионов цинка и никеля в работе?
- 2. Приведите химизм протекающих процессов?
- 3. Как количественно оценить степень разделения компонентов анализируемой системы?
- 4. Какая стадия ионного обмена является лимитирующей при низких $(<0,01\,M)$ и высоких $(>0,01\,M)$ концентрациях сорбата?

Лабораторная работа №4 «Определение аминокислот методом хроматографии в тонком слое сорбента»

К плоскостным видам хроматографии относят бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ). Эти виды хроматографии просты по технике исполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием различных хроматографических систем. Выделяют адсорбционную, распределительную, обращено-фазовую и ионообменную ТСХ и БХ.

Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения анализа. В БХ в качестве носителя неподвижной фазы,

например, воды, используют целлюлозное волокно бумаги, а методе TCX – различные сорбенты (оксид алюминия, силикагель и другие), нанесенные на пластинку тонким слоем. В обоих методах используют хроматографические системы жидкость-твердый сорбент и жидкость-жидкость-твердый сорбент, причем в качестве подвижной фазы исопльзуют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты.

Цель работы: приобретение навыков работы с оборудованием для тонкослойной и бумажной хроматографии, ознакомление с приемами качественной обработки хроматограмм, полученных на пластине для ТСХ и на бумаге.

Задача: разделить смесь аминокислот: глицин-фенилаланин и идентифицировать их на хроматограмме.

Приборы и реактивы: камера для ТСХ и БХ с притертой крышкой; микрошприцы на 1,0 мкл; мерный цилиндр емкостью 25 мл; весы аналитические; пульверизатор; бумага хроматографическая или пластины для ТСХ «Силуфол» (7х12 см); бутанол марки «ч»; уксусная кислота марки «ч»; набор аминокислот; термостат воздушный (t=105°C); линейка, карандаш.

Сущность работы. Хроматографическое разделение в плоскостных видах хроматографии, как и в колонке, обусловлено переносом компонентов подвижной фазы вдоль слоя неподвижной фазы с различными скоростями в соответствии с коэффициентами распределения разделяемых компонентов.

Ход работы:

Приготовление элюента и подготовка камеры для ТСХ и БХ.

Хроматографирование проводят в специальных камерах для ТСХ и БХ - стеклянных круглых или прямоугольных емкостях с притертой крышкой. На дно камеры наливают подвижную фазу - элюент.

Элюентом в данной работе является смесь бутанол - вода - уксусная кислота в соотношении 14:5:1. Подвижную фазу готовят в камере смешением 28 мл бутанола, 10 мл воды и 2 мл уксусной кислоты. Высота слоя элюента в камере должна быть ~ 0,5 см.

Камера с элюентом, плотно закрытая крышкой, должна некоторое время постоять, чтобы пространство насытилось парами элюента - это ускоряет процесс хроматографирования.

Приготовление стандартных растворов аминокислоты.

Готовят стандартные алифатической растворы (глицин) ароматической (фенилаланин) аминокислот с концентрацией 1 мг/мл. Для этого берут навеску аминокислоты массой 0,0250 г количественно переносят колбу емкостью 25,0 МЛ. Объем мерную раствора доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Подготовка бумаги или пластинки для ТСХ.

Пластину для ТСХ марки «Силуфол», «Армсорб» или аналогичную размером 7х12 см или бумагу для хроматографии кладут на стол и простым карандашом, без нажима, легко проводят линию параллельную нижнему краю пластины на расстоянии 1,5 см от края. Эта линия называется «линия старта». На линии старта карандашом намечают 3 точки, равно отстоящие друг от друга и от краев пластины. Желательно, чтобы расстояние между точками было не менее 1,5 см. Разметку пластины проводят аккуратно, не нарушая слоя силикагеля. Хроматографическую бумагу можно брать руками только за уголки в верхней части листа.

Нанесение проб на пластину (бумагу).

В намеченные точки микрошприцем емкостью 1 мкл наносят приготовленные растворы в следующем порядке. В первую и вторую точки наносят стандартные растворы аминокислот. В третью точку наносят смесь аминокислот. Нанесение проб проводят легким прикосновением выдавленной из иглы микрошприца капли к точке на пластине или бумаге. Диаметр пятна должен быть минимальным 1-3 мм. Когда все пробы будут нанесены, а пятна высохнут - пластина или бумага готова для проведения хроматографирования.

Проведение хроматографирования.

При хроматографировании на бумаге, последнюю сворачивают в цилиндр и закрепляют края фольгой (следует избегать соприкосновения краев бумаги). Пластину или бумагу с нанесенными пробами помещают в камеру хроматографирования так, чтобы линия старта с нанесенными пятнами была выше уровня элюента. Камеру закрывают крышкой и ждут, когда элюент поднимется на 2/3 высоты пластины (бумаги). Хроматограмму вынимают из камеры, отметив карандашом высоту подъема фронта элюента и сушат на воздухе.

Проявление хроматограммы.

Для проявления зон компонентов хроматограмму обрабатывают реагентом при помощи пульверизатора. Детектирующим реагентом для определяемых веществ является 0,5% раствор нингидрина в ацетоне. После обработки пластину или бумагу сущат при температуре 100-105°C в термостате в течение 5 минут. Зоны анализируемого вещества и примесей проявляются в виде пятен оранжево-розового цвета (рис. 3).

Качественный анализ хроматограмм.

Проводят качественный анализ хроматограмм, т.е. идентифицируют аминокислоты по величине $R_{\rm f}$

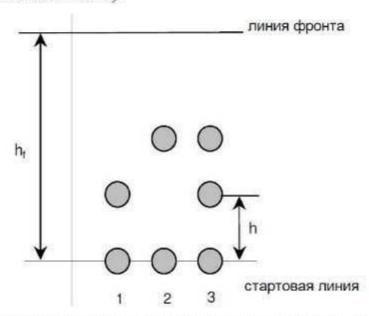


Рис. 3. Хроматографическая пластинка после разделения аминокислот

 R_f всех проявляющихся зон на хроматограмме рассчитывают как отношение высоты подъема зоны компонента - h_x (расстояние от линии старта до центра пятна) к высоте подъема фронта элюента h_f (расстояние от линии старта до линии фронта.

$$R_f = \frac{h_X}{h_f},$$

где h_x и h_f измеряют линейкой и выражают в одинаковых единицах длины (см или мм). Совпадение R_f одной из зон анализируемого вещества с R_f зоны вещества, нанесенного в качестве стандарта, позволяет подтвердить наличие данной аминокислоты в смеси.

Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы:

	h_x ,	СМ	h_f ,	СМ	ı	R_f	Наличие
Аминокислоты	Инд. комп.	смесь	Инд. комп.	смесь	Инд. комп.	смесь	компонентов (+/-)
Аминокислота 1 Аминокислота 2		1 1		-		-	
1 компонент 2 компонент	-		-		- -		

На основании полученных данных делают вывод о составе анализируемой смеси.

Контрольные вопросы:

- 1. Какие типы плоскостной хроматографии выделяют?
- 2. Перечислите достоинства и недостатки плоскостной хроматографии?
- 3. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты в бумажной и тонкослойной хроматографии?

Лабораторная работа №5 «Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии»

В методе бумажной хроматографии разделение веществ происходит в следствие распределения их между водной фазой, содержащейся в целлюлозе, и любой другой подвижной фазой.

Бумажные хроматограммы можно получать путем восходящего, нисходящего, горизонтального или радиального движения растворителя. При восходящей хроматографии подвижная фаза движется снизу вверх; движение жидкости обусловлено капиллярными силами. При нисходящей хроматографии подвижная фаза, содержащаяся в верхней части камеры, под действием гравитационных сил движется вниз по бумаге.

Восходящую хроматографию наиболее часто применяют для разделения катионов. Преимуществом этого метода является простота аппаратуры; введение подвижной фазы осуществляется простым погружением полосы бумаги в сосуд с подвижной фазой. Наиболее полного разделения веществ достигаю, если R_f наиболее различаются. Максимальная

длина хроматограмм обычно 30 см. Этот метод с успехом используют для разделения и обнаружения катионов в следующих смесях:

- 1. Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd(II).
- 2. Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II).
- 3. Cr(III), Ni(II), Co(II), Zn(II).
- 4. Al(III), Mn(II), Pb(II), Bi(III).
- 5. Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II).
- 6. Ni(II), Co(II), Pb(II), Zn(II).
- 7. Al(III), Mn(II), Co(II), Bi(II).
- 8. Cr(III), Al(III), Cu(II), Bi(III).

Для определения положения каждого компонента на хроматограмме необходимо знать величины R_f . Для системы растворителей HCl - ацетон (8 об.% конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона) величины R_f приведены в таблице:

Катион	R_f	катион	\mathbf{R}_{f}
Cr(III)	0,023	Cu(II)	0,70
Ni(II)	0,13	Zn(II)	0,94
Al(III)	0,15	Cd(II)	1,00
Mn(II)	0,25	Bi(III)	1,00
Co(II)	0,54	Fe(III)	1,00
Pb(II)	0,70		

Приборы и реактивы: камера для ТСХ и БХ с притертой крышкой (можно использовать цилиндр с притертой крышкой, к которой с помощью крючка крепится полоска хроматографической бумаги); микрошприцы на 1,0 мкл, хроматографическая бумага шириной 2 см и длиной 20 см; элюент HCl – ацетон 8 об.% конц. HCl, 5% воды, 87% ацетона.

Ход работы:

Нанесение образца на полоску хроматографической бумаги. На расстоянии 2 см от края бумажной полоски карандашом проводят стартовую линию. С помощью микрошприца в середине этой линии наносят каплю (чем меньше ее размер, тем более четкой будет хроматограмма, диметр пятна обычно составляет 2-3 мм) исследуемого раствора или раствора с осадком. Пятно обводят карандашом и высушивают над песочной баней. Эту операцию проводят 2-3 раза.

Получение хроматоргаммы. Полоску хроматографической бумаги с нанесенной каплей исследуемого раствора опускают в камеру для ТСХ или цилиндр так, чтобы ее конец был погружен в растворитель не более чем на 0.5 см. Пятно не должно погружаться в растворитель. Бумажная полоска не должна касаться стенок камеры. Хроматографирование прекращают после того как растворитель пройдет от линии старта не менее 10 см. После этого бумажную полоску вынимают, отмечают положение фронта растворителя и тщательно высушивают полоску над песочной баней. Измеряют расстояние между стартовой линией и фронтом растворителя h_f . Затем по табличным R_f и экспериментально найденной величине h_f вычисляют l — высоту подъема каждого катиона из заданной смеси.

Обнаружение катионов. Большинство катионов образуют невидимые зоны, поэтому для их обнаружения хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов проявителей:

Катион	Реагенты	Цвет зоны
Ni(II)	диметилглиоксим, пары аммиака	красный
Mn(II)	бензидин, 2М раствор NaOH	синий
Co(II)	тиоцианат калия, насышенный раствор	синий
Cu(II)	гексацианоферрат (II) калия	буро-красный
Pb(II)	иодид калия	желтый
Zn(II)	дитизон в CCl4	красный
Cd(II)	сульфид натрия	желтый
Fe(III)	гексацианоферрат (II) калия	синий
Bi(III)	смесь 8-оксихинолина и иодида калия	оранжевый
Cr(III)	2М раствор NaOH, 3%-ный раствор	синий
	$\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$	
Al(III)	бензидин	розовый
	ализарин, пары аммиака	

Капилляром с реагентом для обнаружения катиона прикасаются только к участку хроматограммы на высоте размещения зоны данного компонента. Появление характерной окраски подтверждает присутствие катиона в исследуемом растворе. При обнаружении ионов марганца, кобальта и хрома необходимо соблюдать следующие условия.

Обнаружение марганца. Соответствующий участок хроматограммы обрабатывают 2M раствором NaOH, образующийся $Mn(OH)_2$ быстро окисляется кислородом воздуха или H_2O_2 до $MnO(OH)_2$; затем действуют каплей раствора бензидина; $MnO(OH)_2$ окисляет бензидин, и пятно синеет.

Обнаружение кобальта. При выполнении реакции на кобальт следует учитывать, что комплекс Co(SCN)_4^{2-} неустойчив, поэтому рекомендуется вводить большой избыток тиоционата. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на определенный участок хроматографической полоски наносят каплю насыщенного раствора NH_4NCS и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

Обнаружение хрома. Окисляют хром(III) в хром (VI). Для этого готовят в пробирке окислительную смесь: к капле 2M NaOH прибавляют каплю 3%-ного раствора H_2O_2 . Каплю смеси наносят на участок хроматограммы, соответствующий размещению зоны хрома и прибавляют каплю раствора бензидина. В присутствии хрома пятно синеет.

Контрольные вопросы:

- 1. Перечислите типы бумажной хроматографии в зависимости от способа движения растворителя?
- 2. Почему хроматографическая бумага не должна касаться стенок камеры для TCX, а место нанесения анализируемой пробы не погружают в элюент?
- 3. За счет каких сил происходит движение элюента в бумажной и тонкослойной хроматографии?
- 4. Как проводят количественное определение аналитов в бумажной и тонкослойной хроматографии?

Лабораторная работа №6

«Определение концентрации соли никеля методом осадочной хроматографии на бумаге»

Осадочная хроматография основана на реакциях взаимодействия разделяемых веществ ¢ осадителем. Различие В растворимости образующихся малорастворимых осадков обусловливает их разделение. Для хроматографии осадочной характерно не только последовательное образование осадков, обладающих различной растворимостью, многократное повторение процесса их образования и растворения.

Разделение смеси веществ методом осадочной хроматографии может осуществляться в колонке, в тонком слое или на бумаге. При рассмотрении поведения осадков в колонке или тонком слое принимают, что равновесие между раствором и осадителем, находящимся в твердой фазе, устанавливается практически мгновенно.

Различают два способа получения хроматограммы: раствор хроматографируемых веществ вводится в неподвижную фазу, в которой содержится осадитель, или же раствор осадителя вносится в твердую фазу, содержащую определяемые вещества.

Цель работы: определить содержание никеля в анализируемом растворе методом осадочной хроматографии на бумаге.

работы. Для получения осадочной хроматограммы Сущность хроматографическую бумагу пропитывают раствором осадителя И высушивают на воздухе. На подготовленную бумагу наносят каплю анализируемого раствора. По мере его впитывания образуется первичная хроматограмма, осадки анализируемых веществ в которой образуются в виде колец, располагающихся от центра к периферии, в порядке увеличения их растворимости. Для более полного разделения зон образующихся осадков промывают первичную хроматограмму растворителем получают И вторичную хроматограмму.

Методом осадочной хроматографии проводят как качественный анализ, так и количественный. В качественном анализе о присутствии на хроматограмме иона судят по характерной окраске продукта реакции его с осадителем. В количественном анализе содержание вещества определяют по измеренной площади хроматографических зон или методом сравнения интенсивности окраски зон.

Наиболее широкое применение получил экспресс-метод количественного определения веществ - пиковая осадочная хроматография на бумаге. В этом методе осадители берутся в таком количестве, чтобы в месте впитывания в бумагу пробы анализируемого раствора определяемые осаждались полностью и при развитии не хроматограммы переносились на новые участки бумаги, пропитанной осадителем. В результате из круговой зоны (пятна) при её промывании подвижным растворителем формируются зоны осадков в виде правильных пиков. При этом отмечается линейная зависимость высоты зоны пиков от концентрации определяемого иона. Это дает основание проводить количественное определение различных веществ.

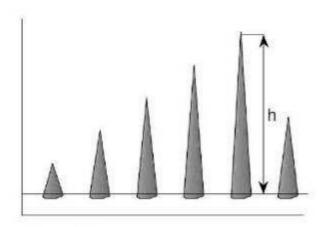
В настоящей работе этим методом определяется содержание никеля в растворе. Осадителем служит диметилглиоксим (ДМГ), который с ионом никеля образует розово-красный осадок внутрикомплексной соли диметилглиоксимата никеля.

Приборы и реактивы: фильтровальная бумага, пропитанная 0,1% раствором диметилглиоксима; микрошприцы объемом 1,0 мкл; стандартные растворы соли никеля с концентрацией от 0,005 до 0,250 М; подвижная фаза - 12% водный раствор глицерина; хроматографическая камера.

Ход работы:

Лист фильтровальной бумаги марки "синяя лента", предварительно пропитанный 0,1%-ным раствором диметилглиоксима и высушенный, помещают на поверхность из стекла. Графитовым карандашом на бумаге проводят две линии: линию погружения бумаги в подвижную фазу на расстоянии 0,5-1,0 см от нижнего края полосы бумаги и линию старта на расстоянии 2,0-2,5 см. На линии старта намечают необходимое количество точек (в зависимости от числа стандартных и определяемых растворов) на расстоянии 1,0-1,5 см друг от друга. В места, помеченные точками, наносят исследуемые растворы с помощью микрошприца: по 1 мкл стандартных растворов соли никеля с концентрацией от 0,005 до 0,250 моль/л и раствор с неизвестной концентрацией.

Получают круглые зоны розового цвета (диметилглиоксимат никеля) это первичная хроматограмма. Бумагу подсушивают на воздухе и помещают в хроматографическую камеру для развития хроматограмм. Камера представляет собой стакан емкостью 500 мл, на дно которого наливают подвижную фазу - 12% раствор глицерина в воде. Полоску бумаги закрепляют в штатив в вертикальном положении и опускают в раствор глицерина до линии погружения так, чтобы она не касалась стенок и дна камеры. Развитие хроматограммы происходит в течение 20-30 минут. Подвижный растворитель, поднимаясь по капиллярам бумаги, вымывает непрореагировавшие с осадителем в месте нанесения раствора ионы никеля и переносят их вверх к участкам бумаги, содержащим свежие порции диметилглиоксима, вследствие чего формируются зоны в виде правильных пиков вторичная хроматограмма. Через 30 минут вторичную хроматограмму вынимают из камеры, подсушивают на воздухе и отмечают карандашом вершины пиков зон. Затем измеряют высоту зон-пиков от центра круглой зоны до вершины зоны (рис. 4). Затем строят градуировочный график (рис. 5) в координатах: высота пика $(h, \, \text{см})$ количество вещества в объеме пробы (мкмоль) или концентрация раствора (моль/л).



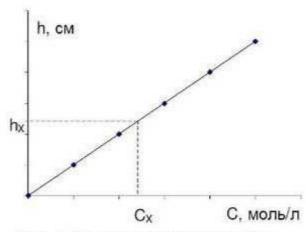


Рис. 4. Вторичная хроматограмма

Рис. 5. Градуировочный график

Зная высоту зоны-пика раствора соли никеля неизвестной концентрации (h_x) и используя градуировочный график, находят концентрацию раствора соли никеля (c_x) . Данные обработки хроматограммы заносят в таблицу:

№	h, см	с, моль/л
1		
2		

Контрольные вопросы:

- 1. На чем основан метод осадочной хроматографии на бумаге?
- 2. Перечислите способы получения хроматограммы в осадочной хроматографии?
- Опишите сущность метода пиковой осадочной хроматографии на бумаге?

Лабораторная работа №7

«Разделение железа(III), кобальта(II), никеля(II) и количественное определение железа(III)»

Цель работы: определить качественный состав смеси и количественное содержание железа(III) в ней.

Сущность работы. Разделение железа(III) и никеля(II) проводят методом распределительной хроматографии на бумаге. Он основан на способности этих ионов образовывать разные по устойчивости комплексные ионы с хлорид ионами и на разной их подвижности в системе «подвижный-неподвижный растворитель».

Комплексные ионы железа $[FeCl_4]^-$ продвигаются практически вместе с фронтом растворителя. За ними располагаются ионы кобальта и затем ионы никеля. Зону железа на хроматограмме вырезают и после экстракции определяют его содержание фотометрически в виде роданида железа.

Приборы и реактивы: хроматографическая камера - чашка Петри; микрошприц емкостью 10 мкл; пульверизатор; хроматографическая бумага диаметром 12 см; пинцет; стакан емкостью 50 мл; подвижный растворитель: *и*-бутанол, ацетон, концентрированная соляная кислота и вода (4:3:2:1); проявители: а) насыщенный ацетоновый раствор тиоцианата аммония; б) 1%-ный раствор диметилглиоксима в 10% растворе гидроксида аммония; в) тиоцианат аммония или калия, 4М раствор; мерные колбы емкостью 50,0 мл, 6 шт; стандартный раствор соли железа, содержащий 10 мкг/мл железа(III); соляная кислота, 2М раствор; фотоколориметр.

Ход работы:

На листе хроматографической бумаги размером 12x12 см вырезают полоску шириной не более 1 см («хвостик») и укорачивают его на 1,5 см (Внимание! Хроматографическую бумагу следует брать руками только за край листа!) Пробу исследуемого раствора объемом 10 мкл в 2-3 приема наносят в центр хроматографической бумаги у основания «хвостика», пользуясь микрошприцем. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм. На дно чашки Петри наливают 10-15 мл подвижного растворителя. Лист хроматографической бумаги с нанесенной пробой кладут на чашку Петри, опустив «хвостик» (не перегибая его основания) в растворитель и накрывают такой же чашкой Петри (рис. 6). Растворитель по «хвостику» поднимается на лист и

передвигается по бумаге радиально. Зоны приобретают форму расширенных дуг. Когда растворитель по бумаге пройдет 2/3 пути до стенок чашки Петри, развитие хроматограммы останавливают, т.е. вынимают ее и высушивают под тягой.

Для проявления хроматограммы ее опрыскивают из пуливеризатора насыщенным раствором тиоцианата аммония в ацетоне. Зона железа(III) красно-бурый, a кобальта(II) в голубой. окрашивается B После хроматограммы помощью кисточки смачивают подсушивания, аммиачным раствором диметилглиоксима участок бумаги между зоной кобальта(II) и стартовой линией. Проявляется зона никеля (II), окрашенная в малиновый цвет.

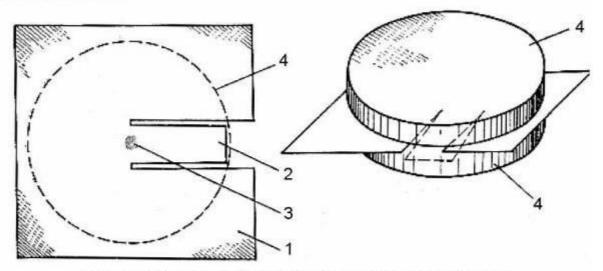


Рис. 6. Хроматографическая бумага (1), часть бумаги, опускаемая в растворитель (2), проба (3), чашка Петри (4).

Для количественного определения железа(III) окрашенную зону аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 3 мм. Оставшуюся часть хроматограммы приклеивают в лабораторный журнал. Вырезанную зону железа(III) помещают в стакан емкостью 50 мл, приливают 10 мл ацетона, 3 капли 2 М раствора НСІ и оставляют на 5-10 минут до обесцвечивания. Затем бумагу пинцетом вынимают из стакана, а раствор переливают в мерную колбу на 50 мл. Затем в стакан, в котором проводили извлечение железа(III) бумагу дважды промывают порциями дистиллированной воды по 10 мл. Промывные воды выливают в мерную колбу, добавляют 5 мл 4 М раствора NH₄SCN или KSCN, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем

измеряют оптическую плотность этого раствора на фотоколориметре в кюветах с 1=50 мм с использованием синего светофильтра (λ =480 нм). При измерении оптической плотности в качестве раствора сравнения используют следующий раствор: в колбу емкостью 50 мл приливают 10 мл ацетона, 3 капли 2 М раствора HC1, 5 мл 4 М раствора NH₄SCN или KSCN, разбавляют дистиллированной водой до метки.

Количество железа(III) в анализируемом растворе (в мкг) определяют по измеренной величине оптической плотности, используя градуировочный график $A=f(c_{Fe(III)})$.

Для построения градуировочного графика берут 5 мерных колб емкостью 50 мл, в которые отмеряют пипеткой 0,5 мл; 1,0 мл; 1,5 мл; 2,0 мл и 2,5 мл раствора соли железа(III), содержащий 10 мкг/мл железа(III). Затем в каждую из них приливают 5 мл 4 М раствора KSCN, 3 капли 2 М раствора HC1, 10 мл ацетона, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность этих растворов по отношению к раствору сравнения в кюветах с 1=50 мм с синим светофильтром ($\lambda=480$ нм). Строят градуировочный график в виде зависимости A от с_{Fe(III)}. Концентрация железа(III) в приготовленных растворах изменяется от 5 до 25 мкг/50 мл. Данные заносят в таблицу:

№ п/п	Объем стандартного раствора Fe(III), мл	Концентрация Fe(III), мкг/мл	Оптическая плотность (A, o.e.)
•••	***	•••	•••

Контрольные вопросы:

- 1. Почему следует избегать нанесения больших объемов пробы при хроматографировании на бумаге? Почему пятно пробы на стартовой линии в бумажной хроматографии должно иметь минимальные размеры?
- 2. Что будет при слишком малом времени хроматографирования на бумаге и при слишком большом?

Лабораторная работа №8

«Определение содержания спиртов методом ГЖХ»

Цель работы: приобретение навыков работы на газовом хроматографе, овладение способами качественной и количественной обработки полученных хроматограмм.

Задачи:

- получить хроматограмму смеси спиртов и провести качественный анализ хроматограмм по параметрам удерживания и относительному сигналу детектора с использованием стандартных соединений;
- провести количественный анализ смеси спиртов исходя из полученной хроматограммы методом внутренней нормализации.

Приборы и реактивы: газовый хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (катарометром) или с пламенно - ионизационным детектором (ДИП); колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, заполненная полиэтиленгликольадипинатом на диатомитовом кирпиче в количестве 15% от массы носителя; хроматографические микрошприцы на 1 и 10 мкл; исследуемая смесь из 3-5 спиртов; стандарты индивидуальных спиртов: этилового, изопропилового, пропилового, изобутилового, бутилового.

Ход работы:

1. Знакомство с устройством газового хроматографа.

Газовый хроматограф - это прибор, позволяющий проводить анализ сложных многокомпонентных смесей веществ с целью определения их состава. Блок-схема хроматографа приведена на рисунке ниже:

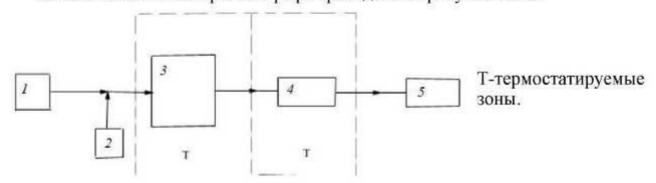


Рис. 7. Блок-схема устройства газового хроматографа

 Система подачи газа-носителя (подвижная фаза). Чаще всего это газовый баллон с инертным газом - гелием, аргоном, азотом.

- 2. Дозатор система ввода пробы. Представляет собой термостатированный испаритель, в который микрошприцем, шприцем или другим калиброванным устройством вводится заданный точный объем исследуемой смеси. Жидкие вещества, испаряясь, переходят в газообразную фазу, захватываются потоком газа носителя и поступают в колонку (3).
- 3. *Хроматографическая колонка* стеклянная или металлическая трубка диаметром от 2 до 4 мм и длинной от 0,5 до 10 м, заполненная сорбентом. В колонке происходит разделение компонентов смеси. Поскольку на сорбируемость веществ очень сильно влияет температура колонки термостатируют.
- 4. Детектор устройство, предназначенное для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются на регистрирующее устройство. Наиболее часто применяют детектор по теплопроводности (катарометр) и пламенно ионизационный детектор (ДИП). Для получения стабильных результатов детектор термостатируют.
- 5. Регистратор прибор, фиксирующий или записывающий электрический сигнал, поступивший с детектора. Чаще всего в качестве регистратора применяют самописец или персональный компьютер.

2. Получение хроматограмм смеси спиртов.

Анализ смеси спиртов в работе проводят, используя хроматограф с детектором по теплопроводности или с пламенно-ионизационным детектором. Включают прибор согласно инструкции. После установления температуры колонки 80°С, стабильной нулевой линии на хроматограмме в испаритель газового хроматографа вводят микрошприцем анализируемую пробу. Объем пробы для индивидуальных спиртов - 1.0 мкл, для анализируемой смеси - 5 мкл, если в качестве детектора используется катарометр. В случае ДИП объемы пробы соответственно 0.1 и 0.5 мкл.

Внимание! С микрошприцем необходимо обращаться бережно. Перед каждым дозированием анализируемого образца микрошприц несколько раз промывают этим веществом.

Ввод пробы осуществляют, прокалывая эластичную прокладку испарителя и опуская иглу до упора вниз. Одновременно с быстрым опусканием штуцера микрошприца отмечают момент ввода пробы и включают секундомер. При хроматографировании на хроматограмме тщательно фиксируют время удерживания (t_R) . Время отмечают в момент нахождения пера самописца в крайнем верхнем положении пика. Если пик не умещается на диаграммной ленте - изменяют диапазон записи на более грубый, делая соответствующую отметку на ленте самописца.

При выбранных условиях записывают не менее трех хроматограмм каждого из спиртов и анализируемой смеси.

3. Качественный анализ хроматограмм.

Идентификация индивидуальных спиртов в смеси.

Наиболее простыми и чаще используемыми на практике являются два способа идентификации:

- 1. идентификация путем сравнения параметров удерживания (t_R) компонентов смеси и стандартных образцов индивидуальных компонентов;
- 2. идентификация методом добавок.

При идентификации первым способом записывают хроматограмму анализируемой смеси веществ и дальше в тех же условиях хроматограммы каждого из предполагаемых компонентов смеси.

В данной работе, после полученной хроматограммы смеси спиртов, записывают отдельно хроматограммы этилового, изопропилового, пропилового, изобутилового, бутилового спиртов. Для получения этих хроматограмм в испаритель хроматографа микрошприцем вводят по 1.0 мкл этанола, изопропанола и пропанола, и по 3.0 мкл изобутанола и бутанола.

Всего должны получить 5 хроматограмм, на каждой из которых будет по одному пику, соответствующему введенному спирту. При получении хроматограмм тщательно фиксируют время удерживания соответствующего спирта (t_R) .

Совпадение времени удерживания (t_R) индивидуального спирта на его хроматограмме с временем удерживания одного из пиков на хроматограмме смеси указывает на то, что именно этот пик принадлежит данному веществу. Таким образом идентифицируют все пики на хроматограмме смеси спиртов. Общий вид хроматограммы представлен ниже:

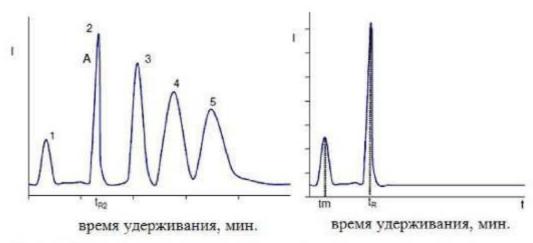


Рис. 8. Общий вид хроматограмм, полученных при проведении идентификации компонентов методом сравнения времени удерживания компонентов: а) хроматограмма исследуемой смеси; б) хроматограмма стандартного образца предполагаемого компонента смеси.

Данные заносят в таблицу:

Компонент	t_R , мин. для индивидуального вещества	t _R , мин. на хроматограмме смеси
Этиловый спирт		•••
	141	

Идентификация методом добавок.

При проведении качественного анализа этим способом после хроматографирования смеси определяемых веществ записывают в тех же условиях вторую хроматограмму с добавкой одного из предполагаемых компонентов.

Для этого в микрошприц набирают 5.0 мкл смеси спиртов и 1.0 мкл одного из индивидуальных спиртов, т.е. объем вводимой в хроматограф смеси составит 6 мкл. На полученных хроматограммах выясняют высота какого пика становится выше, чем на хроматограмме смеси. Проводят сопоставление хроматограмм смеси ДО И после прибавления индивидуального компонента. Увеличение высоты одного из пиков на хроматограмме смеси с добавкой свидетельствует о принадлежности его тому спирту, который выступал в качестве добавки. Таким образом хроматографируют смесь спиртов с добавкой всех компонентов и делают заключение о составе смеси.

Примерный вид хроматограммы представлен на рис. 9.



Рис. 9. Общий вид хроматограмм, получаемых при проведении идентификации компонентов методом добавок: а) хроматограмма исследуемой смеси; б) хроматограмма смеси с добавкой компонента 3;

в) хроматограмма смеси с добавкой компонента 5.

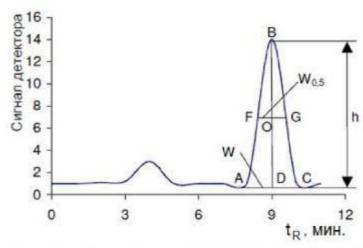
Проведя идентификацию всех спиртов в смеси и установив расположение их пиков на хроматограмме, переходят к количественной обработке хроматограммы.

4. Количественная обработка хроматограмм.

В данной работе на хроматограмме зафиксированы все компоненты, присутствующие в анализируемой пробе, и для анализа может быть применен наиболее простой метод количественного хроматографического анализа – метод внутренней нормализации.

Основными количественными параметрами хроматограммы являются площадь пика S или высота h.

Метод внутренней нормализации заключается в отнесении измеренного количественного параметра хроматографического пика (S_i , h_i) к суммарным количественным параметрам всех компонентов пробы ($\sum S_i$, $\sum h$). Перед проведением измерений простым карандашом по линейке проводят в основании пика касательную линию, соединяющую восходящую и нисходящую ветвь пика (AC):



Содержание компонентов в анализируемой смеси находят по формуле:

$$C_i(\%) = \frac{P_i}{\sum P_i} \cdot 100\%$$
,

где P_i – высота или площадь пика.

При проведении расчетов содержания спиртов в смеси этим способом необходимо определить площадь пика (S_i) каждого из компонентов на хроматограмме по формуле:

$$S_i = W_{0.5} \cdot h_i$$
,

где h_i - высота пика, см; $W_{0.5}$ - ширина пика на полувысоте, см.

Полученные результаты оформляют в виде таблицы:

Компонент	Площадь хроматографического пика S, см ²	Содержание компонента в смеси, %
Этиловый спирт	9.00e	***
***	(A) + A	***

Контрольные вопросы:

- 1. Величина сигнала каких детекторов в газовой хроматографии зависит от природы газа-носителя?
- 2. Приведите примеры неподвижных фаз в газотвердофазной и газожидкостной хроматографии?
- 3. Перечислите основные методы количественного хроматографического анализа.
- 4. Какие преимущества дает программирование температуры в газовой хроматографии?

Лабораторная работа №9

«Определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси методом обращенно-фазовой ВЭЖХ»

Разделение бензола, нафталина и антрацена методом ВЭЖХ – пример разделения высококипящих органических веществ, трудно разделяемых газовой хроматографией. Определение этих компонентов важно для оценки качества горючего.

Цель: качественное и количественное определение состава многокомпонентной системы методом ВЭЖХ.

Задача: определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Сущность работы. В основу разделения бензола, нафталина и антрацена положено увеличение удерживания органических веществ неполярной неподвижной фазой (гидрофобным силикагелем C_{18}) с ростом гидрофобности при увеличении числа ароматических колец в молекуле соединения. Детектирование аналитов осуществляется в микрокювете хроматографа при заранее выбранной длине волны, соответствующей максимуму поглощения определяемых веществ.

Приборы и реактивы: ацетонитрил для ВЭЖХ 0 класса, растворы сравнения бензола, нафталина и антрацена в ацетонитриле с концентрацией веществ 25 мкг/мл, анализируемая смесь бензола, нафталина и антрацена, жидкостный хроматограф с УФ детектором и колонкой для ОФ-ВЭЖХ.

Условия хроматографирования:

- подвижная фаза: ацетонитрил:вода (75:25);
- длина волны детектора: 254 нм;
- объем вводимой пробы: 5 мкл;
- скорость элюирования: 150 мкл/мин.

Ход работы:

Включают хроматограф в сеть и прогревают его в течение 30 мин, в это же время пропускают подвижную фазу через колонку для ее кондиционирования. Далее в хроматограф поочередно вводят растворы сравнения бензола, нафталина и антрацена и определяют их времена удерживания и исправленные времена удерживания.

Хроматографируют образец анализируемой смеси и идентифицируют полученные пики по времени удерживания. По

хроматограмме анализируемой смеси рассчитывают число теоретических тарелок для разделяемых веществ, их коэффициенты селективности и разрешение для соседних пиков.

Определяют содержание компонентов в анализируемой смеси методом градуировочного графика. Для построения градуировочного графика хроматографируют не менее четырех растворов сравнения определяемого соединения в интервале концентраций 5 – 25 мкг/мл.

Все полученные результаты заносят в таблицу: Хроматографические параметры соединений

Вещество	t_R	t_R^{\prime}	N	α
Бензол				
Нафталин				
Антрацен				

Контрольные вопросы:

- 1. Приведите примеры неподвижных фаз в адсорбционной ВЭЖХ?
- 2. Почему в жидкостной хроматографии предпочитают подвижные фазы с низкой вязкостью?
- 3. Что такое градиентное элюирование?
- 4. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ?

Лабораторная работа №10

«Определение бензойной и сорбиновой кислот методом ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием

в газированных напитках»

Интенсивное развитие пищевой промышленности широкому использованию пищевых добавок при производстве продукции. Пищевые добавки оте» природные или искусственные (синтезированные) вещества, преднамеренно вводимые в пищевые продукты с целью их сохранения и (или) придания им заданных свойств». Особое место среди пищевых добавок занимают консерванты – вещества, продлевающие срок хранения продуктов и защищающие их от порчи, вызываемой микроорганизмами (бактерии, плесневые грибы, дрожжи). Наиболее часто используемыми и разрешенными синтетическими консервантами являются бензойная кислота (С₆H₅COOH, E210), бензоат $(C_6H_5COONa, E211),$ сорбиновая натрия $(CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH, E200)$ и ее соли. Для этих веществ установлены максимально допустимые концентрации, значения которых для различных продуктов питания составляют от 150 до 2000 мг/кг продукции.

Стандартизованные способы раздельного определения бензойной и сорбиновой кислот основаны на извлечении их из пищевых продуктов путем перегонки с водяным паром и последующем количественном спектрофотометрическом определении. Однако спектрофотометрическое определение бензойной и сорбиновой кислот не отличается высокой селективностью, поскольку их спектры поглощения перекрываются со спектрами поглощения других органических компонентов.

В современном анализе пищевых продуктов ведущую роль играют методы хроматографии, сочетающие разделение и определение компонентов, что обеспечивает селективность, высокую чувствительность и универсальность при идентификации и оценке количественного содержания отдельных органических веществ в сложных смесях. Жидкостная хроматография в отличие от газовой при определении сорбиновой и бензойной кислот не требует проведения дериватизации и других стадий пробоподготовки, позволяя анализировать, например, газированные и фруктовые напитки.

Цель: качественное и количественное определение состава реального объекта методом ВЭЖХ.

Задача: определение кофеина, бензойной и сорбиновой кислот в газированной воде методом ОФ ВЭЖХ с УФ-детектированием.

Приборы и реактивы: жидкостный хроматограф с УФ детектором и колонкой для ОФ-ВЭЖХ, ацетонитрил для ВЭЖХ 0 класса, кофеин, сорбат калия, бензойная кислота, 0,1 М раствор гидроксида натрия, ацетатнонатриевый буферный раствор рН 4,7.

Условия хроматографирования:

- подвижная фаза: ацетонитрил: 50 мМ ацетатно-натриевый буферный раствор с рН 4,7 (80:20);
- длина волны детектора: 230 нм;
- объем вводимой пробы: 15 мкл;
- скорость элюирования: 150 мкл/мин.

Ход работы:

Предварительно готовят подвижную фазу и дегазируют ее в течение 5 мин на ультразвуковой ванне. Готовят хроматограф к работе согласно

инструкции: прогревают дейтериевую лампу детектора в течение 30 мин, в это же время через колонку пропускают подвижную фазу для кондиционирования колонки.

Готовят исходные растворы компонентов с концентрацией 1 г/л для построения градуировочных графиков растворением точных навесок в мерных колбах емкостью 50,0 мл. В колбу, содержащую бензойную кислоту, вносят 2,5 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Компонент	Навеска, г
Бензойная кислота	0,1000
Сорбат калия	0,0670
Кофеин	0,1000

Рассчитывают точную концентрацию компонентов в исходных растворах. Готовят три образца сравнения, внося соответствующие аликвоты исходных растворов в мерные колбы:

N₂	Мерная	Объем исходного раствора, мл (разведение)		
	колба, мл	Бензойная	Сорбиновая	Кофеин
раствора	KOJIOa, MJI	кислота	кислота	Кофсин
1	100,0	5,00 (1:20)	1,00(1:100)	1,00(1:100)
2	50,0	5,00 (1:10)	2,00(1:25)	2,00(1:25)
3	25,0	¹ 5,00 (1:5)	5,00 (1:5)	5,00 (1:5)

Рассчитывают концентрации компонентов в образцах сравнения, учитывая концентрацию в исходном растворе и разведение. Заносят данные в таблицу:

Данные для построения градуировочных зависимостей

	- 4	I V V I	
Соединение	№ раствора	Концентрация,	Площадь пика,
Сосдинение	мұ раствора	мг/л	o.e.
Кофеин	1		
	2		
	3		
Бензойная	1		
кислота	2		
	3		
Сорбиновая	1		
кислота	2		
	3		

Хроматографируют приготовленные смеси. Определяют время удерживания, высоту и площадь пика каждого компонента, учитывая

порядок элюирования компонентов с колонки: кофеин, бензойная кислота, сорбиновая кислота.

По полученным данным рассчитывают среднее время выхода компонента и доверительный интервал его изменения, строят градуировочные графики зависимости «площадь пика – концентрация» либо аппроксимируют зависимости методом наименьших квадратов и находят уравнения градуировочных графиков. Полученные результаты заносят в таблицу:

Времена удерживания и уравнения градуировочных зависимостей

Соединение	Время удерживания,	Уравнение
Сосдинение	мин.	градуировочной прямой
Кофеин		
Бензойная кислота		
Сорбиновая кислота		

Хроматографируют анализируемый напиток. Идентифицируют пики кофеина, бензойной и сорбиновой кислот по временам удерживания. Определяют площади хроматографических пиков компонентов и рассчитывают их содержание из ранее полученных градуировочных зависимостей. Полученные значения сравнивают с приведенными данными на этикетке.

Контрольные вопросы:

- 1. Сравните размеры хроматографических колонок в газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии?
- 2. сравните скорость потока подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии?
- 3. Как повысить элюирующую силу подвижной фазы в обращеннофазовой ВЭЖХ?
- 4. Каким способом и для чего дегазируют подвижную фазу в ВЭЖХ?

Лабораторная работа №11 «Определение содержания парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты в таблетках «Цитрамон П» методом ВЭЖХ»

В состав лекарственных препаратов может входить один или несколько активных компонентов. Одним из примеров

многокомпонентных смесей служат популярные таблетки от головной боли «Цитрамон П», лечебный эффект которых основан на комплексном воздействии на организм парацетамола, кофеина и ацетилсалициловой кислоты. Известно, что любое лекарство прежде чем попасть потребительский рынок, проходит длительную процедуру сертификации, включающую разработку технологии производства, качественного и количественного контроля, проведение испытаний на животных, клинические испытания, внесение в госреестр. Становится понятным, почему при производстве лекарственных средств необходимо постоянно контролировать как качество используемого сырья, так и точное количество активных компонентов. Иначе, при несоблюдении этих параметров лекарство может оказаться малоэффективным или попросту бесполезным, а в худшем случае даже вредным для здоровья больных.

Цель: определение содержания парацетамола, кофеина и кислоты ацетилсалициловой в фармацевтическом препарате Цитрамон П.

Приборы и реактивы: жидкостный хроматограф с УФ детектором и колонкой для ОФ-ВЭЖХ, ацетонитрил для ВЭЖХ 0 класса, кофеин, парацетамол, ацетилсалициловая кислота.

Условия хроматографирования:

- подвижная фаза: ацетонитрил:вода (80:20);
- длина волны детектора: 230 нм и 260 нм;
- объем вводимой пробы: 2 мкл;
- скорость элюирования: 170 мкл/мин.

Ход работы:

Приготовление рабочего стандартного раствора (РСО).

В мерную колбу объёмом 25 мл вносят 0,015 г кофеина, прибавляют 10 мл ацетонитрила, помещают в ультразвуковую баню на 10-15 мин, объём раствора дистиллированной водой перемешивают. 0,005 г парацетамола, 0,005 г кислоты ацетилсалициловой помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 10 мл 10-15 мин, помещают в ультразвуковую баню на раствора кофеина, доводят объём прибавляют 1 ΜЛ раствора дистиллированной водой.

Подготовка исследуемого образца и выполнение хроматографического анализа.

Десять таблеток «Цитрамона П» взвешивают, определяют среднюю массу одной таблетки, помещают в фарфоровую ступку и растирают с помощью фарфорового пестика. На аналитических весах взвешивают 0,055 г порошка растёртых таблеток и переносят в мерную колбу объёмом 25 мл, прибавляют 10 мл ацетонитрила, колбу помещают в ультразвуковую баню на 20-25 минут, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, помещают в ультразвуковую баню на 5 минут. Затем фильтруют и выдерживают суспензию 5 минут без перемешивания. С помощью градуированной пипетки на 1 мл отбирают надосадочной жидкости, которую помещают в емкость хроматографа для взятия пробы.

Включают хроматограф, прогревают 30 минут и уравновешивают колонку подвижной фазой до достижения стабильной базовой линии. Вводят в инжектор хроматографа 2 мкл раствора РСО и элюируют 10 минут при двух длинах волн с установленными выше параметрами хроматографирования. Регистрируют хроматограмму. Хроматографирование раствора РСО повторяют ещё дважды. По трём параллелям определяют среднее время удерживания, площади (высоты) хроматографических пиков парацетамола, кофеина кислоты ацетилсалициловой. Вводят в хроматограф испытуемый раствор таблеток «Цитрамон Π ». Регистрируют хроматограмму.

Сравнивают хроматограммы, полученные при разных длинах волн для стандартного и анализируемого растворов. Из соотношения площадей, времен удерживания идентифицируют и находят количественное содержание кофеина, парацетамола и ацетилсалициловой кислоты в фармацевтическом препарате «Цитрамон П». Полученные результаты заносят в таблицу:

Соединение	Время удерживания,	Содержание,
	мин.	мкг/таблетка
Кофеин		
Парацетамол		
Ацетилсалициловая		
кислота		

Контрольные вопросы:

- 1. Какие типы детекторов наиболее часто применяют в ВЭЖХ?
- 2. На чем основан выбор длинны волны при определении аналитов в $B \ni \mathcal{K} X \, c \, V \Phi$ детектором?
- 3. Приведите принципиальную схему жидкостного хроматографа?

8. ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Хроматография – это процесс:

- А. Разделения смесей веществ, основанный на химическом взаимодействии разделяемых компонентов со второй контактирующей фазой.
- В. Разделения смесей веществ, основанный на количественных различиях в поведении разделяемых компонентов при их непрерывном перераспределении между двумя контактирующими фазами, одна из которых неподвижна, а другая имеет постоянное направление движения.
- С. Разделения смесей веществ, основанный на необратимом смешивании разделяемых компонентов во второй контактирующей фазе.

2. Хроматографический метод анализа является методом:

- А. Качественного анализа.
- В. Количественного анализа.
- С. И качественного, и количественного анализа.

3. Хроматографический метод анализа является:

- А. Физическим методом анализа.
- В. Физико-химическим методом анализа.
- С. Химическим методом аналиаза.

4. По принципу взаимодействия разделяемых компонентов смеси со структурными компонентами неподвижной фазы выделяют хроматографию:

- А. Аффинную.
- В. Распределительную.
- С. Тонкослойную.
- D. Адсорбционную.
- Е. Колоночную.
- F. Препаративную.
- G. Осадочную.

5. По расположению неподвижной фазы выделают хроматографию:

- А. Колоночную.
- В. Бумажную.
- С. Препаративную.
- D. Аналитическую.
- Е. Плоскостную.

6. По сфере применения выделают хроматографию:

- А. Осадочную.
- В. Препаративную.
- С. Тонкослойную.
- D. Распределительную.
- Е. Аналитическую.
- F. Разделительную.

7. Сопоставьте вид хроматографии и принцип взаимодействия разделяемых компонентов и неподвижной фазы, на котором он основан:

1. Адсорбционная.

- 2. Осадочная.
- 3. Аффинная.
- 4. Ионообменная.
- 5. Лигандообменная.
- Образование малорастворимых соединений с различной степенью растворимости.
- В. Взаимодействие "антиген-антитело".
- С. Образование комплексных соединений с различной константой нестойкости.
- Разделение за счёт различного заряда разделяемых молекул.
- Е. Сорбция и десорбция.

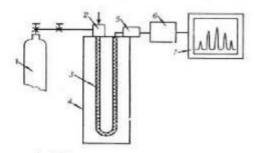
8. К плоскостной хроматографии относятся:

- А. Тонкослойная хроматография.
- В. Газо-жидкостная хроматография.
- С. Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография.
- Высокоэффективная жидкостная хроматография.
- Е. Бумажная хроматография.

9. К колоночной хроматографии относятся:

- А. Тонкослойная хроматография.
- В. Газо-жидкостная хроматография.
- С. Сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография.
- Высокоэффективная жидкостная хроматография.
- Е. Бумажная хроматография.

10. Обозначьте детали на приведённой ниже блок-схеме газового хроматографа:



- А. Инжектор.
- В. Термостат.
- С. Колонка.
- D. Детектор.
- Е. Интегратор.
- Г. Преобразователь сигналов.
- G. Емкость с газом-носителем.

11. В газовой хроматографии применяются следующие типы колонок:

- А. Насадочные.
- В. Ионообменные.
- С. Капиллярные.
- D. Металлические.

12. Выберите газы, которые не используются в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы:

- А. Гелий.
- В. Ксенон.
- С. Кислород.
- D. Азот.
- Е. Метан.
- F. Ацетилен.
- G. Apron.

13. Выберите газы, которые могут использоваться в газовой хроматографии в качестве подвижной фазы:

- А. Гелий.
- В. Ксенон.
- С. Кислород.
- D. Азот.
- Е. Метан.
- F. Ацетилен.
- G. Apron.

14. Выберите типы детекторов, применяемых в газовой хроматографии:

- А. Пламенно-ионизационный детектор.
- В. Детектор по светорассеянию.
- С. УФ-спектрофотометрический детектор.
- D. Кондуктометрический детектор.
- Е. Детектор по теплопроводности.
- F. Электронозахватный детектор.
- G. Масс-селективные детекторы.
- Н. Полярографический детектор.

15. На измерении степени силы тока в плазме пламени при сгорании веществ в токе водорода основан принцип действия:

- А. Фотоионизационного детектора.
- В. Детектора по теплопроводности.
- С. Пламенно-ионизационного детектора.
- D. Электрохимического детектора.
- Е. Амперометрического детектора.

16. Методом газовой хроматографии можно разделять вещества:

- А. Газообразные.
- В. Летучие.
- С. Водные растворы.
- D. Термостабильные.
- Е. Термолабильные.

17. В зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз в методе ВЭЖХ выделяют следующие подвиды:

- А. Нормально-фазовая хроматография.
- В. Ионообменная хроматография.
- С. Распределительная хроматография.

- D. Адсорбционная хроматография.
- Е. Обращённо-фазовая хроматография.

18. В качестве подвижной фазы в обращённо-фазовой ВЭЖХ используют:

- А. Метанол.
- В. Гексан.
- С. Толуол.
- D. Ацетонитрил.
- Е. Этилацетат.
- F. Изопропанол.
- G. Буферные растворы.

19. В качестве подвижной фазы в нормально-фазовой ВЭЖХ используют:

- А. Метанол.
- В. Гексан.
- С. Толуол.
- D. Ацетонитрил.
- Е. Этилацетат.
- F. Изопропанол.
- G. Буферные растворы.

20. К селективным детекторам в ВЭЖХ относятся:

- А. Флуориметрический.
- В. Масс-селективный.
- С. Рефрактометрический.
- D. Кондуктометрический.
- Е. Амперометрический.
- F. УФ-спектрофотометрический.
- G. Фотодиодноматричный.

21. К неселективным детекторам в ВЭЖХ относятся:

- А. Флуориметрический.
- В. Масс-селективный.
- С. Рефрактометрический.
- Кондуктометрический.
- Е. Амперометрический.
- F. УФ-спектрофотометрический.
- G. Фотодиодноматричный.

22. Основные практические отличия УФ-спектрофотометрического детектора в ВЭЖХ от фотодиодноматричного:

- А. Возможность измерять испускание света.
- В. Возможность регистрации сигнала при нескольких длинах волн.
- С. Возожность измерять светорассеяние.
- Возможность регистрации спектра поглощения разделяемых веществ.
- Е. Более высокая чувствительность.

23. Газовая хроматография в фармацевтическом анализе не применяется для:

- А. Анализа подлинности.
- В. Определения специфических примесей.

- С. Количественного определения.
- Разделения анализируемой смеси с целью проведения дальнейшего анализа.
- Е. Анализа остаточных органических растворителей.

24. Высокоэффективная жидкостная хроматография в фармацевтическом анализе применяется для:

- А. Анализа подлинности.
- В. Количественного определения.
- С. Анализа чистоты.
- Биоаналитических исследований.
- Е. Токсикологических исследований.

25. При использовании масс-селективных детекторов в жидкостной хроматографии применяются следующие способы ионизации:

- А. Электроспрей.
- В. Электронная ионизация.
- С. Химическая ионизация.
- D. Направленный электронный удар.
- Е. Термоспрей.

26. При использовании масс-селективных детекторов в газовой хроматографии применяются следующие способы ионизации:

- А. Электроспрей.
- В. Электронная ионизация.
- С. Химическая ионизация.
- D. Направленный электронный удар.
- Е. Термоспрей.

27. В масс-селективных детекторах в газовой и жидкостной хроматографии используются следующие анализаторы:

- А. Электроспрей.
- В. Ионная ловушка.
- С. Квадруполь.
- D. Электронзахватный.
- Е. Времяпролётный.
- F. Тройной квадруполь.

28. Величина, характеризующая количество повторяемых взаимодействий компонентов разделяемой смеси с неподвижной фазой называется:

- А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
- В. Фактор ассиметрии.
- С. Фактор симметрии.
- D. Фактор разделения.
- Е. Число теоретических тарелок.
- F. Индекс Ковача.

- 29. Величина, характеризующая длину участка колонки, на который приходится один акт взаимодействия компонента разделяемой смеси с неподвижной фазой называется:
 - А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
 - В. Фактор ассиметрии.
 - С. Фактор симметрии.
 - D. Фактор разделения.
 - Е. Число теоретических тарелок.
 - F. Индекс Ковача.

30. Метод хроматографии был изобретён:

- А. М. В. Ломоносовым.
- В. А. И. Несмеяновым.
- С. М. С. Цветом.
- D. А. Эйнштейном.
- Е. А. Мартином и М. Сингом.
- 31. Безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки, называется:
 - А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
 - В. Фактор ассиметрии.
 - С. Фактор удерживания.
 - D. Фактор разделения.
 - Е. Число теоретических тарелок.
 - F. Индекс Ковача.
- 32. Безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания, называется:
 - А. Высота эквивалентная теоретической тарелке.
 - В. Коэффициент селективности.
 - С. Фактор удерживания.
 - D. Фактор разделения.
 - Е. Число теоретических тарелок.
 - F. Индекс Ковача.
- 33. Время от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика, называется:
 - А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
 - В. Мёртвое время.
 - С. Абсолютное время удерживания.
- 34. Время от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора, называется:
 - А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
 - В. Мёртвое время.
 - С. Абсолютное время удерживания.

35. Абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени, называется:

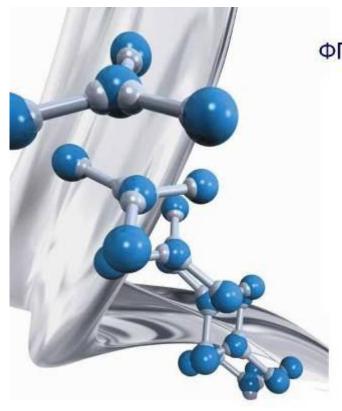
- А. Исправленное (приведённое) время удерживания.
- В. Мёртвое время.
- С. Абсолютное время удерживания

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Беккер Ю. Хроматография инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009.
- 2. Хенке Х. Жидкостная хроматография. М.: Техносфера, 2009.
- 3. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии В 2-х книгах. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2004.
- 4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера М.: Мир, 2004.
- 5. Прикладной химический анализ: Практическое руководство. // Под ред. Т.Н. Шеховцовой, О.А. Шпигуна, М.В. Попика. М.: Изд-во МГУ, 2010.
- 6. Сычев К.С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Техносфера, 2010.
- 7. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбатсорбент-элюент в жидкостной хроматографии – Воронеж, 2003.
- 8. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Пер. с англ. // Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982.
- 9. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: Учеб. пособие для ВУЗов // В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; под ред. Ю.А. Золотова. М: Высшая школа. 2002.
- 10. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983.
- 11. Сычев С.Н., Сычев К.С., Гаврилина В.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография на микроколоночных хроматографах серии "Миллихром". Орел, 2002.
- 12. Шпигун О.А, Золотов Ю.А. Ионная хроматография. М.: МГУ, 1990.
- 13. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие по специальному курсу. // Под ред. О.А. Шпигун М.: МГУ, 2007.
- 14. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1970.
- 15. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. С-Пб.: Химиздат, 2005.
- 16. Сверхкритическая флюидная хроматография. // Под ред. Р. Смита. М.: Мир, 1991.

17. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа. Воронеж, 2000. Хроматографические методы анализа. Лабораторный практикум. Авторсоставитель: Е.Н. Грибанов. Учебно-методическое пособие – ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет», г.Орел: Изд-во ОГУ, 2015 г. - 65 с.

Подписано в печать 29.09, 2015. Формат 60х80 1/16
Печатается на ризографе. Бумага офсетная
Гарнитура Times. Объем 4,06 п.л. Тираж 250 экз., Заказ №784
Отпечатано с готового оригинал – макета на полиграфической базе
редакционно-издательского отдела
ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»
302026, г. Орел, ул. Комсомольская, д. 95
Тел./факс (4862)74-09-30



ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»

Дом творчества №3 г Орла

ЮСНИШ «Основы нанохимии»

ОБЗОРНАЯ ЛЕКЦИЯ

От массивного тела к атому: эволюция или революция...?



к.х.н. Грибанов Е.Н.

План лекции:

- 1. Введение: от макротела до атома.
- 2. Историческая справка:
 - «Там внизу полно места». Р. Фейнман.
- 3. Инструменты исследования свойств нанообъектов.
- 4. Размерные эффекты.
- 5. Заключение.

«Кроме таких больших планет, как Земля... существуют еще сотни других и среди них такие маленькие, что и в телескоп трудно разглядеть...»

Антуан де Сент-Экзюпери «Маленький принц»



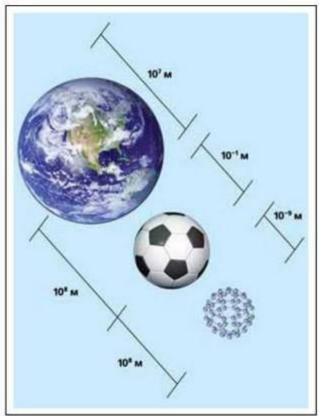
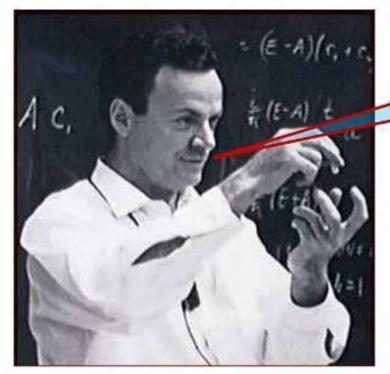


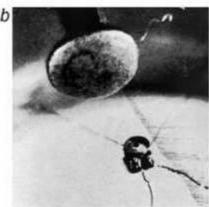
Рис. 1. Соотношение диаметров Земли (≈ 10^7 м), футбольного мяча (≈ 10^{-1} м) и молекулы C_{60} (≈ 10^{-9} м = 1 нм).





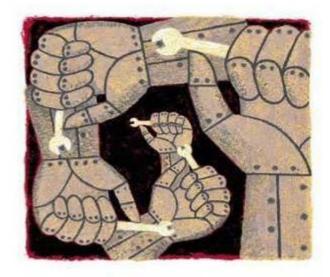
There's plenty of room at the bottom





Р. Фейнман (1959)

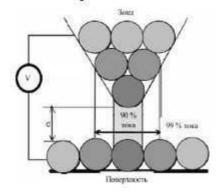
Ричард Фейнман накануне 1960 г. в лекции перед студентами Калтеха предсказал целесообразность и неизбежность наноминиатюризации технологий «Там внизу полно места». Лекция паразила всех алгоритмом построения наноробота «сверху вниз» для чего достаточно создать и запустить механизм, способный воспроизвести и запустить собственную уменьшенную копию.

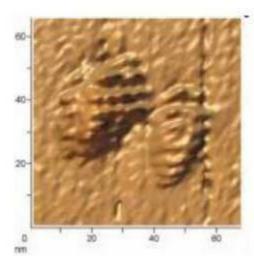


Инструменты исследования свойств нанообъектов

Сканирующая зондовая микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп





Атомно-силовой



Магнитно-силовой



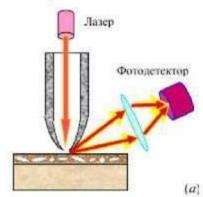
Электросиловой

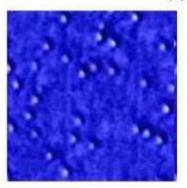


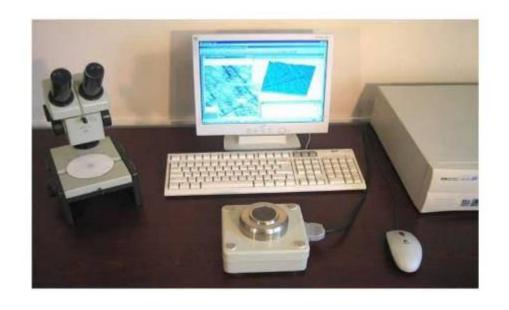
Термический



 Ближнепольный оптический сканирующий микроскоп



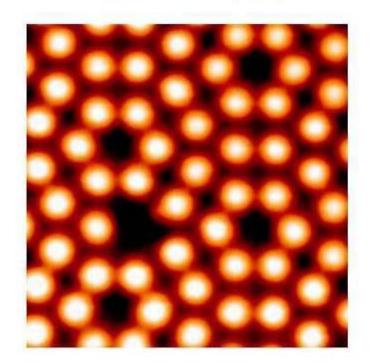




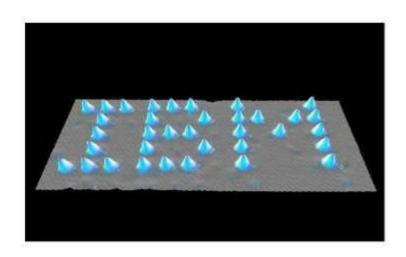


СММ-2000 (г. Зеленоград)

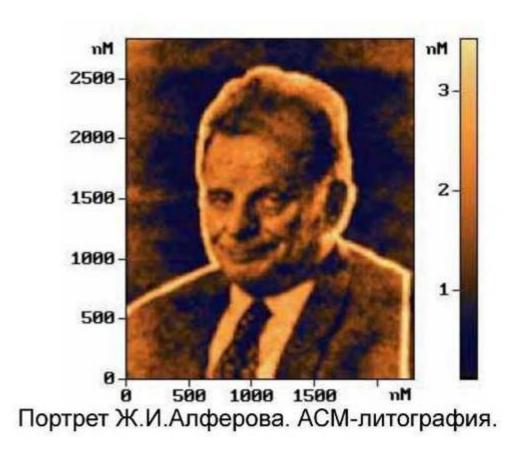
NanoEducator, NT-MDT



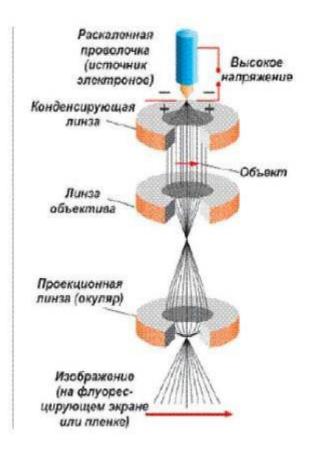
Атомы кремния с увеличением 100 млн. крат В 1985 г. в США получен патент, в котором описывалась возможность переноса атомов с острия зонда СТМ на образец.В 1990 г. сотрудники IBM сложили из 35 атомов ксенона название компании на пластинке из никеля. Операция заняла 22 часа при температуре -273°C. После нагрева до -230°C буквы испарились.



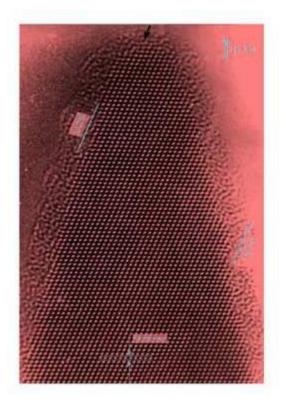
В настоящее время существует несколько способов перемещения и сборки наноструктур из отдельных атомов и молекул с помощью зондовых микроскопов.



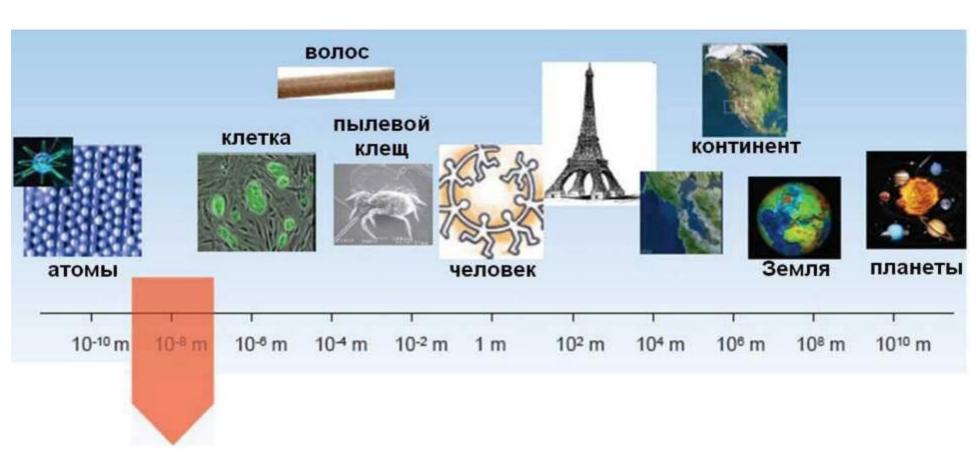
В 1932 году немецкие учёные М. Кнолль и Э. Руска построили первый микроскоп, применив магнитные линзы для фокусировки электронов. Этот прибор был предшественником современного просвечивающего электронного микроскопа.



Электроны, испскаемые нагретой вольфрамовой нитью, проходят через электроннную линзу-конденсор, регулирующую интенсивность потока излучения, и освещают поверхность образца, а затем через линзу-объектив проецируются на люминесцентный экран, позволяющий преобразовать «электронную тень» в обычное изображение.



Изображение кремниевого ультраострия в просвечива ющем микроскопе. Каждая точка -это ряд атомов,перпендикулярных плоскости снимка.



какие объекты???

Классификация объектов:

2D – тонкие пленки (углеродные и неуглеродные);

1D – нанотрубки (вискеры);

OD – наночастица (квантовая точка).

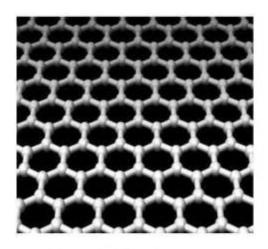
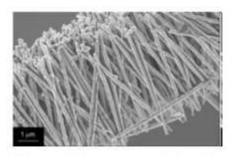


Рис. 2 Графен



Puc.3 Вискеры Fe_2O_3

Наночастица – частица, размер которой меньше 100 нм. Наночастицы, размер которых меньше 10 нм, называют нанокластерами (до 1000 атомов)

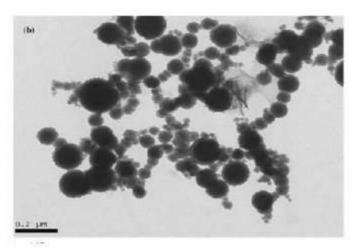
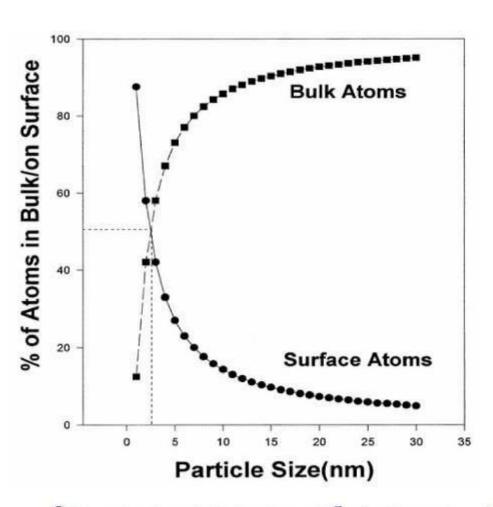


Рис. 3. Скопление кластеров железа

Размерные эффекты

Особенности перехода от макротела

к нанообъекту



Соотношение атомов в объеме и на поверхности

из 1го начала термодинамики

$$dU = TdS - Vdp - \sigma d\Sigma,$$

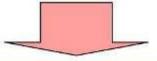
где σ - поверхностное натяжение или поверхтностная плотность свободной энергии (мДж/м²),

Σ - площадь поверхности частицы (м²)

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma d\Sigma$$

при p,T=const
$$dG = \sigma d\Sigma$$

$$\Sigma = 4\pi R^2$$

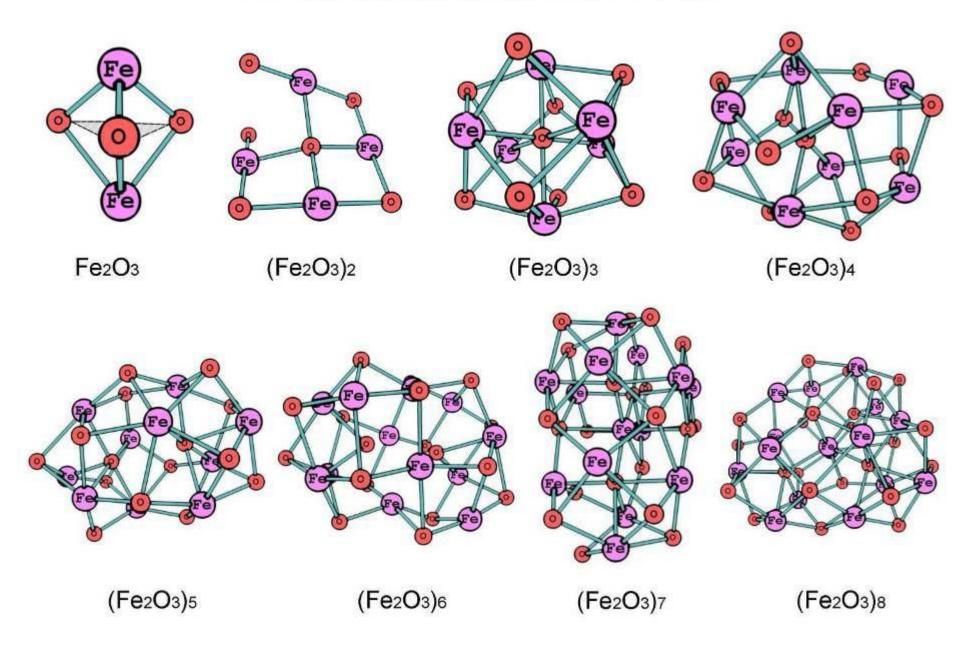


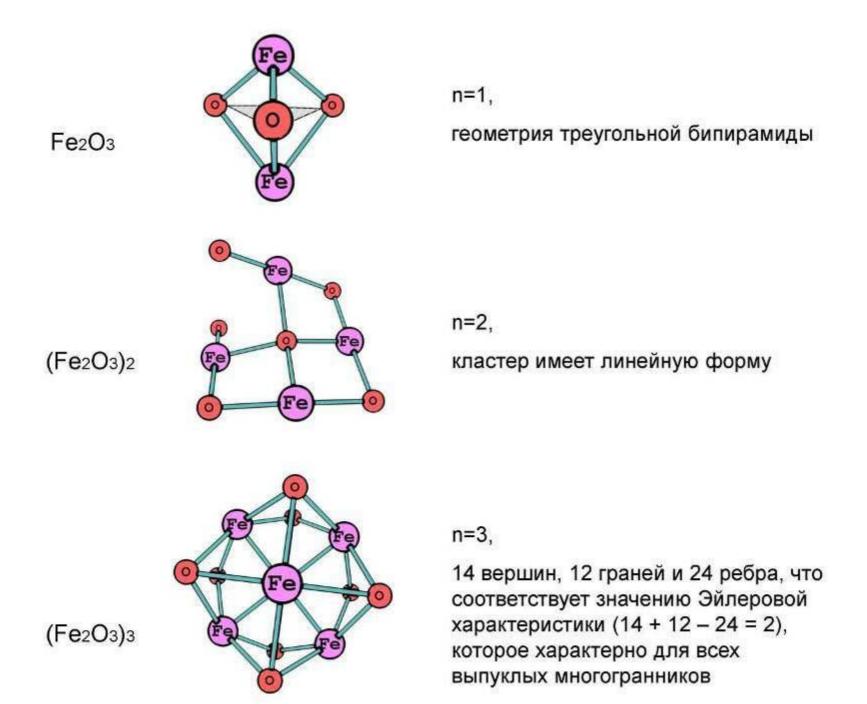
с уменьшением размера частиц избыточная энергия увеличивается

магнитные свойства

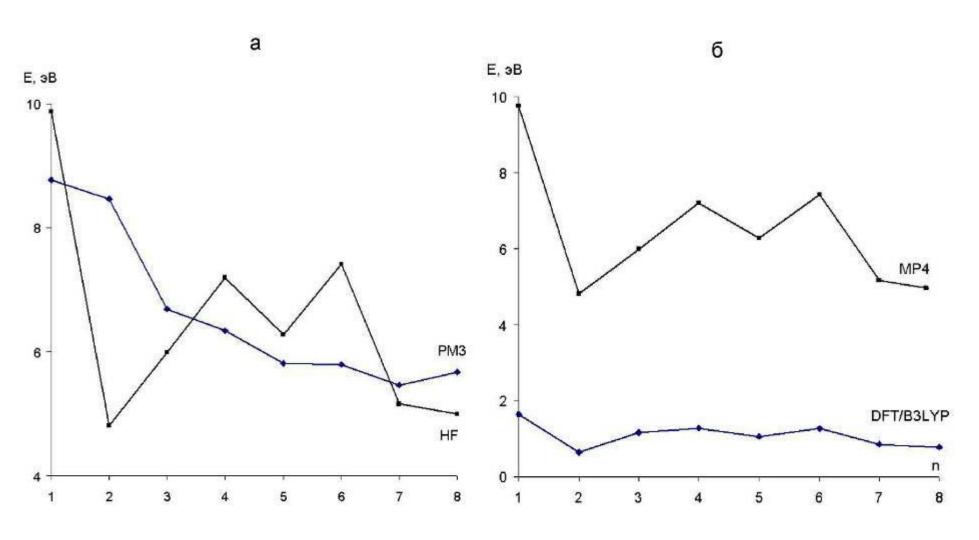


ГЕОМЕТРИЯ кластеров (Fe₂O₃)_n



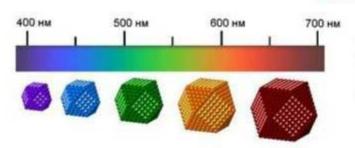


Эволюция ширины запрещенной зоны



Зависимость ширины энергии запрещенной зоны от количества атомов в кластере а) методы РМЗ и HF б) DFT и MP4.

Оптические свойства



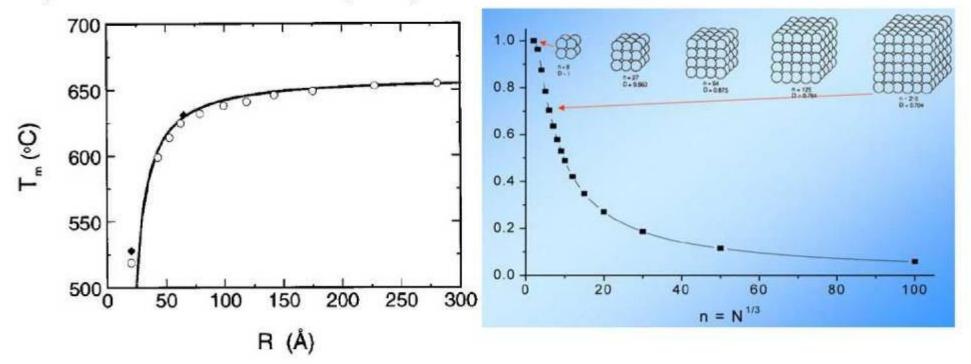
Квантовые точки на основе ZnS,CdS,ZnSe в зависимости от размера флуоресцирует в УФ области, CdSe,CdTe в видимой, PbS,PbSe,PbTe в ИК-области.

Благодаря гидрофобной органической оболочке коллоидные квантовые точки могут быть растворены в любых неполярных растворителях, а при соответствующей модификации- в воде и спиртах.



Температура плавления

При уменьшении размеров частицы изменяются её термодинамические характеристики. Например, температура её плавления становится гораздо ниже, чем у образцов обычного размера. На рисунке показано, как изменяется температура плавления наночастиц из алюминия при уменьшении их размеров. Видно, что температура плавления частицы размером 4 нм на 140°С меньше, чем у образца алюминия обычных размеров.

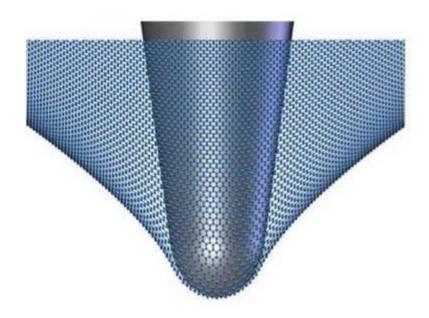


Так, при уменьшении диаметра наночастиц из олова до 8 нм их температура плавления падает на 100°C (от 230°C до 130°C). При этом самое большое падение температуры плавления (более чем на 500°C) было обнаружено у наночастиц золота.

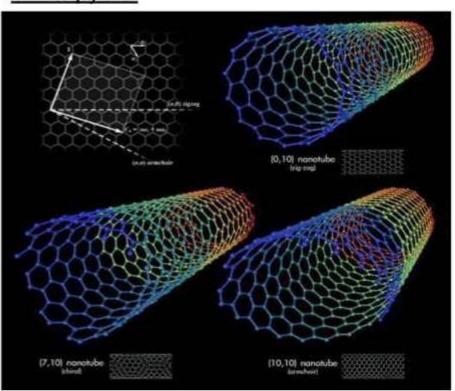
Механические свойства

<u>Графен</u> -углеродная пленка толщиной в один атом, был получен в 2004 г. группой Андре Гейма из Манчестерского университета.

Алмазная игла ACM оказывает давление на центр графенной мембраны.

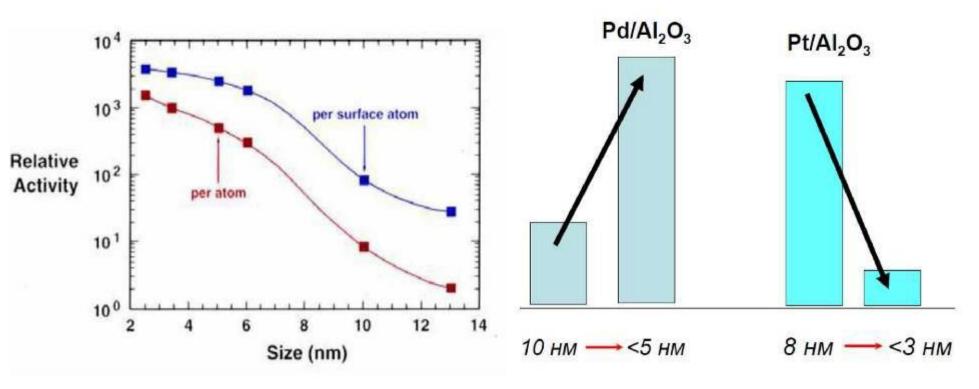


Графен – самый прочный материал, предел прочности на разрыв порядка 55 Н/м В 1991 г. японский ученый Сумио Иидзима обнаружил углеродные нанотрубки



Модуль Юнга достигает величин порядка 1-5 ТПа, что на порядок больше, чем у стали! Поэтому нить, сделанная из нанотрубок, толщиной с человеческий волос способна удерживать груз в сотни килограмм.

Каталитические свойства



Гидрирование пиррола на нанокластерах Pd

Окисление СО

От массивного тела к атому:

- --- цвет зависит от размеров!
- --- прочность увеличивается в десятки раз!
- --- температура плавления падает на сотни градусов!
- --- реакционная способность веществ растёт!
- --- появляется способность к самосборке и
- --- ????

Эволюция - процесс постепенного изменения, развития.

Революция - глубокое качественное изменение в развитии какихлибо явлений природы.

эволюция или революция свойств...?