

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана

А. С. Князев

Рабочая программа дисциплины

Электрохимический анализ

по направлению подготовки

04.03.01 Химия

Направленность (профиль) подготовки:
Аналитическая химия (Analytical chemistry)

Форма обучения

Очная

Квалификация

Бакалавр

Год приема

2022

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

Ю.Г. Слизов

Председатель УМК

В.В. Шелковников

Томск – 2025

1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений.

ОПК-2 Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием.

ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе.

ПК-1 Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК 1.1 Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов.

ИОПК 1.2 Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии.

ИОПК 2.4 Проводит исследования свойств веществ и материалов с использованием серийного научного оборудования.

ИОПК 6.1 Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке.

ИОПК 6.2 Представляет информацию химического содержания с учетом требований библиографической культуры.

ИОПК 6.3 Представляет результаты работы в виде тезисов доклада на русском и английском языке в соответствии с нормами и правилами, принятыми в химическом сообществе.

ИОПК 6.4 Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и английском языках.

ИПК 1.1 Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР.

ИПК 1.2 Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР.

ИПК 1.4 Готовит объекты исследования.

2. Задачи освоения дисциплины

– изучение электрохимических свойств системы, связанных с составом функциональной зависимостью;

– исследование факторов, влияющих на величину аналитического сигнала (устранение мешающих анализу параметров, оптимизация отношения сигнал/помеха);

– освоение основных методов электрохимического анализа и исследования;

– оценивание метрологических характеристик известных методик (чувствительность, точность, воспроизводимость, экспрессность и т.д.) и возможностей их улучшения.

3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к Блоку 1 «Дисциплины (модули)».

Дисциплина относится к обязательной части образовательной программы.

4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине

Шестой семестр, экзамен

5. Входные требования для освоения дисциплины

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: неорганическая химия, физическая химия, строение вещества, химическая технология, математический анализ, физика, информатика.

6. Язык реализации

Английский

7. Объем дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 з.е., 252 часов, из которых:

-лекции: 42 ч.

-лабораторные: 64 ч.

-практические занятия: 12 ч.

в том числе практическая подготовка: 76 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

8. Содержание дисциплины, структурированное по темам

Тема 1. Введение в электрохимические методы анализа (ЭХМА).

Место и роль ЭХМА среди других методов анализа. Классификация ЭХМА, их особенности, чувствительность, точность, разрешающая способность. Применение в практике анализа: научные исследования, промышленность, экология, медицина, решение современных проблем аналитической химии. Тенденции и перспективы развития ЭХМА. Пути повышения чувствительности. Определяемые компоненты. Вещества, мешающие проведению анализа. Требования, предъявляемые к подготовке проб. Основные стадии электрохимического анализа.

Тема 2. Равновесные электрохимические методы

Кондуктометрические методы анализа. Принципы и классификация метода. Электропроводность растворов электролитов (удельная, эквивалентная, молекулярная). Зависимость электропроводности от экспериментальных параметров (природы ионов и растворителя, концентрации, температуры и др.). Применение прямой кондуктометрии. Определение электропроводности слабых электролитов, констант диссоциации слабых кислот и оснований, растворимости малорастворимых соединений, состава и константы устойчивости комплексных соединений.

Аппаратура и техника кондуктометрических измерений. Кондуктометрическое титрование (КТ). Реакции, используемые в КТ. Кривые КТ по методу нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления. Титрование многокомпонентных смесей электролитов. Неводное титрование. Хронокондуктометрия. Высокочастотное кондуктометрическое титрование (принцип метода, аппаратура, кривые титрования). Особенности кондуктометрического метода анализа, преимущества и недостатки.

Потенциометрические методы анализа. Принцип и классификация методов потенциометрии. Преимущества и ограничения метода. Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе металл – раствор. Равновесный потенциал. Термодинамический вывод уравнения Нернста. Классификация электродов. Электроды I рода (металлические, амальгамные, металлоидные, газовые). Электроды II рода (каломельный, хлоридсеребряный, металлоокисные). Электроды III рода. Окислительно-восстановительные электроды (хингидронный, инертный металл в растворе, содержащем

окислительно-восстановительную пару). Ионоселективные электроды. Измерение потенциалов в ионоселективных электродах. Определение коэффициента селективности ионоселективного электрода. Классификация ионоселективных электродов. Стеклообразные электроды. Электроды на основе жидких мембран. Твердые мембранные электроды (кристаллические и некристаллические мембраны). Ферментационные мембранные электроды. Способы определения концентраций с помощью ионоселективных электродов (уравнение Нернста, метод градуировочных прямых, метод стандартных добавок, титрование с ионселективными электродами).

Электрохимические цепи (концентрационные цепи, химические цепи, гальванический элемент). Измерение потенциалов. Измерение pH электрохимическим методом. Общая техника и аппаратура потенциометрического анализа. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Методы определения конечной точки потенциометрического титрования (ПТ). Компенсационные и некомпенсационные методы ПТ. Методы титрования до ЭДС, равной нулю и до тока, равного нулю (при потенциале конечной точки титрования). Биметаллические системы электродов в практике ПТ. Потенциометрическое титрование по методу нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления (типы индикаторных электродов, кривые титрования). Примеры определения веществ методами ПТ. Обработка кривых титрования (метод Грана, метод Б. М. Марьянова).

Тема 3. Основные закономерности электрохимической кинетики. Электрохимические методы, основанные на поляризации электродов.

Электрохимические методы, основанные на поляризации электродов и протекании тока через электроды. Основные закономерности электрохимической кинетики. Основные понятия электрохимической кинетики (ток, перенапряжение, обратимые и необратимые процессы). Стадии электрохимического процесса. Диффузионно-концентрационная поляризация. Закономерности диффузии. 1-ый и 2-ой законы Фика. Уравнения концентрационной поляризации (теория Нернста-Левича). Критика теории Нернста.

Электрохимическая поляризация. Теория замедленного разряда-ионизации. Потенциальные кривые. Ток обмена. Кинетический вывод уравнения Нернста. Вывод уравнений для общей и частных поляризационных кривых. Поляризационные кривые при малых и больших перенапряжениях и токах. Уравнение Тафеля.

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) и его влияние на кинетику электрохимических процессов. Причины образования ДЭС. Потенциал нулевого заряда. Распределение зарядов в ДЭС. Факторы, влияющие на потенциал. Учет потенциала при выводе уравнения электрохимической кинетики. Методы изучения ДЭС. Электрокапиллярные кривые.

Фазовая поляризация. Факторы, влияющие на перенапряжение и структуру осадка. Перенапряжение при выделении водорода, стадии выделения водорода.

Электролиз. Электрохимическое выделение металлов. Устойчивость водных растворов при электролизе. Диаграмма устойчивости воды при равновесных потенциалах. Напряжение разложения.

Влияние природы металла на перенапряжение. Влияние плотности тока, состава раствора, поверхностно-активных веществ (ПАВ) на перенапряжение. Раздельное выделение металлов при электролизе. Подготовка поверхностей перед нанесением электрохимических покрытий. Законы Фарадея. Выход по току.

Аппаратура и общая техника электрохимических определений. Методы электроанализа. Выделение на катоде, на аноде. Осаждение на ртутном электроде. Электролиз при контролируемом токе и электролиз при контролируемом потенциале. Примеры определения веществ методами электролиза. Метод внутреннего электролиза. Механизм электродных процессов на катоде и аноде.

Кулонометрия. Принцип метода, классификация. Условия, определяющие 100 % выход по току при электродных процессах. Кулонометрия при контролируемом потенциале. Аппаратура. Методы измерения количества электричества. Кулонометрия при постоянном токе. Аппаратура, техника выполнения. Кулонометрическое титрование. Внутренняя и внешняя генерация реагента. Методы фиксирования конца реакции (оптические, электрохимические). Метрологические характеристики метода. Преимущества. Примеры определений.

Методы потенциометрии в условиях поляризации электродов. Потенциометрическое титрование с одним поляризованным электродом. Потенциометрическое титрование с двумя поляризованными электродами. Виды кривых ПТ для обратимых и необратимых систем.

Тема 4. Вольтамперометрические методы анализа

Полярографический метод анализа. Сущность метода, история возникновения и развития. Области применения полярографии. Принцип полярографических измерений. Особенности ртутного капяющего электрода. Требования к составу полярографируемого раствора. Теория полярографических методов анализа. Диффузионный ток. Вывод уравнений для диффузионного тока на плоском и сферическом электродах. Линейная диффузия к растущему капельному электроду. Уравнение Ильковича. Факторы, влияющие на величину диффузионного тока.

Миграционный ток в полярографии. Влияние миграции на величину предельного тока в случаях окисления и восстановления катионов и анионов.

Емкостный ток. Влияние адсорбции катионов, анионов и поверхностно-активных веществ на вид электрокапиллярной кривой.

Полярографические волны. Уравнение обратимых полярографических волн при восстановлении аква-ионов до амальгамы, комплексных ионов, для восстановления ионов, не образующих амальгамы. Обратимая анодная и анодно-катодная волна. Исследование обратимости полярографических волн. Полярографический метод определения координационного числа и константы нестойкости комплексных ионов. Уравнение необратимой полярографической волны.

Полярографические максимумы; причины их возникновения. Влияние растворенного кислорода на вид полярографической волны. Максимумы I и II рода. Подавление максимумов. Использование максимумов I и II рода для аналитических целей.

Способы определения концентрации депольризаторов в полярографии (метод калибровочных прямых, метод стандартных добавок, логарифмический анализ). Каталитические токи.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Сущность метода, классификация. Теоретические основы метода. Параметрическая теория метода ИВ на ртутном сферическом электроде. Влияние факторов на глубину анодного пика (концентрация ионов, время электролиза, объем раствора, объем ртутной капли, потенциал электролиза). Факторы, влияющие на разрешающую способность метода. Чувствительность метода ИВ.

Электроды, используемые в методе ИВ (ртутные и ртутно-графитовые электроды). Твердые (инертные) электроды. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. Теория электрохимического растворения металлов с поверхности твердого индифферентного электрода. Определяемые вещества. Методика определения предела обнаружения в методе ИВ. Возможности метода ИВ и перспективы развития.

Методы вольтамперометрического анализа (общая характеристика). Вольтамперометрия с быстрой (линейной) разверткой потенциала (осциллографическая полярография). Циклическая вольтамперометрия.

Переменно-токовая вольтамперометрия. Нормальная и дифференциальная импульсная полярография. Квадратно-волновая полярография.

Амперометрия и амперометрическое титрование. Сущность метода. Кривые амперометрического титрования (АТ) при постоянном и изменяющемся объеме титруемого раствора. Амперометрическое титрование с одним и двумя поляризованными электродами. Приложение амперометрического метода для определения физико-химических характеристик (определение произведения растворимости и константы нестойкости комплексных ионов). Преимущества метода.

9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости, проведения контрольных работ, экспресс-тестов и коллоквиумов по лекционному материалу, выполнения индивидуальных заданий, кейсов и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр.

Оценочные материалы текущего контроля размещены на сайте ТГУ в разделе «Информация об образовательной программе» - <https://www.tsu.ru/sveden/education/eduop/>.

10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Экзамен в шестом семестре проводится в тестовой форме. Тест содержит 15 вопросов различного типа, содержание вопросов позволяет установить уровень освоения ИОПК 1.1, ИОПК 1.2, ИОПК 2.4, ИОПК 6.2, ИОПК 6.3, ИОПК 6.4, ПК 1.1., ПК 1.2, ПК 1.4. Продолжительность экзамена 1 час.

Оценочные материалы для проведения промежуточной аттестации размещены на сайте ТГУ в разделе «Информация об образовательной программе» - <https://www.tsu.ru/sveden/education/eduop/>.

11. Учебно-методическое обеспечение

а) Электронный учебный курс по дисциплине в электронной образовательной среде iDO - <https://lms.tsu.ru/course/view.php?id=34815>

б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине.

в) Методические указания по проведению лабораторных работ.

12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

а) основная литература:

– Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М. : Мир : Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.

– Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено; пер. с фр. В. Н. Грасевича; пор ред. Ю. Д. Гамбурга, В. А. Сафонова. М. : Техносфера, 2008. – 359 с.

– Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.

б) дополнительная литература:

– Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг; пер. с англ. – М. : Мир, 1989. – 608 с.

– Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек. М. : Мир, 1985. – 496 с.

– Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа; пер. с польского / З. Галюс. М.: Мир, 1974. – 552 с.

– Брайнина Х. З. Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. М. : Химия, 1982. – 264 с.

- Выдра Ф. Инверсионная вольтамперометрия / Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. М. : Мир, 1985. – 496 с.
- Захаров М. С. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод / М. С. Захаров, Н. Ф. Захарчук. Новосибирск : Наука, 1985. – 220 с.
- Захарова Э. А. Лабораторный практикум по электрохимическим методам анализа / Э. А. Захарова, Л. А. Игнатьева. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1980.
- Захарова Э. А. Практикум по методу инверсионной вольтамперометрии на ртутных электродах / Э. А. Захарова. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1980.
- Химические и биологические сенсоры: основы и применения / Ф. Г. Баника; пер. с англ. И. М. Лазера, под ред. В. А. Шубарева. Москва: Техносфера, 2014. – 879 с.

в) ресурсы сети Интернет:

- Шелковников В. В., Анищенко М. В. Электрохимические методы анализа (мультимедийное учебное пособие). Томск. ИДО ТГУ, 2007.
http://ido.tsu.ru/iop_res1/electrohimmetod
- Электронная библиотека учебных материалов по химии – М.: МГУ
<http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>

13. Перечень информационных технологий

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

- Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);
- публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

- Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ –
<http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>
- Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ –
<http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>
- ЭБС Лань – <http://e.lanbook.com/>
- ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>
- Образовательная платформа Юпайт – <https://urait.ru/>
- ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>
- ЭБС IPRbooks – <http://www.iprbookshop.ru/>

14. Материально-техническое обеспечение

Аудитории для проведения занятий лекционного типа.

Аудитории для проведения занятий семинарского типа, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

Аудитории для проведения занятий семинарского типа, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

Лаборатории оснащены вытяжными шкафами и необходимым оборудованием:

рН-метр-милливольтметр, вольтамперометрический анализатор ТА-4 – 2 шт, вольтамперометрический анализатор ТА-4М, универсальный источник питания УИП-1, кондуктометр 4 в комплекте с датчиком, стенд электрохимический, потенциостат,

магнитные мешалки, плитка электрическая, шкаф сушильный, муфельная печь, весы лабораторные электронные, секундомер. Электроды: ртутный капаяющий электрод, стеклянный (рН-чувствительный), ионоселективные (NO_3^- , F^- , I^- , Cl^- , S^{2-}), ртутный пленочный (РПЭ), платиновые (пластинчатый спиральный, точечный), серебряный, графитовый. Лабораторная посуда: колбы мерные 50, 100, 200, 250 мл, стакан лабораторный 50, 100, 400 мл, стакан кварцевый 20 мл, бюретка 25 мл, микробюретка 5 мл, пипетки 1, 2, 5, 10 мл, цилиндр мерный 10, 50 мл, груши резиновые, промывалки.

Аудитории для проведения занятий лекционного и семинарского типа индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации в смешенном формате («Актру»).

15. Информация о разработчиках

Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, заведующий кафедрой.

Кинсфатор Анастасия, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, ассистент.