

Zagadnienia z przedmiotu „CHEMIA INSTRUMENTALNA” dla II roku OML

Część A.

Analiza instrumentalna

Znajomości instrumentalnych metod analizy ilościowej i jakościowej (spektrofotometrii absorpcyjnej i emisyjnej, technik termooanalitycznych, spektrometrii masowej, metod radiometrycznych, metod elektrochemicznych i metod rozdzielczych)

Spektroskopia absorpcyjna UV/VIS

- Omów podział spektroskopii wg:
 - zakresu długości fali promieniowania;
 - metody wywołania sygnału i powstania widma
 - rodzaju energii występujących w układach materialnych
 - rodzaju układu materialnego
 - rodzaju zachodzącego zjawiska
- Podaj definicje transmitancji, absorbancji, molowego współczynnika absorpcji i absorpcji właściwej.
- Podaj i omów prawo Lamberta-Beera i prawo addytywności absorpcji.
- Omów przyczyny odstępstw od prawa Lamberta-Beera.
- Podaj definicje, takich cech promieniowania elektromagnetycznego, jak: częstotliwość, długość fali, energia kwantu i liczba falowa.
- Przelicz liczbę falową $\nu = 5000 \text{ cm}^{-1}$ na długość fali wyrażoną w nm oraz długość fali $\lambda = 1128 \text{ nm}$ na liczbę falową wyrażoną w cm^{-1} .
- Oblicz energię kwantów wyrażoną w dżulach i elektronowoltach dla promieniowania o długości $\lambda = 500 \text{ nm}$.
- Oblicz energię kwantów w dżulach i elektronowoltach dla promieniowania o liczbie falowej $\nu = 4000 \text{ cm}^{-1}$
- Oblicz molowy współczynnik absorpcji ϵ_m i absorpcję właściwą związku $E^{1\%}_{1 \text{ cm}}$ jeżeli transmitancja $T = 15\%$, $l = 5 \text{ mm}$, $c = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $M_{cz} = 142$.
- Omów podstawy teoretyczne spektrofotometrii UV/VIS
- Zdefiniuj elektronowe widmo absorpcyjne. Wymień rodzaje pasm elektronowych.
- Omów pojęcia: układ chromoforowy, grupa auksochromowa, przesunięcie batochromowe, hipsochromowe, efekt hiperchromowy i hipochromowy.
- Omów związek pomiędzy widmem elektronowym a budową cząsteczki.
- Omów jak powstają obserwowane pasma absorpcyjne w spektrofotometrii UV i VIS ?

15. Wyjaśnij na przykładach, jakie elementy struktury jonu lub cząsteczki warunkują wystąpienie barwy substancji w zakresie światła widzialnego.
16. Omów metodę analityczną tzw. krzywej wzorcowej.
17. Zaproponuj i omów spektrofotometryczną metodę oznaczania jonów Fe^{2+} .
18. W jaki sposób wyznaczamy charakterystykę spektralną barwnika?
19. Opisz sposób wyznaczania stałej dysocjacji metodą spektrofotometryczną.
20. Omów warunki stosowania spektrofotometrycznej metody wyznaczania pK.
21. Omów w jakich zakresach promieniowania występują widma rotacyjne, oscylacyjne i elektronowe. Podaj związek ilościowy zachodzący pomiędzy energią rotacyjną, oscylacyjną a elektronową cząsteczki.
22. Zilustruj za pomocą schematu skutek absorpcji kwantów promieniowania z zakresu UV-VIS, przez cząsteczki związków chemicznych. Uwzględnij teorię orbitali molekularnych.
23. Scharakteryzuj rodzaje elektronów walencyjnych wchodzących w skład cząsteczki acetonu.
24. Uszereguj wg wzrastającej energii możliwe przejścia elektronowe w cząsteczkach związków organicznych.
25. Zdefiniuj i podaj przykład grupy chromoforowej.
26. Co to jest przesunięcie batochromowe i jaką rolę odgrywają grupy auksochromowe (podaj przykłady) w spektroskopii UV-VIS.
27. Podaj możliwe przyczyny odchyleń od praw absorpcji.

Spektroskopia w podczerwieni (MIR, NIR)

28. Podaj zakresy spektroskopii IR w nm i cm^{-1} .
29. W jaki sposób powstają i do czego służą widma w podczerwieni analitycznej (MIR)?
30. Wymień wszystkie rodzaje drgań atomów w cząsteczce.
31. Podaj warunek absorpcji promieniowania podczerwonego.
32. Wymień źródła i detektory promieniowania podczerwonego stosowane w spektrometrach IR.
33. Opisz sposoby otrzymywania widm IR dla ciał stałych, cieczy i gazów.
34. Podaj długość fali (w nm) odpowiadającą liczbie falowej 4000 cm^{-1} .
35. Jakim przejściom energetycznym odpowiada absorpcja w zakresie MIR a jakim w NIR?
36. Jakie są zalety i wady oznaczeń techniką spektrometrii NIR w porównaniu z MIR?
37. Opisz sposób optymalizacji czasu mieszania substancji proszkowych przy pomocy spektroskopii NIR.
38. Opisz sposób oznaczania zawartości substancji czynnej w tabletkach przy pomocy spektroskopii NIR na przykładzie z pracowni.
39. W jaki sposób spektrometrię NIR można wykorzystać do rozróżniania odmian polimorficznych oraz próbek substancji stałych, różniących się wielkością kryształu.

40. Opisz sposób identyfikacji jakościowej substancji stałych przy pomocy spektroskopii NIR na przykładzie z pracowni.
41. Co to są widma pochodne i dlaczego są one wykorzystywane w spektroskopii NIR?
42. Opisz badanie struktury chloramfenikolu wykonywane w czasie ćwiczeń.
43. Obliczyć teoretyczną liczbę falową pasa kombinowanego drgania $\nu_a + \delta_r$ grupy CH_2 , jeżeli liczby falowe poszczególnych drgań wynoszą 3055 (ν_a) i 896 (δ_r) cm^{-1} .
44. Obliczyć teoretyczną liczbę falową 1 nadtonu drgania rozciągającego grupy $\text{C}=\text{O}$, jeżeli drganie podstawowe tej grupy ma liczbę falową 1710 cm^{-1} .
45. Porównać spektroskopię MIR i NIR pod względem zakresu absorpcji, rodzaju obserwowanych drgań, selektywności strukturalnej i sposobu przygotowania próbek.
46. Przedstaw na schematach i krótko scharakteryzuj rodzaje drgań podstawowych grupy CH_2 .
47. Scharakteryzuj krótko poznane zastosowania spektroskopii NIR w przemyśle farmaceutycznym.
48. Opisz w skrócie zastosowanie spektroskopii NIR do optymalizacji procesu mieszania masy tabletkowej.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

49. Opisz teorię absorpcji promieniowania radiowego przez jądra atomowe.
50. Podaj wzór i definicję przesunięcia chemicznego δ . Opisz jego zależność od czynników wewnętrznych i zewnętrznych oraz zastosowanie w analizie struktury związków organicznych.
51. Omów informacje zawarte w widmie ^1H NMR.
52. Podaj przykłady zastosowania w analizie strukturalnej metody NMR
53. Wymień i krótko scharakteryzuj najważniejsze elementy opisujące strukturę widma magnetycznego rezonansu jądrowego jąder wodoru ^1H -NMR.
54. W jaki sposób na podstawie widma ^1H -NMR można rozróżnić podane związki chemiczne.

Atomowa spektroskopia absorpcyjna (ASA)

55. Opisz teorię absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez wolne atomy.
56. Omów zastosowanie oraz charakterystykę ASA.
57. Opisz aparaturę stosowaną w absorpcyjnej spektroskopii atomowej.

Spektrometria mas (MS)

58. Opisz teorię spektrometrii mas (MS). Podaj sposoby fragmentacji cząsteczki.
59. Omów co rozumiesz pod pojęciem widmo masowe ?

60. Co to jest: pik molekularny (macierzysty), główny, izotopowy ?
61. Opisz zastosowanie MS do analizy związków organicznych.
62. Opisz spektrometr masowy – budowa (schemat ideowy) i zasada działania.
63. Opisz sposób badania struktury związku chemicznego i oznaczania jego masy molowej za pomocą spektrometrii masowej MS.
64. Omów, jakie najważniejsze informacje dotyczące struktury cząsteczki można uzyskać z analizy widma masowego MS

Metody emisyjne

65. Omów podstawy teoretyczne metod emisyjnych
66. Podaj i omów podział metod emisyjnych ze względu na sposób wzbudzania.
67. Omów zjawisko luminescencji.
68. Podaj podział luminescencji ze względu na rodzaj czynników, które ją wywołują.
69. Opisz zjawisko fluorescencji i fosforescencji.
70. Narysuj i omów diagram Jabłońskiego.
71. Podaj i omów wzór na natężenie promieniowania fluorescencyjnego.
72. Narysuj i omów wykres zależności natężenia promieniowania fluorescencyjnego od stężenia luminoforu.
73. Wyjaśnij pojęcie wygaszania stężeniowego.
74. Podaj charakterystyczne cechy luminescencji jako metody analitycznej.
75. Opisz zastosowanie metod luminescencyjnych.
76. Kiedy atom może emitować energię i od czego zależy intensywność promieniowania emitowanego ?
77. Co rozumiesz pod pojęciem widmo liniowe ?
78. Wyjaśnij pojęcie linii rezonansowej.
79. Omów zależność intensywności promieniowania od stężenia w fotometrii płomieniowej.
80. Omów oznaczenie zawartości sodu w próbce stosując metodę fotometrii płomieniowej.
81. Omów budowę fotometru płomieniowego. Jakie pierwiastki można oznaczać metodą fotometrii płomieniowej ?
82. Podaj przykłady zastosowania fotometrii płomieniowej w medycynie.

Elektrochemia

83. Omów podstawowy podział elektrod.
84. Omów podział elektrod jonoselektywnych.
85. Omów budowę elektrody kalomelowej.
86. Omów budowę elektrody szklanej kombinowanej i omów mechanizm jej działania.
87. Omów pomiar kwasowości przy pomocy elektrody szklanej.

88. Podaj i omów na przykładzie działanie elektrod wskaźnikowych.
89. Podaj przykłady elektrod odniesienia i omów działanie jednej z nich.
90. Podaj wzór Nernsta na potencjał elektrody szklanej.
91. Porównaj klasyfikacje metod elektroanalitycznych wg IUPAC oraz zjawisk zachodzących w ogniwie.
92. Jakie elektrody można stosować jako elektrody odniesienia i wyjaśnij dlaczego potencjał tych elektrod jest stały w danej temperaturze ?
93. Omów oznaczenie metodą potencjometryczną słabego kwasu na przykładzie ćwiczenia wykonanego na pracowni.
94. Wyjaśnij mechanizm działania elektrody szklanej kombinowanej.
95. Co to jest charakterystyka elektrody szklanej ?
96. Jakimi metodami (stosowanymi na pracowni) można wyznaczyć PR w oznaczeniu słabego kwasu mocną zasadą ?
97. Na czym polega błąd sodowy i kwasowy w charakterystyce elektrody szklanej oraz jak można go uniknąć?
98. Wymień i omów wady i zalety metod potencjometrycznych.
99. Podaj konwencjonalną definicję pH.
100. Wyjaśnij na czym polegają pomiary porównawcze w pehametrii.
101. Podaj definicję stałej dysocjacji i stałej protonowania reakcji.
102. Co wyraża równanie Nernsta? Podaj jego wzór i omów części składowe dla elektrody chlorosrebrowej. Przedstaw schemat elektrochemiczny tej elektrody. Jaką rolę spełnia ona w kombinowanej elektrodzie szklanej ?
103. Narysuj krzywą miareczkowania konduktometrycznego i omów od czego zależy przewodnictwo w każdym charakterystycznym obszarze tej krzywej przy miareczkowaniu
 - a). słabego kwasu mocną zasadą
 - b). mocnego kwasu mocną zasadą
 - c). soli słabej zasady i mocnego kwasu
104. Podaj definicję, wzór i jednostki przewodnictwa molowego.
105. Omów czynniki wpływające na konduktancję roztworów.

106. Krzywe miareczkowania konduktometrycznego: miareczkowanie titrantem mocnym i słabym, miareczkowania strąceniowe. Miareczkowania dwu składników.
107. Omów i podaj wzory na graniczne przewodnictwo równoważnikowe.
108. Jaką wielkość elektryczną wyznacza się w konduktometrii ?
109. Co nazywamy przewodnictwem molowym i przewodnictwem molowym granicznym ?
110. Jaka jest różnica pomiędzy przewodnictwem molowym i równoważnikowym ?
111. Narysuj i omów krzywe miareczkowania konduktometrycznego na przykładzie oznaczeń przeprowadzonych na ćwiczeniach.
112. Podaj zastosowania metody konduktometrycznej. Podaj wady i zalety miareczkowań konduktometrycznych.
113. Podaj zasadę pomiaru przewodnictwa i prowadzonych na ćwiczeniach miareczkowań konduktometrycznych.
114. Wymień czynniki niezbędne do prawidłowego przeprowadzania miareczkowania konduktometrycznego.
115. Podaj klasyfikację metod elektroanalitycznych biorąc za podstawę zjawiska zachodzące w ogniwie.
116. Omów czynniki wpływające na wartość przewodnictwa elektrycznego elektrolitu.
117. Zdefiniuj graniczne przewodnictwo równoważnikowe. Uzasadnij celowość wprowadzenia tego pojęcia.
118. Omów warunki stosowania metod konduktometrycznych.
119. Uzasadnij zmiany przewodnictwa zachodzące podczas miareczkowania konduktometrycznego (przed PR, w PR, za PR) w powiązaniu z zachodzącą reakcją.
120. Narysuj przykładowe krzywe dla miareczkowania konduktometrycznego w przypadku miareczkowań:
- A) mocnego kwasu mocną zasadą
 - B) mocnego kwasu słabą zasadą
- Uzasadnij zmiany przewodnictwa zachodzące podczas miareczkowania (przed PR, w PR, za PR) w powiązaniu z zachodzącą reakcją.
121. Narysuj przykładowe krzywe dla miareczkowania konduktometrycznego w przypadku miareczkowań:
- A) słabego kwasu mocną zasadą
 - B) soli mocnego kwasu i słabej zasady mocną zasadą
 - C) słabego kwasu słabą zasadą

Chromatografia

122. Omów zasadę analizy chromatograficznej. Podział chromatografii ze względu na rodzaj fazy ruchomej i stacjonarnej.
123. Zdefiniuj i wymień rodzaje fazy stacjonarnej, ruchomej i nośnika w chromatografii.
124. Omów współczynnik retencji jako podstawowy parametr rozdziału chromatograficznego.
125. Omów parametry rozdziału stosowane do opisu chromatografii cienkowarstwowej. Podaj definicje i sposób obliczenia.
126. Omów parametry retencji stosowane w chromatografii kolumnowej. Podaj definicje i sposób obliczenia.
127. Omów zjawiska wpływające na sprawność kolumny chromatograficznej.
128. Omów metodę chromatografii bibułowej.
129. Chromatografia cienkowarstwowa – opisz krótko z uwzględnieniem metod oznaczania składu mieszanin analizowanych.
130. Chromatografia gazowa – opisz z uwzględnieniem rodzaju stosowanych kolumn i rodzaju analizy.
131. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) – rodzaje stosowanych kolumn i zastosowanie analityczne.
132. Omów zastosowanie analityczne metod chromatograficznych.
133. Omów wymagania wobec fazy ruchomej w chromatografii cieczowej.
134. Omów wymagania wobec próbki w chromatografii HPLC.
135. Rodzaje sorbentów stosowanych w TLC, jakie mechanizmy retencji na nich zachodzą.
136. Wyjaśnij pojęcia: szereg eluotropowy rozpuszczalników, dwuwymiarowa TLC, C8, NP TLC.
137. Porównaj chromatografię TLC i HPTLC.
138. Kolumny chromatograficzne stosowane w GC.
139. Wymagania wobec fazy ruchomej w chromatografii gazowej.
140. Fazy stacjonarne stosowane w GC.
141. Opisz detektory stosowane w chromatografii gazowej.
142. Opisz rodzaje kolumn stosowanych w HPLC.
143. Na czym polega elucja izokratyczna i gradientowa.
144. Opisz detektory systemu HPLC.
145. Opisz jakościową analizę związków z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej.
146. Opisz ilościową analizę związków z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej.

Metody optyczne

147. Wymień najważniejsze metody optyczne stosowane w chemii analitycznej i zjawiska fizyczne wykorzystywane w każdej z nich.

148. Omów różnicę pomiędzy metodą nefelometryczną a turbidymetryczną.

149. Od czego zależy natężenie promieniowania rozproszonego? Podaj i omów odpowiedni wzór.
150. Omów metodę nefelometryczną.
151. Omów metodę turbidymetryczną.
152. Omów zastosowanie nefelometrii i turbidymetrii w analizie chemicznej.
153. Opisz możliwość potwierdzania struktury związków organicznych za pomocą refrakcji molowej.
154. Nazwij i opisz zjawisko fizyczne leżące u podstaw polarymetrii. Podaj prosty przykład cząsteczki związku chemicznego i jego właściwość strukturalną umożliwiającą oznaczanie polarymetrycznie.
155. Wymień znane metody uzyskiwania światła spolaryzowanego. Co to jest skręcalność właściwa i w jaki sposób można ją wykorzystywać do oznaczania analitu.
156. Wymień poznane układy dyspersyjne i krótko je scharakteryzuj wskazując różnice we właściwościach fizykochemicznych.

Chemia radiacyjna

157. Opisz rodzaje przemian promieniotwórczych.
158. Opisz rodzaje promieniowania jądrowego.
159. Opisz zjawisko rozpadu promieniotwórczego w czasie (odpowiednie wzory, wykres, stała rozpadu, czas połowicznego rozpadu).
160. Co to jest aktywność promieniotwórcza, podaj definicję jej jednostki.
161. Omów metodę rozcieńczeń izotopowych.

Część B.

Znajomości kryteriów doboru metod analitycznych

Kryteria doboru i oceny metody analitycznej

1. Przedstaw możliwy zakres informacji analitycznej. Wymień rodzaje i scharakteryzuj.
2. Wymień i opisz elementy procesu analitycznego: (rodzaje obiektów obserwowanych i przetwarzanych w procesie; źródła, rodzaje i obróbka informacji; czynności związane z planowaniem i realizacją procesu analitycznego)
3. Opisz kryteria wyboru techniki analitycznej, opartego na cechach analitu (budowa chemiczna; cechy fizykochemiczne analitu; reaktywność chemiczna analitu).
4. Opisz kryteria wyboru metody analitycznej opartego na szczegółowych informacjach o metodzie, próbce oraz analizie (selektywność odczynnika i metody; specyficzność odczynnika i metody; uniwersalność metody; czułość metody; dokładność i precyzja metody).
5. Opisz kryteria wyboru procedury analitycznej: (wielkość i szczegółowe warunki pobierania próbki reprezentatywnej; potrzeba izolowania analitu i szczegółowe warunki przygotowania próbki laboratoryjnej; używane stężenia, objętość i czystość odczynników; szczegółowe warunki i sposób wykonania pomiaru; sposób przedstawienia wyników);
6. Opisz wpływ kryteriów ekonomicznych na planowanie procesu analitycznego: (skład matrycy – aparatura i zdolność rozdzielcza; koszty inwestycyjne; koszty eksploatacyjne; koszty osobowe; kryterium ochrony środowiska; stosowanie metod nieniszczących.)
7. Podstawowe źródła informacji pomocne w wyborze metody analitycznej.
8. Kryteria wyboru metody badawczej zależne od właściwości próbki i wymogów zadania analitycznego (wpływ cech próbki i wymagań określonych przez zleceniodawcę na ograniczenia i wskazania analityczne).
9. Opisz jakie kryteria spełniają następujące metody ilościowego oznaczania chlorków: Mohra i Volharda, potencjometryczna i nefelometryczna.
10. Opisz jakie kryteria spełniają następujące metody ilościowego oznaczania Cu^{2+} : jodometryczna, kolorymetryczna i absorpcji atomowej ASA.
11. Opisz jakie kryteria spełniają następujące metody ilościowego oznaczania ryboflawiny: kolorymetryczna, fluorymetryczna i chromatograficzna.
12. Zaproponuj i krótko omów metody ilościowego oznaczania kwasu acetylosalicylowego. Podaj jakie spełniają kryteria oznaczania.
13. Wymień i krótko opisz zastosowania poznanych technik termooanalitycznych w przemyśle farmaceutycznym.
14. Wymień i krótko scharakteryzuj poznane techniki termooanalityczne.

Część C.

Wiedzy na temat zasad walidacji metod analitycznych

Walidacja metod

1. Omów sposoby wyznaczania i miary: dokładności metody; precyzji metody (w tym powtarzalności oznaczeń, odtwarzalności oznaczeń).
2. Przy pomocy testu Q-Dixona oceń, która wartość z podanej serii pomiarowej powinna zostać odrzucona jako odstająca przy podanym/przyjętym poziomie istotności lub z podanym prawdopodobieństwem.
3. Przy jakim poziomie istotności wartość najmniejsza lub największa z danej serii pomiarowej powinna a przy jakim nie powinna zostać odrzucona.
4. Wymień i krótko scharakteryzuj dwa omawiane na zajęciach rodzaje błędów systematycznych i metody ich szacowania/wprowadzania poprawek.
5. Omów elementy składowe walidacji metody analitycznej:
 - a. wybór krzywej kalibracji;
 - b. określenie zakresu prostoliniowości krzywej kalibracji;
 - c. wyznaczenie czułości metody;
 - d. badanie dokładności i precyzji metody;
 - e. wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności;
 - f. oznaczenie stabilności analitu;
 - g. wyznaczenie odzysku analitu;
 - h. oszacowanie selektywności metody.

Na egzaminie obowiązuje **materiał teoretyczny** zamieszczony w podręcznikach i materiałach dydaktycznych, przedstawiony na wykładach i ćwiczeniach oraz znajomość przebiegu i zastosowania eksperymentów wykonywanych w ramach zajęć praktycznych (pracownia).

Zagadnienia rachunkowe obowiązują zgodnie z realizowanym programem.

ŹRÓDŁA

1. Z. Szmal, T. Lipiec, „Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej”
2. R. Kocjan, „Chemia analityczna „
3. D. Kealey, P.J. Haines, „Chemia analityczna”
4. D.A. Skoog, „Podstawy chemii analitycznej”.
5. Skrypt „Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej”
6. W. Szczepaniak, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”
7. Materiał teoretyczny zawarty w wykładach i ćwiczeniach z chemii analitycznej