

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»
Факультет Химии и высоких технологий

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе,
качеству образования – первый
проректор



Хагуров Т.А.

2025 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)
Б1.О.22 ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Направление подготовки/специальность 04.03.01 Химия

Направленность (профиль): Физическая химия

Форма обучения очная

Квалификация (степень) выпускника Бакалавр

Краснодар 2025

Рабочая программа дисциплины ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА составлена в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования (ФГОС ВО) по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Программу составил(и):

Починок Т.Б., доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., доцент



А.А. Каунова, доцент кафедры аналитической химии, к.хим.н., доцент



Рабочая программа дисциплины ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА утверждена на заседании кафедры аналитической химии протокол № 7 «17» апреля 2025 г
Заведующий кафедрой аналитической химии, д.хим.н., профессор

Темердашев З.А.



Утверждена на заседании учебно-методической комиссии факультета Химии и высоких технологий № 7 «25» апреля 2025 г.

Председатель УМК факультета химии и высоких технологий, доцент

Беспалов А.В.



Рецензент:

Н.К. Стрижов, доктор химических наук, профессор кафедры химии, метрологии и стандартизации КубГТУ

1 Цели и задачи изучения дисциплины (модуля).

1.1 Цель освоения дисциплины.

Целью освоения дисциплины является формирование базовых знаний о видах и способах химического анализа, методах определения состава веществ, выработка комплекса соответствующих умений и навыков и формирование компетенций в соответствии с требованиями ФГОС ВО подготовки бакалавров по направлению 04.03.01 «Химия» для успешного осуществления профессиональной деятельности.

1.2 Задачи дисциплины.

Задачами освоения дисциплины являются:

- теоретическое и практическое изучение основных физических методов анализа и использование полученных знаний теоретических основ фундаментальных разделов химии при решении профессиональных задач;
- приобретение навыков работы на современной учебно-научной аппаратуре и на серийной аппаратуре, применяемой в аналитической практике.

1.3 Место дисциплины (модуля) в структуре образовательной программы.

Дисциплина «Физические методы анализа» относится к обязательной части Блока 1 учебного плана направления подготовки 04.03.01 Химия. Информационно и логически связана со следующими дисциплинами:

- Аналитическая химия;
- Практикум по аналитической химии;
- Неорганическая химия;
- Практикум по неорганической химии;
- Физика;
- Математика.
- Физическая химия;
- Практикум по физической химии.

В рамках курса «Физические методы анализа» студенты изучают основные понятия спектроскопических методов анализа и более подробно знакомятся с самым распространенным методом анализа – молекулярной абсорбционной спектроскопией в видимой и УФ-областях спектра. Полученные знания полезны для успешного освоения программы по аналитической химии в 4 семестре.

1.4 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения образовательной программы.

Изучение данной учебной дисциплины направлено на формирование у обучающихся общепрофессиональной компетенции ОПК-1:

Код и наименование индикатора достижения компетенции	Результаты обучения по дисциплине (<i>знает, умеет, владеет</i>)
ОПК-1: Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	
ИОПК-1. Использует знания в области аналитической химии для анализа и интерпретации результатов химического анализа	Знает основные законы, принципы и теоретические основы важнейших спектроскопических методов исследования состава веществ и материалов
	Умеет интерпретировать результаты выполненных анализов; использовать фундаментальные физико-химические знания для объяснения процессов, лежащих в основе отдельных методов анализа, для выбора методов и методик анализа и оптимизации его условий; обсуждать результаты анализа с привлечением справочных данных.

	Владеет системой представлений о современных аналитических методах исследования состава веществ и материалов; методологией проверки результатов химического анализа с привлечением справочных данных.
--	--

Результаты обучения по дисциплине достигаются в рамках осуществления всех видов контактной и самостоятельной работы обучающихся в соответствии с утвержденным учебным планом. Индикаторы достижения компетенций считаются сформированными при достижении соответствующих результатов обучения.

2. Структура и содержание дисциплины.

2.1 Распределение трудоёмкости дисциплины по видам работ.

Общая трудоёмкость дисциплины составляет 4 зач. ед. (144 часов), из них 104,3 контактных часов, 2 часа КСР, 0,3 часа ИКР; 4 часа СР и 35,7 часа отводится на подготовку к экзамену. Распределение по видам работ представлено в таблице

Вид учебной работы	Всего часов	Семестры (часы)			
		3	-	-	-
Контактная работа, в том числе:	104,3	104,3			
Аудиторные занятия (всего)	102	102			
В том числе:					
Занятия лекционного типа	34	34			
Занятия семинарского типа (семинары, практические занятия)	нет	нет			
Лабораторные занятия	68	68			
Иная контактная работа:					
Контроль самостоятельной работы (КСР)	2	2			
Промежуточная аттестация (ИКР)	0,3	0,3			
Самостоятельная работа, в том числе:	4	4			
<i>Курсовая работа</i>	-	-			
<i>Проработка учебного (теоретического) материала</i>	-	-			
<i>Выполнение индивидуальных заданий (подготовка сообщений, презентаций)</i>					
<i>Реферат</i>	-	-			
<i>Подготовка к текущему контролю</i>	4	4			
Контроль:					
Подготовка к экзамену	35,7	35,7			
Общая трудоемкость час	Час.	144	144		
	В том числе контактная работа	104,3	104,3		
	зач. ед.	4	4		

2.2 Содержание дисциплины:

Распределение видов учебной работы и их трудоемкости по разделам дисциплины.

Разделы (темы) дисциплины, изучаемые в 3 семестре (очная форма)

Примечание: Л – лекции, ПЗ – практические занятия / семинары, ЛР – лабораторные занятия, СРС – самостоятельная работа студента.

№ раз-дела	Наименование разделов (тем)	Количество часов				
		Всего	Аудиторная работа			Внеаудиторная работа
			Л	ПЗ	ЛР	СРС
1	2	3	4	5	6	7
1	Введение. Общая характеристика физических методов анализа.	13	6		6	1
2	Спектроскопические методы анализа. Классификация. Атомные и молекулярные спектры.	19	6		12	1
3	Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях. Электронные переходы и электронные спектры молекул. Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях.	51	12		38	1
4	Установление состава и прочности комплексных соединений, констант кислотности (основности) реагентов.	19	6		12	1
5	Понятие о методах турбидиметрии, нефелометрии, спектроскопии диффузного отражения.	4	4			
	Итого по дисциплине		34		68	4

2.3 Содержание разделов дисциплины:

2.3.1 Занятия лекционного типа.

№ раз-дела	Наименование раздела (темы)	Содержание раздела (темы)	Форма текущего контроля
1	2	3	4
1.	Введение. Общая характеристика физических методов анализа.	Общая характеристика инструментальных методов анализа. Классификация. Требования к инструментальным методам. Физические методы анализа, решаемые задачи. Перспективы развития. Аналитический сигнал. Переход от АС к концентрации. Аналитический сигнал фона.	Устный опрос, РКР

		Предел обнаружения, диапазон измеряемых концентрации Точность результатов химического анализа.	
2.	Спектроскопические методы анализа. Классификация. Атомные и молекулярные спектры.	Спектроскопические методы анализа. Классификация. Электромагнитное излучение, его свойства. Взаимодействие частиц с ЭМИ разной энергии. Электронные переходы и электронные спектры молекул. Атомные и молекулярные спектры. Интенсивности полос различных переходов. Спектры поглощения и испускания, их применение в качественном и количественном анализе. Основные характеристики спектральной линии.	Устный опрос, ЛР, РКР
3.	Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях.	Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях. Взаимодействие ЭМИ в видимой и УФ-областях спектра с атомами и молекулами. Электронные переходы в молекулах. Хромофоры и Ауксохромы. Вероятности переходов между электронно-колебательно-вращательными состояниями. Аналитический сигнал. Закон Бугера-Лаберта-Бера. Отклонения от закона. Оптимизация условий фотометрирования. Основные типы приборов. Основные приемы спектрофотометрического анализа. Спектрофотометрическое титрование. Дифференциальная спектрофотометрия. Определение концентрации двух и более окрашенных соединений при их совместном присутствии.	Устный опрос, ЛР, РКР
4	Установление состава и прочности комплексных соединений, констант кислотности (основности) реагентов.	Спектрофотометрическое определение состава и прочности комплексных соединений. Метод изомольных серий, метод молярных отношений. Спектрофотометрическое определение констант кислотности (основности) двуцветных реагентов.	Устный опрос, ЛР, РКР
5	Понятие о методах турбидиметрии, нефелометрии, спектроскопии диффузного отражения.	Методы турбидиметрии, нефелометрии, спектроскопии диффузного отражения. Назначение методов и области их применения.	Устный опрос, РКР

Примечание: ЛР – лабораторные занятия, РКР – рейтинговая контрольная работа

2.3.2 Занятия семинарского типа.

Занятия семинарского типа – не предусмотрены

2.3.3 Лабораторные занятия.

№	Наименование лабораторных работ	Форма текущего контроля
1	3	4
1.	Изучение приемов перехода от аналитического сигнала к концентрации. Решение задач. Расчет метрологических характеристик методики: диапазона определяемых концентраций, предела обнаружения	Отчет по лабораторной работе
2.	Изучение устройства и принципа работы спектрофотометров и фотоэлектроколориметров. Сравнение возможностей различных фотоэлектроколориметров. Сравнение приборов по сходимости повторных измерений. Сравнение сходимости измерений при различных значениях оптической плотности. Проверка идентичности кювет.	Отчет по лабораторной работе
3.	Получение абсорбционного спектра окрашенного комплекса тяжелого металла. Определение оптимальной длины волны.	Отчет по лабораторной работе
4.	Получение электронного УФ-спектра органического вещества. Определение функциональных групп органического вещества по электронному спектру.	Отчет по лабораторной работе
5.	Определение концентрации тяжелого металла в растворе с использованием приемов абсолютной спектрофотометрии: метода градуировочного графика, метода стандартной добавки, внешнего стандарта, метода ограничивающих растворов. Решение задач.	Отчет по лабораторной работе
6.	Спектрофотометрическое определение концентрации тяжелого металла в растворе с применением метода добавки/добавок.	Отчет по лабораторной работе
7.	Определение концентрации аналита методом дифференциальной спектрофотометрии с использованием градуировочного графика, метода стандартной добавки, внешнего стандарта и др. Решение задач.	Отчет по лабораторной работе
8.	Расчет констант кислотности по результатам спектрофотометрических измерений. Установление состава и прочности комплексов.	Отчет по лабораторной работе

Ко всем лабораторным работам имеются методические указания, утвержденные на кафедре аналитической химии КубГУ

2.3.4 Примерная тематика курсовых работ (проектов)

Курсовые работы - не предусмотрены

2.4 Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)

№	Вид СРС	Перечень учебно-методического обеспечения дисциплины по выполнению самостоятельной работы
1	2	3

1	Проработка учебного (теоретического) материала	1. Методические рекомендации к организации аудиторной и внеаудиторной (самостоятельной) работы студентов: методические указания / сост. Т.П. Стороженко, Т.Б. Починок, А.В. Беспалов, Н.В. Лоза. – Краснодар: Кубанский гос.ун-т, 2018. 89 с. 2. Т.Б. Починок, А.А. Азарян, А.А. Каунова Практикум по аналитической химии. Инструментальные методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2023 3. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Аналитическая химия. Спектроскопические методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2013. 4. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Краснодар, КубГУ, 2016.
	Выполнение индивидуальных заданий (подготовка сообщений, презентаций)	1. Методические рекомендации к организации аудиторной и внеаудиторной (самостоятельной) работы студентов: методические указания / сост. Т.П. Стороженко, Т.Б. Починок, А.В. Беспалов, Н.В. Лоза. – Краснодар: Кубанский гос.ун-т, 2018. 89 с. 2. Т.Б. Починок, А.А. Азарян, А.А. Каунова Практикум по аналитической химии. Инструментальные методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2023 3. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Аналитическая химия. Спектроскопические методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2013. 4. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Краснодар, КубГУ, 2016.
	Подготовка к текущему контролю	1. Методические рекомендации к организации аудиторной и внеаудиторной (самостоятельной) работы студентов: методические указания / сост. Т.П. Стороженко, Т.Б. Починок, А.В. Беспалов, Н.В. Лоза. – Краснодар: Кубанский гос.ун-т, 2018. 89 с. 2. Т.Б. Починок, А.А. Азарян, А.А. Каунова Практикум по аналитической химии. Инструментальные методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2023 3. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Аналитическая химия. Спектроскопические методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2013. 4. Т.Б. Починок, З.А. Темердашев. Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Краснодар, КубГУ, 2016.

Учебно-методические материалы для самостоятельной работы обучающихся из числа инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья (ОВЗ) предоставляются в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья и восприятия информации:

Для лиц с нарушениями зрения:

- в печатной форме увеличенным шрифтом,
- в форме электронного документа,
- в форме аудиофайла,
- в печатной форме на языке Брайля.

Для лиц с нарушениями слуха:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа.

Для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа,
- в форме аудиофайла.

Данный перечень может быть конкретизирован в зависимости от контингента обучающихся.

3. Образовательные технологии.

В процессе освоения данной учебной дисциплины используются следующие образовательные технологии: аудиторная работа в виде традиционных форм: лекции, семинары, практические занятия и т.п.; самостоятельная работа студентов, групповые дискуссии, занятия - конференции, проводится разбор практических задач. Предусмотрены контактные часы, в рамках которых преподаватель, с одной стороны, оказывает индивидуальные консультации по ходу выполнения самостоятельных заданий, а с другой стороны, осуществляет контроль и оценивает результаты этих индивидуальных заданий. Для фиксации творческого продвижения используется рейтинговая система оценки знаний студентов по результатам проверки модульных рейтинговых контрольных работ, применяется обсуждение результатов работы студенческих исследовательских групп, некоторые разделы теоретического курса рассматриваются с использованием опережающей самостоятельной работы: студенты получают задание на изучение нового материала до его изложения на лекции.

В рамках чтения курса предусмотрено посещение физико-химических лабораторий Эколого-аналитического центра и центра коллективного пользования Кубанского госуниверситета.

Для лиц с ограниченными возможностями здоровья предусмотрена организация консультаций с использованием электронной почты.

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Примерные темы устных сообщений:

1. Спектроскопические методы анализа сегодня. Перспективы и основные тенденции развития.
2. Применение электронных спектров поглощения в качественном и количественном анализе.
3. Микроволновая спектроскопия. Практическое применение и перспективы развития.
4. Диффузное отражение: теория и практика.
5. Оптико-акустическая спектроскопия: теория и практика.
6. Термолинзовая спектроскопия: теория и практика.

Методические материалы, определяющие процедуру оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующих этапы формирования компетенций

Вопросы к рейтинговым контрольным работам

Рейтинговая контрольная работа №1

Тема: «Общая характеристика физических методов анализа. Статистическая обработка результатов измерений»

1. Требования к современным инструментальным методам анализа и их классификация.
2. Понятие об аналитическом сигнале. Градуировочная зависимость. Коэффициент чувствительности. Предел обнаружения.
3. Идентификационный параметр, требования, примеры.
4. Способы перехода от аналитического сигнала к концентрации: методы градуировочного графика, одного эталона, ограничивающих растворов, стандартной добавки, стандартных добавок, внешнего стандарта.
5. Принцип метода наименьших квадратов. Получение уравнения прямой для экспериментальных данных методом наименьших квадратов.
6. Фоновый сигнал (фон). Источники его возникновения. Связь минимального аналитического сигнала и предела обнаружения с фоном.
7. Дайте определение понятиям: результат химического анализа, точность химического анализа, предел обнаружения, диапазон измеряемых концентраций, селективность, экспрессность анализа.
8. Систематические погрешности, их источники. Способы выражения систематических погрешностей (абсолютная, относительная погрешность).
9. Правильность результатов химического анализа. Способы проверки правильности результата анализа.
10. Прецизионность результатов химического анализа. Случайные погрешности, источники их возникновения. Отличие систематических погрешностей от случайных.
11. Воспроизводимость и сходимость результатов химического анализа. Параметры, используемые для характеристики воспроизводимости результатов анализа.
12. Учет случайных погрешностей. Расчет доверительного интервала результатов измерения.
13. Понятие «промах». Способ исключения ненадежных данных (промахов) из серии измерений.

Типовые задачи:

1. Получение уравнения прямой методом наименьших квадратов.
2. Исключение ненадежного данного (промаха).
3. Расчет среднего значения и доверительного интервала для результатов серии измерений.
4. Расчет абсолютной и относительной погрешности среднего.
5. Расчет предела обнаружения.

Пример билета к рейтинговой контрольной работе

1. Получить уравнение прямой с использованием МНК для приведенных данных при определении кобальта спектрофотометрическим методом и рассчитать концентрацию кобальта в мкг/мл и моль/л, если оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,56. (5 баллов)

$C_{Co}, \text{ г/л}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$
A	0.25	0.49	0.69	0.93

2. При измерении массовой доли алюминия в пробах были получены следующие результаты (в %): 12,10; 12,15; 12,25; 12,14; 12,20; 12,12. Рассчитайте среднее значение и его доверительный интервал (4 балла).

3. Прецизионность результатов химического анализа. Случайные погрешности, источники их возникновения. Отличие систематических погрешностей от случайных. Понятие «промах». Способ исключения ненадежных данных (промахов) из серии измерений. (6 баллов)

4. Дайте определение следующим понятиям: результат химического анализа, диапазон определяемых концентраций, сходимост результатов анализа, точность результатов анализа. Как определить концентрацию вещества методом стандартной добавки? (5 баллов)

Рейтинговая контрольная работа №2

Тема: «Спектроскопические методы анализа. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях»

1. Классификация и основной принцип методов аналитической спектроскопии.
2. Важнейшие параметры электромагнитного излучения. Примеры изменения энергии частиц при взаимодействии с излучением различных спектральных диапазонов.
3. Взаимодействие электромагнитного излучения в видимой и УФ- областях спектра с атомами и молекулами. Дискретность энергетических переходов в атомах и молекулах. Вероятность энергетических переходов, время жизни возбужденных состояний.
4. Атомные и молекулярные спектры, их различия.
5. Спектры поглощения и спектры испускания, основные формы их графического представления.
6. Основные характеристики спектральной линии.
7. Хромофоры и ауксохромы. Электронные переходы в молекулах. Электронные спектры молекул.
8. Аналитический сигнал в методах абсорбционной спектроскопии и способы перехода от аналитического сигнала к концентрации.
9. Дайте определение оптической плотности, поглощения, пропускания. Укажите взаимосвязь между этими величинами. Покажите расчетом, во сколько раз изменится оптическая плотность и пропускание раствора, если его концентрация уменьшится или увеличится в n раз.
10. Основной закон поглощения электромагнитного излучения. Физический смысл и единицы измерения молярного коэффициента поглощения.
11. Основные причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера в спектрофотометрическом методе анализа в видимой и УФ-областях спектра.
12. Блок-схема спектрального прибора, основные узлы и их назначение.
13. Перечислите основные способы монохроматизации излучения. Укажите составные части монохроматора. Опишите устройство и принцип действия монохроматоров различных типов.
14. Выбор оптимальной длины волны для фотометрирования. Основные случаи.
15. Диапазон максимальной точности при измерении оптической плотности растворов на ФЭКе и спектрофотометре.

16. Назовите основной тип детекторов излучения в видимой и УФ областях, опишите их устройство и принцип работы.
17. Схема ФЭКа. Основные отличия спектрофотометров от фотоэлектроколориметров.
18. Укажите основные факторы, которые необходимо учитывать при оптимизации условий фотометрирования.
19. Принцип приемов дифференциальной спектрофотометрии и их применение.
20. Фотометрическое титрование. Определение точки эквивалентности. Основные типы кривых титрования. Преимущества фотометрического титрования перед классическим титрованием.
21. Определение концентрации двух или более окрашенных соединений при их совместном присутствии. Метод Фирордта, его основной принцип.
22. Спектрофотометрическое определение констант кислотности и основности двуцветных реагентов.
23. Спектрофотометрическое установление состава и прочности комплексных соединений.
24. Применение молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ-областях.
25. Понятие об отдельных избранных спектроскопических методах анализа, основанных на взаимодействии видимого и УФ-излучения с молекулами вещества: методах турбидиметрии, нефелометрии, спектроскопии диффузного отражения. Их сущность, назначение и применение.

Типовые задачи

1. Вычисление концентраций аналита методами абсолютной (простой) и дифференциальной абсорбционной спектроскопии с применением приемов градуировочного графика, стандартной добавки, стандартных добавок, ограничивающих растворов, а также по результатам спектрофотометрического титрования.
2. Определение концентраций двух (или более) окрашенных компонентов при их совместном присутствии.
3. Расчет диапазона определяемых концентраций с использованием спектрофотометрического метода анализа.
4. Определение констант кислотности (основности) двуцветных реагентов.
5. Определение состава и прочности комплексных соединений.

Пример билета к рейтинговой контрольной работе

1. Дайте определение следующим понятиям:
 - 1) атомный и молекулярный спектры поглощения, их графическое представление;
 - 2) изобразите кривую спектрофотометрического титрования раствора Fe(III) раствором роданида калия в кислой среде;
 - 3) истинные причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера;
 - 4) назначение монохроматора электромагнитного излучения, опишите принцип действия призматических монохроматоров;
 - 5) перечислите основные факторы, которые необходимо учитывать при оптимизации условий фотометрирования. (5 баллов)

2. Из навески стали массой 0,3500 г после соответствующей обработки приготовили 100,0 мл раствора, содержащего MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и измерили его оптическую плотность при светофильтрах с $\lambda_{\text{эфф}}=530$ нм и $\lambda_{\text{эфф}}=430$ нм (A_{530} , A_{430}). В

шесть мерных колб вместимостью 25,0 мл поместили 2,5; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора перманганата ($T(\text{Mn})=0,00005$) или дихромата ($T(\text{Cr})=0,00060$), разбавили водой до метки и фотометрировали при тех же условиях.

Определите массовую долю (%) Mn и Cr в стали по следующим данным (7 баллов):

Параметр	Стандартный раствор						Исследуемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
V, мл	2,5	4,0	5,0	2,5	4,0	5,0	-
A ₅₃₃	0,233	0,367	0,462	-	-	-	0,273
A ₄₃₂	0,097	0,152	0,193	0,431	0,638	0,782	0,842

3. Принцип метода дифференциальной спектрофотометрии. Укажите, в каких случаях применяют приемы дифференциальной спектрофотометрии. Назовите аналитический сигнал, измеряемый этим методом. Какие основные приемы перехода от величины аналитического сигнала к концентрации используют в методе дифференциальной спектрофотометрии, изложите их принцип. (7 баллов)

4. В 2 мерные колбы на 100,0 мл поместили по 25,0 мл растворов, содержащих медь. В одну добавили 5,0 мл стандартного раствора сульфата меди ($T_{\text{Cu}}=0,00300$). В обе колбы ввели реагенты и разбавили водой до метки. При фотометрировании растворов получили значения относительной оптической плотности $A_{\text{отнх}}=0,420$; $A_{\text{отнх+ст}}=0,560$. Определить концентрацию меди (г/л) в анализируемом растворе, если раствор сравнения содержал 0,15 г Cu в 50,0 мл. Укажите используемый в этом случае прием перехода от аналитического сигнала к концентрации. (5 баллов)

Критерии оценки рейтинговых контрольных работ.

Каждое задание в билете оценивается определенным количеством баллов, указанным в билете. Баллы за каждое задание суммируются

Оценка	Уровень	Критерии
отлично	повышенный (продвинутый) уровень	Студент получил от 90 до 100 % от максимальной суммы баллов
хорошо	базовый уровень	Студент получил от 70 до 90 % от максимальной суммы баллов
удовлетворительно	пороговый уровень	Студент получил от 50 до 70 % от максимальной суммы баллов
неудовлетворительно	уровень не сформирован	Студент получил менее 50 % от максимальной суммы баллов

Экзаменационные материалы для промежуточной аттестации (экзамен)

Вопросы к экзамену

1. Требования к современным инструментальным методам анализа и их классификация. Понятие об аналитическом сигнале. Градуировочная зависимость. Коэффициент чувствительности. Стандартные образцы.

2. Приемы перехода от аналитического сигнала к концентрации. Принцип метода наименьших квадратов. Получение уравнения прямой для экспериментальных данных методом наименьших квадратов.
3. Аналитический сигнал фона, основные источники фона. Предел обнаружения и способ его определения. Диапазон измеряемых концентраций.
4. Идентификационный параметр, требования, примеры.
5. Результат химического анализа, точность химического анализа, селективность, экспрессность анализа.
6. Правильность результатов химического анализа. Способы проверки правильности результата анализа. Систематические погрешности, их источники. Способы выражения систематических погрешностей (абсолютная, относительная погрешность).
7. Прецизионность результатов химического анализа. Случайные погрешности, источники их возникновения. Воспроизводимость и сходимость результатов химического анализа. Параметры, используемые для характеристики воспроизводимости результатов анализа. Учет случайных погрешностей. Понятие «промах». Способ исключения промахов из серии измерений.
8. Классификация и основной принцип методов аналитической спектроскопии.
9. Важнейшие параметры электромагнитного излучения. Примеры изменения энергии частиц при взаимодействии с излучением различных спектральных диапазонов.
10. Взаимодействие электромагнитного излучения в видимой и УФ- областях спектра с атомами и молекулами. Дискретность энергетических переходов в атомах и молекулах. Вероятность энергетических переходов, время жизни возбужденных состояний.
11. Атомные и молекулярные спектры, их различия. Спектры поглощения и спектры испускания, основные формы их графического представления. Основные характеристики спектральной линии.
12. Хромофоры и ауксохромы. Электронные переходы в молекулах. Электронные спектры молекул.
13. Аналитический сигнал в методах абсорбционной спектроскопии и способы перехода от аналитического сигнала к концентрации.
14. Основной закон поглощения электромагнитного излучения. Физический смысл молярного коэффициента поглощения. Основные причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера в спектрофотометрическом методе анализа в видимой и УФ- областях спектра.
15. Блок-схема спектрального прибора, основные узлы и их назначение.
16. Монохроматор, его основные части. Основные способы монохроматизации излучения. Устройство и принцип действия светофильтров, призм и дифракционных решеток. Выбор оптимальной длины волны для фотометрирования.
17. Диапазон максимальной точности при измерении оптической плотности растворов на ФЭКе и спектрофотометре.
18. Основные типы детекторов излучения в видимой и УФ областях и принцип их работы.
19. Схема ФЭКа. Основные отличия спектрофотометров от фотоэлектроколориметров.
20. Укажите основные факторы, которые необходимо учитывать при оптимизации условий фотометрирования.
21. Принцип приемов дифференциальной спектрофотометрии и их применение.
22. Фотометрическое титрование. Определение точки эквивалентности. Основные типы кривых титрования. Преимущества фотометрического титрования перед классическим титрованием.
23. Определение концентрации двух или более окрашенных соединений при их совместном присутствии. Метод Фирордта, его основной принцип.

24. Спектрофотометрическое определение констант кислотности и основности двуцветных реагентов.
25. Спектрофотометрическое установление состава и прочности комплексных соединений.
26. Применение молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и УФ-областях.
26. Понятие об отдельных избранных спектроскопических методах анализа, основанных на взаимодействии видимого и УФ-излучения с молекулами вещества: методах турбидиметрии, нефелометрии, спектроскопии диффузного отражения. Их сущность, назначение и применение.

Типовые задачи

1. Вычисление концентраций методами абсолютной (простой) и дифференциальной абсорбционной спектроскопии с применением приемов градуировочного графика, стандартной добавки, стандартных добавок, ограничивающих растворов, а также по результатам спектрофотометрического титрования.
2. Определение концентраций двух (или более) окрашенных компонентов при их совместном присутствии.
3. Расчет диапазона определяемых концентраций с использованием спектрофотометрического метода анализа.
4. Определение констант кислотности (основности) двуцветных реагентов.
5. Определение состава и прочности комплексных соединений.
6. Исключение ненадежного данного (промаха).
7. Расчет среднего значения и доверительного интервала для результатов серии измерений.
8. Расчет абсолютной и относительной погрешности среднего.
9. Расчет предела обнаружения.

Пример экзаменационного билета

ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЙ БИЛЕТ №1

1. Аналитический сигнал и способы перехода от аналитического сигнала к концентрации в методе молекулярной абсорбционной спектрометрии. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
2. Дайте определения следующим понятиям:
 - 1) идентификационный параметр,
 - 2) диапазон определяемых концентраций,
 - 3) прецизионность результатов химического анализа,
 - 4) монохроматор УФ и видимого света,
 - 5) спектрофотометрическое титрование (примеры кривых титрования).
3. Определите молярный коэффициент поглощения, состав и константу устойчивости комплекса ML_n по следующим данным (концентрации исходных растворов M^{2+} и L равны $8 \cdot 10^{-5} M$):

Раствор	Объем раствора M^{2+} , мл	Объем раствора L , мл	A (при $l = 1\text{ см}$)
0	10	0	0,000
1	9	1	0,104
2	8	2	0,210
3	7	3	0,314
4	6	4	0,419

5	5	5	0,507
6	4	6	0,571
7	3	7	0,574
8	2	8	0,423
9	1	9	0,211
10	0	10	0,000

Успеваемость студентов в течение семестра контролируется в процессе написания рейтинговых контрольных работ. Каждая контрольная работа относится к определенной теме, задания оцениваются по балльной системе в зависимости от их сложности. За решение задачи дополнительным нестандартным способом и за подробный ответ на теоретический вопрос добавляются дополнительные баллы. Количество баллов за каждое задание указано в билете. Баллы, полученные по результатам написания контрольной работы по теме, суммируются.

В конце семестра суммируются все баллы, полученные студентом по результатам всех контрольных работ. Полученная итоговая сумма баллов может быть учтена при автоматическом выставлении экзаменационной оценки «отлично» и «хорошо».

Критерии	Уровень	Оценка
Студент получил от 90% до 100% от максимально возможной суммы баллов	повышенный (продвинутый) уровень	Отлично
Студент получил от 80% до 90% от максимально возможной суммы баллов	базовый уровень	Хорошо

Студенты, набравшие менее 80% от максимальной суммы баллов, сдают экзамен по дисциплине в установленном порядке.

Экзаменационный билет по аналитической химии включает три задания. Первые два вопроса посвящены теоретическим основам химического анализа (см. приведенный ниже список вопросов). В третьем задании студенту предлагается решить задачу.

Студенты обязаны сдать экзамен в соответствии с расписанием и учебным планом. Экзамен по дисциплине преследует цель оценить уровень формирования компетенций, развитие творческого мышления, приобретение навыков самостоятельной работы, умение применять полученные знания для решения практических задач.

Форма проведения экзамена (устно или письменно) устанавливается решением кафедры. Экзаменатору предоставляется право задавать студентам дополнительные вопросы по всей учебной программе дисциплины. Результат сдачи экзамена заносится преподавателем в экзаменационную ведомость и зачетную книжку.

Критерии оценивания результатов обучения

Оценка	Критерии оценивания по экзамену
Высокий уровень «5» (отлично)	Дан полный, правильный ответ, материал изложен в определенной логической последовательности демонстрируется многосторонность подходов, многоаспектность обсуждения проблемы, умение аргументировать собственную точку зрения, находить пути

	решения познавательных задач, устанавливать причинно-следственные связи между строением, свойствами и применением веществ, в логическом рассуждении и решении задачи нет ошибок, задача решена рациональным способом.
<i>Средний уровень «4» (хорошо)</i>	Ответ полный и правильный на основе изученных теорий, материал изложен в определённой логической последовательности, при этом допускаются несущественные ошибки в ответах на теоретические вопросы или в решении задачи, которые студент может исправить по указанию преподавателя.
<i>Пороговый уровень «3» (удовлетворительно)</i>	Ответ полный, но при этом допущена существенная ошибка или ответ неполный, несвязный, не проявляются умения применять теоретические знания при решении практических проблем; знание предмета с заметными пробелами, неточностями, но такими, которые не служат препятствием для дальнейшего обучения.
<i>Минимальный уровень «2» (неудовлетворительно)</i>	Ответ обнаруживает незнание основного содержания учебного материала.

Оценочные средства для инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья выбираются с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

– при необходимости инвалидам и лицам с ограниченными возможностями здоровья предоставляется дополнительное время для подготовки ответа на экзамене;

– при проведении процедуры оценивания результатов обучения инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья предусматривается использование технических средств, необходимых им в связи с их индивидуальными особенностями;

– при необходимости для обучающихся с ограниченными возможностями здоровья и инвалидов процедура оценивания результатов обучения по дисциплине может проводиться в несколько этапов.

Процедура оценивания результатов обучения инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья по дисциплине (модулю) предусматривает предоставление информации в формах, адаптированных к ограничениям их здоровья и восприятия информации:

Для лиц с нарушениями зрения:

- в печатной форме увеличенным шрифтом,
- в форме электронного документа.

Для лиц с нарушениями слуха:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа.

Для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата:

- в печатной форме,
- в форме электронного документа.

Данный перечень может быть конкретизирован в зависимости от контингента обучающихся.

5. Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля).

5.1 Основная литература:

1. Основы аналитической химии: учебник для студентов вузов: в 2 т. Т. 1, 2. /Под ред. Ю.А. Золотова, М.:Академия, 2014.
2. Основы аналитической химии: задачи и вопросы / под ред. Ю. А. Золотова, Т.Н. Шеховцовой, К.В. Осколка. 3 издание. М.: Лаборатория знаний, 2020.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т.1, 2/ пер. с англ. А. В. Гармаша и др. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
4. Починок Т.Б., Темердашев З.А. Аналитическая химия: спектроскопические методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2013.
5. Починок Т.Б., Темердашев З.А. Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2016.
6. Барбалат Ю.А. Основы аналитической химии: практическое руководство [Электронный ресурс] : руководство / Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш, О.В. Моногарова, Е.А. Осипова ; под ред. Золотова Ю.А., Шеховцовой Т.Н., Осколка К.В.. — Электрон.дан. — Москва: Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 465 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97410>
7. Починок Т.Б., Азарян А.А., Каунова А.А. Практикум по аналитической химии. Инструментальные методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2023.
8. Починок Т.Б., Каунова А.А., Азарян А.А., Практикум по аналитической химии. Химические методы анализа. Учебное пособие. Краснодар, КубГУ, 2024.

Дополнительная литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: сборник вопросов, упражнений и задач: учебное пособие для студентов вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова - 4-е изд., стер. - М.: Дрофа, 2006.
2. Основы аналитической химии: задачи и вопросы: учебное пособие для студентов вузов / под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2002
3. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М: Мир, 2003.
4. Физические методы исследования неорганических веществ: учебное пособие для студентов/ под ред.А.Б. Никольского. М.: Академия, 2006
5. Вершинин, В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : учебник / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 428 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97670>

5.2. Периодические издания:

1. «Журнал аналитической химии», Россия, Москва.
2. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», Россия, Москва.
3. «Аналитика и контроль», Россия, Екатеринбург.
4. Электронная библиотека GREBENNIKON.RU <https://grebennikon.ru/>

5.3. Интернет-ресурсы, в том числе современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

Электронно-библиотечные системы (ЭБС):

1. ЭБС «ЮРАЙТ» <https://urait.ru/>
2. ЭБС «УНИВЕРСИТЕТСКАЯ БИБЛИОТЕКА ОНЛАЙН» www.biblioclub.ru
3. ЭБС «BOOK.ru» <https://www.book.ru>
4. ЭБС «ZNANIUM.COM» www.znanium.com
5. ЭБС «ЛАНЬ» <https://e.lanbook.com>

Профессиональные базы данных:

1. Web of Science (WoS) <http://webofscience.com/>
2. Scopus <http://www.scopus.com/>
3. ScienceDirect www.sciencedirect.com
4. Журналы издательства Wiley <https://onlinelibrary.wiley.com/>
5. Научная электронная библиотека (НЭБ) <http://www.elibrary.ru/>
6. Полнотекстовые архивы ведущих западных научных журналов на Российской платформе научных журналов НЭИКОН <http://archive.neicon.ru>
7. Национальная электронная библиотека (доступ к Электронной библиотеке диссертаций Российской государственной библиотеки (РГБ) <https://rusneb.ru/>
8. Президентская библиотека им. Б.Н. Ельцина <https://www.prilib.ru/>
9. Электронная коллекция Оксфордского Российского Фонда <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kubanstate/home.action>
10. Springer Journals <https://link.springer.com/>
11. Nature Journals <https://www.nature.com/siteindex/index.html>
12. Springer Nature Protocols and Methods <https://experiments.springernature.com/sources/springer-protocols>
13. Springer Materials <http://materials.springer.com/>
14. zbMath <https://zbmath.org/>
15. Nano Database <https://nano.nature.com/>
16. Springer eBooks: <https://link.springer.com/>
17. "Лекториум ТВ" <http://www.lektorium.tv/>
18. Университетская информационная система РОССИЯ <http://uisrussia.msu.ru>

Информационные справочные системы:

1. Консультант Плюс - справочная правовая система (доступ по локальной сети с компьютеров библиотеки)

Ресурсы свободного доступа:

1. Американская патентная база данных <http://www.uspto.gov/patft/>
2. Полные тексты канадских диссертаций <http://www.nlc-bnc.ca/thesescanada/>
3. КиберЛенинка (<http://cyberleninka.ru/>);
4. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации <https://www.minobrnauki.gov.ru/>;
5. Федеральный портал "Российское образование" <http://www.edu.ru/>;
6. Информационная система "Единое окно доступа к образовательным ресурсам" <http://window.edu.ru/>;
7. Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов <http://school-collection.edu.ru/> .
8. Федеральный центр информационно-образовательных ресурсов (<http://fcior.edu.ru/>);
9. Проект Государственного института русского языка имени А.С. Пушкина "Образование на русском" <https://pushkininstitute.ru/>;
10. Справочно-информационный портал "Русский язык" <http://gramota.ru/>;
11. Служба тематических толковых словарей <http://www.glossary.ru/>;
12. Словари и энциклопедии <http://dic.academic.ru/>;
13. Образовательный портал "Учеба" <http://www.ucheba.com/>;
14. Законопроект "Об образовании в Российской Федерации". Вопросы и ответы http://xn--273--84d1f.xn--p1ai/voprosy_i_otvety

Собственные электронные образовательные и информационные ресурсы КубГУ:

- | | | |
|--|---|-------|
| 1. Электронный каталог | Научной библиотеки | КубГУ |
| http://megapro.kubsu.ru/MegaPro/Web | | |
| 2. Электронная библиотека | трудов ученых | КубГУ |
| http://megapro.kubsu.ru/MegaPro/UserEntry?Action=ToDb&idb=6 | | |
| 3. Среда модульного динамического обучения | http://moodle.kubsu.ru | |
| 4. База учебных планов, учебно-методических комплексов, публикаций и конференций | http://mschool.kubsu.ru/ | |
| 5. Библиотека информационных ресурсов кафедры информационных образовательных технологий | http://mschool.kubsu.ru; | |
| 6. Электронный архив документов КубГУ | http://docspace.kubsu.ru/ | |
| 7. Электронные образовательные ресурсы кафедры информационных систем и технологий в образовании КубГУ и научно-методического журнала "ШКОЛЬНЫЕ ГОДЫ" | http://icdau.kubsu.ru/ | |

Перечень лицензионного и свободно распространяемого программного обеспечения.

При подготовке кратких сообщений используется программное обеспечение Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint).

6. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)

По курсу предусмотрено проведение лекционных занятий, на которых дается основной систематизированный материал и разъясняются наиболее сложные аспекты изучаемых методов анализа.

Важнейшим этапом курса является самостоятельная работа по дисциплине, в рамках которой студенты осуществляют проработку учебного (теоретического) материала, подготовку к текущему и промежуточному контролю, а также выполняют индивидуальные задания (например, готовят короткие сообщения и презентации).

Работа с конспектом лекций

Просмотреть конспект необходимо сразу после занятий, отметить материал конспекта лекций, который вызывает затруднения для понимания, попытаться найти ответы на затруднительные вопросы, используя рекомендуемую литературу. Если самостоятельно не удастся разобраться в материале, сформулировать вопросы и обратиться за помощью к преподавателю на консультации или ближайшей лекции.

Регулярно отводить время для повторения пройденного материала, проверяя свои знания, умения и навыки по контрольным вопросам.

Решение задач

Перед решением задач необходимо внимательно изучить теоретический материал, проработать конспект лекции, разобрать примеры решения задач. Решение задач рекомендуется начинать с наиболее простых, близких к имеющимся в задачнике примерам. Не рекомендуется использовать готовые конечные формулы, которые выводятся в примерах решения задач. Запись в тетради должна содержать формулы и все вычисления с указанием единиц измерения. При вычислениях необходимо обращать внимание на их точность (использование нужного числа значащих цифр) и соблюдение правил округления.

Выполнение лабораторных работ

Перед посещением лаборатории необходимо изучить теорию вопроса, предполагаемого к исследованию, ознакомиться с руководством по соответствующей работе и подготовить протокол проведения работы, в который заносится:

- название работы;

- методика проведения эксперимента;
- уравнения химических реакций превращений, которые будут осуществлены при выполнении эксперимента;
- расчетные формулы;
- таблицы для записи получаемых данных.

Оформление отчетов должно проводиться после окончания работы в лаборатории.

Для подготовки к защите отчета по лабораторной работе следует проанализировать экспериментальные результаты, сопоставить их с известными теоретическими положениями или справочными данными, обобщить результаты исследований в виде выводов по работе, а также подготовиться к ответам на контрольные вопросы к данной лабораторной работе.

Подготовка к контрольным работам

Контрольная работа выполняется в форме письменного ответа на вопрос задания или решения задачи. Содержание подготовленного студентом ответа на поставленный вопрос должно показать знание автором теории вопроса. Практические задания, выносимые на контрольную работу, составлены на основе упражнений и задач, выполнявшихся в течение семестра. Рекомендуются вернуться к этим упражнениям и уточнить их выполнение при подготовке к контрольной работе. Следует обратить внимание на то, что выполняемое задание должно быть подкреплено объяснением того или иного предлагаемого решения. При наличии вопросов, перед контрольной работой необходимо проконсультироваться с преподавателем.

Подготовка сообщения

При подготовке краткого доклада с компьютерной презентацией аргументируется актуальность темы, выявляется практическое и теоретическое значение данного исследования. Основная часть доклада раскрывает содержание темы. В заключении в краткой и сжатой форме излагаются полученные результаты, представляющие собой ответ на главный вопрос исследования. Здесь же могут намечаться и дальнейшие перспективы развития темы.

В освоении дисциплины инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья большое значение имеет индивидуальная учебная работа (консультации) – дополнительное разъяснение учебного материала.

Индивидуальные консультации по предмету являются важным фактором, способствующим индивидуализации обучения и установлению воспитательного контакта между преподавателем и обучающимся инвалидом или лицом с ограниченными возможностями здоровья.

7. Материально-техническая база, необходимая для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю).

№	Вид работ	Материально-техническое обеспечение дисциплины (модуля) и оснащенность
1.	Лекционные занятия	Учебная аудитория для проведения занятий лекционного типа, ауд. 234с. Комплект учебной мебели, интерактивная доска SMART Board, короткофокусный интерактивный проектор, ноутбук, меловая доска. MSWindows (включая Windowsmediaplayer), MSOffice (включая MSPowerPoint), ПО для интерактивной доски SMART Board
2.	Семинарские занятия	Не предусмотрены
3.	Лабораторные занятия	ауд.242с, 252с

		Учебные лаборатории укомплектованные специализированной мебелью, вытяжной системой вентиляции, меловыми досками, средствами пожарной безопасности и оказания первой медицинской помощи, лабораторным оборудованием: спектрофотометры LEKISS2107, спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu), а также вспомогательное оборудование: весы ВСП-210, ВЛК-500-М, рН-метры-иономеры Эксперт-001-3-01, рН-метр-150, плитки электрические, мешалки магнитные LEKIMS1, наборы химической посуды и реактивов. Лицензионные программы обработки данных к спектрофотометру двухлучевому сканирующему UV 1800 (Shimadzu UV Probe, контракт №32-OA/2008-2)
4.	Групповые (индивидуальные) консультации	Учебные помещения факультета химии и высоких технологий ауд.234с, 242с. Учебные аудитории, укомплектованные мебелью, меловыми досками, средствами пожарной безопасности.
5.	Текущий контроль, промежуточная аттестация	ауд. 234с, 332с. Учебные аудитории, укомплектованные мебелью, меловыми досками, средствами пожарной безопасности.
6.	Самостоятельная работа	Самостоятельная работа студентов осуществляется в читальных залах библиотеки КубГУ, зале реферативных журналов, вычислительном центре КубГУ, Интернет-центре, а также других аудиториях факультета химии и высоких технологий с возможностью подключения к сети «Интернет», программой экранного увеличения и доступом в электронную информационно-образовательную среду университета.