

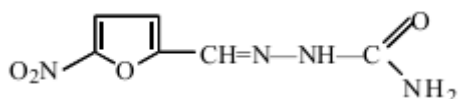
Лабораторная работа №1

Методы спектрофотометрического анализа

Задание 1 «Определение концентрации фурацилина методом стандартных растворов»

Метод основан на измерении поглощения щелочных растворов фурацилина и сравнении оптической плотности стандартного и анализируемого растворов.

Фурацилин — противомикробное средство.



Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; колбы мерные вместимостью 500 мл — 2 шт.; бюретка вместимостью 25 мл; раствор NaOH, 0,1 М; исходный раствор фурацилина, 0,1 мг в 1 мл.

Выполнение работы. Готовят стандартный раствор с содержанием фурацилина 0,015 мг/мл. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают рассчитанный объем исходного раствора фурацилина, 10 мл 0,1М раствора NaOH и доводят до метки водой.

Растворы выдерживают 20 мин, далее фотометрируют в кювете с $l = 50$ мм со всеми светофильтрами и выбирают светофильтр, соответствующий максимальному поглощению.

К исследуемому раствору фурацилина в мерной колбе вместимостью 50 мл, прибавляют 10 мл 0,1 М раствора NaOH, перемешивают и доводят водой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора (A_x) в такой же кювете с выбранным светофильтром. Концентрацию фурацилина в растворе C_x (в мг/мл) вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}}},$$

где $C_{\text{ст.}}$ — концентрация стандартного раствора,

$A_{\text{ст.}}$ — его оптическая плотность.

Измерения повторяют несколько раз и рассчитывают среднее значение C_x .

Задание 2 «Определение рибофлавина методом калибровочного графика»

В основе работы лежит измерение интенсивности собственной окраски рибофлавина (витамина B₂) в растворах различных концентраций.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; колбы мерные вместимостью 50 мл – 6 шт.; бюретка вместимостью 25 мл; исходный раствор рибофлавина, 0,1 мг/мл.

Выполнение работы. Для приготовления стандартных растворов в пять мерных колб вливают определенные объемы исходного раствора рибофлавина, содержащие 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг рибофлавина и доводят объем раствора до метки водой. Используя один из растворов, выбирают оптимальный светофильтр, соответствующий максимальному поглощению вещества. Измерения проводят в кювете с $l = 50$ нм. Далее измеряют оптическую плотность стандартных растворов в той же кювете с выбранным светофильтром. По полученным данным строят градуировочный график. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику определяют содержание рибофлавина (мг).

Задание 3 «Дифференциальное фотометрическое определение марганца в концентрированном растворе»

Методы дифференциальной спектрофотометрии и фотоколориметрии применимы к анализу концентрированных растворов. Они основаны на линейной зависимости относительной оптической плотности от концентрации поглощающего вещества.

Оборудование и реактивы: фотоколориметр; колбы вместимостью 50 мл — 6 шт.; исходный раствор KMnO_4 , содержащий 0,5 мг/мл Mn^{2+} ; бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы. В шесть мерных колб вместимостью 50 мл вводят определенные объемы исходного раствора с содержащим 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мг марганца, и доводят объем раствора до метки водой. Выбирают оптимальный светофильтр и измеряют оптическую плотность стандартных растворов ($A_{\text{ст.}}$) по отношению к раствору сравнения (A_0). В данном случае в качестве раствора сравнения используют раствор с промежуточной концентрацией (3-4 мг). Измеряют в кювете с $l = 5$ мм. Строят градуировочный график в координатах $A_{\text{отн.}} = A_{\text{ст.}} - A_0 = f(C_{\text{ст.}})$. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе водой до 50 мл, измеряют оптическую плотность по отношению к выбранному раствору сравнения и по градуировочному графику находят концентрацию марганца и рассчитывают его массу.

Задание 4 «Определение константы кислотной диссоциации индикатора спектрофотометрическим методом»

Кисотно-основные индикаторы, в зависимости от рН раствора, находятся в различных окрашенных неионизированных и ионизированных формах. Выражение условной константы кислотной диссоциации индикатора, обладающего функцией слабой кислоты, имеет вид:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [\text{Ind}]}{[\text{HInd}]}$$

Увеличение кислотности приводит к сдвигу равновесия в сторону недиссоциированной формы HInd и наоборот. Для каждой из этих форм характерен собственный спектр поглощения. Изменяя рН раствора и записывая спектр поглощения системы, можно наблюдать постепенный переход одной формы в другую. При наличии двух форм, находящихся в равновесии, кривые светопоглощения, измеренные при различных рН, имеют одну точку пересечения при определенной длине волны, называемую изобестической точкой. При этой длине волны молярные коэффициенты поглощения обеих форм равны. Для записи спектров в видимой области используют регистрирующий спектрофотометр СФ-18. Интервал рН, в котором проводится запись спектров, определяется величиной константы диссоциации индикатора, если $K \sim 10^{-8}$, то применяют буферные растворы с рН 5—11. Расчет ведут для двух длин волн, соответствующих максимуму поглощения ионизированной Ind^- и неионизированной форм HInd.

Для $\lambda_{\text{макс.}}$ ионизированной формы:

$$K = \frac{(A - A_{\text{HInd}}) \cdot a_{\text{H}^+}}{(A_{\text{Ind}^-} - A)}$$

Для $\lambda_{\text{макс.}}$ неионизированной формы:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} (A - A_{\text{Ind}^-})}{(A_{\text{HInd}} - A)}$$

Константу диссоциации рассчитывают для трех растворов с промежуточными значениями рН, содержащих обе формы в соизмеримых количествах. В работе определяют константы диссоциации одного из трех индикаторов — фенолового красного (0,06 %), бромтимолового синего (0,12 %), крезолового красного (0,18 %) в 50 % этиловом спирте.

Оборудование и реактивы: регистрирующий спектрофотометр; колбы мерные вместимостью 50 мл — 8 шт.; пипетка вместимостью 1 мл; бюретки вместимостью 25 мл — 2 шт.; смесь кислоты и NaOH, 0,2 М; растворы индикаторов в 50 % спирте.

Выполнение работы. Для приготовления буферных растворов в мерные колбы на 50 мл помещают по 1 мл раствора индикатора, определенный объем раствора смеси кислот (интервал pH 5—11) и 0,2 М раствора NaOH, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Объемы растворов смеси кислот и 0,2 М раствора NaOH, а pH буферных растворов (см. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М: Химия, 1989.— С.275.) записывают по форме:

№ раствора	Объем смеси кислот, мл	Объем 0,2 М раствора NaOH, мл	pH
------------	------------------------	-------------------------------	----

Записывают спектр поглощения всех растворов с помощью регистрирующего спектрофотометра в стеклянных кюветах с толщиной слоя 10 мм заполненных примерно на 4/5 объема. Спектры записывают по мере возрастания pH растворов. При переходе к раствору другой концентрации кювету промывают дистиллированной водой и ополаскивают измеряемым раствором.

Результаты измерений и расчетов записывают в таблицу:

№ раствора	pH	$A(\lambda_1)$	pK	$A(\lambda_2)$	pK
1					
.					
.					
8					

Расчет pK проводят по формулам, указанным выше. Проводят статистическую обработку результатов анализа.

Задание 5 «Определение сульфосалициловой кислоты в виде комплексов с железом (III)»

Метод количественного определения салициловых кислот основан на образовании окрашенных комплексов с ионами Fe(III). Определение проводят в кислой среде в виде моносльфосалицилата железа – катионного комплекса, имеющего красно-фиолетовую окраску ($\lambda_{\max} = 510$ нм; $\varepsilon = 1800$).

Оборудование и реактивы: стандартный раствор сульфосалициловой кислоты, 0,225 мг/мл, стандартный раствор салицилата натрия, 0,4 мг/мл, железо (III) аммоний сульфат (железоаммонийные квасцы), $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 1%-ный раствор в 1%-ной серной кислоте, колбы мерные вместимостью 50 мл, бюретка

вместимостью 25 мл, цилиндры мерные вместимостью 10 мл, фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы

1. Метод градуировочного графика

1. Готовят 4 эталонных раствора с содержанием 1,125; 2,250; 3,375; 4,500 мг сульфосалициловой кислоты в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 5; 10; 15; 20 мл стандартного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора железоаммонийных квасцов и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

2. В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления эталонных растворов, кроме раствора сульфосалициловой кислоты, и содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

3. В области 400–540 нм поочередно со всеми светофильтрами (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения в кювете длиной 20 мм. В качестве $\lambda_{\text{ан}}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. В тех же кюветах измеряют оптическую плотность всех эталонных растворов относительно раствора сравнения при выбранной длине волны. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{\text{ст}}, \text{мг/мл}$	A_1	A_2	A_3	$\bar{A}$

5. К анализируемому раствору, содержащему сульфосалициловую кислоту, добавляют 5 мл 1%-ного раствора железоаммонийных квасцов в 1%-ной серной кислоте. Объем раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность приготовленного раствора в тех же условиях.

6. По средним значениям оптической плотности эталонных растворов строят градуировочный график в координатах $A_{\text{ст}} = f(C_{\text{ст}})$. Затем по оптической плотности анализируемого раствора с помощью графика определяют количество сульфосалициловой кислоты.

II. Метод добавок

1. Получают у преподавателя три мерных колбы вместимостью 50 мл с исследуемым раствором сульфосалициловой кислоты. Во вторую колбу вносят 5,0 мл, а в третью – 10,0 мл стандартного раствора сульфосалициловой кислоты. Затем в каждую колбу добавляют по 5 мл железа (III) аммоний сульфата и объем каждого раствора доводят до метки дистиллированной водой.

2. В колбу вместимостью 50 мл вносят все растворы, используемые для приготовления исследуемых растворов, кроме раствора сульфосалициловой кислоты, и объем доводят до метки дистиллированной водой.

3. В области 400–540 нм поочередно со всеми светофильтрами (или на спектрофотометре через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность стандартного раствора с наиболее интенсивной окраской по отношению к раствору сравнения в кювете длиной 20 мм. В качестве $\lambda_{\text{ан}}$ выбирают ту, при которой оптическая плотность максимальна.

4. При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность трех исследуемых растворов относительно раствора сравнения. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов и данные заносят в таблицу.

$C_{\text{ст}}, \text{мг/мл}$	A_1	A_2	A_3	$\bar{A}$

5. Содержание кислоты в растворе можно найти расчетным и графическим способами.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе; $C_{\text{ст}}$ – концентрация добавки в исследуемом растворе; A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; $A_{x+\text{ст}}$ – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости оптической плотности исследуемых растворов от концентрации добавки.

III. Метод дифференциальной фотометрии

1. Готовят 5 стандартных растворов с содержанием 2,0; 2,8; 3,6; 4,0; 5,2 мг соли салициловой (сульфосалициловой) кислоты в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 5, 7, 9, 10, 13 мл стандартного раствора натриевой соли салициловой (сульфосалициловой) кислоты, добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора железоммонийных квасцов и разбавляют содержимое колб дистиллированной водой до метки, перемешивают.

2. В области длин волн 440–600 нм поочередно с каждым светофильтром (на спектрофотометре – через каждые 10–20 нм) измеряют оптическую плотность раствора с наиболее интенсивной окраской относительно дистиллированной воды в кюветах длиной 20 мм. В качестве

аналитической выбирают волну, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

3. При выбранной $\lambda_{\text{ан}}$ измеряют оптическую плотность стандартных растворов относительно раствора сравнения, которым служит один из стандартных растворов, например, с содержанием 2,8 мг салицилата (сульфосалицилата) натрия. Современные фотоэлектроколориметры позволяют фиксировать отрицательные значения оптической плотности, поэтому используют прямой порядок измерений. Для фотометрических приборов стрелочного типа со шкалой используют обратный порядок измерений: оптическую плотность раствора сравнения измеряют относительно анализируемого раствора и измеренной величине приписывают знак «минус». Измерения повторяют до трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

$C_{\text{ст}}, \text{мг/мл}$	A_1'	A_2'	A_3'	$\bar{A}'$

4. Аликвотную часть анализируемого раствора (контрольный раствор) помещают в мерную колбу и далее проводят те же операции, что и при приготовлении стандартных растворов. В тех же условиях измеряют оптическую плотность контрольного раствора относительно выбранного раствора сравнения. Содержание салицилата (сульфосалицилата) натрия находят расчетным путем и по градуировочному графику.

а) расчетный способ:

$$C_x = C_o + FA'_x$$

$$F = \frac{C_o - C_{\text{ст}}}{A'_{\text{ст}}} \quad \text{или} \quad F = \frac{C_{\text{ст}} - C_o}{A'_{\text{ст}}},$$

где C_x – концентрация вещества в исследуемом растворе, C_o – концентрация вещества в растворе сравнения, $C_{\text{ст}}$ – концентрация вещества в стандартном растворе, A'_x – относительная оптическая плотность исследуемого раствора, $A'_{\text{ст}}$ – относительная оптическая плотность стандартного раствора, F – фактор пересчета

б) графический способ:

При графическом способе строят график зависимости относительной оптической плотности от концентрации стандартных растворов.

Задание 6 Определение хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии

Необходимым условием проведения точных определений является правильный выбор аналитической длины волны. При анализе двухкомпонентной системы возможны следующие варианты.

1. Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга (рис.1а). Это наиболее простой случай, и анализ ведут, определяя компоненты смеси поочередно при соответствующей длине волны.

2. Спектры поглощения компонентов смеси частично накладываются друг на друга (рис.1.б). В этом случае выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одного компонента, а поглощение другого компонента пренебрежимо мало. При длине волны, соответствующей максимуму поглощения второго компонента, поглощением первого компонента пренебречь нельзя, поэтому измеренная оптическая плотность смеси будет представлять собой аддитивную величину.

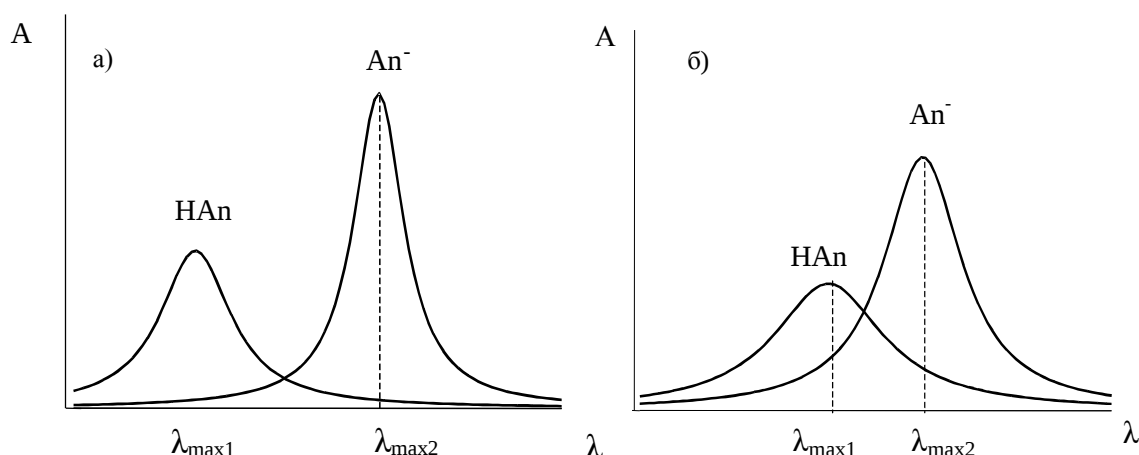


Рис.1. Спектры поглощения двух компонентов **а)** не накладывающиеся друг на друга, **б)** частично перекрывающиеся

Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно различающиеся спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_2), где поглощением одного из компонентов можно пренебречь. В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_1) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной, поэтому можно записать:

$$A_x(\lambda_1) = A_{\text{Mn}}(\lambda_1) + A_{\text{Cr}}(\lambda_1) \quad \text{и} \quad A_x(\lambda_2) = A_{\text{Mn}}(\lambda_2),$$

т.к. дихромат-ион не поглощает при длине волны λ_2 . Концентрацию марганца (VII) и хрома (VI) можно найти графическим путем.

Оборудование и реактивы: стандартный раствор KMnO_4 , 0,1 мг/мл, стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 мг/мл, колбы мерные вместимостью 50 мл, пипетки градуированные вместимостью 10 мл, фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы.

1. В мерные колбы помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора KMnO_4 и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой. В мерные колбы помещают по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и содержимое разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. Регистрируют спектр поглощения индивидуальных компонентов. Для этого измеряют оптическую плотность наиболее концентрированного раствора KMnO_4 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в кюветах длиной 1 см в области длин волн 400–750 нм поочередно со всеми светофильтрами. Данные наносят на один график зависимости $A = f(\lambda)$. Затем выбирают длину волны, при которой наблюдается суммарное поглощение обоими окрашенными соединениями (λ_1) и длину волны, при которой поглощает лишь перманганат-ион (λ_2).

3. Измеряют оптические плотности стандартных растворов перманганата калия при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 , для стандартных растворов дихромата калия измерения проводят при λ_1 . Измерения проводят до получения трех воспроизводимых результатов, находят среднее, данные заносят в таблицу.

KMnO_4 , C, мг/мл	$A (\lambda_1)$	$A (\lambda_2)$.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, C, мг/мл	$A (\lambda_1)$

4. Исследуемый раствор, содержащий неизвестные количества Cr (VI) и Mn(VII), разбавляют в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность смеси в тех же кюветах при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 .

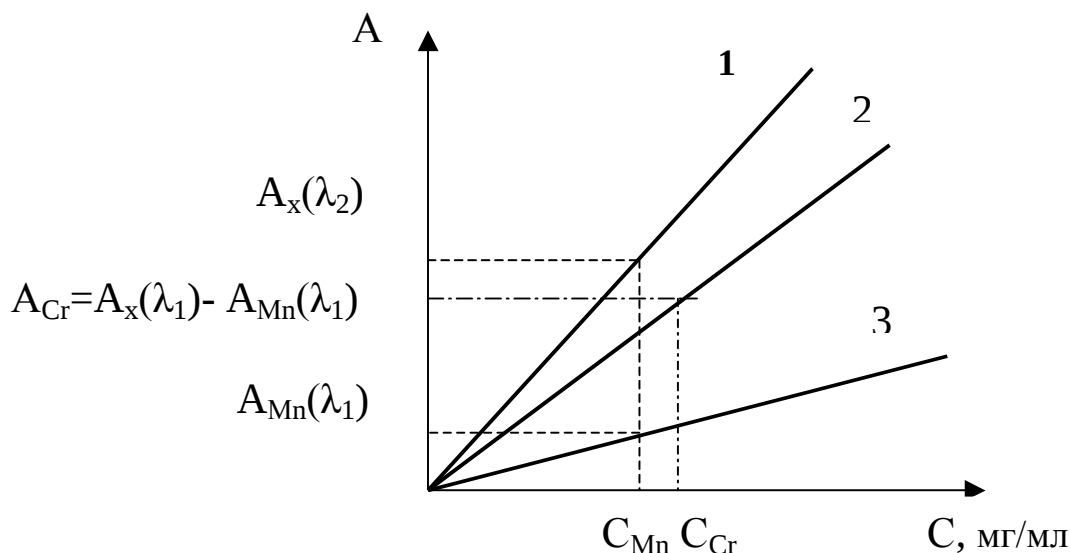


Рис.2. Градуировочный график для определения хрома (VI) и марганца (VII) при совместном присутствии

5. По данным таблицы строят 3 градуировочных зависимости на одном графике: $A(\lambda_2) - C$ (KMnO_4) – кривая 1, $A(\lambda_1) - C$ (KMnO_4) – кривая 2, $A(\lambda_1) - C$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – кривая 3 (рис.22).

6. Используя градуировочную зависимость 1, находят концентрацию перманганат-ионов по оптической плотности смеси, измеренной при длине волны λ_2 . По градуировочной зависимости 2 находят оптическую плотность раствора перманганата данной концентрации при длине волны λ_1 , затем по разности поглощения смеси при λ_1 и раствора перманганата при λ_1 находят оптическую плотность дихромат-ионов при данной длине волны и с помощью градуировочной зависимости 3 находят соответствующую ей концентрацию дихромат-ионов в смеси.

Задание № 7 Определение константы диссоциации метилового оранжевого (бромкрезолового зеленого)

Определение констант равновесий основывается на использовании трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей.

Полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты HAn находятся в различных областях спектра. В соответствии с законом действующих масс при увеличении pH раствора концентрация молекулярной формы кислоты уменьшается, а ионизированной – возрастает. Следовательно, при длине волны λ_{HAn} , отвечающей полосе поглощения молекулярной формы, оптическая плотность раствора кислоты будет уменьшаться и достигнет минимума, а при длине волны λ_{An} , отвечающей полосе поглощения ионизированной формы, оптическая плотность, напротив, будет возрастать и достигнет максимума в момент полной ионизации кислоты.

Необходимым условием проведения точных определений является правильный выбор аналитической длины волны. Если полосы поглощения не накладываются, измерения проводят при $\lambda_{\max}$ более интенсивной полосы поглощения. Если полосы поглощения перекрываются, то выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение одной формы, а поглощение другой формы пренебрежимо мало.

По закону аддитивности оптическая плотность раствора, содержащего обе формы кислоты, определяется выражением:

$$A = \varepsilon_{\text{HAn}} \ell C \alpha_{\text{HAn}} + \varepsilon_{\text{An}} \ell C \alpha_{\text{An}} \quad (0.1)$$

где A – оптическая плотность раствора кислоты, ε_{HAn} и ε_{An} – коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм; α_{HAn} и α_{An} – их молярные доли; C – общая (аналитическая) концентрация кислоты в растворе.

Подставляя

$$\alpha_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (0.2) \quad \alpha_{\text{An}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (0.3)$$

(где K_a – константа диссоциации кислоты) в выражение (1.33) и решая уравнение относительно K_a , получим:

$$K_a = \frac{A - A_{\text{HAn}}}{A_{\text{An}} - A} [\text{H}^+] \quad (0.4)$$

или

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{An}} - A}{A - A_{\text{HAn}}} \quad (0.5)$$

A_{HAn} , A_{An} – оптическая плотность молекулярной и ионизированной форм кислоты, A – оптическая плотность раствора, содержащего обе формы кислоты.

Оборудование и реактивы: стандартный раствор метилового оранжевого, 10^{-3} моль/л, стандартный раствор бромкрезолового зеленого, 10^{-3} моль/л, раствор соляной кислоты, 0,01 М с $\text{pH} = 2,0$, раствор тетрабората натрия, 0,1 н с $\text{pH} = 9,0$, ацетатные буферные растворы с pH : 2,65; 2,75; 3,65; 4,10; 4,20; 4,40; 4,67, колбы мерные вместимостью 50 мл, пипетки градуированные вместимостью 2 мл, фотоколориметр (спектрофотометр) любого типа.

Выполнение работы.

1. В пять мерных колб пипеткой вносят по 2 мл стандартного раствора кислоты. Содержимое одной колбы разбавляют до метки 0,01 М раствором HCl с $pH = 2$, содержимое другой – 0,1 н раствором тетрабората натрия с $pH = 9$; объем раствора в остальных колбах доводят до 50 мл соответствующим буферным раствором.

2. Регистрируют спектры поглощения растворов, содержащих только молекулярную ($pH = 2$) и только ионизированную ($pH = 9$) формы кислоты, измеряя оптическую плотность в области длин волн 400–750 нм поочередно со всеми светофильтрами (или через каждые 10–20 нм на спектрофотометре) относительно дистиллированной воды в кюветах длиной 5 мм. Кривые светопоглощения размещают на одном графике и выбирают аналитическую длину волны.

3. При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов в тех же кюветах. Измерения повторяют до получения трех воспроизводимых результатов, данные заносят в таблицу.

pH	A	pK_a	pK_a табл.

4. Рассчитывают по формуле (1.37) величину pK_a , учитывая, что оптическая плотность раствора с $pH = 2$ отвечает величине A_{HAn} , а раствора с $pH = 9$ – величине A_{An} ; A – оптическая плотность растворов с промежуточными значениями pH . Полученное значение pK_a усредняют, сравнивают с табличным значением и делают вывод о точности фотометрического определения константы диссоциации слабой кислоты.

Использованы лабораторные работы из пособий:

1. Чакчир Б. А., Алексеева Г. М. Фотометрические методы анализа: Методические указания.— СПб.: Изд-во СПХФА (Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия) 2002.—44 с.

2. Фотометрические методы анализа. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физико-химические методы анализа» для студентов 3-го курса ХТФ направлений 550800, 551600 и специальности 320700. / Сост. Т.М. Гиндуллина – Томск, изд. ТПУ, 2002 – 48 с.