

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Kon', written over a horizontal line.

**Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева, д.т.н., профессор В.В. Васильев

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Современные физико-химические методы анализа» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Грамотный специалист для успешной работы в области химической технология неорганических веществ должен обладать представлениями о современных физико-химических методах анализа катализаторов, сорбентов, минеральных удобрений, кислот, щелочей, солей и других неорганических продуктов.

Для успешного выполнения научно-исследовательских, опытно-промышленных и промышленных работ по созданию современной технологии неорганических веществ обучающемуся необходимо владеть знаниями о существующих аналитических методах контроля качества продуктов технологических процессов, их достоинствах, недостатках, особенности использования лабораторной и инструментальной баз, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ
«СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Обобщить сведения о физико-химических методах анализа неорганических веществ.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Классификация физико-химических методов анализа неорганических катализаторов и сорбентов;
2. Классификация физико-химических методов минеральных удобрений.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Методы анализа катализаторов и сорбентов;
2. Методы анализа минеральных удобрений;

Методические указания:

В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется химическая реакция. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) при проведении химической реакции.

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется аналитический сигнал каких-то физических свойств (ядерные, спектральные, оптические) без проведения химической реакции.

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые биологические методы, в которых для получения аналитического сигнала используются реакции, протекающие в живых организмах или с

участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

Физико-химические методы анализа: спектральные, электрохимические, термические, хроматографические.

Оптические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения. Методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе, строении и количественном содержании исследуемых веществ.

Фотометрические методы анализа основаны на поглощении света окрашенными растворами.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-10];

дополнительная: [11-18].

Тема 2. Современные физико-химические методы исследования катализаторов и сорбентов

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть теорию и практическое применение: электронной микроскопии, рентгенофазного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии. Изучить процесс определения кислотно-основных свойств поверхности катализатора. Рассмотреть дифференциальный термический анализ. Изучить разновидности способов определения механической прочности катализаторов. Обосновать существование природы каталитической активности, способы определения удельной поверхности твердого тела.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Электронная микроскопия;
2. Рентгеноструктурный фазовый анализ;
3. Определение микротвердости;
4. Понятие о Шкале Мооса.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Методика подготовки образцов катализаторов к рентгенофазовому анализу;
2. Способы измерения неорганических веществ на микротвердомере;
3. Шкала минералогической твердости Мооса;
4. Современные модели электронных сканирующих микроскопов.

Методические указания:

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твёрдого тела с высоким пространственным разрешением. Сканирующая зондовая микроскопия занимает прочные позиции в различных областях наноиндустрии. Сканирующие микроскопы успешно применяются как измерительное средство при разработке новых технологий и устройств нанометрового диапазона и при контроле за технологическими процессами изготовления подложек, микрочипов и носителей памяти, причем анализ большого количества данных - неотъемлемое требование при реализации производственных процессов.

В сканирующей зондовой микроскопии основными экспериментальными данными являются трехмерные изображения поверхности, трехмерные карты распределения различных поверхностных свойств. Такая визуальная информация наглядна и содержательна.

Типичные функции обработки данных в сканирующей зондовой микроскопии:

Обработка изображений: обрезание изображения; усреднение окном; увеличение резкости; фильтр Винера; медианная фильтрация; транспонирование

изображения; поворот изображения на произвольный угол; удаление среднего наклона, рассчитанного по МНК; выравнивание строк изображения по одному среднему уровню; устранение искажений изображений, появившихся в результате гистерезиса; линейные фильтры: градиентное преобразование, фильтр Лапласа, усреднение матрицей Гаусса; пороговая фильтрация; фильтрация в частотном пространстве; сложение и вычитание изображений.

Обработка силовых кривых: преобразование силовой кривой в нормализованный вид (наклон слева, нули осей в точке контакта); построение кривой разделения (сила-расстояние).

Дополнительные средства анализа: профилей (сечений); гистограмм; трехмерных изображений с различными параметрами; преобразование Фурье.

Анализ большого количества данных - неотъемлемое свойство многих производственных процессов в nanoиндустрии. Здесь во главу угла ставятся автоматизированные алгоритмы обработки данных. Алгоритм предполагает выделение объектов и их сортировку по различным параметрам: площади, средней высоте, периметру, шероховатости, форм-фактору и др. По каждому параметру можно построить гистограмму распределения и увидеть расположение объектов по поверхности.

При мониторинге структуры кристаллических подложек важным представляется анализ ступней. С этой целью разработан алгоритм автоматического поиска ступней и замены их экстраполирующей кривой. Алгоритм позволяет определить не только шероховатость ступней, но и другие параметры.

Отличной чертой современной нанотехнологии является неуклонный рост информационных потоков, обрабатываемых в сканирующей зондовой микроскопии. Если устройство создается из различных элементов нанометрового размера, то количество требуемой конструкторской, технологической и метрологической информации может возрастать пропорционально кубу его размера.

Существующие в настоящее время методики их применения позволяют определить широкий спектр самых разнообразных параметров исследуемых объектов:

- Рельеф поверхности образца с атомным разрешением в режимах сканирующей туннельной микроскопии, контактной и бесконтактной атомно-силовой микроскопии;

- Механические характеристики поверхности и приповерхностных слоев, такие, как модуль упругости, коэффициент трения между поверхностью и острием при его латеральном перемещении, микро-твердость;

- Распределение локальной работы выхода электронов из проводящего образца в область сканирования;

- Распределение плотности электронных состояний с высоким пространственным и энергетическим разрешением в режиме туннельной спектроскопии;

- Идентификацию адсорбированных атомов на поверхности;

- Свойства адсорбированных слоев, а том числе толщину, адгезию, вязкость, поляризуемость и др.;

- Структуру биологических молекул, вирусов, бактерий, влияние на них различных внешних воздействий.

Рентгенографические методы широко используются в различных областях науки и техники и имеется достаточное количество монографий и учебников по физическим основам и по использованию рентгенографии для исследования минералов, металлов, полупроводников и других классов соединений. В последнее время в связи с развитием нанотехнологий рентгенографические методы стали особенно востребованными.

Катализаторы, являясь неорганическими соединениями, представляют собой весьма специфический объект для рентгенографического исследования. Поэтому в лабораториях структурных методов рентгенография получила определенный методический уклон – это развитие методов, позволяющих получать структурные характеристики высокодисперсных (вплоть до аморфного

состояния) равновесных и метастабильных фаз и их изменение под действием реакционной среды.

Генераторами рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки, которые представляют собой вакуумные сосуды с массивным анодом из соответствующего материала (обычно Cu, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ag, Cr) и катода в виде вольфрамовой спирали.

Нить катода разогревается (появляется электронное облако), электроны ускоряются до определенных энергий высоким напряжением (20-50 кВ) и ударяются об анод. Возникшее рентгеновское излучение выходит через окна, сделанные из материала, содержащего легкие элементы, и слабопоглощающие рентгеновские лучи, попадает на образец, и отраженные лучи фиксируются определенным способом - на пленку (фото или иную, чувствительную к рентгеновскому излучению, например, Image Plate Detector), или с помощью сцинтилляционных, позиционно-чувствительных и др. детекторов.

Для съёмки рентгенограмм на дифрактометрах используются плоские образцы. Для рентгенографического исследования катализаторов образцы могут быть использованы в виде порошков, пластин (размер не более 12x12 мм², толщина < 2 мм) или фольг. Пластины и фольги крепятся в держателе образцов, а гранулы катализатора нужно осторожно растереть в ступке до равномерного порошкового состояния, чтобы отдельные «порошинки» были размером не более ~5-10 мк. Затем порошок запрессовывается в специальные кюветы. Кюветы имеются разного диаметра ($D = 25-5$ мм) и различной глубины (от 2 до 0,5 мм). Кюветы выбирают в зависимости от количества пробы, коэффициента поглощения образца и поставленной задачи. Чем больше будет облучаемая площадь образца, тем более качественной будет дифракционная картина, на которой более четко будут проявляться слабые дифракционные линии. Для слабопоглощающих веществ, содержащих легкие элементы (оксиды алюминия, силикагели, алюмосиликаты, углерод), нужно использовать более глубокие кюветы (либо вообще кольца без дна), чтобы исключить влияние рассеяния рентгеновского излучения от дна кюветы на фон дифрактограммы. Поэтому

всегда желательно иметь количество вещества катализатора, достаточное для получения качественной дифракционной картины – приблизительно $0,5 \text{ см}^3$ растертого порошка катализатора, хотя при дефиците вещества можно использовать и существенно меньшие количества (нанеся порошок катализатора на плоскую поверхность, смазанную вакуумной смазкой или вазелином), но при этом качество дифрактограммы будет существенно хуже.

Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т. д. Важное назначение — оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих.

Метод стандартизован (ГОСТ 9450—76). В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего используют алмазную пирамиду Виккерса — правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . При измерениях микротвердости нагрузка на индентор составляет $0,05 \dots 5 \text{ Н}$, диагональ отпечатка – $7 \dots 50 \text{ мкм}$.

Микротвердость массивных образцов измеряют на металлографических шлифах, приготовленных специальным образом. Глубина вдавливания индентора при определении микротвердости составляет несколько микрометров и соизмерима с глубиной получаемого в результате механической шлифовки и полировки наклепанного поверхностного слоя. Поэтому методика удаления этого слоя имеет важное значение.

Шкала Мооса - 10-балльная шкала, созданная Карлом Фридрихом Моосом в 1812 году, которая позволяет сравнивать твердость минералов. Шкала дает качественную, а не количественную оценку твердости того или иного камня.

Для создания шкалы Моос использовал 10 эталонных минералов - тальк, гипс, кальцит, флюорит, апатит, ортоклаз, кварц, топаз, красный корунд и алмаз. Минералы он разместил в порядке возрастания их твердости, приняв в качестве отправной точки то, что более твердый минерал царапает более мягкий.

Кальцит, например, царапает гипс, а на кальците царапины оставляет флюорит, и все эти минералы заставляют крошиться тальк. Так минералы получили соответствующие значения твердости в шкале Мооса: мел -1, гипс - 2, кальцит - 3, флюорит - 4. Дальнейшие исследования показали, что минералы, твердость которых ниже 6, царапаются стеклом, те, твердость которых выше 6 - царапают стекло. Твердость стекла по данной шкале составляет приблизительно 6,5.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-10];

дополнительная: [11-18].

**Тема 3. Качественные и количественные методы анализа
в неорганической химии**

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть понятие качественного и количественного метода анализа. Охарактеризовать определение «сухого» и «мокрого» способов. Изучить аналитические признаки в качественном анализе. Рассмотреть микрокристаллоскопические реакции, методы маскирования, разделения и концентрирования. Изучить типы реактивов, применяемых в качественном анализе. Рассмотреть метод добротного анализа, метод систематического анализа. Охарактеризовать аналитическую классификацию ионов в качественном анализе. Изучить гравиметрические методы определения, объёмные (волюмометрические, или титриметрические) методы.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Кислотно-основное равновесие;
2. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури;
3. Первичные и вторичные стандартные растворы в кислотно-основном титровании;
4. Влияние различных факторов на величину скачка титрования;
5. Кислотно-основные индикаторы.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Качественные методы анализа в технологии неорганических веществ;
2. Количественные методы анализа в технологии неорганических веществ;
3. Существующие теории кислот и оснований в химии и химической технологии.

Методические указания:

Кислотно-основное равновесие. Кислотно-основное состояние – неотъемлемая составная часть протолитического гомеостаза внутренней среды организма, который обеспечивает оптимальные условия правильного течения обмена веществ. Соотношение определённой концентрации ионов H^+ и OH^- в органах, тканях, жидкостях организма называется кислотно-основным равновесием (КОР).

Кислотно-основные свойства молекулы или иона проявляются в процессе взаимодействия с молекулами растворителя. Согласно протонной теории Бренстеда и Лоури, кислоты являются донорами протонов, а основания их акцепторами. Молекула растворителя, способная как присоединять, так и отдавать протоны, может выступать в качестве протонодонорной кислоты или протоноакцепторного основания. Такими амфипротными растворителями могут быть вода, спирты, карбоновые кислоты и др.

По теории Бренстеда–Лоури частица является основанием или кислотой в зависимости от того, с чем она реагирует. Некоторые частицы могут быть только основаниями, так как у них вообще нет водорода, способного образовывать ион H^+ . Примеры таких частиц — CH_3COO^- , S^{2-} , CO_3^{2-} . Другие частицы будут выступать исключительно как кислоты (по крайней мере, в условиях окружающей среды), потому что они принимают ионы H^+ с очень большим трудом. К ним относятся CH_3COOH , H_2S , $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ (обратите внимание: в последнем случае в качестве кислоты выступают две частицы одновременно). Многие другие частицы могут выступать и как кислоты и как основания, в зависимости от того, с чем они вступают во взаимодействие. Примеры — HS^- и HCO_3^- .

Кислотно–основное равновесие по Бренстеду–Лоури смещено от более сильной кислоты к более слабой. Сила кислоты характеризуется константой кислотности (K_a) (иногда вместо константы кислотности используют ее отрицательный логарифм pK_a). Чем больше константа кислотности (и, соответственно, чем меньше pK_a), тем сильнее кислота.

Первичные и вторичные стандартные растворы. Массу титриметрически определяемого компонента вычисляют по объему и концентрации стандартного раствора реагента — титранта, израсходованного на титрование раствора этого компонента. Стандартным раствором называют раствор реагента (HCl, NaOH и др.) с точно известной концентрацией, используемый для титриметрического определения.

В качестве титрантов обычно применяют разбавленные растворы реагентов 0,1—0,01 М, которые готовят либо разбавлением концентрированных растворов (например, HCl, NaOH), либо растворением соответствующей приблизительной навески реагента, взвешенной на технических весах (например, $KMnO_4$, $Na_2S_2O_3$). Такие растворы должны быть стандартизованы с помощью установочных веществ, являющихся первичными стандартами.

Первичным стандартом называют стандартный раствор, приготовленный по точной навеске. Реагент для приготовления первичного стандарта (установочное вещество) должен быть квалификации не ниже чда (чистый для анализа), нелетучим, негигроскопичным, не поглощать CO_2 и другие компоненты из атмосферы и иметь по возможности большую моль-эквивалентную массу.

Вторичным стандартом называют стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту.

Если при определении вещества необходимо использование двух титрантов (например, способом обратного титрования), то необязательно стандартизировать оба раствора титрантов с использованием первичных стандартов. Можно концентрацию одного из них установить титрованием другим, концентрация которого установлена по первичному стандарту.

На величину скачка титрования оказывает влияние константа кислотности (или основности) соединения K_k (или K_o). Титровать кислоту с константой кислотности меньшей, чем 10^{-6} степени нецелесообразно. Очевидно, что слишком маленький скачок на кривой титрования не позволяет подобрать индикатор, у которого pT совпадало бы с pH в точке эквивалентности.

На величину скачка кислотно-основного титрования влияет концентрация титруемого раствора и титранта. Чем больше концентрация титруемого вещества и титранта, тем больше скачок на кривой титрования. Слабые кислоты и основания нецелесообразно титровать при концентрации меньше 0,01 моль/л. Однако слишком концентрированные растворы применять также не следует, так как при этом увеличивается ошибка титрования. Кислотно-основное титрование стремятся проводить так, чтобы эквивалентные концентрации растворов титруемого вещества и титранта были близки.

Существуют различные методы определения концентрации (точнее активности) ионов водорода (и, соответственно, концентрации гидроксид-ионов). Один из простейших (колориметрический) основан на использовании кислотно-основных индикаторов. В качестве таких индикаторов могут служить многие органические кислоты и основания, которые изменяют свою окраску в некотором узком интервале значений pH . Индикаторы представляют собой слабые кислоты или основания, которые в недиссоциированной и в диссоциированной (ионной) формах имеют разную окраску.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-10];

дополнительная: [11-18].

Тема 4. Оптические методы анализа

Цели и задачи занятия:

Охарактеризовать понятие оптических методов анализа. Изучить теорию адсорбционной спектроскопии. Сделать выводы о природе и свойствах электромагнитного излучения. Изучить процессы поглощения. Рассмотреть

Закон Бугера-Ламберта-Бера. Изучить способы применения оптических методов для анализа дисперсных систем (методы нефелометрии и турбидиметрии). Рассмотреть фотоэлектрическое титрование, фотоколориметры и спектрофотометры.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный методы. Сущность методов;
2. Люминесцентные методы;
3. Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения, механизму и длительности свечения.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Применение оптических методов анализа в технологии неорганических веществ;
2. Теория и практика адсорбционной спектроскопии;
3. Нефелометрия и турбидиметрия.

Методические указания:

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), или атомноэмиссионный спектральный анализ – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Для регистрации спектров в области 1000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы.

АЭС – способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и другие.

АЭС – самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в

газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поиска и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) основывается на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами, находящимися в газовой фазе, за относительно короткое время. Возникнув более полу века назад ААС достиг весьма широкого распространения в аналитической практике анализа элементного состава вещества. ААС отличается высокой избирательностью, чувствительностью, экспрессностью. Развитие данного метода анализа, его совершенствование и широкое признание во всей сфере анализа принципиально расширили возможности аналитической химии. Например, во многих случаях для определения следов металлов использование ААС привело к значительному вытеснению такого широко известного метода как спектрофотометрия, уступающего атомной абсорбции по селективности, трудоёмкости и чувствительности. По производительности работы и скорости выполнения анализов больших партий однотипных проб пламенная абсорбция превосходит такие классические химические методы, как гравиметрический, титриметрический, спектрофотометрический, электрохимический и др. При определении ультрамалых концентраций отдельных элементов электротермическая атомная абсорбция успешно конкурирует со многими инструментальными методами анализа.

На данный момент ААС позволяют определить около 70 элементов – металлов и неметаллов. Для большинства определяемых элементов возможно достижения относительно низких пределов обнаружения: в пламенном варианте

– от десятых долей до десятков и сотен мкг/л; в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей мкг/л. Абсолютные пределы обнаружения в пламени составляют $10^{-1} - 10^5$ нг, в электротермическом варианте – $10^{-5} - 10$ нг. Так же преимуществом ААС является его универсальность в отношении самых разнообразных объектов анализа, а так же возможность применения его как для определения следов, так и надёжного и точного определения основных компонентов в образцах сложных составов.

Молекулярная люминесцентная спектроскопия применяется для решения тех же задач, что и спектрофотометрия, выгодно отличаясь от нее очень высокой чувствительностью и часто – более высокой селективностью. Основным достоинством люминесцентных методов анализа является исключительно высокая чувствительность. Даже обычные рутинные методики позволяют определять $10^{-8} - 10^{-9}$ г вещества, что примерно соответствует $10^{-6} - 10^{-7}$ %-ному содержанию его в образце. Известны методики, которые позволяют определять $10^{-10} - 10^{-12}$ г вещества и даже меньшие количества. Непревзойденное значение этот метод имеет для урана – для него он является специфическим и самым чувствительным среди других известных в настоящее время и позволяет определить до 10^{-10} г U; для плутония и тория метод применяется реже. Высокая чувствительность люминесцентных методов анализа обуславливает их особую роль при качественном и количественном определении микропримесей в высокочистых веществах, материалах ядерной энергетики, полупроводниковой и люминесцентной техники; при анализе минерального сырья; контроле пищевых продуктов; в токсикологии; при анализе фармацевтических, биологических и медицинских препаратов.

Использование методов молекулярной люминесценции, по чувствительности и стоимости сравнимых с некоторыми методами атомной спектроскопии, например, атомно-флуоресцентной, не сопровождается потерей пробы, что важно при анализе токсичных, радиоактивных веществ или редких материалов. Методы молекулярного люминесцентного анализа значительно дешевле и требуют меньшей квалификации, чем методы нейтронно-

активационного анализа, рентгеновской спектроскопии и масс-спектрометрии, которые также отличает высокая чувствительность. Известно более 3000 органических соединений, обладающих собственной люминесценцией, которая может быть использована в аналитических целях. Кроме того, многие нелюминесцирующие вещества удается перевести в люминесцирующие при охлаждении растворов, адсорбции или абсорбции этих соединений или в результате химических превращений. Число неорганических веществ, флуоресцирующих в жидком растворе, значительно меньше. Это соли уранила, лантаноидов, комплексные галогениды тяжелых металлов (Tl^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} и др.). Но собственная люминесценция этих веществ в жидком растворе, как правило, слаба и аналитического интереса не представляет. Однако многие из них начинают интенсивно флуоресцировать после реакций с соответствующими реагентами. Чаще всего – это реакции комплексообразования, реже - реакции окисления.

Классификация люминесценции по способу возбуждения и длительности послесвечения. Для того, чтобы вещество люминесцировало его молекулы нужно перевести в возбужденное состояние. По способу возбуждения частиц вещества различают следующие основные виды люминесценции:

1. Фотолюминесценция – возбуждение происходит в результате поглощения электромагнитной энергии (обычно видимого или ультрафиолетового диапазонов).

2. Катодолюминесценция – возбуждение производится электронным ударом по атому или молекуле вещества (наблюдается в кинескопах, электронно-лучевых трубках и т.п.).

3. Рентгенолюминесценция – возбуждение производится рентгеновскими лучами (наблюдается на рентгенолюминесцентных экранах).

4. Хемилюминесценция – возбуждение происходит за счет энергии, выделяющейся в результате химической реакции.

5. Биолюминесценция - возбуждение молекул происходит в результате биохимических реакций, происходящих в живом организме.

Существуют также и другие разновидности люминесценции по способу возбуждения.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-10];

дополнительная: [11-18].

Тема 5. Электрохимические методы анализа

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть классификацию электрохимических методов анализа. Изучить понятия электродов и электрохимической ячейки, классификацию электродов. Рассмотреть принципы расчёта и измерения электродного потенциала. Понятие об обратимости электрохимических систем. Уравнение Нернста. Изучить принципы потенциометрического титрования. Изучить закон Фарадея. Рассмотреть теорию кулонометрического титрования и прямой кулонометрии. Выявить основные понятия кондуктометрии.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Индикаторные электроды и электроды сравнения;
2. Стандартный элемент Вестона;
3. Способы измерения количества электричества;
4. Принцип измерения электропроводности;
5. Кондуктометрическое и высокочастотное титрование;
6. Вольтамперометрические методы анализа.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Электрохимические методы анализа в технологии неорганических веществ;
2. Потенциометрическое титрование в технологии катализаторов;
3. Кулонометрическое титрование при исследовании сорбентов.

Методические указания:

Индикаторным называют электрод, потенциал которого определяет активность анализируемого иона в соответствии с уравнением Нернста. Электродом сравнения называют электрод, потенциал которого постоянен и не зависит от концентрации ионов в растворе. Солевой мостик служит для предотвращения смешивания анализируемого раствора и раствора электрода сравнения. В качестве солевого мостика используют насыщенные растворы солей KCl, KNO₃ и других с близкими значениями подвижностей катиона и аниона. Это позволяет снизить диффузионный потенциал $E_{\text{диф}}$ жидкостного соединения практически до нуля.

Нормальный элемент Вестона (далее НЭ) — ещё его называют ртутно-кадмиевым — гальванический элемент, ЭДС которого весьма стабильна во времени и воспроизводима от экземпляра к экземпляру. Применяется в качестве источника опорного напряжения (ИОН) либо эталона напряжения в метрологии, при воспроизведении и измерении постоянных напряжений.

Устройство и работа НЭ. Положительный электрод — ртуть, контактирующая с пастами из кристаллов сульфата ртути (I) Hg₂SO₄ и гидрата сульфата кадмия CdSO₄·8/3H₂O. Отрицательный электрод — 8-12,5 %-я амальгама (раствор в ртути) кадмия, контактирующая с пастой из кристаллов гидрата сульфата кадмия CdSO₄·8/3H₂O. Электролит — раствор сульфата кадмия CdSO₄, чаще всего с небольшой (нормальностью обычно 0,03-0,08) добавкой серной кислоты для предотвращения гидролиза сульфата ртути, снижения его растворимости и снижения скорости растворения стекла (в чём и заключается различие между «нейтральными» и «кислотными» НЭ).

Кулонометрия — электрохимический метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении количества электричества, расходуемого на электролитическое восстановление или окисление вещества. В основу кулонометрии положен закон Фарадея. При проведении кулонометрического анализа необходимо соблюдать 100%-ный выход по току определяемого вещества или вспомогательного реагента, что достигается при отсутствии

побочных реакций на электродах (например, разложение растворителя, восстановление или окисление примесей, находящихся в растворе, окисление материала электрода и др.); постоянство условий электролиза при проведении опыта; наличие надёжных способов измерения количества электричества и определения момента завершения электрохимических или химических реакций.

Различают прямую (первичную) кулонометрию, когда в электродной реакции участвует только определяемое вещество, электрохимически активное до конца электролиза, и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование), когда используют электрохимически активный вспомогательный реагент, продукт превращения которого (кулонометрический титрант) химически взаимодействует с определяемым компонентом. По технике выполнения кулонометрию подразделяют на потенциостатическую (кулонометрия при контролируемом потенциале) и амперостатическую (гальваностатическую).

В прямой кулонометрии применяют как потенциостатический, так и амперостатический режим. В первом случае величину потенциала рабочего электрода поддерживают постоянной, соответствующей предельному диффузионному току. Если остальные компоненты раствора не участвуют в электродной реакции, то обеспечивается 100%-ный выход по току. Количество электричества, израсходованного на электролиз, определяют при помощи кулометров, интеграторов тока или расчётным методом. Амперостатический режим в прямой кулонометрии применяют, когда определяемое вещество находится на рабочем электроде в твёрдом состоянии (например, при анализе оксидов металлов, металлических покрытий или веществ, предварительно выделенных на электроде).

В косвенной кулонометрии используют амперостатический режим. По завершении химической реакции фиксируют продолжительность электролиза ($t_э$) при заданной величине силы тока ($i_э$). Количество электричества определяют по уравнению: $Q=i_э t_э$.

Электропроводность растворов электролитов обусловлена диссоциацией растворённого вещества и миграцией образующихся ионов под действием внешнего электрического поля. Ионы в растворах электролитов под действием внешнего электрического поля направлены перемещаются вдоль него и создают электрический ток. Участие в электрической проводимости раствора принимают и катионы, и анионы, но перемещаются они в противоположных направлениях. Движущиеся ионы в электрическом поле испытывают тормозящее действие и со стороны молекул растворителя, и со стороны противоположно заряженных ионов (электрофоретический и релаксационный эффекты). В результате этого раствор оказывает сопротивление прохождению электрического тока.

Электропроводность – это величина, обратная сопротивлению. Единицей измерения электропроводности является Ом⁻¹ или сименс (См). Растворы электролитов, являясь проводниками II-го рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с сопротивлением проводников I-го рода, сопротивление раствора R прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S.

Кондуктометрия – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости растворов. В основе кондуктометрического метода лежит зависимость электропроводности растворов электролитов от их концентрации.

Методы прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования основаны на движении ионов в электрическом поле. Для измерения электропроводности электроды погружают в исследуемый раствор. В случае высокочастотных методов ячейку с анализируемым раствором помещают между металлическими пластинками - ячейки конденсаторного типа или внутрь индукционной катушки - индуктивные ячейки.

Электроды подключаются к сетчатому или анодному контуру высокочастотного генератора ($\nu = 10^6 - 10^8$ гц.). Ячейка в цепи переменного тока является емкостью и не препятствует прохождению электрического тока.

В случае применения высокочастотных токов электрохимические процессы на электродах не протекают и зависимость между силой тока и напряжением определяется электрохимическими свойствами всей химической системы, заключенной между электродами. Возникающие в ходе титрования химические изменения влияют на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность раствора, определяя величину полной проводимости ячейки. Полная проводимость ячейки является суммой активной и реактивной проводимостей. Активная проводимость является результатом перемещения ионов, вызываемым градиентом потенциала в системе. Реактивная проводимость определяется поляризацией атомов молекулы (поляризация смещения) и упорядочением расположения дипольных молекул (поляризация ориентации) под влиянием внешнего электрического поля. Оба типа поляризации вызывают прохождение тока в течение очень короткого времени, следующим за моментом приложения электрического тока. Кривая строится в координатах сила тока - объем титранта.

Метод высокочастотного титрования уступает по избирательности и потенциометрическому и полярографическому методам. По чувствительности высокочастотное титрование несколько уступает обычному кондуктометрическому. Основные преимущества применения высокочастотного титрования следующие:

а) отсутствует контакт металлических электродов с исследуемым раствором. Это исключает поляризационное и каталитическое влияние материалов электродов на химические реакции, что дает возможность работать в агрессивных средах, избавляет от необходимости применять платину;

б) выделяющиеся в ходе реакции на внутренней стенке ячейки осадки не препятствуют прохождению через раствор высокочастотного тока, что делает возможным точное установления конечной точки титрования;

в) титрование можно проводить не только в водных, но и в неводных средах, что используется при контроле синтеза органических веществ

Вольтамперометрия – это группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр – потенциал индикаторного электрода – меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод. Эти методы анализа основаны на расшифровке поляризационных кривых (вольтамперограмм), получаемых в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторе), а также о характере электродного процесса.

Вольтамперометрический анализ включает в качестве составной части полярографию, в которой в качестве индикаторного электрода используется жидкий металлический электрод (обычно ртутный) в виде растущей, вытекающей из капилляра капли. Использование ртутного электрода позволяет восстанавливать ионы электроотрицательных металлов (свинца, цинка, кадмия и др.). Кривая зависимости силы тока от потенциала (полярограмма) состоит из трех характерных участков: остаточного тока, участка крутого подъема тока («волна») и предельного тока.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-10];

дополнительная: [11-18].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Мовчан, Н.И. Аналитическая химия: физико-химические и физические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова, И.И. Евгеньева, Р.Г. Рома-нова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2013. — 236 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73219>. — Загл. с экрана.

2. Ярышев, Н.Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.Г. Ярышев, Д.А. Панкратов, М.И. Тока-рев, Н.Н. Камкин. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Прометей", 2012. — 160 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/78192>. — Загл. с экрана.

3. Иванкин, А.Н. Физико-химические методы анализа. Спектрометрия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Н. Иванкин, Г.Л. Олиференко, В.А. Беляков, Н.Л. Вострикова. — Электрон. дан. — Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. — 127 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/104681>. — Загл. с экрана.

4. Березина, Н.М. Химические методы анализа (количественный анализ) [Электронный ре-сурс] : учебно-методическое пособие / Н.М. Березина, Н.В. Чернявская, М.И. Базанов, В.В. Черни-ков. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2017. — 130 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/107409>. — Загл. с экрана.

5. Гуськова, В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.П. Гуськова, Л.С. Сизова, Н.В. Юнникова, Г.Г. Мельченко. — Элек-трон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2007. — 96 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4591>. — Загл. с экрана.

6. Власова, Е.Г. Аналитическая химия: химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебник / Е.Г. Власова, А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, К.А. Комарова ; под ред. Петрухина О.М., Куз-нецовой Л.Б.. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 467 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97407>. — Загл. с экрана.

7. Кусакина, Н.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.А. Кусакина, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова. — Электрон. дан. — Новоси-бирск : НГАУ, 2010. — 118 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4555>. — Загл. с экрана.

8. Нечипоренко, А.П. Специализированный практикум по физико-химическим методам ана-лиза: электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия,

термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод - РЦА. Теория и практика. Часть II [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова, Е.Н. Глазачева. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2016. — 181 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/91315>. — Загл. с экрана.

9. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Оптические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л.С. Сизова. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2006. — 180 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4592>. — Загл. с экрана.

10. Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2010. — 203 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6646>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

11. Скворцова, Л.Н. Аналитическая химия: Химические методы количественного анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л.Н. Скворцова, Е.В. Петрова, М.А. Киселёва, В.Н. Бата-лова. — Электрон. дан. — Томск : ТГУ, 2013. — 167 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/44986>. — Загл. с экрана.

12. Чернявская, Н.В. Руководство по проведению семинарских занятий по физико-химическим методам анализа [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / Н.В. Чернявская, А.И. Лыткин, С.В. Душина ; под ред. Базанова М.И.. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 68 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4534>. — Загл. с экрана.

13. Лыгина, Т.З. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 80 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13348>. — Загл. с экрана.

14. Нечипоренко, А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / А.П. Нечипоренко ; под

ред. Кириллова В.В.. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2013. — 34 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/71156>. — Загл. с экрана.

15. Валова, (.В. Физико-химические методы анализа: Практикум [Электронный ресурс] / (.В. Валова, Л.Т. Абесадзе. — Электрон. дан. — Москва : Дашков и К, 2016. — 224 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/72385>. — Загл. с экрана.

16. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа [Электрон-ный ресурс] : учебное пособие / А.И. Жебентяев. — Электрон. дан. — Минск : Новое знание, 2013. — 206 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/64909>. — Загл. с экрана.

17. Кочеров, В.И. Химические и физико-химические методы анализа : сб. задач [Электрон-ный ресурс] : учебное пособие / В.И. Кочеров, С.Ю. Сараева, И.С. Алямовская, Н.Е. Дариенко ; под ред. С. Ю. Сараевой, науч.ред. А. И. Матерн. — Электрон. дан. — Екатеринбург : УрФУ, 2016. — 208 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98438>. — Загл. с экрана.

18. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>. — Загл. с экрана.