

Методика преподавания химии

Слепченко Г.Б., проф. каф.ФАХ

Электрохимические методы анализа

Вольтамперометрия

As, Hg, Se, Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Ag,
Au, Mn, Ni, Co, Fe, NO_3^- , NO_2^-
*Витамины, антибиотики,
фенолы, полихлоридфенилы,
фосфорсодержащие
пестициды, пентахлорфенол,
гербициды на основе
тиомочевины, триазина
(атразин) и др.*

Потенциометрия

pH, F^- , Cl^- , NO_3^- ,
 NO_2^- , NH_4^+ , Na^+ ,
 SO_4^{2-} , S^{2-} , K^+ , J^- ,
 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ,
*гербициды на
основе триазина*

Кулонометрия

Амперометрия
Кондуктометрия

Удельная
электропроводность
 Cu^{2+} , Mo^{4+} , SO_4^{2-} ,
 Zn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} ,
 Fe^{2+} , Fe^{3+}

Детекторы для хроматографии
и др. методов

Разработка химических и
биосенсоров

Автоматизация титриметрии

Электрохимические методы анализа

Вольтамперометрия

As, Hg, Se, Zn, Cd, Pb, Cu, Cr, Ag,
Au, Mn, Ni, Co, Fe, NO_3^- , NO_2^-
*Витамины, антибиотики,
фенолы, полихлоридфенилы,
фосфорсодержащие
пестициды, пентахлорфенол,
гербициды на основе
тиомочевины, триазина
(атразин) и др.*

Потенциометрия

pH, F^- , Cl^- , NO_3^- ,
 NO_2^- , NH_4^+ , Na^+ ,
 SO_4^{2-} , S^{2-} , K^+ , J^- ,
 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ,
*гербициды на
основе триазина*

Кулонометрия

Амперометрия
Кондуктометрия

Удельная
электропроводность
 Cu^{2+} , Mo^{4+} , SO_4^{2-} ,
 Zn^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} ,
 Fe^{2+} , Fe^{3+}

Обширные исследования в
области электрохимии

Хорошие метрологические
характеристики

Легкость автоматизации

Низкая стоимость оборудования

Исторические данные

Самосборные полярграфы



Аккумулятор



Вольтметр



Проволочное сопротивление



Гальванометр зеркальный

1942г. Левич В.Г. –
вращающийся электрод

Москва
22-25 ноября 1944г.

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

КОМИССИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РЕЗОЛЮЦИЯ

совещания по полярграфии, созванного Комиссией по аналитической химии Отделения химических наук Академии Наук СССР.

В результате обсуждения докладов, представленных на полярграфическом совещании, созванном Комиссией по аналитической химии ОХН АН СССР 22—25 ноября 1944 г. в Москве, выяснилось, что в период Отечественной войны в Союзе работы по полярграфии, как в теоретическом, так и в практическом направлении не только не ослабли, но нашли еще большее развитие, особенно в практическом отношении, в частности, в цветной металлургии, в промышленности минерального сырья, в промышленности органических веществ.

Полярграфический метод анализа также широко и с успехом был использован за последние годы на Западе и в США.

Таким образом, полярграфический анализ оказался исключительно полезным, быстрым и точным методом, который обещает при дальнейшем его использовании большие преимущества.

Совещание считает поэтому необходимым рекомендовать следующие мероприятия по дальнейшему развитию и внедрению полярграфического метода анализа в различные области промышленности.

1. В теоретическом направлении необходимо всесторонне расширить исследования по изучению механизма электровосстановления на ртутном капельном катоде как неорганических, так и органических веществ; применить полярграфический метод для изучения строения комплексных соединений; применить полярграфический метод при изучении теоретических вопросов аналитической химии, (соосаждение, растворимость и т. д.); применить полярграфический метод электрохимии

Исторические данные

Обеспечить комплектность выпуска этих серийных поляррографов (с гальванометром). Отдельно, помимо того, выпустить дополнительно гальванометры к поляррографу.

В целях развития работы по конструированию и созданию новых моделей поляррографов еще более совершенных, как для массовых анализов, так и для научной исследовательских работ рекомендовать периодические выставки этих приборов.

Просить ГОСПЛАН внести в план 1945 года выпуск	
первого типа приборов	— 500
второго типа приборов	— 100
гальванометров к поляррографам	--- 100

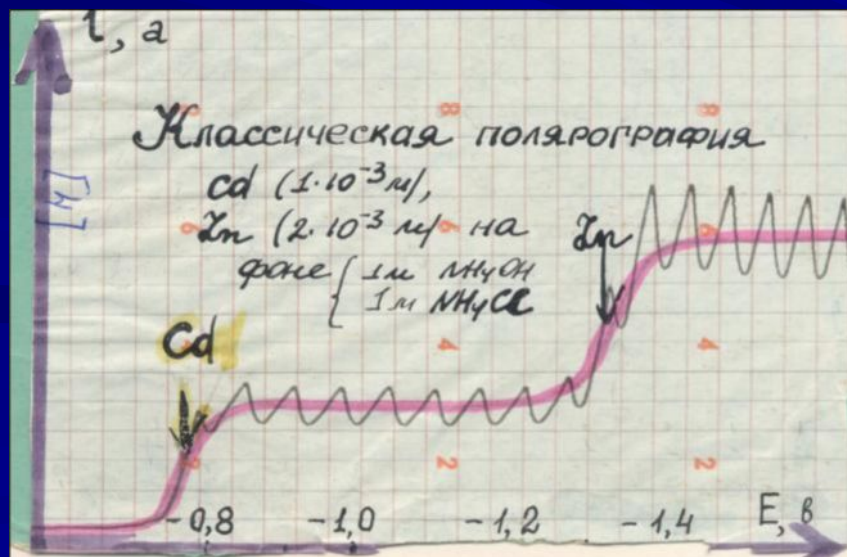
Считать наиболее целесообразным поручить изготовление серийных поляррографов заводу б. Пирометр.

Комиссию по аналитической химии АН СССР просить на основе докладов и дискуссии по этому вопросу дать технические условия на приборы и апробировать их модельные образцы.

ВА-АНАЛИЗАТОРЫ (НИЛ микропримесей, ХТФ, ТПУ, 1960-1970г.г.)



LP-55



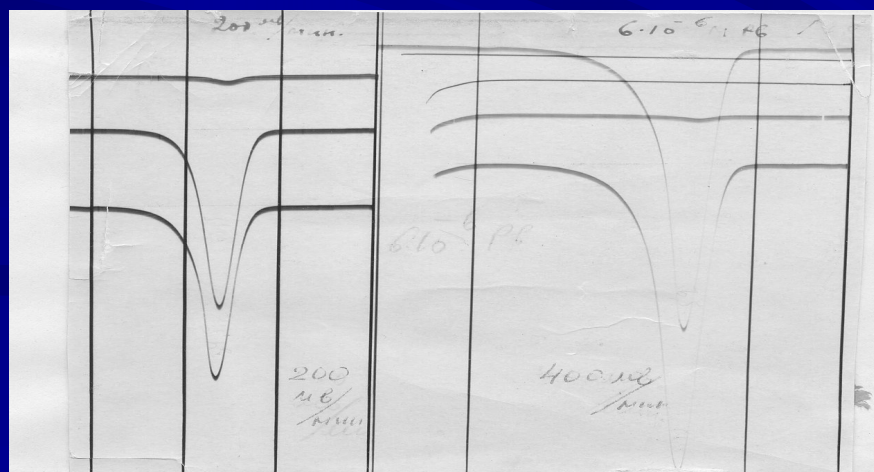
OH-101

ВА-АНАЛИЗАТОРЫ (НИЛ микропримесей, ХТФ, ТПУ и ХФ ТГУ 1960-1970г.г.)

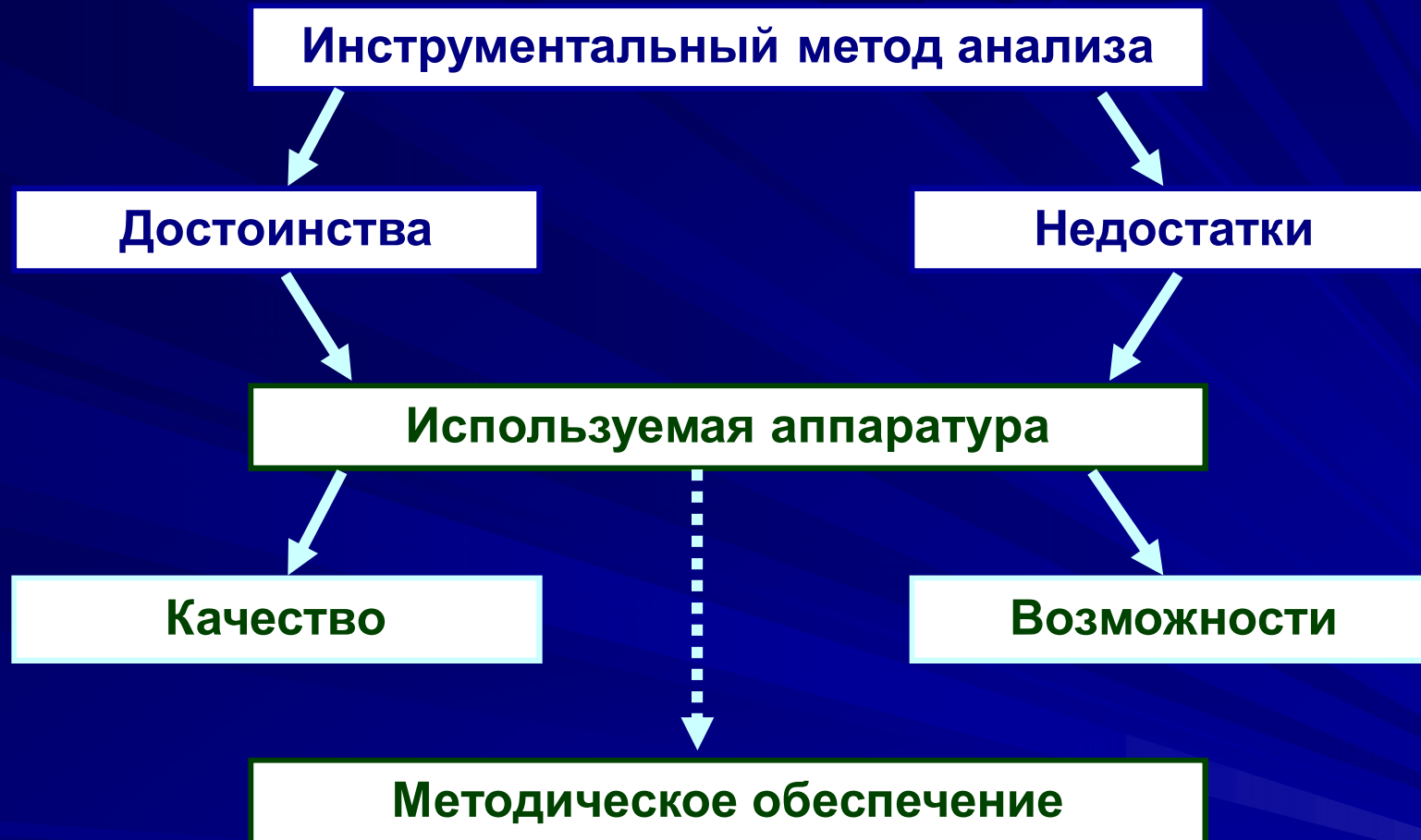


LP-55

(с зеркальным
гальванометром (10^{-10} 10^{-8} А) и
фотобарабаном и
газгольдером



Электрохимические методы анализа

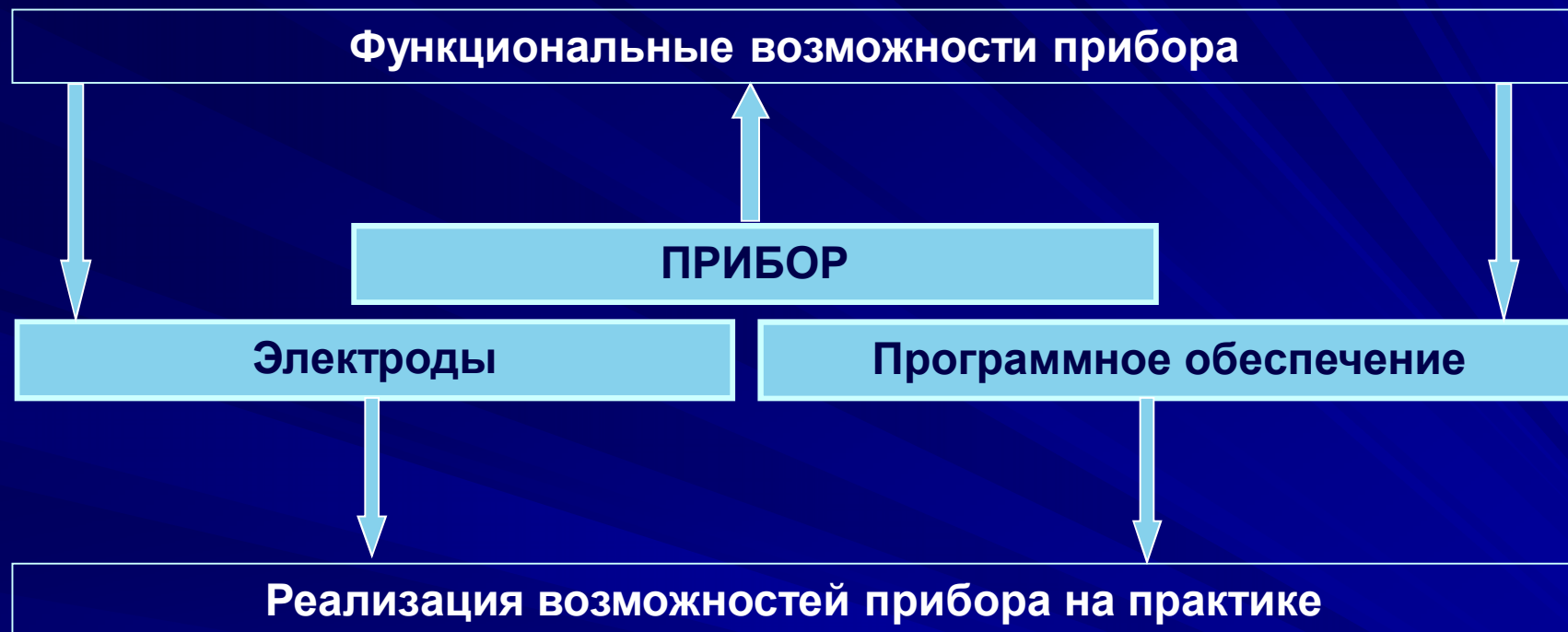


ПРИБОР

Электроды

Программное обеспечение

Электрохимические методы анализа



Вольтамперометрические анализаторы



Изготовитель	Модель	Стоимость
BAS, Inc (США)	BAS 100 B/W	21350 у.е.
	CV 50W	12650 у.е.
Metrohm (Швейцария)	Metrohm 693	24400 у.е.
	Metrohm 694	8500 у.е.
Analytical S.A.	TsaceLab 2x	26500 у.е.
Polarosensors (Чехия)	PC-ETP	5000 у.е.
Zaklad Elektroniki MTM (Польша)	EA 9	8000 у.е.

Перевод
ПО и МО



Внесение
в ФР СИ



Высокая
стоимость

Анализатор
вольтамперометрический **АВА-3**
(НПП «Буревестник»,
г.Санкт-Петербург)



Индикаторные электроды

Твердый
вращающийся
электрод
из углеродного
материала

Микро- и
ультрамикро-
электроды
(возможность
работы)

Анализатор вольтамперометрический
АКВ-07МК
(ЗАО «Аквилон», г.Москва)



Индикаторные электроды

Углеситаловый
вращающийся

Золотой
дисковый
вращающийся

Полярограф АВС-1.1 (НТФ «Вольта», г.Санкт-Петербург)



Устройства пробоподготовки:
фотолизная камера ФК-12М;
микроволновая система МС-6

Индикаторные электроды

Твердый
вращающийся
электрод
из углеродного
материала

Микро- и
ультрамикро-
электроды
(возможность
работы)

Золотой вращающийся электрод



Анализатор вольтамперометрический ИВА-5

(ООО НПВП "ИВА", г.Екатеринбург)



Долгоживущий сенсор с автоматически заменяемой поверхностью



Индикаторные электроды

Импрегнированный графитовый электрод

Толсто пленочный графитовый электрод

Четырехэлектродный сенсор

Долгоживущий сенсор с заменяемой поверхностью



Возможность использования электрохимической пробоподготовки

Универсальный полярограф «ЭКОТЕСТ-ВА» (ООО "Эконикс-Эксперт", г.Москва)



возможность выполнения
вольтамперометрических и
ионометрических измерений на
одном приборе

Индикаторные электроды

Электрод для
безртутной
полярографии

Электрод для
малортутной
полярографии

Стеклоуглеродный
микроэлектрод

Комбинированный
электрод «3 в 1»

Автоматизированный комплекс «ЭКСПЕРТИЗА-ВА-3D»



РАЗВИТИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

НИЛ микропримесей, ХТФ, ТПУ

Теоретическое развитие метода



Создание новых методик анализа



Создание ВА-анализаторов



Стромберг А.Г.



РАЗВИТИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

НИЛ ПВА, ХТФ, ТПУ

ТА-1; ТА-1М; ТА-2



АМВ + ДВ-2



АМВ + ДВ-1



Вольтамперометрические анализаторы (г.Томск)

СТА



3 ячейки

УФ-лампа

Вибрационный
способ
перемешивания

ВНПФ «ЮМХ»

ТА-4



НПП «Томьяналит»

Индикаторные электроды

Ртутный пленочный

Графитовый
импрегнированный

Стеклоуглеродный

Углеродсодержащий

Серебряный

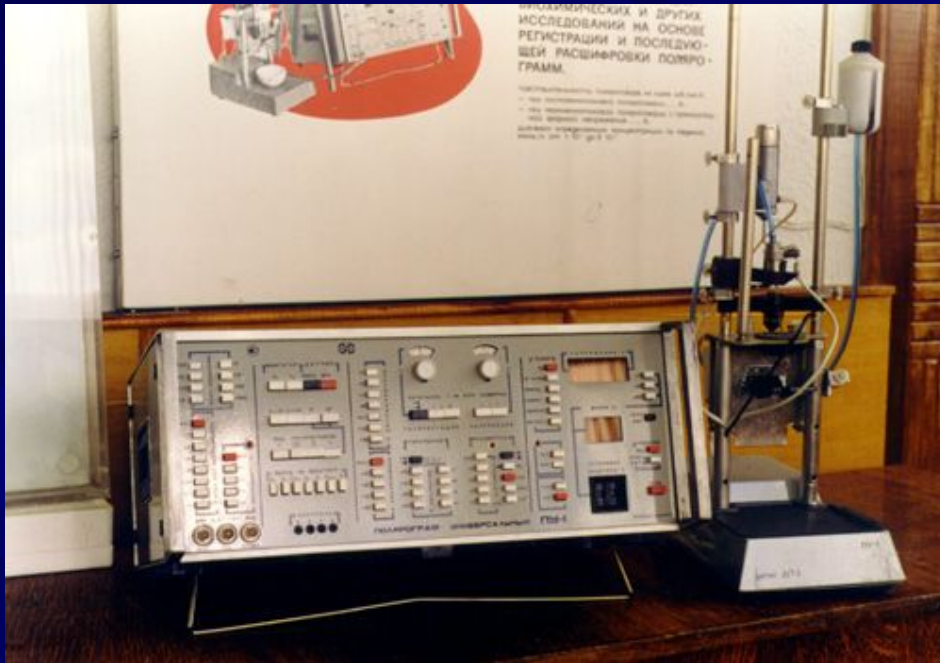
Платиновый

ТА-07



НПП «Техноаналит»

Универсальный полярограф ПУ-1



Позволяет исследовать широкий ряд электродных процессов, допускает возможность снятия полярограмм в виде, удобном для последующей обработки.

Индикаторные электроды

Ртутный капельный электрод

Стационарный ртутный электрод

Медленно капающий (подобно осциллографической полярографии)

Твердые электроды

рН-метры, иономеры/кондуктометры



Эксперт-001

ООО «Эконикс-Эксперт», г.Москва



И-160М

Беларусь, РУП «Гомелевский ЗИП»



Анион-4100

НПП «Инфраспак-Аналит», Новосибирск



Мультитест

НПП «Семико»,
Новосибирск

**Томский политехнический университет
ООО «НПП «Политех»**

УЛК «Школьная химия»



УЛК «Химия»



**Томский политехнический университет
ООО «НПП «Политех»**



УЛК «Электрохимический
стенд»



УЛК «Экология»

Применение электрохимических методов анализа



Методика измерений

Определение ТМ в воде

Общие настройки

Подготавливаемые элементы

Подготовительные этапы

Параметры развертки

Отмывка и подготовка

Подготовительные этапы

Название	E1 [В]	E2 [В]	T [с]	УФО	Вибр.	Уровень вибр.
Подготовка	0.000	нет	300	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	6
Очистка (ЭХО)	0.050	-1.200	15	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	6
Растворение	0.050	нет	20	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	6
Накопление	-1.500	нет	30	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	6
Успокоение	-1.300	нет	5	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

Режим подачи газа: "не подавать"
(см. Общие настройки)

Подсказка: Ультрафиолетовое облучение. Переключается щелчком левой кнопки мыши либо клавишей "Пробел".

OK Отмена

Определение ТМ в воде

Общие настройки

Подготавливаемые элементы

Подготовительные этапы

Параметры развертки

Отмывка и подготовка

Параметры развертки

Делать обратный ход развертки:

Интегрирование (Ti) [мс]: 50

Измерительный диапазон: 0.50 мкА

Форма развертки: Квадратно-волновая

Начало развертки Eн [В]	-1.300
Конец развертки Eк [В]	0.150
Скорость V [мВ/с]	80
Частота волн F [Гц]	1
Задержка измерения T1 [мс]	0
Амплитуда волны Eв [мВ]	0

Паузы во время развертки (нет)...

График развертки:

Подсказка: Укажите форму развертки поляризующего напряжения.

OK Отмена

Определение ТМ в воде

Общие настройки

Подготавливаемые элементы

Подготовительные этапы

Параметры развертки

Отмывка и подготовка

Отмывка и подготовка

Параметры отмывки

Отмывка: при потенциале

Потенциал [В]: 0.050

Время [сек]: 60

Вибрация: 6

Подача озона:

Параметры подготовки

Канал: A B C

Ток [мА]: 2.500

Потенциал [В]: 0.000

Время [сек]: 240

Вибрация: 0

Подсказка: Выберите тип отмывки

OK Отмена

Определение ТМ в воде

Общие настройки

Подготавливаемые элементы

Подготовительные этапы

Параметры развертки

Отмывка и подготовка

Общие настройки

Число повторов в серии: 9

Обработка вольтамперограмм

Инверсия кривых:

Электрохимическая ячейка: три электрода

Дифференцирование:

Режим подачи газа: не подавать

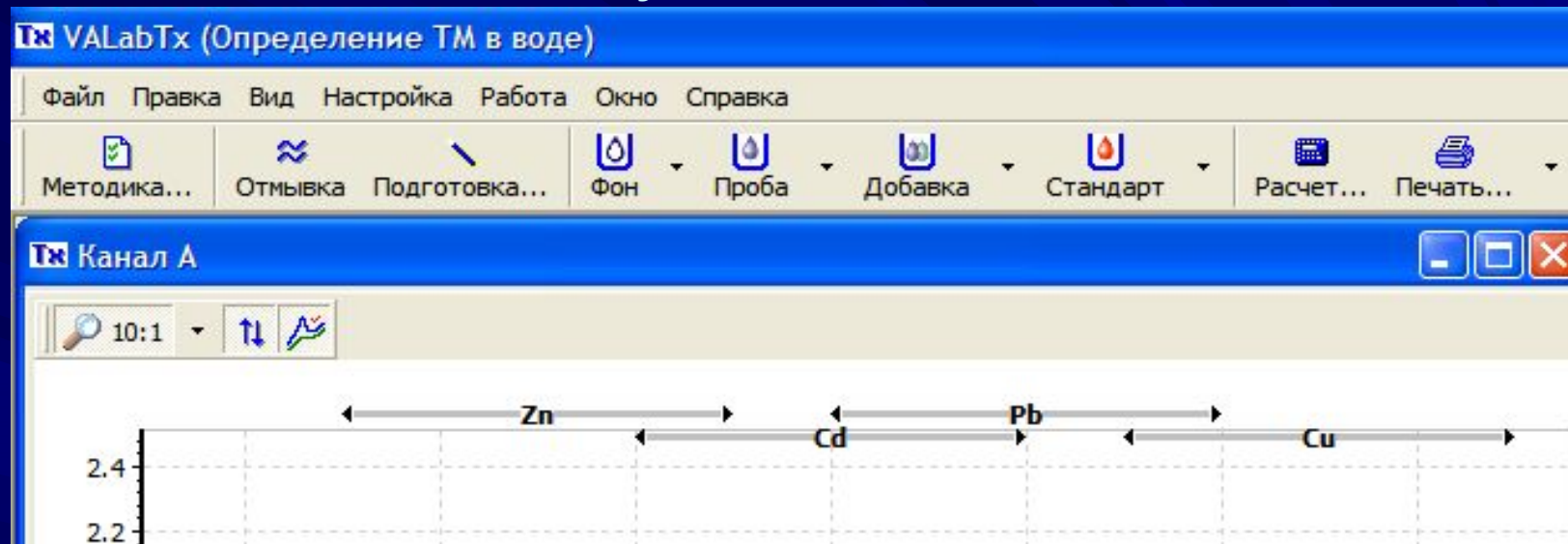
Сглаживание:

Подсказка: Укажите, какой газ следует использовать на подготовительных этапах и при отмывке.

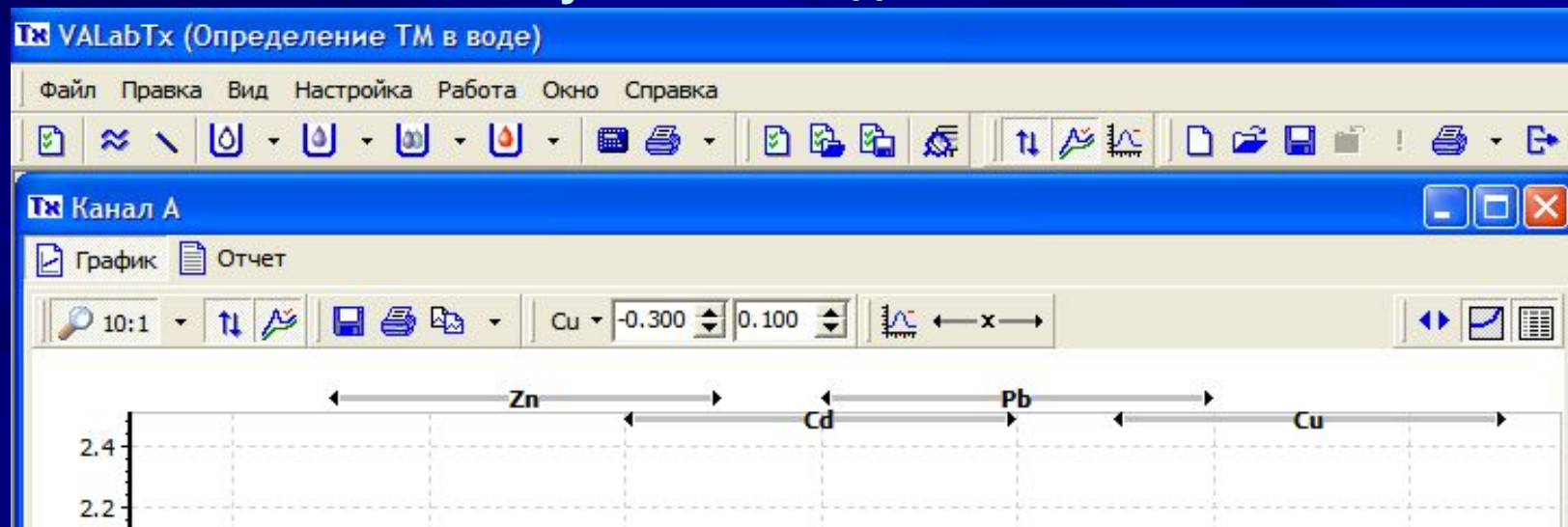
OK Отмена

Интерфейс программного обеспечения

Рутинный анализ



Научные исследования



Обработка результатов измерений

Расчет концентрации элементов в пробе

Файл Параметры Расчет

Методика анализа:

Автоматический расчет

Расчет по "средним"

Учет фона

Все значения в таблице имеют размерность [мг/л]

	Результат единичного анализа			Предел повторяемости	Результат анализа
	Канал А	Канал В	Канал С		
As	✓ 0.000204	✓ 0.000222	✗ 0.000212	r = 0.0000937	Среднее из двух = 0.00021±0.00010 ⚠

Печать...

Показатели качества, установленные в лаборатории

Методика анализа:

Элемент:

Параметры элемента:

	r, %	δ, %
0.002 ≤ X ≤ 0.02	35	26
0.02 < X ≤ 0.5	30	20

Подсказка: Двойной щелчок по ячейке таблицы устанавливает содержимое ячейки в соответствующее приписанное значение.

Приборы для электрохимического метода анализа



УДОБСТВО В РАБОТЕ – ЗАЛОГ УСПЕХА

Автоматизированный аналитический комплекс

**Блок
амперометрия**

**Блок
кулонометрия**

**Блок
кондуктометрия**

**Объединение блоков в единый
аналитический комплекс**

**Блок
вольтамперометрия**

**Блок
потенциометрия**



Аналитический комплекс ВА+рН

Совмещение в одном приборе вольтамперметрического анализатора, рН-метра/иономера и кондуктометра



Прибор объединяет 2 блока аналитического комплекса, реализующего функциональные возможности вольтамперметрического анализатора, рН-метра/иономера и кондуктометра.
Работает под управлением ПК.

Рутинный анализ



Автоматизированные приборы



Под управлением ПК в диалоговом режиме



Без ПК

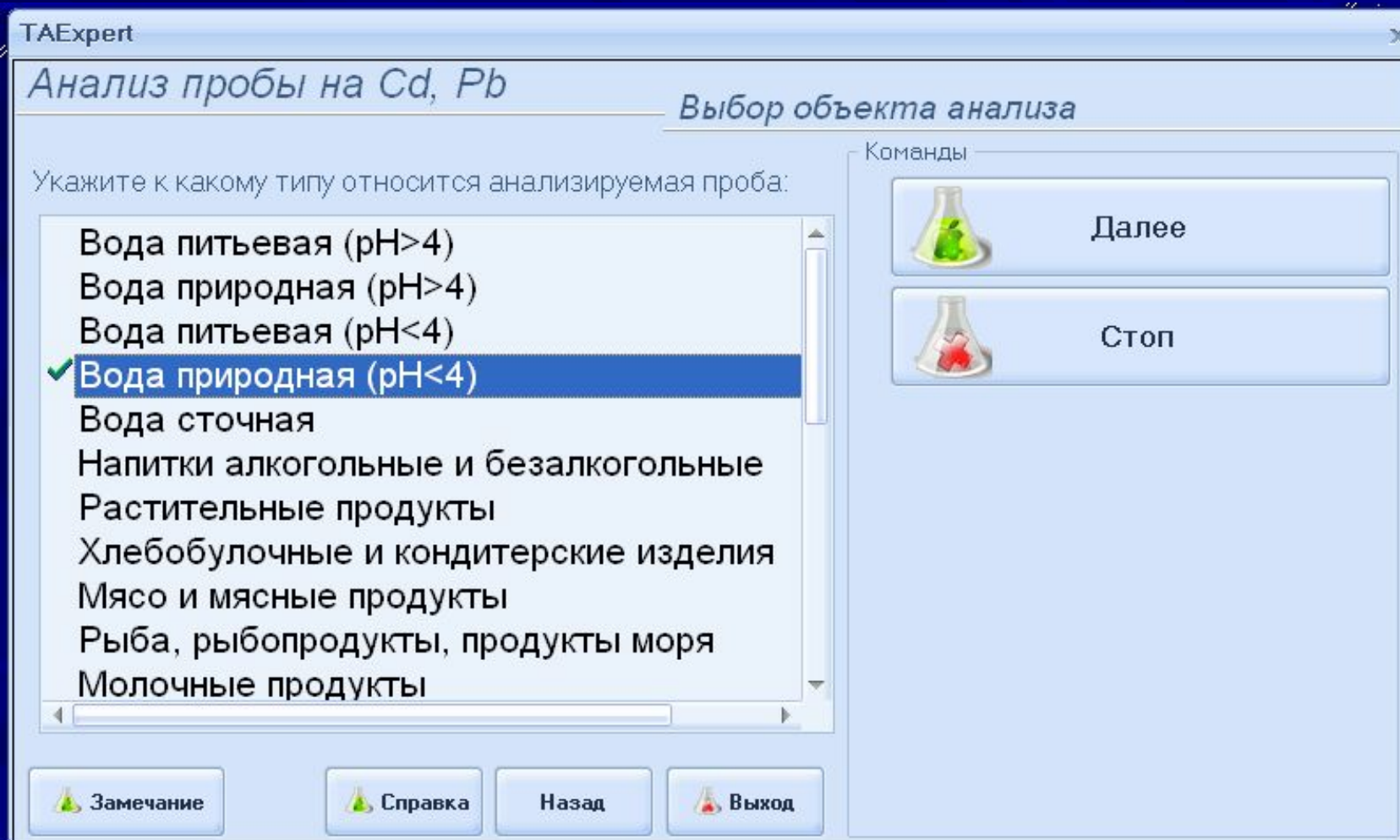


ТА-ПРАКТИК, НПП «Томьаналит»



СТА-Элемент, ВНПФ «ЮМХ»

ТА-ПРАКТИК, НПП «Томьяналит»



ТА-ПРАКТИК, НПП «Томьяналит»


ТАExpert


Анализ пробы на Cd, Pb *Отмывка электрохимических ячеек
Вода питьевая (pH>4)*




1 Установите в каждую ячейку анализатора:
- кварцевый стаканчик с 8-10 мл бидистиллированной воды и 0,5 мл муравьиной кислоты;
- на место вспомогательного электрода (разъем «В» - слева) – ХСЭ, используемый в качестве вспомогательного;
- на место электрода сравнения (разъем «С» - справа) - ХСЭ, используемый в качестве электрода сравнения;
- на место рабочего электрода (разъем «Р» - посередине) – заамальгамированный РПЭ.

2 Опустите крышку анализатора.

Команды

 **Далее**

 **Стоп**

 **Замечание**  **Справка** **Назад**  **Выход**

ТА-ПРАКТИК, НПП «Томьяналит»

ТАExpert


Проверка работы электродов Отмывка электрохимических ячеек

ИДЕТ ПРОЦЕСС
отмывки электрохимических ячеек от
возможных примесей кадмия и свинца

До завершения процесса: 00:02:55




Следующий этап – регистрация вольтамперограмм
фона. Приготовьте муравьиную кислоту и дозатор
(или пипетку) для внесения 0,5 мл кислоты в
ячейки анализатора.

Команды

 **Стоп**

Отмывка Регистрация ВА фона Регистрация ВА пробы

Регистрация ВА добавки Расчет Отмывка

 Замечание  Справка Назад  Выход

Специализированные э/х приборы

В диалоговом режиме

Бездиалоговый режим

ВА-АНАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ ТА-xx
ООО «НПП «ТЕХНОАНАЛИТ» (г.Томск)

«Нажал - получил результат»

TA-Fe



TA-Cu



TA-As



TA-Mn



Анализатор для определения одного элемента ПАН-As (НПП «Томьаналит»)



Э/х ячейка с 3 рабочими Э

Расчет результатов с учетом параметров пробы

Визуализация АС и ГГ

Автодиагностика работы прибора

Архивация и печать результатов

Справочная информация



рН-метр/иономер ИТАН



Управление работой осуществляется с помощью сенсорной панели в диалоговом режиме, что позволяет:

- отображать градуировочный график на экране, что увеличивает достоверность результатов анализа;
- хранить в памяти прибора до 120 методик проведения анализа различных объектов;
- корректировать параметры методик или создавать свои;
- фиксировать параметры пробы, дату и время проведения анализа.

**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ**