

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «ВЯТСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ
АКАДЕМИЯ»

Презентация на тему:
Поляграфия и фотоэлектронная спектроскопия

Выполнил: Шушков Донат Олегович,
студент группы АТб-232

Киров
2016

Поляррография

- ▣ Поляррография электрохимический метод качественного и количественного анализа и исследования веществ, а также изучение кинетики химических процессов. Предложен Ярославом Гейровским в 1922 году, когда он изучал влияние напряжения, приложенного к ртутной капле, погруженной в водный раствор, на величину поверхностного натяжения. Он заметил, что величина тока через каплю зависит от состава раствора. Доработав эту идею, он создал метод, который основан на измерении зависимости тока от напряжения на ртутно-капельном электроде.

Принцип метода

- ▣ Протекание электрического тока в водном растворе связано с движением ионов, образованных в результате электролитической диссоциации. Протекание тока через ртуть, другие металлические и углеродные материалы – с движением электронов. Поэтому на границе электрод/раствор должен существовать какой-то процесс, обеспечивающий переход потока ионов в поток электронов, иначе ток не пойдёт. Метод основан на анализе кривых зависимостей силы тока от приложенного к электрохимической ячейке напряжения — так называемых полярограмм. В ячейке для полярографии присутствуют поляризуемый и неполяризуемый электроды, площадь первого должна быть значительно меньше площади второго — в таком случае идущая на нём электродная реакция не вызывает заметных химических изменений в растворе или изменения разности потенциалов. В качестве поляризуемого электрода могут быть использованы ртутно-капающий электрод, стационарный ртутный электрод, твёрдые электроды из графита, благородных металлов

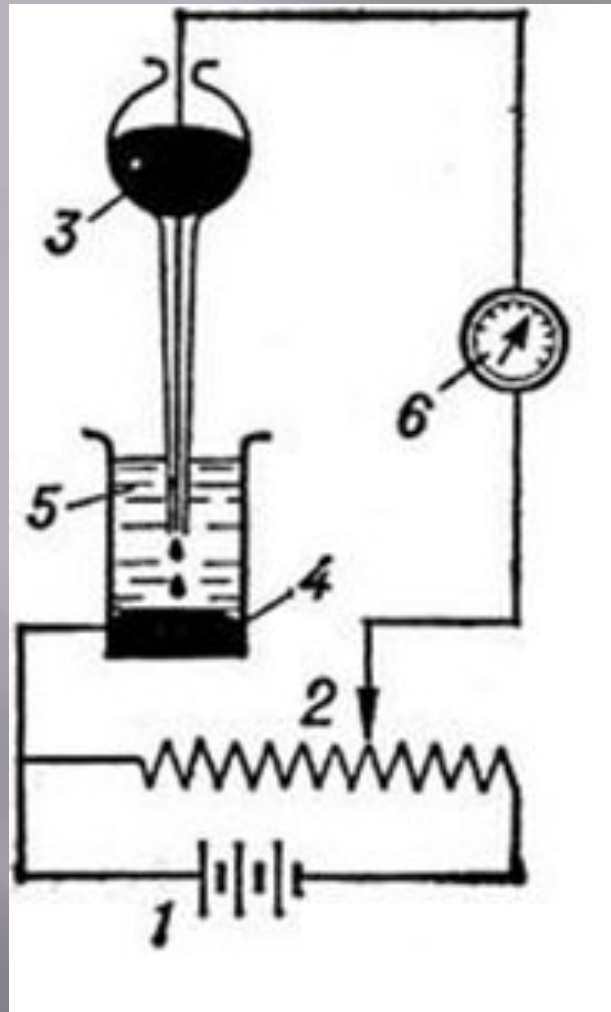
Почему ртуть?

- Выбор ртутного электрода в первых вариантах полярографии не случаен. На ртутном электроде в водном растворе, содержащем электрохимически неактивные соли, скажем, фторид натрия, в широком диапазоне напряжений не протекает никаких реакций, связанных с протеканием тока через электрод. Поэтому, если прикладывается какое-то напряжение к ртутно-капельному электроду, ток остается нулевым, т.к. никаких реакций на электроде нет. Такой электрод называется поляризуемым, что в данном случае означает отклонение потенциала на электроде от равновесного значения. Возможность изменять напряжение позволяет измерить вольтамперограмму. В качестве противоположного примера - платиновый электрод в водном растворе. За счет высоких каталитических свойств платины при приложении отрицательных напряжений на платине выделяется водород с соответствующим протеканием тока, а при приложении положительных потенциалов – кислород с соответствующим протеканием тока в одном и другом направлении. Поэтому невозможно произвольно менять напряжение на платиновом электроде в водном растворе. Такой электрод называется неполяризуемым. Для него нельзя произвольно изменять напряжение и измерить аналитическую вольтамперограмму. Капающий электрод позволяет все время обновлять поверхность датчика. К сожалению все это несколько портится тем, что ртуть токсична.

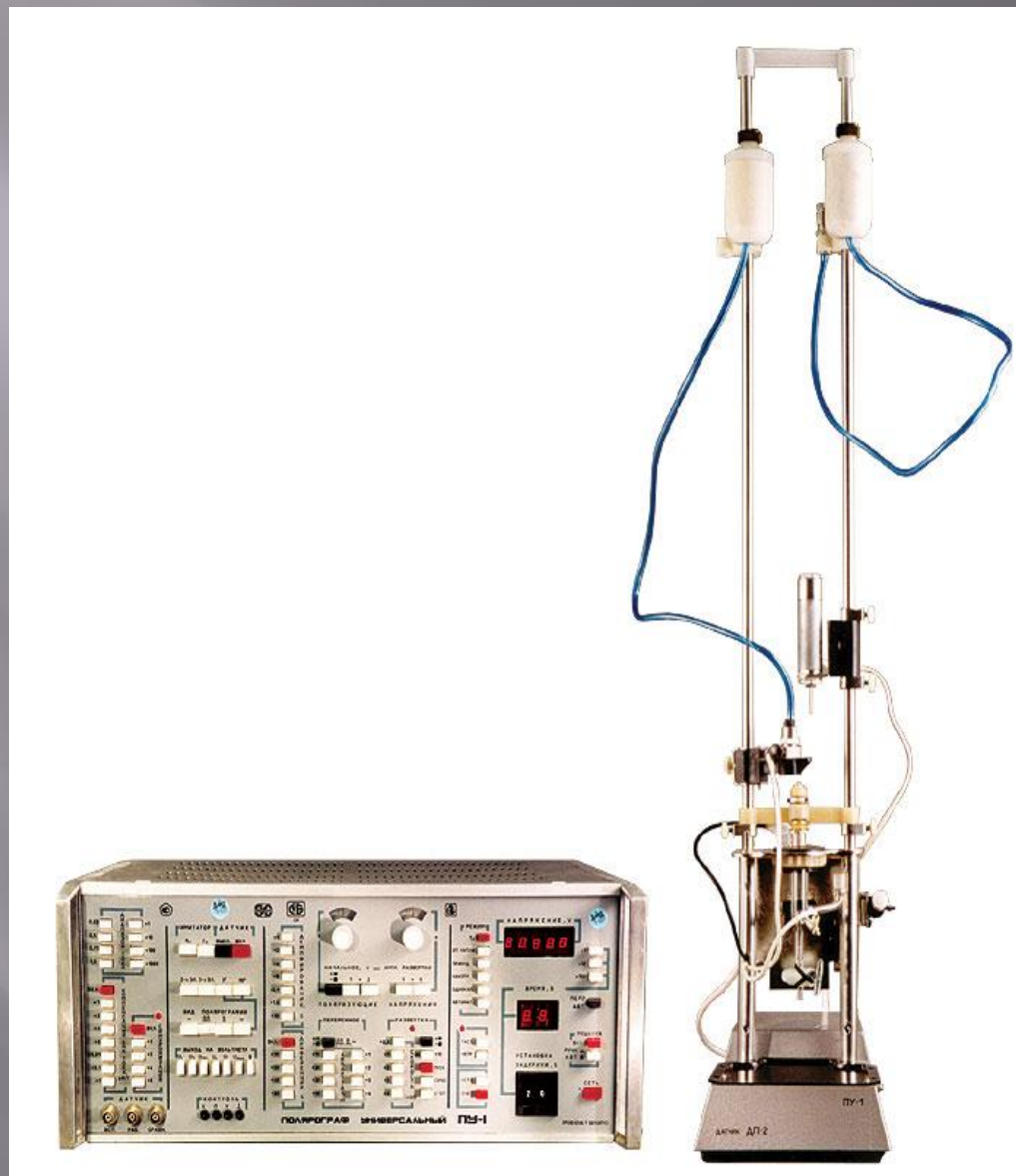
Отличительными особенностями полярографического метода

- Быстрота аналитического определения, не превышающая нескольких минут.
- Большая чувствительность, позволяющая вести аналитические определения очень малых количеств исследуемого вещества .
- Независимость результатов определений от индивидуальных особенностей экспериментатора, так как о них судят по объективным показаниям чувствительного гальванометра.
- Возможность одновременно вести определение нескольких элементов, не прибегая к предварительному их разделению.

Схема простейшего полярографа



- 1) Аккумулятор;
- 2) Потенциометр;
- 3) Поляризующийся электрод (капельный ртутный);
- 4) Неполяризующийся электрод (слой ртути с относительно большой поверхностью);
- 5) Анализируемый раствор;
- 6) Гальванометр;



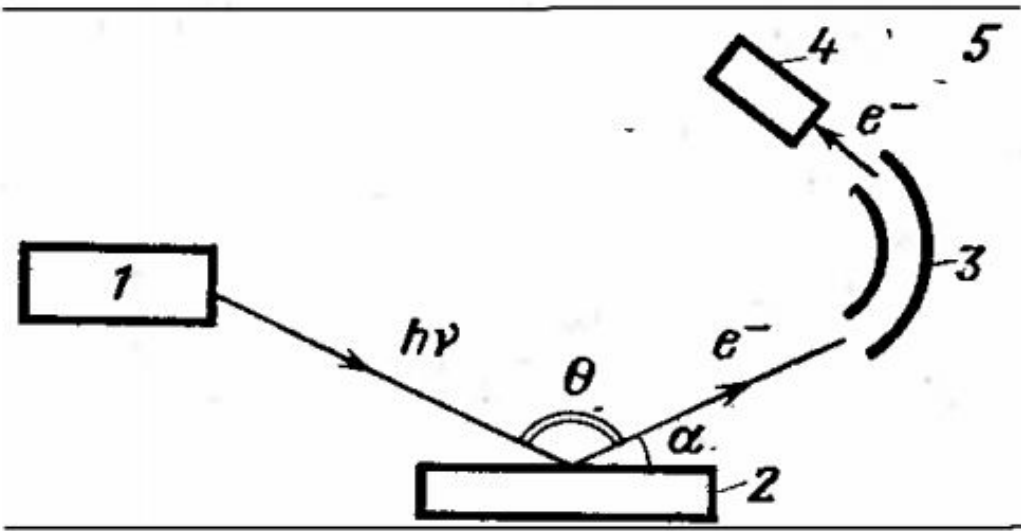
Полярोगраф ПУ-1

Применение полярографии

- ▣ для определения примесей в металлах, сплавах, полупроводниках, химических реактивах
- ▣ для контроля чистоты воды, воздуха, пищевых продуктов и медицинских препаратов
- ▣ для проведения биохимических исследований
- ▣ для изучения электродных, адсорбционных, окислительно-восстановительных процессов в химии комплексных соединений.

Фотоэлектронная спектроскопия

- ▣ Фотоэлектронная спектроскопия – метод изучения электронного строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием ультрафиолетового излучения. При поглощении фотона атомом среды испускается электрон (фотоэлектрон), причем энергия фотона за вычетом энергии связи электрона передается фотоэлектрону и может быть измерена как его кинетическая энергия.



Принцип метода

- Рентгеновское излучение из трубки 1 попадает на образец 2, помещенный вблизи входной щели спектрометра, и выбивает электроны внутренних и валентных уровней. Выбитые электроны попадают в электронный спектрометр 3 высокого разрешения для определения их кинетической энергии и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов поступает в детектор электронов 4. В качестве защиты от магнитного поля Земли, установку помещают в специальную оболочку 5, не намагничивающуюся и не пропускающую внешнее магнитное поле. Для уменьшения времени регистрации электронов и улучшения качества спектра в современных установках применяют многоканальные анализаторы и детекторы, работа которых контролируется с помощью ЭВМ. Информация на выходе такого устройства является суммарной от каждого детектора, что позволяет исключать фон, сглаживать, дифференцировать, интегрировать



- ▣ Высоковакуумный двухкамерный спектрометр Omicron MXPS XP

Сложность метода

- Энергия фотонов должна быть достаточной для ионизации всех или значительной части электронных уровней;
- Разрешение в спектрах должно обеспечивать анализ колебательной структуры полос;
- Вакуум в энергоанализаторе электронов не должен превышать 10^{-6} мм рт.ст.

Применение электронной спектроскопии

- Метод электронной спектроскопии в настоящее время широко применяют для исследования поверхности твердых тел. В электронной спектроскопии регистрируются электроны, вышедшие из слоя вещества, в котором они не успевают отдать часть своей кинетической энергии другим электронам и атомам в образце. Электронная спектроскопия позволяют определять элементный состав поверхности, концентрацию элементов на поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и приповерхностных слоях.

Спасибо за внимание!