

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. Николаева
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИНХ СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХ СО РАН

(чл.-к. РАН В.П. Федин)

«30»

2015 г.

ПРОГРАММА КУРСА

«Инструментальные методы исследования веществ»

**Для аспирантов, проходящих обучение по направлению:
04.06.01 - Химические науки**

Цель курса.

Целью спецкурса «Инструментальные методы исследования веществ» является:

1. Обучение аспирантов ИНХ СО РАН основным физическим принципам современных методов определения фазового, вещественного и химического состава, структуры, морфологии веществ и функциональных материалов;
2. Знакомство с современным оборудованием Центра коллективного пользования (ЦКП) ИНХ СО РАН и получение практических навыков работы на приборах для физико-химических исследований. Предполагается самостоятельный выбор аспирантом оборудования для обучения.

Задачи курса:

1. Получение информации об аналитических возможностях современных методов количественного химического анализа и физико-химического исследования веществ и материалов.
2. Ознакомление с оборудованием используемого в ЦКП ИНХ СО РАН для исследования фазового, вещественного и химического состава, структуры неорганических веществ и материалов.
3. Освоение приемов пробоподготовки и обработки данных, полученных с помощью выполнения, аналитического оборудования в ЦКП ИНХ (по выбору аспиранта).

Требования к уровню усвоения

По окончании спецкурса аспирант должен:

1. Иметь представление о современных методах химического и физико-химического анализа.

2. Знать принцип действия, устройство и аналитические возможности приборов для количественного химического анализа и физико-химического исследования веществ и материалов ЦКП ИНХ СО РАН (по выбору).

3. Уметь выполнять пробоотбор и пробоподготовку образцов для выполнения исследования веществ и материалов на аналитическом оборудовании ЦКН ИНХ (по выбору).

4. Уметь готовить образцы для определения их состава, структуры и физико-химических свойств и грамотно интерпретировать полученные результаты.

Объем дисциплины и виды учебной работы

Обучение аспирантов построено на базе лекций и практических занятий.

Освоение дисциплины разделено на 13 разделов. Для каждого метода и соответствующего аналитического оборудования предусматривается 2 академических часа теории (история и принцип метода, современное оборудование и его применение для решения актуальных исследовательских задач) и практические занятия в объеме 2 академических часов (изучение устройства приборов ЦКП ИНХ, пробоотбор и подготовка проб к исследованию, выполнение анализа и обработки данных) для 3 групп из 3-4 аспирантов (по выбору).

Система контроля знаний

Текущий контроль: после прохождения каждого раздела, аспиранты выполняют короткий тест (не более 5 вопросов) с целью закрепления полученных знаний о принципах работы, устройстве приборов для анализа, приемах пробоподготовки, методах получения и обработке данных.

Итоговый контроль: экзамен, представляющий собой теоретическую часть по изученным методам элементного, рентгеноструктурного, рентгенофазового анализа и физико-химических методов исследования веществ и материалов и вопросы по устройству конкретных приборов, имеющихся в ЦКП ИНХ их назначению и практическому использованию для решения исследовательских задач.

Содержание курса.

Новизна курса. В основу курса заложена информация о современных методах и приборах для выполнения элементного, рентгеноструктурного, рентгенофазового анализа и физико-химических методов исследования веществ и функциональных материалов.

Лекционный курс дополняется практическими занятиями по ознакомлению с устройством современных приборов ЦКП ИНХ, освоением способов пробоотбора и подготовка образцов к исследованию, проведению химического, структурного и физико-химического анализа и обработки полученных данных. Содержание курса постоянно обновляется включением новых методов и аналитического ЦКП ИНХ.

Тематический план курса (распределение часов)

№	Наименование блоков	Количество часов				
		Лекции	Практические занятия на приборах ЦКП	Самостоятельная работа	Экзамен	Всего часов
1	Атомно-эмиссионный спектральный анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
2	Атомно-абсорбционный спектральный анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
3	Рентгенофлуоресцентный анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
4	Масс-спектрометрический анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
5	CHN-анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
6	Рентгенофазовый анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
7	Рентгеноструктурный анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
9	КР-спектрометрия	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
8	ИК-спектрометрия	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
10	Электронная микроскопия и микроанализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
11	Термогравиметрический анализ	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
12	ЯМР-спектрометрия	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
13	ЭПР - спектрометрия	2	3 группы по 2 ч	4	3	11
	Итого по курсу	26 ч	3 группы по 26ч	52 ч	39 ч	143 ч

Содержание разделов

1. Атомно-эмиссионный спектральный анализ (д.т.н. А.И. Сапрыкин – 11 ч.)

1.1. Состояние электронов в атомах и образование атомных спектров. История атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) для химического анализа. Схема приборов для АЭС анализа.

1.2. Типы спектральных приборов (призмённые и дифракционные спектрометры). Спектральный диапазон. Дисперсия. Разрешающая способность.

1.3. Источники возбуждения спектров в атомно-эмиссионном анализе (дуговой и искровой разряды, плазмотроны). Основные характеристики источников возбуждения спектров. Выбор источника возбуждения и подготовка образцов для АЭС анализа. Практическое применение.

1.4. Регистрация спектров. Основные типы приемников излучения и их характеристики.

1.5. Пробоподготовка, способ введения пробы в источник возбуждения. Образцы сравнения. Качественный, полуколичественный и количественный спектральный анализ.

2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ (д.т.н. А.И. Сапрыкин – 11 ч.)

2.1. Принцип атомно-абсорбционного анализа (ААС) и история его развития. Закон поглощения излучения атомами вещества (Бугера-Ламберта-Бера).

2.2. Источники характеристического излучения. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра.

2.3. Пламенная и электротермическая атомизация. Процессы, происходящие в атомизаторах, типы и механизмы матричных влияний. Способы подавления и устранения влияний в атомно-абсорбционном анализе.

2.4. Выбор оптимальных условий анализа. Факторы, влияющие на пределы обнаружения элементов в атомно-абсорбционном анализе.

2.5. Пробоподготовка, способы введения проб в ААС. Образцы сравнения. Качественный, полуколичественный и количественный спектральный анализ.

2.6. Аналитические возможности (чувствительность, пределы обнаружения и сходимости результатов) ААС методов анализа и области его применения.

3. Рентгенофлуоресцентный анализ (д.т.н. А.И. Сапрыкин – 11 ч.)

3.1. История открытия X-лучей и развития рентгеновских методов исследования химического состава и структуры веществ.

3.2. Рентгеновские спектры, способы их возбуждения и регистрации. Пропускание, поглощение рентгеновского излучения, флуоресценция. Интенсивность рентгеновской флуоресценции. Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава образца (Закон Мозли).

3.3. Аппаратура методов рентгеновской спектрометрии. Источники первичного излучения. Рентгеновская оптическая система. Кристаллы-анализаторы. Детекторы рентгеновского излучения.

3.4. Виды рентгеновской спектрометрии: рентгенофлуоресцентный, рентгено-эмиссионный и рентгено-абсорбционный анализ. Рентгено-электронный микроанализ.

3.5. Пробоподготовка в рентгеноспектральных методах.

3.6 Сравнение аналитических характеристик методов рентгеновской спектроскопии и область их применения.

4. Масс-спектрометрический анализ (д.т.н. А.И. Сапрыкин – 11 ч.)

4.1. Основы масс-спектрометрии (МС) для элементного анализа неорганических веществ и этапы развития метода. Единицы измерения атомных масс, изотопы химических элементов Периодической системы и их распространенность. Дефект массы.

4.2. Типы масс-анализаторов (секторные, квадрупольные, времяпролетные) и их основные характеристики (разрешение, эффективность пропускания, динамический диапазон). Виды детекторов в МС (фотографические и электрометрические) и особенности детектирования и обработки сигналов в МС.

4.3. Источники ионов в МС: электронный удар, искровой и дуговой разряды, тлеющий разряд, лазерная и индуктивно-связанная плазма.

4.4. Качественный, количественный и изотопный масс-спектрометрический анализ неорганических веществ

4.6. Аналитические характеристики масс-спектрометрических методов анализа и области их применения.

Сравнение аналитических возможностей и области применения методов атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного и масс-спектрометрического методов количественного химического анализа.

5. Элементный CHN-анализ (к.х.н. А.П. Зубарева - 11 ч.)

5.1. Определение галогенов и серы в органических соединениях.

Разложение проб в колбе, наполненной кислородом. Титриметрические визуальные и физико-химические методы определения галогенов и серы после разложения веществ в колбе с кислородом.

5.2. Методы определения углерода, водорода, азота, серы.

CHN - элементные анализаторы. Схемы строения приборов. Реакционный блок. Методы и схемы разделения компонентов. Детекторы.

6. Методы рентгеноструктурного анализа (д.ф.-м.н. С.А. Громилов – 11 ч.)

6.1. Основы дифрактометрических методов. Принцип работы рентгеновской трубки и ее спектр. Уравнения Лауэ, уравнение Брэгга-Вульфа, спектрометр Брэггов, ошибки измерений межплоскостных расстояний.

6.2. Кристаллографические характеристики, 7 сингоний, индексы кристаллографических плоскостей, квадратичная форма, две формы записи уравнения Брэгга-Вульфа.

6.3. Дискретность дифракционной картины. Условие образование дифракционного конуса. Лауэграмма. Виды дифракционных картин. Устройство монокристалльного дифрактометра. Основные типы дифрактометров для исследования поликристаллов.

6.4. Метод Дебая-Шеррера.

7. Методы рентгенофазового анализа (д.ф.-м.н. С.А. Громилов – 11 ч.)

7.2. Получение основных рентгенографических характеристик. Проведение рентгенофазового анализа. Индицирование дифрактограммы. Определение параметров элементарной ячейки. Уточнение параметров элементарной ячейки.

7.3. Основные задачи, решаемые с помощью рентгенодифрактометрических методов. Построение теоретической дифрактограммы. Полнопрофильное уточнение.

7.4. Количественный рентгенофазовый анализ.

7.5. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

8. КР-спектроскопия (д.х.н. Б.А. Колесов -11 ч.)

8.1. Рамановское (комбинационное) рассеяние. Классическая теория неупругого рассеяния света на колебаниях молекул и кристаллов. Квантовая теория рассеяния света. Стоксово и анти-Стоксово рассеяние.

8.2. Колебания двухатомных молекул. Классическое и квантовое описание гармонического осциллятора. Нулевые колебания, их амплитуда. Вращение двухатомных молекул, частота вращения.

8.3. Колебания многоатомных молекул и колебания кристаллов. Нормальные колебания молекул, частота и форма колебаний. Фононы в кристаллах.

8.4. Техника спектроскопии КР. Основные компоненты и типы Раман-спектрометров. Регистрация поляризованных спектров кристаллов.

8.5. Рассеяние света в стеклах и наночастицах. Спектры КР нанокристаллов кремния.

9. ИК-спектроскопия (к.х.н. Л.А. Шелудякова – 11 ч.)

9.1. Области применения ИК-спектроскопии. Природа колебательных спектров. Нормальные колебания молекул. Симметрия нормальных колебаний. Законы поглощения.

9.2. Принцип действия ИК фурье-спектрометров. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам. Характеристичность частот в колебательных спектрах.

9.3. Техника подготовки образцов.

10. Электронная микроскопия и микроанализ (к.х.н. Е.А.Максимовский – 11 ч.)

10.1. Устройство сканирующего микроскопа: электронные пушки, электронные линзы, детекторы сигналов.

10.2. Рассеяние электронов в твердых телах, вторичные электроны. Обратное рассеяние электронов. Рентгеновское излучение. Оже-электроны.

10.3. Формирование изображения в растровом электронном микроскопе. Методы обработки сигнала. Дефекты изображения. Каналирование электронов. Магнитный контраст, электрический (вольтовый) контраст.

10.4. Рентгено-электронный микроанализ. Анализ данных рентгеновского излучения. Факторы, влияющие на пространственное разрешение рентгеновского излучения. Количественный рентгено-электронный микроанализ.

11. Термогравиметрический анализ (к.х.н. П.Е. Плюснин – 11 ч.)

11.1. Методики термического анализа при линейном нагреве вещества (температурная кривая, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия,

дифференциальная термогравиметрия, сканирующая калориметрия, термомеханический анализ).

11.2. ДТА, классическая и сканирующая калориметрия; определение тепловых эффектов и теплоемкости. Информативность методов термического анализа.

11.3. Экспериментальные методики (ТГ, ДТГ, ДТА, ДСК). Постановка эксперимента при изучении кинетики термического разложения.

(Добавить литературу в список !)

12. ЯМР- спектроскопия (д.ф.-м.н. С.Г. Козлова - 11 ч.)

12.1. Физические основы явления ядерного магнитного резонанса. Условие ядерного магнитного резонанса. Заселенность уровней энергии, насыщение, релаксационные процессы и ширина сигнала.

12.2. Химический сдвиг. Константа экранирования ядра. Спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР.

12.3. Диполь-дипольные взаимодействия. Двух-, трех- и n-спиновые системы. Квадрупольные взаимодействия. Первый и второй порядок теории возмущения.

12.4. Анализ структурных свойств на основе метода ЯМР. Молекулярная подвижность.

12.5. ЯМР-спектрометрия. Современные методы и приборы ЯМР-спектрометры. Подготовка образцов.

13. ЭПР- спектрометрия (д.ф.-м.н. В.А. Надолнинный – 11 ч.)

13.1. История открытия электронного парамагнитного резонанса. Теория магнитного резонанса. Типы взаимодействий, которые необходимо учитывать при расчетах спектров ЭПР. Эффект Зеемана. Сверхтонкое взаимодействие. Диполь-дипольное взаимодействие. Расщепление уровней в кристаллическом поле. Обменное взаимодействие.

13.3. Устройство ЭПР спектрометров. Типы ЭПР спектрометров. Чувствительность метода ЭПР.

13.4. Форма линий спектров ЭПР: форма линии Лоренца, форма линии Гаусса, форма линии Дайсона. Времена релаксации. Расчет концентрации парамагнитных центров. Расчет g-фактора.

13.5. Примеры парамагнитных состояний наиболее часто встречающихся в химии. Комплексные соединения переходных металлов. Кластеры. Стабильные радикалы.

13.6. Приемы, используемые для исследования диамагнитных структур. Спиновые зонды. Спиновые ловушки - регистрация короткоживущих радикальных состояний. Фотолиз.

13.7. Требования к образцам для исследования методом ЭПР. Растворы, порошки, кристаллы. Информация, которую можно извлечь для каждого типа образца.

13.8. Программы для обработки и моделирования спектров ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.Н. Фадеева и др. Основы аналитической химии: учебник для ВУЗов, в 2 кн./под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 1999.
2. А.И. Дробышев. Основы атомного спектрального анализа. Изд-во С-Петербургского университета. 2000.
3. Х.И. Зильберштейн. Спектральный анализ чистых веществ. Санкт-Петербург: Химия. 1994.
4. В.П. Васильев. Аналитическая химия, кн. 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа. 2002.
5. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. 2003.
6. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург, 2003.
7. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
8. Сапрыкин А.И. Методы рентгеноспектрального анализа: Учебное пособие. Новосибирск: НГУ. 2011.
9. Методы количественного органического элементного микроанализа. Под ред. Н.Э. Гельмана. М.: Химия. 1986.
10. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов. Учеб.-метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2009.
11. Громилов С.А., Куратьева Н.В., Шубин Ю.В. Рентгенография кристаллов. Учеб.-метод. пособие. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2015.
12. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Москва: Эдиториал УРСС. 2001.
13. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: СО РАН. 2009.
14. К.Накамото, ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва: Мир. 1991.
15. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фио-ри Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. М.: Мир, 1984.
16. Уэндландт У. Термические методы анализа. Изд. Мир. М.: 1978.
17. Шестак Я. Теория термического анализа. Изд. Мир. М.: 1987.
18. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963.
19. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
20. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения ЭПР. М.: Мир. 1975.
21. Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии. М.: Мир. 1970.
22. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров М.: Наука. 1986

Программу разработал
профессор, д.т.н.



А.И. Сапрыкин