

УДК 372.854; 535.33; 543.423; 542.06

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ICP-СПЕКТРОМЕТРИИ В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ВУЗА

Глаголева М.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ), г. Москва (115409, г. Москва, Каширское ш., 31), e-mail: mag905@yandex.ru

Обсуждаются проблемы использования ICP-спектрометра в рамках лабораторного практикума по химии для студентов технического ВУЗа, а также для слушателей курсов повышения квалификации специалистов. Рассмотрены организационные вопросы реализации работы. Для более полной демонстрации возможностей прибора предложено обучение на примере моделирования процесса карбонатной очистки урана. Обсужден вопрос выбора набора линий. Показана возможность использования для определения содержания урана в данной системе линии с $\lambda=385,957$ нм. Отмечены проблемы при определении содержания кальция, связанные с наложением на линию кальция с $\lambda=317,933$ нм интенсивной близкорасположенной линии натрия. Показано, что проведение работы способствует закреплению знаний по основным разделам курса химии (типы химических реакций, методы разделения и очистки веществ, свойства элементов), а также формирует междисциплинарные связи как со специальными материаловедческими курсами, так и с курсом общей физики. Установлено, что уровень общей подготовки как студентов, так и школьников старших классов, позволяет использовать в учебном процессе современные инструментальные методы анализа. Внедрение лабораторной работы способствует преодолению негативного отношения к химии в непрофильных ВУЗах, повышая мотивацию к обучению и улучшая качество образования.

Ключевые слова: преподавание химии, междисциплинарные связи, мотивация к обучению, спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, анализ многокомпонентных систем, технология разделения и очистки.

EXPERIENCE IN THE USE OF THE ICP- SPECTROMETRY IN THE LABORATORY PRACTICAL WORK IN CHEMISTRY FOR TECHNICAL HIGH SCHOOL

Glagoleva M.A.

National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute) (MEPHI), Moscow (115409, Moscow, Kashirskoe sh., 31), e-mail: mag905@yandex.ru

The use of ICP-spectrometer in laboratory practice in chemistry for students of technical high school, as well as of courses of improvement of specialists' qualifications is discussed. Organizational issues for the implementation of the work are considered. For more detailed demonstration of the device possibilities it is proposed training on the example of modeling the carbonate purification of uranium. The issue of the selection lines is discussed. The possibility of using for the determination of uranium in this system the line with $\lambda=385,957$ nm is shown. Problems are noted at the determination of calcium content, which connected with the imposition on line with $\lambda=317,933$ nm, owned by the calcium, the intense closely spaced sodium line. It is shown that work carrying out contributes to the consolidation of the knowledge of the basic sections of a chemistry course (types of chemical reactions, methods of separation and purification of substances, properties of elements), and also creates interdisciplinary communications both with special materials science courses, and the general physics course. It is established, that the level of General knowledge of students of high school as well as of seniors secondary school, allows to apply the modern instrumental methods of analysis in educational process. The implementation of the laboratory work helps to overcome an negative attitudes towards chemistry in non-core universities, raising the motivation to training and improving education quality.

Keywords: the teaching of chemistry, interdisciplinary connections, motivation to training, a spectrometer with the inductive connected plasma, the analysis of multicomponent systems, technology of the separation and purification.

Вопрос о реформировании современного высшего образования, имеющий множество разных аспектов, относится к числу тем, широко обсуждаемых как в профессиональных кругах, так и обществом в целом [1–3,8]. Определенные особенности в современных условиях имеет преподавание химии в непрофильных, и в том числе физических ВУЗах [2].

Следует отметить, что для студентов-физиков характерно мнение, что химия не пригодится им в профессиональной деятельности, сочетающееся с пренебрежительным отношением к химии как науке. Результатом этого является низкий уровень химического образования у выпускников физических и других технических ВУЗов, который препятствует формированию у них целостного восприятия природных и техногенных явлений, являющегося одним из необходимых условий высокой профессиональной подготовки. Одной из целей модернизации курса химии является преодоление этого отрицательного явления. В работе [1] отмечено, что задачами учебного курса являются обеспечение вклада дисциплины в методологическую, теоретическую и технологическую подготовку студента, востребованную при дальнейшем образовании и в профессиональной деятельности, а также целостное и направленное формирование потребности в использовании научного содержания дисциплины.

Вышеизложенное свидетельствует о необходимости усиления мотивации к изучению химии в непрофильных ВУЗах, что, в частности, может быть достигнуто путем укрепления связей между химией и другими дисциплинами. Вместе с тем, как отмечено в работе [3], современная отечественная система высшего профессионального образования нацелена на перевод процесса обучения со статичного предметного знания к динамичному научному познанию, то есть на передачу студентам не столько готовой информации по предмету, сколько методов её получения, осмысления, преобразования и применения для дальнейшего саморазвития. Важная роль в достижении этой цели отводится совершенствованию лабораторного практикума.

ICP-спектрометрия. Особое внимание в МИФИ, помимо модернизации традиционного лабораторного практикума, включающего основные темы курса химии, уделено внедрению современных инструментальных физических и физико-химических методов анализа, применяемых при проведении научных исследований и используемых на производстве. Использование такого подхода связано с необходимостью преодоления предубеждения о бесполезности навыков, приобретенных при изучении курса химии, и основано на интересе студентов к освоению современных приборов.

В работе [8] отмечено, что результаты тестирования свидетельствуют о низкой подготовке по химии, характерной для поступающих в нехимические ВУЗы, что подтверждается и нашими данными. Более того, существует категория обучающихся, которые вообще не изучали химию в средней школе, ограничившись только курсом основ естествознания. Напротив, работа с современными приборами, предполагающая знание компьютерной техники, у современных первокурсников ни отторжения, ни трудностей не вызывает. Таким образом, появляется возможность пробудить интерес к химическим проблемам, используя

склонность к работе с современной аппаратурой. Здесь следует особенно отметить применение ICP-спектрометра, связанное с зажиганием плазмы, которое можно наблюдать в окне прибора и которое вызывает неизменный интерес у обучающихся вне зависимости от их возраста. Однако следует отметить, что работы с использованием этого прибора можно проводить с группами численностью не более 8–10 человек. В силу этого для того, чтобы обеспечить доступ к прибору всех студентов первого курса, количество которых в МИФИ составляет порядка 800 человек, необходим существенный пересмотр календарных планов, предполагающий введение скользящего графика выполнения лабораторных работ, который, в свою очередь, следует увязать с планом лекций. Учитывая наличие организационных проблем, можно рекомендовать проведение таких лабораторных работ выборочно, только в отдельных группах студентов, обучающихся по материаловедческим специальностям. При изучении физической химии в рамках спецкурса, а также при проведении факультатива или практики (как студентов филиалов МИФИ, так и школьников подшефных школ) организационных проблем при использовании ICP-спектрометра не возникает. В МИФИ для проведения занятий с различными категориями обучающихся ICP-спектрометр используется с 2009 г.

При подготовке к лабораторной работе с применением ICP-спектрометра рекомендуется использовать учебную литературу [7]. Она включает сведения о возможностях и принципах метода атомно-эмиссионной спектроскопии, в том числе о принципе обратной связи, реализуемом в спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой, а также об устройстве прибора, о природе возникновения эмиссии атомов, ионов, радикалов в плазме, об источнике возникновения плазмы и ее температуре, о факторах, влияющих на параметры плазмы, и о способах пробоподготовки. При обсуждении возможностей метода особое внимание следует обратить на такие достоинства ICP-спектроскопии, как высокая чувствительность (пределы обнаружения для большинства элементов лежат в диапазоне 1-100 мкг/л) и возможность одновременного определения концентрации десятков компонентов, содержание которых отличается на несколько порядков.

Тема лабораторной работы по ICP-спектроскопии, проводимой в МИФИ, связана с ознакомлением студентов с методами разделения и очистки веществ, что востребовано материаловедческими кафедрами МИФИ, имеющими отношение к технологии урана или к технологии особо чистых веществ. В лекционном курсе общей химии обсуждаются различные методы разделения: химические, физико-химические, физические. Особое внимание уделено химическому методу, в частности, методу осаждения, рассматриваемому на примере карбонатной очистки урана [6]. Экспериментальное изучение химических свойств соответствующих элементов, знание которых необходимо для понимания сущности

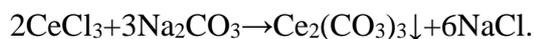
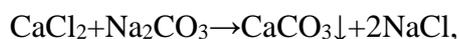
метода, проводится в рамках лабораторного практикума. Студенты знакомятся с идеей метода при изучении тем «Комплексные соединения», «Равновесие в системе «раствор-осадок», а также «Химические свойства лантаноидов и актиноидов». Так как в основу метода карбонатной очистки положено свойство U(VI) образовывать, в отличие от большинства других элементов, растворимый карбонатный комплекс, на лекциях обсуждаются причины, обуславливающие склонность актиноидов, в отличие от лантаноидов, к комплексообразованию в карбонатных средах.

При проведении лабораторной работы в качестве осадителя использовали раствор Na_2CO_3 с концентрацией 50 г/л. Состав рабочего раствора, содержащего разделяемые элементы, определялся заданием преподавателя. Его готовили из растворов отдельных компонентов, концентрация которых составляла 5 г/л. При выборе состава раствора, используемого в лабораторной работе, мы не пытались воспроизвести производственные условия, а стремились усилить обучающий эффект, добиваясь при выборе концентраций того, чтобы процесс разделения элементов происходил достаточно просто, а результаты были наглядными. К числу компонентов, входящих помимо $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в состав рабочего раствора, относились растворимые соли Th^{4+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} и некоторых трехвалентных лантаноидов. Интерес к такому качественному составу раствора был продиктован не только тем, что подобные элементы встречаются в составе урановых руд [6], но и необходимостью проиллюстрировать многообразие химических реакций, протекающих при разделении, а также те особенности, которые могут проявляться при анализе раствора с помощью ИСП-спектрометра.

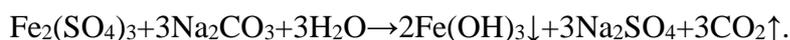
Так, например, при действии карбоната натрия на соль UO_2^{2+} протекает реакция комплексообразования [4]:



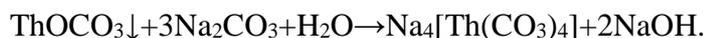
В случае солей кальция, церия и некоторых других элементов – это реакции обмена [4]:



При осаждении солей Cu^{2+} и Fe^{3+} следует учитывать протекание реакции гидролиза [5]:



Наконец, для солей тория сначала происходит образование осадка, который затем растворяется в большом избытке карбоната с образованием комплексной соли [4]:



Использование перечисленных веществ формирует у обучающихся представление о том, что разделение элементов может быть основано как на принципиальном различии в химических свойствах, так и на различии количественных характеристик при сходстве химических свойств. Например, отделение от урана кальция, церия, меди и железа основано на том, что они не образуют растворимых комплексных соединений при действии карбоната. Напротив, торий, как и шестивалентный уран, такие комплексы образует. Однако образование комплексов тория начинается при больших, чем для шестивалентного урана, значениях рН. Это делает разделение возможным за счет подбора значения рН при осаждении.

При выполнении работы все студенты получают один и тот же рабочий раствор, но каждая подгруппа из двух человек получает индивидуальное задание, состоящее в проведении осаждения при конкретном значении рН. С этой целью раствор карбоната добавляют к рабочему раствору до тех пор, пока рН не достигает значения, заданного преподавателем. Объем раствора, потребовавшегося для достижения требуемого значения рН, отмечают и используют при корректировке величин концентраций с учетом влияния разбавления. Осадок, полученный в результате действия раствора карбоната на рабочий раствор, отделяют центрифугированием, а полученный раствор анализируют с помощью ИСП-спектрометра. Результатом работы группы является построение графиков зависимости содержания в очищенном растворе каждого из элементов, присутствующих в исходном рабочем растворе, от рН осаждения. Поскольку данные каждого студента используются при построении общего графика, это мотивирует студентов к ответственному отношению к получению результатов и способствует формированию такой профессиональной компетенции, как готовность к кооперации с коллегами.

Перед проведением анализа отцентрифугированный раствор разбавляют в мерных колбах в 100 раз и фильтруют через мембранный фильтр Micropore под вакуумом. Необходимость разбавления и фильтрации продиктована требованиями к пробоподготовке, обеспечивающими штатные условия эксплуатации прибора. Вместе с тем следует отметить, что, как правило, пробы, подлежащие анализу на ИСП-спектрометре, подкисляют. При проведении данной работы соответствующую операцию исключают, поскольку в результате изменения рН возможен переход некоторых компонентов (например, тория) в осадок, который затем будет задержан фильтрами на входе прибора, что может послужить причиной искажения результатов разделения.

Проведению анализа предшествует обсуждение того набора линий, представленных в библиотеке ИСП-спектрометра (марка ProfilePlus), которые целесообразно выбрать при изучении исходного или очищенных растворов. Так, например, использовать для определения урана линию с $\lambda=385,957$ нм можно, даже несмотря на присутствие в исходном

растворе значительных количеств примесей железа или тория, имеющих близкорасположенные линии, поскольку по интенсивности они значительно уступают линии урана (табл. 1). Напротив, использование линии с $\lambda=317,933$ нм для определения кальция недопустимо, поскольку она существенно слабее накладывающейся на нее линии натрия, вводимого в раствор на стадии осаждения (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристика мешающих элементов

Определяемые элементы			Мешающие элементы		
Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность имп/с	Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность имп/с
U	385,957	4900	Fe	385,921	150
			Th	385,984	140
			Fe	385,991	1
Ca	317,933	180	Na	317,906	1000

Определение содержания элементов в пробах проводят методом сканирования. В отличие от другого заложенного в программу прибора метода, основанного на использовании градуировочных кривых, это позволяет не только оценить интенсивность полосы в максимуме, но и проанализировать ее вид. Так, если в области максимума намечается плато или вместо максимума имеется «провал» интенсивности, это свидетельствует о самопоглощении, а значит, данные об интенсивности не дают верного представления о содержании элемента. В ходе работы обсуждается причина искажения формы кривых и обосновывается необходимость в этом случае дополнительного разведения пробы. Иллюстрировать возможные особенности спектра целесообразно на примере скана водопроводной воды, получение и обработка которого используется для обучения студентов методике работы. Это вызывает интерес у аудитории, поскольку проблема качества воды широко обсуждается обществом.

При выполнении работы преподаватель демонстрирует получение скана водопроводной воды и скана разбавленной пробы рабочего раствора, а также объясняет методику проведения расчетов. Каждая пара студентов самостоятельно сканирует раствор, полученный на предыдущей стадии. Расчет содержания компонентов проводят на основании сравнения скана фона, заложенного в базу данных прибора, а также сканов исходного рабочего раствора и растворов, полученных при проведении опыта по осаждению. Поскольку удобно обрабатывать одновременно несколько сканов, полученных в узкой области длин волн вблизи максимума эмиссии конкретного элемента, целесообразно организовать работу таким образом, чтобы каждая подгруппа студентов определяла

содержание только одного элемента, но использовала бы и скан собственного раствора, и сканы растворов, приготовленных всеми остальными подгруппами. На основании данных, полученных группой в целом, строят график зависимости концентрации каждого из компонентов от рН осаждения и делают вывод об оптимальном значении рН осаждения. Продолжительность лабораторной работы – 4 академических часа.

В МИФИ реализовано проведение лабораторной работы со студентами первого курса (факультатив), со студентами четвертого курса (спецкурс по физической химии), со студентами филиала МИФИ (Озерский технологический институт «ОТИ НИЯУ МИФИ») (учебная практика) и со специалистами из Монголии (курсы повышения квалификации). В зависимости от степени подготовленности обучающихся глубина изучения особенностей ИСР-спектрометрического метода и особенностей технологии разделения и очистки варьировалась. Практические навыки владения ИСР-спектрометром оказались востребованными при анализе образцов, представляющих интерес для материаловедческих кафедр, например, при определении содержания примеси бора в металлическом никеле. Работа способствует формированию ключевых профессиональных компетенций, предусмотренных ФГОС и ОП ВО: способности использовать технические средства для измерения основных параметров объектов исследования и готовности к эксплуатации современного физического оборудования, готовности к кооперации с коллегами.

Заключение. Таким образом, вышеизложенное позволяет сделать вывод, что проведение лабораторной работы, связанной с использованием ИСР-спектрометра, в рамках практикума по физической химии и выборочно по общей химии способствует приобретению навыков работы на современном оборудовании, находящем применение в науке и производстве. Это связано с формированием ключевых компетенций и обеспечивает укрепление как внутри, так и междисциплинарных связей, следствием чего является повышение мотивации к обучению и улучшение качества образования. Наиболее целесообразным представляется проведение работы со студентами кафедр, которые специализируются в области материаловедения.

Список литературы

1. Герасимов В.В. Управление знаниями в образовательном процессе // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 4 – С. 85-86.
2. Глаголева М.А., Ананьева Е.А. Особенности преподавания химии в физическом ВУЗе // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2; URL: www.science-education.ru/122-18592 (дата обращения: 20.04.2015).

3. Иконникова Л.Ф., Иконникова К.В. Формирование культуры алгоритмического мышления на учебных занятиях по предмету химия // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: www.science-education.ru/121-17616.
4. Общая химия Лабораторный практикум / под ред. Е.А. Ананьевой. – М.: НИЯУ МИФИ, 2010. – 220 с.
5. Реми Г. Курс неорганической химии. – Т.2. – М.: Мир, 1974. – С. 388.
6. Тананаев И.Г. Уран: учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – С.18-22, 46-53, 68-69.
7. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
8. Химия в техническом университете: проблемы и перспективы / А.М. Голубев и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 6. – С. 56-57; URL: www.rae.ru/upfs/?section=content&op=show_article&article_id=3759.

Рецензенты:

Шулов В.А., д.ф.-м.н., профессор, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования, г. Москва;

Чернов И.И., д.ф.-м.н., профессор, профессор федерального государственного образовательного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва.