

УО «Белорусский государственный технологический университет»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий»

Лектор доцент кафедры технологии
стекла и керамики Папко Л.Ф.

Факультет химической технологии и техники

Кафедра технологии стекла и керамики

Курс (курсы) III

Семестр 6

Минск 2012

1 Общая характеристика физико-химических методов анализа

Задачами данной дисциплины являются изучение методов исследования химического и фазового состава, структуры и свойств неорганических веществ и материалов.

Применение физико-химических методов исследования в технологии неорганических веществ:

- контроль качества сырьевых материалов, продуктов неорганического синтеза и производимой продукции (качественный и количественный анализ);
- управление технологическими процессами;
- разработка и внедрение в производство новых материалов и технологий.

Классические методы химического анализа не в состоянии удовлетворить многообразные запросы практики. В частности, при анализе веществ и материалов ставится задача снизить **предел обнаружения** примесей в материалах до 10^{-5} – 10^{-10} %. Определение таких малых содержаний методами химического анализа, невозможно. Физико-химические методы анализа обладают низким пределом обнаружения.

Другой важной особенностью физико-химических методов анализа является их **экспрессность**. Своевременная информация о составе сырья, продукта дает возможность технологу активно вмешиваться в ход технологического процесса и вводить необходимые коррективы.

Физико-химические методы позволяют проводить **дистанционный анализ**, т. е. анализ на расстоянии. Например, дистанционный анализ препаратов высокой радиоактивности, токсичности. Может быть проведен локальный анализ – определение элемента в данной «точке» образца, его распределение по поверхности образца.

Многие приборы, используемые в физико-химических методах анализа, позволяют автоматизировать процесс анализа или некоторые его стадии.

Сдерживается распространение физико-химических методов анализа высокой стоимостью приборов и их обслуживания.

Погрешность анализа физико-химическими методами составляет в среднем 2–5 %, что превышает погрешность классических методов анализа. Однако такое сравнение погрешностей не вполне корректно, так как относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (порядка 10^{-3} % и менее) классические химические методы анализа вообще непригодны. При больших концентрациях компонентов физико-химические методы сопоставимы по погрешности с химическими методами.

Тенденции развития техники для проведения физико-химического анализа:

- повышение точности измерений;

- уменьшение размеров исследуемого образца за счет повышения чувствительности метода анализа;
- использование прикладных программ для обработки данных;
- автоматизация измерений для промышленности;
- сочетание нескольких методов при исследовании образца с применением единого приборного комплекса, что расширяет возможности исследователя.

Назначение физико-химических методов:

- определение термических характеристик веществ и материалов в процессе нагревания или охлаждения (термический анализ, дилатометрия, калориметрия)
- идентификации, т.е. установление вида и состояния фаз, молекул, атомов, ионов и других основных частиц вещества на основе составления экспериментальных и соответствующих справочных данных для известных веществ.

Методы классифицируются по характеру взаимодействия вещества с полем, излучением или потоком частиц:

дифракционные методы основаны на рассеянии излучения или потока частиц без изменения их энергии, т.е. на упругом рассеянии (рентгенография; электронография; нейтронография);

спектроскопические методы – исследование зависимости интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны (спектроскопия поглощения видимого и УФ-диапазона; инфракрасная спектроскопия; спектроскопия электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса);

электронно-микроскопические методы основаны на взаимодействии вещества с электронным лучом (просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия).

Таблица 1 – Диапазоны значений частот и длин волн в спектроскопии

Спектры	Частоты, Гц	Длины волн
ЯГР (ядерный гамма- резонанс)	$10^{18} - 10^{21}$	~ 3 пм
Рентгеновские	$10^{17} - 10^{18}$	3 нм – 3 пм
Электронные	$10^{14} - 10^{16}$	3 – 700 нм
Колебательные	$10^{12} - 10^{14}$	3 мкм – 3 мм
Вращательные	$10^{10} - 10^{12}$	3 см – 0,03 мм
ЭПР (электронный парамагнитный резонанс)	$10^9 - 10^{11}$	~ 3 см
ЯМР (ядерный магнитный резонанс)	$10^7 - 10^8$	~ 5 м

2 Термические методы анализа

Термические (термографические) методы анализа основаны на изучении характера изменений физико-химических свойств веществ при изменении температуры.

В зависимости от изучаемого в процессе нагревания или охлаждения свойства вещества различают несколько видов термического анализа:

термический анализ (ТА) и дифференциальный термический анализ (ДТА), основанные на определении изменения энергии системы;

термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) методы анализа, основанные на определении изменения массы вещества;

дилатометрический метод анализа, основанный на определении изменения размеров образца;

калориметрические методы анализа, используемые для определения теплоты различных процессов;

комбинированные методы, в частности дериватографический метод, который заключается в одновременном проведении ТА, ДТА, ТГ и ДТГ.

Таблица 2 – Виды термического анализа

Вид анализа	Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры	Используемый прибор
Дифференциальный термический анализ (ДТА)	Разность температур между образцом и эталоном	Аппараты для ДТА
Термогравиметрический (ТГ)	Масса	Термовесы
Дифференциальный термогравиметрический (ДТГ)	Первая производная от изменения массы	Дифференциальные термовесы
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Теплота, подводимая к образцу	Дифференциальный калориметр
Термооптический	Оптические константы	Световой микроскоп с нагревом
Дилатометрический	Линейные размеры	Дилатометр
Высокотемпературная рентгенография	Межплоскостные расстояния	Рентгеновский дифрактометр с нагревом

2.1 Термический анализ (ТА)

Большинство физико-химических процессов сопровождается изменением энтальпии системы, т. е. тепловыми эффектами поглощения (эндотермические процессы) или выделения (экзотермические процессы) теплоты.

К *эндотермическим* относятся:

процессы плавления, дегидратации, декарбонизации, разложение химических соединений на более простые твердые продукты, энантиотропные полиморфные превращения.

К *экзотермическим* относятся:

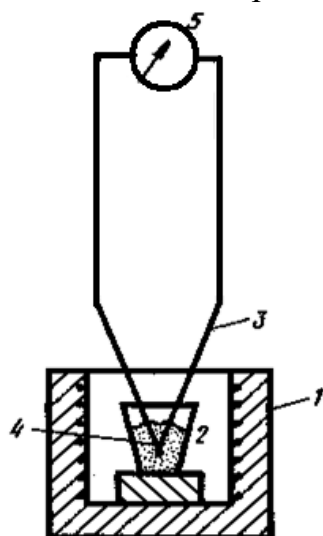
процессы окисления, кристаллизации, перехода вещества из неустойчивого состояния в устойчивое, твердофазовые реакции, монокотропные полиморфные превращения и т. д.

Принцип термографии заключается в фиксации тепловых эффектов, проявляющихся в увеличении или понижении температуры исследуемой системы.

Термографию используют для:

- изучения фазовых превращений;
- качественного и количественного анализа материалов;
- определения термодинамических характеристик веществ, в частности энтальпии химических и физических процессов;
- изучения эффективности катализаторов;
- изучения кинетики химических процессов (расчет энергии активации).

Простейший способ термического анализа (ТА) – запись изменения температуры вещества в процессе его нагревания или охлаждения с помощью обычной термопары в координатах «температура – время» (рис.1).



- 1 – электропечь;
- 2 – тигель с исследуемым веществом;
- 3 – термопара;
- 4 – горячий спай термопары;
- 5 – гальванометр

Рисунок 1 – Схема установки для ТА

Выделение или поглощение тепла в исследуемом веществе проявляется на кривых простой записи в зависимости от характера процесса в виде площадок (температурных остановок) или изгибов кривых (рис.2).

Недостаток простой температурной записи, используемой в ТА, – малая чувствительность, не позволяющая получать достаточно точную характеристику исследуемых процессов, особенно если они сопровождаются небольшими тепловыми эффектами.



Рисунок 2 – Кривые термического анализа

2.2 Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Более точным и чувствительным является метод дифференциальной записи кривых нагревания или охлаждения, используемый в ДТА. При такой записи кривые строятся в координатах «разность температур – время». В этом случае изменение температуры в исследуемом веществе при его нагревании или охлаждении сравнивается с изменением температуры в каком-либо инертном веществе (эталоне).

Эталон – вещество, в котором в выбранном для анализа интервале температур физико-химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. В практике термического анализа тугоплавких материалов в качестве эталонного вещества чаще всего используют прокаленные при температуре 1300–1500 °С α - Al_2O_3 (корунд) или MgO (периклаз).

В установке ДТА схема состоит из двух одинаковых термопар, одноименные концы которых (в точке m) соединены вместе (рис.3). Спай одной термопары помещается в исследуемое вещество. В цепь этой термопары включен гальванометр простой записи, фиксирующий по величине электродвижущей силы (ЭДС), возникающей в цепи термопары, температуру исследуемого вещества. Спай второй термопары помещается в эталон.

Дифференциальная термопара характеризует разность температур между образцом и эталоном.

При равенстве температур образца и эталона возникающие в термопарах равные и направленные навстречу друг другу ЭДС будут взаимно ком-

пенсироваться, т. е. гальванометр дифференциальной записи не даст никаких показаний – эта запись будет иметь вид ровной линии (нулевой или базовой линии), параллельной оси абсцисс (времени).

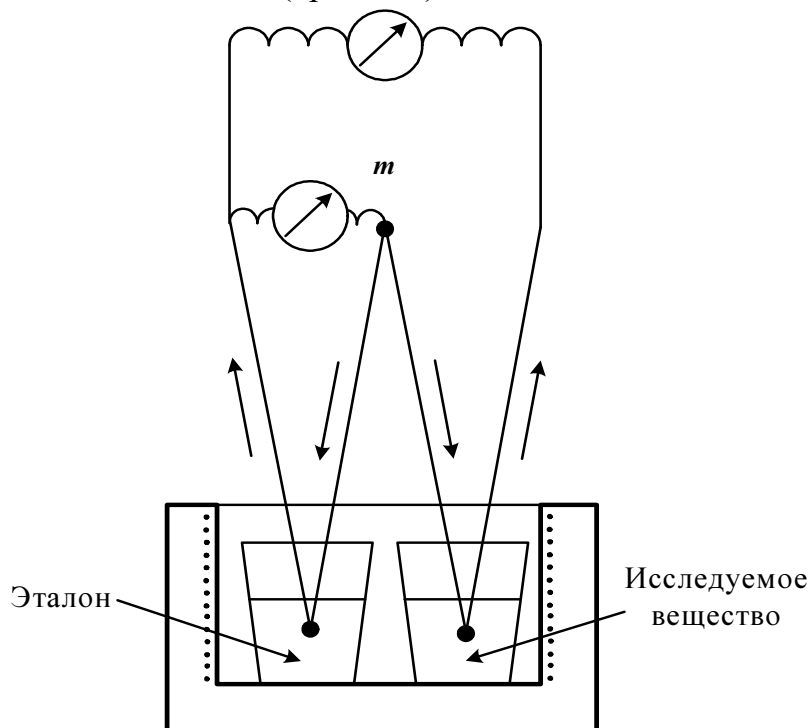


Рисунок 3 – Схема дифференциальной термопа-

Если в исследуемом образце происходят процессы, связанные с выделением или поглощением тепла, то возникающая разность температур между образцом и эталоном вызывает образование в термопарах разновеликой ЭДС. В результате на кривой дифференциальной записи в соответствии с показанием гальванометра появятся пики (эффекты), направленные вниз (эндотермические эффекты) или вверх (экзотермические эффекты).

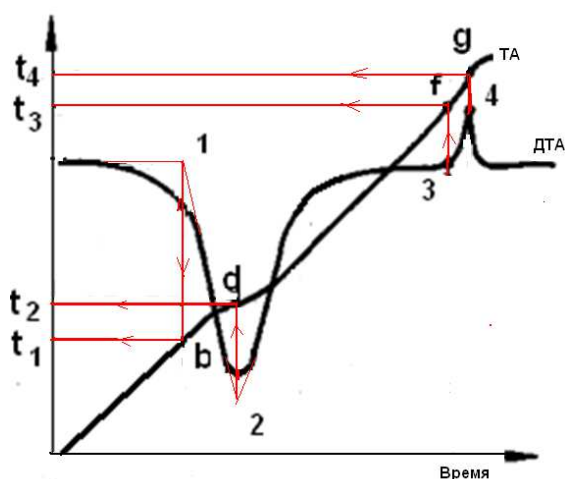
Расшифровка термограммы состоит в определении температур, соответствующих началу термического эффекта и его максимуму (рис.4).

Факторы, влияющие на результаты термического анализа:

1) различие теплофизических свойств эталонного и исследуемого веществ (теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости). Это приводит к отклонению нулевой линии вверх (при большей теплопроводности исследуемого вещества) или вниз (при большей теплоемкости). Следствие – искажение вида термического эффекта, затруднение в определении температуры;

2) масса и соотношение навесок исследуемого вещества и эталона. При близости их теплофизических свойств массы навесок должны быть одинаковыми;

3) скорость нагрева, особенно в случае медленно протекающих процессов, наложении термических эффектов;



- 1 – точка, соответствующая температуре t_1 начала эндотермического эффекта;
- 2 – точка, соответствующая температуре t_2 максимума эндотермического эффекта;
- 3 – точка, соответствующая температуре t_3 начала экзотермического эффекта;
- 4 – точка, соответствующая температуре t_4 максимума экзотермического эффекта

Рисунок 4 – Определение температур термических эффектов

4) среда в печи (нейтральная, окислительная и восстановительная). Она может оказывать существенное влияние на характер кривых ДТА, если исследуемые процессы сопровождаются потерями массы. Например, начало и продолжительность реакций дегидратации зависят от парциального давления паров воды. При термоанализе веществ, которые окисляются в процессе нагревания, необходимо соблюдать однородную степень окисления. Требуемая среда в печи создается за счет нагнетания в нее соответствующего газа.

5) гранулометрический состав образца (тонина помола 4000–6000 см²/г).

Качественный анализ фазового состава с помощью метода ДТА проводится на основе известных термографических характеристик: температур дегидратации; разложения карбонатов; фазовых превращений и т.д.

По кривым ДТА может быть также определен тепловой эффект превращения или реакции.

Площадь пиков на кривых ДТА пропорциональна величине теплового эффекта:

$$\Delta Hm = k A,$$

где ΔH – теплота превращения или реакции; m – масса образца; A – площадь пика кривой; k – калибровочный коэффициент, определяется при калибровке системы с помощью соединений, для которых теплота реакции (или перехода) известна.

2.3 Термогравиметрический анализ (ТГ)

Сущность термогравиметрического метода анализа (ТГ) заключается в определении с помощью взвешивания изменения массы исследуемого вещества в процессе его нагревания. Исследуемое вещество помещается в тигель, который опирается на коромысло весов. В ходе нагревания тигля в печи при равномерном повышении температуры определяется изменение массы тигля с образцом и производится запись кривой ТГ в координатах «масса— время».

Определение изменения массы исследуемого при термическом анализе вещества может быть проведено следующими методами.

Метод статической термогравиметрии – регистрация потерь массы в изотермических условиях, т.е. при постоянной температуре при изменяющемся давлении выделяющегося пара или газа.

Метод динамической термогравиметрии – регистрация кривых потерь массы при непрерывном повышении температуры. При этом потери массы регистрируются в течение всего периода нагревания.

Метод изобарной термогравиметрии – регистрация изобарных кривых осуществляется в среде с определенным постоянным давлением газа или пара. Применяется в случае комплексных перекрывающихся друг друга превращений, связанных с потерей массы образца.

Квазиизотермический термогравиметрический метод. Заключается в быстром нагреве пробы до температуры разложения и изотермической выдержке при температуре разложения. Этот метод позволяет точно установить, температуру разложения и вид вещества, поскольку при динамическом методе реакция разложения занимает широкий диапазон температур.

2.4 Дифференциальный термогравиметрический анализ

Одним из недостатков термогравиметрического метода является сложность определения начала и конца процесса разложения, особенно если реакции разложения следуют одна за другой или перекрывают друг друга (рис.5). Дифференциальная термогравиметрия фиксирует скорость изменения массы вещества и позволяет разграничить процессы, идущие в близких температурных интервалах. Кроме этого, на кривой ДТГ фиксируются процессы, идущие с незначительным изменением массы.

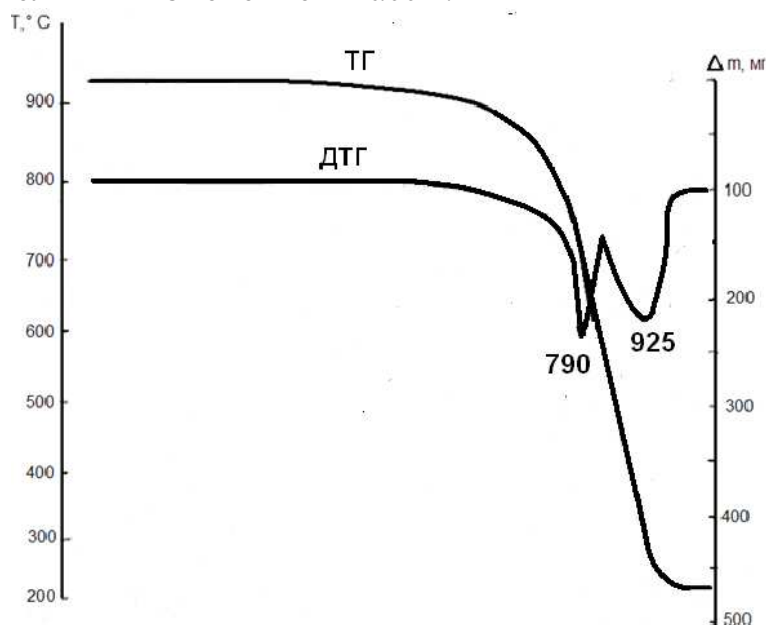


Рисунок 5 – Кривые термогравиметрического анализа

2.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, используемый для количественного определения величины теплового потока, испускаемого или получаемого образцом, который подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере.

ДСК дает возможность в широком диапазоне температур определять:

- удельную теплоемкость веществ;
- температуру и энтальпию химических реакций и фазовых переходов;
- проводить кинетический анализ.

Все дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для тигля с исследуемым образцом, в другую – ячейку сравнения – помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Тигель с образцом и тигель сравнения (без образца) помещают внутрь калориметрического блока – печи с установленными термодарами.

Основным конструктивным элементом измерительного блока является печь. В зависимости от типа нагревателей устанавливается температурный диапазон измерения. При использовании платино-родиевых нагревателей рабочий диапазон температур 25–1500°C, карбидкремниевых – до 1550°C, графитовых – до 2000°C.

Современные дифференциальные сканирующие калориметры позволяют проводить термический анализ:

- в диапазоне температур от – 150 до 1500 (2000) °C со скоростью нагрева 0...100 °C /мин;
- в различной атмосфере, например, нейтральной (аргона, азота);
- в режиме нагрев – охлаждение (исследуются обратимые и необратимые процессы);
- проводить анализ в статическом (при постоянной температуре) или динамическом режиме.

Для получения воспроизводимых результатов скорость нагревания должна быть постоянной во всем исследуемом интервале температур.

Температуру в печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. При этом температура тигля при нагревании будет всегда ниже (при охлаждении – выше) температуры в печи. Разница в температурах тигля и нагревательного элемента является причиной возникновения теплового потока:

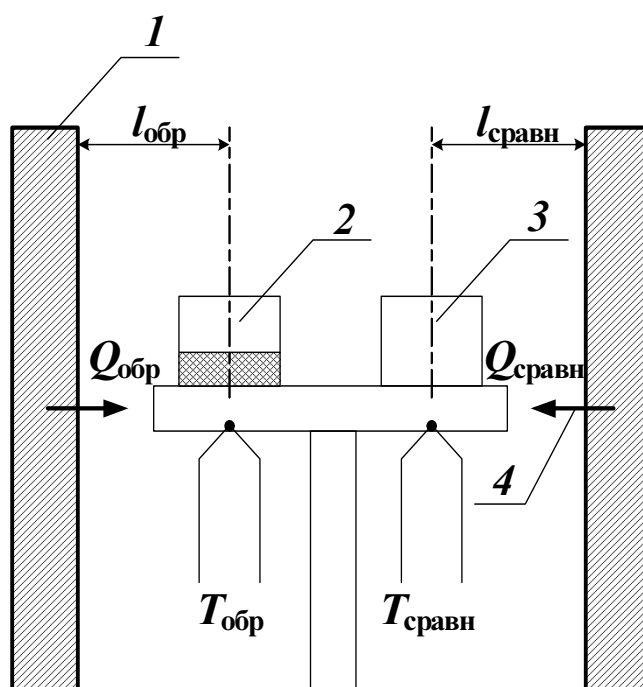
$$Q = (S / l) \cdot \lambda_T \cdot (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}),$$

где Q – тепловой поток; S – площадь сечения теплового потока; l – длина пути теплового потока; λ_T – коэффициент теплопроводности; $\Delta T = (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}})$ – температуры нагревателя и измеряемого образца соответственно.

Для системы, представленной на рис. 6, площади сечения и длины пути тепловых потоков от нагревателя к тиглю с образцом и к тиглю сравнения будут соответственно равны: $S_{\text{обр}} = S_{\text{срав}}$ и $l_{\text{обр}} = l_{\text{сравн}}$.

Зависимость мощности теплового потока от температуры, записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую (кривую ДСК).

В результате химических или физических процессов, происходящих в тигле с исследуемым веществом при нагревании, тепловой поток изменяется. Это отражается в появлении пиков на термоаналитической кривой, которые обусловлены протеканием в образце процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты (химических реакций, фазовых переходов первого рода) или с резким изменением теплоемкости образца (стеклование, фазовые переходы второго рода).



1 – нагреватель (печь) с температурой $T_{\text{нагр}}$; 2 – ячейка с исследуемым образцом с температурой $T_{\text{обр}}$; 3 – ячейка сравнения с температурой $T_{\text{сравн}}$; 4 – тепловой поток
Рисунок 6 – Схема работы дифференциального сканирующего калориметра

Анализ процессов, протекающих при проведении термического анализа методом ДСК, проводится таким же образом, как и при ДТА, т. е. на основе известных термографических характеристик.

3 Дифракционные методы анализа

Дифракционные методы основаны на рассеянии излучения или потока частиц без изменения их энергии, т.е. на упругом рассеянии.

Наибольшее применение имеют следующие дифракционные методы: рентгенографии, электронографии и нейтронографии.

В технологии неорганических материалов дифракционные методы анализа используются главным образом для определения состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезируемых материалах (керамике, ситаллах, вяжущих материалах, сырьевых материалах и продуктах неорганического синтеза).

3.1. Рентгенографический анализ

Рентгенографический анализ – совокупность разнообразных методов исследования, в которых используются рентгеновские лучи – электромагнитные колебания с длиной волны от 10^{-3} до 10 нм. Открытие рентгеновских лучей принадлежит В.Рентгену (1895 г.), их волновая природа установлена спустя 17 лет М.Лауэ. При этом обнаружена дифракция (рассеяние) рентгеновских лучей на кристаллах.

Рентгенографические методы анализа используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов. С помощью рентгенографического анализа исследуют:

качественный и количественный минералогический состав материалов (*рентгенофазовый анализ*);

форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве (*рентгеноструктурный анализ*);

степень совершенства кристаллов и наличие в них дефектов и зональных напряжений; размеры мозаичных блоков в монокристаллах; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости;

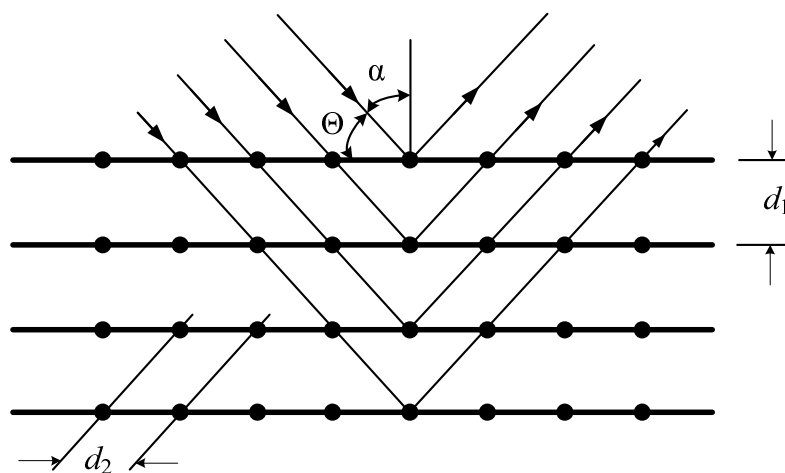
внутренние микродефекты в изделиях (*дефектоскопия*) и т. д.

В источниках рентгеновских лучей — рентгеновских трубках — для их получения используют столкновение ускоренных под действием высокого напряжения электронов с металлическим антикатодом. Возникающее при этом рентгеновское излучение в зависимости от длины волны разделяют на жесткое (с длиной волны до 0,1 нм) и мягкое (с длиной волны $>0,1-0,5$ нм).

В зависимости от спектрального состава рентгеновское излучение делится на полихроматическое, состоящее из волн различной длины, и монохроматическое – излучение с определенной длиной волны.

Поскольку длина волны рентгеновского луча соизмерима с межатомными расстояниями в кристаллах, то кристаллическая решетка является для рентгеновских лучей дифракционной (рис.7).

Явление интерференции рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, приводит к таким же результатам, какие дает зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла.



Θ – угол скольжения (брегговский угол);
 α – угол падения; d_1, d_2 – межплоскостные расстояния

Рисунок 7 – Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла

Усиление интенсивности отраженных рентгеновских лучей в результате интерференции наблюдается, если разность хода между параллельными лучами равна целому числу волн.

Отраженные лучи распространяются в единой фазе (интенсивность возрастает), если соблюдается уравнение Вульфа – Брегга:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского луча; d – расстояние между атомными плоскостями кристалла; θ – угол скольжения пучка лучей.

Уравнение выведено в 1913 независимо У. Л. Брэггом и Г. В. Вульфом.

При изменении угла скольжения, когда уравнение Вульфа – Брегга не соблюдается, отраженные лучи распространяются в разных фазах и гасят друг друга.

Сущность рентгенографических методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями.

3.2. Рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеноструктурного анализа исследуемый кристаллический образец помещают на пути рентгеновского луча с длиной волны от 0,07 до 1 нм, который взаимодействует с кристаллом. В итоге получается дифракционная картина, регистрируемая с помощью фотоэмульсии или специальным электронным детектором. Анализируя ее, определяют форму, размер

и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве

При изучении дифракционного спектра кристалла используют уравнение Вульфа—Брегга.

Разработано несколько методов рентгеноструктурного анализа.

Метод Лауэ – метод исследования монокристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей; один из методов рентгеновского структурного анализа. Представляет собой усовершенствованную методику опыта, поставленного в 1912 в Германии В. Фридрихом и П. Книппингом по предложению М. Лауэ.

Монокристаллический образец помещается на пути рентгеновского луча, обладающего сплошным спектром. Этот немонахроматический луч, падая на кристалл, взаимодействует с ним. В результате дифракции на фотопленке появляются темные пятна, расположенные в виде эллипсов, гипербол и прямых, проходящих через пятно от первичного пучка (незаштрихованный круг), что удовлетворяет условию Вульфа—Брегга.

При определенной ориентировке монокристалла полученная картина позволяет установить основные элементы симметрии кристалла.

Каждое пятно представляет собой след рентгеновского дифракционного отражения. Диффузные радиальные пятна в центре вызваны рассеянием рентгеновских лучей.

Метод Дебая—Шеррера (метод порошка). Назван по имени П. Дебая и немецкого физика П. Шеррера, предложивших этот метод в 1916.

В методе порошка используют мономатическое рентгеновское излучение. Поликристаллический образец помещают на пути узкого рентгеновского луча. Поскольку в порошке имеются кристаллы любой ориентации по отношению к лучу, всегда найдутся такие кристаллы, положение которых отвечает условию Вульфа—Брегга. Кристаллики в порошке, которые имеют соответствующие межплоскостные расстояния $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$, попадают по отношению к падающему лучу в «отражающее» положение. Отраженные лучи образуют конус со строго определенным углом расхождения.

При съемке рентгенограммы в методе порошка полосу фотопленки размещают вокруг образца (в кассете) так, чтобы входящий рентгеновский луч пересекал ее по диаметру. В результате каждый конус отраженных лучей оставит на фотопленке засвеченный след в виде дужек, симметрично расположенных относительно направления первичного луча.

Определив расстояние между дужками и радиус кольца фотопленки, можно вычислить углы падения 2θ на отражающую плоскость кристаллов, и, следовательно, значения межплоскостных расстояний d в кристалле.

Метод рентгеновского гониометра. В этом методе используют мономатическое излучение, монокристалл вращают вокруг выбранной оси.

В современном рентгеноструктурном анализе все больше начинают применяться рентгеновские дифрактометры. Рентгеноструктурный анализ может осуществляться как на монокристаллических образцах, так и на поликристаллических образцах. Обработка данных проводится с помощью при-

кладных программ. При этом определяется кристаллохимические характеристики, координаты атомов в пространстве, степень совершенства кристаллов, наличие в них дефектов, тип твердых растворов и т.п.

3.3. Рентгенофазовый анализ

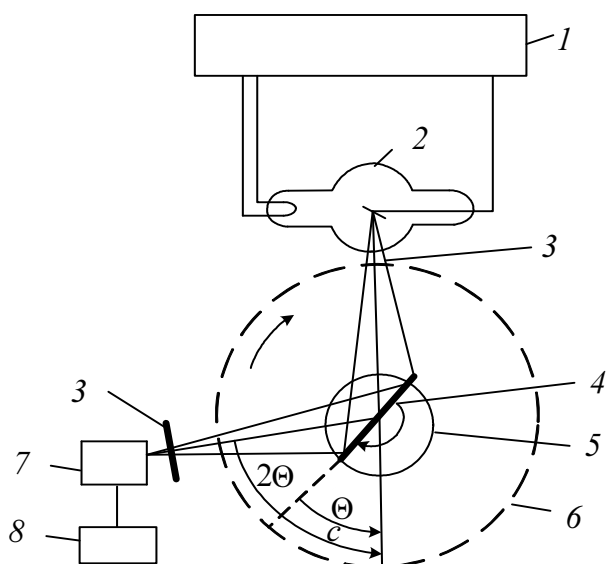
Рентгенофазовый анализ представляет собой метод качественного или количественного определения числа и соотношений кристаллических фаз. Он основан на том, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину.

В дифракционных экспериментах используется монохроматическое рентгеновское излучение. Источником его является рентгеновская трубка. Рентгеновские установки с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения называются дифрактометрами.

РФА выполняется на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-4 (СССР), дифрактометре фирмы Bruker AXS марки D8 ADVANCE (Германия) и др. Все дифрактометры включают рентгеновские трубки и устройства для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца.

Используются образцы материалов в виде порошка. Дифрактограммы можно снимать также с ровной гладкой поверхности образца.

На рис. 8 представлена схема съемки рентгенограмм при $\Theta-2\Theta$ гониометре, на рис.9 – при $\Theta-\Theta$ гониометре.



- 1 – генераторное устройство; 2 – рентгеновская трубка; 3 – диафрагма; 4 – образец;
- 5 – гониометр; 6 – окружность, по которой движется счетчик; 7 – счетчик;
- 8 – регистрирующее устройство

Рисунок 8 – Принципиальная схема дифрактометра

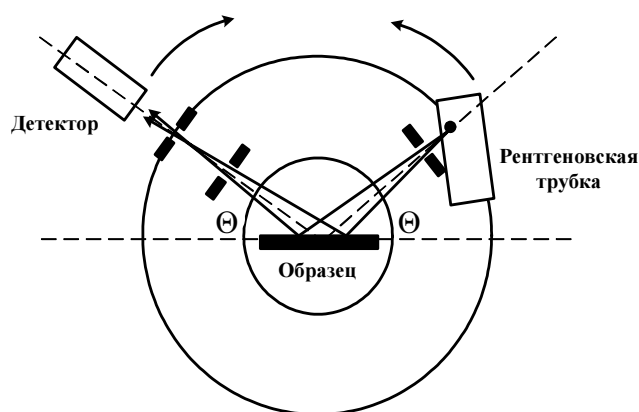
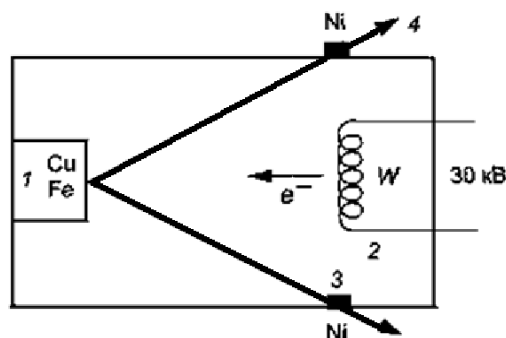


Рисунок 9 – Схема съемки рентгенограмм при $\Theta-\Theta$ гониометре

Для получения монохроматического рентгеновского луча поток электронов, испускаемых вольфрамовой нитью и ускоренных в поле напряжения 30кВ, бомбардирует металлическую мишень – анод рентгеновской трубки. В трубке создается разрежение (рис.10)

В качестве анода используют металлы от хрома до молибдена (чаще всего медь, кобальт или железо). Применяют линии K_{α} -серии, возникающей при переходе электронов в атомах с L-слоя на K-слой (обозначается CuK_{α} , CoK_{α} и т.д.



1 – анод; 2 – вольфрамовая нить; 3 – окно из Ni фольги; 4 – рентгеновский луч

Рисунок 10 – Схема рентгеновской трубки

Энергия первичных электронов достаточна для выбивания 1-s электрона (K -оболочка меди).

Электроны с внешних орбиталей (2p или 3p) немедленно переходят на освободившееся место, т. е. на внутренний 1s-уровень (рис.11). Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Энергия такого перехода – строго фиксированная величина.

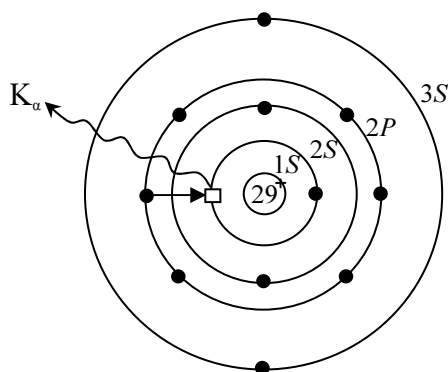


Рисунок 11 – Возникновение CuK_{α} -излучения

Для меди возможны два типа переходов: $2p \rightarrow 1s$ (K_{α} -излучение; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и $3p \rightarrow 1s$ (K_{β} -излучение; $\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$). Переходы первого типа происходят гораздо чаще, поэтому K_{α} -излучение более интенсивное. Для первичного рентгеновского луча отфильтровывают лучи с другими длинами волн, оставив лишь K_{α} -излучение. Для монохроматизации рентгеновского излучения используются селективно поглощающие фильтры, например Ni-

фольга, задерживающая K_{β} -излучение.

У железного анода K_{α} -излучение соответствует длине волны $1,936 \text{ \AA}$.

Поскольку длина волны рентгеновского луча соизмерима с межатомными расстояниями в кристаллах, то кристаллическая решетка является для

рентгеновских лучей дифракционной. Явление интерференции рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, приводит к таким же результатам, какие дает зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла.

Отраженные лучи распространяются в единой фазе (интенсивность возрастает), если соблюдается уравнение Вульфа – Брегга $n \cdot \lambda = 2d \sin\theta$.

Рентгеновское излучение, отразившись от образца, попадает в счетчик. В сцинтиляционном счетчике используется способность активированного таллием кристаллического иодида натрия образовывать при воздействии рентгеновского излучения фотоэлектроны (сцинтилляторы – вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения). Вырабатываемый в счетчике электрический сигнал пропорционален энергии отраженного рентгеновского кванта.

Сущность рентгенографических методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями.

Рентгеновская дифракционная картина от поликристаллического вещества является суммой дифракционных картин от отдельных кристаллов. Каждый кристалл характеризуется набором семейств параллельных атомных плоскостей с межплоскостными расстояниями $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$.

Качественный фазовый анализ. Для проведения качественного фазового анализа рентгеновский дифракционный спектр поликристаллического образца сравнивается с дифракционными спектрами эталонов, приведенными в американской картотеке ASTM. Картотека ASTM содержит более 25 тысяч эталонных спектров.

В карточке конкретного вещества содержатся значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей дифракционных линий. Также указываются название и химическая формула вещества, параметры элементарной ячейки, кристаллическая система, некоторые физические характеристики.

Картотека имеет несколько определителей. В одном по алфавиту перечислены все имеющиеся в картотеке вещества, номер соответствующей карточки и три наиболее сильные линии. Поиск эталонных спектров ведется по предполагаемому фазовому составу.

В другом определителе вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний трех наиболее интенсивных линий. Это позволяет отыскать карточки в случае отсутствия данных о предполагаемом фазовом составе.

Если в образце присутствует несколько кристаллических фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз. Наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам. Для более точного фазового анализа необходимо знать химический состав образца, что уменьшает число возможных кристаллических фаз.

Чувствительность качественного фазового анализа определяется минимальным количеством фазы, которое можно определить в многофазных

композициях (от 10 до 1 %). Она снижается, если имеются дефекты кристаллов, если определяемая фаза представляет собой твердый раствор.

Количественный фазовый анализ. Количественный фазовый анализ, т.е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна ее объемной доле в смеси.

Сложность анализа заключается в том, что интенсивность дифракционных максимумов зависит и от многих других факторов, в первую очередь от обычно неизвестной величины поглощения в исследуемом образце.

Чтобы исключить влияние поглощения, применяют ряд методов. Наиболее распространенным из них является метод внутреннего стандарта.

Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях.

К исследуемому веществу подмешивается точно известное количество эталонного вещества. Интенсивности отражений на рентгенограмме исследуемой фазы (I_i) и эталонного вещества ($I_{эм}$) будут равны $I_i/I_{эм} = kx_i$, где x_i – содержание определяемой фазы.

Для нахождения постоянной k готовят серию эталонных смесей с различным содержанием определяемых фаз (синтезированных минералов) и постоянным количеством эталона. На основе рентгенограмм этих смесей строят градуировочный график зависимости содержания каждой фазы от соотношения $I_i/I_{эм}$.

Порядок проведения количественного рентгенофазового анализа можно представить в виде следующих этапов:

- 1) проведение качественного анализа;
- 2) выбор материала для внутреннего стандарта;
- 3) составление эталонных смесей из химически чистой кристаллической фазы и материала внутреннего стандарта;
- 4) снятие дифрактограмм эталонных смесей, измерение интенсивности выбранных дифракционных максимумов, определение их соотношения и построение градуировочного графика;
- 5) приготовление опытной пробы, включающей анализируемое вещество и внутренний стандарт; снятие дифрактограммы;
- 6) измерение интенсивности аналитических максимумов и нахождение соотношения $I_{ф}/I_{эт}$ и концентрации определяемой фазы по градуировочному графику.

В качестве известной кристаллической фазы на практике применяется плавиковый шпат CaF_2 (флюорит) – высокосимметричное вещество, которое дает на дифрактограммах небольшое число интенсивных пиков.

Из флюорита (CaF_2) и чистой кристаллической фазы (например, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) составляют 5 эталонных смесей с разным соотношением кристаллической фазы и стандарта. Обычно эталонное вещество вводится в количестве до 30–35%. Съемку дифрактограмм осуществляют по 5 раз каждого модельного состава для получения усредненных значений интенсивностей

дифракционных максимумов CaF_2 и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Для расчета отношения интенсивностей выбирают аналитические дифракционные максимумы и определяют отношение их интенсивностей.

Информация о количественном распределении кристаллических фаз в исследуемых материалах имеет большое значение для направленного синтеза материалов с заданными свойствами.

По полученным значениям S строят градуировочный график. Для определения концентрации искомой фазы приготавливают рабочую смесь из 1 г опытного материала и 0,2 г внутреннего стандарта CaF_2 . Снимают дифрактограмму образца и для анализа выбирают ее фрагмент с определенными ранее дифракционными максимумами. Графически измеряют интенсивности, находят отношение и по этому значению на градуировочном графике определяют содержание фазы в анализируемой смеси.

Ряд факторов ограничивает точность количественного фазового анализа. Это, во-первых, погрешности, зависящие от измерительного устройства; во-вторых, погрешности, обусловленные природой исследуемого объекта и способом приготовления образца.

Высокотемпературная рентгенография. При проведении высокотемпературной рентгенографии съемка рентгенограмм производится в режиме нагревания или охлаждения образца при заранее заданных температурах. Это позволяет оперативно установить последовательность фазовых превращений при различных режимах обработки; разделить фазы, присутствующие в материале совместно либо сменяющие друг друга.

Диапазон высокотемпературной рентгенографии чрезвычайно широк (от комнатной температуры до 2000... 3000°C).

Наиболее сложная часть рентгеновской камеры – система нагрева образца, контроля и измерения температуры. В большинстве случаев высокотемпературное рентгеновское исследование приходится в вакууме. Высокотемпературная рентгенография может производиться на дифрактометре D8 Advance фирмы “Bruker” (ФРГ) с установленной на гониометре высокотемпературной приставкой с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Анализируемый порошок насыпают на платиновую пластину предметного столика приставки. Нагрев порошка до требуемой температуры осуществляется пропусканием электрического тока через платиновую пластину. Предметный столик герметично закрывается колпаком, в котором имеется закрытое полимерной пленкой окно для прохождения рентгеновских лучей. Вакуумная система в приставке обеспечивает давление до 0,4–0,6 Па.

3.4. Нейтронографический анализ

Метод нейтронографии основан на эффекте рассеяния потока медленных нейтронов атомными ядрами вещества. Источником потока нейтронов обычно являются ядерные реакторы. В нейтронографическом анализе для исследования веществ используются монохроматические пучки нейтронов.

Длина волны потока зависит от энергии нейтронов и отвечают значения, равные $1,6 - 1,8 \text{ \AA}$.

Особенности рассеяния нейтронов в кристаллической решетке в сравнении с рентгеновскими лучами:

нейтроны рассеиваются ядрами атомов, а рентгеновские лучи в основном электронами;

рассеяние нейтронов не зависит от угла (направления) падения пучка;

нейтроны глубоко проникают в массу исследуемого образца и слабо поглощаются веществом;

нейтроны обладают магнитным моментом;

амплитуда рассеяния нейтронов не монотонно зависит от атомного номера элемента, а в случае рентгеновских лучей интенсивность рассеяния растет с ростом атомного номера.

Для регистрации рассеяния используются нейтронные спектрометры, при помощи которых измеряется интенсивность рассеяния нейтронов в зависимости от угла дифракции, аналогично рентгеновской дифрактометрии.

Нейтроннография дополняет рентгенографию и используется для определения:

изотопного состава кристаллов;

структуры соединений, состоящих из элементов с близкими атомными номерами;

положения легких атомов в структуре в присутствии тяжелых.

Метод нейтроннографии применяется также для исследования магнитной структуры веществ, изучении дефектов кристаллов, структур аморфных веществ.

Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет по результатам дифракционных опытов изучать магнитную структуру твердых тел, т.е. величину магнитных моментов атомов, их взаимное расположение и ориентацию относительно кристаллографических осей. Соответствующий метод структурных исследований получил название магнитной нейтроннографии. В настоящее время это единственный прямой метод определения магнитной структуры твердых тел. С его помощью изучена магнитная структура более тысячи магнитоупорядоченных кристаллов.

3.5. Электронография

Электронография – метод изучения структуры вещества, основанный на рассеянии ускоренных электронов исследуемым образцом. Применяется для изучения атомной структуры кристаллов, аморфных тел и жидкостей, молекул в газах и парах. Метод электронографии применяется для исследования слоистых силикатов (слюд, каолиновых и серпентиновых минералов, хлоритов, тальков), а также глин и минералов со слоистой и псевдослоистой структурой (например, графита, молибденита).

Физическая основа электронографии – дифракция электронов. При прохождении через вещество электроны, обладающие волновыми свойствами

ми, взаимодействуют с атомами, в результате чего образуются отдельные дифрагированные пучки. Интенсивности и пространственное распределение этих пучков находятся в строгом соответствии с атомной структурой образца, размерами и ориентацией отдельных кристаллов и другими структурными параметрами. Электронография обладает преимуществом перед рентгеновским структурным анализом в определении положения лёгких атомов в присутствии тяжёлых.

Благодаря несравнимо более сильному взаимодействию электронов с веществом, а также возможности создания светосильного пучка в электронографе, экспозиция для получения электронограмм обычно составляет около секунды, что позволяет исследовать структурные превращения, кристаллизацию и т. д. С другой стороны, сильное взаимодействие электронов с веществом ограничивает допустимую толщину просвечиваемых образцов десятymi долями микрометра (при напряжении 1000–2000 кэВ максимальная толщина несколько микрометров).

Электронографические исследования проводятся в специальных приборах — *электронографах* и *электронных микроскопах*; в условиях вакуума в них электроны ускоряются электрическим полем, фокусируются в узкий светосильный пучок, а образующиеся после прохождения через образец пучки либо фотографируются (электронограммы), либо регистрируются фотоэлектрическим устройством. В зависимости от величины электрического напряжения, ускоряющего электроны, различают дифракцию быстрых электронов (напряжение от 30–50 кэВ до 1000 кэВ и более) и дифракцию медленных электронов (напряжение от нескольких В до сотен).

Схема дифракции электронов реализуется в вакуумном пространстве электронографа, который снабжен электронной пушкой, являющейся источником электронов. В электронографе между источником электронов и исследуемым препаратом помещается электромагнитная или электростатическая линза, предназначенная для того, чтобы сфокусировать на светящемся экране (или фотопластинке) первичный и дифракционный пучок лучей. Размер участков наблюдения – 1–2 мкм.

Вид получаемых электронограмм зависит от характера исследуемых объектов. Электронограммы от плёнок, состоящих из кристалликов с достаточно точной взаимной ориентацией или тонких монокристаллических пластинок, образованы точками или пятнами (рефлексами) с правильным взаимным расположением.

При частичной ориентации кристалликов в плёнках по определённому закону получают отражения в виде дуг. Электронограммы от образцов, состоящих из беспорядочно расположенных кристалликов, образованы аналогично дебаеграммам равномерно зачернёнными окружностями.

4. Спектроскопические методы исследования

4.1. Основные принципы и понятия спектральных методов исследования

Спектроскопические методы исследования основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение или свет могут быть описаны двумя способами. Первый исходит из *волновой природы света* и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, этот способ применяют также для объяснения процессов интерференции, дифракции и преломления света. Второй способ исходит из *корпускулярной природы света* и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Ниже перечислены некоторые характеристики, вытекающие из волновой природы света.

Длина волны λ – расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ — метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр (1 нм = 10^{-9} м), микрометр (1 мкм = 10^{-6} м).

Частота ν – число раз в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Для измерения частоты используют единицу системы СИ — герц (1 Гц = 1^{-1}). Длина волны электромагнитного излучения связана с его частотой соотношением $\lambda = c/\nu$, где c — скорость света в данной среде.

Волновое число $\bar{\nu}$ – число длин волн, укладывающихся в единицу длины: $\bar{\nu} = 1/\lambda$

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

где ΔE — изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ (h —постоянная Планка).

В системе СИ энергию измеряют в джоулях (1 Дж = 1 кг·м·с⁻²). В спектроскопии для измерения энергии электромагнитных квантов обычно используют внесистемную единицу – электрон-вольт (1 эВ = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Изменение энергии молекулы при поглощении (или испускании) излучения определяется формулой

$$E_0 - E_1 = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu},$$

где h – постоянная Планка; ν – частота; E_0 – энергия молекулы в нижнем (например, основном) состоянии; E_1 – энергия верхнего состояния; c –

скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме (скорость света); λ – длина волны; $\bar{\nu}$ – волновое число ($1/\lambda$, см^{-1}).

Поглощение энергии происходит при возбуждении элементарной системы (атомной или молекулярной) и переходе ее с более низкого энергетического уровня на более высокий.

При переходе элементарной системы из более высокого энергетического состояния в более низкое часть поглощенной энергии излучается в виде света.

Испускание возбужденных частиц может быть спонтанным (самопроизвольным), т.е. происходящим в отсутствие внешнего излучения, и вынужденным, происходящим под действием внешнего излучения. Поглощение всегда является вынужденным процессом.

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр. *Спектр* является результатом квантовых переходов между различными энергетическими состояниями молекул и атомов и содержит информацию об их строении.

В спектроскопических методах анализа под электромагнитным спектром понимают функцию распределения фотонов по энергиям — зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих этой энергией.

Число квантов можно выразить по-разному. Для процессов поглощения (абсорбционных) чаще всего используют оптическую плотность A (D), реже – связанную с ней величину пропускания T . В процессах излучения (эмиссионных и люминесцентных) используют яркость — мощность излучения на единицу телесного угла (обычно называемую интенсивностью), выражаемую, как правило, в условных, относительных единицах.

Графически электромагнитный спектр можно изобразить в виде кривой, по оси абсцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов, а по оси ординат – интенсивность излучения (процессы эмиссии и люминесценции), либо оптическую плотность $A(D)$ (процессы абсорбции). Например, это зависимость интенсивности поглощения или испускания излучения от частоты или длины волны.

4.2. Классификация спектральных методов исследования

Классификация спектроскопических методов исследования производится по различным признакам.

1. Классификация по областям электромагнитного излучения, взаимодействующего с исследуемым веществом (таблица 2).

2. По изучаемым объектам спектроскопические методы подразделяют на *атомные и молекулярные*. В методах атомной спектроскопии получают узкие линейчатые спектры, в методах молекулярной спектроскопии – широкими слабоструктурированные спектры.

3. По характеру взаимодействия излучения с веществом различают абсорбционную и эмиссионную спектроскопию.

Таблица 2 – Классификация спектральных методов по областям электромагнитного излучения

Область энергий электромагнитного излучения, соответствующий метод	Длина волны	Процесс
Радиочастотная (ЯГР, ЭПР)	10 – 0,1 м	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	10 см – 1 мм	Изменение вращательных состояний молекул
Оптическая ультрафиолетовая видимая инфракрасная (ИК, КР)	400 – 200 нм 750 – 400 нм 1 мм – 1 мкм (частота 10–13000 см ⁻¹)	Изменения состояний валентных электронов в атомах Изменение колебательных состояний молекул
Рентгеновская	10 – 0,1 нм	Изменение состояний внутренних электронов

Эмиссионная спектроскопия используется для изучения электронных оболочек атомов, а также для целей качественного и количественного атомного спектрального анализа.

Эмиссионные спектры возникают при возбуждении электронов в атомах или молекулах и последующего возвращения их в основное состояние с испусканием излучения строго определенных частот.

Если система была возбуждена светом, то ее излучение называют люминесценцией; если рентгеновским излучением, то рентгеновской флуоресценцией. Атомы и молекулы могут быть переведены в возбужденное состояние и другими способами: термическим путем (в высокотемпературных газах и плазмах), посредством химических реакций, электронного удара и др.

Абсорбционная спектроскопия основана на способности вещества к избирательному поглощению.

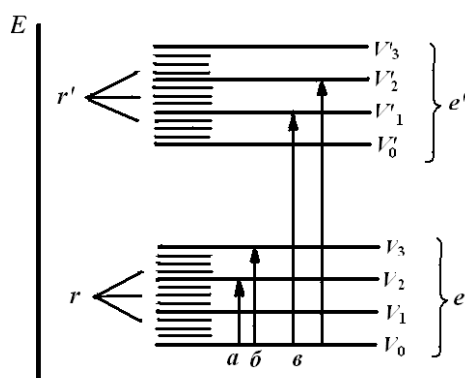
При поглощении света молекулы вещества участвуют в трех типах возбуждения, или переходов, — электронных, колебательных и вращательных (рис. 12).

Если электрон в молекуле переходит под действием излучения из основного состояния на незанятую молекулярную орбиталь с более высокой энергией, то этот переход характеризуется изменением электронного состояния молекулы.

Электронным переходам соответствуют относительно высокие энергии и частоты (от 209 до 627 кДж/моль). Для такого возбуждения электронов необходимо излучение в видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

Методы абсорбционного анализа по электронным полосам поглощения получили широкое распространение в ультрафиолетовой и видимой областях для изучения образцов, представляющих собой смеси сложных веществ. Это, как правило, жидкости (растворы), реже – твердые и газообразные образцы.

При совпадении частот колебательного движения атомов в молекулах и электромагнитных колебаний внешнего источника излучения наблюдается *резонансное поглощение энергии*, в результате которого молекула переходит с нижнего (основного) колебательного уровня на один из возбужденных.



v_i, v_i' – колебательные уровни молекулы; r, r' - вращательные уровни; a – вращательный переход в пределах основных электронного и колебательного состояний; b – колебательно-вращательные переходы; v – электронные переходы

Рисунок 12 – Схема энергетических уровней молекулы в основном (e) и возбужденном (e') состоянии

Колебательным переходам соответствуют меньшие энергии и частоты по сравнению с электронными (энергия квантов от 3 до 60 кДж/моль), поэтому для перевода молекулы в возбужденные колебательные состояния необходимо излучение в длинноволновой – *инфракрасной* – области спектра.

Количественная абсорбционная спектрофотометрия основана на законе, установленном П.Бугером (1729 г.), изученном И.Ламбертом (1760 г.) и примененном для целей анализа А.Бером (1854 г.). В случае монохроматического света слой вещества поглощает долю энергии (интенсивности I) потока излучения, пропорциональную толщине этого слоя.

Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D_\lambda = K_\lambda l C,$$

где D_λ – оптическая плотность; K_λ – коэффициент поглощения, зависит от природы поглощающих частиц; l – толщина слоя; C – концентрация поглощающих частиц.

Спектры поглощения используются для исследования строения химических соединений, идентификации индивидуальных соединений, качественного и количественного анализа молекулярного состава веществ и многокомпонентных смесей, изучения межмолекулярных взаимодействий.

4.3. Методы элементного анализа

4.3.1. Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-абсорбционный спектральный анализ предложен Уолшем в 1955 г.

При поглощении кванта света $h\nu$ свободный атом А переходит в возбужденное состояние А*. Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т.е. резонансный переход.

Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами и интенсивность излучения будет уменьшаться. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии основан на поглощении излучения оптического диапазона (190–900 нм) свободными атомами.

Таким образом, в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с числом невозбужденных атомов.

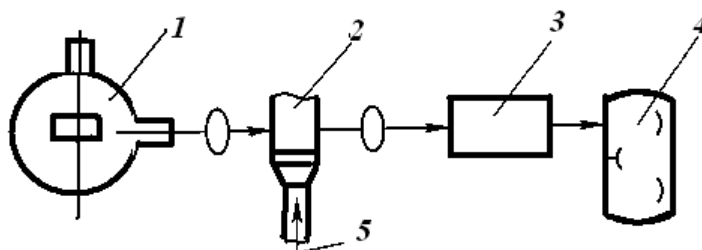
Анализируемое вещество в виде раствора подается в атомизатор, где при 2000–3000 °С происходит испарение растворителя и атомизация пробы.

На практике применяют два метода атомизации:

пламя – обычно используется пламя от горючих газов в смеси с окислителями;

электротермическая атомизация.

Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра представлена на рис. 13.



1 – источник излучения; 2 – атомизатор;
3 – монохроматизатор; 4 – приемник света; 5 – анализируемый раствор

Рисунок 13 – Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

Проба помещается кювету, выполненную из электропроводящего материала (графита). Кювета представляет собой трубчатую печь с графитовым электродом в центре. Проба в виде раствора наносится на торец графитового электрода и за счет мощного дугового разряда мгновенно испаряется.

Преимущества данного метода – вещество остаётся в замкнутом объёме, и в отличие от приборов с пламенной атомизацией не уносится газовым потоком.

Источник излучения – лампа (спектральный диапазон 190–900 нм). В качестве монохроматизаторов применяют призмы или дифракционные решетки. В качестве приемника света используют фотоэлементы или фотоумножители.

Комплектные приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии выпускаются во многих странах. В настоящее время известно свыше 50 моделей таких спектрофотометров.

Количественные определения методом атомной абсорбции проводятся по следующей схеме:

- 1) растворение пробы (параллельно подготовка стандартного раствора) и испарение в графитовом анализаторе (получения светопоглощающего атомарного пара);
- 2) облучение атомарного пара источником света;
- 3) разложение света, прошедшего через атомарный слой, и выделение линии поглощения;
- 4) оценка степени поглощения света выделенной длины волны (оптической плотности) стандартных и анализируемых растворов;
- 5) определение градуировочной характеристики и расчет концентрации определяемого компонента.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = A = k l c,$$

где k – коэффициент поглощения; l – толщина светопоглощающего слоя (пламени); c – концентрация.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии используются в анализе практически любого неорганического материала, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов.

Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка 10^{-5} – 10^{-6} мкг/мл (мг/л).

Метод применяется для:

- определения концентрации элементов в питьевых, поверхностных, сточных водах, илах и почвах;
- определения содержания токсичных элементов в неорганических материалах;
- определения экологической безопасности керамической, стеклянной, эмалированной посуды и других материалов.

Метод имеет ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.).

В оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) образец подвергается действию высоких температур, достаточных не только для диссоциации на атомы, но и для реализации значительного числа столкновений, вызывающих возбуждение (и ионизацию) атомов пробы. Атомы и ионы в состоянии возбуждения могут путем термических и радиационных (эмиссионных) передач энергии переходить в состояния с меньшей энергией. В ОЭС измеряется интенсивность света, испускаемого на определенных длинах волн, и используется для определения концентраций исследуемых элементов.

Одно из наиболее важных преимуществ ОЭС заключается в свойствах возбуждения высокотемпературных источников, используемых в ОЭС. Эти

источники могут порождать одновременно большое число энергетических уровней для нескольких различных элементов. Все возбужденные атомы и ионы почти в одно и то же время могут испускать свое характеристическое излучение. В результате возможно совместно измерять эмиссию нескольких различных элементов. Однако с увеличением числа длин волн эмиссии увеличивается также вероятность помех от линий эмиссии, расположенных для раздельного измерения слишком близко.

И таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с количеством невозбужденных атомов.

Число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1–2% от общего числа атомов определяемого элемента в пробе, поэтому аналитический сигнал в атомно-абсорбционной спектроскопии оказывается связанным с существенно большим числом атомов, чем в эмиссионной спектроскопии, и, следовательно, в меньшей степени подвержен влиянию случайных колебаний при работе атомно-абсорбционного спектрофотометра.

4.3.2. Рентгеноспектральный анализ

Одним из наиболее распространенных современных методов анализа элементного состава веществ и материалов является рентгеноспектральный анализ. Он применяется во многих областях деятельности. В геологии и минерологии применяется для качественного и количественного анализа минералов, горных пород, в химической промышленности – для контроля качества сырья и готовой продукции, управления производственными процессами. Рентгеноспектральный анализ используется даже в искусстве, например для изучения картин, скульптур, проведения экспертиз, в археологии – для датирования археологических находок.

К рентгеновским методам спектроскопии относят рентгеноэмиссионный анализ (РЭА), рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноабсорбционный (РАА) анализ.

Рентгеноабсорбционный анализ применяют довольно редко, например, для определения тяжелых атомов в матрице из легких атомов (свинец в бензине).

Наибольшее значение в настоящее время имеет рентгенофлуоресцентный анализ.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Исследуемый образец при РФА облучается первичными рентгеновскими лучами. Источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка.

Могут быть использованы также радиоактивные вещества (радиоизотопы), однако их применение ограничено из-за постоянного радиоактивного излучения (рентгеновская трубка может быть выключена), а также проблем при транспортировке и утилизации.

Атомы элементов, входящих в состав образца, под действием излучения возбуждаются. Энергии рентгеновского излучения достаточно для удаления электронов из внутренней оболочки атома. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, (около 1 микросекунды), после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона. Энергия фотона соответствует разности участвующих в этом процессе энергетических уровней.

Полученный спектр называется флуоресцентным (вторичным).

Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции. Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов эта величина очень мала (примерно 10^{-4} для бора) и быстро достигает значения 1 для К-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Это создает трудности при определении легких элементов.

Энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется *характеристическим рентгеновским излучением*.

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т.д (рис. 13).

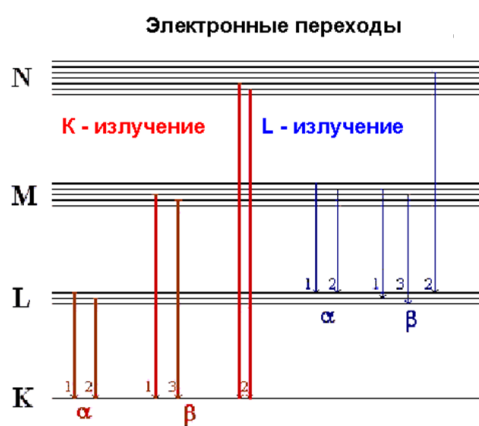


Рисунок 13 – Обозначение рентгеновских линий

К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , γ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

Наиболее часто происходит переход электронов с L-оболочки на К-

оболочку – переход типа $2p \rightarrow 1s$ (K_α -излучение), поэтому K_α -излучение более интенсивное.

Разность энергий электронных уровней атома индивидуальна для любого элемента, поэтому по положению рентгеновской линии в спектре их можно идентифицировать. Положение линии в эмиссионном рентгеновском спектре можно оценить на основе *закона Мозли*:

$$\nu^{1/2} = R a(Z - \sigma)$$

где ν – частота колебаний ($\nu = c/\lambda$);

R – постоянная Ридберга ($3,29 \cdot 10^{15}$ Гц);

a – постоянная для каждой линии спектра величина;

Z – атомный номер элемента;

σ – константа экранирования.

Из уравнения следует, что каждому виду атомов свойственна определенная частота колебаний вторичных рентгеновских лучей, возбужденных первичным излучением.

Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

Рентгеноэмиссионный анализ. Характеристическое рентгеновское излучение возникает также при облучение образца элементарными частицами достаточной энергии, например электронами. Эмиссия рентгеновского излучения происходит в результате бомбардировки электронами поверхности образца. Такой метод возбуждения характеристического рентгеновского излучения лежит в основе рентгеноэмиссионного анализа (РЭА).

В РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки (используют разборные рентгеновские трубки).

Разновидностью РЭА является электроннозондовый рентгено-спектральный микроанализ (РСМА). В этом методе для возбуждения рентгеновского спектра используют пучок электронов с энергией 10–30 кэВ и диаметром 1–2 мкм (анализ в «точке») или сканирующий электронный пучок – растр размером от 10 x 10 до 500 x 500 мкм (анализ участка поверхности). Таким образом, РСМА является методом *локального анализа*. Большинство растровых электронных микроскопов имеют приставки для проведения рентгеноспектрального анализа.

Проведение рентгеноспектрального анализа. При воздействии первичного рентгеновского излучения или потока электронов возникает характеристическое рентгеновское излучение. Для проведения анализа необходимо определить энергию кванта либо длину волны характеристического рентгеновского излучения ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$).

Основными узлами любого эмиссионного рентгеновского спектрометра (РЭА, РФА) являются:

источник возбуждения спектра;

устройство крепления и ввода образца, выходная щель,

система анализа характеристического рентгеновского излучения.

В зависимости от принципа работы последнего узла различают спектрометры с волновой дисперсией (СВД) и спектрометры с энергетической дисперсией (СЭД).

В спектрометрах с энергетической дисперсией определяется энергия квантов характеристического рентгеновского излучения и их количество. Для этого используется охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) — *p-n*-переход на основе кристаллов Si или Ge. Преимуществом таких спектрометров является высокая скорость анализа (несколько минут), недостатком — ограниченное число определяемых элементов — от Na до U.

В спектрометрах с волновой дисперсией используется явление дифракции рентгеновских лучей, падающих на кристалл-анализатор.

После возбуждения элемента в образце набор длин волн, характеристичных для элемента, покидает образец. Это вторичное излучение падает на *кристалл*, который служит анализатором спектра.

В основе работы кристалла-анализатора лежит явление дифракции рентгеновских лучей, описываемое *законом Вульфа—Брэгга*:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

где d — расстояние между кристаллографическими плоскостями (постоянная решетки); θ — угол между лучом и отражающей плоскостью; n — порядок отражения (целое положительное число); λ — длина волны излучения.

Кристалл-анализатор работает как дифракционная решетка. В зависимости от того, какой элемент необходимо определить и соответственно какова длина волны аналитической линии, выбирают кристалл-анализатор с подходящим расстоянием между атомными плоскостями.

С помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа можно определять все элементы от Be (атомный номер 4) до урана. Длины волн при этом охватывают диапазон значений в четыре порядка: 0,01–11,3 нм. Так как угол θ теоретически может принимать значения между 0° и 90° (а технически в приборе от 2° до 75°), то значения $\sin\theta$ варьируются только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

$$0 < \frac{n\lambda}{2d} = \sin\theta < +1$$

и, соответственно для кристалла с межплоскостным расстоянием d диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов (начиная с атомного номера 4) необходимы разные типы кристаллов с различными значениями $2d$. В качестве кристалла для анализа спектра используется фторид лития (LiF), антимонид индия (InSb), германий (Ge) и искусственно приготовленные многослойные структуры.

Рентгеновское излучение, отразившись от образца, попадает в счетчик. В спектрометрах с волновой дисперсией используются пропорциональный или сцинтилляционный (СД) детектор. В результате фиксируется рентгеновский спектр.

Рентгеновский спектр — это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РЭА, РФА) по энергиям или

длинам волн. Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий.

Для обозначения рентгеновских линий используют сочетание символов, указывающих на механизм образования рентгеновского кванта, например $Mg K\alpha$, где Mg – символ элемента; K – индекс главного квантового числа электронного уровня, ионизированного при возбуждении и на который впоследствии (при релаксации атома) произойдет переход электрона с более высокого уровня; α – указывает на величину изменения главного квантового числа (n) при этом электронном переходе.

Рентгенофлуоресцентный метод – массовый, повсеместно применяемый, отличающийся важными достоинствами. Это анализ без разрушения; многоэлементность в сочетании с экспрессностью, что обеспечивает высокую производительность; довольно высокая точность; возможность создания небольших и не очень дорогих приборов, в том числе упрощенных анализаторов, например для быстрого определения отдельных элементов. Однако применяют также универсальные и непростые спектрометры, особенно для научно-исследовательских работ.

Аппаратурное оформление метода РФА (на примере спектрометра фирмы Bruker AXS).

Многоканальные или одновременные спектрометры MRS могут одновременно измерять до 28 элементов. Применение многоканальных спектрометров необходимо всегда, когда требуется провести анализ большого числа элементов за короткое время или нужна высокая производительность образцов (например, 600 проб в день), как при контроле качества промышленной продукции.

В качестве источника излучения могут использоваться как рентгеновские трубки, так и изотопы каких-либо элементов. Поскольку каждая страна имеет свои требования к ввозу и вывозу излучающих изотопов, в производстве рентгенофлуоресцентной техники в последнее время стараются использовать рентгеновскую трубку. Трубки могут быть с родиевым, медным, молибденовым, серебряным или другим анодом. Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке. Для исследования лёгких элементов вполне достаточно установить напряжение 10 кВ, для средних 20–30 кВ, для тяжелых – 40–50 кВ. Кроме того, при исследовании лёгких элементов большое влияние на спектр оказывает атмосфера, поэтому камеру с образцом либо вакуумируют либо заполняют гелием.

Фильтр первичного излучения укомплектован набором поглощающих пленок. Он находится между трубкой и пробой и служит для фильтрации нежелательных или мешающих компонентов рентгеновского излучения. В качестве поглощающих пленок применяются пленки Al и Cu различной толщины.

Образец помещается в прободержатель. В прободержатель можно поместить твердый образец с плоской, лучше полированной поверхностью размером не больше круга диаметром 40 мм. При этом анализироваться будет

поверхность круга диаметром 34, 28, 18 или 8 мм. Толщина образца может достигать 30 мм. Минимальная толщина не ограничена, поскольку разработаны методические приемы анализа тонких пленок толщиной в единицы нанометров. Для жидкостей и порошков имеются специальные кюветы.

Проба устанавливается в позицию измерения. Возбуждаемое характеристическое рентгеновское излучение проходит через коллиматор. Коллиматорные маски находятся между пробой и коллиматором и служат для фильтрации излучения, идущего от края маски прободержателя. Коллиматоры состоят из ряда параллельных пластинок и выделяют параллельный пучок излучения, выходящий из пробы и падающий на кристалл.

Газопрорциональный счетчик основан на ионизации газа, например аргона) и применяется для определения легких элементов.

Рентгеновское излучение, отразившись от образца, попадает в счетчик. В сцинтиляционном счетчике используется способность активированного таллием кристаллического иодида натрия образовывать при воздействии рентгеновского излучения фотоэлектроны (сцинтилляторы – вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения). Вырабатываемый в счетчике электрический сигнал пропорционален энергии отраженного рентгеновского кванта.

После попадания на детектор фотоэлектрон преобразовывается в импульс напряжения, который в свою очередь подсчитывается счётной электроникой и передается на компьютер. По пикам полученного спектра можно качественно определить, какие элементы присутствуют в образце. Упрощённо при количественном анализе спектр неизвестного вещества сравнивается со спектрами полученными при облучении стандартных образцов. Таким образом получается информация о количественном составе вещества. Точность определения при этом невысокая.

Для получения точного количественного содержания необходимо обработать полученный спектр с помощью специальной программы калибровки (количественной градуировки прибора). Калибровочная программа должна быть предварительно создана с использованием стандартных образцов, элементный состав которых точно известен.

Диапазон определяемых содержаний 0,001–100 мас. %.

Рентгенофлуоресцентный метод широко используется в промышленности, научных лабораториях. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки, сферы его применения продолжают расширяться.

4.4. Методы исследования молекулярного строения неорганических веществ

4.4.1. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – один из методов абсорбционной спектроскопии. Изучая положение и интенсивность линий инфракрасного спек-

тра данного вещества, можно получить сведения о строении его основных структурных группировок, наличии в структуре вещества тех или иных функциональных групп.

При совпадении частот колебательного движения атомов в молекулах и электромагнитных колебаний внешнего источника излучения наблюдается *резонансное поглощение энергии*, в результате которого молекула переходит с нижнего (основного) колебательного уровня на один из возбужденных.

Как показано выше, колебательным переходам соответствуют меньшие энергии и частоты по сравнению с электронными (энергия квантов от 3 до 60 кДж/моль), поэтому для перевода молекулы в возбужденные колебательные состояния необходимо излучение в длинноволновой области спектра.

Атомы в твердых телах колеблются с частотой $10^{12} - 10^{13}$ Гц. Пары или группы связанных между собой атомов могут быть возбуждены и переведены в более высокие энергетические состояния путем поглощения излучения соответствующей частоты. Полосы поглощения, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра от 200–300 до 4000–5000 см^{-1} (2–50 мкм).

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) представляют собой графическую зависимость интенсивности поглощенного ИК-излучения от волнового числа или длины волны. Они записываются в координатах: пропускание, % – волновое число, см^{-1} , или пропускание, % – длина волны падающего света λ , мкм ($\nu = 1000/\lambda$).

Положение полосы поглощения в ИК-спектре той или иной молекулы будет определяться в основном силой связи и массой связываемых атомов. Чем сильнее связь, а также чем меньше масса атомов, тем выше частота поглощения данной связи, т.е. тем больше энергии нужно затратить на колебание этой связи.

Колебания связанных атомов подразделяются на два основных типа: валентные и деформационные.

Валентные колебания представляют собой периодические смещения атомов вдоль оси связи (ν_s – симметричные и ν_{as} – асимметричные). Деформационные – смещения под прямым углом к связи (δ). Если несколько нормальных колебаний происходят с одинаковой частотой, но смещения атомов при этом различны, то говорят о вырождении колебаний.

Валентные колебания, требующие более высокой энергии, проявляются в интервале больших частот (высокочастотная часть спектра).

Число полос в спектре, их положение, структура, интенсивность зависят от структуры решетки кристалла. Поэтому не только разные соединения, но и разные полиморфные формы одного и того же соединения имеют различные спектры.

Расшифровка полученных инфракрасных спектров (ИК-спектров) ведется путем сопоставления их со спектрами известных веществ.

ИК-спектроскопия применяется для:

– идентификации веществ;

- исследования природы химических связей;
- исследования структуры кристаллических и аморфных материалов;
- проведения количественного анализа.

ИК-спектры поглощения индивидуальны для каждого химического соединения и некоторых атомных группировок. В зависимости от состава, строения и природы связей вещества его спектр отличается от спектров других веществ по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности. К настоящему времени изучены и сведены в атласы и таблицы инфракрасные спектры более чем 20000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение анализа.

Например, характеристическая частота CO_3^{2-} составляет 1450 см^{-1} , SO_4^{2-} – 1130 , NH_4^+ – 3300 , NO_3^- – 1380 см^{-1} и т. д. В связи с этим из инфракрасных спектров минералов получают весьма ценную информацию о химическом составе.

Таблица 3 – Идентификация структурных группировок

Группировка	Основная полоса поглощения ν_{as} , см^{-1}	Деформационная ¹⁻ полоса, см^{-1}
Si–O–Si в каркасной структуре	1080–1120	400–500
Si–O–Si в слоистой структуре	1000–1060	400–500
Островные группы $[\text{SiO}_4]$	960–1000	
Группа $[\text{PO}_4]^{3-}$	840–960	410–490
Связь P=O в тетраэдрах $[\text{PO}_4]^{3-}$	1280–1320	
Группа $[\text{BO}_3]$	1250–1550	
Мостик типа $\text{B}_{\text{IV}}-\text{O}-\text{B}_{\text{IV}}$	940–960	
Группы $[\text{AlO}_4]$	710–780	
Группы $[\text{AlO}_6]$	600–650	
Анионы $[\text{CO}_3]^{2-}$	1400–1500	
Группы (ОН)	3300–3800	1600–1700

ИК-спектры силикатов. Инфракрасные спектры кремнезема и силикатов в области $400\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ состоят из ряда полос, обусловленных колебаниями кремнекислородных групп в решетке. Для кремнекислородных соединений характерны две резкие полосы поглощения в области $800\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ и $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы отнесены к активным колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра $[\text{SiO}_4]$.

Валентные колебания вдоль связи Si–O вызывают поглощение в области частот 800–1300 см⁻¹, а деформационные в области 400–500 см⁻¹.

Положение максимумов полосы поглощения в области 800–1300 см⁻¹ зависит от степени полимеризации тетраэдров [SiO₄]. У силикатов с островной структурой тетраэдры [SiO₄] непосредственно не связаны друг с другом, и основной максимум поглощения находится в области 880–950 см⁻¹. У каркасных силикатов с наиболее высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров эта полоса сдвигается в высокочастотную область до 1100–1120 см⁻¹.

Таким образом, по положению основной полосы поглощения можно судить о степени полимеризации тетраэдров [SiO₄], т.е. делать выводы о строении преобладающих структурных групп.

Проявляются некоторые различия ИК-спектры основных модификаций кремнезема - кварца, тридимита и кристобалита, хотя положение основного максимума поглощения практически постоянно (1110–1100 см⁻¹). Так, для кварца характерно наличие sdвоенной полосы поглощения (дублета) с максимумами в области 780 и 800 см⁻¹. У других модификаций полоса поглощения в этой области имеет один максимум.

Инфракрасные спектры поглощения кристаллических силикатов характеризуются набором узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Те же вещества в стеклообразном состоянии дают огибающий спектр с сохранением, как правило, тех же частот спектра.

Фурье-спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия с использованием преобразования Фурье — современный метод анализа образцов в инфракрасной области.

Метод Фурье-спектроскопии позволяет записывать спектр в широкой области частот в течение нескольких секунд.

В фурье-спектрометрах спектр получается в два этапа. Сначала регистрируют интерферограмму – сумму кривых, соответствующих каждой частоте (длине волны в спектре излучения). Частоты отдельных компонент спектра связаны с волновыми числами, а амплитуды – с интенсивностью линий.

Затем с помощью компьютерной программы производят математическую обработку преобразование Фурье, в результате интерферограмма преобразуется в спектр. Достоинство Фурье-спектроскопии – быстрое действие (интерферограмма записывается в течение одной секунды).

Одновременно записывается спектр фона (воздуха) – H₂O, CO₂ активны в ИК-области спектра и дают сильные полосы поглощения. Из суммарного спектра вычитается спектр фона.

Прибором для Фурье-спектроскопии служит Фурье-спектрометр, основная часть которого - интерферометр Майкельсона (изобретен в 1880 г.). Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное 1 и подвижное 2, и полупрозрачную светоделительную пластину 3. Пучок излучения от источника 4, попадая на пластину 3, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало 1, второй - на

подвижное зеркало 2; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении (рис. 14).

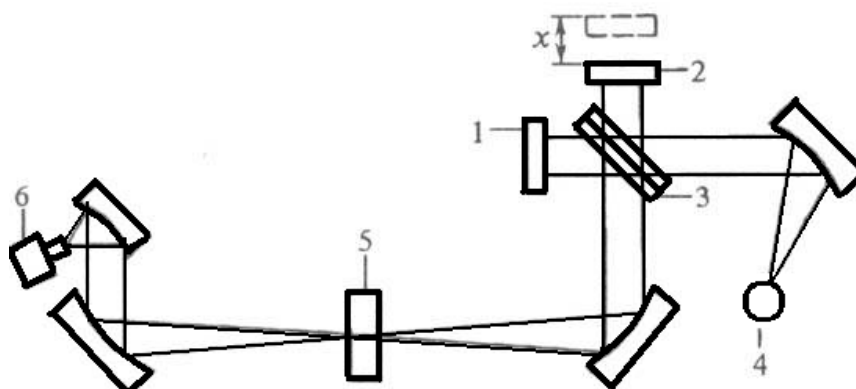


Рисунок 14 – Оптическая схема Фурье-спектрометра

Далее излучение фокусируется на образце 5 и поступает на детектор излучения 6. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения ν и смещения подвижного зеркала x . В результирующей интерферограмме выделяется точка нулевой разности хода. От нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала, для градуировки которого используют интерферограмму монохроматического излучения от лазера.

Образцы – твердые вещества (в виде порошка, спрессованного в таблетки с KBr в соотношении 1:300), пленки, жидкости и газы (для их анализа используются специальные кюветы).

4.4.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – резонансное поглощение электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн (до 3 см) веществами, содержащими парамагнитные частицы. ЭПР – один из методов радиоспектроскопии. Наряду с ним используется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который характеризует взаимодействие с полем магнитного момента ядра. Метод ЯМР мало используется в аналитической практике из-за сложности и малой доступности аппаратуры. Оба метода основаны на эффекте Зеемана, который заключается в расщеплении уровней энергии в магнитном поле на отдельные компоненты.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) открыт в 1944 г. физиком Е. К. Завойским. ЭПР связан с магнитными свойствами электрона. В методе ЭПР используется *резонансное поглощение электромагнитных волн* веществом в постоянном магнитном поле.

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентированы случайным образом и их энергия практически не отличается друг от друга.

При наложении внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентируются в поле в зависимости от величины спинового магнитного момента. Их энергетический уровень расщепляется на два: верхний уровень, имеющий спин $m_s = +1/2$, и нижний со спином $m_s = -1/2$ (рис. 15) (спин (от англ. spin – вращаться, вертеться) – собственный момент количества движения элементарных частиц, имеющий квантовую природу и не связанный с перемещением частицы как целого).

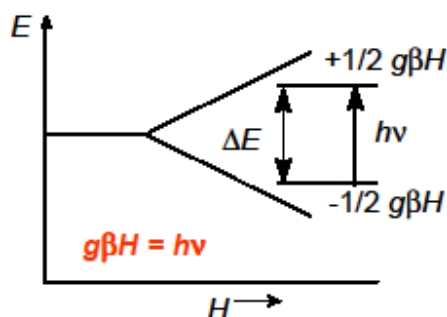


Рисунок 15 – Расщепление энергетических уровней электрона в магнитном поле (эффект Зеемана)

Разность энергий ΔE в этих состояниях составляет

$$\Delta E = g\beta H,$$

где g – фактор спектроскопического расщепления, называемый обычно g -фактором; β – магнетон Бора (постоянная); H – напряженность магнитного поля.

При наложении на эту систему переменного магнитного поля с частотой ν , удовлетворяющей условию $\Delta E = g\beta H$, начнется резонансное поглощение энергии поля, и электроны с нижнего уровня будут переходить на верхний.

Спектр ЭПР представляют в виде зависимости интенсивности поглощения от напряженности поля.

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах. Парамагнитными частицами могут быть атомы и молекулы, как правило, с нечётным числом электронов (например, атомы азота и водорода, молекулы NO); радикалы свободные (например, CH_3); ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками (например, ионы переходных элементов); центры окраски в кристаллах и аморфных веществах; примесные атомы; электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в кристаллическую решетку. Например, информация о примесном ионе включает определение валентности, координации, гибридизации электронов. Метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Но спектр ЭПР это не только характеристика иона в кристалле, но и самого кристалла, ионности-ковалентности в кристалле и просто диагностическая характеристика минерала.

5. Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопическое исследование неорганических веществ и материалов применяется для изучения особенностей их структуры и фазового состава. Современные электронные микроскопы высокого разрешения позволяют получать увеличение до 200 000 раз, наблюдать распределение атомов в кристаллических решетках.

В электронном микроскопе используется электронный луч, длина волны которого в 100 000 раз короче длин волн видимого света. Это обеспечивает возможность получения большего увеличения. Длина волны λ (нм) электронного луча определяется из уравнения $\lambda = 0,0388/V^{1/2}$, нм, где V – ускоряющее напряжение.

Если изображение формируется в результате прохождения электронного пучка через прозрачный для электронов образец, имеет место так называемая просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ. В результате взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца может возникнуть вторичная электронная эмиссия. В этом случае для получения информации об исследуемых объектах используется сканирующая (растровая) электронная микроскопия – СЭМ (или РЭМ).

В 1931 году Р. Руденберг получил патент на просвечивающий электронный микроскоп, а в 1932 году М. Кнолль и Э. Руска построили первый прототип современного прибора. Использование просвечивающего электронного микроскопа для научных исследований было начато в конце 1930-х годов и тогда же появился первый коммерческий прибор, построенный фирмой Siemens. В конце 1930-х годов появились первые растровые электронные микроскопы.

Физические основы электронной микроскопии. При облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом возникает ряд эффектов.

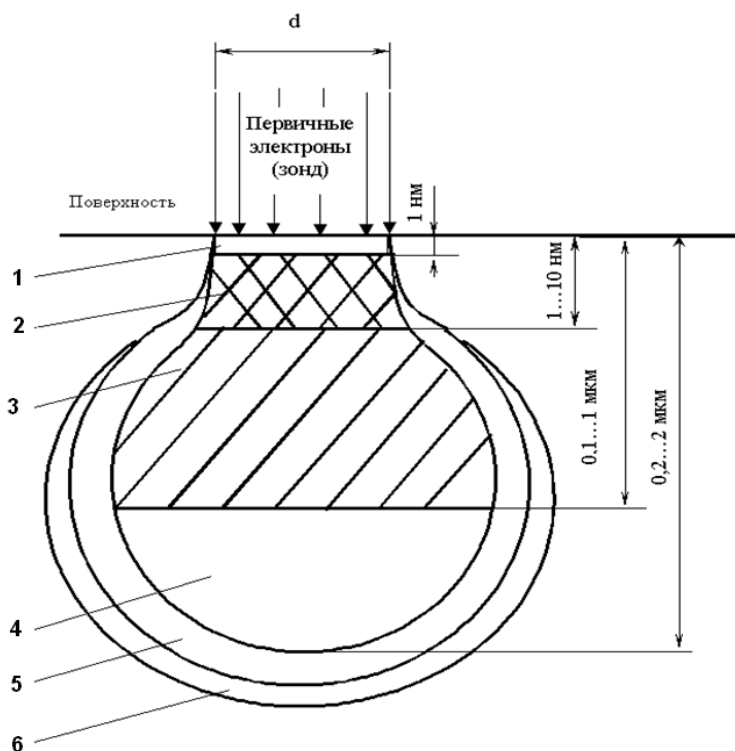
Попадая на образец, электронный пучок (по-другому «электронный луч» или «электронный зонд») вызывает появление нескольких продуктов взаимодействия. Их регистрация позволяет получить необходимую информацию об образце. Зона взаимодействия электронного пучка с образцом называется также зоной возбуждения и в поперечном сечении имеет вид, приведенный на рис. 16. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии $E=0$, имеет грушевидную форму.

Зона возбуждения, в свою очередь, может быть разделена на области в зависимости от основного продукта взаимодействия. В каждой области возникает один из основных сигналов, который может быть зарегистрирован специальными детекторами. К основным регистрируемым сигналам относятся:

– электронные – в этом случае регистрируют электроны, которые образовались в зоне возбуждения. Это могут быть электроны первичного пучка или материала образца (вторичные электроны).

– фотонные – регистрируются кванты испущенного из зоны возбуждения излучения: в рентгеновском (характеристическое и тормозное излучения) и оптическом (катодоллюминесценция) диапазонах.

Электронные сигналы, в свою очередь, разделяют на два основных класса в зависимости от того, какие регистрируются электроны —



Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции

Рисунок 16 – Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд)

Отраженные (обратно рассеянные электрон) образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до 90°) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы. Первичные электроны взаимодействуют с атомами образца, поэтому теряют свою энергию. Исходная энергия электронов пучка составляет, как правило, 10–30 кэВ, а к отраженным электронам условно относят электроны с энергией более 50 эВ. Протяженность области генерации отраженных электронов может изменяться от 0,1 до 1 мкм и возрастает с уменьшением среднего атомного номера Z элементов, входящих в состав образца. Количество отраженных электронов возрастает с ростом атомного номера. На этом основано получение изображения при регистрации отраженных

электронов, однако разрешающая способность РЭМ при этом небольшая (порядка сотен нанометров).

Если образец достаточно тонкий, то часть электронов первичного пучка может проходить сквозь образец. *Прошедшие электроны* используются для создания изображения в просвечивающей электронной микроскопии. Подобное детектирование прошедших электронов может быть реализовано и в сканирующем электронном микроскопе.

Вторичные электроны. Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией – до 50 эВ, и поэтому выходят из участков образца, близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1–10 нм. При получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность – порядка 5–10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта.

Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Изменения наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов образец часто устанавливается под углом к оси зонда.

Избыточная энергия атома может быть передана электрону, лежащему на внешних электронных оболочках, который в результате вылетает из атома. Такие электроны называются *оже-электронами*. Это тип вторичных электронов с низкой, в сравнении с остальными, энергией выхода (порядка единиц электронвольт). Длина свободного пробега оже-электрона в среднем составляет несколько нанометров. Основной регистрируемый поток оже-электронов образуется в узком приповерхностном слое глубиной всего лишь 0,5–1,0 нм. Энергия выхода оже-электрона зависит от номера химического элемента, из оболочки которого он был выбит. Это важное свойство используют для оценки химического состава тонкого поверхностного слоя материала (оже-спектроскопия). Для проведения анализа с использованием оже-электронов требуются очень высокое качество чистоты поверхности образца и наличие в камере сверхвысокого вакуума. В обычных сканирующих электронных микроскопах оже-электроны не регистрируют.

Электрон пучка с высокой энергией может претерпевать торможение в кулоновском поле атома. Потеря энергии электронного пучка при таком торможении преобразуется в квант рентгеновского излучения, которое называ-

ется тормозным рентгеновским излучением. Оно образует непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии электронов пучка (фон).

Наличие непрерывного рентгеновского излучения играет важную роль в определении минимального выявляемого уровня концентрации данного элемента, так как непрерывный спектр образует фон, на котором должны быть измерены сигналы характеристического излучения. В случае, если интенсивность характеристического рентгеновского спектра окажется меньше интенсивности непрерывного рентгеновского спектра, сигнал характеристического рентгеновского спектра не будет выявлен на фоне непрерывного рентгеновского излучения.

При неупругом взаимодействии с электронным пучком некоторые неметаллические материалы генерируют длинноволновое световое излучение в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Это явление носит название катодолюминесценции.

Электрон, обладающий достаточно высокой энергией (рисунок), при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение сильно связанного электрона с внутренних оболочек, оставляющее атом ионизированным в высокоэнергетическом состоянии. Такое состояние атома является неустойчивым, поэтому далее происходит заполнение вакансии электроном одного из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения. В зависимости от главного квантового числа ($n = 1, 2, 3$) оболочки, с которой был выбит электрон, образуются соответственно *K*, *L* и *M* линии рентгеновского излучения.

Понятно, что продукты взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца несут большой объем информации, которую в сканирующем электронном микроскопе можно анализировать с помощью различных систем детектирования. Выбор соответствующего метода детектирования зависит от постановки задачи и предмета исследования. Наиболее часто применяемыми для детектирования сигналами являются вторичные электроны, обратно рассеянные (отраженные) электроны и рентгеновские лучи.

Растровый электронный микроскоп состоит из электронной пушки и системы магнитных линз.

Источником электронов служит тонкая вольфрамовая нить, нагреваемая пропускаемым через неё электрическим током до очень высокой температуры. Стекающие с её острия электроны проходят через цилиндр этой электронной пушки, на который подается отрицательное напряжение от 5 до 50 кВ. Благодаря этому проходящие электроны сжимаются в узкий пучок и устремляются к заземленному аноду. Благодаря большой разности потенциалов между катодом, которым служит цилиндр электронной пушки, и анодом, поток электронов получает большое ускорение. Быстро летящие электроны попадают в магнитное поле первой конденсорной электромагнитной линзы и сжимаются в плотный поток, который фокусируется на участок образца с помощью объективной электромагнитной линзы. Посредством этой линзы можно менять диаметр электронного зонда.

Все электронные микроскопы имеют световое излучение, создаваемое электронным пучком. Этот пучок может полностью поглощаться в 1 см воздушного слоя, поэтому вся электронно-оптическая система и объект исследования помещаются в глубокий вакуум.

Увеличение электронного микроскопа, создаваемое системой линз, может составлять до 20 000.

Разрешающая способность РЭМ определяется: площадью сечения или диаметром зонда, контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, областью генерации сигнала в образце. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5–10 нм.

Технические возможности РЭМ:

1. Растровый электронный микроскоп позволяет непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений – от 10 до 50000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется, как для ПЭМ, выполнение сложных и длительных операций по изготовлению реплик.

2. На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто.

3. РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например, изломов. РЭМ обеспечивает широкие возможности для изучения структуры материалов, как монокристаллических, так и порошков. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся по размерам, например, с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм.

4. В настоящее время для РЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения. Обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

Электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

Большинство растровых электронных микроскопов имеют волнодисперсионные или энегродисперсионные приставки для рентгеноспектрального анализа. Для генерации характеристического рентгеновского излучения используется электронный пучок микроскопа.

Электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ является разновидностью РЭА. В этом методе для возбуждения рентгеновского спектра используют моноэнергетический пучок электронов с энергией 10–30 кэВ и диаметром 1–2 мкм (анализ в «точке») или сканирующий электронный пучок – растр размером от 10 x 10 до 500 x 500 мкм (анализ участка поверхности). Таким образом, РСМА является методом локального анализа.

Источник возбуждения – электронная пушка. Электронная пушка состоит из авто- или термоэмиссионного катода и системы ускоряющих и фокусирующих электростатических или магнитных линз, работающих в условиях высокого вакуума.

Попадая на образец, электронный пучок (по-другому «электронный луч» или «электронный зонд») вызывает появление нескольких продуктов взаимодействия, регистрация которых позволяет получить необходимую информацию об образце. Зона (объем или «груша») взаимодействия электронного пучка с образцом называется также зоной возбуждения и в поперечном сечении имеет вид, приведенный на рис. 16.

Электрон, обладающий достаточно высокой энергией при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение сильно связанного электрона с внутренних оболочек, составляющее атом ионизированным в высокоэнергетическом состоянии. Такое состояние атома является неустойчивым, поэтому далее происходит заполнение вакансии электроном одного из выше лежащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения. В зависимости от главного квантового числа оболочки, с которой был выбит электрон, образуются соответственно К, L и M линии рентгеновского излучения.

При использовании волнодисперсионного РСМА возникающее излучение с помощью специального кристалла-анализатора разлагается в спектр и регистрируется специальными счетчиками. Получают рентгеновские спектрограммы, по которым и судят о качественном химическом составе исследованного микрообъема в аншлифе.

В спектрометре установок для микрозондового анализа имеются несколько разных кристаллов-анализаторов, чтобы вести исследование в необходимом интервале длин волн рентгеновского спектра (поскольку каждый тип кристаллов ограничен в своих возможностях разложения рентгеновского излучения). В качестве кристаллов-анализаторов применяются, например, слюда, фтористый литий, кварц.

В качестве детекторов – счётчиков рентгеновского излучения применяются главным образом газопроточные и опаянные счетчики. Действие этих счётчиков основано на ионизации наполняющих их газов (смесь аргона с 10% метана), под воздействием улавливаемого ими длинноволнового излучения. Для регистрации коротковолнового жесткого излучения используются сцинтилляционные счетчики. Оба типа счетчиков применяются совместно и устанавливаются друг перед другом: сначала газопроточный, а затем сцинтилляционный.

Отражение возбуждаемого в микропробе рентгеновского излучения от кристалла-анализатора может иметь место только при соблюдении соотношений, определяемых уравнением Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin\varphi,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны, Å; d – межплоскостное расстояние кристалла, Å; φ – угол падения рентгеновских лучей.

Таким образом, располагая кристалл-анализатор под определенным углом к падающему потоку рентгеновского излучения, получают отражение лучей только одной длины волны возбуждаемого излучения. Изменяя угол φ , последовательно получают отражение различных волн возбуждаемого рентгеновского спектра, в котором, естественно, будут присутствовать линии только тех химических элементов, которые содержатся в анализируемой микропробе минерального вещества.

Интенсивность возбуждаемого электронным зондом рентгеновского излучения содержащихся в микропробе химических элементов пропорциональна массовому содержанию этих элементов в исследуемом на микроанализаторе минеральном веществе. Сравнивая интенсивность рентгеновского излучения исследованных микропроб ($J_{обр}$) с эталонными излучениями химических элементов ($J_{эт}$) и вводя необходимые поправки, можно найти массовое количество этих элементов (C): $C = \frac{J_{обр}}{J_{эт}} 100\%$.

Характеристический рентгеновский спектр возникает на фоне непрерывного сплошного спектра соответственно энергетическим уровням в атоме. Характеристический спектр используется для определения количества вещества.

Определение состава вещества по рентгеновскому спектру основано на принципе, описанному законом Мозли: между длиной волны рентгеновской линии и порядковым номером химического элемента существует определенная линейная зависимость.

Каждый микроанализатор снабжен эталонами. В качестве эталонов используются природные или искусственно полученные минералы, в состав которых входят определённые химические элементы.

Просвечивающая электронная микроскопия.

Для проведения исследований методом ПЭМ используют просвечивающие электронные микроскопы, представляющие собой высоковакуумные высоковольтные устройства.

Как видно из рис. 17, изображение формируется в результате прохождения пучка электронов через анализируемый образец.

При этом используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях микроскопов применяют ускоряющее напряжение порядка 100–200 кВ.

Источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до 5×10^4 А/м². Кристаллы гексаборида лантана (LaB₆) позволяют повышать плотность тока до 10^6 А/м².

Электроны испускаются электронной пушкой, установленной в верхней части колонны просвечивающего электронного микроскопа. Внутри колонны путем откачки воздуха поддерживается высокий вакуум. Испускаемые пушкой электроны ускоряются в трубке ускорителя и затем проходят через линзы осветителя, после чего попадают на образец. После прохождения через образец электронов в объективной линзовой системе формируется изображение. Затем проекционная линза создает увеличенное изображение.

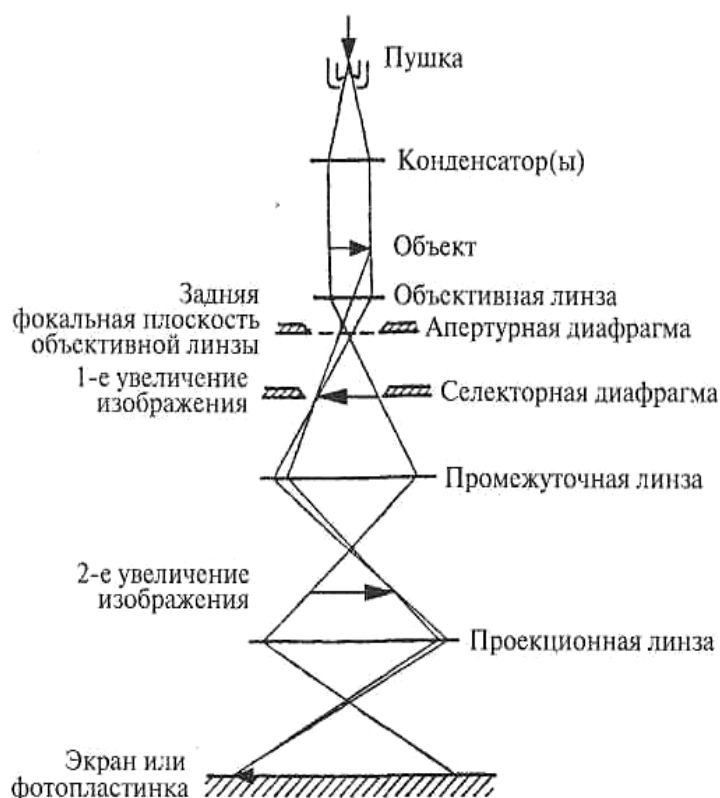


Рисунок 16 – Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа

Для проведения исследований в просвечивающем электронном микроскопе необходимо иметь образцы толщиной не более 0,2 мкм, так как электроны легко поглощаются веществом. Это создает определенные трудности при приготовлении образцов. В этом случае прибегают к способам получения тонких пленок или ультратонких срезов: механической обработке, электрохимическому травлению, ионному травлению, напылению покрытия. Однако при использовании таких методов возможно нарушение первоначальной структуры материала.

Более реальным является *метод реплик* – косвенный метод исследования, заключающийся в получении отпечатка (реплики) с исследуемой поверхности, с высокой точностью воспроизводящего ее топографию.

Реплику обычно получают методом напыления. Для этого используют опытный образец объемом не менее 1 см³. На свежий скол исследуемого образца наносят в вакууме при испарении углерод, который образует удерживающий слой в виде тонкой сплошной пленки. Угольная пленка не дает собственной структуры. Затем для повышения контрастности углеродную пленку оттеняют, напыляя под острым углом к поверхности слой тяжелого металла (платина, хром).

Косое напыление тяжелого металла под углом 20–45° обеспечивает более интенсивное оседание его на соответствующих сторонах выступов и менее интенсивное на впадинах и противоположных сторонах выступов.

Неодинаковая толщина такой пленки металла вызывает разное поглощение проходящих электронов, что влияет на яркость изображения и создает контраст.

Полученную пленку отделяют от образца с помощью 10%-ного раствора желатина. При сушке желатин образует прозрачную пленку, которая отделяется от образца вместе с репликой. Затем пленку помещают в воду. При растворении желатина на поверхности воды остается угольно-платиновая пленка–реплика, которую помещают на несущую сеточку и переносят в объектодержатель электронного микроскопа.

6. Методы исследования дисперсности веществ и сырьевых материалов

Зерновой состав порошкообразных материалов – это функциональная зависимость между размером частиц и их количеством:

$$Q = f(x),$$

где x – размер частиц, мм; Q – содержание частиц данного размера, %.

Основными характеристиками зернового состава являются:

– *фракция* – это совокупность частиц, размеры которых находятся в строго заданных пределах. Например, фракция 1–2 мм содержит частицы $1 < x < 2$ мм;

– *остаток на сите* (выход по плюсу) q_x , %, – количество частиц, размеры которых превышают заданный размер;

– *прохождение через сито* (выход по минусу) Q_x , %, – количество частиц, размеры которых меньше заданного размера. Тогда

$$Q_x + q_x = 100\%,$$

Удельная поверхность – суммарная поверхность всех частиц порошкообразного материала в единице его массы. Удельная поверхность S , см²/г, может быть рассчитана по формуле

$$S = \frac{6}{\rho \cdot x_{\text{ср/п}}},$$

где ρ – плотность материала, г/см³; $x_{\text{ср/п}}$ – среднеповерхностный диаметр частиц, см.

Если S изменяется в м²/г, а $x_{\text{ср/п}}$ – в мкм, то расчетная формула остается той же.

Зерновой состав порошков можно выразить в виде таблицы количественного содержания частиц разного размера, а также в виде графиков в системе координат «количество – размер частиц».

Все известные методы анализа зернового состава можно разделить на две группы: прямые и косвенные.

Прямые методы дают возможность непосредственно установить размер и содержание частиц в материале. К ним относятся ситовой анализ, метод подсчета частиц различных размеров под микроскопом и электронно-микроскопический метод с обработкой микрофотографий.

Косвенные методы позволяют определить размер частиц по какому-либо косвенному признаку: массе, скорости оседания в воде или другой жидкости, способности к набуханию, отражению света и т. д.

Существуют следующие наиболее распространенные экспериментальные методы определения гранулометрического (зернового) состава:

- 1) ситовой анализ (сухой и мокрый способы);
- 2) седиментационный анализ;

3) лазерный дисперсионный анализ.

Ситовой анализ. Ситовой анализ – наиболее простой и доступный метод определения гранулометрического состава порошкообразных материалов с размером зерен более 0,04 мм, широко используемый в заводской и лабораторной практике. При ситовом анализе проводят рассев порошкообразного материала на ситах с различной величиной отверстия и определяют количество материала, задерживаемого на сите с данным известным размером отверстия (*остаток на сите*).

Ситовой анализ проводят сухим или мокрым способом. Сухой способ применяют в первую очередь для материалов, реагирующих с водой (например, цемента), а также в тех случаях, когда материал содержит сравнительно небольшие количества мелкой фракции с размером частиц менее 0,1 мм. Мокрый способ используется для классификации материала по какому-либо одному размеру (например, при определении содержания тонкозернистой глинистой фракции в каолинах и глинах). Сухим способом материал легко разделить на ряд фракций в определенном диапазоне размеров. Анализ по мокрому способу целесообразно применять для контроля тонкодисперсных материалов.

При анализе сухим способом сита располагают одно над другим последовательно по мере уменьшения размеров отверстий в сетках. Набор сит устанавливают на сплошной поддон. Навеску материала, высушенную до постоянной массы, помещают в верхнее сито и рассеивают встряхиванием вручную или с помощью различных механических приспособлений. По окончании отсева определяют массу остатка на каждом сите Δg_i , г, включая массу самой мелкой фракции, собранной на поддоне. Содержание каждой фракции Δq_i , %, рассчитывают по выражению

$$\Delta q_i = \frac{\Delta g_i}{\sum \Delta g_i} \cdot 100,$$

При мокром способе ситового анализа навеску материала распускают в воде до отсутствия комков и полученную суспензию постепенно сливают на контрольное сито, помещенное над плоской чашкой, наполненной водой. Для облегчения прохода суспензии через сито его несколько раз опускают в чашку, осторожно смывая навеску. Допускается также промывание остатка на сите слабой струей воды. После того как вода, прошедшая через сито, становится совершенно прозрачной, остаток смывают в фарфоровую чашку, дают ему отстояться, осторожно декантируют воду, высушивают, охлаждают и на технических весах определяют массу остатка $g_{ост}$ с точностью до 0,01 г. Содержание частиц размером, большим, чем номинальный размер ячейки сита, q , %, определяют по выражению

$$q = \frac{g_{ост}}{g_{нав}} \cdot 100,$$

где $g_{нав}$ – масса исходной навески материала, г.

При проведении ситового анализа всегда имеется возможность прохода через сито частиц большего размера, чем номинальный размер ячейки в свету. Это, например, относится к продолговатым частицам, у которых два размера меньше стороны ячейки, а третий превышает его. Эти особенности следует учитывать при сопоставлении результатов ситового анализа с данными, полученными другими методами.

Номера сеток в ситах, нормированных по ГОСТ 3584, соответствуют размеру стороны ячейки в свету в миллиметрах и, таким образом, характеризуют максимальный размер просеявшихся частиц. Сетки нормированных сит изготавливают из термически обработанной проволоки бронзы, латуни, низкоуглеродистой и нержавеющей стали. Количество отверстий в сите будет зависеть от толщины проволоки.

Лазерный дисперсионный анализ. Лазерный дисперсионный анализ находит в последнее время все более широкое применение для исследования самых разнообразных систем. Отличительные особенности этого метода – широкий диапазон значений определяемых размеров частиц (от тысячных долей до сотен микрометров) и быстрота проведения анализа (продолжительность анализа одной пробы составляет несколько минут, включая обработку результатов). Выполнение анализа не связано с проведением каких-либо калибровочных операций.

Рассматриваемый метод анализа основан на явлении *дифракционного рассеяния света*, которое имеет место в системах с размером частиц x , большим длины волны падающего света или сопоставимым с ней (при $x \geq \lambda/3$). При достаточно низкой концентрации дисперсных частиц в таких системах (порядка 0,1 об. %), исключая возможность взаимодействия рассеянных лучей, подавляющая часть падающего света рассеивается «вперед», т. е. в направлении распространения падающего света. В результате на экране, расположенном перпендикулярно направлению распространения света, проецируется дифракционная картина в виде концентрических колец различной яркости. Диаметр колец дифрактограммы зависит от угла рассеяния и, соответственно, характеризует размер рассеивающих частиц: с увеличением размера частиц угол рассеяния уменьшается. Яркость данного кольца дифрактограммы характеризует содержание частиц определенного размера в системе. Таким образом, дисперсионный анализ в рассматриваемом случае сводится к оценке интенсивности рассеянного излучения на данном участке дифрактограммы.

Принципиальная схема прибора, предназначенного для лазерного дисперсионного анализа систем с размером частиц от 0,5 до 560 мкм, представлена на рис. 17.

Исследуемая суспензия непрерывно прокачивается насосом 1 через измерительную ячейку 2 и для предотвращения седиментации ее частиц перевешивается мешалкой 3, расположенной в емкости 4. Световой поток от лазера 5 проходит через фокусирующую линзу 6, диафрагму 7, конденсор 8 и измерительную ячейку.

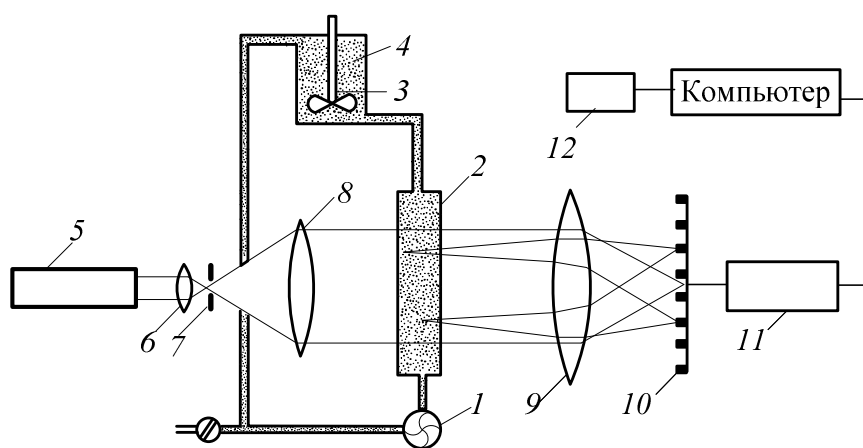


Рисунок 17 – Принципиальная схема прибора для лазерного дисперсионного анализа

Поток рассеянного излучения, выходящего из измерительной ячейки, фокусируется линзой 9 на фотодетекторе 10, который преобразует энергию светового потока в электрические сигналы. Фотодетектор состоит из 32 концентрически расположенных кольцевых сегментов, каждый из которых регистрирует интенсивность света, рассеянного частицами определенных размеров. Электрические сигналы от фотодетектора после преобразования в усилителе-умножителе в цифровую информацию поступают в ЭВМ, где они обрабатываются по специальной программе. Результаты дисперсионного анализа выдаются в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам, а также соответствующих табличных данных выдаются печатающим устройством 12.

Определение удельной поверхности порошков. Наиболее широко используемые методы определения удельной поверхности порошкообразных материалов основаны на оценке их воздухопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам. Важнейшим показателем качества строительных, металлургических и других порошкообразных материалов – минеральных пигментов, гипса, извести, известняка и т. д. является дисперсность, которая оценивается величиной удельной поверхности.

Определение удельной поверхности возможно при использовании разнообразных методов, например путем геометрических измерений (оптическая и электронная микроскопия), седиментационным методом и т.д. Наибольшей точностью обладают методы определения удельной поверхности порошкообразных материалов, основанные на оценке их газопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам.

Метод газопроницаемости (воздухопроницаемости) основан на явлении фильтрации газа (воздуха) через слой порошка определенной толщины при атмосферном давлении. Метод воздухопроницаемости включен в стандарты России, США (ASTM), европейских стран (DIN, ISO) на технологические параметры многих порошков.

Главной частью приборов для определения воздухопроницаемости дисперсных порошков является кювета, в которой сквозь уплотненный слой порошка происходит фильтрация воздуха. Кювета имеет цилиндрический внутренний объем l с перфорированным дном (отверстия диаметром 1–1,2 мм), где порошок уплотняется надавливанием сверху плунжером 2 с воздухоотводящими отверстиями. Чтобы избежать попадания порошка в отверстия, сверху и снизу слоя порошка помещают прокладки из фильтровальной бумаги. Толщина фильтров-вкладышей учитывается при определении высоты слоя порошка.

Наиболее широкое распространение для определения удельной поверхности дисперсных материалов получили приборы серии ПСХ. В них воздухопроницаемость порошка определяют по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разрежении в рабочем объеме прибора, известных значениях плотности, массы порошка и высоте его слоя в кювете.

Достоинство метода воздухопроницаемости – простота используемых приборов и малая продолжительность испытания, что делает его удобным для оперативного контроля процесса помола.

Метод воздухопроницаемости обычно можно использовать для исследования порошкообразных материалов, удельная поверхность которых изменяется в пределах от 200 до 50000 см²/г, среднемассовый размер частиц составляет 0,5–250 мкм.

Адсорбционные методы используют для исследования высокодисперсных порошков с удельной поверхностью от 100 до 20000 см²/г. Если порошок помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, он начинает адсорбировать газ и масса его возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным, и масса порошка перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов при известном объеме сосуда и образца можно рассчитать количества газа, необходимого для образования на поверхности частиц материала насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя A_M . По величине A_M и по площади, занимаемой в таком слое одной молекулой адсорбционного газа, можно рассчитать удельную поверхность исследуемого материала.

Величину A_M в молях рассчитывают по уравнению изотермы адсорбции С. Брунауэра, П. Х. Эммета и Е. Теллера (уравнение БЭТ), имеющему в линейной форме вид

$$\frac{P}{A \cdot (P_s - P)} = \frac{1}{A_M \cdot C} + \frac{C - 1}{A_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s},$$

где A_M – количество газа, адсорбированного при равновесном давлении P , моли; P_s – давление насыщенных паров газа при температуре опыта; C – энергетическая константа.

Уравнение БЭТ справедливо в диапазоне значений P/P_s от 0,05 до 0,35. В координатах « $P/A(P_s - P) - P/P_s$ » изотерма адсорбции согласно приведенной формуле изображается прямой линией, тангенс угла наклона кото-

рой равен $(C-I)/(A_m \cdot C)$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $I/(A_m \cdot C)$. Определив значение A_m при различных значениях P , получают данные, необходимые для построения изотермы адсорбции и, соответственно, для определения величины A_m .

Измерения проводят с помощью приборов, в которых чаще всего используют адсорбцию азота при температуре его кипения (78 К). Навеска образца берется в зависимости от предполагаемой удельной поверхности и варьируется в пределах от 0,03 до 0,15 г. Чем больше поверхность, тем меньше навеска. Перед измерением изотермы адсорбции с поверхности адсорбента удаляют все ранее физически адсорбированные вещества. Это достигается откачкой в высоком вакууме.

Измерение удельной поверхности проводятся при подаче газообразного азота. Удельная поверхность образца рассчитывается исходя из данных массы навески, объема измерительной ячейки с образцом и без него, количества адсорбированного образцом газа.

Результаты, полученные адсорбционным методом, дают наиболее полное представление об истинном значении удельной поверхности исследуемых материалов, поскольку они (в отличие от результатов, полученных, например, методом воздухопроницаемости) фиксируют не только «внешнюю» поверхность частиц, но и поверхность, образуемую внутренней пористостью частиц.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова.– М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
2. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. – М.: Высш. шк., 1988.– 270 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев Б.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М.: Высш. школа, 1981.– 334 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
5. Бобкова Н.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.– Минск: Высшая школа, 2007.– 301с.
6. Левицкий И.А., Бобкова Н.М., Дятлова Е.М. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов. – Минск: БГТУ, 1999. – 53 с.
7. Идентификация фазового состава строительных материалов /сост. Н.М.Бобкова, И.А. Левицкий, Л.Г. Дацинский. – Минск: БГТУ, 1996. – 73 с.
8. Бобкова Н.М., Папко Л.Ф., Химическая технология стекла и ситаллов. Практикум. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
9. Дятлова Е.М., Бирюк В.А. Химическая технология керамики и огнеупоров. Практикум. – Минск: БГТУ, 2006. – 282 с.
10. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: идентифицирование рентгенограмм. Справочное руководство.– М.: Наука, 1981.– 496 с.
11. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической химии /И.М.Жарский и др. – Минск, 1996. – 371с.