

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А.П. Родзевич, Е.Г. Газенаур

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ ВЕЩЕСТВ

*Допущено Учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Металлургия»*

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 669.01:543
ББК 34.3:24.4
Р60

Родзевич А.П.

Р60 **Методы анализа и контроля веществ:** учебное пособие /
А.П. Родзевич, Е.Г Газенаур; Юргинский технологический инсти-
тут. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета,
2013. – 312 с.

ISBN 0-00000-000-0

В пособии рассмотрены основы наиболее распространенных методов контроля и анализа веществ, дополненные контрольными вопросами и тестовыми заданиями. Представлены области, в которых возможно использование тех или иных методов, – экспресс-анализа, экологического мониторинга, научные исследования.

Предназначено для студентов вузов, объектами профессиональной деятельности которых являются функциональные материалы, технологические процессы и устройства для производства и обработки черных и цветных металлов; исследования свойств и структуры веществ.

УДК 669.01:543
ББК 34.3:24.4

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор,
зам. директора по научной работе
института угля и химического материаловедения СО РАН

Б.П. Адуев

Доктор технических наук, доцент,
зав. кафедрой техносферной безопасности НФИ КемГУ

Р.А. Гизатулин

ISBN 0-00000-000-0

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ Юргинский
технологический институт (филиал), 2013
© Родзевич А.П., Газенаур Е.Г., 2013
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Современные физико-химические методы исследования веществ отличаются значительным многообразием и сферами приложения. Уровень исследований и ценность получаемых результатов непосредственно связаны с правильностью выбора и применения современных методов анализа веществ.

Все существующие методы контроля и анализа веществ можно разделить на этапы: пробоотбор; разложения проб; разделение компонентов; обнаружения (идентификации); определения. Из всех перечисленных этапов наибольшее значение имеют методы определения, которые основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Обычно измеряют свойство, например, интенсивность окраски, радиоактивность или электрическую проводимость и по полученному сигналу судят о составе вещества (содержании интересующего нас компонента).

Методы определения можно классифицировать по характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала. Методы определения делятся на химические и физические методы. Химические методы базируются на химических (в том числе электрохимических) реакциях. Физические – основаны на физических явлениях и процессах.

Можно классифицировать методы определения по видам анализа, для которых они предназначены: например, методы изотопного, элементного, молекулярного анализа и т. д. Однако и эта классификация более чем условна. Можно выделить качественный и количественный анализ. Первый решает вопрос о том, какие компоненты включает анализируемый объект. Второй дает сведения о количественном содержании всех или отдельных компонентов.

Основные требования, предъявляемые к методам контроля и анализа веществ – правильность и хорошая воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения нужных компонентов, избирательность, экспрессность, простота анализа, возможность его автоматизации. В отдельных случаях важна локальность определений, анализ на расстоянии (без непосредственного контакта с анализируемым объектом), анализ без разрушения образца. Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определений. Все эти требования отражают основные тенденции развития современных методов анализа материалов, в том числе, и ультрадисперсных.

Значение и области использования химического анализа в промышленности велики и разнообразны: контроль технологических процессов, контроль сырья, контроль готовой продукции. Первый, как правило, должен быть оперативным, часто непрерывным, желателен автоматизированным. Второй обычно дискретный, выборочный, во многих случаях требует точности и определения нескольких компонентов и чаще выполняется в лаборатории. Третий контроль и окончательный также должен быть достаточно быстрым, а результаты, как правило, отображаются в сопроводительной документации.

Все химические анализы, выполняемые в производственной и научной лабораториях можно разделить на констатирующие и оперативные (экспрессные) анализы. Результаты констатирующих анализов после их суммирования позволяют выявить «хронические» дефекты технологии. Их можно, как и анализируемые образцы хранить, обрабатывать, перепроверять. Результаты экспресс-анализов должны быть получены быстро, чтобы их можно было использовать для изменения технологического процесса и повторить этот анализ обычно невозможно.

Серьезной задачей производственного контроля, особенно экспрессного, является его автоматизация. Контроль в наибольшем объеме требуется при запуске нового производства и его освоений. По мере того, как технологические процессы осваиваются и стабилизируются, число точек пробоотбора и частота анализа сокращаются. В сущности, контроль должен сохраняться в тех точках, где по тем или иным причинам есть колебания в составе вещества.

Роль контроля металлургического производства невозможно переоценить, т. к. металлы и сплавы, материалы черной и цветной металлургии, играют важную роль в машиностроении, электротехнике, электронике и многих др. отраслях. Качество этих материалов в значительной степени зависит от характера и содержания примесей, а свойства сплавов определяются специально вводимыми легирующими добавками. Задачи анализа металлов и сплавов многообразны: определение примесей и легирующих добавок, определение газообразующих примесей, фазовый и локальный анализ. Иногда необходимо определить не только общее содержание компонентов в пробе, но и их распределение по площади или глубине. При анализе металлов и сплавов большое практическое значение имеет атомно-эмиссионный метод, позволяющий проводить многоэлементный анализ (позволяет определить до 20-ти элементов одновременно). Нашли свое применение атомно-абсорбционный, фотометрический, электрохимический методы анализа. Для определения так называемых газообразующих примесей применяют плавление в вакууме, активационный анализ, масс-спектрометрию.

Одним из важных методов контроля композиционных материалов является рентгеноспектральный микроанализ. Наряду с другими физическими методами его используют при анализе различных включений.

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100–200 нм. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

В настоящем пособии представлены основы современных методов исследования функциональных, в том числе наноразмерных материалов, метрологические основы современных методов исследования и физико-химического анализа твердых тел, возможности его автоматизации и использования ЭВМ при обработке полученных результатов, основы методов обнаружения и определения, современные методы электронной микроскопии, основы спектроскопических методов исследования твердого тела, основы анализа фазового и химического состава и расчеты параметров структуры после различных воздействий, теоретические и прикладные вопросы по кристаллографическому анализу при использовании растровой и просвечивающей электронной микроскопии; пределы обнаружения элементов, количественный анализ, основы рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии, основы спектроскопии характеристических потерь энергии электронов; основы масс-спектрального анализа, элементного и молекулярного локального анализа с использованием лазерного излучения, основы ядерно-физических методов анализа поверхности, ядерного магнитного и парамагнитного резонанса, гамма-резонансной спектроскопии, основы Оже-электронной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии, элементного и молекулярного локального анализа с использованием лазерного излучения, основы колебательной спектроскопии в приложении к химическим и материаловедческим задачам.

Пособие «Методы контроля и анализа веществ» содержит, помимо теоретической части, контрольные вопросы и тестовые задания, направленные на осмысление теоретического материала, и может быть рекомендовано в качестве базового для студентов высших заведений, изучающих дисциплины, связанные с методами исследования и контроля материалов и специализирующихся в области контроля и анализа веществ.

Глава 1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Химический анализ чаще всего начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Если они проведены неправильно, то тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента. Погрешность при пробоподготовке и отборе пробы часто делает бессмысленным использование высокоточных методов.

«Пробы» зависят от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы предписывают Государственные стандарты (ГОСТ).

1.1. Отбор пробы

Для проведения анализа берут среднюю пробу. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробу.

Генеральная проба отбирается непосредственно из объекта. Она большая – 1–50 кг, для некоторых объектов (пример: руда) 0,5–5 т. Из генеральной пробы путем сокращения отбирают лабораторную пробу (от 25г до 1 кг).

Одну часть используют для предварительных исследований, другую – сохраняют для возможных арбитражных анализов. Третью – используют непосредственно для анализа (анализируемая проба).

Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента в исследуемом объекте.

Так проба 1–10 г оценивает среднее содержание компонента в генеральной пробе массой несколько тонн и запас компонента в месторождении.

При отборе пробы надо учитывать:

- 1) агрегатное состояние объекта;
- 2) неоднородность материала и размер частиц, с которых начинается неоднородность;
- 3) требуемую точность в зависимости от задачи анализа и природы объекта;
- 4) возможность изменения объекта во времени.

1.2. Отбор пробы газов

Степень однородности велика: неоднородность на молекулярном уровне. Генеральная проба небольшая.

Пробу отбирают, измеряя объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах.

В замкнутой емкости (пример: цех, комната и т. д.) пробу отбирают в разных точках в зависимости от задачи, смешивают или анализируют отдельно.

В потоке газа (рис. 1.1) используют метод продольных струй и метод поперечных сечений.

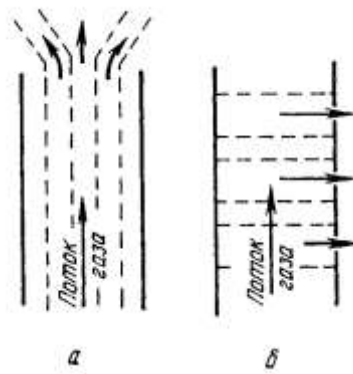


Рис. 1.1. Отбор пробы газа в потоке: а – метод продольных струй; б – метод поперечных сечений (стрелками показаны места отбора проб)

В первом случае, когда состав в потоке не меняется, берут в струях. Во втором – на определенных расстояниях (спец. отверстия в трубах).

Состав часто меняется во времени. Поэтому пробу усредняют или анализируют отдельно в зависимости от поставленной задачи.

1.3. Отбор проб жидкостей

Гомогенные жидкости отличаются однородностью, способ отбора прост.

Тщательно перемешивают и берут необходимый объем (таб. 1.1). Если нельзя перемешать, берут в разных точках. Используют специальные устройства – батометры (рис. 1.3) (сосуд объемом 1–3 л с закрывающимися крышками сверху и снизу).

Гетерогенные жидкости отбирают по объему и по массе. Пробу гомогенизируют или расслаивают.

Гомогенизация – изменение температуры, перемешивание или вибрация.

Расслаивание – отбирают пробу (рис. 1.2) из каждой фазы пробоотборником с большим числом забирающих камер.

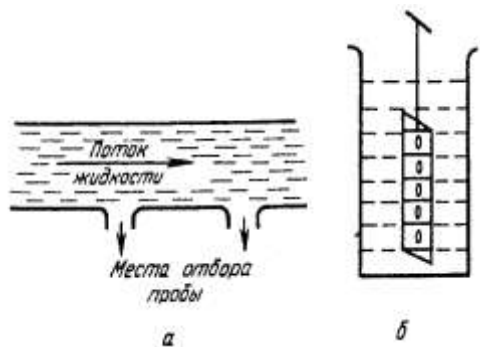


Рис. 1.2. Отбор пробы: а – жидкости в потоке; б – гетерогенной жидкости пробоотборником с изолированными ячейками

Рис. 1.3. Батометр

Таблица 1.1

Отбор различных фракции в продуктах переработки

Вещество:	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	Мотор бензин
Ген. проба:	1,0 кг	1,0 кг	0,1 кг	2 л

1.4. Отбор пробы твердых веществ

Оптимальная масса обусловлена неоднородностью веществ, размером частиц, требованием к точности анализа (таб. 1.2).

Приближенная формула Ричарда-Чеччота:

$$Q = Kd^2, \quad (1.1)$$

где Q – масса пробы (кг), d – наибольший диаметр частиц, K – эмпирический коэффициент от 0,02 до 1, характеризующий степень неоднородности.

Таблица 1.2

Масса отбираемой пробы в зависимости от диаметра частиц

d мм	40–50	25	10	5	3	2	1
Q кг	3–50·10 ³	10–700	2–100	0,5–25	0,2–10	0,1–5	0,02–1

Более точная формула Бенедетти-Пихлера

$$S_r = \sqrt{\left(\frac{1}{P_a}\right)\left(\frac{S_a}{S}\right)\left(\frac{1}{N}\right)}\sqrt{\frac{1}{\omega}}, \quad (1.2)$$

где S_r – относительное стандартное отклонение, погрешность; P_a – доля фазы в объеме; S и S_a – плотность объема и фазы; ω – оптимальная масса пробы; N – число частиц на 1 г материала с диаметром d и плотностью S .

1.5. Способ отбора

1. Отбор от целого слитка, стержня, и т. д. (необходимо учитывать неоднородность). Так при застывании чугуна его примеси оттесняются внутрь. Неравномерно распределяются в слитках стали углерод, сера, фосфор. Процесс расслаивания в слитках металлов и сплавов посторонних включений и примесей называют ликвацией.

Учитывая неоднородность объекта, его либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка (рис. 1.4).

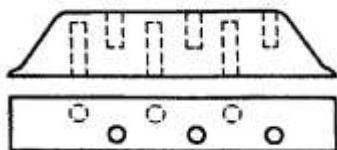


Рис. 1.4. Отбор средней пробы металла или сплава высверливанием

2. Отбор пробы сыпучих продуктов тем труднее, чем неоднороднее анализируемый объект. В пробе должны быть представлены куски разного размера. Массу перемешивают, и пробу отбирают в разных частях емкости и на разной глубине, используя специальные щупы – пробоотборники. Если материал транспортируется, то берут в разное время.



Рис. 1.5. Лабораторные мельницы

После отбора генеральной пробы проводят процесс гомогенизации: измельчение, дробление, просеивание. Пробы крупные разбивают в

дробильных машинах и мельницах (рис. 1.5). Мелкие – в ступках (из закаленной стали) Абиха или Платнера и др.

При дроблении возможны потери. Чтобы избежать этого, периодически просеивают частицы (рис. 1.6), и крупные растирают отдельно.



Рис. 1.6. Вибрационный грохот

3. Усреднение (перемешивание и сокращение пробы). Перемешивание проводят механически в емкостях, перекачиванием из угла в угол на различных плоскостях, перемешиванием методом конуса и кольца.

Сокращение пробы – процесс многостадийный, включающий повторное перемешивание. Проба сокращается до расчетной величины.

1.6. Потери при пробоотборе и хранение пробы

В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все это приводит к увеличению погрешности анализа. Существуют следующие потери:

1. Потери в виде пыли при измельчении пород могут составлять до 3 % массы объекта (просеивание).

2. Потери летучих продуктов. При измельчении пород происходят потери воды, ртути, серы, талия. При изменении температуры – летучих органических соединений.

Хранение и консервация пробы являются важным пунктом пробоотбора. Если невозможен скорый анализ, то пробу консервируют. Для этого проводят охлаждение пробы, изменяют рН среды, добавляют стабилизаторы.

1.7. Подготовка пробы к анализу

Подготовка пробы – важный этап проведения химических анализов.

Подготовка делится на три стадии: 1) высушивание; 2) разложение; 3) устранение влияния мешающих компонентов.

1. Вода в пробах. Высушивание образцов.

Это может быть химически несвязанная вода, адсорбированная на поверхности щелями, капиллярами (цеолит, крахмал, белок, окклюдирующая полостями минералов, руд, горных пород) и химически связанная в молекулах или кристаллах.

Пробу сушат до постоянной массы. Расчет определяемого компонента производят обычно, исходя из навески высушенного образца. Затем учитывают массу, потерянную при сушке.

Если не удастся высушить пробу, то применяют другие методы определения воды: с помощью поглотителя (перхлорат магния и др.), газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.

2. Разложение образцов. Перевод пробы в раствор.

Существуют разные методы разложения: высокоактивными реагентами, повышением давления и температуры, катализ, ультразвук, микроволны и др. Все эти методы зависят от природы самого объекта исследований, химических свойств определяемого компонента (органической или неорганической природой).

Способ разложения зависит от цели анализа и выбранного аналитического метода.

Растворение. Растворитель должен растворять пробу быстро и не мешать при анализе. Самый универсальный растворитель – вода. Многие неорганические соли и некоторые органические соединения хорошо растворяются в воде.

Для растворения органических соединений используют органические растворители (спирты, кетоны, хлорированные углеводороды).

При «мокром» способе часто применяют кислоты (HCl , HF , HNO_3 (конц.), H_2SO_4 (конц.) и их смеси).

Часто растворение проб проводят в автоклавах (ТИР).

«Сухой способ» разложения (спекание, сплавление и терморазложение) менее предпочтителен из-за возрастания потерь.

Спекание. Нагревают пробу при высоких температурах с подходящим реагентом. Это сложный, до конца не изученный процесс. Основано на химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам.

Сплавление. Измельченный образец перемешивают с 8÷10 кратным избытком реагента (плавня) или с флюсом (пр. боратом лития) и нагре-

вают ($300\div 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) до получения прозрачного плава (рис. 1.7). После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах.



Рис. 1.7. Печь для сплавления и приспособления для сплавления

При сплавлении используют щелочные, кислые, окислительные плавни.

Щелочные: карбонаты, гидроксиды, бораты.

Кислотные: пиросульфат калия, гидросульфат калия и V_2O_5 .

Окислительные: N_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и др. с добавкой окисляющих веществ (KNO_3 , NaNO_3 , KClO_3 и др.). Наиболее активный Na_2O_2 . При сплавлении образуются легко растворимые соли.

Контрольные вопросы

1. Какую пробу называют представительной, и какие требования к ней предъявляют?
2. Что такое средняя проба, как получают среднюю пробу твердого и металлического образцов?
3. Какие необходимы основные способы переведения анализируемой пробы в раствор? Всегда ли необходимо растворение пробы при проведении анализа?
4. Какими методами разрушают органическую часть пробы при проведении неорганического анализа?
5. В каких случаях проводят сплавление пробы? Какие плавни обычно используют в аналитической лаборатории?
6. Почему отбор пробы для анализа иногда более важен, чем выполнение самого анализа?

Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Погрешности химического анализа. Обработка результатов измерений

Большинство методов контроля и анализа веществ, прежде всего, связаны с измерениями.

Измерение – это нахождение значения физической величины опытным путем с помощью специальных технических средств.

Измерения физических величин делятся на прямые и косвенные. Прямое измерение – измерение, при котором искомое значение величины находят непосредственно с помощью измерительного прибора (например, длина измеряется линейкой, напряжение – вольтметром, температура – термометром). Косвенные измерения – измерения, в которых искомое значение величины находят на основании известной зависимости этой величины от других, допускающих прямое измерение (например, электрическое сопротивление резистора – по падению напряжения на нем и току через него). Совместными называют производимые одновременно измерения двух или нескольких неоднородных величин для нахождения зависимости между ними.

Выделяют следующие методы измерений: методы отклонений (измеряется вся величина); нулевой метод (измеряется отклонение интересующей нас величины от какого-либо стандарта, как, например, в спектрофотометрии); разностный метод (полная компенсация измеряемой величины путем приложения внешнего воздействия; регистрируется при этом не сама величина, а факт отсутствия сигнала).

Разность между результатом измерения и истинным значением называется истинной погрешностью измерения.

Найденное экспериментально значение измеряемой величины, приближенное к истинному, называется оценкой физической величины.

Оценка с указанием ее возможного интервала отклонения от истинного значения (доверительного интервала, в котором с определенной степенью достоверности содержится истинное значение) называется результатом измерения.

Любые испытания проб ведут к различным погрешностям. Для достоверности и правильности результатов необходимо оценить степень ошибки.

Погрешности анализа можно классифицировать по различным признакам. По влиянию на результаты анализа их можно разделить на систематические и случайные. По характеру анализа во времени – на ста-

тические и динамические. По источникам возникновения – на методические, инструментальные, личные, которые, в свою очередь, могут быть как случайными, так и систематическими. По возможности выявления и исключения из результатов анализа – на выявленные и невыявленные, устранимые и неустраиваемые, исключенные и неисключенные. По характеру принадлежности (близости) результатов наблюдений к основной совокупности – на грубые и промахи.

Прежде всего, определяют абсолютную погрешность

$$D = \bar{x} - x_{\text{ист}}, \quad (2.1)$$

где D – абсолютная погрешность; \bar{x} – среднее измерение величины; $x_{\text{ист}}$ – истинное значение.

В отдельных случаях определяют единичные погрешности.

$$D = x_i - x_{\text{ист}}. \quad (2.2)$$

Погрешности, в зависимости от завышения или занижения, могут быть отрицательными и положительными.

Относительная погрешность может быть выражена в долях или в процентах

$$D = \frac{|D|}{x_{\text{ист}}} \quad \text{или} \quad D, \% = \frac{|D|}{x_{\text{ист}}} \cdot 100. \quad (2.3)$$

Приборная погрешность. Измерительный прибор всегда имеет ограниченную точность измерений. Обычно в качестве такой погрешности берется половина цены наименьшего деления прибора.

Систематические погрешности вызваны постоянно действующей причиной, могут быть выявлены и устранены (рис. 2.1).

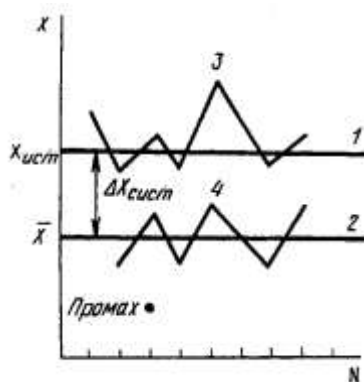


Рис. 2.1. Систематические и случайные погрешности химического анализа: 1 – идеальный случай; 2 и 3 – идеализированные примеры хим. анализа; 4 – реальная кривая

Случайные погрешности – причины неизвестны, могут быть оценены методами мат. статистики.

Промах – погрешность, резко искажающая результат, легко выявляется, вызвана, как правило, небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Воспроизводимость (сходимость) – степень близости друг к другу единичных определений (рис. 2.2).

Правильность отражает близость к нулю систематической погрешности.



Рис. 2.2. Воспроизводимость и правильность химического анализа

С 1993 года в практике описания методов и результатов измерений стали постепенно использоваться новые термины для характеристики точности измерений, предложенные Международной организацией по стандартизации. Предложения Международной организации по стандартизации стали отражением двух основных тенденций изменения метрологических терминов: детализация понятия «точность» путём введения терминов «правильность» и «прецизионность»; отказ от использования понятия «погрешность» и применение термина «неопределённость».

Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях. Прецизионность различают по тем условиям, которые поддерживаются неизменными при измерениях. При этом учитывают следующие факторы, влияющие на изменчивость результатов измерений: оператор; используемое оборудование; калибровка оборудования; параметры окружающей среды (температура, влажность, загрязнение воздуха и т. д.); интервал времени между измерениями; партии реактивов. Рассматривают следующие формы прецизионности:

- Повторяемость (сходимость) – прецизионность в условиях повторяемости, при которых независимые результаты измерений (или ис-

пытаний) получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

- Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

- Промежуточная прецизионность – в условиях, отличающихся от условий повторяемости и воспроизводимости.

В качестве показателей прецизионности обычно рассматривают стандартное (среднеквадратичное) отклонение, например, стандартное отклонение повторяемости или стандартное отклонение воспроизводимости.

Неопределённость измерений – параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине. Важность этого термина подчёркивает тот факт, что использование понятия «неопределённость» и правил по оцениванию неопределённости фактически стало требованием к любой аккредитованной лаборатории.

2.2. Систематическая ошибка

Систематическая ошибка выявляется следующими способами:

- 1) проверка правильности (выявление систематической ошибки) – варьирование величины пробы (способ удвоения);
- 2) способ – «введено-найдено». Добавка известного количества определяемого компонента;
- 3) анализ стандартного образца и сравнение. Роль стандартных образцов велика.

В теории ошибок доказывается, что при условии выполнения нормального закона распределения Гаусса при n измерениях одинаковой точности среднее арифметическое из результатов, полученных при всех измерениях, является наиболее вероятным и наилучшим значением измеряемой величины:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \quad (2.4)$$

Из теории ошибок известно, что плотность распределения y случайных ошибок зависит от их величины и выражается формулой Гаусса (рис. 2.3, а).

$$y_{x,\sigma} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\mu-x_i}{2\sigma^2}}, \quad (-\infty < x_i < \infty) \quad (2.5)$$

где σ^2 – дисперсия генеральной совокупности, которая характеризует степень разброса x_i вокруг \bar{x} ; μ – истинное содержание.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}}{n}, \quad (2.6)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}}{n}}, \quad (2.7)$$

где σ – стандартное отклонение, средняя квадратичная ошибка отдельного измерения.

Относительная средняя квадратичная ошибка называется коэффициентом вариации

$$W = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \% , \quad (2.8)$$

где σ – характеризует воспроизводимость метода. Чем меньше σ , тем более воспроизводим анализ (рис. 2.3, б).

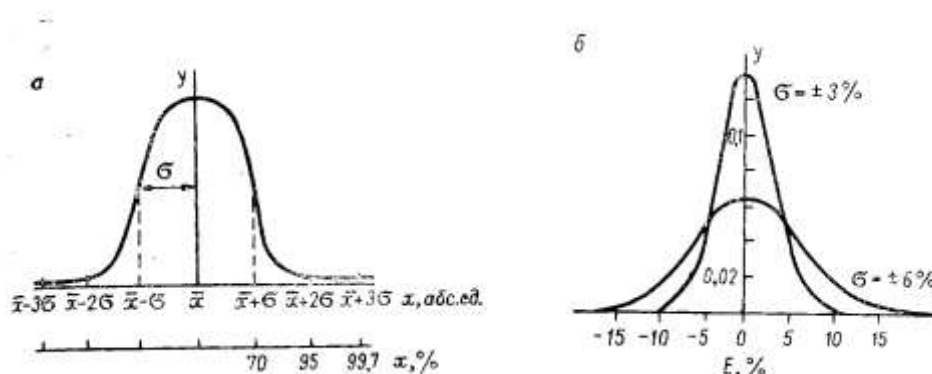


Рис. 2.3. Кривые Гаусса: а – кривая нормального распределения ошибок; б – кривые распределения случайных ошибок для различных значений σ ; y – плотность распределения ошибок; E – величина абсолютной ошибки, %

95 % вероятности того, что результат окажется в границах

$$\bar{x} - 2\sigma < x_i < \bar{x} + 2\sigma , \quad (2.9)$$

и 99,7 % – в границах

$$\bar{x} - 3\sigma < x_i < \bar{x} + 3\sigma. \quad (2.10)$$

Это явление получило название «правило 3σ». Зная среднюю квадратичную ошибку σ, можно установить интервал значений, который принимает измеряемая величина. Этот интервал называется доверительным. Вероятность того, что значение измеряемой величины попадет в доверительный интервал называется надежностью (α), коэффициентом надежности или доверительной вероятностью. Если α = 0,95, то 95 % значений должно попасть в интервал $\bar{x} \pm 2\sigma$.

Следовательно, для характеристики случайной ошибки необходимо задавать два числа: $\bar{x} \pm \sigma$ и α (доверительную вероятность).

2.3. Оценка точности и правильности измерений при малом числе определений

Оценку производят по следующим категориям:

$$\varepsilon_i = x_i - \bar{x}, \quad (2.11)$$

где ε_i – единичное отклонение, а $\sum \varepsilon_i = 0$.

Выборочное стандартное отклонение (средняя квадратичная ошибка)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2.12)$$

Если число измерений $n \rightarrow \infty$, то величина $S \rightarrow \sigma$.

Коэффициент вариации для значения случайной величины

$$W = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \%. \quad (2.13)$$

При оценке точности вычисляют выборочную дисперсию среднего значения.

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (2.14)$$

Стандартное отклонение среднего результата

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2.15)$$

2.4. Доверительный интервал и доверительная вероятность (надежность)

Граница доверительного интервала при выбранном коэффициенте надежности α выражается уравнением

$$\bar{x} - t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}} \text{ или } P\left(\bar{x} - t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}\right) = \alpha, \quad (2.16)$$

где t_{α} – коэффициент Стьюдента, а $t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}} = \varepsilon_{\alpha}$ характеризует точность измерения $\bar{x} \approx \mu$ – истинное значение. При $n \rightarrow \min$, доверительный интервал увеличивается, надежность измерений уменьшается.

Коэффициент t_{α} с надежностью α показывает, во сколько раз разность между истинным и средним результатом больше стандартного отклонения среднего результата

$$t_{\alpha} = \frac{|\mu - \bar{x}|}{S_{\bar{x}}} = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{S}. \quad (2.17)$$

Значение t_{α} находят по таблицам Стьюдента, (k от α), где $k = n - 1$ (число степеней свободы). О значимости систематической ошибки судят в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный интервал или нет. Если $|\mu - \bar{x}| > \varepsilon_{\alpha}$, то можно говорить о значимой систематической ошибке

$$\bar{x} - \mu - \varepsilon_{\alpha} < E < \bar{x} - \mu + \varepsilon_{\alpha} \quad (2.18)$$

и нужно искать причину ошибки. Относительную погрешность среднего результата вычисляют с надежностью α по формуле:

$$\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\mu} \cdot 100 \text{ или } \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{x}} \cdot 100. \quad (2.19)$$

Таблица 2.1

Форма записи результатов

Истинное содержание	μ
Число определений	N
Средний результат	\bar{x}
Стандартное отклонение отдельного результата	S
Интервал среднего результата	$\bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha}$
Относительная погрешность	$\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\mu} \cdot 100$

Таким образом значения \bar{x} , $\bar{x} \pm \varepsilon_\alpha$, S полностью определяют точность анализа (таб. 2.1).

2.5. Аналитический сигнал. Измерение

Аналитическим сигналом служит среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента. Это – сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность и т. д. Рассмотрим несколько основных методов.

Метод градуированного графика. Строят график (рис. 2.4) с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием компонента.

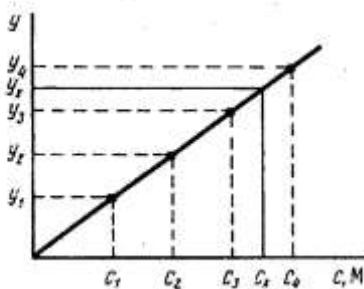


Рис. 2.4. Метод градуировочного графика

Метод стандартов. Измеряют сигнал в эталонном образце и в анализируемой пробе

$$y_{\text{ЭТ}} = S c_{\text{ЭТ}}; y_x = S c_x, \quad (2.20)$$

где S – коэффициент пропорциональности. Если S известно заранее, то $c_x = y_x / S$. Обычно применяют следующую формулу:

$$\frac{y_{\text{ЭТ}}}{y_x} = \frac{c_{\text{ЭТ}}}{c_x} \Rightarrow c_x = \frac{y_x c_{\text{ЭТ}}}{y_{\text{ЭТ}}}. \quad (2.21)$$

Метод ограничивающих растворов. Выбирают эталоны так, чтобы концентрации их были близки к искомому образцу. Но подобраны они таким образом, чтобы выполнялось следующее неравенство: $c_{\text{ЭТ}_1} < c_x < c_{\text{ЭТ}_2}$. Вычисляют искомую концентрацию по уравнению

$$c_x = c_{\text{ЭТ}_1} + \frac{c_{\text{ЭТ}_2} - c_{\text{ЭТ}_1} (y_x - y_{\text{ЭТ}_1})}{y_{\text{ЭТ}_2} - y_{\text{ЭТ}_1}}. \quad (2.22)$$

Метод добавок. При малых количествах компонента используют метод добавок – расчетный и графический.

Графический: строят график (рис. 2.5), делая добавки с известной концентрацией в раствор, а затем продолжают график до координатной прямой и находят искомую концентрацию.

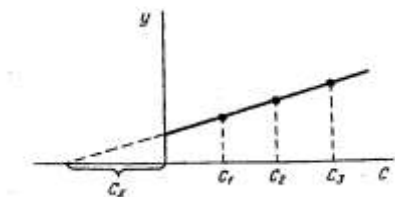


Рис. 2.5. Метод добавок

Расчетный

$$c_x = \frac{y_x V_{\text{доб}} c_{\text{доб}}}{y_{x+\text{доб}} V_{\text{доб}} + y_{x+\text{доб}} - y_x V}, \quad (2.23)$$

где $V_{\text{доб}}$ и $c_{\text{доб}}$ – объем и концентрация добавленного раствора, V – аликвота (объем) взятой пробы.

Метод наименьших квадратов (МНК). Сумма квадратов отклонений от кривой точек должна быть минимальной.

$$\sum_{i=1}^m \sigma_i^2 = \min .$$

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики

$$y = a + bx ,$$

где

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} ; \quad (2.24)$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} . \quad (2.25)$$

Если прямая линия проходит через начало координат $y = b'x$, где $a = 0$, то коэффициент b' равен

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2} . \quad (2.26)$$

Чем больше количество измерений m , тем больше точность построения.

Зависимость может быть выражена уравнением $y = Sx$, где коэффициент чувствительности S – это значение первой производной градуировочной функции при данном определенном содержании. Для прямолинейных графиков – это тангенс угла наклона прямой

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}.$$

Чем выше S , тем точнее можно определить одно и тоже количество вещества. Поэтому, стремясь увеличить S , используют приемы концентрирования, увеличения чувствительности аппаратуры, создания новых реагентов.

Обычно проводят несколько параллельных определений (3–5). Средний результат называется результатом анализа, его обозначают \bar{c} или \bar{x} . Отклонение от истинного содержания называют погрешностью.

Контрольные вопросы

1. Какие причины вызывают систематические и случайные ошибки анализа, грубые ошибки?
2. Как вычислить наиболее вероятную величину x , если при n измерениях получены значения: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$?
3. Чем характеризуется случайная ошибка анализа?
4. Какие величины используют для оценки точности результата анализа?
5. Как вычислить стандартное отклонение среднего результата?
6. Что характеризует коэффициент Стьюдента $t_{p,f}$? От каких факторов зависит t -коэффициент?
7. Чему равна статистическая надежность α для серийных анализов?
8. Что такое точность измерений?
9. Чему равен доверительный интервал и что он характеризует?
10. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используют в математической статистике?

Тестовые вопросы к главе 2

1. Погрешность, которая в ходе измерения одной и той же величины остается постоянной или изменяется закономерным образом, называется:

- a) систематической;
 - b) грубой;
 - c) случайной;
 - d) относительной.
2. С помощью относительного стандартного отклонения характеризуют:
- a) правильность;
 - b) селективность;
 - c) воспроизводимость;
 - d) чувствительность.
3. При нулевом методе измерений регистрируется:
- a) сигнал;
 - b) величина;
 - c) факт отсутствия сигнала.
4. Методы отклонений, нулевой и разностный относятся к методам:
- a) исследования;
 - b) оценки ошибок измерений;
 - c) измерений.
5. Отклонение интересующей нас величины от какого-либо стандарта измеряется:
- a) разностным методом;
 - b) методом отклонения;
 - c) нулевым методом.
6. Факт отсутствия сигнала измеряется:
- a) разностным методом;
 - b) методом отклонения;
 - c) нулевым методом.
7. Разброс результатов отдельных измерений вокруг среднего значения:
- a) дисперсия;
 - b) плотность вероятности;
 - c) среднее квадратичное отклонение.
8. Результаты измерений лучше у того экспериментатора, у кого меньше расчетное значение:
- a) относительной погрешности;
 - b) абсолютной погрешности.
9. Косвенные измерения – это такие измерения, при которых:
- a) применяется метод наиболее быстрого определения измеряемой величины;

- b) искомое значение величины определяют на основании результатов прямых измерений других физических величин, связанных с искомой известной функциональной зависимостью;
 - c) искомое значение физической величины определяют путем сравнения с мерой этой величины.
10. Абсолютная погрешность измерения:
- a) абсолютное значение разности между двумя последовательными результатами измерения;
 - b) составляющая погрешности измерений, обусловленная несовершенством принятого метода измерений;
 - c) являющаяся следствием влияния отклонения в сторону какого-либо из параметров, характеризующих условия измерения;
 - d) разность между измеренным и действительным значением измеряемой величины.
11. Погрешностью результата измерений называется:
- a) отклонение результатов последовательных измерений одной и той же пробы;
 - b) разность показаний двух разных приборов полученных на одной и той же пробе;
 - c) отклонение результатов измерений от истинного (действительного) значения;
 - d) разность показаний двух однотипных приборов полученных на одной и той же пробе;
 - e) отклонение результатов измерений одной и той же пробы с помощью различных методик.
12. Систематическая погрешность:
- a) не зависит от значения измеряемой величины;
 - b) зависит от значения измеряемой величины;
 - c) составляющая погрешности, повторяющаяся в серии измерений;
 - d) разность между измеренным и действительным значением измеряемой величины.

Глава 3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Важную информацию о строении и свойствах вещества получают при исследовании уровней энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, квантовых переходов между уровнями энергии методами спектроскопии.

Спектроскопия – изучение спектров взаимодействия излучения (в том числе электромагнитного излучения, акустических волн и т. д.) с веществом.

Прямая задача спектроскопии – предсказание вида спектра вещества исходя из знаний о его строении, составе и т. д.

Обратная задача спектроскопии – определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов).

Деление спектроскопии может быть произведено по различным признакам.

По диапазонам длин (или частот) электромагнитных волн (рис. 3.1) в спектроскопии выделяют: радиоспектроскопию, охватывающую всю область радиоволн; оптическую спектроскопию, изучающую оптические спектры и содержащую инфракрасную спектроскопию; спектроскопию видимого излучения и ультрафиолетовую спектроскопию; рентгеновскую спектроскопию и гамма-спектроскопию.

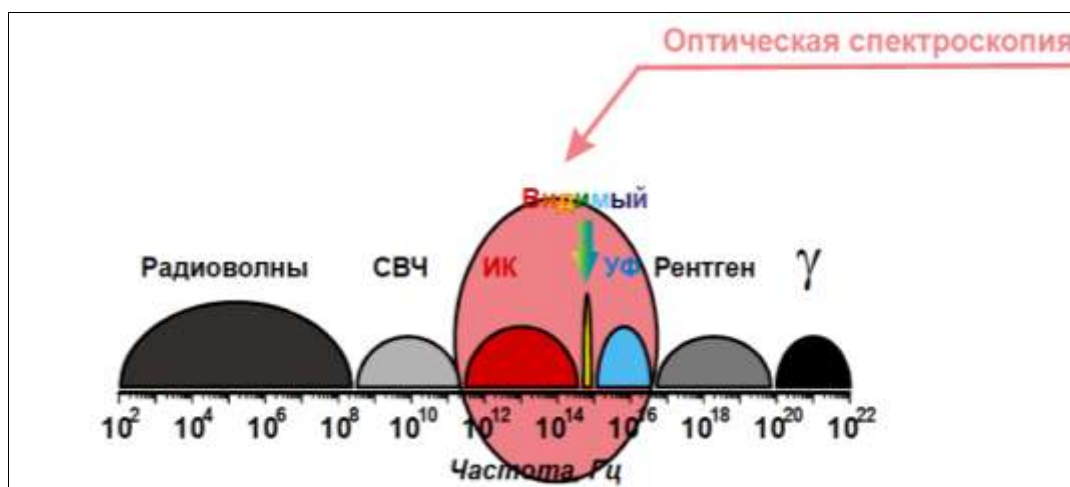


Рис. 3.1. Шкала частот электромагнитных волн

Специфика каждого из этих разделов спектроскопии основана на особенностях электромагнитных волн соответствующего диапазона и методах их исследования. В радиоспектроскопии применяются радиотехнические методы, в рентгеновской – методы исследования рентгеновских лучей, в гамма-спектроскопии – экспериментальные методы ядерной физики, в оптической спектроскопии – оптические методы в сочетании с методами современной радиоэлектроники.

По свойствам атомных систем выделяют:

- *ядерную спектроскопию* (уровни энергии атомных ядер и переходы между этими уровнями);
- *атомную спектроскопию* (электронные уровни энергии атомов и переходы между ними);
- *молекулярную спектроскопию* (электронные, колебательные и вращательные уровни молекул и переходы между ними);
- *спектроскопию конденсированных систем* – кристаллов, аморфных тел, жидкостей (уровни энергии этих сложных систем и переходы между ними, например, спектроскопия кристаллов).

Классификация спектрального анализа по решаемым задачам:

- *элементный* (состав пробы по элементам);
- *изотопный* (состав пробы по изотопам);
- *молекулярный* (молекулярный состав пробы);
- *структурный* (все или основные структурные составляющие молекулярного соединения).

По характеру получаемых результатов выделяют:

- *качественный* (определение состава – количественное соотношение по оценке – много, мало, очень мало, следы);
- *полуколичественный* (оценка содержания компонентов в определенных интервалах концентраций, например для сортировки металла, оценки геологических проб);
- *количественный* (точное количественное содержание элементов в пробе).

По применяемым методам выделяют следующие виды спектрального анализа:

- *эмиссионный* (спектры излучения атомов; в пламени – определение состава радикалов; анализ молекулярного состава);
- *абсорбционный* (спектры поглощения молекул и их структурных частей);
- *комбинационный* (спектры комбинационного рассеяния при возбуждении монохроматическим излучением);

- *люминесцентный* (люминесценция пробы при возбуждении УФ и X-Ray);
- *рентгеновский*: рентгеновские спектры атомов (переходы внутренних e^-); дифракция X-Ray (структура вещества);
- *радиоспектроскопический*: спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с $\lambda > 1$ мм; спектры поглощения молекул в радиоволновом участке спектра (ЯМР);
- *атомно-ионизационный* (возбуждение пробы лазером и регистрация заряда ионов);
- особую область исследований представляет *ядерная спектроскопия*, в которую включают гамма- (относится к спектрометрии электромагнитного излучения), альфа- и бета-спектроскопии.

По способу регистрации спектров выделяют:

- *визуальные* (наблюдение спектров). В видимой области (спектроскопы (стилоскоп, стилометр). В УФ области флуоресцирующие экраны. В ИК области – ЭОПы (до 1200 нм);
- *фотографические* (фотоматериалы с последующей обработкой);
- *фотоэлектрические* (методы прямого анализа – фотоэлементы и ФЭУ для УФ, видимой и ближней ИК-областей, фотосопротивления – средняя ИК-область);
- *термоэлектрические* (термоэлементы, болометры для далекой ИК области).

Кроме того, в соответствии с различием конкретных экспериментальных методов выделяют и отдельные разделы спектрометрии. Например, в оптической – интерференционную спектроскопию, основанную на использовании интерференции и применении интерферометров; вакуумную спектроскопию; лазерную, основанную на применении лазеров. Одним из разделов ультрафиолетовой и рентгеновской спектрометрии является фотоэлектронная спектроскопия, основанная на анализе энергий электронов, вырывааемых из вещества при поглощении ультрафиолетовых и рентгеновских фотонов.

В качестве источников возбуждения в спектральном анализе рассматриваются:

- *пламя* (достоинства – высокая стабильность температуры; высокая точность измерений ~ 3 %; недостатки – относительно невысокие температуры (2000–5000 °С); преимущественное использование в атомной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии);

- *дуга* (дуговой разряд неустойчивый; перемещение катодных и анодных пятен по поверхности электродов; воспроизводимость результатов невелика);
- *искра* (области использования: анализ трудновозбудимых элементов, изучение излучения ионов, исследование локального анализа образца, неразрушающий анализ образцов);
- *тлеющий разряд* (малая температура, ионная ~ 800 К, электронная ~ 1000 К); малое доплеровское уширение; возможность послойного анализа, послойное разрешение до 0,1 мкм, глубина ~ 100 мкм);
- *плазмотрон* (достоинства – температура ~ 50000 С при высокой стабильности);
- *индуктивно связанная плазма* (температура ~ 10000 К, в аналитической зоне ~ 6500 К; малые химические помехи; минимальная ре-абсорбция – плазма оптически тонкая; низкий спектральный фон).

3.1. Абсорбционная спектроскопия

Любое вещество поглощает и отражает электромагнитное излучение.

Абсорбционная спектроскопия изучает спектры поглощения электромагнитного излучения атомами и молекулами вещества в различных агрегатных состояниях.

Интенсивность светового потока при его прохождении через исследуемую среду уменьшается вследствие превращения энергии излучения в различные формы внутренней энергии вещества и (или) в энергию вторичного излучения.

Характер и величина поглощения зависят от электронного строения атомов и молекул, от длины волны и поляризации падающего света, толщины слоя, концентрации вещества, температуры, наличия электрического и магнитного полей.

Вещества, поглощающие излучение с длинами волн 400–760 нм (видимый свет), окрашены. УФ поглощение – при 200–400 нм, а инфракрасное – 0,8–25 мкм.

Характер и величина поглощения и отражения света зависят от природы вещества и его концентрации в растворе.

Основные величины светопоглощения:

- величина пропускания (поглощения)

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (3.1)$$

Она меняется от 0 до 1. Если T отнесена к толщине слоя в 1 см, то она называется коэффициентом пропускания;

- оптическая плотность

$$D = -lgT; \quad (3.2)$$

$$D = lg \frac{I_0}{I_t}. \quad (3.3)$$

Величина D может принимать значения от 0 до ∞ , но современные приборы измеряют D , не превышающую 2 единицы.

Применение абсорбционной спектроскопии основано на законе Бугера-Ламберта-Бера: между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощающего вещества существует зависимость

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}, \quad (3.4)$$

где c – концентрация вещества; l – толщина слоя раствора; ϵ – молярный коэффициент поглощения, зависит от природы вещества, выбранной длины волны (величина коэффициента поглощения определяется электронной конфигурацией молекул и атомов и вероятностями переходов между их электронными уровнями) и слабо от температуры.

Используя уравнение (3.1) и (3.4), получим:

$$T = 10^{-\epsilon c l}. \quad (3.5)$$

С учетом уравнения (3.2)

$$D = \epsilon l c, \quad (3.6)$$

т. е. если светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то оптическая плотность прямопропорциональна концентрации (рис. 3.2).

Закон Бугера-Ламберта-Бера (Б-Л-Б) справедлив только для монохроматического излучения в средах с постоянным показателем преломления. При изменении концентрации вещества в растворе не должно происходить химических превращений.

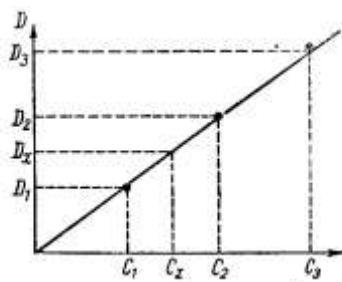


Рис. 3.2. Калибровочный график

Совокупность переходов между электронными уровнями молекул и атомов создает *спектр поглощения* (абсорбции), характерный для данного вещества.

Спектр поглощения: строится кривая поглощения (рис. 3.3).

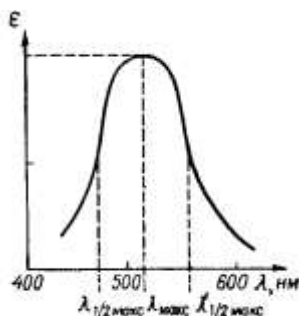


Рис. 3.3. Кривая светопоглощения окрашенного раствора ($\lambda_{1/2 \text{ макс}}$ — $\lambda'_{1/2 \text{ макс}}$ характеризует размытость максимума)

Вид спектра поглощения определяется как природой образующих его атомов и молекул, так и агрегатным состоянием вещества.

Обычно спектр поглощения состоит из ряда широких полос различной интенсивности. Каждая полоса характеризуется положением максимума и выражается длиной волны $\lambda_{\text{макс}}$ или волновым числом $\nu_{\text{макс}}$, ее высотой ($D_{\text{макс}}$ или $\epsilon_{\text{макс}}$) и полушириной.

У кристаллов при охлаждении в спектре поглощения проявляется структура колебательных уровней. Спектр разреженных атомарных газов представляет собой ряд узких дискретных линий, положение которых зависит от энергии основного и возбужденных электронных состояний атомов. Спектры молекулярных газов — полосы, образованные тесно расположенными линиями, соответствующими переходам между колебательным и вращательным энергетическими уровнями молекул. Прозрачные среды не имеют в спектре полос поглощения, а обладают лишь границей поглощения. Спектр вещества в конденсированной фазе определяется не только природой составляющих его молекул, но и межмолекулярными взаимодействиями, влияющими на структуру электронных уровней.

Широко применяют абсорбционную спектроскопию для изучения строения вещества. Она особенно эффективна при исследовании процессов в жидких средах. По изменениям положения, интенсивности и формы полос поглощения судят об изменениях состава и строения поглощающих свет частиц без их выделения из растворов. Абсорбционная спектроскопия незаменима при исследованиях в тех областях спектра, где флуоресценция слаба или отсутствует вовсе. Спектр поглощения ре-

гистрируется прямым измерением прошедшего через образец света или одним из многочисленных косвенных методов. Для наблюдения слабых и запрещенных переходов применяются длинные или многопроходные кюветы. Использование перестраиваемых лазеров в качестве источников излучения позволяет обойтись без щелевых диафрагм и дифракционных решеток.

3.1.1. Фотометрический анализ

Фотометрия – совокупность методов абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом.

Фотометрический метод анализа (фотометрия) основан на переводе определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путём измерения светопоглощения раствора полученного соединения.

Фотометрический метод включает визуальную фотометрию, спектрофотометрию и фотоколориметрию. Иногда фотометрический анализ понимают более широко, включая сюда еще турбидиметрию и нефелометрию.

Фотоколориметрия – анализ, который основан на измерении поглощения полихроматического излучения видимой части спектра.

Спектрофотометрия – с применением монохроматического излучения в более широком спектре (от УФ до инфракрасного).

Второй анализ более точен, с большими возможностями, благодаря широкому спектру длин волн и использованию монохроматического излучения.

По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на молекулярную и атомную. Различают спектрофотометрию в ИК, видимой и УФ области спектра. Применение спектрофотометрии в УФ и видимой области спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные (например, C=C, C=O) и ауксохромные (OCH₃, OH, NH₂ и т. д.) группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов основного состояния и переходами молекул в возбужденные состояния. В ИК области проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями.

Нулевые растворы: если в кювету сравнения поместить дистиллированную воду, то полученная оптическая плотность будет складываться из плотностей всех компонентов раствора $D = \epsilon_A c_A + \epsilon_B c_B + \dots \bar{l}$.

Если в кювету сравнения поместить раствор, но без компонента, который мы определяем, то получим $D = \varepsilon_A l c_A$, где ε – молярный коэффициент поглощения; l – толщина слоя.

Раствор, помещаемый в кювету сравнения, называют *нулевым* раствором сравнения.

По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию того или иного компонента или визуально, или при помощи фотоэлементов – приборов, превращающих световую энергию в электрическую. В соответствии с этим различают фотометрический визуальный метод анализа, называемый часто *колориметрическим*, и метод анализа с применением фотоэлементов – собственно *фотометрический* метод анализа. Фотометрический метод является объективным методом, поскольку результаты его не зависят от способностей наблюдателя в отличие от результатов колориметрического – субъективного метода.

Фотометрический метод анализа – один из самых распространённых методов физико-химического анализа из-за сравнительной простоты необходимого оборудования, особенно для визуальных методов, высокой чувствительности и возможности применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. В некоторых случаях фотометрический метод может быть применён для одновременного определения в растворе нескольких ионов, хотя его возможности ограничены.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций (как для определения основных компонентов сложных технических объектов с содержанием до 30 % определяемого компонента, так и определения микропримесей в этих объектах до 10^{-4} %). Комбинирование фотометрических методов с методами разделения (например, хроматографическим или экстракционным) позволяет повысить чувствительность определения, доведя его до 10^{-5} .

В фотометрическом анализе применяются реакции различных типов. Для определения неорганических компонентов чаще всего используют реакции образования (разрушения) окрашенных комплексных соединений. Для фотометрического определения органических компонентов чаще всего используют реакции синтеза окрашенных соединений. Реакции синтеза удобно применять и для определения некоторых неорганических компонентов, например сульфидов или нитритов. Значительно реже применяют в фотометрическом анализе реакции окисления-восстановления. Ряд фотометрических методов основан на каталитическом эффекте. Чувствительность фотометрических методов, основанных на обычных реакциях образования окрашенных соединений, имеет естественный предел. Поэтому если необходимо значительное повыше-

ние чувствительности, определяемый компонент вводят в некоторую систему в качестве катализатора. В результате каждая частица определяемого компонента приводит к образованию большого количества частиц продукта реакции. Таким образом, центральное место в фотометрическом анализе занимает химическая реакция. Время, затрачиваемое на анализ, чувствительность метода, его точность и избирательность зависят от выбора химической реакции и оптимальных условий образования окрашенного соединения. Правильное измерение светопоглощения имеет большое значение.

3.1.1.1. Выбор длины света и светофильтра в фотометрическом анализе

1. Выбирают такую спектральную область (или длину волны), в которой достигается наибольшая чувствительность и точность количественных определений (рис. 3.4). Она должна отвечать требованиям:

- высокая чувствительность элемента к выбранной длине волны;
- хорошая воспроизводимость при небольших отклонениях длины волны поглощаемого света;
- соблюдение основного закона светопоглощения.

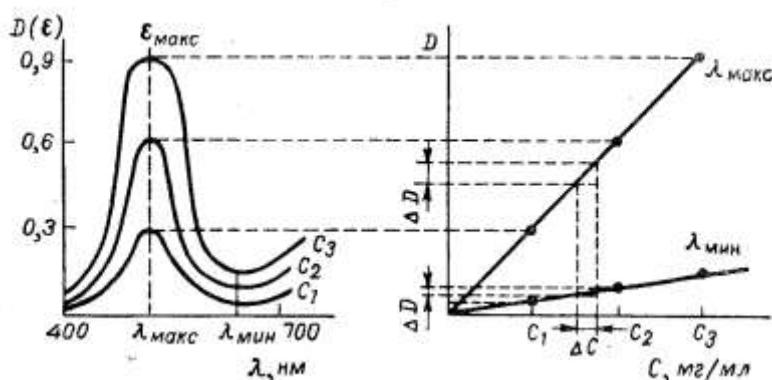


Рис. 3.4. Точность фотометрического определения при различных длинах волн

Монохроматический свет выделяют при помощи монохроматоров.

Чувствительность методов. При определении нужна объективная оценка наименьшего количества вещества, которые можно определить:

$$c_{\min} = \frac{D_{\min}}{\epsilon_{\max} l_{\max}}. \quad (3.7)$$

Если принять $D = 0,001$, $l = 1$ см, $\epsilon_{\max} = 100000$, то

$$c_{\min} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Если толщину слоя увеличить до $l = 10$, то чувствительность повысится в 10 раз, т. е. $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

На практике $D_{\min} \approx 0,01$, а $\varepsilon_{\max} = 50000$ и $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л (при $l = 1$ см).

Чтобы рассчитать наименьшее количество определяемого вещества m , запишем

$$c = \frac{m \cdot 10^3}{nVA}, \quad (3.8)$$

где n – число атомов определяемого элемента; V – конечный объем раствора; A – атомный вес элемента.

$$D = \frac{\varepsilon l m \cdot 10^3}{nVA}, \quad (3.9)$$

где $\frac{V}{l} = S$ – сечение кюветы

$$m = \frac{DS}{\varepsilon} nA \cdot 10^3, \quad (3.10)$$

где D – минимальное допустимое значение оптической плотности.

3.1.1.2. Основные приемы фотометрического анализа

Оптическую плотность, концентрацию, толщину слоя и т. д. анализируемого и стандартных растворов будем обозначать с индексами (х) и (СТ) соответственно.

Метод сравнения. Измеряют оптические плотности D_x и $D_{\text{СТ}}$ окрашенных растворов при одной толщине слоя ($l_x = l_{\text{СТ}}$). Применяя основной закон, рассчитывают концентрацию C_x :

$$D_x = \varepsilon C_x l \text{ и } D_{\text{СТ}} = \varepsilon C_{\text{СТ}} l \rightarrow C_x = C_{\text{СТ}} \frac{D_x}{D_{\text{СТ}}}. \quad (3.11)$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

Метод градуировочного графика. Измеряют оптические плотности серии стандартных растворов с известной концентрацией. Затем строят калибровочный график и определяют концентрацию C_x .

Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных

растворов и учётом влияния так называемых третьих компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.

Метод добавок. Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации, а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента и вновь измеряют оптическую плотность $D_{x+ст}$. Отсюда находим концентрацию анализируемого раствора.

$$D_x = \varepsilon l C_x; D_{x+a} = \varepsilon l (C_x + C_a);$$

$$C_x = C_a \frac{D_x}{D_{x+a} - D_x}. \quad (3.12)$$

Концентрацию анализируемого вещества в методе добавок можно найти также по графику в координатах $D_{x+a} = f(C_{ст})$. Если откладывать D_{x+a} как функцию $C_{ст}$, то получится прямая, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс даст отрезок, равный C_x .

Дифференциальный метод. Сущность в том, что D_x и $D_{ст}$ определяют не по отношению к чистому растворителю, а к раствору с концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора:

$$C_x = C_0 + F D'_x, \quad (3.13)$$

где F – фактор:

$$F = \frac{C_{ст} - C_0}{D'_{ст}} = \frac{\Delta C}{D'_{ст}}, \quad (3.14)$$

где D'_x и $D'_{ст}$ – относительные оптические плотности.

Дифференциальный метод применяют для повышения точности анализа при определении больших количеств веществ, а также для устранения мешающего влияния посторонних компонентов и исключения поглощения реактива. Этот метод можно использовать и в тех случаях, когда из-за большой концентрации растворенного вещества нарушается основной закон светопоглощения, а также, если значения оптических плотностей выходят за пределы шкалы прибора, а разбавление раствора нежелательно.

Дифференциальный метод имеет несколько вариантов: когда $C_0 < C_x$ и $C_0 > C_x$, двустороннее дифференцирование и дифференциро-

ванный метод добавок. Этот метод используется для определения основных компонентов в растворах солей, сплавов и других объектах.

3.1.1.3. Анализ смеси окрашенных веществ

Оптическая плотность смеси, содержащей ограниченное число компонентов, не взаимодействующих друг с другом, равна сумме плотностей компонентов смеси

$$D_{\lambda_i} = d_{1\lambda_i} + d_{2\lambda_i} + \dots + d_{n\lambda_i}, \quad (3.15)$$

где $d_i = \varepsilon_{i\lambda_i} l C_i$, $\varepsilon_{i\lambda_i}$ – молярный коэффициент поглощения вещества i при длине волны λ_i .

В результате получают систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{1\lambda_1} l C_1 + \varepsilon_{2\lambda_1} l C_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_1} l C_n \\ D_{\lambda_2} &= \varepsilon_{1\lambda_2} l C_1 + \varepsilon_{2\lambda_2} l C_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_2} l C_n \\ D_{\lambda_n} &= \varepsilon_{1\lambda_n} l C_1 + \varepsilon_{2\lambda_n} l C_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_n} l C_n \end{aligned} \right\}. \quad (3.16)$$

Решая эту систему уравнений, находят C_1, C_2, \dots, C_n .

Рассмотрим варианты решения этой системы уравнений.

1. Кривые поглощения обоих веществ накладываются друг на друга по всему спектру.

Пример: определить совместно содержание кобальта и никеля с помощью диэтилдитиокарбамината натрия. Концентрации C_1 и C_2 находят

$$\left. \begin{aligned} D_{\lambda_1} &= \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l \\ D_{\lambda_2} &= \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l \end{aligned} \right\}. \quad (3.17)$$

Решая систему, получим:

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \varepsilon_{1\lambda_2}} \\ C_2 &= \frac{\varepsilon_{1\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{1\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \varepsilon_{1\lambda_2}} \end{aligned} \right\}. \quad (3.18)$$

Чтобы относительная ошибка $\Delta C/C$ была наименьшей, значения D_{λ_1} и D_{λ_2} должны лежать в интервале 0,2–1, а отношения $\varepsilon_{1,\lambda_1}/\varepsilon_{2,\lambda_1}$ и $\varepsilon_{2,\lambda_2}/\varepsilon_{1,\lambda_2}$ должны быть максимальными.

2. Кривые поглощения обоих веществ реактива накладываются друг на друга по всему спектру, но нет участка длин волн, где поглощение одного компонента значительно отличается от поглощения сопутствующих компонентов и реактивов.

Выбирают участок, где $D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2}$ или $\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda_2}$ для мешающих компонентов была минимальной, а для определяемого элемента – достаточно большой

$$D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2} = lC_1 \varepsilon_{1,\lambda_1} - \varepsilon_{1,\lambda_2} = lC_1 \Delta \varepsilon_{1,\lambda_1 - \lambda_2}. \quad (3.19)$$

3. Кривые поглощения обоих веществ накладываются, но имеется участок спектра, где светопоглощением одного из них можно пренебречь

$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2,\lambda_2} \frac{D_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2,\lambda_1} \frac{D_{\lambda_2}}{l}}{\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2}}; \quad C_2 = \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2,\lambda_2} l}. \quad (3.20)$$

4. Кривые поглощения не накладываются

$$C_1 = \frac{D_{\lambda_1}}{\varepsilon_{1,\lambda_1} l} \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{D_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2,\lambda_2} l}. \quad (3.21)$$

3.1.1.4. Аппаратура, используемая в анализе

Большинство фотометров имеет набор из 10–15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы либо термопары, болометры, различные модели оптико-акустических приборов и пироэлектрические детекторы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа).

В любой фотометрической аппаратуре различаются следующие основные узлы: источник света; монохроматизатор света; кюветы; узел определения интенсивности света (рис. 3.5).

Узел источника света состоит из собственного источника света, стабилизатора напряжения и в некоторых случаях контрольных приборов – амперметра и вольтметра для контроля постоянства силы тока и напряжения. В качестве источников света в зависимости от используемой области спектра применяют: для получения света далёкой ультрафиолетовой области 220–230 нм используют водородную лампу; лампу накаливания для области ближнего ультрафиолета и видимой части спектра 320–800 нм; для получения света видимой области спектра применяют обычные лампы накаливания; для получения света инфракрасной области спектра применяют глобар-стержень из карбида кремния или штифт Нернста – стержень из смеси окислов редкоземельных элементов.

Узел кювет наименее сложный по устройству. Кюветы должны быть изготовлены из материала, хорошо пропускающего лучи света, интенсивность которых измеряется. Для лучей видимой области спектра – это стекло, для ультрафиолетовых лучей – кварц. При работе с инфракрасными лучами применяют кюветы со стенками из плавленного хлорида серебра, часто вместо растворов исследуемых веществ применяют таблетки из этих веществ с бромидом калия.

Фотометр фотоэлектрический (фотоэлектроколориметр) КФК-3 (рис. 3.6) предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных растворов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности вещества и определения концентрации вещества в растворах.

С помощью колориметра измеряются также коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

Компактный быстродействующий **спектрофотометр** типа СФ-2000 (рис. 3.7) для жидких и твердых прозрачных образцов, управляемый IBM-совместимым компьютером. С его помощью можно производить: анализы индивидуальных веществ и многокомпонентных систем; определение концентрации аналитов в биологических жидкостях; контроль содержания неорганических соединений в воде; контроль воздуха рабочей зоны; контроль содержания химических веществ в почве; контроль пищевых продуктов.

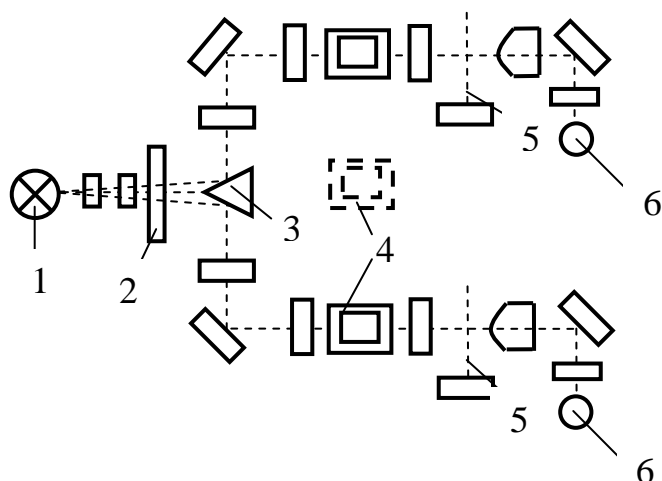


Рис. 3.5. Оптическая схема фотоэлектрического колориметра:

*1 – источник света, 2 – светофильтр,
3 – призма, 4 – кюветы, 5 – измерительная
диафрагма, 6 – фотоэлементы*



Рис. 3.6. Фотоколориметр КФК-3

Использование многоэлементных приемников на базе ПЗС-линеек позволило реализовать мгновенную, высокостабильную, качественную регистрацию спектров от УФ до ИК области спектра. Прибор работает под управлением ЭВМ типа IBM PC, информация выводится на монитор и печатающее устройство. Оптическая схема прибора не имеет подвижных элементов, что повышает метрологические характеристики, ускоряет и улучшает процесс измерений.



Рис. 3.7. Спектрофотометр СФ-2000

Недостаток приборов – отсутствие монохроматора, что приводит к потере селективности измерений. Достоинства фотометров – простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05–3,0, что позволяет определять элементы и их соединения в широком интервале – от 10^{-6} до 50 % по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений существенное значение имеют подбор реагентов, образующих интенсивно окрашен-

ные комплексные соединения с определяемыми веществами, выбор состава растворов и условий измерений.

3.1.1.5. Нефелометрия и турбидиметрия

В нефелометрическом и турбидиметрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии (рис. 3.8).

Термин рассеяние применительно к взаимодействию излучательной энергии с веществом описывает разнообразные явления.

Электромагнитная теория рассеяния в ограниченных областях допускает упрощения: различают релеевское рассеивание (частицы малы по сравнению с длиной волны) и рассеяние Тиндаля (для крупных частиц). В обоих случаях длина волны падающего на образец света не изменяется (в отличие от комбинационного).

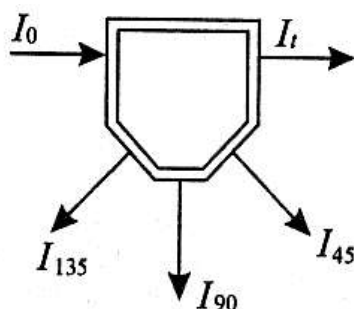


Рис. 3.8. Схема рассеяния света

Измерения проводят в основном в видимом спектре. Пробу освещают интенсивным потоком I_0 , а затем как в молекулярной абсорбционной спектроскопии измеряют I_t прошедшего излучения, то с ростом числа частиц отношение I_t/I_0 уменьшается, а отношение I_{90}/I_0 увеличивается.

Метод, в котором используют линейное измерение, называют турбидиметрией, а метод измерения под углом 90° и других называют нефелометрией.

В турбидиметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = KNl, \quad (3.22)$$

где S – мутность; K – коэффициент пропорциональности; l – длина пути; N – число рассеивающих частиц в миллилитре.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, то используют излучения голубой или ультрафиоле-

товой области. Для окрашенных систем оптимальную длину подбирают экспериментально.

Для нефелометрии используют соотношение

$$I = K_{\alpha} c I_0, \quad (3.23)$$

где K – эмпирическая константа системы; α – это угол, при котором проводят измерения; c – концентрация.

Мутномеры (нефелометры) имеют уникальную цветокомпенсирующую оптику (рис. 3.9) – со сменными светофильтрами, позволяющими измерять мутность с максимальной точностью практически во всем диапазоне, определять цветность, а также поглощение и пропускание.



Рис. 3.9. Лабораторный мутномер 2100 N

Контрольные вопросы

1. Что называют коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах изменяются эти величины?
2. Какими уравнениями выражается основной закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера?
3. Действие каких факторов может привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?
4. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения? Какие факторы на него влияют: а) длина волны проходящего света; б) температура; в) концентрация раствора; г) природа вещества?
5. Что называют спектром поглощения вещества, и в каких координатах его можно представить?
6. В чем сущность метода градуировочного графика и каковы его особенности?
7. Какова сущность метода добавок? Как рассчитывается концентрация определяемого вещества этим методом с помощью графика?
8. На чем основано фотометрическое определение смеси окрашенных веществ без их предварительного разделения?
9. Назовите фотометрические приборы, предназначенные для работы: а) в видимом; б) в ультрафиолетовом; в) в инфракрасном участке спектра.

10. В каком спектральном интервале в качестве источника света используют лампу накаливания, водородную лампу, штифт Нернста, ртутную лампу?
11. «Нефело» в переводе с греческого означает «облако». Почему так называют этот метод анализа?
12. На чем основаны методы нефелометрии и турбидиметрии?
13. От каких экспериментальных условий зависит точность измерения оптической плотности мутных растворов?
14. Почему нефелометрические измерения проводят в монохроматическом свете?
15. Как связаны интенсивность света, прошедшего через суспензию, с концентрацией анализируемого вещества в методе турбидиметрии?
16. Какое расчетное соотношение лежит в основе нефелометрического метода анализа?
17. Какие условия нужно соблюдать для обеспечения необходимой точности турбидиметрических и нефелометрических определений?

3.1.2. Атомно-абсорбционная спектроскопия

3.1.2.1. Основы метода

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами.

Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния (рис. 3.10). Этим переходам в атомных спектрах соответствуют резонансные линии, характерные для данного элемента.

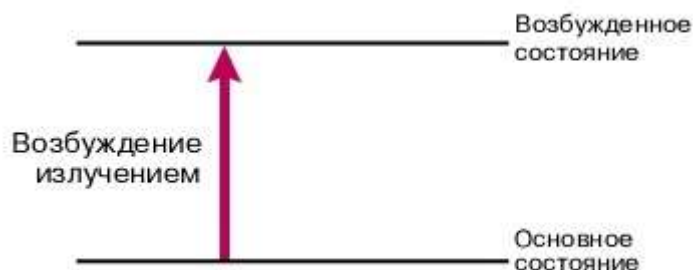


Рис. 3.10. Поглощение атомом кванта света и переход на другой уровень

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность. Величина оптической плотности атомного пара (A) в соответствии с основным законом светопоглощения

прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц (C_{am}) – атомов определяемого элемента

$$A = k_{AT} l C_{AT}, \quad (3.24)$$

где k_{AT} – коэффициент поглощения света свободными атомами; l – длина оптического пути.

При постоянных условиях атомизации и заданном режиме работы прибора C_{am} прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе (C):

$$A = k/C, \quad (3.25)$$

где k – коэффициент, включающий в себя k_{AT} и коэффициент перехода от C_{AT} к C ; k – коэффициент пропорциональности является сугубо эмпирической величиной, которая зависит от условий анализа и находится опытным путем (градуировка).

В количественном анализе применяют методы внешних стандартов (градуировочного графика) и добавок.

Чувствительность 10^{-6} – 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} – 10^{-7} % масс. в электротермическом вариантах.

Диапазон от нескольких сотых до 1,2 единиц оптической плотности.

Погрешности в основном связаны со способом измерения – по разности между интенсивностями падающего и прошедшего излучение. В малых плотностях разность мала и погрешность велика.

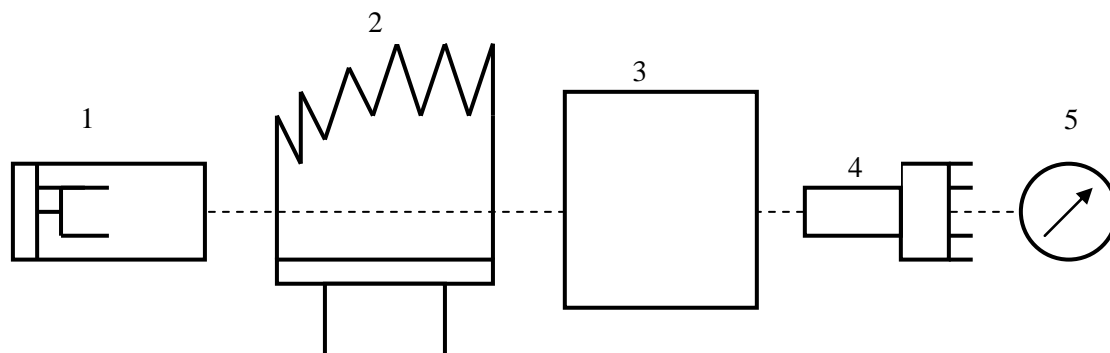
В областях высоких оптических плотностей погрешности связаны с отклонениями от основного закона светопоглощения, из-за недостаточной монохроматичности излучения источника и влияния рассеянного света, а также неоднородностью поглощающей среды. Малый диапазон определения является существенным недостатком.

Атомно-абсорбционный анализ применяют для определения около 70 элементов. Не определяют неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (длина волны меньше 190 нм). Методы атомно-абсорбционного анализа применяют также для измерения таких величин, как коэффициент диффузии атомов в газах, температур газовой среды, теплот испарения элементов; для исследования процессов, связанных с испарением и диссоциацией соединений.

3.1.2.2. Аппаратура, используемая в анализе

Атомно-абсорбционные спектрометры – это прецизионные высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию ре-

зультатов измерения, принципиальная схема которых представлена на рисунке 3.11.



*Рис. 3.11. Основные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра:
1 – источник излучения (лампа с полым катодом); 2 – атомизатор (пламя);
3 – монохроматор с входной и выходной щелью; 4 – фотоумножитель; 5 – регистрирующее и показывающее устройство*

Перевод анализируемого объекта в атомизированное состояние и формирование поглощающего слоя пара определенной и воспроизводимой формы осуществляется в атомизаторе.

В атомно-абсорбционной спектроскопии роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, а не в возбуждении атомов. Поэтому рабочий диапазон температур 800–3000 °С.

Основные типы источников атомизации: пламена и электротермические атомизаторы.

В атомно-абсорбционной спектроскопии используют различные варианты щелевых горелок (рис 3.12), в которых пламя имеет форму вытянутой узкой щели. Тем самым обеспечивается большая длина оптического пути и увеличение аналитического сигнала.

Используются различные газовые смеси:

- светильный газ – воздух (1500–1800 °С);
- ацетилен – воздух (2200–2300 °С);
- ацетилен – N₂O (2700–2950 °С).

Преимущество – высокая стабильность.

Недостаток – низкая эффективность атомизации.

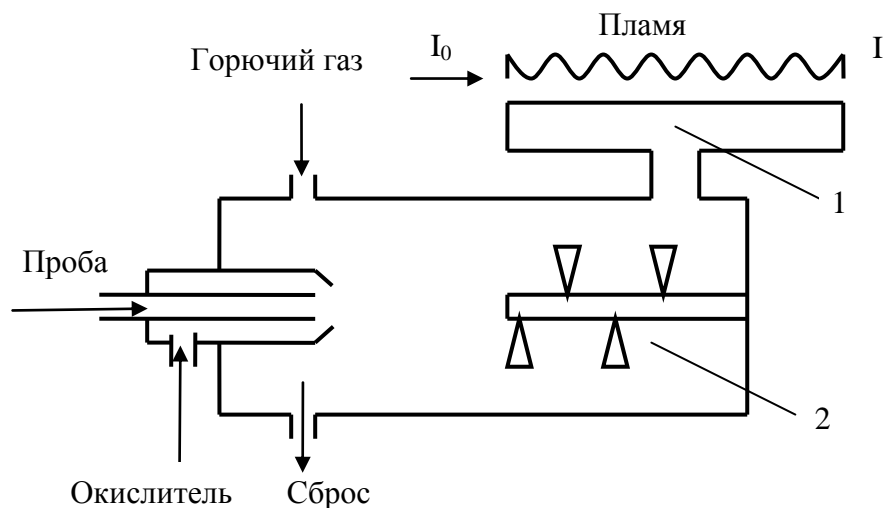


Рис. 3.12. Схема щелевой горелки: 1 – щель горелки, 2 – крыльчатка, для перемешивания компонентов

Электротермические атомизаторы (рис. 3.13) представляют собой небольшую трубку (длина несколько см., внутренний диаметр до 1 см), обычно графитовую, нагреваемую электрическим током большой силы.

Жидкие пробы вводят микрошприцем. Возможен анализ твердых проб.

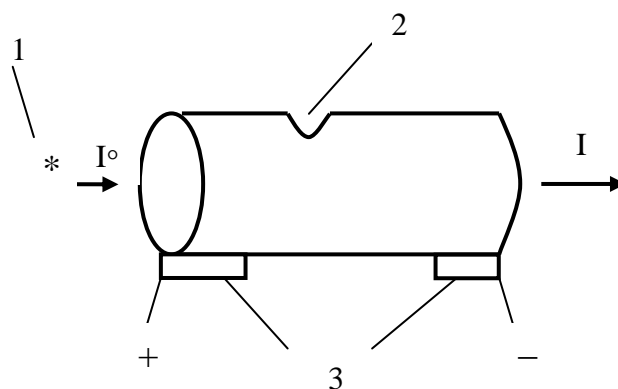


Рис. 3.13. Атомизатор: 1 – источник излучения, 2 – отверстия для ввода пробы, 3 – электрические контакты

Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в инертный газ – обычно аргон высокой чистоты.

Преимущество – повышение чувствительности вследствие эффективности атомизации, так как проба долгое время находится в атомизаторе и графит – как восстановитель облегчает диссоциацию оксидов многих элементов. Снижается необходимый объем пробы. Становится возможным вести наблюдения в УФ-области, в которой находятся интенсивные линии поглощения ряда неметаллов (фосфор, мышьяк).

В качестве источника излучения используют лампы с полым катодом (рис. 3.14) и безэлектродные разрядные лампы. Они являются источником линейчатых монохроматических спектров.

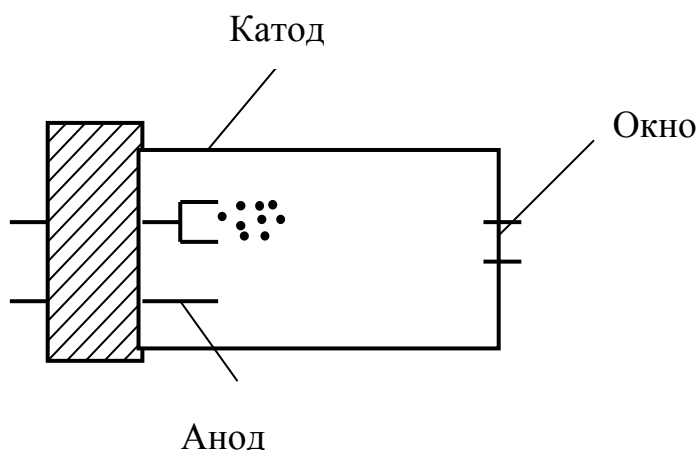


Рис. 3.14. Лампа с полым катодом

Лампа с полым катодом представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под низким давлением. Катод изготовлен из чистого металла. При подаче напряжения возникает тлеющий разряд с образованием положительных ионов газа – наполнителя. Ионы бомбардируют катод, выбивая атомы металла в газовую среду. Там эти атомы возбуждаются и испускают излучение, характерное для этого элемента. Из спектра с помощью дифракционного монохроматора выделяют наиболее интенсивную линию и используют ее для атомно-абсорбционной спектроскопии.

В безэлектродной лампе происходит аналогичный процесс. Помещается в лампу небольшое количество чистого вещества и возбуждается микроволнами (определяют неметаллы (As, Se, Te, P) и летучие металлы (Hg, Pb, Cs)).

Недостаток – их узкая специализация.

В современных приборах стали использовать лазеры и мощные ксеноновые лампы.

При атомно-абсорбционном анализе необходимо исключить наложение излучения атомизатора на излучение источника света, учесть возможное изменение яркости последнего, спектральные помехи в атомизаторе, вызванные частичным рассеянием и поглощением света твердыми частицами и молекулами посторонних компонентов пробы.

Спектральными помехами является *излучение фона*. Его компенсируют модулятором (рис. 3.15) – поток излучения направляют на пробу

периодическими импульсами, при этом остаточное излучение отсекается от основного.

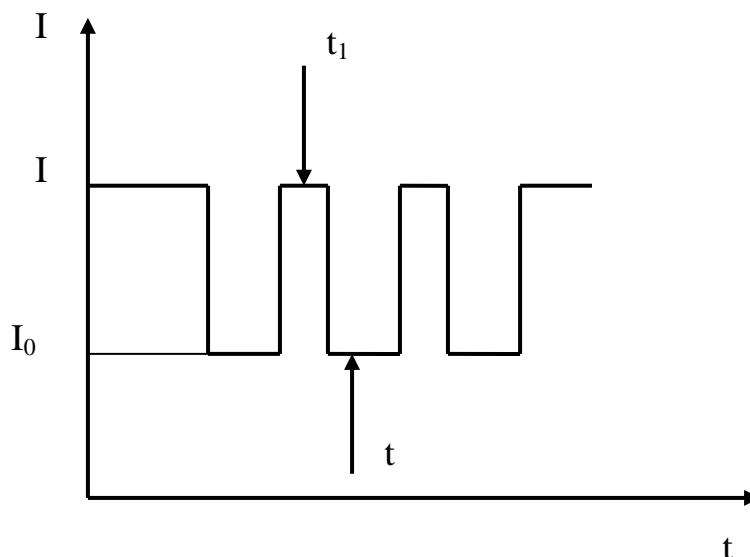


Рис. 3.15. Сигнал модулятора

Поглощение фона. Коррекция фонового поглощения основана на эффекте Зеемана: источник излучения или атомизатор помещают между полюсами сильного электромагнита. При наложении магнитного поля линии испускания и поглощения свободных атомов смещаются, а положение полос фона остается прежним.

Спектральные помехи, как *наложение линий* невозможны в атомно-абсорбционной спектроскопии, так как спектры очень бедны линиями поглощения.

Физико-химические помехи: неполнота атомизации и ионизации.

Способ борьбы: регулирование температурного режима атомизации и применение спектроскопических буферов (рис. 3.16).

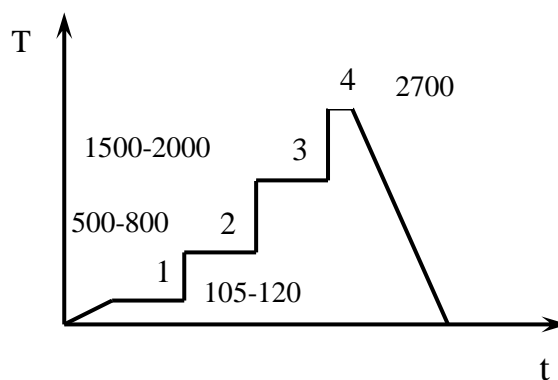


Рис. 3.16. Программирование

Один из таких методов – метод программирования температуры:

1. Высушивание 105–120 °С (испарение растворителя).
2. Озоление 500–800 °С (удаляются все более летучие компоненты).
3. Атомизация 1500–2000 °С (измеряют аналитический сигнал).
4. Отжиг 2700 °С (регенерация атомизатора).

Пробу помещают в атомизатор. Затем постадийно проводят нагрев, как показано на рис. 3.15.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность атомно-абсорбционного анализа? Что является аналитическим сигналом в этом методе?
2. Какие достоинства и недостатки характерны для метода атомно-абсорбционного анализа?
3. Почему величина аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционного анализа меньше подвержена влиянию случайных колебаний в работе прибора, чем в эмиссионной спектроскопии?
4. Какие особенности имеют источники излучения в методе атомно-абсорбционного анализа?
5. Что ограничивает применение метода атомно-абсорбционного анализа в целях качественного анализа?
6. Почему метод атомно-абсорбционной спектроскопии практически не используют для определения щелочных металлов?
7. Можно ли методом атомно-абсорбционной спектроскопии определить одновременно 2–3 элемента в их смеси? Что для этого необходимо?
8. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционного спектрофотометра.

3.2. Эмиссионный спектральный анализ

Эмиссионный спектральный анализ представляет собой метод определения качественного и количественного химического состава вещества по спектрам излучения атомов и молекул.

Эмиссионная спектроскопия противоположна абсорбционной спектроскопии. Электроны образца переводятся на очень высокие энергетические уровни одним из многочисленных методов (электрическим разрядом, нагревом, излучением лазера и т. д.). При возвращении на более низкие уровни электроны испускают свет (рис. 3.17).

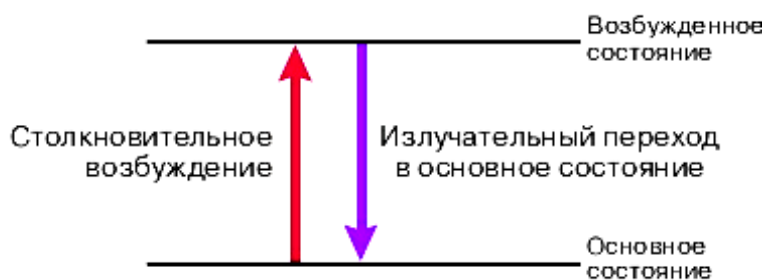


Рис. 3.17. Эмиссия атомом кванта света

Собирая этот свет и пропуская его через призму, можно получить спектр. Следует отметить, что спектры поглощения и испускания одного и того же вещества будут иметь линии на одинаковых длинах волн. В спектре поглощения эти линии будут черными на цветном фоне, тогда как в спектре испускания они будут цветными на темном фоне.

Атомные спектры элементов состоят из отдельных линий, так как в излучении атомов имеются только некоторые определенные волны (рис. 3.18, а). В излучении раскаленных твердых или жидких тел присутствует свет любой длины волны. Отдельные линии в спектральном аппарате сливаются друг с другом. Такое излучение имеет сплошной спектр (рис. 3.18, в). Молекулярные спектры испускания веществ, которые не распались при высокой температуре, являются полосатыми (рис. 3.18, б). Каждая полоса образована большим числом близко расположенных линий.

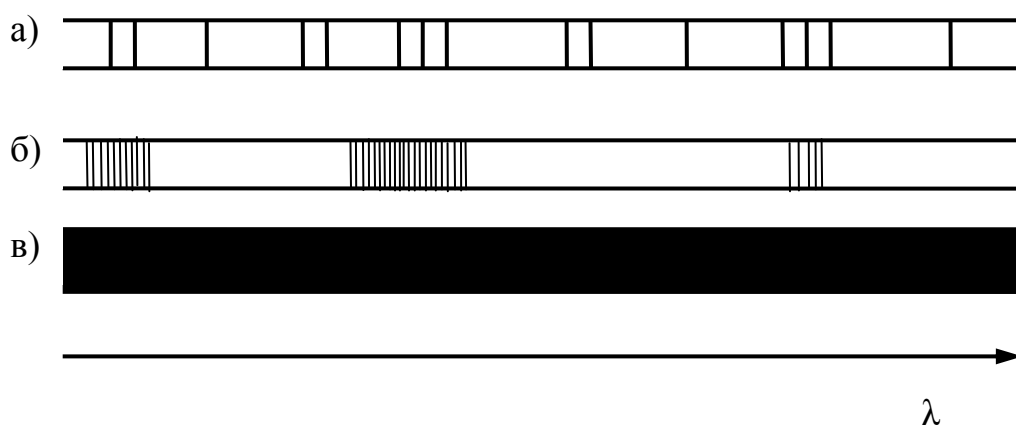


Рис. 3.18. Типы спектров: а – линейчатый; б – полосатый; в – сплошной

Наиболее темным местам в спектре соответствует наибольшая интенсивность света (негативное изображение).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) – метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе в области длин волн 150–800 нм.

Спектры наблюдают на специальных оптических приборах, сжигая исследуемые пробы при высоких температурах (газовое пламя, электрическая дуга постоянного и переменного тока, высоковольтная искра и т. п.). При сжигании проб происходит испарение и диссоциация исследуемых веществ на атомы и ионы, которые, находясь в возбужденном состоянии, дают спектры излучения. Каждый элемент имеет свой спектр с характерными линиями определенной длины волны.

Сравнивая интенсивность спектральных линий элементов пробы с интенсивностью тех же линий в спектре эталонов (стандартов) с известной концентрацией, производят количественные измерения состава пробы.

Виды эмиссионного спектрального анализа:

1. Визуальный анализ.
2. Фотографический (качественный анализ на спектропроекторе, количественный анализ на микрофотометрах).
3. Фотоэлектрический анализ (содержание вещества определяют сравнением фототоков от двух приемников, освещаемых отдельными спектральными линиями (аналитической парой)). Результат сразу указывается на шкале.

Чувствительность и точность АЭСА зависят главным образом от физических характеристик источников возбуждения спектров – температуры, концентрации электронов, времени пребывания атомов в зоне возбуждения спектров, стабильности режима источника и т. д. Для решения конкретной аналитической задачи необходимо выбрать подходящий источник излучения, добиться оптимизации его характеристик с помощью различных приемов – использование инертной атмосферы, наложение магнитного поля, введение специальных веществ, стабилизирующих температуру разряда, степень ионизации атомов, диффузионные процессы на оптимальном уровне и т. д.

Основные области применения – анализ состава металлов и сплавов в металлургии и машиностроении, исследование геологических образцов и минерального сырья в горнодобывающей промышленности, анализ вод и почв в экологии, анализ моторных масел и других технических жидкостей на примеси металлов с целью диагностики состояния машин и механизмов.

3.2.1. Происхождение эмиссионных спектров

В нормальном состоянии атомы имеют минимальную энергию E_0 и не излучают. При внешнем воздействии получают E_1 .

Освобожденная энергия имеет вид

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (3.26)$$

Число спектров определяется строением атома. Интенсивность спектральных линий зависит от вероятности перехода и от числа атома

$$I_{mn} = h\lambda_{mn} A_{mn} \frac{g_m}{g_n} N_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (3.27)$$

где I_{mn} – интенсивность спектральных линий; A_{mn} – вероятность перехода с уровня m на n , g_m и g_n – статистические веса верхнего и нижнего состояния энергии; N_0 – общее число атомов; E_m – энергия верхнего состояния; k – константа Больцмана; T – температура источника возбуждения.

Из формулы (3.27) следует:

- 1) чем больше A_{mn} , тем больше I_{mn} ;
- 2) число возбужденных атомов снижается при переходе с более высоких энергий;
- 3) температура источника определяет соотношение интенсивности отдельных линий и весь спектр в целом.
- 4) E_m верхнего уровня атома является основным фактором, определяющим интенсивность спектральных линий.

Чем ниже уровень и меньше требуется энергии для возбуждения, тем больше будет интенсивность сигнала. Спектральные линии дают также ионизованные атомы, молекулы двух- и трехатомные.

Пример: спектр излучения радикала CN^\bullet используют для обнаружения углерода, CaF^\bullet – для обнаружения фтора.

3.2.2. Источник возбуждения

Возбуждение спектров элементов происходит при введении исследуемых образцов в зону высокой температуры или сильного электрического поля.

Источники: пламя, электрическая дуга, искра, импульсный и электровакуумный разряд.

В пламени светильного газа или водорода при 2000–3000 °С возбуждаются спектры элементов с низкими потенциалами возбуждения (такое пламя используют при анализе растворов и эмульсий в пламен-

ных фотометрах для определения калия, лития, натрия при массовых анализах).

Дуговой разряд с температурой 5000–7000 °С позволяет вести анализ непроводящих ток и тугоплавких образцов. В высоковольтной искре (10000–16000 В) с температурой 7000–15000 °С возбуждаются атомы с высоким потенциалом ионизации и возбуждения.

Импульсный и электровакуумный разряды используют для возбуждения атомов инертных газов и высоко ионизированных атомов.

Искровые и дуговые спектры одних и тех же элементов отличаются: во-первых, линиями ионов; во-вторых, линиями нейтральных возбужденных атомов.

3.2.3. Качественный анализ

Устанавливают наличие определенных элементов в пробе либо определяют все элементы, находящиеся в пробе неизвестного состава.

Измерение длин волн спектральных линий (рис. 3.19):

1. Сравнивают полученный спектр с известным спектром. Часто используют для этого спектр железа, с хорошо изученными в нем спектральными линиями. Существуют специальные атласы.

2. Находят длины волн методом интерполяции по длинам волн двух известных спектральных линий.

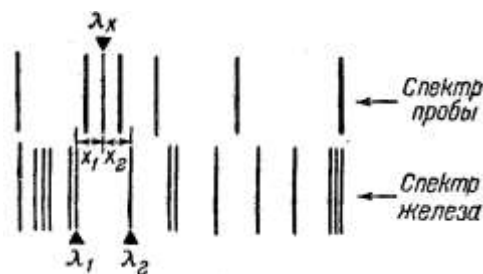


Рис. 3.19. Определение длины волны спектральных линий методом интерполяции

Расстояния x_1 и x_2 измеряют либо линейкой на спектрограмме, либо при помощи измерительного микроскопа.

Часто пробу сравнивают с эталоном, в котором вещество содержит элемент без мешающих определению примесей.

3.2.4. Количественный анализ

Интенсивность спектральной линии прямо пропорциональна числу возбужденных частиц. Общее число атомов прямо пропорционально концентрации элемента в пробе. Таким образом, интенсивность эмисси-

онной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента.

В реальных условиях АЭСА используется формула Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b,$$

где a – некоторая постоянная; b – постоянный коэффициент, зависящий от энергетических переходов, обусловленный излучением данной спектральной линии; определяет угол наклона градуировочного графика контролируемого элемента.

Логарифмируя, получим линейную зависимость абсолютной интенсивности:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (3.28)$$

Для более точного определения находят относительную интенсивность, понимая под ней отношение спектральной линии к линии сравнения, которая в пробе не изменяется.

Такие пары линий называют *гомологическими*.

В фотографических методах интенсивность спектральных линий измеряется почернением, которые они вызывают на спектрограмме (рис. 3.20),

$$S = f(I, t),$$

где I – интенсивность; t – время действия света.

Для участка ВС используется формула

$$S = \gamma \lg(I t^P) - \gamma \gamma', \quad (3.29)$$

где γ – тангенс угла наклона; γ' – инерция пластинки; P – константа Шварцшильда.

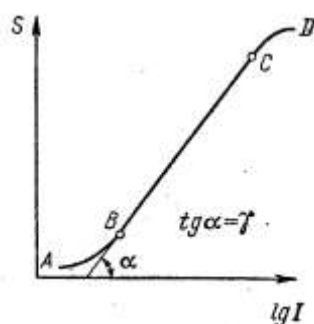


Рис. 3.20. Характеристическая кривая фотографической пластинки: АВ – область недодержки; ВС – прямолинейный участок; CD – область передержки

Определяют относительную интенсивность двух спектральных линий одного спектра.

$$t_1 = t_2 \Rightarrow S_1 - S_2 = \mu g \frac{I_1}{I_2}. \quad (3.30)$$

Почернение измеряют микрофотометром фотоэлектрическим. Строят график $\Delta S = f(C)$. В методе $\Delta S = S_1 - S_2$, где S_1 – примеси, S_2 – сравнения трех эталонов и пробы. Пользуясь графиком, находят C элемента в пробах.

3.2.5. Схема проведения АЭСА

Для того чтобы вещество излучало свет, необходимо передать ему дополнительную энергию. Атомы и молекулы анализируемого вещества переходят тогда в возбужденное состояние. Возвращаясь в обычное состояние, они отдают избыточную энергию в виде света. Характер света, излучаемого твердыми телами или жидкостями, обычно очень мало зависит от химического состава и поэтому его нельзя использовать для анализа. Совсем другой характер имеет излучение газов. Оно определяется составом анализируемой пробы. В связи с этим при эмиссионном анализе перед возбуждением вещества его необходимо испарить.

Принципиальная схема эмиссионного спектрального анализа представлена на рисунке 3.21.

Испарение и возбуждение осуществляют в источниках света, в которые вводится анализируемая проба. Высокая температура в источниках света приводит к распаду молекул большинства веществ на атомы. Поэтому эмиссионные методы служат, как правило, для атомного анализа и только очень редко для молекулярного.

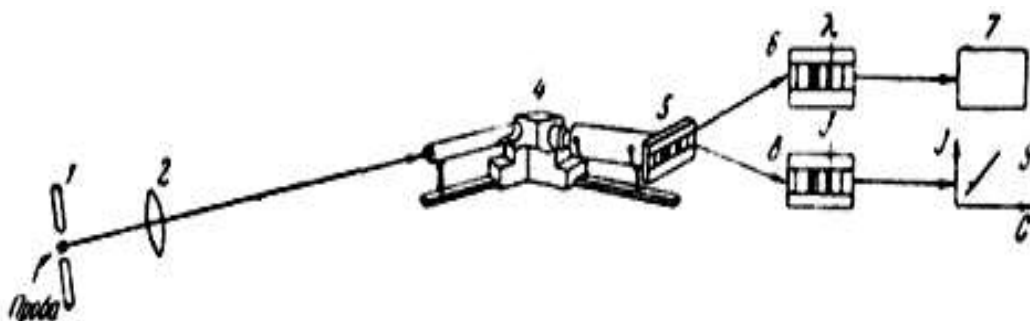


Рис. 3.21. Принципиальная схема эмиссионного спектрального анализа: 1 – источник света; 2 – осветительный конденсор; 3 – кювета для анализируемой пробы; 4 – спектральный аппарат; 5 – регистрация спектра; 6 – определение длины волны спектральных линий или полос; 7 – качественный анализ пробы с помощью таблиц и атласов; 8 – определение интенсивности линий или полос; 9 – количественный анализ пробы по градуировочному графику

Излучение источника света складывается из излучения атомов всех элементов, присутствующих в пробе. Для анализа необходимо выделить излучение каждого элемента. Это осуществляют с помощью оптических приборов – спектральных аппаратов, в которых световые лучи с разными длинами волн отделяются в пространстве друг от друга.

Основными частями спектрального прибора (рис. 3.22) являются: входная щель S , освещаемая исследуемым излучением; объектив коллиматора O_1 , в фокальной плоскости которого расположена входная щель S ; диспергирующее устройство D , работающее в параллельных пучках лучей; фокусирующий объектив O_2 , создающий в своей фокальной поверхности P монохроматические изображения входной щели, совокупность которых и образует спектр.

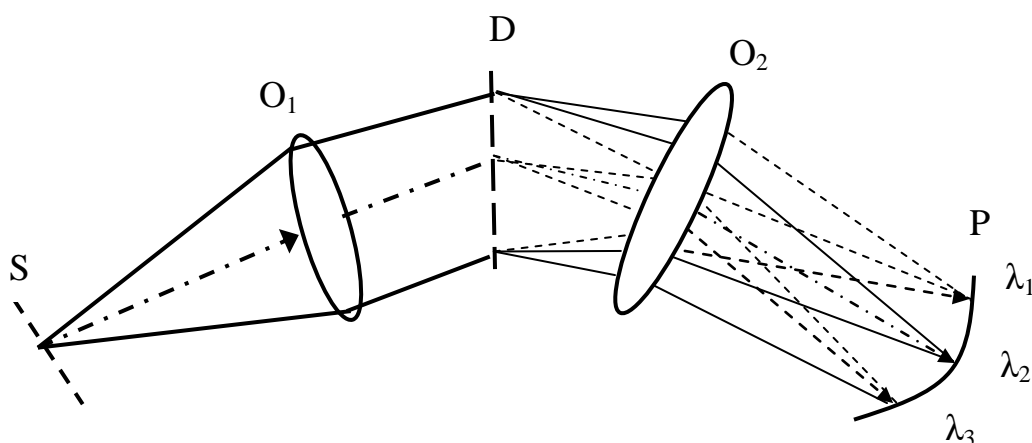


Рис. 3.22. Принципиальная оптическая схема спектрального прибора
($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$)

В качестве диспергирующего элемента используют, как правило, либо призмы, либо дифракционные решетки.

Свет, разложенный в спектральном аппарате в спектр, можно рассматривать визуально или зарегистрировать с помощью фотографии или фотоэлектрических приборов. Конструкция спектрального аппарата зависит от метода регистрации спектра.

3.2.6. Аппаратура, используемая в анализе

Для визуального наблюдения спектров служат спектроскопы – стилоскопы и стилометры.

3.2.6.1. Принцип работы универсального стилоскопа

Анализ с помощью стилоскопа (рис. 3.23) заключается в следующем. Между анализируемым образцом и электродом зажигается электрическая дуга или искра, и ее излучение направляется однолинзовым

осветителем в щель стилоскопа. Наблюдатель рассматривает в окуляре спектр анализируемого сплава.

Оптическая схема стилоскопа построена по автоколлимационной схеме. Свет от дуги 1 в стилоскопе призмой 4 направляется на линзу 5, которая формирует изображение источника на пластинку 6 со щелью, установленной в фокальной плоскости объектива 7. Далее в стилоскопе универсальном параллельный пучок света попадает на диспергирующие призмы 8, 9. Большой катет призмы 9 посеребрен, поэтому лучи отражаются от него, проходя в обратном направлении через призмы на объектив, затем призмой 10 направляются в окуляр 11, где и наблюдается спектр. Для защиты призмы 4 от атмосферных паров, пыли и брызг расплавленного металла в стилоскопе используются постоянное защитное стекло 3 и сменное защитное стекло 2.

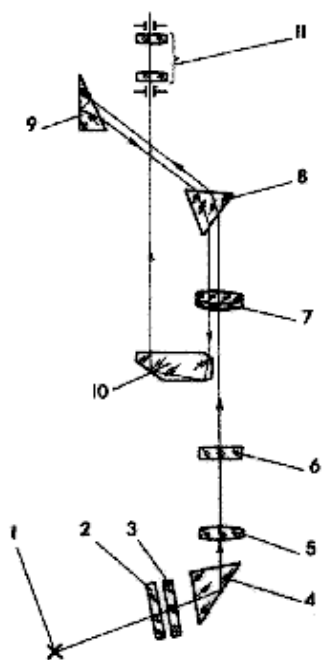


Рис. 3.23. Оптическая принципиальная схема стилоскопа универсального и внешний вид: 1 – свет от дуги; 2 – сменное защитное стекло; 3 – постоянное защитное стекло; 4 – призма; 5 – линза; 6 – пластинка со щелью; 7 – объектив; 8, 9 – диспергирующие призмы; 10 – призма; 11 – окуляр

Стилоскоп предназначен для быстрого визуального качественного и сравнительного количественного спектрального анализа черных и цветных сплавов в видимой области спектра. Он обеспечивает проведение анализов в стационарных и полевых условиях, высокую надежность работы, удобство эксплуатации. Стилоскоп позволяет классифицировать скрап и металлолом, разбраковывать материалы по маркам на

складах металла и полуфабрикатов, контролировать марки материала готовых деталей и изделий.

3.2.6.2. Принцип работы спектрографа

Спектрограф предназначен (рис. 3.24) для спектрального анализа металлов, сплавов, руд, минералов, химических препаратов, а также для различных других спектральных исследований.



Рис. 3.24. Спектрограф «ИСП-30»

Спектрограф снабжен реле времени, которые дают возможность автоматически выдерживать время обжига и экспозиции, осуществлять подъем и опускание кассеты, и получения фотографических спектральных линий.

3.2.6.3. Принцип работы микрофотометра

Для расшифровки используют различные приборы. Например: спектропроектор, микроскоп типа МИР-12 (измеряет расстояния между линиями), микрофотометр (рис. 3.25).



Рис. 3.25. Микрофотометр ИФО-463

Микрофотометр предназначен для измерения оптической плотности и коэффициента пропускания нейтральных фильтров, спектрограмм, рентгенограмм и других прозрачных объектов.

Принцип действия микрофотометра основан на преобразовании светового потока, прошедшего через фотометрируемый участок исследуемого образца, в пропорциональный ему фототок. Фототок преобразуется измерительно-регистрирующей системой в значения оптической

плотности или коэффициента пропускания. Эти значения отражаются на цифровом табло микрофотометра.

Контрольные вопросы

1. Почему атомные спектры имеют линейчатый характер?
2. Каковы достоинства и недостатки средств возбуждения: а) пламени; б) электрической дуги; в) конденсированной искры; г) индуктивно-связанной плазмы?
3. Какие приемники спектра (рецепторы) используют в эмиссионной спектроскопии?
4. Каковы достоинства и недостатки фотопластинки как рецептора?
5. Как выполняется качественный спектральный анализ?
6. На чем основаны методы количественного спектрального анализа?
7. Как зависит интенсивность спектральных линий от условий возбуждения?

3.3. Фотометрия пламени

Метод основан на излучении (эмиссионный метод) и поглощении (абсорбционный метод) световой энергии атомами элементов в пламени (рис. 3.26).

Сущность метода заключается в следующем: раствор пробы в пламени переходит в парообразное состояние; атомы определяемого элемента поглощают свет от источника или сами испускают излучение, которое фиксируется фотоэлементом, фототок измеряется гальванометром. Величина фототока зависит от концентрации определяемого компонента.

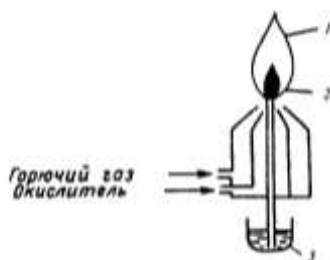


Рис. 3.26. Схема пламенного атомизатора: 1 – пламя; 2 – распыленная проба; 3 – проба

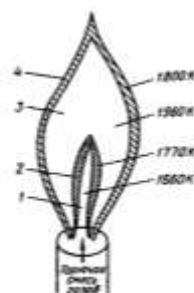


Рис. 3.27. Распределение температуры по зонам для атомно-эмиссионной спектроскопии пламени смеси светильного газа с воздухом:
1 – восстановительная зона; 2 – внутренний конус; 3 – окислительная зона; 4 – внешний конус

Пламена разных горючих газов, используемые в горелке, имеют разную температуру, которая снижается при вводе раствора (рис. 3.27). Также пламя имеет свои спектры излучения, которые мешают определению, особенно в ультрафиолетовой области (306÷330 нм).

Эмиссионная фотометрия пламени (ЭФП) является незаменимым методом определения щелочных металлов, которые, благодаря низким значениям энергии возбуждения, имеют в спектрах резонансные линии в видимой области спектра. Преимущество: высокая стабильность и воспроизводимость.

Большое значение в методе имеет ионизация и диссоциация соединений в пламени, которые влияют на чувствительность метода, а также распыление пробы:

$$1. \quad \text{Степень диссоциации} \quad \alpha = \frac{1}{1 + P_x / K_{\text{дисс}}}. \quad (3.31)$$

Диссоциация полная, когда $P_x / K_{\text{дисс}} < 0,01$. P_x – парциальное давление элемента, которое взаимодействует с атомами определяемого компонента.

$$2. \quad K_{\text{и}} = \frac{P_{\text{Me}^+} P_{\text{e}^-}}{P_{\text{Me}}} \text{ и } \chi = \frac{P_{\text{Me}^+}}{P} - \text{степень ионизации}; \quad (3.32)$$

$$\chi = -\frac{K_{\text{и}}}{2P} + \frac{K_{\text{и}}}{2P} \sqrt{1 + \frac{4P}{K_{\text{и}}}}.$$

При $P/K_{\text{и}} \geq 1000$ можно пренебречь χ .

3. *Распыление.* Анализируемый раствор распыляют чаще всего при помощи струи сжатого воздуха, или другого газа, используя специальный распылитель. Хорошие распылители позволяют получить капли меньше 10 мкм.

$$\text{Диаметр капель } D_{\text{ср}} = \frac{585\sigma^{0,5}}{W\rho^{0,5}} + 507 \left(\frac{\eta}{\sigma\rho} \right)^{0,45} \left(\frac{1000G}{V} \right)^{1,5}, \quad (3.33)$$

где W – скорость потока газа относительно раствора м/сек; G и V – скорость газа и жидкости мл/сек; σ – поверхностное натяжение раствора дин/см; ρ – плотность раствора г/см³; η – коэффициент вязкости.

η и σ зависят от температуры, поэтому растворы, анализируемые и стандартные, должны иметь одну температуру, а при анализе органических жидкостей и одинаковую вязкость.

3.3.1. Чувствительность анализа

Чувствительность анализа характеризуется абсолютной и относительной чувствительностью

$$A = V C t,$$

где V – скорость подачи вещества (мл/мин); t – время измерения сигнала; C – концентрация; A – наименьшее количество вещества, которое необходимо ввести в пламя, чтобы надежно зарегистрировать излучение или поглощение атомами этого вещества.

Относительная чувствительность – наименьшая концентрация вещества в растворе, при которой надежно регистрируется наименьший сигнал (I – интенсивность)

$$I_{\min} = 2\sigma,$$

где σ – средняя квадратичная ошибка измерений. При абсорбционных измерениях определяют оптическую плотность D_{\min}

$$D_{\min} = 2\Delta D = 1,74 \frac{\Delta I_0}{I_0}. \quad (3.34)$$

Величина D_{\min} зависит от конструкции спектрофотометра, флуктуации пламени и колеблется в интервале 0,002–0,020.

3.3.2. Количественное определение элементов

Эмиссионный метод применяется для определения легко возбуждаемых элементов (потенциал возбуждения ≤ 4 эВ), имеющих потенциал ионизации не более 8 эВ.

При $T = \text{const}$ интенсивность излучения I прямо пропорциональна концентрации C определяемого элемента (рис. 3.28). Однако такая зависимость существует лишь в определенных областях концентрации.

Прямолинейность $I = f(C)$ нарушается вследствие явлений самопоглощения, ионизации, образования в пламени газообразных или труднораспространяемых соединений.

Так же влияет состав анализируемого раствора, степень его распыления и качество пламени. Поэтому рабочий прямолинейный участок калибровочного графика (рис. 3.28) всегда определяют экспериментально и все измерения производят при неизменном режиме работы прибора.

1. Если преобладает поглощение, то при малых C между I и C прямолинейная зависимость. При больших концентрациях I пропорционально \sqrt{C} .

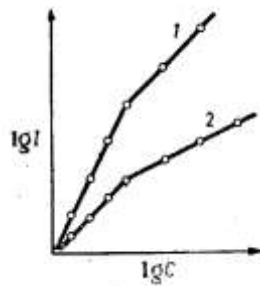


Рис. 3.28. Логарифмическая зависимость интенсивности излучения от концентрации вещества: $lgI=f(lgC)$

2. Если влияет ионизация, то при малых концентрациях ($P/K_{и} < 0,01$) I пропорциональна C^2 , а при больших C ($P/K_{и} > 100$) зависимость линейная I от C .

3.3.3. Измерение интенсивности излучения

Для измерения применяют различные приборы: фотометры со светофильтрами, спектрофотометры многоканальные, одноканальные. Пламенный спектрофотометр (рис. 3.29) предназначен для измерения концентрации химических элементов в растворах путем фотометрических измерений пламени, в которое вводится анализируемый раствор.



Рис. 3.29. Пламенный спектрофотометр ФПА-2-01

Используется в химической, металлургической промышленности, на предприятиях водоснабжения, в сельском хозяйстве, в медицине.

Спектрофотометр типа ФПА-2-01 обеспечивает работу в двух режимах: ручном – для единичных анализов и автоматическом – для анализа серии проб; по методу внутреннего стандарта и без него.

Раствор исследуемого элемента в виде аэрозоля вводится в пламя. Под действием тепловой энергии пламени возникает характерный для данного элемента спектр излучения. Аналитическая линия этого излучения выделяется интерференционным светофильтром, воспринимается фотоприемником. Усиленный и обработанный сигнал с фотоприемника выводится на цифровое табло и регистрируется печатающим устройством.

3.3.4. Методы определения концентрации растворов в фотометрии пламени

Метод сравнения: основан на сравнении интенсивности излучения исследуемого и стандартного растворов.

Неизвестную концентрацию C_x находят по формуле

$$C_x = C_{\text{СТ}} \frac{a_x}{a_{\text{СТ}}}, \quad (3.35)$$

где $C_{\text{СТ}}$ – концентрация стандартного раствора; a_x и $a_{\text{СТ}}$ – величины фототоков.

При линейной зависимости $a = f(C)$ точнее получаются результаты с использованием двух стандартных растворов, где концентрация исследуемого раствора:

$$C_x = C_{\text{СТ}}'' + \frac{C_{\text{СТ}}' - C_{\text{СТ}}''}{a_{\text{СТ}}' - a_{\text{СТ}}''} (a_x - a_{\text{СТ}}''). \quad (3.36)$$

Причем должно выполняться условие: $C_{\text{СТ}}'' < C_x < C_{\text{СТ}}'$.

Метод калибровочного графика. По серии стандартных растворов известной концентрации на миллиметровой бумаге строят калибровочный график $I = f(C)$. Затем измеряют интенсивность аналитической линии этого же элемента в исследуемом растворе и по калибровочному графику находят концентрацию.

Если в выбранном интервале концентрации зависимость $I = f(C)$ нелинейная, то график строят по 8–10 растворам с разницей между собой 10–15 %. Угол наклона на самом пологом участке кривой не менее 15°.

Метод добавок: определение основано на сравнении интенсивности излучения при фотометрировании исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой известного количества определяемого элемента:

$$C_x = C_g \frac{a_x}{a_{x+g} - a_x}. \quad (3.37)$$

Метод добавок учитывает влияние солевого фона и обеспечивает одинаковые условия при исследовании.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой фотометрия пламени? Каковы достоинства и недостатки этого метода?
2. Какие свойства атомов и ионов лежат в основе метода пламенной фотометрии?
3. Какой принцип положен в основу работы пламенного фотометра?
4. Почему метод пламенной эмиссионной спектроскопии особенно популярен при определении щелочных и щелочноземельных металлов?
5. Какими способами рассчитывают количественное содержание вещества в методе пламенной фотометрии растворов?

3.4. Методы колебательной спектроскопии. ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Колебательная спектроскопия – семейство методов исследования строения вещества по колебательным спектрам поглощения или излучения света, связанным с переходами между энергетическими состояниями, характеризующимися различными колебаниями атомов относительно равновесных положений.

Основными методами колебательной спектроскопии являются *ИК-спектроскопия* и *спектроскопия комбинационного рассеяния света* (КР), также называемая Рамановским рассеянием.

ИК-спектры являются спектрами поглощения, и при их интерпретации оперируют понятиями полос поглощения. КР-спектры являются спектрами флуоресценции (излучения).

Любая молекула имеет свой, только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Поэтому колебательный спектр вещества является его индивидуальной характеристикой и может использоваться для идентификации вещества.

Колебательная спектроскопия занимает важное место в исследовании молекулярной структуры химических соединений. Этот метод позволяет установить характер атомных группировок, их содержание, получить данные о содержании функциональных групп, особенно тех, которые не могут быть охарактеризованы химическими методами, устано-

вить природу химической связи, изучать кинетику химических реакций, выяснить природу водородных связей.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе.

По нижнему пределу количественного определения методы ИК и КР спектроскопии в обычном аппаратном оформлении уступают некоторым другим физическим методам, но использование новейших Фурье-спектрометров позволяет повысить концентрационную чувствительность во много раз.

3.4.1. Основы методов

В молекуле могут происходить следующие типы движений: 1) поступательное движение молекулы как целого, которое может рассматриваться как движение центра масс; 2) вращение молекулы вокруг центра масс; 3) колебание отдельных атомов, происходящие таким образом, что положение центра масс не изменяется и молекула не вращается; 4) движение электронов в молекуле; 5) вращение электронов и ядер атомов вокруг своих осей (спины электронов и ядер).

Таким образом, полная энергия молекулы является суммой поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий.

Поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры. Молекула, состоящая из n атомов, имеет $3n$ степеней свободы, три из которых относятся к поступательному, три – к вращательному (две – в случае линейных молекул), а остальные $3n-6$ (или $3n-5$ в линейных молекулах) – к колебательному движению.

Колебательные движения (рис. 3.30) в молекуле совершаются при отсутствии внешнего воздействия за счёт первоначально накопленной энергии (вследствие наличия начального смещения или начальной скорости). Они представляют собой независимые повторяющиеся смещения атомов, при которых положение центра масс не меняется, причем все атомы колеблются в фазе с одной и той же частотой.

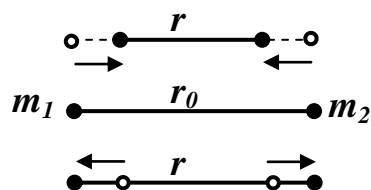


Рис. 3.30. Колебания молекул

Сила F , возвращающая ядра в положение равновесия, является упругой.

$$F = -k \left[r - r_0 \right] \quad (3.38)$$

Потенциальная энергия двухатомной молекулы описывается параболой

$$U = k \frac{\left[r - r_0 \right]^2}{2}, \quad (3.39)$$

где k – константа упругости.

Функции состояний отвечает набор колебательных уровней

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.40)$$

где E_v – энергия колебательного уровня; ν_0 – частота колебания; $v = 0, 1, 2; 1/2$ – колебательное квантовое число.

Разрешены переходы между соседними колебательными уровнями $\Delta v = \pm 1$. Поэтому спектр состоит из одной полосы с частотой ν_0 , которая зависит

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3.41)$$

где μ – приведенная масса $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$; m – масса ядер. (3.42)

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения.

Полная энергия колебания равна

$$E = \sum_{i=1}^p E_i = h \sum_{i=1}^p \nu_{0i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (3.43)$$

где p – число колебаний.

Это *гармоническое* приближение. Реальные процессы более сложные. Кроме спектра с основной частотой ν_0 , появляются полосы обертонов $\sim 2\nu_0$ – первый обертон, $\sim 3\nu_0$ и т. д. В спектре многоатомных молекул присутствуют полосы составных частот ($\nu_{0i} \pm \nu_{0j}$).

Нормальные колебания подразделяют на валентные и деформационные.

Если частота, соответствующая определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы к другой, то ее называют характеристической.

Существование характеристических частот можно объяснить следующим образом. Колебания определенной группы атомов или связей могут быть слабо связаны с колебаниями атомов остальной части молекулы. В этом случае частота колебаний этой группы или связи зависит только от их строения и мало зависит от окружающих атомов и связей. Вследствие этого различные молекулы, содержащие данную группу атомов или связей, будут характеризоваться различными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот. Установление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении и колебании. Поглощать ИК-излучение может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом (имеющая электрическую асимметрию), величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращения.

3.4.2. Спектры ИК и комбинационного рассеяния (КР)

Колебательно-вращательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК-излучения, когда в результате взаимодействия с фотонами происходят изменения колебательно-вращательных состояний (увеличиваются амплитуды колебания связей), при этом молекулы переходят на другие уровни энергии.

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из отдельных полос. Число и частоты полос в спектре зависят: а) от числа образующих молекулу атомов; б) масс атомных ядер; в) геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации; г) потенциального поля внутри молекулярных сил. Интенсивность полос в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: электрическим дипольным моментом и поляризуемостью, а также их изменением в процессе колебаний. Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны. Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин.

В инфракрасной области спектра запись производится обычно в процентах пропускания или поглощения. Спектр поглощения может быть охарактеризован следующими величинами: 1) длинами волн максимумов поглощения и интенсивностью в этих максимумах; 2) длинами волн в минимумах кривой поглощения и интенсивностью в этих точках; 3) длинами волн, отвечающих перегибам кривой поглощения, и интенсивностью для этих точек.

Для проведения как качественного, так и количественного анализа по ИК-спектрам необходимо иметь спектры чистых компонентов. При сравнении спектра со спектром вещества, присутствие которого предполагается, находят в спектре смеси все полосы поглощения эталонного вещества. Если спектр анализируемого образца содержит все полосы поглощения эталонного вещества, можно полагать, что вещество действительно содержится в образце. В настоящее время имеются атласы и автоматизированные картотеки спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и для него получен колебательный спектр.

В отличие от ИК-спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы.

Возникновение спектра КР. Квант падающего излучения $h\nu$ взаимодействует с молекулой, находящейся в основном или возбужденном состоянии.

Если взаимодействие упругое, то состояние молекулы не меняется и частота рассеяния будет такой же, как и падающего излучения. В спектре КР появляется релеевская полоса (рис. 3.31).

В случае неупругого взаимодействия происходит обмен энергиями:

$$h\nu + E'_\nu = h\nu_r + E''_\nu. \quad (3.44)$$

При этом возможны два варианта:

1. Молекула заимствует часть энергии света

$$E'_\nu < E''_\nu \text{ и } \nu_r < \nu. \quad (3.45)$$

В спектре появляется стоксова полоса.

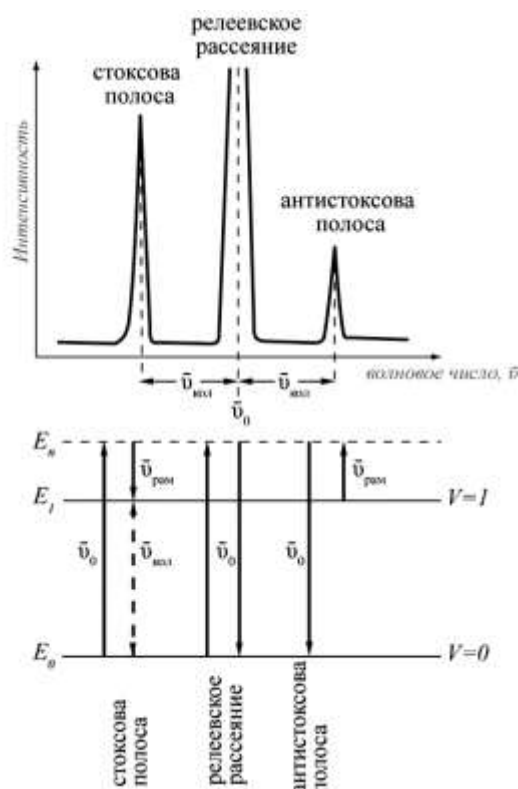


Рис. 3.31. Спектр комбинационного рассеяния

2. Молекула переходит на основной уровень, отдавая часть энергии

$$E'_v > E''_v \text{ и } \nu_r > \nu. \quad (3.46)$$

Возникает антистоксова полоса. Энергия фотонов должна быть меньше энергии электронного возбуждения.

Иначе может возникнуть флуоресценция, которая перекроет спектр КР.

Идентификация неизвестного вещества по спектру КР заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе. Важное значение имеет стандартизация условий их регистрации. Большой вклад в идентификацию вносит применение компьютеров.

Количественный анализ по спектрам КР основан на прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью рассеянного света I и числом молекул N в единице объема

$$I = k_r i N, \quad (3.47)$$

где k_r – коэффициент пропорциональности зависит от условий эксперимента; i – интенсивность рассеянного излучения на одну молекулу.

В последнее время в научной литературе появилось много работ, посвященных изучению низкочастотного (менее 100 см^{-1}) КРС на объ-

ектах, содержащих наноразмерные (менее 200 Å) кристаллы. Размерный эффект в КРС связан с наличием у нанокристаллов собственных колебательных мод. Совмещение метода КРС с малоугловым рентгеновским рассеянием позволило проводить анализ структуры и свойств наноматериалов.

3.4.3. Аппаратура, используемая в анализе

ИК-спектрометр состоит из источника излучения, монохроматора и фотометрической части с регистрирующим устройством. Источником излучения является глобар (стержень из карбида кремния, Ni–Cr проволоки). Прибор сконструирован таким образом, что излучение, испускаемое источником, разделяется на два пучка, один из которых проходит через рабочую кювету с веществом, а другой – через кювету сравнения. Оба пучка направляются попеременно на входную щель монохроматора. Если излучение в обоих пучках поглощается неодинаково, то приемник регистрирует попеременно то большую, то меньшую интенсивность.

Чувствительность метода определяется как характеристиками детектора излучения (чувствительные термопары, термо-сопротивления), так и коэффициентом экстинкции изучаемого вещества. В традиционно используемых ИК-приборах можно оценить количество поглощающих молекул, необходимых для получения достаточно интенсивного спектра поглощения.

Термин «ИК-Фурье-спектроскопия» возник с появлением нового поколения приборов, в основе оптической схемы которых используются различного типа интерферометры. ИК-Фурье-спектроскопия представляет собой один из вариантов метода ИК-спектроскопии и по существу не является отдельным спектральным методом.

Спектры с помощью Фурье-спектрометров получают в два этапа (рис. 3.32). Сначала регистрируется интерферограмма. Затем путём обратного преобразования Фурье (по разности хода) вычисляется спектр. Вторая часть требует относительно большого объема вычислений, поэтому метод получил широкое распространение только с появлением современных компьютеров. Однако сложность получения спектров с помощью Фурье-спектрометров значительно перекрывается преимуществами над другими спектральными приборами: 1) с помощью Фурье-спектрометров можно регистрировать одновременно весь спектр; 2) благодаря тому, что в интерферометре входное отверстие больших размеров, чем щель спектральных приборов с диспергирующим элементом такого же разрешения, то Фурье-спектрометры по сравнению с ни-

ми имеют выигрыш в светосиле. Это позволяет: а) уменьшить время регистрации спектров; б) уменьшить отношение сигнал – шум; в) повысить разрешение; г) уменьшить габариты прибора; 3) Фурье-спектрометры выигрывают также в точности отсчета длины волны. В дифракционных приборах длину волны можно определить только косвенно, а в Фурье-спектрометрах она определяется непосредственно.

ИК фурье-спектрометры ФСМ (рис. 3.32) – семейство лабораторных спектрометров для средней и ближней ИК областей, предназначенных для: качественного и количественного анализа твердых, жидких и газообразных образцов; контроля качества продукции по ИК спектрам.

Спектрометры полностью автоматизированы и управляются от персонального компьютера. Имеют высокую чувствительность. Спектрометр в 10÷100 раз превосходит по чувствительности дифракционные приборы, что позволяет регистрировать предельно низкие концентрации и малые количества веществ.



Рис. 3.32. ИК-Фурье-спектрометры ФСМ

Высокая производительность. Время получения спектра 2÷20 с. позволяет выполнять экспрессные измерения, перейти от выборочного контроля продукции к сплошному, контролировать параметры технологических процессов в реальном времени. Автоматизация измерений повышает надежность измерений, позволяет автоматизировать учет результатов и повысить эффективность их обработки.

Для регистрации спектров КР используют *спектрометры КР*. Например, система RamanStation 400 (рис. 3.33) представляет собой универсальный дисперсионный Раман (КР) спектрометр с CCD-детектором. Он предназначен для решения разнообразных задач в области скрининга лекарственных препаратов и в биохимических исследованиях, для контроля качества и технологических процессов в фарма-

цевтической, полимерной и других отраслях промышленности, а также для решения исследовательских задач в науке.



Рис. 3.33. Дисперсионный КР спектрометр RamanStation 400

Интенсивность линий КР зависит от интенсивности возбуждающего света. Поэтому в современных спектрометрах КР применяют высокоинтенсивные источники – лазеры: гелий-неоновый ($\lambda=632,8$ нм), аргоновый ($\lambda=488,0$ нм) и криптоновый ($\lambda=530,8$ нм и $647,1$ нм). Лазерные спектрометры позволяют получать спектры веществ в любых агрегатных состояниях (рис. 3.34). Одно из направлений использования спектроскопии КР – дистанционное определение загрязнений в атмосфере. В качестве источника излучения используют мощные импульсные лазеры.

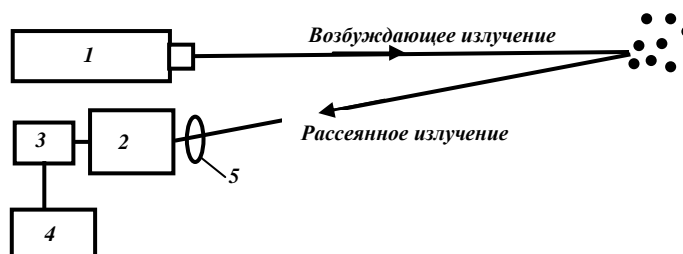


Рис. 3.34. Схема анализатора загрязнений атмосферы: 1 – лазер; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – регистрирующее устройство; 5 – фокусирующая оптика; 6 – молекулы загрязняющих веществ в атмосфере

Контрольные вопросы

1. Требования, предъявляемые к пробоподготовке в ИК-спектроскопии.
2. Области применения ИК-спектроскопии.
3. В чём состоит классическая теория комбинационного рассеяния?
4. Основные групповые частоты в ИК- и КР-спектроскопии.
5. Основной закон, используемый для количественного анализа, и области его применения в ИК- и КР-спектроскопии.
6. Преимущества и недостатки колебательной спектроскопии при изучении структуры веществ.

3.5. Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ – совокупность методов анализа, основанных на явлении *люминесценции*.

При люминесцентном анализе наблюдают либо собственное свечение исследуемых объектов (например, паров исследуемого газа), либо свечение специальных люминофоров, которыми обрабатывают исследуемый объект.

Люминесцентный метод анализа охватывает широкий круг методов определения разнообразных объектов от простых ионов и молекул до высокомолекулярных соединений и биологических объектов.

При количественном и качественном химическом люминесцентном анализе регистрируется чаще всего самостоятельное свечение веществ.

С помощью количественного химического люминесцентного анализа по интенсивности света люминесценции определяют концентрацию люминесцирующего вещества (при концентрациях, меньших 10^{-4} – 10^{-5} г/см³), что позволяет его использовать для контроля чистоты веществ. Лучом газового лазера удаётся возбуждать люминесценцию отдельных изотопов и проводить, таким образом, изотопный люминесцентный анализ.

Качественный химический люминесцентный анализ позволяет обнаруживать и идентифицировать некоторые вещества в смесях. Некоторые нелюминесцирующие вещества обнаруживают по люминесценции продуктов их взаимодействия со специально добавляемыми веществами.

Люминесцентный анализ применяется: для диагностики заболеваний (например, ткань, пораженную микроспорумом, обнаруживают по яркой зелёной люминесценции её под действием ультрафиолетового света); определения содержания органических веществ в почве; анализа горных пород для обнаружения нефти и газов и т. д. Люминесцентный анализ находит применение также в криминалистике (для определения подлинности документов, обнаружения следов токсических веществ и т. п.), реставрационных работах, дефектоскопии. Способность некоторых веществ (сцинтилляторов) люминесцировать под действием элементарных частиц высоких энергий обеспечило широкое применение методов люминесцентного анализа в ядерной физике.

3.5.1. Классификация и величины, характеризующие люминесцентное излучение

Люминесценция – свечение вещества после поглощения им энергии возбуждения; излучение, представляющее собой избыток над тепловым

излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний.

Переходя в более низкое энергетическое состояние, возбужденные частицы испускают квант света – люминесцируют. От излучения нагретых тел люминесценция отличается неравновесностью, так как практически не включает тепловую энергию.

Классификацию люминесценции проводят по следующим признакам:

1. По способу возбуждения вещества различают:

- *фотолюминесценцию*, когда возбуждение производится электромагнитным излучением оптического диапазона при его поглощении веществом;
- *рентгенолюминесценцию*, когда возбуждение производится рентгеновскими лучами;
- *катодолюминесценцию*, когда возбуждение производится электронным пучком;
- *радиолюминесценцию*, когда возбуждение производится ионизирующим излучением;
- *электролюминесценцию*, когда возбуждение производится постоянным и переменным электрическими полями;
- *хемилюминесценцию*, когда возбуждение производится за счет энергии химических реакций;
- *биолюминесценцию*, когда возбуждение производится за счет энергии биохимических реакций;
- *триболлюминесценцию*, когда возбуждение производится при раздроблении кристаллов и механическом воздействии на них.

2. По длительности послесвечения различают *флуоресценцию*, для которой характерно быстрое затухание свечения (длительность ее определяется вероятностью перехода вещества из возбужденного состояния в основное и равна 1–10 нс.) и *фосфоренцию* с длительностью обычно 1 мс и более.

3. По механизму элементарных процессов различают *резонансную*, *спонтанную*, *вынужденную* и *рекомбинационную* люминесценцию.

Процесс люминесценции включает в себя переход молекул на возбужденный электронный уровень, колебательную релаксацию в возбужденном состоянии, переход на основной электронный уровень либо с испусканием света (собственно люминесцентное излучение), либо безизлучательно и колебательной релаксации в основном состоянии.

Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения энергии с переходом атома (молекулы) из основного состояния 1 (рис. 3.35) в

возбуждённое состояние 3, безизлучательного перехода на уровень 2 и излучательного перехода в основное состояние 1.

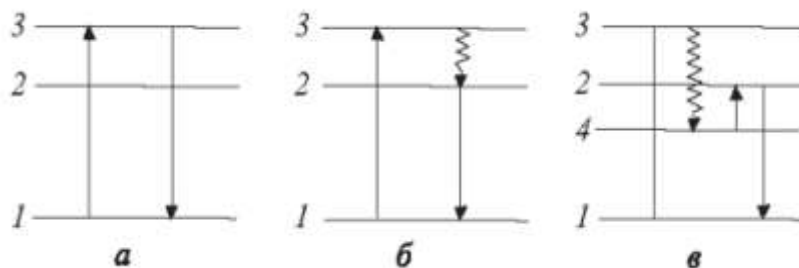


Рис. 3.35. Схема энергетических уровней и электронных переходов при резонансной (а), спонтанной (б) и вынужденной (в) люминесценции: 1 – основной уровень; 2, 3 – возбужденные уровни; 4 – метастабильный уровень; ↑ – поглощение; ↓ – люминесценция; \Downarrow – безизлучательный переход

В случае перехода атома (молекулы) с уровня 3 на уровень 1 – люминесценцию называют *резонансной* (наблюдается в атомных парах, например, Cd, Na и т. д., в некоторых простых молекулах, примесных кристаллах).

Уровень излучения 2 может принадлежать как тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения, так и другим атомам. Если энергия возбуждения остаётся в том же атоме, люминесценция называется *спонтанной* (характерна для атомов и молекул в парах и растворах и для примесных атомов в кристаллах).

В случае, если атом (молекула), прежде чем перейти на уровень излучения 2, оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4 и для перехода на уровень излучения ему необходимо сообщить дополнительную энергию (энергию теплового движения или инфракрасного света) люминесценцию, возникающую при таких процессах, называют *стимулированной*.

Из-за малой концентрации атомов в газах процессы резонансной и обменной передачи энергии играют малую роль. Они становятся существенными в конденсированных средах.

В кристаллах определяющей становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (рис. 3.36). Если заключительным актом передачи энергии является рекомбинация, то сопровождающая этот процесс люминесценция называется *рекомбинационной*. Таким образом, основную роль в твердых телах играет рекомбинационная люминесценция.

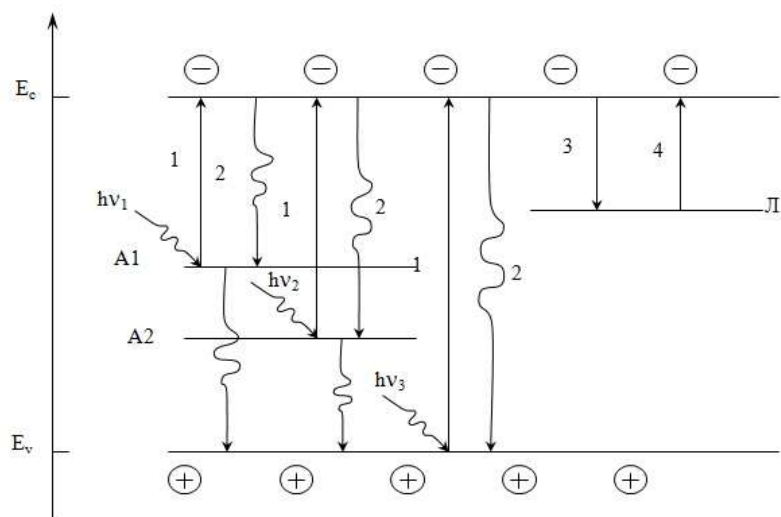


Рис. 3.36. Зонная схема твердого тела и возможные электронные переходы при его фотолюминесценции

Этот вид свечения является разновидностью фотолюминесценции, которая является мощным инструментом исследования дефектной структуры твердых тел и процессов образования зародышей новой фазы в твердофазных реакциях. Метод фотолюминесценции позволяет изучать процесс разложения твердого тела на очень ранних стадиях. Как показано на рисунке 3.36, E – это ось энергии электронов. E_v и E_c – положение потолка валентной зоны и дна зоны проводимости соответственно; $E_v - E_c$ – запрещенная зона; $A1$, $A2$ – уровни энергии примесей-активаторов; L – уровни захвата электронов, соответствующие дефектам различной природы; 1 – возбуждение полупроводника при поглощении света с энергией квантов $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$; 2 – процессы рекомбинации с излучением квантов света (излучательная рекомбинация обозначена на переходах волнистыми линиями); 3, 4 – захват неравновесных электронов при возбуждении и их термическое освобождение с последующей рекомбинацией по каналам 2 после выключения засветки.

3.5.2. Основы метода

Важные для химического анализа свойства люминесценции:

1. Возможность различения объектов по способам возбуждения люминесценции и его параметрам, например:
 - фотолюминесценция (спектр возбуждения);
 - хемилюминесценция (параметры реакции);
 - перенос энергии (характер донорно-акцепторного взаимодействия и условия возбуждения донора).
2. Возможность различения объектов по параметрам излучения:

- спектр излучения;
- кинетика высвечивания (при импульсном возбуждении фотолюминесценции или при импульсном смещении хемилюминесцентных реагентов).

3. Возможность регистрации люминесценции в отсутствии иных свечений в спектральном диапазоне регистрации.

4. Интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности возбуждения.

5. Параметры люминесценции молекул и ионов в конденсированной среде, как правило, сильно зависят от свойств матрицы и, в первую очередь, ближайшего окружения.

Характеристики фотолюминесценции делятся на спектральные и количественные.

1. К спектральным характеристикам относятся спектр возбуждения и спектр люминесценции.

Спектром возбуждения называется зависимость интенсивности люминесценции от длины волны (энергии квантов) света, возбуждающего свечение.

Спектром люминесценции называют график интенсивности люминесценции в зависимости от ее длины волны.

Спектральные характеристики наиболее часто используются в качественном люминесцентном анализе. Качественный люминесцентный анализ основан на возникновении или исчезновении люминесцентного излучения, т. е. использует сам факт люминесценции исследуемого вещества.

2. К количественным характеристикам относятся: интенсивность, степень поляризации, длительность и кинетика затухания люминесценции после прекращения возбуждения.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании соотношения, связывающего интенсивность флуоресценции ($I_{\text{л}}$) с концентрацией флуоресцирующего вещества (c):

$$I_{\text{л}} = kc. \quad (3.48)$$

В практике количественного люминесцентного анализа обычно применяют метод градуировочного графика.

На сегодняшний момент существуют методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов периодической системы при их содержании в среднем 0,5–5,0 мкг.

Чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны носить дискретный характер, то есть его уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твёрдой и

жидкой фазе, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не дают люминесценции: энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в тепло.

Кроме того, необходимым условием люминесценции является превышение вероятности излучательных переходов над вероятностью безизлучательных. Повышение вероятности безизлучательных переходов влечёт за собой тушение люминесценции. Вероятность безизлучательных переходов зависит от многих факторов (возрастает при повышении температуры (температурное тушение), концентрации люминесцирующих молекул (концентрационное тушение) или примесей (примесное тушение). Следовательно, способность к люминесценции зависит как от природы люминесцирующего вещества и его фазового состояния, так и от внешних условий. При низком давлении люминесцируют пары металлов и благородные газы. Люминесценция жидких сред характерна для растворов органических веществ.

Зависимость параметров люминесценции молекул и ионов от свойств матрицы в последнее время активно используется при создании высокочувствительных люминесцентных зондов. Это же свойство в некоторых случаях позволяет повысить селективность анализа за счет подбора условий (температура, растворитель, структура ближайшего окружения), оптимальных для индивидуального объекта.

3.5.3. Аппаратура, используемая в анализе

Применимость к разнообразным объектам, высокая чувствительность и селективность методов люминесцентного анализа сочетаются с возможностью реализации их на относительно недорогой и компактной аппаратуре.

Аппаратура, применяемая для люминесцентного анализа, содержит источник возбуждения люминесценции и регистрирующее устройство (рис. 3.36). Чаще всего возбуждают фотолюминесценцию объекта, однако в некоторых случаях наблюдают катодолюминесценцию, радиолюминесценцию и хемилюминесценцию.

Обычно люминесценцию возбуждают облучением объекта коротковолновыми лучами видимого или УФ-диапазона спектра. Фотовозбуждение производится кварцевыми ртутными лампами (с помощью светофильтров из их спектра вырезается ультрафиолетовая часть); ксеноновыми лампами, искрой в воздухе, лазером.

Регистрация люминесценции осуществляется визуально или с помощью фотоэлектронных приборов, которые повышают точность анализа. Для измерения люминесценции служат приборы двух типов: *флу-*

ориметры и *спектрофлуориметры*, имеющие следующие основные узлы: источник возбуждения, светофильтры, ячейку с анализируемым веществом, приемник излучения и измерительное устройство.

Как показано на рисунке 3.37, блок-схема состоит: 1 – источник возбуждающего излучения; 2 – первичный анализатор излучения, осуществляющий выделение из спектра источника монохроматических потоков различной частоты (длины волны); 3 – кюветное отделение, предназначенное для размещения кюветы с исследуемым образцом; 4 – вторичный анализатор излучения, осуществляющий выделение из спектра люминесценции монохроматических потоков различной частоты (длины волны); 5 – детектор (приемника) излучения, преобразующий энергию электромагнитного излучения в электрическую энергию и осуществляющий измерение интенсивности выделенных из спектра люминесценции монохроматических потоков; 6 – система представления и обработки результатов измерений.

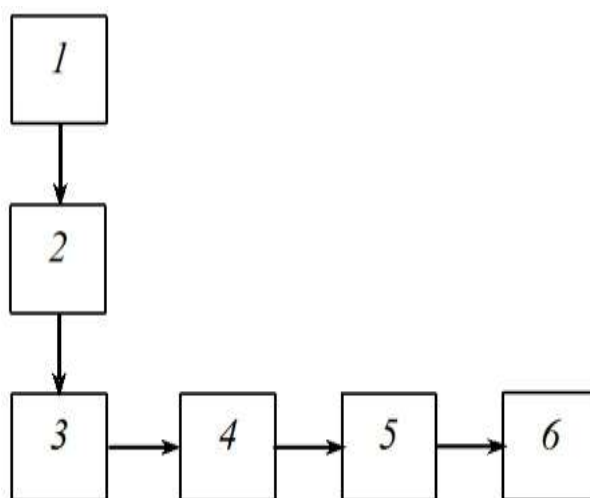


Рис. 3.37. Блок-схема люминесцентного спектрального прибора

Анализаторы *Флюорат-02* являются примером доступной лабораторной аппаратуры, реализующей возможность фотолюминесцентных и хемилюминесцентных измерений. Применяемые в них импульсные плазменные источники света обеспечивают высокую чувствительность, широкий спектральный диапазон и возможность кинетических измерений с разрешением по времени до 10^{-5} – 10^{-6} с. Эти приборы позволяют легко регистрировать люминесценцию при низких температурах (77 К), могут использоваться в качестве флуоресцентного детектора в жидкостной хроматографии.

Контрольные вопросы

1. Что называют люминесцентным излучением и какова его природа?
2. Основные закономерности люминесценции.
3. Какие виды люминесценции различают в зависимости от способа возбуждения?
4. Что такое флуоресценция?
5. Чем отличается фосфоресценция от флуоресценции?
6. Что такое квантовый выход в люминесценции и как он влияет на чувствительность анализа?
7. Принципиальная схема прибора для измерения интенсивности флуоресценции. С чем связана необходимость использования двух светофильтров и где их место в схеме?
8. Почему для измерения флуоресценции используют только разбавленные растворы концентрацией 10^{-3} – 10^{-4} моль/л и менее?
9. Как связана интенсивность флуоресценции с концентрацией? Какие приемы флуоресцентного анализа основаны на использовании этой зависимости?
10. Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции.
11. Примеры качественных определений методом люминесценции в технике, сельском хозяйстве, медицине и т. д.
12. Основные узлы приборов для люминесцентного анализа.
13. Достоинства и недостатки люминесцентного анализа.

3.6. Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновская спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения (в области длин волн 10^{-2} – 10^2 нм).

Рентгеновскую спектроскопию используют для изучения природы химических связей и количественного анализа веществ (рентгеновский спектральный анализ). С помощью рентгеновской спектроскопии можно исследовать все элементы (начиная с лития) в соединениях, находящихся в любом агрегатном состоянии.

3.6.1. Основные методы

3.6.1.1. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении рентгеновского излучения через образец оно ослабляется вследствие поглощения, а также упругого и неупругого рассеяния на электронах атомов твердого тела

$$I_1 = I_0 \cdot \exp \left(-\mu \rho l \right), \quad (3.49)$$

где I_1 – интенсивность прошедшего пучка; I_0 – интенсивность исходного пучка; μ – массовый коэффициент ослабления; ρ – плотность материала; l – толщина ослабляющего слоя.

С ростом длины волны (уменьшением энергии) рентгеновского кванта массовый коэффициент ослабления постепенно увеличивается

$$\mu = CN_A Z^4 \lambda^{2,5-3,0} / A_T, \quad (3.50)$$

где C – коэффициент, постоянный для любого материала в определенном диапазоне длин волн; N_A – число Авогадро; Z – атомный номер элемента; λ – длина волны; A_T – относительная атомная масса элемента.

При достижении края поглощения μ резко уменьшается. Чем ближе энергия возбуждающего рентгеновского кванта к энергии края поглощения, тем выше вероятность поглощения первичного кванта и соответственно эмиссии электрона с этого уровня. Если же энергия первичного кванта ниже энергии края поглощения и ее уже недостаточно для возбуждения электронной эмиссии данного электронного уровня, то значение μ резко падает.

3.6.1.2. Рентгеновский спектр

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом или прошедшего через образец, по энергиям (или длинам волн).

Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий (эмиссионный спектр) или скачков поглощения (абсорбционный спектр).

Рентгеновские спектры обусловлены переходами электронов внутренних оболочек атомов.

Принятые в рентгеновской спектроскопии обозначения переходов приведены на рисунке 3.38. Все уровни энергии с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4\dots$ обозначаются соотв. K, L, M, ..; подуровням энергии приписывают последовательно числовые индексы в порядке возрастания энергии (M_1, M_2, M_3, \dots). Все переходы на K-, L- или M-уровни называют переходами K-, L- или M-серии (K-, L- или M-переходами) и обозначают греческими буквами ($\alpha, \beta, \gamma \dots$) с числовыми индексами.

Величина α указывает на величину изменения главного квантового числа (n): $\Delta n = 1(\alpha)$; $\Delta n = 2(\beta)$; $\Delta n = 3(\gamma)$; 1, 2, 3 – номер электронного подуровня.

Интенсивность α -линий максимальна, так как имеет наибольшую вероятность переходов при $\Delta n = 1$.

В номенклатуре используют сочетание символов MgK_{α} , где Mg – символ элемента; K – индекс главного квантового числа электронного уровня, ионизированного при возбуждении атома и на который впоследствии произойдет переход электрона более высокого уровня.

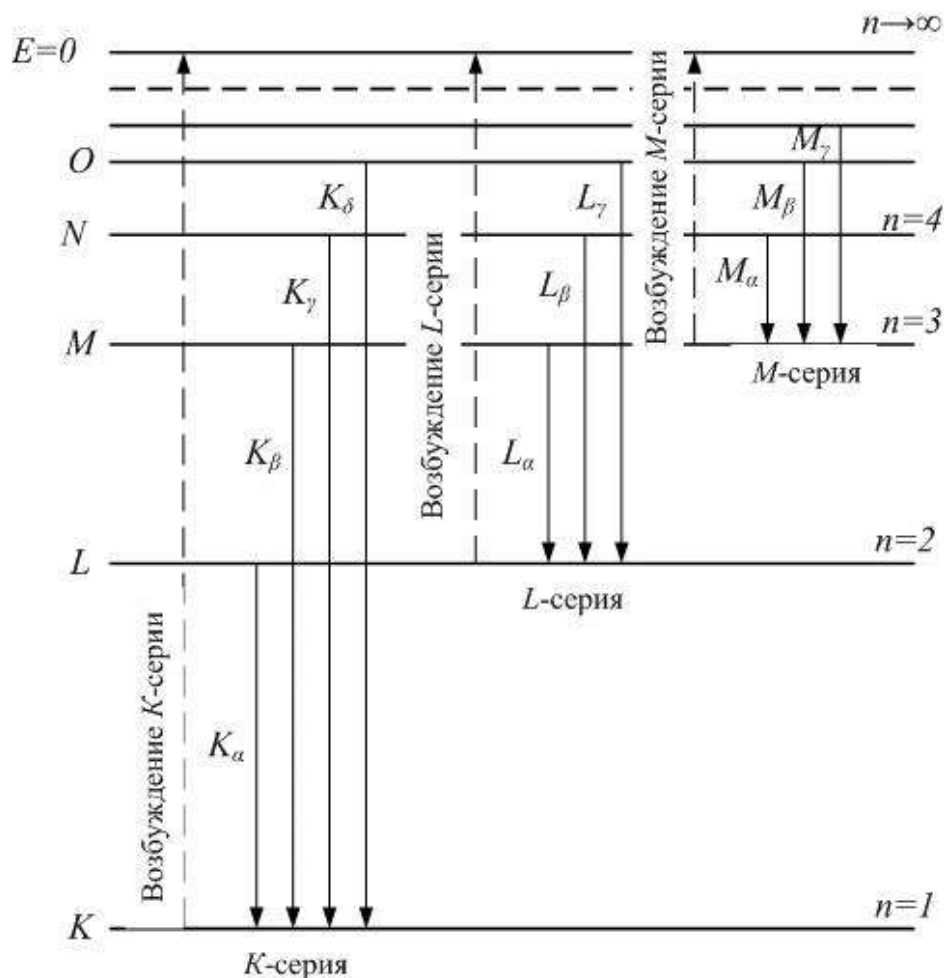


Рис. 3.38. Рентгеновские переходы и линии

Рентгеновские спектры испускания получают либо бомбардировкой исследуемого вещества, служащего мишенью в рентгеновской трубке, ускоренными электронами (*первичные спектры*), либо облучением вещества первичными лучами (*флуоресцентные спектры*). Рентгеновские спектры испускания исследуют по зависимости интенсивности излучения от энергии рентгеновского фотона; регистрируются рентгеновскими спектрометрами. Форма и положение спектров испускания дают сведения об энергетическом распределении плотности состояний валентных электронов, позволяют экспериментально выявить симметрию их волновых функций и их распределение между сильно связанными

ми локализованными электронами атома и коллективизированными электронами твёрдого тела.

Рентгеновские спектры поглощения (рис. 3.39) образуются при пропускании узкого участка спектра тормозного излучения через тонкий слой исследуемого вещества. Рентгеновские спектры поглощения связаны с переходом электрона внутренней оболочки на возбужденные оболочки (или зоны).

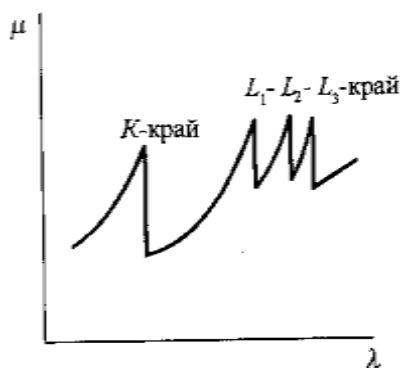


Рис. 3.39. Спектр поглощения

Спектр поглощения имеет резкую низкочастотную границу, при которой происходит скачок поглощения. Часть спектра до этого скачка, когда переход происходит в область до порога поглощения, называется *ближней структурой спектра поглощения* и носит квазилинейчатый характер с хорошо выраженными максимумами и минимумами. Часть спектра за порогом поглощения, когда переход происходит в состоянии непрерывных значений энергии, называется *дальней тонкой структурой спектра поглощения* (метод EXAFS – extended absorption fine structure, который применяют, например, для изучения строения аморфных тел). В этой области взаимодействие электронов, удаленных из исследуемого атома, с соседними атомами приводит к небольшим колебаниям коэффициента поглощения (в рентгеновском спектре появляются минимумы и максимумы, расстояния между которыми связаны с геометрическим строением поглощающего вещества, в первую очередь с межатомными расстояниями). Исследуя зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения веществом от энергии рентгеновских фотонов, получают сведения об энергетическом распределении плотности свободных электронных состояний. Спектральные положения границы спектра и максимумов его тонкой структуры позволяют найти кратность зарядов ионов в соединениях, дают возможность установить симметрию ближнего окружения атома, исследовать природу химической связи.

Ниже на рисунках 3.40, 3.41 представлен вид различных рентгеновских спектров.

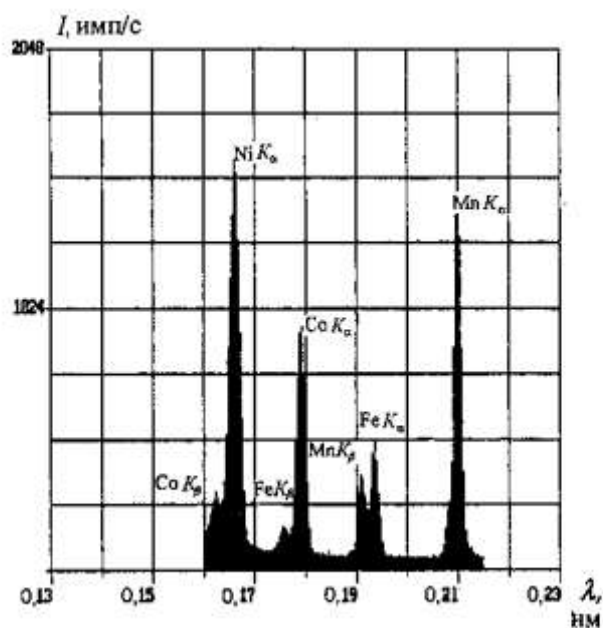


Рис. 3.40. Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава

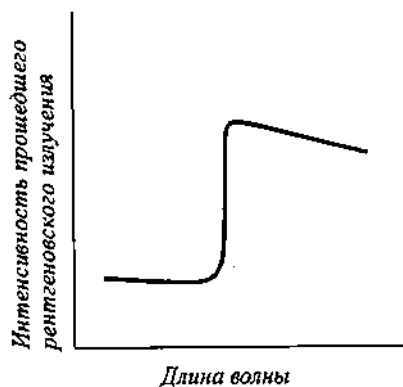


Рис. 3.41. Рентгеноабсорбционный спектр вблизи края поглощения (фрагмент)

Фоновый сигнал эмиссионного рентгеновского спектра формируют кванты рентгеновского излучения, не упруго рассеянные на электронах атомов твердого тела. Рентгеновская эмиссия возникает между внутренними (основными) уровнями атомов.

Рентгеновские спектры, возникающие при бомбардировке атомов мишени тяжёлыми ионами высокой энергии, дают информацию о распределении излучающих атомов по кратности внутренних ионизаций.

Схема прибора для получения рентгеновских спектров приведена на рисунке 3.42.

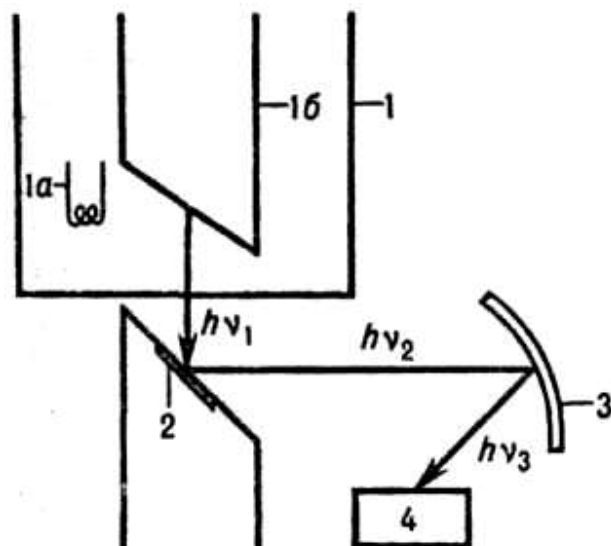


Рис. 3.42. Схема рентгеновского спектрометра: 1 – рентгеновская трубка; 1а – источник электронов (термоэмиссионный катод); 1б – мишень (анод); 2 – исследуемое вещество; 3 – кристалл-анализатор; 4 – регистрирующее устройство; $h\nu_1$ – первичное рентгеновское излучение; $h\nu_2$ – вторичное рентгеновское излучение; $h\nu_3$ – регистрируемое излучение

Источником первичного рентгеновского излучения служит рентгеновская трубка (рис. 3.43). Для разложения рентгеновского излучения в спектр по длинам волн используют кристалл-анализатор или дифракционную решетку. Полученный спектр рентгеновского излучения регистрируют на рентгеновской фотопленке, с помощью ионизационной камеры, счетчиками, полупроводниковым детектором и т. д.

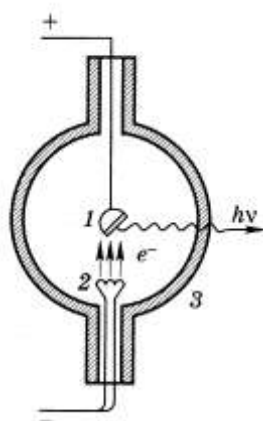


Рис. 3.43. Рентгеновская трубка: 1 – анод (*W, Mo, Cu* и др.); 2 – катод; e^- – электронный пучок; $h\nu$ – рентгеновское излучение; $I = 20\text{--}30$ кВ

При подведении к аноду высокого напряжения происходит бомбардировка поверхности анода потоком быстрых электронов. Возникают два вида рентгеновских лучей:

1) *тормозной* вид лучей обусловлен торможением электронов \bar{e} в веществе анода. Частота ν_{max} не зависит от материала анода, а только от разности потенциалов между электродами

$$\nu_{max} = \frac{eU}{h}, \quad (3.51)$$

где e – абсолютное значение заряда электрона \bar{e} ; h – постоянная Планка;

2) *характеристический* вид лучей (с линейчатым спектром) обусловлен переходами \bar{e} внутри оболочек атомов. Следовательно, каждому элементу соответствует свой набор спектральных линий.

Обычно рентгеновские трубки комплектуют металлическим фильтром, позволяющим вырезать из спектра эмиссии трубки ту или иную составляющую.

В рентгено-эмиссионном анализе (РЭА) анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца.

Для возбуждения спектра рентгено-абсорбционного анализа (РАА) и рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) используют первичное рентгеновское излучение. В рентгено-абсорбционном анализе степень монохроматичности рентгеновского излучения должна быть выше.

Разновидностью рентгено-эмиссионного анализа является (РСМА) электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ. Источником рентгеновского излучения является электронная пушка. Энергия пучка – 10–30 кэВ и $d = 1\text{--}2$ мкм.

3.6.2. Рентгено-эмиссионный анализ

Для получения рентгеновских эмиссионных спектров вещество облучают первичными рентгеновскими квантами $h\nu_1$ для создания вакансии на внутренней оболочке, эта вакансия заполняется в результате перехода электрона с другой внутренней или внешней оболочки, что сопровождается излучением вторичного рентгеновского кванта $h\nu_2$, который регистрируется после отражения от кристалла-анализатора или дифракционной решетки (рис. 3.42).

Переходам электронов с валентных оболочек (или зон) на вакансию на внутренней оболочке соответствуют последние линии эмиссионного спектра. Эти линии отражают структуру валентных оболочек или зон. Согласно правилам отбора, переход на оболочки К и L_1 (рис. 3.38) возможен с валентных оболочек, в формировании которых участвуют р-состояния, переход на оболочки L_2 и L_3 – с валентных обо-

лочек (или зон), в формировании которых участвуют s- и d-состояния изучаемого атома. Таким образом, можно получить представление о распределении электронов различных орбиталей изучаемого элемента по энергиям, в координационных соединениях также информацию об электронной структуре лигандов, координированных с изучаемым атомом.

Интенсивности линий рентгеновского эмиссионного спектра монокристаллов пропорциональны заселенностям уровней, с которых совершается переход, и, следовательно, квадратам коэффициентов линейной комбинации атомных орбиталей.

3.6.2.1. Качественный анализ

Разность энергии электронных уровней (ΔE) атома индивидуальна для любого элемента.

Положение линий в РЭА, РФА легко оценить, используя закон Мозли:

$$\Delta E = h\nu^n = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} (Z - \zeta)^2 \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right], \quad (3.52)$$

где ν – частота рентгеновской линии; m_e – масса электрона; e – заряд электрона; h – постоянная Планка; Z – атомный номер элемента; ζ (кси) – постоянная экранирования; n_0 и n_1 – главные квантовые числа начального и конечного состояний.

Положение края поглощения также характерно для каждого элемента. Поэтому двух измерений интенсивности прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, достаточно для определения элемента в РАА.

Предел обнаружения – 0,001 % масс (РСМА) и 0,1–1 мкг/г (РФА).

3.6.2.2. Количественный анализ

Количественный анализ РЭА проводят методом градуировочного графика.

Количественный анализ РСМА проводят методом внешнего стандарта. При этом достаточно одного образца сравнения.

Диапазон определяемых содержаний 0,01–100 % масс. Стандартное относительное отклонение $Sr = 0,15$ –0,2.

3.6.2.3. Аппаратура

Основными узлами любого эмиссионного рентгеновского спектрометра (РЭА, РФА) являются источник возбуждения спектра, входная щель (или коллиматор), устройство крепления и ввода образца, выход-

ная щель, обобщенная система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии.

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

В СВД для диспергирования рентгеновских лучей используют кристалл-анализатор, а для детектирования – пропорциональный (ПД) или сцинтилляционный (СД) детектор.

В основе работы кристалла-анализатора лежит явление дифракции рентгеновских лучей (рис. 3.44), описываемое законом Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (3.53)$$

где d – расстояние между кристаллографическими плоскостями (постоянная решетки); θ – угол между лучом и отражающей плоскостью (угол скольжения); m – порядок отражения.

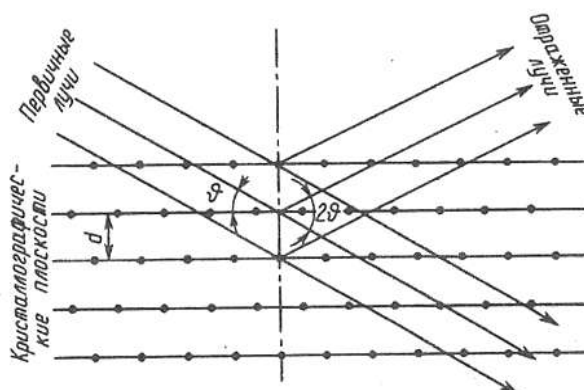


Рис. 3.44. Решетка анализатора

Таким образом, кристалл в анализаторе 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 кристаллографических плоскостей. Для изготовления кристалла используют фторид лития, пентаэритрит, топаз и др.

ПД – газоразрядный детектор, создающий сигнал, амплитуда которого пропорциональна энергии рентгеновского кванта. Представляет собой цилиндрический конденсатор с нитью в качестве анода, заполненный инертным газом.

Работа СД (сцинтилляционного детектора) основана на возбуждении рентгеновскими квантами в люминофорах кратковременных свето-

вых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируются фотоэлементами.

В спектрометрах с энергетической дисперсией (СЭД) функции анализатора и детектора совмещает охлаждаемый полупроводниковый детектор (ППД) – p-n переход на основе кристаллов *Si* и *Ge*.

Метод РЭА позволяет проводить качественный одновременный многоэлементный и количественный анализ твердых образцов.

С помощью СЭД можно определять любые элементы от *Na* до *U*, с помощью СВД – от *B* до *U*.

Самые низкие величины определяемых содержаний достигают в случае тяжелых элементов.

Метод РСМА используют для локального анализа поверхности слоев образцов, содержащих микроскопические гетерофазы, в том числе для анализа материалов высоких технологий.

3.6.3. Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (XRF, РФА, РФСА) основана на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце.

При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность. Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ.

Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрации элемента в образце.

Идентификация вещества в смеси осуществляется по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Брегга-Вульфа, необходимо определение углов отражения. В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Рентгенофлуоресцентный анализ широко используется в промышленности, научных лабораториях. Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности, отсутствию сложной пробоподготовки,

этим методом могут анализироваться различные элементы от бериллия до урана.

Основные сферы применения: экология; охрана окружающей среды; геология и минералогия: определение тяжёлых металлов, качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород; металлургия и промышленность: контроль качества сырья, производственного процесса и готовой продукции, измерение концентраций ценных металлов, определение загрязнений нефти и топлива, определение токсичных металлов в пищевых ингредиентах; археология и искусство: элементный анализ, датирование археологических находок, изучение картин, скульптур, для проведения анализа и экспертиз и т. д.

При анализе одного вещества методом рентгеновской спектроскопии могут быть получены результаты разного типа. Характер данных, которые будут получены при анализе, зависит от целей и задач исследований.

3.6.3.1. Основные виды рентгенофлуоресцентного анализа

К основным видам рентгенофлуоресцентного анализа относят:

- *Качественный анализ* (нахождение элементов, входящих в состав пробы). Основой качественного анализа является присутствие или отсутствия линий характеристического излучения элемента в спектре пробы. Элемент считается присутствующим в образце в том случае, когда в спектре обнаружены как минимум две линии его характеристического излучения. Обнаружение линий элементов проводится путем нахождения длин волн пиков спектра и поиска найденных значений в базе данных рентгеновских линий.

- *Полуколичественный анализ* (экспресс-определение качественного и количественного состава пробы) проводится в случае неизвестного вещества, когда за очень короткое время требуется выяснить примерные концентрации всех элементов, присутствующих в пробе. Такой вид анализа полезен для планирования дальнейших исследований вещества, а также в тех случаях, когда элементы, присутствующие в образце не могут быть проанализированы в количественном режиме по причине очень большой или очень малой концентрации.

- *Идентификация вещества* (сопоставление неизвестного вещества с эталоном). Данный вид анализа проводится при необходимости отождествления состава и некоторых физических свойств двух образцов, один из которых является эталонным. Такой вид анализа важен при поиске любых отличий в составе двух образцов.

- *Количественный анализ* (определение концентрации заданного набора элементов). В основе количественного анализа лежит зависи-

мость интенсивности характеристического излучения от длины волны. При анализе спектр неизвестного вещества сравнивается со спектрами, полученными при облучении стандартных образцов и получается информация о количественном составе вещества.

Интенсивность РФА можно записать следующим образом:

$$I_{f,i} = k\mu_i P_i I_p C_i, \quad (3.54)$$

где k – коэффициент, учитывающий величину скачка поглощения, влияние атомов других элементов; μ_i – массовый коэффициент поглощения первичного излучения; P_i – вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома; I_p – интенсивность первичного рентгеновского излучения.

1. Из уравнения следует, что I_f растет с увеличением I_p рентгеновского излучения.

2. I_f пропорциональна вероятности P , которая растет с ростом атомного номера элемента. Поэтому нижняя граница определяемых содержаний для тяжелых элементов ниже.

3. Чтобы μ был \max , I_p должна быть лишь немного меньше I_f .

Количественный анализ проводят методом градуировочного графика. Но не всегда можно приготовить образец сравнения из-за сложности состава.

Поэтому применяют метод безэталонового анализа, с использованием теоретически рассчитанных параметров k , μ , P .

Диапазон определяемых содержаний 10^{-5} –100 % масс.

Стандартное относительное отклонение менее 0,05.

Интенсивность флуоресценции изучаемого элемента зависит не только от его концентрации в образце, но и от концентраций других элементов, поскольку они способствуют как поглощению, так и возбуждению флуоресценции элемента (эффект матрицы). Кроме того, на измеряемую величину интенсивности оказывают влияние поверхность образца, распределение фаз, размеры зерен и т. д. Для учета этих эффектов применяют большое число приемов. Важнейшие из них – эмпирические методы внешнего и внутреннего стандарта, использование фона рассеянного первичного излучения и метод разбавления.

В методе *внешнего стандарта* неизвестную концентрацию элемента C_i определяют путем сравнения интенсивности I_i с аналогичными величинами $I_{ст}$ стандартных образцов, для которых известны значения концентрации $C_{ст}$ определяемого элемента. При этом

$$C_i = C_{ст} I_i / I_{ст} . \quad (3.55)$$

Метод позволяет учесть поправки, связанные с аппаратурой, однако для точного учета влияния матрицы стандартный образец должен быть близок по составу к анализируемому.

В методе *внутреннего стандарта* к анализируемому образцу добавляют некоторое количество определяемого элемента, что приводит к росту интенсивности. Метод особенно эффективен при анализе материалов сложного состава.

Использование *рассеянного первичного излучения* основано на том, что в этом случае отношение интенсивности флуоресценции определяемого элемента к интенсивности фона зависит в основном от C_i и мало зависит от концентрации других элементов C_j .

В *методе разбавления* к изучаемому образцу добавляют большие количества слабого поглотителя или малые количества сильного поглотителя. Эти добавки должны уменьшить эффект матрицы. Метод разбавления эффективен при анализе водных растворов и сложных по составу образцов.

3.6.3.2. Аппаратура метода

Источником возбуждающего (первичного) излучения высокой энергии является рентгеновская трубка, питаемая высокостабильным генератором высокого напряжения. Механизм возникновения первичного излучения похож на механизм флуоресценции, за исключением того, что возбуждение материала анода трубки происходит при его бомбардировке электронами высоких энергий, а не рентгеновским излучением, как при флуоресценции. Спектральный состав излучения трубки зависит от выбора материала анода. Для большинства областей применения оптимальным является родиевый анод, хотя другие материалы, например молибден, хром или золото, могут быть предпочтительнее в определенных случаях. Для изучения концентрации какого-либо элемента в образце необходимо из общего потока излучения, поступающего от пробы, выделить излучение такой длины волны, которая является характеристической для исследуемого элемента. Это достигается разложением суммарного потока излучения, поступающего от пробы, по длинам волн и получением спектра.

Для разложения излучения в спектр (выделения различных длин волн) используются кристаллы-анализаторы с кристаллическими плоскостями, параллельными поверхности и имеющими межплоскостное расстояние. Для увеличения селективности и чувствительности аппаратуры, измерение спектра исследуемой пробы в широком диапазоне энергий производят с помощью нескольких кристаллов-анализаторов из различных материалов. Монокристаллы, такие как германий, фторид

лития, антимонид индия, являются идеальными анализаторами для излучения многих элементов.

Анализ и обработка результатов измерений проводится в автоматическом режиме (рис. 3.45). Для этого разработаны методики анализа многих элементов для различных типов веществ. Методики реализованы в виде компьютерных программ. Во время измерения компьютер управляет всеми узлами спектрометра в соответствии с заданной программой анализа. Современный уровень надежности оборудования и устройство автоматической подачи образцов позволяют выполнять анализ непрерывно, круглосуточно.



Рис. 3.45. Спектрометр портативный аналитический рентгеновский коротковолновый спарк-1-2м

Принцип действия спектрометра основан на возбуждении рентгеновской флуоресценции контролируемых элементов излучением рентгеновской трубки малой мощности с последующим анализом вторичного характеристического излучения.

Спектрометр функционирует в комплексе с персональным компьютером. Программное обеспечение позволяет производить качественный, количественный и безэталонный полуколичественный анализ разнообразных материалов.

Схема РФ спектрометра аналогична РЭ спектрометру и позволяет работать с длинноволновым рентгеновским излучением и определять легкие элементы.

3.6.4. Рентгено-абсорбционный анализ

Метод РАА не нашел широкого применения из-за невысокой избирательности.

Используют метод при серийных определениях тяжелых элементов в образцах постоянного состава, пример: свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в топливных маслах.

Количественный анализ проводят методом внешнего стандарта.

При этом используют пропорциональность разности интенсивностей прошедшего излучения при длинах волн содержанию элемента в анализируемой пробе $Sr = 0,01-0,05$.

Основными узлами РА спектрометра являются источник излучения, монохроматор, устройство крепления и ввода образца, детектор.

3.6.5. Оже-спектроскопия

Оже-спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий энергетические спектры оже-электронов, которые возникают при облучении исследуемого вещества.

В Оже-спектроскопии атомы возбуждают электронным, фотонным (рентгеновским) и ионным пучками, соответственно различают электронную (ЭОС), рентгеновскую (РОС) и ионную (ИОС) оже-спектроскопию.

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС, AES-Auger electron spectroscopy) – признанный метод химического анализа поверхности.

3.6.5.1. Основы метода

Оже-эффект заключается в следующем. Под действием ионизирующего излучения на одном из внутренних электронных уровней (например, K -уровне, смотри рис. 3.37) атома образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого уровня (например, L_3 -подуровня). Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести к испусканию рентгеновского фотона (излучательный переход) или к выбрасыванию еще одного электрона, например с подуровня L_1 (безизлучательный переход). Этот электрон и называют *оже-электроном*, а его кинетическая энергия E определяется уравнением

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2}, \quad (3.56)$$

где E_K , E_{L_1} и E_{L_2} – энергии связи электронов на уровнях K , L_1 , L_3 соответственно (с учетом влияния ионизации атома). Рассмотренный оже-переход обозначается KL_1L_3 . Существуют и другие переходы, например типа LMM , MNN , KLM .

Оже-процесс можно разделить на две стадии:

1. Ионизация атомов внешним излучением (рентгеновским, быстрыми электронами, ионами) с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек.

2. Заполнение вакансии электроном одной из вышележащих уровней энергии атома.

Энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодической системы, начиная с лития, причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера. Измерив энергию электрона, можно определить, какому элементу Периодической таблицы Менделеева соответствуют атомы.

По оже-спектрам можно определить элементный состав приповерхностных слоев твёрдых тел, получать информацию о межатомных взаимодействиях, осуществлять химический анализ газов. Анализ элементного состава производится путём сопоставления оже-спектров с табличными данными. Расположение пика в энергетическом спектре оже-электронов несёт информацию о химической природе атомов, его амплитуда – об их концентрации.

Взаимодействия атома с его окружением проявляются в форме оже-пиков и их энергетических сдвигах.

Концентрацию элемента в пробе можно оценить по интенсивности его пика в оже-спектре. Для этого обычно применяют метод внешнего стандарта (эталоны) или безэталонный метод. В первом случае интенсивность I_i пика i -элемента в оже-спектре пробы сравнивают с интенсивностью соответствующего пика в оже-спектре стандартного образца или с интенсивностью пика оже-спектра чистого серебра – $I_{Ag}^{ЭТ}$. Концентрацию элемента рассчитывают по формулам

$$C_i = I_i / I_i^{ЭТ} \quad (3.57)$$

или

$$C_i = I_i / a_{i,Ag} I_{Ag}^{ЭТ}, \quad (3.58)$$

где $a_{i,Ag}$ – фактор элементной чувствительности; $a_{i,Ag} = I_i^{ЭТ} / I_{Ag}^{ЭТ}$.

В безэталонном методе расчет ведут по формуле

$$C_i = I_i / a_{i,Ag} \sum_j (I_j / a_{j,Ag}), \quad (3.59)$$

где I_j – интенсивность пика j -го элемента в оже-спектре пробы ($j \neq i$). Погрешность анализа рассмотренными методами составляет 10–15 %, а чувствительность при определении различных элементов варьирует от 0,01 до 1 атомных %.

3.6.5.2. Аппаратура

Спектры оже-электронов регистрируют с помощью *оже-спектрометров*, которые состоят из источника ионизирующего излучения, камеры для размещения исследуемых образцов, энергоанализатора и детектора электронов (рис. 3.46).

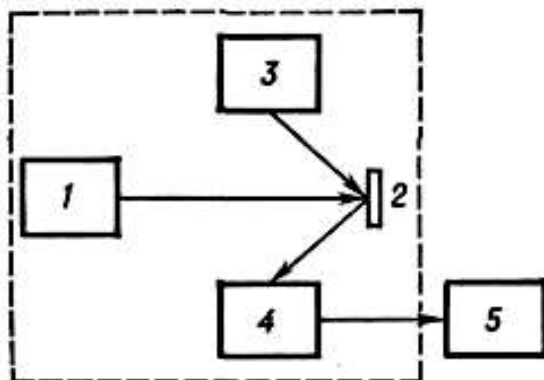


Рис. 3.46. Блок-схема оже-спектрометра: 1 – источник первичных частиц (электронов, фотонов, ионов); 2 – исследуемый образец; 3 – ионная пушка для послойного распыления образца; 4 – энергетический анализатор электронов; 5 – система регистрации и обработки данных. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора

Исследуемый образец помещают в вакуумную (до 10^{-11} мм.рт.ст.) камеру и облучают пучками первичных частиц, источниками которых служат электронная пушка, рентгеновская трубка и ионная пушка; они должны обеспечивать потоки частиц, интенсивность которых достаточна для эмиссии оже-электронов в количестве, надёжно регистрируемом измерительной аппаратурой.

Электронные и ионные пучки легко фокусируются, их можно развернуть в растр по поверхности образца (сканирующие оже-спектрометры), что позволяет изучать распределение на поверхности образца атомов различных химических элементов с высоким пространственным разрешением (~ 30 нм). Рентгеновский зонд имеет минимальный диаметр ~ 150 мкм.

Для измерения кинетической энергии электронов применяют дисперсионные электростатические энергоанализаторы (с цилиндрическими или полусферическими электродами), которые обеспечивают высокое энергетическое разрешение. Для детектирования электронов служат электронные умножители (в частности, каналтроны), имеющие высокую эффективность счета низкоэнергетических электронов при малом уровне фона.

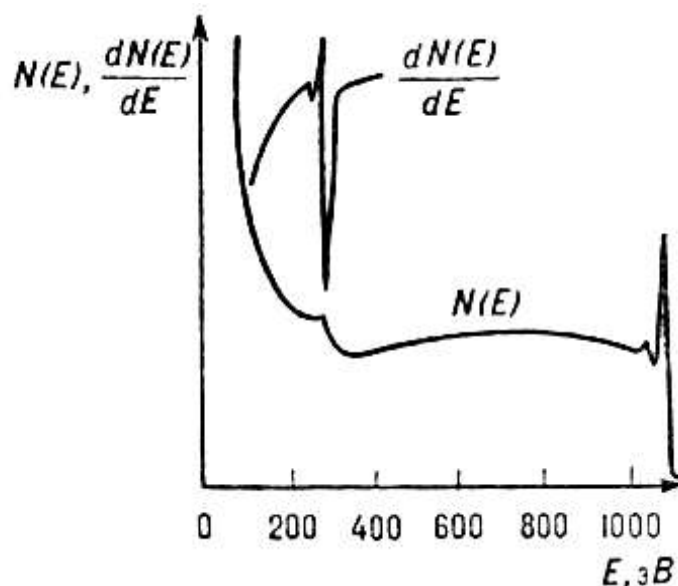


Рис. 3.47. Пример оже-спектра углерода

Оже-спектрометры дают возможность получать энергетические спектры в виде зависимостей $N(E)-E$ и $[dN(E)/dE]-E$ (рис. 3.47), где $N(E)$ – выход (или интенсивность тока) оже-электронов, равный числу оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.

Контрольные вопросы

1. В результате каких процессов возникает тормозное и характеристическое рентгеновское излучение?
2. Как рассчитывается частота характеристического рентгеновского излучения?
3. Какое теоретическое и практическое значение имеет закон Мозли?
4. На чем основан рентгеноструктурный анализ?
5. Как проводится качественный рентгеноспектральный анализ?
6. Какие элементы определяют методом рентгеноспектрального анализа?
7. Какие основные приемы используют в количественном рентгеноспектральном анализе?
8. Каковы достоинства и недостатки рентгеноспектрального анализа?
9. Физические принципы РФЭС и Оже-спектроскопии.
10. Почему методы РФЭС и Оже-спектроскопии являются чувствительными к составу?
11. В чем состоят различия возможностей методов РФЭС и ОЭС?
12. Рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS): основные принципы.

3.7. Радиоспектроскопические методы

Радиоспектроскопия – совокупность методов исследования строения вещества, а также физических и химических процессов в нём, основанных на резонансном поглощении радиоволн.

К основным особенностям радиоспектроскопии можно отнести:

1) исследование квантовых переходов между близко расположенными уровнями энергии благодаря малым частотам (следовательно, малым энергиям квантов), что делает возможным изучение взаимодействий, которые вызывают очень малые расщепления энергетического уровня. В радиоспектроскопии исследуются вращательные и инверсионные уровни; зеемановское расщепление уровней электронов и ядер во внешнем и внутреннем магнитных полях (*электронный парамагнитный резонанс – ЭПР, ядерный магнитный резонанс – ЯМР*); уровни, образованные взаимодействием квадрупольных моментов ядер с внутренними электрическими полями (*ядерный квадрупольный резонанс – ЯКР*); взаимодействием электронов проводимости с внешним магнитным полем.

2) измерение длины волны заменяется измерением частоты, что осуществляется радиотехническими методами с большой точностью. Это позволяет измерять тонкие детали спектров, связанные с малыми сдвигами уровней систем, участвующих в поглощении радиоволн.

Радиоспектроскопию применяют в физике, химии, биологии, технике для получения информации о внутренней структуре и атомно-молекулярной динамике твёрдых тел, жидкостей и газов, определения структуры и конформации молекул, измерения магнитных и электрических моментов микрочастиц, изучения их взаимодействий друг с другом и с различными внешними и внутренними полями. Методы радиоспектроскопии используют для качественного и количественного химического анализа, контроля химических и биохимических реакций, определения структуры примесей и дефектов, измерения магнитных полей, температуры, давления, для неразрушающего контроля материалов и изделий, в медицине – для получения диагностических изображений внутренних органов (томография).

Явление ЭПР открыто 1944 г. Завойским, годом позже американские ученые Перселл и Блох открыли аналогичное явление для ядер (ЯМР).

Магнитный резонанс можно истолковать с квантово-механических и классических позиций.

3.7.1. Основы метода

Классическое представление. Заряженная частица, имеющая свой механический момент (спин), при движении создает магнитное поле, т. е. имеет собственный магнитный момент $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{S} \quad (\text{для электрона}), \quad (3.60)$$

$$\vec{\mu}_I = -g_I \beta_I \vec{I} \quad (\text{для ядра}), \quad (3.61)$$

где \vec{S} – спин электрона; \vec{I} – спин ядра; $\beta_s = \frac{eh}{2m_e c}$ – магнитный момент электрона (магнетон Бора); $\beta_I = \frac{eh}{2m_p c}$ – ядерный магнетон; m_p – масса протона; g – спектроскопический фактор расщепления.

$$E = -\vec{\mu} \vec{H}_0. \quad (3.62)$$

Так как $m_p > m_e$ $\beta \approx 10^3$, то магнитный момент ядра во столько же раз меньше магнитного момента электрона.

При перемещении заряженной частицы в постоянное поле H_0 (рис. 3.48), направленное вдоль оси Z , ее магнитный момент $\vec{\mu}$ взаимодействует с полем с энергией.

В результате взаимодействия, частица получает вращательный момент, вызывая прецессию вектора $\vec{\mu}$ вокруг H_0 под углом φ с частотой $\nu_0 = g\beta H_0$.

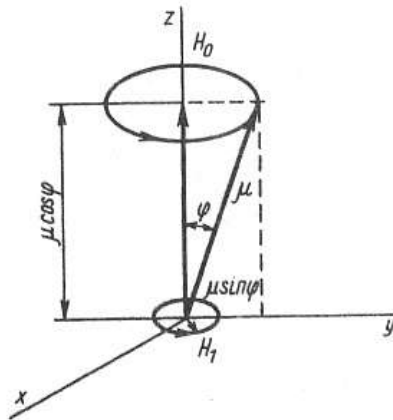


Рис. 3.48. Прецессия магнитного момента μ в магнитном поле H_0 , φ – угол прецессии

Такая прецессия создает переменный магнитный момент $\mu \sin \varphi$, вращающийся в плоскости xy с частотой ν_0 .

Если в той же плоскости, в том же направлении вращается переменное магнитное поле H_1 с частотой ν_1 , то это поле взаимодействует с переменным магнитным моментом $\mu \sin \varphi$.

Взаимодействие тем больше, чем частота ν_1 ближе к ν_0 .

При $\nu_1 = \nu_0$ наступает резонанс, сопровождающийся поглощением энергии переменного магнитного поля H_1 .

Квантово-механическое представление. С позиции квантово-механической модели состояния спина (электронного или ядерного) и магнитного момента $\vec{\mu}$ квантованы. В отсутствии магнитного поля состояния частицы, характеризующиеся квантовыми числами $\pm \frac{1}{2}$, вырождены, т. е. имеют одно и то же значение энергии. При помещении частицы в постоянное магнитное поле H_0 вырождение снимается и энергии уровней с $m_s = +\frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$ оказываются неравными (рис. 3.49).

Это выражается в расщеплении уровней энергии в магнитном поле (эффект Зеемана).

Для электрона состояние с $m_s = -\frac{1}{2}$ (состояние β) отвечает более низкому значению энергии, чем состояние $m_s = +\frac{1}{2}$ (состояние α).

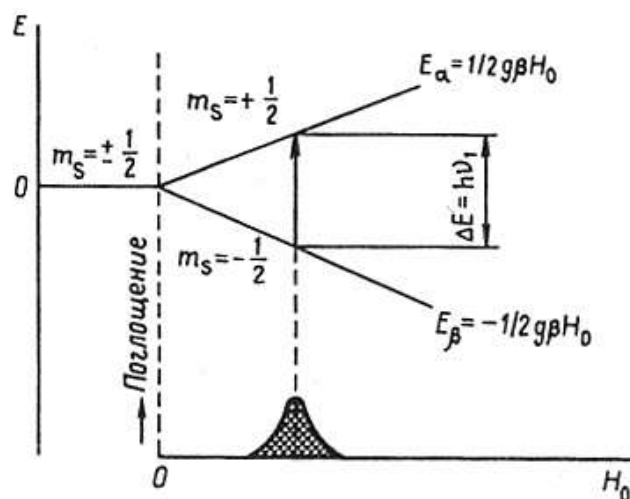


Рис. 3.49. Схема расщепления энергетических уровней электрона в постоянном магнитном поле

При $h\nu = \Delta E$ происходит поглощение энергии переменного магнитного поля. В ядерном магнитном резонансе наблюдается обратная картина.

Ранее упоминали, что

$$E = -\vec{\mu}\vec{H}_0$$

и для \vec{e}

$$E = g\beta\vec{S}\vec{H}.$$

Если применить правило скалярного произведения, то

$$E = g\beta SH_0 \cos \varphi = g\beta H_0 m_s, \quad (3.63)$$

и для энергии состояния α и β получим

$$E_\beta = -\frac{1}{2}g\beta H_0 \text{ и } E_\alpha = +\frac{1}{2}g\beta H_0. \quad (3.64)$$

Расстояние между уровнями

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0. \quad (3.65)$$

Магнитный резонанс возникает вследствие переходов частицы из нижнего энергетического состояния в более высокое состояние, индуцируемое полем H_1 с частотой ν_1 .

Условием перехода является уравнение резонанса

$$\Delta E = h\nu_1 = g\beta H_0.$$

Однако существуют релаксационные процессы, возвращающие систему в равновесное состояние вследствие наличия безизлучательных процессов.

1. *Спин-решеточная релаксация* связана с передачей энергии ядрам окружающей среды (решетке) и превращением ее в тепловую. Чем больше время релаксации, тем меньше сигнал (явление насыщения).

Если время мало, то линия поглощения сильно уширяется.

Это связано с неопределенностью Гейзенберга

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \sim h, \quad (3.66)$$

где ΔE – неопределенность в оценке энергии; $\Delta \tau$ – в оценке времени.

Например: ширина линии ЭПР для свободных органических радикалов $\sim 1\text{ Э}$; для парамагнитных ионов переходных металлов $\Delta \tau$ мало и линии уширяются до 10 Э . Спектры ЭПР ионов $4f$ -элементов, для которых спин-орбитальное взаимодействие велико, вообще не наблюдаются.

2. *Спин-спиновая релаксация* заключается в обмене энергии между спинами частиц. Ядра одного атома с высокой энергией передают

часть своей энергии другому атому, находящемуся в более низком энергетическом состоянии.

Для экспериментального наблюдения резонансного поглощения существуют две возможности.

В любом случае должно соблюдаться условие резонанса

$$h\gamma_1 = g\beta H_0. \quad (3.67)$$

Можно варьировать частоту γ_1 при постоянном магнитном поле H_0 , или изменять напряженность магнитного поля H_0 , оставляя неизменной γ_1 .

В спектрометрах ЭПР и в большинстве ЯМР-спектрометров реализуется вторая возможность.

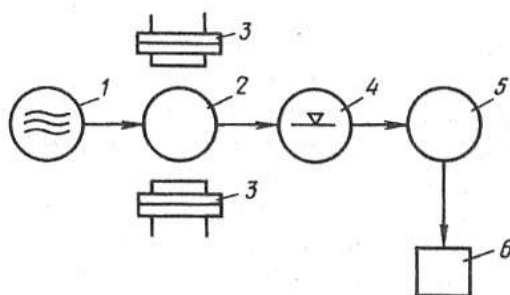


Рис. 3.50. Схема радиоспектрометра: 1 – клистрон; 2 – резонатор; 3 – магнит; 4 – детектор; 5 – усилитель; 6 – регистрирующее устройство

Электромагнитные колебания от генератора (клистрона) поступают в резонатор (поглощающую ячейку) (рис. 3.50). Резонатор и помещенное в него исследуемое вещество находятся в постоянном магнитном поле. Напряженность магнитного поля сканируется. При достижении резонанса исследуемое вещество поглощает энергию, количество которого детектируется, усиливается и поступает на регистрирующее устройство.

Регистрация спектра осуществляется либо в виде линий поглощения, либо в виде ее первой производной (рис. 3.51).

Чаще в ЯМР спектроскопии регистрируют сигнал поглощения, а в ЭПР – ее первую или вторую производную.

При обычно применяемых магнитных полях 10^3 – 10^4 частоты ЯМР попадают в диапазон коротких радиоволн 10^6 – 10^8 Гц, а в ЭПР – в микроволновой 10^8 – 10^{10} Гц. Большинство ЭПР – спектрометров работает на частоте 9400 мГц ($\lambda=3,2$ см), что соответствует напряженности поля $H_0 = 3300$ Э для $g = 2$.

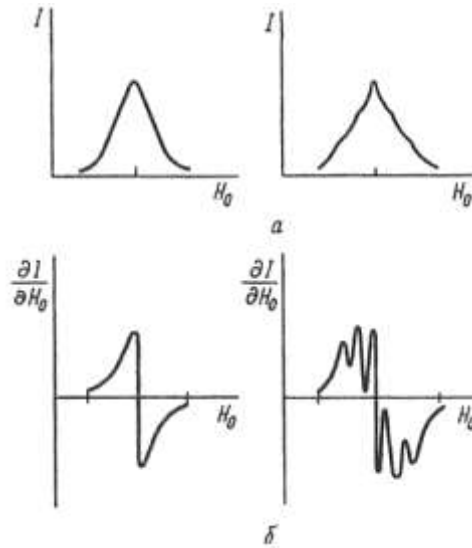


Рис. 3.51. Спектры: а – линии поглощения; б – первая производная

3.7.2. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – явление резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещенными в постоянное магнитное поле.

Сигнал ЭПР наблюдается для веществ, в атомах или молекулах которых имеются неспаренные электроны:

- 1) неорганические и органические радикалы;
- 2) ионы с частично заполненными внутренними уровнями (3d и 4d переходные элементы и некоторые 4f-элементы);
- 3) атомы и молекулы с нечетным числом электронов;
- 4) кристаллы, имеющие центры окраски;
- 5) металлы и полупроводники, имеющие электроны проводимости.

ЭПР – исследования (рис. 3.52) проводят с жидкими и твердыми образцами.

Положение линии поглощения в магнитном поле определяется g-фактором, являющимся мерой эффективного магнитного момента электрона.

Величина g-фактора – индивидуальное свойство каждого вещества.

По уравнению резонанса можно рассчитать g-фактор, H_0 находится экспериментально. Вычисление ν_l часто затруднено, т. к. частота колебаний квантронна может меняться. Поэтому используют образцы сравнения, g-факторы которых известны. К ним относится стабильный радикал дифинилпикрилгидразина (ДФПГ), тогда

$$\left. \begin{aligned} h\nu_l &= g_{\text{ДФПГ}} \beta H_{0 \text{ ДФПГ}} \\ h\nu_l &= g_x \beta H_{0 \text{ x}} \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{g_x}{g_{\text{ДФПГ}}} = \frac{H_{0 \text{ ДФПГ}}}{H_{0 \text{ x}}} \rightarrow g_x = \frac{H_{0 \text{ ДФПГ}} \cdot g_{\text{ДФПГ}}}{H_{0 \text{ x}}}. \quad (3.68)$$



Рис. 3.52. ЭПР-спектроскоп

Если неспаренный электрон \bar{e} находится в атоме, ядро которого имеет ядерный спин, то они взаимодействуют, в результате появляются дополнительные линии в спектре ЭПР (рис. 3.53), называемые сверхтонкой структурой (СТС).

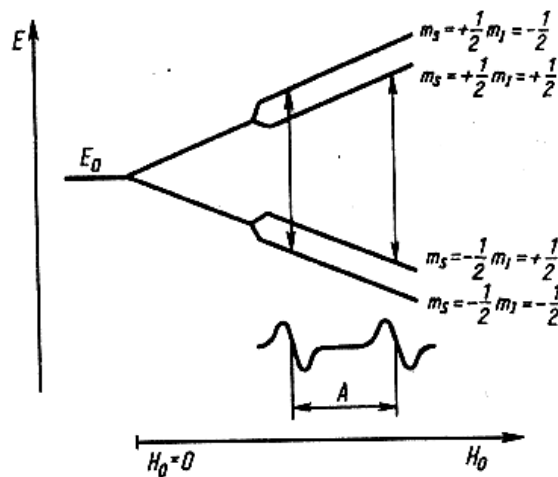


Рис. 3.53. Схема расщепления энергетического уровня электрона при взаимодействии с ядром

Основные параметры спектров ЭПР – интенсивность, форма и ширина резонансной линии, g-фактор, константы тонкой и сверхтонкой структуры.

На практике обычно регистрируется первая, реже – вторая производная кривой поглощения.

Количественный анализ базируется на определении интегральной интенсивности сигнала I_∞ , измеряемой как площадь под кривой сигнала поглощения (рис. 3.54, а). Для линии поглощения

$$I_\infty = \sum_{-\infty}^{+\infty} f \mathbf{H}_0 \overline{dH_0}. \quad (3.69)$$

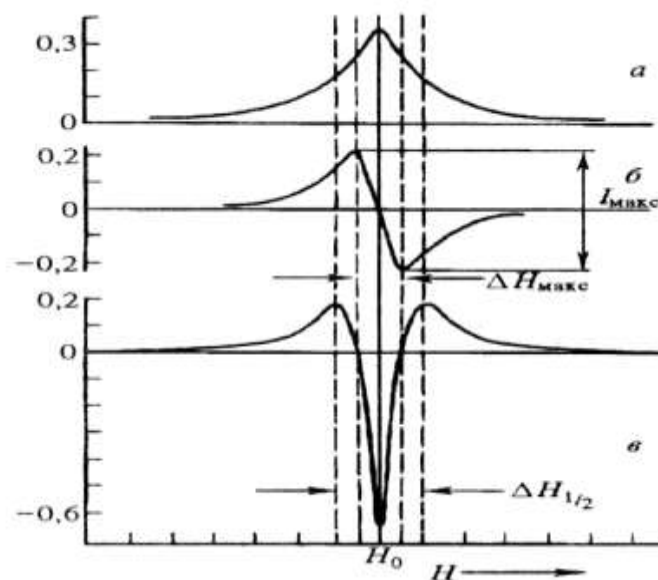


Рис. 3.54. Спектр ЭПР: а – кривая поглощения ЭПР; б – первая производная поглощения (процедура двойного интегрирования); в – вторая производная поглощения

Величина I_{∞} пропорциональна числу неспаренных \bar{e} в образце (N_x). Если сравнить с площадью образца сравнения, то из уравнения

$$\frac{N_x}{N_{\text{ст}}} = \frac{I_{\infty}}{I_{\text{ст}}} \quad (3.70)$$

можно рассчитать концентрацию вещества в пробе.

В ряде случаев интегральную интенсивность можно приближенно оценить, пользуясь выражением:

$$S_{\text{пл}} = I_{\text{макс}} \Delta H_{\text{макс}}^2, \quad (3.71)$$

где $S_{\text{пл}}$ – площадь под кривой поглощения; $I_{\text{макс}}$ – интенсивность линии.

Регистрацию спектров осуществляют с помощью спектрометра, блок-схема которого представлена на рисунке 3.55. В условиях резонанса излучение поглощается спиновой системой. Модулированное поглощением излучение по волноводу (В) поступает на детектор Д. После детектирования сигнал усиливается на усилителе У и подается на регистрирующее устройство П. В этих условиях регистрируется и интегральная линия поглощения ЭПР. Для повышения чувствительности и разрешения спектрометров ЭПР используют высокочастотную модуляцию (ВЧ) (обычно 100 кГц) внешнего магнитного поля, осуществляемую с помощью модуляционных катушек. ВЧ модуляция и детектирование преобразуют сигнал ЭПР в первую производную кривой поглощения, в виде которой и происходит регистрация спектров ЭПР в боль-

шинстве серийных спектрометров. Иногда используют спектрометры, работающие в диапазоне длин волн 8 мм и 2 мм, что позволяет существенно улучшить разрешение по g-фактору.

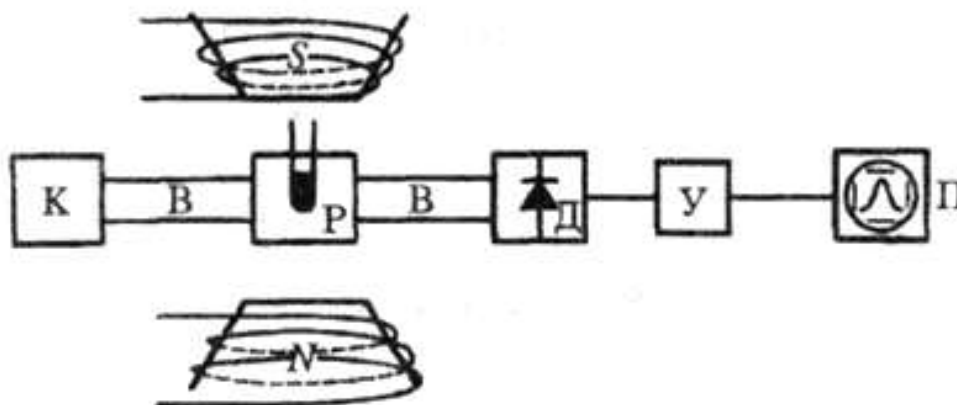


Рис. 3.55. Блок-схема спектрометра ЭПР: К – источник СВЧ излучения; В – волноводы; Р – объемный резонатор; Д – детектор СВЧ излучения; У – усилитель; NS – электромагнит; П – регистрирующее устройство

К основным преимуществам метода ЭПР относят следующее:

- на результаты измерений не оказывает влияния диамагнетизм молекул системы;
- метод ЭПР обладает исключительными возможностями: для обнаружения и исследования строения парамагнитных активных частиц типа свободных радикалов и комплексов; для установления электронного строения парамагнитных ионов в самых различных соединениях
- возможность не только обнаружить, измерить концентрации, идентифицировать свободные радикалы и установить их структуру, но и решить вопрос о степени и характере делокализации неспаренного электрона по парамагнитной частице, о силе его взаимодействия с различными ядрами в молекуле и с другими неспаренными электронами системы.

Методом ЭПР можно определять концентрацию и идентифицировать парамагнитные частицы в любом агрегатном состоянии, что незаменимо для исследования кинетики и механизма процессов, происходящих с их участием. Спектроскопия ЭПР применяется в радиационной химии, фотохимии, катализе, в изучении процессов окисления и горения, строения и реакционной способности свободных радикалов и ион-радикалов, полимерных систем с сопряженными связями. Детальное исследование спектров ЭПР парамагнитных ионов d- и f-элементов позволяет определить валентное состояние иона, найти симметрию кристаллического поля, количественно изучать кинетику и термодинамику мно-

гоступенчатых процессов комплексообразования ионов. Динамические эффекты в спектрах ЭПР, проявляющиеся в уширении отдельных компонент СТС (за счет внутри- и межмолекулярных химических реакций) позволяют количественно исследовать эти реакции, внутримолекулярные процессы вращения отдельных фрагментов в радикалах, вырожденные переходы, внутримолекулярные процессы перемещения атомов или групп атомов в радикалах.

3.7.3. Ядерно-магнитный резонанс

3.7.3.1. Основы метода

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение радиоволн, обусловленное переходами между уровнями энергии, возникающими при взаимодействии магнитных моментов ядер с внешним магнитным полем.

В ЯМР-спектроскопии резонансное поглощение регистрируется в виде спектра – зависимости интенсивности поглощения от частоты.

Основные характеристики исследования в ЯМР-спектроскопии: химический сдвиг, ширина (и форма) резонансной линии, интенсивность резонансных линий, константы спин-спинового взаимодействия.

Различают спектроскопию ЯМР высокого разрешения, характерную для жидких растворов и газов, и низкого разрешения (широких линий) для твердых тел.

Наибольшее применение нашла спектроскопия высокого разрешения.

Ядерный парамагнетизм имеют атомы, ядра которых имеют спин, отличный от нуля. Нулевой спин имеют ядра с четным массовым числом и четным атомным номером.

В молекулах внешнее магнитное поле H_0 индуцирует небольшие дополнительные поля, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием, экранированием электронов, электронными спин-спиновыми взаимодействиями.

Эффективное магнитное поле $H_{эф}$ с учетом эффекта экранирования равно

$$H_{эф} = H_0 - \sigma H_0 = H_0 (1 - \sigma), \quad (3.72)$$

где σ – константа экранирования.

Ядра в молекуле, например протоны, находятся в различном окружении, поэтому они по-разному экранированы.

Площади, ограниченные спектральными линиями, пропорциональны числу эквивалентных протонов, и для этанола они относятся как 3:2:1 (рис. 3.56).

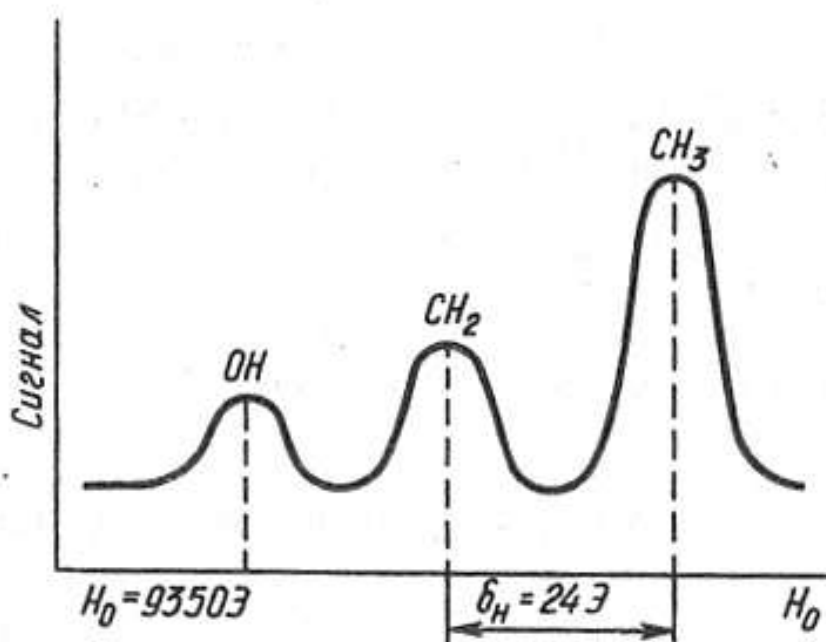


Рис. 3.56. Спектр этанола

Расстояние между сигналами называют *химическим сдвигом* – δ .

Практически химический сдвиг измеряют по отношению к сигналу образца сравнения (δ -шкала, рис. 3.57), в качестве которого в ПМР чаще всего используют тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$ (ТМС), сигнал которого находится в более сильном поле, чем сигнал протонов большинства соединений.

Положение резонансной линии ТМС принимают за нуль и все сдвиги в сторону слабого поля фиксируют со знаком плюс, тогда

$$H_{\text{эф,х}} = H_0 (1 - \sigma_x) \quad \text{и} \quad H_{\text{эф,СТ}} = H_0 (1 - \sigma_{\text{СТ}}), \quad (3.73)$$

$$\frac{H_{\text{эф,х}} - H_{\text{эф,СТ}}}{H_{\text{эф,СТ}}} = \frac{\sigma_{\text{СТ}} - \sigma_x}{1 - \sigma_{\text{СТ}}}, \quad (3.74)$$

$\sigma_{\text{СТ}} - \sigma_x = \delta$ – химический сдвиг и поскольку $\sigma_{\text{СТ}} \ll 1$.

$$\delta = \frac{H_{\text{эф,х}} - H_{\text{эф,СТ}}}{H_{\text{эф,СТ}}} = \frac{\Delta H}{H_{\text{СТ}}} = \frac{\nu_{\text{СТ}} - \nu_x}{\nu_{\text{СТ}}}. \quad (3.75)$$

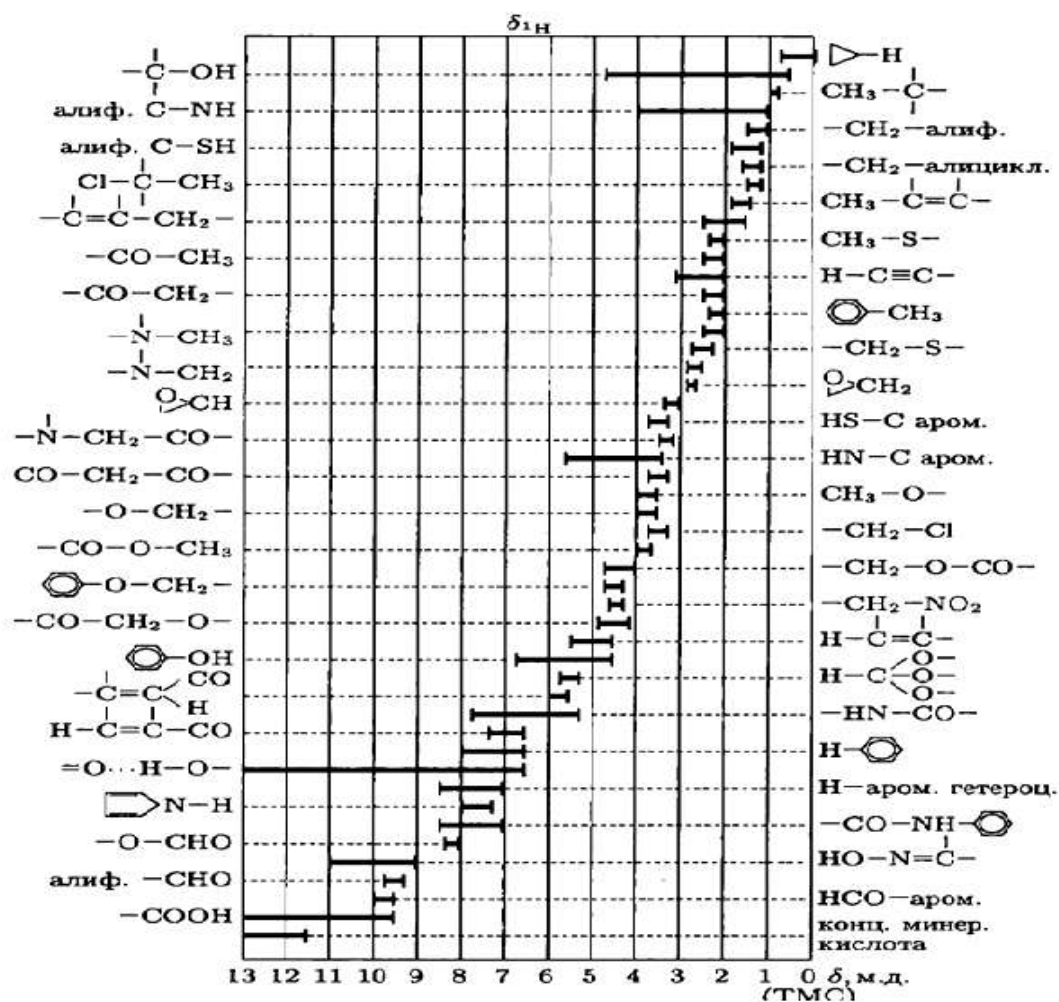


Рис. 3.57. Таблица химических сдвигов

3.7.3.2. Аппаратура

На рисунке 3.58 приведена упрощенная принципиальная схема ЯМР-спектрометра. Спектрометр автоматически оказывается снабженным блоками внешней и внутренней (или только внутренней) стабилизации.

Основными блоками ЯМР-спектрометра являются:

- 1) магнит, создающий поле H_0 ;
- 2) передатчик, создающий зондирующее поле H_1 ;
- 3) датчик, в котором под воздействием H_0 и H_1 в образце возникает сигнал ЯМР;
- 4) приемник, усиливающий этот сигнал;
- 5) система регистрации (самописец, магнитная запись);
- 6) устройства обработки информации (интегратор, мини-ЭВМ);
- 7) система стабилизации резонансных условий;
- 8) система термостатирования образца;
- 9) другие специальные системы и устройства для различных экспериментов в ЯМР.

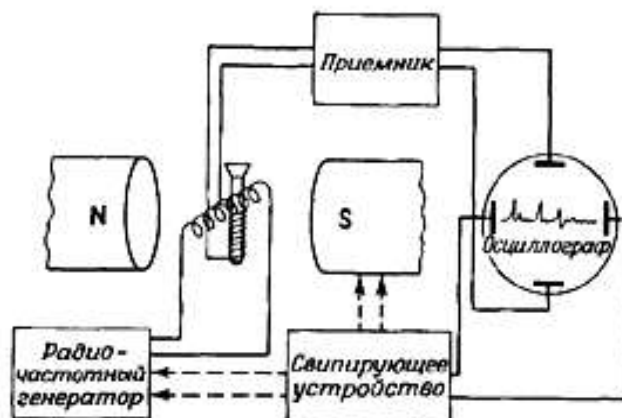


Рис. 3.58. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра

При характеристике ЯМР-спектрометров (рис. 3.59) основное внимание обращается на напряженность поля магнита. Поскольку химический сдвиг зависит от поля (а константы спин-спинового взаимодействия от поля не зависят), сложные спектры часто можно упростить, проводя эксперименты при более высокой напряженности поля, что позволяет различать группы близкой структуры с меньшими разностями химических сдвигов.

Кроме того, магнитное поле должно быть однородным по всей массе исследуемого образца, что достигается, например, быстрым вращением образца (чтобы небольшие неоднородности усреднились).

Метод ЯМР помогает в исследовании координатных соединений путем оценки изменений в спектрах ПМР лигандов при комплексообразовании с металлами, а также для анализа структуры различных соединений.



Рис. 3.59. ЯМР-спектроскоп

Ограничением ЯМР-спектроскопии является его низкая чувствительность, поэтому трудно определять малые количества примесей, если только они не дают хорошо разрешенных сигналов.

3.7.4. Ядерный квадрупольный резонанс

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) является частным случаем ядерного магнитного резонанса в кристаллах.

Явление ядерного квадрупольного резонанса заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии в кристаллах, обусловленное переходами между энергетическими уровнями, образующимися в результате взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля в месте расположения ядра.

Взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным внутренним электрическим полем кристалла приводит к появлению энергетических состояний, соответствующих различным ориентациям ядерного спина относительно кристаллографических осей. Радиочастотное магнитное поле вызывает вынужденные магнитные дипольные переходы между этими состояниями, что обнаруживается как резонансное поглощение электромагнитной энергии.

Необходимые условия для наблюдения ЯКР: 1) квадрупольный момент исследуемого ядра должен быть отличен от 0; 2) градиент электрического поля в месте расположения исследуемого ядра не должен быть равен нулю.

ЯКР может наблюдаться в отсутствие постоянного магнитного поля, но в ряде случаев, для извлечения дополнительной информации об исследуемом веществе, полезно наблюдать ЯКР во внешнем магнитном поле.

ЯКР используется для исследования твёрдых тел. В жидкостях ЯКР не применим из-за усреднения в них до нуля квадрупольных взаимодействий. Для исследования жидкости методом ЯКР её необходимо сначала заморозить.

Как и ЯМР, методы ЯКР делятся на стационарные методы ЯКР и импульсные методы ЯКР. Одно из наиболее перспективных приложений последних – дистанционный поиск и идентификация наркотических и взрывчатых веществ с помощью двойных резонансов.

Поскольку энергия квадрупольного взаимодействия изменяется в широких пределах в зависимости от свойств ядра и структуры кристалла, частоты ЯКР лежат в диапазоне от сотен кГц до тысяч мГц. Положение энергетических уровней не зависит от ориентации осей кристалла

относительно прибора, что позволяет пользоваться поликристаллическими образцами.

Аппаратура, применяемая для исследования ЯКР, принципиально не отличается от спектрометров ЯМР.

ЯКР – один из наиболее чувствительных методов, позволяющих исследовать:

- симметрию и структуру кристаллов, фазовые переходы;
- внутренние напряжения, присутствие примесей и явления упорядочения в кристаллах;
- степень упорядоченности макромолекул и характер химической связи;
- подвижность отдельных групп атомов.

Применения ЯКР в исследовании кристаллов, в частности полупроводников, основаны на связи между структурой кристаллов и значениями градиентов кристаллического поля. При этом структура кристалла определяет непосредственно резонансные частоты ЯКР. Величина квадрупольного взаимодействия (спектр ЯКР) зависит от распределения электронной плотности. Это позволяет изучать природу химической связи в кристаллах.

Особую роль ЯКР играет при исследовании несоизмеримых фаз, где линии ЯКР обладают формой со «всплесками» интенсивности поглощения, отражающей существование в кристалле неоднородного состояния.

Дефекты кристаллической решётки приводят к уширению линий ЯКР и их сдвигу, а также к изменению времени ядерной квадрупольной релаксации. ЯКР используется и как чувствительный метод обнаружения радиационных дефектов.

3.7.5. Другие методы радиоспектроскопии

Циклотронный резонанс (ЦР) наблюдается в металлах и полупроводниках, помещенных в магнитное поле, при совпадении частоты волны с циклотронной частотой носителей тока. Обусловлен переходами между орбитальными уровнями электронов проводимости, образованных их взаимодействием с полем.

Спектр ЦР в металлах определяется энергетическим спектром электронов проводимости в полупроводниках, зонной структурой, концентрацией, подвижностью и эффективной массой электронов и дырок.

ЦР в полупроводниках наблюдается на частотах примерно 10^{10} – 10^{11} Гц в полях 1–10 кЭ. При ЦР наблюдается резкое возрастание электропроводности проводников.

Циклотронный резонанс широко применяется в физике твёрдого тела при изучении энергетического спектра электронов проводимости (например, для точного измерения их эффективной массы m^*), даёт возможность определить закон дисперсии, знак заряда носителей, концентрацию, времена жизни; позволяет изучить механизм рассеяния носителей заряда. ЦР применяют в технике СВЧ для генерации и усиления электромагнитных колебаний. Преимуществом ЦР по сравнению с другими методами является его избирательность – возможность подбором частоты выделить определенную группу носителей заряда в образце.

Ферромагнитный резонанс (ФР) наблюдается в магнитоупорядоченных средах (резонансное поглощение радиоволн, связанное с коллективным движением магнитных моментов электронов). Диапазон резонансных частот обычно 10^{10} – 10^{13} Гц. Проявляется в избирательном поглощении ферромагнетиком энергии электромагнитного поля при частотах, совпадающих с собственными частотами прецессии магнитных моментов электронной системы ферромагнитного образца во внутреннем эффективном магнитном поле.

Спектр определяется взаимодействием электронов с внешним магнитным полем, анизотропией и размагничивающими факторами, а в антиферромагнетиках также обменным взаимодействием.

Изучение ФР привело к созданию на его основе СВЧ-устройств (вентилей, циркуляторов, генераторов, усилителей, параметрических преобразователей частоты и ограничителей мощности).

Микроволновая спектроскопия исследует переходы между уровнями энергии, обусловленными: вращательными движениями молекул, обладающих постоянным дипольным электрическим моментом; тонкой структурой колебательных уровней, вызванной инверсными движениями в молекулах типа аммиака; тонкой структурой вращательных уровней, связанной с взаимодействием квадрупольных моментов ядер с неоднородными молекулярными электрическими полями.

В микроволновой радиоспектроскопии исследуются газы. Резонансное поглощение обычно наблюдается в диапазоне 10^{10} – 10^{11} Гц.

Микроволновую спектроскопию используют для получения точных значений ряда атомных и молекулярных констант (например, моментов инерции молекул, величин сверхтонкого расщепления уровней энергии в атомах, дипольных моментов молекул), сведений о строении и динамике молекул, их химическом и изотопном составе. Исследования уширения и сдвига молекулярных и атомных линий при соударениях в газе дают информацию о взаимодействиях частиц.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность ядерного магнитного резонанса (ЯМР)?
2. Какие ядра обладают парамагнитными, и какие диамагнитными свойствами?
3. Как рассчитывается химический сдвиг, что он характеризует?
4. В чем сущность качественного и структурного анализа по спектрам ЯМР?
5. Какие методы количественного анализа используют в ЯМР?
6. В чем сущность: а) метода эталонной шкалы; б) метода градуировочного графика; в) метода добавок?
7. Принципиальная схема ЯМР-спектрометра.
8. Шкала химических сдвигов в спектроскопии ЯМР.
9. Взаимодействие спинового магнитного момента ядра и электрона с внешним магнитным полем: классический и квантово-механический подход. Условие ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса
10. Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса. Условие ЭПР.
11. g-фактор и его значение.
12. Блок-схема спектрометра ЭПР.
13. Достоинства и ограничения метода ЭПР.
14. Электрический квадрупольный момент ядер.
15. Приложения метода ЯКР и его возможности.
16. Методические особенности метода ЯКР.

3.8. Ядерная спектроскопия

Ядерная спектроскопия объединяет методы исследования ядерных излучений (α -, β -частиц, γ -квантов), протонов, нейтронов, частиц, возникающих при радиоактивном распаде и в ядерных реакциях. Определяются спектр и квантовые характеристики ядерных состояний (энергия, спин, чётность, магнитные дипольные и квадрупольные моменты ядер), параметры деформации, вероятности переходов между ядерными состояниями. Значение этих данных необходимо для выяснения структуры ядер и получения сведений о силах, действующих между нуклонами.

Установление перечисленных выше характеристик производится путём измерения энергий, интенсивностей, угловых распределений и поляризаций излучений, испускаемых ядром либо в процессе радиоактивного распада, либо в ядерных реакциях. Получение спектроскопических данных по исследованию радиоактивного распада называется

спектроскопией радиоактивных излучений, причём различают α (альфа), β (бета) и γ (гамма) спектроскопию в соответствии с типом излучений.

Исследования в области ядерной спектроскопии подразделяют: на исследования радиоактивного распада короткоживущих нуклидов и исследования схем состояний ядер, возбуждаемых непосредственно в ядерных реакциях (в пучке). Ускорители заряженных частиц позволяют получать пучки электронов, протонов, α -частиц, лёгких и тяжёлых ионов с варьируемой энергией и скважностью, с заданной поляризацией.

Аппаратура, используемая в анализе: магнитные спектрометры для измерения энергий заряженных частиц, кристалл-дифракционные спектрометры для измерения энергий γ -излучения, различные детекторы ядерных излучений, позволяющие регистрировать и измерять энергию частиц и γ -квантов по эффектам взаимодействия быстрых частиц с атомами вещества (возбуждение и ионизация атомов).

Методы ядерной спектроскопии применяются практически во всех ядерных исследованиях, а также в биологии, химии, медицине, технике (например, активационный анализ опирается на данные о схемах распада радиоактивных изотопов; эффект Мёссбауэра применяется для исследования электронной структуры твёрдого тела, строения молекул и т. д.).

3.8.1. α -спектроскопия

Альфа-спектроскопия – спектроскопия α -частиц (ядра атомов гелия, состоящие из двух протонов и двух нейтронов в связанном состоянии), возникающих при распаде материнского ядра.

Спектр α -частиц представляет собой ряд моноэнергетических линий, соответствующих переходам на различные уровни дочернего ядра. Отличительная черта α -спектров – близкое расположение линий сильно отличающихся по интенсивностям. Знание тонкой структуры спектров α -частиц позволяет вычислить энергию возбужденных состояний атомного ядра.

Энергетическое условие возможности α -распада заключается в том, чтобы энергия связи α -частицы относительно материнского ядра была отрицательна. Энергия, выделяющаяся при α -распаде, делится между α -частицей и ядром обратно пропорционально их массам. Если конечное ядро образуется в возбуждённом состоянии, то энергия α -частицы уменьшается на энергию этого возбуждения и, напротив, возрастает, если распадается возбуждённое ядро. Для разных изотопов энергия

α -частиц различна. По длине следов α -частиц можно качественно определить изотопный состав радиоактивного образца. Изучение рассеяния α -частиц привело к понятию об атомном ядре как центре массы и положительном заряде ядра. Облучение α -частицами легких элементов привело к открытию ядерных реакций и искусственной радиоактивности.

При вылете из ядра α -частица должна преодолеть потенциальный барьер. Вероятность α -распада пропорциональна проницаемости барьера, которая тем больше, чем больше кинетическая энергия α -частица в ядре. Вероятность α -распада зависит от размеров ядра, что используется для определения размеров тяжелых ядер. Период полураспада радиоактивных ядер экспоненциально зависит от энергии вылетающих α -частиц.

Для измерения энергии и интенсивности потока α -частиц, испускаемых активными ядрами, используются газоразрядные и полупроводниковые детекторы частиц, а также спектрометры.

Принцип действия α -спектрометров основан либо на магнитном анализе α -частиц, либо на исследовании их ионизирующего действия.

В качестве детекторов α -излучения в первых применяется фотопластинка. Обработка результатов измерения производится путем счета числа следов α -частиц (треков) под микроскопом. α -спектрометры обладают очень высокой разрешающей способностью (для разделения близких линий спектра) и небольшой светосилой (величиной телесного угла, в котором расположены траектории α -частиц). Применяются для исследования ядер с периодом полураспада менее 10^5 лет.

Ионизационные α -спектрометры имеют низкую разрешающую способность и большую светосилу. С их помощью исследуют долгоживущие ядра и ядра новых элементов. Определение α -радионуклидов (в основном изотопов урана, тория, плутония) с помощью ионизационных камер имеет ряд преимуществ, среди которых: высокая эффективность регистрации; применение измеряемых препаратов с большими площадями регистрации, что повышает чувствительность метода; достаточно высокое разрешение; возможность дезактивации при загрязнении внутренней поверхности камеры. Недостатками при эксплуатации ионизационных камер являются: сложность конструкций ионизационных камер и высокие профессиональные требования к обслуживающему персоналу; высокая температурная зависимость (следствие, плохая стабильность регистрации сигналов α -излучения); использование в качестве детектора газовой смеси и требования к ее чистоте, давлению, герметизации.

Применение полупроводниковых альфа-детекторов упростило эксплуатацию альфа-спектрометров с ионизационными камерами, повысило производительность альфа-анализов.

3.8.2. β -спектроскопия

β -спектроскопия – исследование распределения по энергиям β -частиц (электронов или позитронов), испускаемых радиоактивными ядрами при β -распаде, и дискретных спектров конверсионных электронов. Исследование β -спектров помогает определять схемы распада радиоактивных ядер.

Время жизни ядра относительно β -распада и форма спектра β -частиц зависят от состояний, в которых находятся внутри ядра исходный нуклон и нуклон-продукт, что позволило пополнить представления о структуре атомных ядер. Вероятность β -распада зависит от близости состояний нуклонов в начальном и конечном ядрах. Вероятность максимальна, если состояние нуклона не меняется, что характерно для β -распада легких ядер (разрешенные переходы). У более тяжелых ядер число нейтронов больше числа протонов, переход затрудняется из-за необходимости изменения спина ядра, малой вероятности переходов (запрещенные переходы).

Основным достоинством β -спектрометрического анализа проб является проведение измерений при минимальном процессе подготовки проб.

Исследование β -спектров производится с помощью β -спектрометра, определяются форма спектра и его верхняя граница (максимальная энергия электронов или позитронов, испускаемых при β -распаде). Основными характеристиками β -спектрометра является светосила (отношение числа электронов (или позитронов) к полному числу частиц, испускаемых радиоактивным источником), которая используется для анализа, и разрешающая способность (наименьшее различие в энергии (или импульсе) электронов, которое может быть замечено прибором).

Различают β -спектрометры, измеряющие энергию электронов по их воздействию на вещество, и β -спектрометры, действие которых основано на пространственном разделении электронов и позитронов, имеющих различную энергию. К приборам первого типа относятся β -спектрометры, основанные на ионизации, возникающей в веществе при торможении электронов; приборы этого типа обладают большой светосилой, но не дают возможности измерять энергию электронов с точностью большей, чем несколько процентов. К приборам второго типа принад-

лежат β -спектрометры, в которых используются магнитные или электрические (для медленных электронов) поля.

3.8.3. γ -и γ -резонансная спектроскопии

3.8.3.1. γ -спектроскопия

γ -спектроскопия – раздел ядерной спектроскопии, занимающийся исследованием спектров гамма-излучения и различных свойств возбуждённых состояний атомных ядер, распад которых сопровождается испусканием γ -квантов. В более широком смысле гамма-спектроскопия включает в себя исследование всех характеристик γ -излучения, испускаемого не только ядрами, но и атомами и элементарными частицами. К таким характеристикам испускаемых γ -квантов, помимо их энергии, относятся времена (или вероятности) их испускания, их моменты количества движения (мультипольности), тип (электрический или магнитный), поляризация (преимущественная направленность спина γ -кванта), зависимость вероятности испускания от угла вылета γ -кванта.

Гамма-спектроскопия является одним из наиболее точных методов определения характеристик микрообъектов (прежде всего, атомных ядер), поскольку за испускание γ -квантов ответственно электромагнитное взаимодействие, свойства которого изучены лучше, чем свойства других фундаментальных взаимодействий (сильного, слабого, гравитационного). Поэтому интерпретация экспериментальных данных, полученных методами гамма-спектроскопия, является наиболее простой и однозначной.

Поскольку γ -кванты, испускаемые атомными ядрами (или другими микрообъектами), возникают при переходах из состояний (уровней) с большей энергией в состояния (уровни) с меньшей энергией, то по линиям в спектрах γ -квантов можно установить схемы энергетических уровней ядер. Энергия γ -кванта равна разности энергий состояний, между которыми происходит переход. По ширинам этих линий можно установить времена жизни уровней и вероятности их распада. Поскольку расстояние между уровнями во много раз больше ширины линий, спектр γ -излучения является линейчатым (состоит из ряда дискретных линий). Изучение спектров γ -излучения позволяет установить энергии возбуждённых состояний ядер. Знание вероятности вылета γ -квантов под различными углами позволяет найти их мультипольность и тип (электрический квант или магнитный) и тем самым определить спины и четности ядерных уровней, участвующих в γ -переходе. Кроме того, по характеристикам γ -переходов возможно определение электрических

квадрупольных и магнитных дипольных моментов ядер (распределений зарядов и токов в ядрах в различных состояниях).

Гамма-излучение имеет хорошо известные энергии, которые являются характеристиками испускающих их изотопов. Значения энергий служат для идентификации изотопного состава материалов. При объединении с измерениями интенсивностей излучения они могут предоставить информацию о количестве имеющегося материала.

Одними из наиболее информативных методов ядерной гамма-спектроскопии являются метод угловых корреляций γ -квантов и ядерная резонансная флуоресценция. В первом из них исследуются корреляции между углами вылета последовательно испускаемых ядром γ -квантов. Во втором ядро резонансно поглощает внешний γ -квант известной энергии и исследуется энергетический спектр вторичных γ -квантов, испущенных этим ядром.

В исследованиях γ -спектроскопии используются γ -спектрометры. В γ -спектрометрах энергия и интенсивность потока γ -квантов определяются измерением энергии и интенсивности потока вторичных заряженных частиц, возникающих в результате взаимодействия γ -излучения с веществом (исключение – кристалл-дифракционный γ -спектрометр, непосредственно измеряющий длину волны γ -излучения). Основными характеристиками γ -спектрометров являются эффективность (вероятность образования вторичной частицы и вероятность её регистрации) и разрешающая способность (возможность разделения двух γ -линий, близких по энергии). Мерой разрешающей способности обычно служит относительная ширина линии, получаемой при измерении монохроматического γ -излучения, количественно определяемая как отношение DE/E , где E – энергия вторичной частицы, DE – ширина линии на половине её высоты.

В магнитных γ -спектрометрах (рис. 3.60) вторичные частицы возникают при поглощении γ -квантов в радиаторе. Величина магнитного поля в спектрометре и радиус кривизны траектории электронов определяют энергию электронов, регистрируемых детектором. Если радиатор изготовлен из вещества с малым атомным номером, то вторичные электроны образуются в основном в результате комптон-эффекта (рассеяние на свободном электроне, сопровождающееся уменьшением частоты). Если радиатор изготовлен из тяжёлого вещества (свинец, уран), а энергия γ -квантов невелика, то вторичные электроны будут возникать главным образом вследствие фотоэффекта.

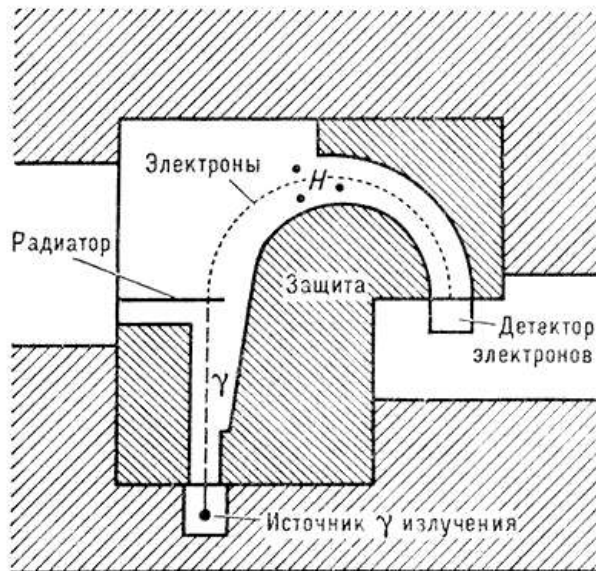


Рис. 3.60. Схема магнитного γ -спектрометра

Магнитные γ -спектрометры обладают высокой разрешающей способностью, однако их эффективность невелика, что приводит к необходимости применять источники γ -излучения высокой активности.

В сцинтиляционных γ -спектрометрах (рис. 3.61) вторичные электроны возникают при взаимодействии γ -квантов со сцинтилятором (веществом, в котором вторичные электроны возбуждают флюоресценцию). Световая вспышка преобразуется в электрический импульс с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), причём величина сигнала, создаваемого ФЭУ, пропорциональна энергии электрона и, следовательно, связана с энергией γ -кванта. Для измерения распределения сигналов по амплитуде используются специальные электронные устройства – амплитудные анализаторы.

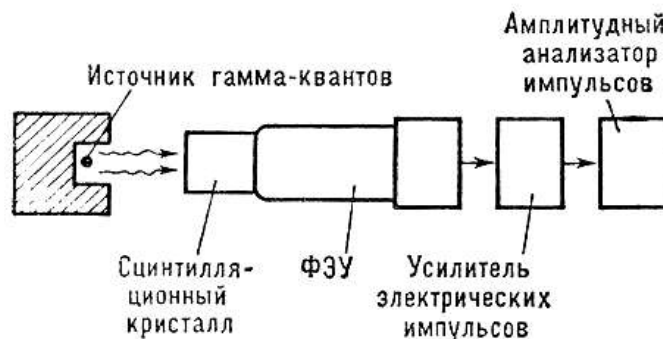


Рис. 3.61. Схема сцинтиляционного γ -спектрометра

Эффективность сцинтиляционного γ -спектрометра зависит от размеров сцинтилятора; его разрешающая способность невысокая.

Действие полупроводниковых γ -спектрометров основано на образовании γ -излучением в объёме полупроводникового кристалла (Ge с примесью Li) электронно-дырочных пар. Возникающий при этом заряд собирается на электродах и регистрируется в виде электрического сигнала, величина которого определяется энергией γ -квантов (рис. 3.62).

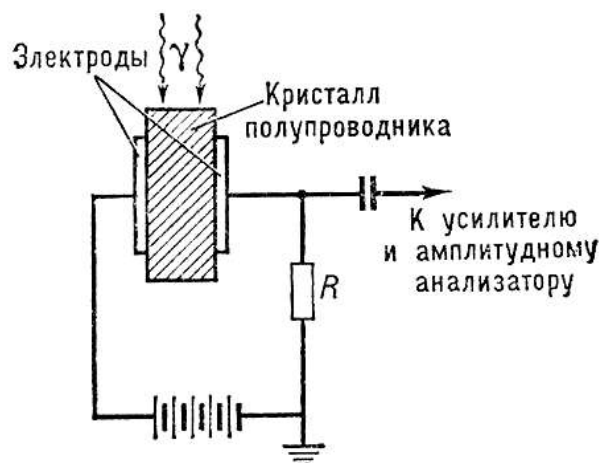


Рис. 3.62. Схема полупроводникового γ -спектрометра

Полупроводниковые γ -спектрометры обладают высокой разрешающей способностью, что обусловлено малой энергией, расходуемой на образование одной электронно-дырочной пары. Эффективность полупроводниковых γ -спектрометров ниже, чем сцинтилляционных, поскольку γ -излучение в Ge поглощается слабее, чем, в сцинтилляционном кристалле, и необходимо их охлаждение до температур, близких к температуре жидкого азота.

3.8.3.2. γ -резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия

γ -резонансная спектроскопия (эффект Мёссбауэра) основана на явлении излучения и резонансного поглощения γ -квантов (энергия порядка 150 кэВ) атомными ядрами в твердых телах без потери части энергии на отдачу ядра. Эффект Мёссбауэра иногда называется резонансным поглощением без отдачи, или ядерным гамма-резонансом (ЯГР).

При облучении вещества γ -квантами наряду с обычными процессами взаимодействия возможно резонансное поглощение γ -квантов ядрами, при котором γ -квант исчезает, а ядро возбуждается (переходит в состояние с большей внутренней энергией). Это явление аналогично резонансному поглощению световых квантов атомами.

Необходимое условие резонансного поглощения – энергия, которую квант расходует на возбуждение ядра, должна равняться энергии

квантового перехода (разности внутренних энергий ядра в возбуждённом и основном состояниях).

При испускании или поглощении γ -кванта, согласно закону сохранения импульса, свободное ядро массой M получает импульс отдачи

$$p = E_0/c \quad (3.76)$$

и соответствующую этому импульсу энергию отдачи

$$R = p^2 / 2M. \quad (3.77)$$

На эту же величину энергия испущенного γ -кванта оказывается меньше по сравнению с разностью энергий между ядерными уровнями E_0 , а резонансное поглощение наблюдается для фотонов с энергией, равной E_0+R . Таким образом, для одинаковых ядер линии испускания и поглощения разнесены на величину $2R$ и условие резонанса выполняется в случае совмещения этих линий либо их частичного перекрытия.

Эффект Мёссбауэра обусловлен коллективным характером движения атомов в твёрдом теле. Благодаря сильному взаимодействию атомов в твёрдых телах энергия отдачи передаётся не отдельному ядру, а превращается в энергию колебаний кристаллической решётки. Масса кристалла на много порядков больше массы ядра, а значит, и величина R становится пренебрежимо малой. В процессах испускания и поглощения гамма-квантов без отдачи энергии фотоны равны с точностью до естественной ширины спектральной линии.

Эффект Мёссбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями в интервале 10^{-9} – 10^{-5} эВ, что соответствует временам жизни ($10^{-10} \leq t \leq 10^{-6}$ с) первых возбужденных ядерных уровней.

При испускании или поглощении γ -кванта ядром, находящимся в узле кристаллической решетки, могут происходить два процесса: изменения колебательного состояния решетки (возбуждение фононов); передача импульса γ -кванта решетке как целому, без изменения ее колебательного состояния (упругое испускание и поглощение γ -кванта). Каждый из этих процессов обладает определенной вероятностью, значение которой зависит от конкретных свойств кристалла, энергии γ -кванта и температуры.

Под влиянием внутренних электрических и магнитных полей, действующих на ядра атомов в твёрдых телах, а также под влиянием внешних факторов (давление, внешние магнитные поля) могут происходить смещения и расщепления уровней энергии ядра, а, следовательно, изменения энергии перехода. Поскольку величины этих изменений связаны с микроскопической структурой твёрдых тел, изучение смещения линий

испускания и поглощения даёт возможность получить информацию о строении твёрдых тел. Эти сдвиги могут быть измерены с помощью мёссбауэровских спектрометров (рис. 3.63).



Рис. 3.63. Схема γ -резонансного спектрометра

Если γ -кванты испускаются источником, движущимся со скоростью v относительно поглотителя, то в результате эффекта Доплера энергия γ -квантов, падающих на поглотитель, изменяется на величину Ev/c . Измеряя зависимость величины резонансного поглощения от v (спектр мёссбауэровского резонансного поглощения), находят то значение скорости, при котором линии испускания и поглощения находятся в точном резонансе (когда поглощение максимально). По величине v определяют смещение между линиями испускания и поглощения для неподвижных источника и поглотителя.

Когда вещества источника и поглотителя химически тождественны и когда на ядра атомов в этих веществах не действуют ни магнитное, ни неоднородное электрическое поля спектр поглощения состоит из одной линии (линии испускания и поглощения не смещены друг относительно друга – находятся в точном резонансе при $v = 0$). В большинстве случаев в спектрах наблюдаются несколько линий (сверхтонкая структура), обусловленных взаимодействием атомных ядер с внеядерными электрическими и магнитными полями. Характеристики сверхтонкой структуры зависят как от свойств ядер в основном и возбуждённом состояниях, так и от особенностей структуры твёрдых тел, в состав которых входят излучающие и поглощающие ядра.

Важнейшими типами взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями являются:

1) электрическое монополюсное взаимодействие. Электрическое монополюсное взаимодействие представляет собой взаимодействие ядра с электростатическим полем, создаваемым в области ядра окружающими его электронами. Оно приводит к возникновению в спектре поглощения сдвига линии, если источник и поглотитель химически не тождественны или если распределение электрического заряда в ядре неодинаково в основном и возбуждённом состояниях. Химический сдвиг пропорционален электронной плотности в области ядра, его величина явля-

ется важной характеристикой химической связи атомов в твёрдых телах. По величине этого сдвига можно судить об ионном и ковалентном характере химической связи, об эффективных зарядах атомов в химических соединениях, об электроотрицательности атомов, входящих в состав молекул, о распределении заряда в атомных ядрах.

2) электрическое квадрупольное взаимодействие. Взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем приводит к расщеплению ядерных уровней, в результате чего в спектрах поглощения наблюдается не одна, а несколько линий. Разность энергии между компонентами дублета пропорциональна произведению квадрупольного момента ядра на градиент электрического поля в области ядра. Поскольку величина градиента электрического поля является характеристикой симметрии зарядов, окружающих ядро в твёрдом теле, то исследование квадрупольного взаимодействия позволяет получить информацию об электронных конфигурациях атомов и ионов, об особенностях структуры твёрдых тел, а также о квадрупольных моментах атомных ядер.

3) магнитное дипольное взаимодействие наблюдается в магнитоупорядоченных (ферро-, антиферро-, ферримагнитных) веществах, в которых на ядра атомов действуют сильные магнитные поля, достигающие величины 10^6 . Энергия магнитного дипольного взаимодействия пропорциональна произведению магнитного момента ядра на напряжённость магнитного поля и зависит от ориентации магнитного поля. Магнитное дипольное взаимодействие приводит к расщеплению основного и возбуждённых уровней ядра, в результате чего в спектре поглощения наблюдаются несколько линий, число которых соответствует числу возможных γ -переходов между магнитными подуровнями основного и возбуждённых состояний (эффект Зеемана). По расстоянию между компонентами магнитной сверхтонкой структуры можно определить напряжённость магнитного поля, действующего на ядро в твёрдом теле. Величины этих полей очень чувствительны к особенностям электронной структуры твёрдого тела, к составу магнитных материалов, поэтому исследование магнитной сверхтонкой структуры широко используется для изучения магнитных свойств кристаллов.

Вероятность эффекта Мёссбауэра сильно зависит от температуры (необходимо охлаждать источник γ -квантов и поглотитель до температуры жидкого азота или жидкого гелия). Вероятность эффекта Мёссбауэра тем больше, чем сильнее взаимодействие атомов в твёрдом теле (чем больше энергия фононов) и больше температура Дебая кристалла. Измерение вероятности эффекта Мёссбауэра и его зависимости от температуры позволяет получить сведения об особенностях взаимодей-

ствия атомов в твёрдых телах и о колебаниях атомов в кристаллической решётке. Измерения, в которых используется эффект Мёссбауэра, отличаются высокой избирательностью (в каждом эксперименте резонансное поглощение наблюдается только для ядер одного сорта). Эта особенность метода позволяет эффективно использовать эффект Мёссбауэра в тех случаях, когда атомы, на ядрах которых он наблюдается, входят в состав твёрдых тел в виде примесей. Эффект Мёссбауэра используется для исследования электронных состояний примесных атомов в металлах и полупроводниках и для изучения особенностей колебаний примесных атомов в кристаллах. Вероятность эффекта Мёссбауэра падает с уменьшением порядкового номера элемента.

Эффект Мёссбауэра применяется в биологии (например, исследование электронной структуры гемоглобина), в геологической разведке (экспресс-анализ руд), для целей химического анализа. Эффект Мёссбауэра наблюдался для 73-х изотопов 41-го элемента; самым лёгким среди них является ^{40}K , самым тяжёлым – ^{243}At .

3.8.4. Нейтронная спектроскопия

Нейтронная спектроскопия – совокупность исследований энергетической зависимости различных процессов взаимодействия нейтронов с атомными ядрами и свойств образовавшихся возбуждённых состояний ядер. Специфическая особенность взаимодействия нейтронов с ядрами связана с отсутствием заряда, отсюда и протекание реакции при низких энергиях нейтронов менее 1 МэВ.

Образующееся после захвата нейтрона высоковозбужденное (резонансное) состояние ядра нестабильно (время жизни примерно 10^{-15} с): ядро распадается с испусканием нейтрона (резонансное рассеяние нейтронов) или γ -кванта (радиационный захват). Значительно реже испускаются α -частица или протон. Для некоторых очень тяжёлых ядер (например, U, Pu) происходит также деление возбуждённого ядра на 2–3 осколка.

Нейтронная спектрометрия охватывает исследования зависимости эффективного поперечного сечения взаимодействия нейтронов с атомными ядрами от энергии нейтронов. Эффективное поперечное сечение характеризует вероятность перехода системы двух сталкивающихся частиц в результате их рассеяния в определённое конечное состояние. Эффективное поперечное сечение σ равно отношению числа dN таких переходов в единицу времени к плотности $n\nu$ потока рассеиваемых частиц, падающих на мишень (к числу частиц, проходящих в единицу

времени через единичную площадку, перпендикулярную к их скорости v):

$$\sigma = \frac{dN}{n v}, \quad (3.78)$$

где n – плотность числа падающих частиц. Таким образом, эффективное поперечное сечение имеет размерность площади.

Эффективные сечения измеряются с помощью нейтронного спектрометра: сцинтилляционного спектрометра нейтронов с кристаллом стильбена и спектрометра нейтронов по времени пролета. Первый используют для измерения спектров быстрых нейтронов, второй – для изучения спектра медленных нейтронов. Основными элементами спектрометра являются источник I моноэнергетических нейтронов с плавно изменяемой энергией и детектор D нейтронов или вторичного излучения. Полное сечение Γ определяется из отношения отсчётов нейтронного детектора D с мишенью M , расположенной на пути пучка и вне пучка (рис. 3.64).

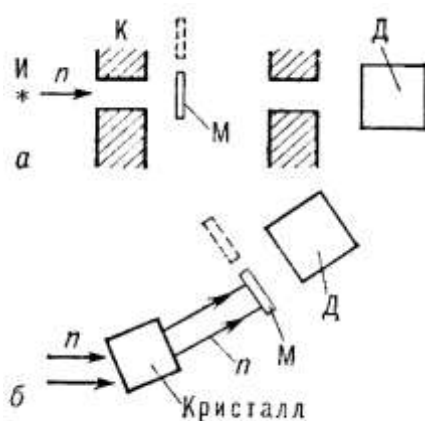


Рис. 3.64. Схемы нейтронных спектрометров: а – с моноэнергетическим источником I ; б – с кристаллическим монохроматором на канале ядерного реактора; Д – нейтронный детектор; М – поглощающая или рассеивающая мишень; К – коллиматор

В области энергии менее 10 эВ в качестве нейтронного источника иногда используются кристаллические нейтронные монохроматоры, которые устанавливаются на канале ядерного реактора и выделяют пучки нейтронов с определённой энергией (рис. 3.64, б). Поворачивая кристалл, изменяют энергию нейтронов. Для энергии более 30 кэВ обычно используют ускорители, в которых моноэнергетические нейтроны образуются в результате ядерных реакций.

Существует прямой метод определения скорости нейтрона путем измерения времени пролета нейтроном определенного пути. Этот метод особенно пригоден в спектрометрии медленных нейтронов. Спектр нейтронов оценивают также с помощью пороговых индикаторов и пороговых камер деления.

После захвата нейтрона ядро переходит в высоковозбужденное состояние, ниже которого обычно расположено множество других состояний. Его распад с испусканием γ -квантов может происходить многими путями через различные промежуточные уровни, что приводит к тому, что полная радиационная ширина для каждого резонанса является усреднённой по большому числу путей распада (и, следовательно, мало изменяется от резонанса к резонансу и плавно меняется от ядра к ядру). Полная радиационная ширина при переходе от средних ядер к тяжёлым изменяется в диапазоне 0,5–0,02 эВ. Спектр γ -лучей распада нейтронных резонансов даёт информацию о распадающемся состоянии (спин, чёткость, набор парциальных ширин). Энергии отдельных γ -переходов позволяют определить энергии нижележащих уровней, а интенсивности γ -переходов – спин, чётность, природу уровня.

Анализ экспериментальных данных позволяет определять такие характеристики резонанса, как энергия, полная и парциальные ширины, спин и чётность резонансных состояний ядер.

Данные нейтронной спектроскопии важны для ядерной физики, реакторостроения (сведения о взаимодействии нейтронов с делящимися материалами, а также материалами конструкции и защиты реакторов). Данные нейтронной спектроскопии используются для определения элементного и изотопного состава образцов без их разрушения. В астрофизике они необходимы для понимания распространённости элементов во Вселенной.

Методы нейтронной спектроскопии нашли применение в исследованиях структуры твёрдых тел и жидкостей, а также динамики различных процессов (например, колебаний кристаллической решётки).

Контрольные вопросы

1. Методы ядерной спектроскопии.
2. На каком явлении основана γ -резонансная спектроскопия?
3. Параметры мессбауэровских спектров.
4. Исследование возбужденных состояний ядер методами нейтронной спектроскопии.
5. Эффекты сверхтонких взаимодействий.
6. Вероятность эффекта Мессбауэра.

7. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхностей.
8. Информация, получаемая из спектров α -частиц.
9. Понятие изомерного сдвига.
10. Зная изомерные сдвиги в мессбауэровском спектре, что можно сказать о природе молекул?

3.9. Лазерная спектроскопия

Лазерная спектроскопия – совокупность спектральных методов в видимой и ИК-областях спектра, основанных на применении лазерных источников излучения. Применение монохроматического излучения лазеров позволяет стимулировать квантовые переходы, между вполне определёнными уровнями энергии атомов и молекул.

В зависимости от типа взаимодействия света с исследуемым веществом, методы лазерной спектроскопии подразделяют:

- на линейные, основанные на одноквантовом линейном взаимодействии;
- нелинейные, основанные на нелинейном одноквантовом или многоквантовом взаимодействии. Наиболее простой нелинейный процесс связан с возникновением насыщения населённостей уровней энергии системы за счёт вынужденных переходов (для частиц, резонансно взаимодействующих с полем).

Специфические свойства лазерного излучения: монохроматичность; когерентность; направленность; высокая спектральная яркость.

Высокая монохроматичность лазерного излучения обеспечивает измерение спектров с необходимым спектральным разрешением, позволяет избирательно возбуждать атомы и молекулы одного вида в смеси, оставляя молекулы других видов невозбужденными.

Временная и пространственная когерентность лазерного излучения позволяет изучать структуру спектральных линий, скрытую обычно доплеровским уширением, вызываемым тепловым движением частиц в газе. Благодаря высокой монохроматичности и когерентности излучение лазера переводит значительное число частиц из основного состояния в возбуждённое. Это повышает чувствительность регистрации атомов и молекул (в 1 см^3 вещества удаётся регистрировать включения, состоящие из 10^2 атомов или 10^{10} молекул).

Короткие и ультракороткие лазерные импульсы дают возможность исследовать быстропротекающие (примерно 10^{-6} – 10^{-12} с) процессы возбуждения, девозбуждения и передачи возбуждения в веществе.

С помощью импульсов направленного лазерного излучения можно исследовать спектры флуоресценции и рассеяния в удаленной области, например в атмосфере, и получать информацию о ее составе. Этот принцип используется в методах дистанционной лазерной спектроскопии, разрабатываемых для контроля окружающей среды.

При фокусировке лазерного света на малую площадь с размерами порядка длины световой волны можно получить большие интенсивности, обеспечивающие быстрый нагрев и испарение локальной области. Это свойство лазера легло в основу микроспектрального эмиссионного анализа атомов и локального масс-спектрального анализа молекул.

Высокая направленность и интенсивность лазерного излучения позволяет измерять малое поглощение (10^{-6} см^{-1}).

Резкое повышение чувствительности методов лазерной спектроскопии позволило регистрировать спектральные линии по наблюдению изменения характеристик излучения при его взаимодействии со средой (по изменению интенсивности, поляризации и фазы излучения, а также по поглощённой энергии). Наибольшей чувствительностью обладают методы, основанные на регистрации поглощённой энергии.

Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность металлов и полупроводников приводит к ряду новых нелинейно-оптических эффектов: в приповерхностных слоях возбуждаются сильно неравновесные состояния, резко возрастает оптическая восприимчивость среды; при отражении света от шероховатых поверхностей усиливаются генерация гармоник и суммарных частот.

С точки зрения путей релаксации энергии возбужденных частиц (методов детектирования), различают:

1) *абсорбционно-трансмиссионные*, основанные на измерении спектра пропускания образца (нечувствительны к судьбе возбужденных частиц);

2) *опто-калориметрические* (опто-термические, опто-акустические – возбуждение лазером на поверхностях акустической волны и т. д.), основанные на непосредственном измерении поглощенной в образце энергии, при этом необходима релаксация части энергии возбуждения в тепло (безызлучательная релаксация);

3) *флуоресцентные*, основанные на измерении интенсивности флуоресценции как функции длины волны возбуждающего лазера (излучательная релаксация);

4) *опто-гальванические* – возбуждение частиц регистрируют по изменению проводимости;

5) *фотоионизационные* – по появлению заряженных частиц.

Лазерная спектроскопия позволяет исследовать вещества на атомно-молекулярном уровне с высокой чувствительностью, избирательностью, спектральным и временным разрешением.

Лазерная спектроскопия отличается высокой чувствительностью и возможностью детектирования следов элементов в образцах на уровне 10^{-10} – 10^{-12} % в обычных экспериментах, а в специальных – на уровне одиночных частиц.

Разрешающая способность методов лазерной спектроскопии определяется шириной спектральных линий. В газе при низких давлениях она ограничена доплеровским уширением линии, возникающим вследствие хаотического теплового движения атомов и молекул. Нелинейные методы позволили устранить влияние доплеровского уширения и получать узкие линии с однородной шириной меньше доплеровской ширины.

Приборы, применяемые в лазерной спектроскопии, принципиально отличаются от обычных спектральных приборов. В настоящее время лазеры (рис. 3.65) покрывают спектральный диапазон от 0,1 до 100 мкм. Они могут работать в непрерывном и импульсном режимах, имеют разные мощности и обладают различными параметрами.

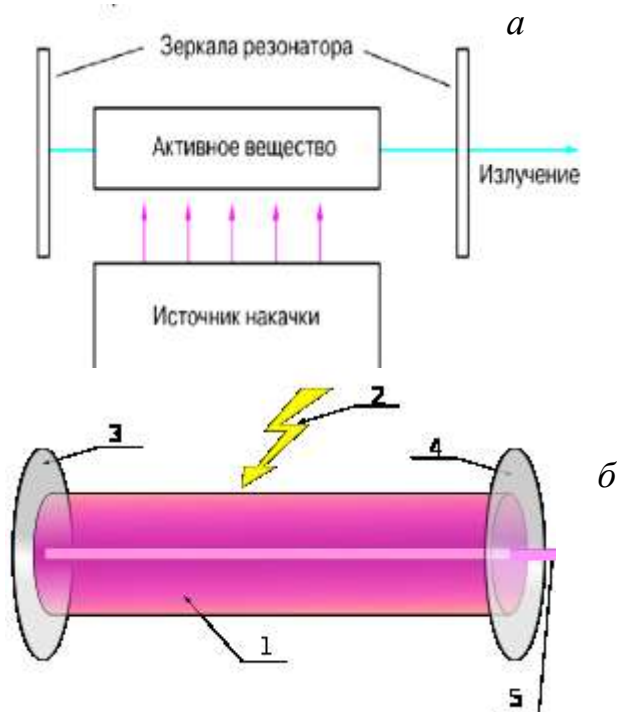


Рис. 3.65. Принципиальное устройство (а) и оптическая схема лазера (б): 1 – активная среда; 2 – энергия накачки лазера (типы накачки: оптическая (лампы и диодная); газовый разряд; электронный удар; инжекция носителей);

телей заряда; химическая; лазерная; газодинамическая); 3 – непрозрачное зеркало; 4 – полупрозрачное зеркало; 5 – лазерный луч

К основным типам лазеров относятся лазеры на красителях, твердотельные на активированных кристаллах и стеклах (например, широко применяемые рубиновый и неодимовый), на кристаллах с центрами окраски, на красителях, полупроводниковые лазеры, газовые лазеры высокого давления, лазеры с переворотом спина, химические. В большинстве из них перестройка осуществляется в пределах ширины линии усиления, где возможна генерация.

В спектральных приборах используют лазеры с перестраиваемой частотой – от далекой ИК области до вакуумного УФ, что обеспечивает возбуждение почти любых квантовых переходов атомов и молекул. В приборах, использующих лазеры с перестраиваемой частотой, отпадает необходимость в разложении излучения в спектр с помощью диспергирующих элементов (призм, дифракционных решеток), являющихся основной частью обычных спектральных приборов. Перестраиваемые лазеры с узкой полосой излучения (инжекционные лазеры в ИК области и лазеры на красителях в видимой области) дают возможность измерять истинную форму спектра поглощения образца без влияния спектрального инструмента. Это особенно существенно для спектроскопии газов в инфракрасной области, где разрешение лучших промышленных приборов обычного типа составляет $0,1 \text{ см}^{-1}$, что в 100 раз превышает ширину узких спектральных линий (рис. 3.66).

На основе лазеров разработаны высокочувствительные методы внутривибраторной лазерной спектроскопии, когерентного антистоксового комбинационного рассеяния, резонансной фотоионизационной лазерной спектроскопии.

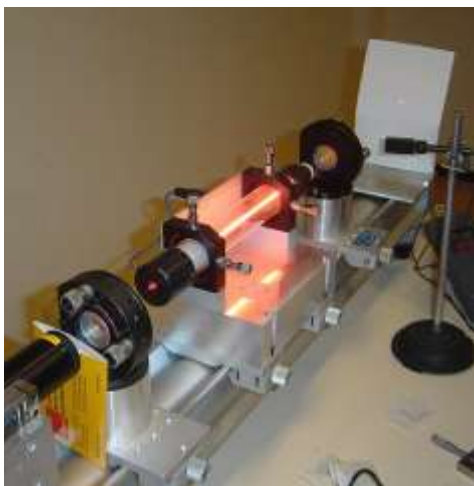


Рис. 3.66. Общий вид установки

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия – вид лазерной спектроскопии, в которой исследуемое вещество в любом агрегатном состоянии помещают между зеркалами резонатора лазера на пути лазерного излучения, как показано на рисунке 3.67. Лазерное излучение, отражаясь от зеркал резонатора, многократно проходит через образец. При этом потери энергии излучения внутри резонатора вследствие рассеяния на зеркалах, отражения на окошках кювет (в случае жидкостей или газов), дифракции компенсируются благодаря усилению излучения активной средой лазера.

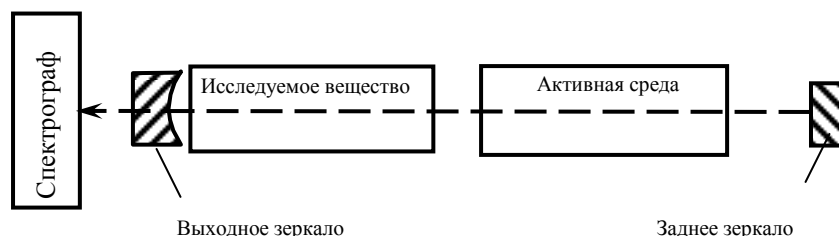


Рис. 3.67. Принципиальная схема метода

Если исследуемое вещество поглощает излучение в области частот, генерируемых лазером, в спектре лазерного излучения ослабляются или исчезают соответствующие линиям поглощения участки спектра (появляются провалы). Глубина провала определяется величиной поглощения образца.

Во внутрирезонаторной лазерной спектроскопии используют лазеры с большой длительностью импульса (10^{-6} – 10^{-2} с) или непрерывного действия обычно с перестраиваемой частотой. Измеряют весь спектр исследуемого вещества или узкий его участок с помощью резонансных детекторов, спектрографов высокого разрешения с фотографической или фотоэлектрической регистрацией. Приборы с зарядовой связью позволяют проводить экспрессные измерения за время одного лазерного импульса.

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия используется как один из наиболее чувствительных методов регистрации слабых линий поглощения, для анализа объектов, в спектрах которых имеются узкие линии электронных и колебательно-вращательных переходов. Метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии применяется: для анализа загрязняющих компонентов в атмосфере; для исследования и определения малых содержаний короткоживущих радикалов и молекул в газофазных реакциях; для анализа газообразных непредельных и галогензамещенных углеводородов; для определения следовых количеств Na, Li, Ba, Sr, V, Nd, La, Eu и других редкоземельных элементов в растворах; для исследования строения комплексных соединений.

Метод *резонансной фотоионизационной лазерной спектроскопии* основан на резонансном возбуждении частицы импульсным лазерным излучением, частота которого точно настроена на частоту резонансного перехода, и последующей ионизации возбужденной частицы путем поглощения одного или несколько фотонов из дополнительного лазерного импульса. Это обеспечивает высокую чувствительность метода и возможность детектирования следов элементов в образцах на уровне 10^{-10} – 10^{-12} % в обычных экспериментах, а в специальных – на уровне одиночных частиц. Высокая интенсивность излучения позволяет осуществлять нелинейное взаимодействие света с атомами и молекулами, за счет чего значительная часть частиц может быть переведена в возбужденное состояние, а также становятся вероятными запрещенные одноквантовые и многоквантовые резонансные переходы между уровнями атомов и молекул, ненаблюдаемые при слабой интенсивности света. Короткая длительность излучения позволяет возбуждать высоколежащие уровни энергии за времена короче времени релаксации любого квантового состояния.

С использованием лазеров ультракоротких (пикосекундных и фемтосекундных) импульсов разработаны *методы спектроскопии с временным разрешением до 10^{-14} с*. Эти методы обеспечивают излучение первичных фотофизических и фотохимических процессов с участием возбужденных молекул, исследование короткоживущих частиц (радикалов, комплексов и т. д.). В основе нелинейной лазерной спектроскопии сверхвысокого разрешения лежат методы, которые позволяют получать резонансы в центре линии: метод насыщенного поглощения, метод двухфотонных резонансов при поглощении и метод разнесённых оптических полей. Предельная ширина резонанса ограничивается временем взаимодействия частиц с полем, возможностью обнаружения резонансов. С помощью спектроскопии сверхвысокого разрешения исследован эффект отдачи в оптике, аномальный эффект Зеемана на колебательно-вращательных переходах, квадратичный эффект Доплера и т. д. Сверхузкие резонансы используются для постановки прецизионных экспериментов, на их основе создаются оптические стандарты частоты.

Таким образом, основные преимущества лазерной спектроскопии: большая спектральная мощность; малая расходимость лазерного луча; фокусировка, высокое пространственное разрешение; малая спектральная ширина излучения; возможность плавной перестройки частоты; высокое временное разрешение (до 10^{-4} с).

Лазерную спектроскопию применяют для исследования кинетики и механизма реакций, точного измерения постоянных (например, моментов инерции), избирательного определения ультрамалых количеств ве-

щества, в физической оптике, лазерном разделении изотопов и лазерной химии, при создании оптических стандартов частоты.

Спектры многоступенчатого лазерного возбуждения комбинируются с хроматографией, масс-спектрометрией и т. д.

Контрольные вопросы

1. Преимущества лазеров перед традиционными источниками.
2. Преимущества и недостатки лазерной спектроскопии.
3. Методы лазерной спектроскопии.
4. Спектроскопия с высоким временным разрешением.
5. Принцип метода лазерной внутрирезонаторной спектроскопии.
6. Основы метода резонансной фотоионизационной лазерной спектроскопии.
7. Нелинейная лазерная спектроскопия.

3.10. Электронная спектроскопия

3.10.1. Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия – метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии.

В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое УФ (газоразрядная лампа, генерирующая ультрафиолетовое излучение) или рентгеновское излучение (в том числе резонансные линии излучения гелия с энергией фотона 21,2 и 40,8 эВ и других инертных газов, синхротронное излучение) с энергией фотонов менее 60 эВ.

При больших энергиях, говорят о *рентгеноэлектронной спектроскопии (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС)*. В случае рентгеноэлектронной спектроскопии в качестве источника используется рентгеновская трубка, которая испускает мощный поток рентгеновских фотонов (энергия кванта до 10 кэВ).

В основе методов рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии лежит явление внешнего фотоэффекта. Под действием кванта света из вещества выбивается электрон, при этом энергия кванта в соответствии с законом сохранения энергии тратится на ионизацию ($E_{св}$) и на сообщение этому электрону кинетической энергии ($E_{кин}$). Атомы, образующие молекулу, колеблются относительно друг друга. Молекула как целое может еще и вращаться. В связи с этим, возникает необходимость учета возможности нахождения молекулы до и после выбивания фотоэлектрона в состояниях с определенной колебательной ($E_{кол}$) и враща-

тельной ($E_{\text{вращ}}$) энергиями. Если электрон выбит с некоторого электронного уровня, а образовавшийся молекулярный ион находится в некотором колебательном и вращательном состояниях, то основное уравнение фотоэффекта будет иметь вид

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}}, \quad (3.79)$$

где $\Delta E_{\text{кол}}$ – изменение колебательной, а $\Delta E_{\text{вращ}}$ – вращательной энергий молекулы при ионизации.

Таким образом, фотоэлектрон, выброшенный с какого-либо электронного уровня, может иметь различную кинетическую энергию в зависимости от того, в какое колебательное (вращательное) состояние переходит молекула в процессе ионизации. Каждому значению $E_{\text{кин}}$ соответствует свой максимум в фотоэлектронном спектре. Так как $E_{\text{св}} > \Delta E_{\text{кол}} > \Delta E_{\text{вращ}}$, то соответствующие линии рентгеноэлектронного спектра, связанные с различными значениями $\Delta E_{\text{кол}}$ и $\Delta E_{\text{вращ}}$, должны проявиться в виде отдельных максимумов на фоне основной линии, соответствующей выбиванию электрона с некоторого электронного уровня. Однако малое энергетическое расстояние между отдельными колебательными и вращательными уровнями ($< 0,1$ эВ) не позволяет выявить на фотоэлектронном спектре отдельные линии, связанные с этими уровнями. Наличие соответствующих уровней проявляется в фотоэлектронных и рентгеноэлектронных спектрах в виде расширения основной фотоэлектронной линии, отвечающей соответствующему электронному уровню. Тонкая структура линии проявляется только при измерении спектров с очень высоким разрешением.

По спектру электронов можно определить энергии связи электронов и их уровни энергии в исследуемом веществе. Фотоэлектронные спектры известны примерно для 10000 свободных молекул. Спектр фотоэлектронов исследуют при помощи электронных спектрометров высокого разрешения, основные элементы которых – источник излучения, электростатический анализатор энергии электронов и детектор электронов для измерения интенсивности полос фотоэлектронного спектра, которая пропорциональна содержанию соответствующего элемента в образце (рис. 3.68). В спектрометре поток излучения направляется на образец. Электроны могут быть выбиты из любой оболочки молекулы, ионизационный потенциал которой меньше энергии квантов. Выбитые электроны попадают в анализатор энергий электронов спектрометра, где они описывают различные траектории в зависимости от своих энергий и от напряжения, приложенного к электродам анализатора.

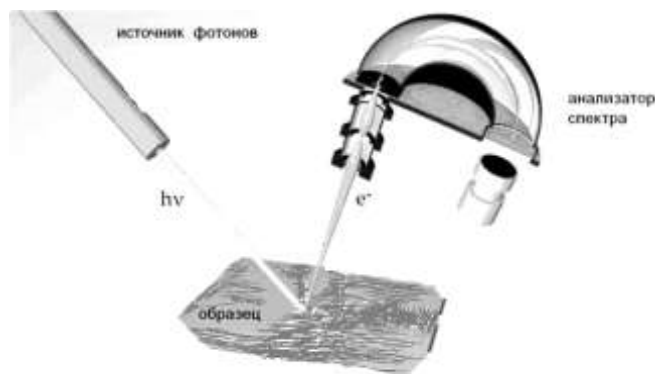


Рис. 3.68. Общая схема спектрометра

Метод фотоэлектронной спектроскопии применим к веществу в газообразном, жидком и твёрдом состояниях и позволяет установить характер молекулярных орбиталей, исследовать внешние и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твёрдом теле (положение уровня Ферми и распределение электронной плотности).

При изучении адсорбции с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии можно по угловой зависимости фотоэлектронного спектра (изменение интенсивности полосы при изменении угла между направлением фотонов и нормалью к поверхности, а также угла между нормалью к поверхности и направлением вылета фотоэлектронов) установить характер присоединения молекулы к поверхности, природу взаимодействия молекулы с поверхностью, роль в этом взаимодействии молекулярных орбиталей.

Используя рентгеноэлектронные спектры, можно проводить элементный анализ вещества: наличие определенного элемента обнаруживается по присутствию линии, соответствующей его К- (или другой внутренней) оболочке. Величины энергий связи можно использовать для определения качественного состава, поскольку для разных элементов они существенно отличаются друг от друга.

Рентгеноэлектронные спектры позволяют четко показать, что энергия связи внутреннего уровня атома в сильной степени зависит от степени окисления элемента, спектр которого изучается. При одинаковых ближайших соседях сдвиг внутренних уровней исследуемого атома в сторону больших значений $E_{св}$ тем больше, чем больше степень окисления элемента в соединении.

В рентгеноэлектронной спектроскопии регистрируются электроны, вышедшие из слоя вещества, в котором они не успевают отдать часть своей кинетической энергии другим электронам и атомам. Толщина этого слоя $\sim 20\text{--}40 \text{ \AA}$ и, следовательно, рентгеноэлектронные спектры

характеризуют только атомы поверхностного слоя. Вследствие этого рентгеноэлектронные спектры внутренних уровней атомов, входящих в соединение или материал, позволяют определять элементный состав поверхности, концентрацию элементов на поверхности, химическое состояние атомов на поверхности и в приповерхностных слоях и т. д. Именно эти аналитические возможности метода позволяют изучать различные физико-химические процессы, протекающие на поверхности твердого тела. В химии метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии известен под названием ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа (*метод ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

3.10.2. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) – один из распространенных методов электронной спектроскопии, в котором исследуются неупруго рассеянные электроны, испытавшие дискретные потери энергии при отражении от поверхности твердого тела или после прохождения тонкой пленки вещества.

Потери энергии называются *характеристическими*, так как энергия потерь не зависит от энергии первичных электронов, а ее величина характерна для данного материала. Пики характеристических потерь энергии электронов располагаются вблизи пика упруго отраженных электронов.

Потери энергии электронами связаны с различными процессами на поверхности твердого тела или в тонкой пленке. Это возбуждение в твердом теле квазичастиц фононов и плазмонов, колебания адсорбированных на поверхности атомов и молекул, одночастичные возбуждения валентных электронов (внутризонные и межзонные переходы), ионизация внутренних атомных уровней. Характеристические потери охватывают большой диапазон энергии. На рисунке 3.69 представлен полный спектр характеристических потерь энергии электронов, на котором обозначены основные механизмы потерь.

Наиболее интенсивными в спектре характеристических потерь являются потери, связанные с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов. Электроны в металлах, которые нейтрализуются неподвижными положительными ионами, достаточно жестко связанными между собой и находящимися в узлах кристаллической решетки, можно рассматривать как особый вид плазмы. С классической точки зрения плазменные колебания в металлах, квант которого называется *плазмоном*, представляют собой осцилляции валентных электронов по отношению к

положительно заряженным ионам, образующим кристаллическую решетку.



Рис. 3.69. Вид спектра характеристических потерь энергии электронов

Эти осцилляции обусловлены дальнодействием кулоновских сил, частота плазменных колебаний в твердом теле зависит только от плотности электронов, участвующих в этом процессе. Кроме колебаний зарядовой плотности, распространяющихся по всему объему кристалла в виде продольных плазменных волн, которые принято называть *объемными плазмонами*, в твердом теле существуют также плазменные колебания, локализованные вблизи поверхности. Амплитуда этих колебаний убывает вглубь кристалла. По этой причине эти колебания называют *поверхностными плазмонами*. Электроны, обладающие достаточно высокой энергией, могут при своем движении в кристалле испытывать многократные потери энергии на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов. Вследствие этого в спектрах характеристических потерь наблюдаются пики, соответствующие потерям энергии.

В высокоэнергетической области спектра потерь энергии электронов лежат пики, возникающие в результате ионизации основных уровней атомов первичными электронами. Метод электронной спектроскопии, связанный с исследованием потерь энергии электронов на ионизацию основных уровней атомов иногда называют *ионизационной спектроскопией*.

Между СХПЭЭ и ионизационной спектроскопией нет принципиального различия. Различаются эти методы лишь количественной величиной потерь энергии электронами.

Спектры характеристических потерь энергии электронов являются носителями информации о составе и химическом состоянии элементов на поверхности твердого тела и адсорбированных слоев. Положение пиков объемных и поверхностных плазмонов на электронном спектре является характеристикой вещества, что позволяет идентифицировать отдельные элементы. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов позволяет получать информацию о химических реакциях, происходящих на поверхности при нанесении на нее тонких покрытий или адсорбции атомов другого элемента. Энергия пиков плазменных потерь меняется в зависимости от структурных модификаций одного и того же элемента. Структура спектра характеристических потерь энергии электронов, положения и интенсивности пиков плазменных потерь будут трансформироваться вследствие изменения за счет химических превращений плотности электронов, участвующих в плазменных колебаниях.

В методе СХПЭЭ используют первичные электроны с энергией в интервале 100–500 эВ. В этой области энергий возбуждаются поверхностные и объемные плазмоны, внутризонные и межзонные переходы. СХПЭЭ позволяет изучать электронную структуру чистых поверхностей, тонких покрытий и адсорбатов. В этом случае энергетическое разрешение может быть приблизительно 0,3–0,5 эВ, что не требует дополнительной монохроматизации электронного пучка. Используют луч обычной электронной пушки с термической шириной линии приблизительно 0,3 эВ.

В методе *спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (СХПЭЭВР)* исследуют рассеянные отраженные электроны, изучают угловое распределение электронов, рассеянных поверхностью твердого тела. Этот метод дает информацию о дисперсионном соотношении для поверхностных фононов чистых и содержащих адсорбат поверхностях металлов. Первичный пучок электронов в этом случае должен быть очень монохроматичным с шириной линии первичных электронов, измеренной на половине ее высоты, порядка 1 мэВ. Метод СХПЭЭВР применяется для изучения колебаний адсорбированных на поверхности атомов и молекул, для идентификации адсорбированных частиц и для получения информации о положении адсорбата и геометрии связей.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе методов фотоэлектронной спектроскопии?
2. Область применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
3. Типовые источники возбуждения фотоэлектронов.
4. Какую информацию несет спектр фотоэлектронов?
5. Преимущества и недостатки РФЭС.
6. Сущность метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.
7. Виды характеристических потерь.
8. Области применения метода СХПЭЭ.

3.11. Вакуумная спектроскопия

Вакуумная спектроскопия – спектроскопия коротковолновой ультрафиолетовой области и мягких рентгеновских лучей (длиной волны 200–0,4 нм).

Излучение в этом диапазоне длин волн сильно поглощается в воздухе, поэтому в вакуумной спектроскопии спектральный прибор, приёмник и источник излучения помещают в герметическую камеру, из которой откачан воздух до давления 10^{-2} – 10^{-3} н/м²). Камеру часто наполняют инертными газами (например, гелием), которые не поглощают излучение. Источником излучения в вакуумной спектроскопии служит высоковольтная вакуумная искра, работающая при напряжении 50 кВ и искровом промежутке около 1 мм. Установка, создающая искру, помещена в одной камере со спектральным прибором. Кроме того, в качестве источников излучения в вакуумной спектроскопии используют газовые разряды, электрические искры, рентгеновские трубки, а также плазму, образующуюся в вакууме при фокусировке мощного импульсного лазерного излучения на твердую мишень.

Важным способом получения спектров в вакуумной спектроскопии является пучково-пленочный метод, в котором атомные или ионные спектры возбуждаются при прохождении через тонкую фольгу пучка быстрых ионов.

Приборы и методы, применяемые в вакуумной спектроскопии, обладают особенностями, обусловленными непрозрачностью обычных оптических материалов для коротковолновой области. Для длин волн меньше 110 нм вместо приборов с обычными призмами и линзами применяют спектрографы с вогнутыми дифракционными решётками из стекла либо изогнутыми кристаллами (например, слюда), действующими как дифракционная решётка. Такие решетки обладают как дисперги-

рующим, так и фокусирующим свойствами, и поэтому могут быть практически единственными деталями спектрального прибора. Способы построения спектральных приборов могут быть различными, чаще всего используется схема, сочетающая в себе вращение дифракционной решетки и ее перемещение вдоль биссектрисы угла, образованного линиями между вершиной решетки и входной и выходной щелями. В современных приборах обеспечивается максимум потока излучения, минимальный астигматизм и поляризация, автоматическая фокусировка во всем рабочем диапазоне длин волн, автоматическая замена дифракционных решеток, работа в режиме спектрометра или спектрографа (рис. 3.70).

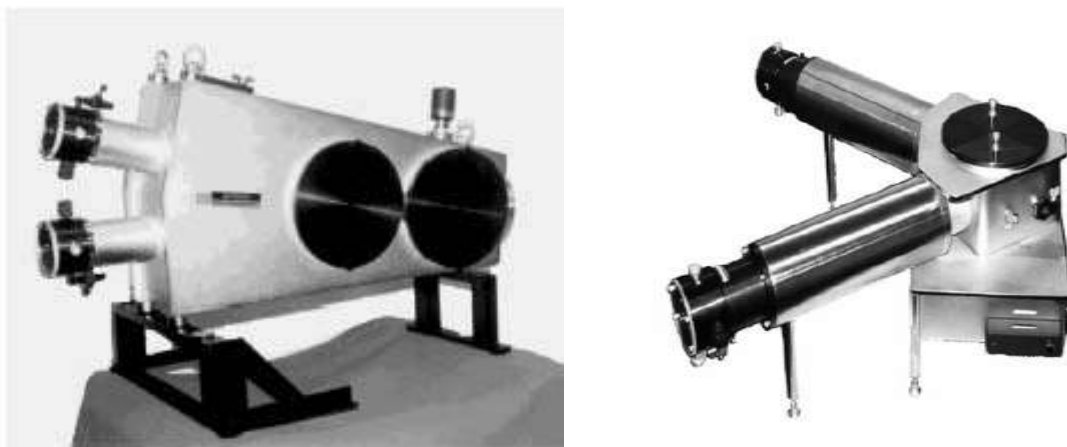


Рис. 3.70. Спектрометры McPherson 15 (слева) и McPherson 231 M4

Для регистрации спектров в вакуумной спектроскопии применяются маложелатиновые фотоматериалы и фотоэлектрические приемники: фотодиоды, ионизационные камеры, счетчики фотонов, фотоумножители. Для градуировочных целей в вакуумной спектроскопии используются термодпары.

Исследование спектров испускания и поглощения в ультрафиолетовой области имеет большое значение для изучения строения внутренних электронных оболочек атома, систематики атомных и электронных молекулярных спектров, для расшифровки спектров звезд и туманностей. Особенно большое значение имеет вакуумная спектроскопия для физики высокотемпературной плазмы.

Контрольные вопросы

1. В чем состоят особенности спектрометрической аппаратуры для вакуумной спектроскопии?
2. Схема построения, основные характеристики спектрального прибора.

3. Источники излучения в вакуумной спектроскопии.
4. Применение вакуумной спектроскопии.

3.12. Ультрафиолетовая спектроскопия

Ультрафиолетовая спектроскопия – раздел спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в УФ-области спектра (400–10 нм).

Исследованием спектров в области 200–10 нм занимается вакуумная спектроскопия (раздел 3.11).

При облучении УФ-светом вещество не разрушается и не изменяется, что позволяет получать данные о его химическом составе и структуре.

В УФ-области проявляются электронные спектры (положение полос и линий определяется разностью энергий различных электронных состояний атомов и молекул), лежат резонансные линии нейтральных, одно- и двукратно ионизованных атомов, спектральные линии, испускаемые многократно ионизованными атомами в возбужденном состоянии.

В ближней УФ-области находятся полосы поглощения большинства полупроводников, возникающие при прямых переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Наличие электронно-колебательных полос молекул, связанное с переходами между орбиталями, позволяет использовать УФ-спектроскопию для изучения электронного строения молекул, установления типа химических связей и т. д. В основе этих исследований лежит отнесение полос поглощения (с учетом их положения и интенсивности) УФ-спектров к определенным электронным переходам. Обычно под термином «ультрафиолетовая спектроскопия» понимают именно эту область спектроскопии.

Многие химические соединения дают сильные полосы поглощения в УФ-области, что создаёт преимущества использования ультрафиолетовой спектроскопии в спектральном анализе. Наличие интенсивных характеристических полос в УФ-спектрах химических соединений используется для разработки методов их идентификации и определения методами абсорбционной спектроскопии.

Для насыщенных углеводородов возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, требующие больших энергий (соответствующие им полосы лежат в области вакуумного УФ 100÷200 нм). Для ненасыщенных соединений характерны $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, проявляющиеся при длинах волн 165–200 нм. Наличие сопряжения, алкильных или других заместителей приводит к смещению полос в длинноволновую область (батохромный

сдвиг). В более коротковолновой области проявляются полосы высокой интенсивности $n \rightarrow \sigma^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов (рис. 3.71).

Характер спектра поглощения зависит от взаимного расположения хромофоров. Если хромофорные группы соединены непосредственно, то в спектре наблюдаются сильные изменения по сравнению со спектрами соединений с изолированными хромофорными группами. Полосы в спектрах ароматических соединений связаны с переходами π -электронов ароматической системы.

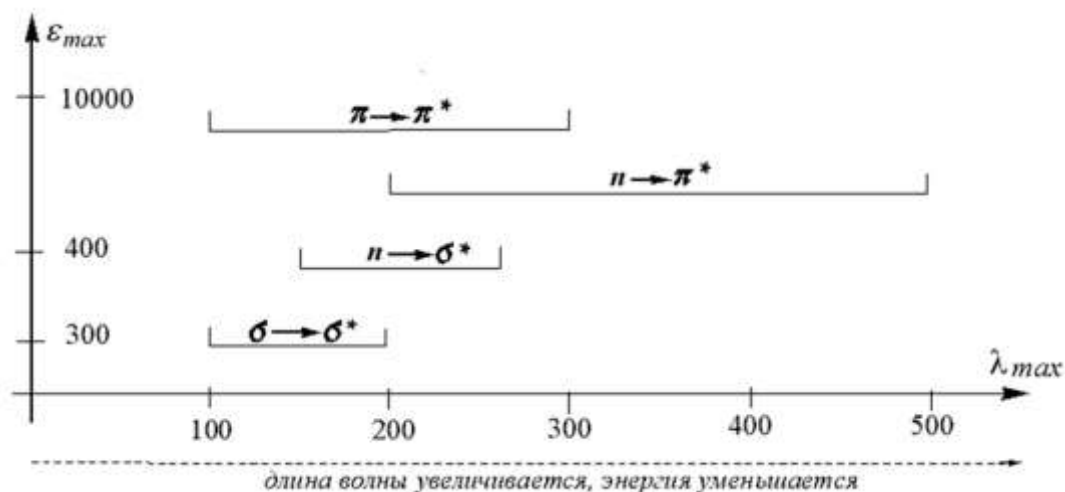


Рис. 3.71. Общая картина переходов

На вид спектра влияют заместители (такие как, например, галогены — незначительно, группы с неподеленными электронными парами, например, OH, OR, NH₂ — сильно). УФ спектры ароматических соединений зависят не только от характера, но и от взаимного расположения заместителей.

УФ-спектроскопию применяют для изучения кинетики химических и фотохимических реакций, исследования люминесценции, вероятностей квантовых переходов в твердых телах, установления состава космических объектов и изучения протекающих на них процессов.

Техника измерения УФ-спектроскопии схожа с техникой спектрофотометрии. Спектральные приборы для УФ-спектроскопии отличаются тем, что вместо стеклянных оптических деталей применяют кварцевые (реже флюоритовые или сапфировые), не поглощающие УФ-излучение.

Для возбуждения УФ-спектров испускания атомов и молекул служат пламя (эмиссионная фотометрия пламени), дуга постоянного или переменного тока, низко- и высоковольтные искры, СВЧ разряд, плазмотроны, лазерное излучение и т. д. УФ-спектры поглощения и отраже-

ния получают с использованием дейтериевых (водородных), ртутных, ксеноновых и др. газоразрядных ламп. Источниками линейчатых спектров служат спектральные лампы различной конструкции, лазеры, излучающие в УФ-области.

Для отражения УФ-излучения используют алюминиевые покрытия. Приемниками служат обычные или маложелатиновые фотоматериалы, фотоэлектронные умножители, счетчики фотонов, фотодиоды, ионизационные камеры. При измерении интенсивности УФ-излучения в качестве эталонных применяют источники, имеющие в УФ-области спектра известное распределение спектральной яркости (вольфрамовая лампа, угольная дуга, синхротронное излучение).

Контрольные вопросы

1. Техника УФ-спектроскопии.
2. Что лежит в основе использования УФ-спектроскопии для изучения электронного строения молекул?
3. Какие спектры проявляются в УФ-области?
4. Применение УФ-спектроскопии.

Тестовые вопросы к главе 3

1. К спектроскопическим методам анализа, основанным на поглощении веществом электромагнитного излучения, относится:
 - a) атомно-абсорбционная спектроскопия;
 - b) атомно-эмиссионная спектроскопия;
 - c) люминесценция.
2. Электромагнитное излучение с наименьшей энергией используется в:
 - a) УФ-спектрофотометрии;
 - b) ИК-спектрофотометрии;
 - c) атомно-абсорбционной спектроскопии;
 - d) ЯМР-спектроскопии.
3. Интенсивность света, выходящего из раствора, в 10 раз меньше интенсивности падающего света. Оптическая плотность раствора равна:
 - a) 0,01;
 - b) 0,1;
 - c) 0,5;
 - d) 1,0.

4. Согласно основному закону светопоглощения зависимость между оптической плотностью и концентрацией поглощающего вещества является:
- прямо пропорциональной;
 - обратно пропорциональной;
 - логарифмической;
 - степенной.
5. В качестве источника УФ-излучения в спектрофотометре используют:
- лампу с полым катодом;
 - дейтериевую лампу;
 - штифт Нернста.
6. К ИК-диапазону относится электромагнитное излучение с длиной волны (нм):
- 50;
 - 500;
 - 5000;
 - 5000000.
7. В качестве детектирующего устройства в спектрофлуориметре используется:
- фотоэлемент;
 - фотоумножитель;
 - пневмодетектор;
 - фотопластинка.
8. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии используется:
- только в качественном анализе;
 - только для количественного определения веществ;
 - как для идентификации, так и для количественного определения;
 - в структурном анализе.
9. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии используется:
- только в качественном анализе;
 - только для количественного определения веществ;
 - как для идентификации, так и для количественного определения;
 - в структурном анализе.

10. В спектроскопии ЯМР используется излучение диапазона:
- а) рентгеновского;
 - б) ультрафиолетового;
 - в) радиодиапазона;
 - г) видимого.
11. К спектроскопическим методам анализа, основанным на испускании веществом электромагнитного излучения, относится:
- а) флуориметрия;
 - б) атомно-абсорбционная спектроскопия;
 - в) ИК-спектроскопия;
 - г) рефрактометрия.
12. Спектр поглощения вещества представляет собой зависимость оптической плотности раствора от:
- а) длины волны;
 - б) молярной концентрации вещества;
 - в) титра раствора;
 - г) толщины поглощающего слоя.
13. Интенсивность света, выходящего из раствора, в 5 раз меньше интенсивности падающего света. Величина пропускания (%) равна:
- а) 2;
 - б) 20;
 - в) 50;
 - г) 10.
14. Не является линейной зависимостью между оптической плотностью и:
- а) концентрацией;
 - б) пропусканием;
 - в) толщиной поглощающего слоя;
 - г) удельным показателем поглощения.
15. В качестве источника видимого излучения в спектрофотометре используют:
- а) лампу с полым катодом;
 - б) дейтериевую лампу;
 - в) штифт Нернста;
 - г) лампу накаливания.

16. ИК-спектры получают в диапазоне волновых чисел (см^{-1}):
- 40–10;
 - 400–20;
 - 4000–200;
 - 40000–20000.
17. По сравнению с возбуждением измерение флуоресценции проводится:
- при большей длине волны;
 - при меньшей длине волны;
 - при большем волновом числе;
 - при большей частоте.
18. В качестве детектора в атомно-абсорбционном спектрометре используется:
- фотоэлемент;
 - фотоумножитель;
 - термопара;
 - пневмодетектор.
19. Величина ядерного спина нуклида ^1H равна:
- 0;
 - $1/2$;
 - 1;
 - $3/2$.
20. Объектами изучения спектроскопии ЭПР обычно являются:
- полимеры;
 - вещества, способные к ионному обмену;
 - соединения, содержащие атомы водорода;
 - свободные радикалы.
21. Является безэталоным методом анализа:
- атомно-эмиссионная спектроскопия;
 - кулонометрия;
 - потенциометрическое титрование;
 - ИК-спектроскопия.
22. К спектроскопическим методам анализа, в которых вещество не поглощает и не испускает электромагнитного излучения, относятся:
- спектрофотометрия;

- b) флуориметрия;
 - c) рефрактометрия;
 - d) ИК-спектроскопия.
23. Интенсивность света, выходящего из раствора, в 10 раз меньше интенсивности падающего света. Оптическая плотность раствора равна:
- a) 0,01;
 - b) 0,1;
 - c) 0,5;
 - d) 1,0.
24. Измерения оптической плотности исследуемого раствора проводят в кюветах с различной толщиной поглощающего слоя. При какой его величине (мм) оптическая плотность раствора максимальна?
- a) 5;
 - b) 10;
 - c) 20;
 - d) 50.
25. В спектрофотометрии не используется кювета:
- a) стеклянная;
 - b) кварцевая;
 - c) термостатированная;
 - d) электротермическая.
26. При деформационных колебаниях происходит:
- a) изменение валентных углов;
 - b) изменение длин связей;
 - c) возбуждение валентных электронов;
 - d) изменение ядерно-спинового состояния.
27. В отличие от молекул атомы:
- a) имеют спектры поглощения (испускания), состоящие из широких волос;
 - b) имеют линейчатые спектры поглощения (испускания);
 - c) не поглощают электромагнитное излучение видимого диапазона;
 - d) поглощают только ИК-излучение.
28. Не относится к магнитоактивным нуклид:
- a) ^1H ;

- b) ^{12}C ;
 - c) ^{13}C ;
 - d) ^{15}N .
29. Тонкая структура возникает в спектрах ЭПР у частиц:
- a) содержащих один неспаренный электрон;
 - b) все электроны в которых спарены;
 - c) содержащих несколько неспаренных электронов;
 - d) любых.
30. Электромагнитное излучение с наибольшей длиной волны используется в:
- a) УФ-спектрофотометрии;
 - b) флуориметрии;
 - c) ИК-спектроскопии;
 - d) ЯМР-спектроскопии.
31. В качестве детектора в ИК-спектрометрах используют:
- a) фотоэлемент;
 - b) фотоумножитель;
 - c) фотопластинку;
 - d) термопару.
32. Источником излучения в приборе для атомно-эмиссионной спектроскопии является:
- a) дейтериевая лампа;
 - b) лампа накаливания;
 - c) лампа с полым катодом;
 - d) возбуждённые атомы определяемого элемента.
33. Поглощение электромагнитного излучения в ЯМР-спектроскопии обусловлено энергетическими переходами между:
- a) электронными состояниями;
 - b) колебательными состояниями;
 - c) вращательными состояниями;
 - d) ядерно-спиновыми состояниями.
34. Поглощение электромагнитного излучения в спектроскопии ЭПР обусловлено энергетическими переходами между:
- a) электронными состояниями;
 - b) колебательными состояниями;
 - c) вращательными состояниями;

- d) электронно-спиновыми состояниями.
35. Укажите метод анализа, который может быть использован для определения структуры неизвестного органического соединения:
- ЯМР-спектроскопия;
 - кулонометрия;
 - фотометрическое титрование.
36. Электромагнитное излучение с наименьшей длиной волны используется в:
- ИК-спектроскопии;
 - спектроскопия в видимой области спектра;
 - ЯМР-спектроскопии;
 - УФ-спектроскопии.
37. Какие из составных частей спектрофотометра обозначены цифрами 1, 2 и 3? источник излучения – 1 – 2 – 3 – регистрирующее устройство
- 1 – детектор, 2 – кюветное отделение, 3 – монохроматор;
 - 1 – детектор, 2 – монохроматор, 3 – кюветное отделение;
 - 1 – кюветное отделение, 2 – монохроматор, 3 – детектор;
 - 1 – монохроматор, 2 – кюветное отделение, 3 – детектор.
38. В качестве детектора спектрофотометр и фотоэлектроколориметр содержат:
- фотоэлемент;
 - фотоумножитель;
 - фотопластинку;
 - пневмодетектор.
39. Наиболее эффективным атомизатором в атомно-эмиссионной спектроскопии является:
- пламя;
 - искра;
 - дуга;
 - индуктивно связанная плазма.
40. Пламя в атомно-абсорбционной спектроскопии используется в качестве:
- источника излучения;
 - атомизатора;
 - монохроматора;

- d) детектора излучения.
41. ЯМР-спектр представляет собой зависимость величины поглощения от:
- a) длины волны;
 - b) напряжённости магнитного поля;
 - c) частоты;
 - d) химического сдвига.
42. В спектроскопии ЭПР используется электромагнитное излучение диапазона:
- a) ультрафиолетового;
 - b) видимого;
 - c) инфракрасного;
 - d) микроволнового.
43. Не относится к оптическим методам анализа:
- a) ЯМР-спектроскопия;
 - b) рефрактометрия;
 - c) поляриметрия;
 - d) УФ-спектрофотометрия.
44. Электромагнитное излучение с наибольшей энергией используется в:
- a) рентгеновской спектроскопии;
 - b) рефрактометрии;
 - c) ИК-спектроскопии;
 - d) ЯМР-спектроскопии.
45. Фотоэлектроколориметр принципиально отличается от спектрофотометра тем, что:
- a) не имеет источника излучения;
 - b) имеет набор светофильтров, а спектрофотометр – монохроматор;
 - c) имеет монохроматор, а спектрофотометр – набор светофильтров;
 - d) в качестве детектора имеет фотоэлемент.
46. Если в спектре поглощения вещества имеются полосы при длинах волн 400–800 нм, то данное вещество:
- a) обладает интенсивной флуоресценцией;
 - b) окрашено;

- c) может относиться к алканам;
 - d) не может быть углеводородом.
47. Электромагнитное излучение является возбуждающим фактором в случае:
- a) фотолюминесценции;
 - b) хемилюминесценция;
 - c) сонолюминесценция;
 - d) биолюминесценция.
48. Спектром флуоресценции называется зависимость:
- a) интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения;
 - b) интенсивности флуоресценции от длины волны испускаемого излучения;
 - c) длины волны возбуждающего излучения от длины волны испускаемого излучения.
49. В атомно-эмиссионной спектроскопии не используется атомизатор:
- a) пламенный;
 - b) электротермический;
 - c) дуговой;
 - d) искровой.
50. В ЯМР-спектрометрах отсутствует:
- a) магнит;
 - b) генератор радиочастоты;
 - c) приёмник и усилитель радиочастоты;
 - d) атомизатор.
51. ЯМР-спектроскопия используется в основном в:
- a) элементном анализе;
 - b) структурном анализе;
 - c) количественном анализе;
 - d) молекулярном анализе.

Глава 4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующим разделении образующихся ионов в пространстве и времени. Образовавшиеся в результате ионизации ионы формируются в электростатическом поле в пучок. Этот пучок разделяется каким-либо способом на отдельные лучи, ионы в которых различаются по величине их массовых чисел (отношения массы (m) к заряду иона (z) – m/z). Относительные количества ионов в этих лучах регистрируются. Одно из преимуществ метода заключается в том, что для анализа достаточно очень малых количеств вещества, а основной недостаток – метод является разрушающим (исследуется не само вещество, а продукты его превращения). Структура вещества или состав пробы восстанавливаются по результатам этих превращений, что сходно со схемами обычного химического анализа.

Метод масс-спектрометрии удобен для оценки чистоты образца, определения молекулярной массы, элементного состава и получения сведений об основных особенностях структуры молекулы данного вещества (для анализа достаточно 10^{-6} – 10^{-12} г вещества, для детектирования известного соединения – 10^{-12} – 10^{-14} г). Предел абсолютной чувствительности масс-спектрометрии достигает 10^5 атомов. Ограничения метода заключаются в необходимости обязательного испарения хотя бы части пробы (если проба не газообразная) в вакууме с последующей или одновременной ее ионизацией.

Спектр применения масс-спектрометрии широк. Без масс-спектрометрии невозможно существование ядерной энергетики, с её помощью определяется степень обогащения расщепляющихся материалов и их чистота. Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для медицинской диагностики инфицированности человека *Helicobacter*. Масс-спектрометрия используется: для определения наличия допинга в крови спортсменов; для оптимизации процессов переработки нефти и поиска новых нефтяных полей; для контроля окружающей среды над незаконным распространением наркотических и психотропных средств; для криминалистического и клинического анализа токсичных препаратов, анализа взрывчатых веществ. Масс-спектрометрия применяется в фармацевтике, парфюмерии, пищевой промышленности, производстве полимеров и пластиков, геохимии, геологии, гидрологии, металлургии и т. д.

Первые масс-спектры были получены в Великобритании Дж.Дж. Томсоном (1910), а затем Ф.У. Астоном (1919). Они привели к открытию стабильных изотопов.

4.1. Принцип действия масс-спектрометра

Существуют различные способы ионизации атомов и молекул (таб. 4.1).

Таблица 4.1

Способы ионизации атомов и молекул

Способы ионизации	Аналитическое использование
1. Электронный удар	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических газов.
2. Химическая ионизация	Анализ органических соединений.
3. Искровой разряд. Лазерное излучение. Бомбардировка пучком ионов	Электронный анализ твердых неорганических веществ.

Ионизованные молекулы и атомы разделяют по их массам в масс-спектрометре. Скелетная схема масс-спектрометра представлена на рисунке 4.1.

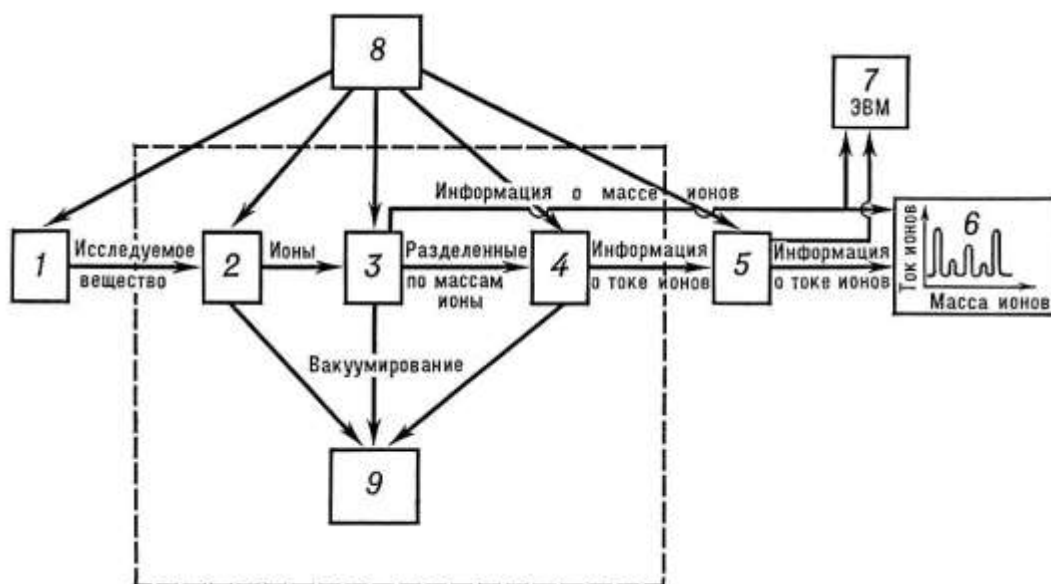


Рис. 4.1. Скелетная схема масс-спектрометра: 1 – система подготовки и введения исследуемого вещества; 2 – ионный источник; 3 – масс-анализатор; 4 – приемник ионов; 5 – усилитель; 6 – регистрирующее устройство; 7 – ЭВМ; 8 – система электрического питания; 9 – откачные устройства. Пунктиром обведена вакуумируемая часть прибора

К основным характеристикам масс-спектрометров относят:

- *массовая область* – диапазон массовых чисел однозарядных ионов, которые могут быть зарегистрированы на данном приборе (нижняя граница составляет обычно 1–2 а.е.м., верхняя граница для приборов среднего класса – 500 а.е.м, для специальных исследований – более 2000 а.е.м);

- *разрешающая способность* – возможность отдельной регистрации близких по массам ионов. Масс-спектр должен иметь разрешенные линии (узкие пики прямоугольной формы). Реально же, в результате различного рода искажений ионного пучка, а также инерционности регистрирующей аппаратуры, в масс-спектре наблюдаются заостренные пики, которые отличаются друг от друга шириной по основанию и глубиной провала между пиками. Чем больше глубина провала, тем больше разрешающая способность прибора. В зависимости от глубины ложбины между двумя соседними пиками принято говорить о разрешении на уровне 10 % от высоты пиков для магнитных приборов и 50 % – для квадрупольных. Разрешение масс-спектрометра – это возможность получать на данном приборе отдельный сигнал от двух ионов с массами m и $(m+\Delta m)$;

- *чувствительность* – минимальное количество анализируемого вещества, при котором показания прибора превышают уровень шумов не менее, чем в два раза. Чувствительность может определяться минимальной относительной концентрацией вещества в пробе (до 10^{-7} %), минимальным парциальным давлением (до 10^{-14} Па), или минимальным абсолютным количеством введенной пробы (до 10^{-12} г и менее);

- *скорость сканирования*. Масс-анализатор пропускает ионы с определенным соотношением массы и заряда в определенное время. Для проведения анализа необходимо сканировать все ионы, и чем больше скорость сканирования, тем лучше. От скорости зависит точность и время анализа.

4.2. Виды масс-анализаторов

Основной частью масс-спектрометра является анализатор масс. Именно в нем ионные пучки разделяются на составляющие с равными значениями массовых чисел. Всего известно более ста способов и приемов разделения ионов.

По способу разделения ионных пучков на составляющие различают статические и динамические масс-спектрометры. В статических масс-спектрометрах осуществляется пространственное разделение ионов по отношению m/z в постоянных электрических полях (в комбинациях с

магнитными полями). В динамических масс-спектрометрах используются переменные электрические поля, и приборы могут иметь или не иметь магниты.

Существуют следующие типы масс-анализаторов:

- *непрерывные масс-анализаторы*: магнитный и электростатический секторный масс-анализатор; квадрупольный масс-анализатор;
- *импульсные масс-анализаторы*: времяпролётный масс-анализатор; ионная ловушка; квадрупольная линейная ловушка; масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием; орбитрэп.

Рассмотрим некоторые из них.

1. Магнитные масс-спектрометры используют однородное магнитное поле. В источнике ионов под воздействием ускоряющего потенциала U_0 ионы приобретают кинетическую энергию

$$E = zU_0 = \frac{1}{2}mv^2, \quad (4.1)$$

где z – заряд иона; m – масса иона; v – скорость иона.

Отсюда:
$$v = \sqrt{\frac{2U_0z}{m}}, \quad (4.2)$$

т. е. скорость ионов определяется соотношением заряда к массе.

Заряженные ионы, ускоренные и сформированные в пучок, попадают в анализатор (рис. 4.2).

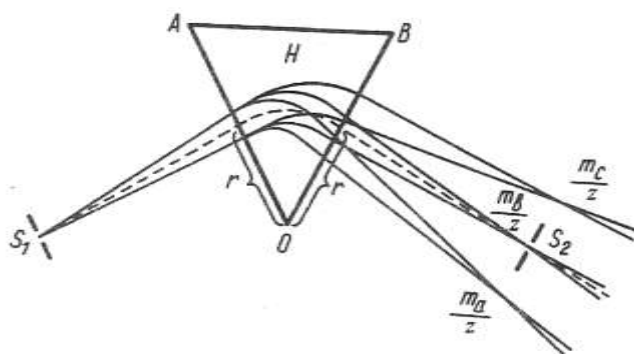


Рис. 4.2. Схема МСП с магнитным анализатором

Ионы сначала расходятся, а затем, описав окружность с радиусом r , фокусируются на щель S_2 . При этом на ион действует центростремительная сила $F_{ц.с.} = Hzv$, где H – напряженность магнитного поля, и центробежная сила $F_{ц.с.} = mv^2/r$.

Условием прохождения пучка ионов по траектории радиуса r является равенство центробежной и центростремительной силы

$$Hzv = mv^2/r, \quad (4.3)$$

отсюда
$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2U_0 m/z}. \quad (4.4)$$

Таким образом, при H и $U_0 = \text{const}$ ионы с разными отношениями m/z будут иметь разные радиусы кривизны, а ионы с одним и тем же соотношением m/z будут иметь одинаковый радиус.

Поэтому ионы с кратными массами и зарядами, такие, как $^{12}\text{C}_2^+$ и $^{48}\text{Ti}^{2+}$, $^{144}\text{Sm}^{2+}$ и $^{144}\text{Nd}^{2+}$, $^{56}\text{Fe}_2^+$ и $^{28}\text{Si}_4^+$ формируются вместе.

К магнитным динамическим приборам относится масс-анализаторы с ион-циклотронным резонансом. Их действие основано на том, что в однородном магнитном поле, перпендикулярном траектории иона, последний движется по окружности (рис. 4.3). При этом время, необходимое для совершения каждого полного оборота (период обращения T и циклическая частота ω_B), не зависят от направления и величины начальной скорости иона, но зависят от его массы, заряда и индукции магнитного поля

$$\omega_B = 2\pi/T = zH/m. \quad (4.5)$$

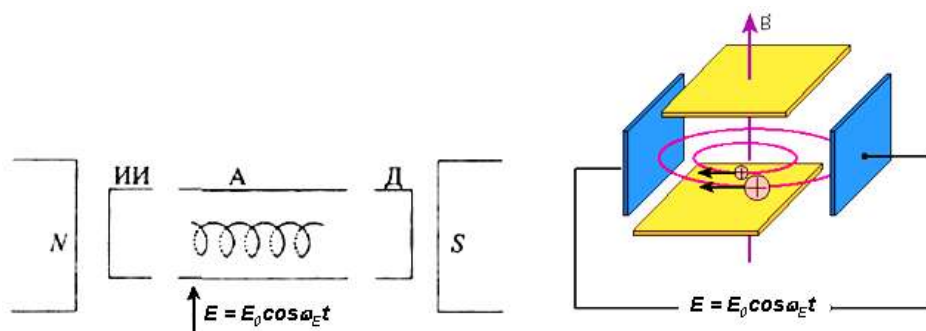


Рис. 4.3. Схема спектрометра ион-циклотронного резонанса: N и S – полюса магнита; $ИИ$ – ионный источник; $Д$ – детектор ионов; $А$ – анализатор

Электрическое поле изменяется с циклической частотой ω_E по закону

$$E = E_0 \cos \omega_E t. \quad (4.6)$$

При равенстве частот ω_B и ω_E (зависит от массы иона) наступает резонанс, проявляющийся в заметном поглощении энергии электрического поля.

Такой масс-спектрометр компактен, имеет очень высокую чувствительность, разрешающую способность и диапазон масс. Для его работы не требуется вакуума, поэтому прибор удобен для изучения ион-молекулярных реакций. Ионы в ячейке могут удерживаться на своих круговых орбитах по несколько десятков часов. Отрицательные ионы, которые также могут образовываться в процессе ионизации, вращаются в ячейке в противоположном направлении и также будут регистрироваться в масс-спектре при частоте электрического поля, соответствующей их массе.

2. В квадрупольных масс-спектрометрах разделение ионов осуществляется между четырьмя параллельными стержнями, к которым одновременно приложено постоянное и переменное высокочастотное напряжение (рис. 4.4).

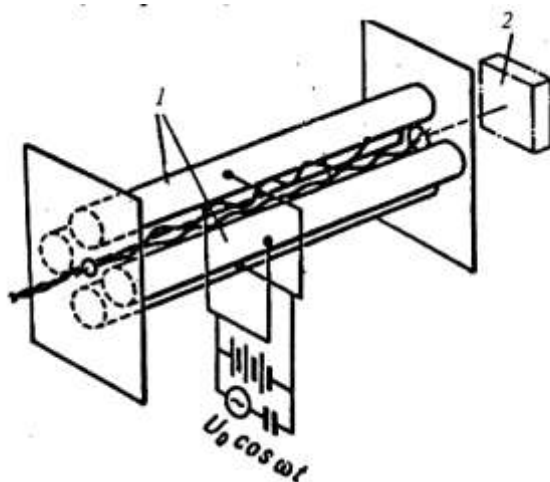


Рис. 4.4. Схема квадрупольного масс-спектрометра: 1 – квадруполь; 2 – коллектор ионов

При фиксированных значениях частоты W и амплитуды U переменного поля только ионы с определенным значением m/z проходят через анализатор, попадая на коллектор ионов. При этом выполняется соотношение

$$m = kU/W^2, \quad (4.7)$$

где k – постоянная прибора.

Амплитуда колебаний ионов с другим соотношением m/z нарастает по мере движения между стержнями квадруполя, ионы достигают стержней и нейтрализуются, чтобы их зафиксировать, изменяют либо частоту, либо амплитуду переменного поля. Таким образом, ионы с разной массой регистрируются при разных значениях частоты (или амплитуды) переменного поля, в результате формируется масс-спектр.

Преимуществами квадрупольных масс-анализаторов являются простота конструкции, достаточно большая разрешающая способность и сравнительно малые габариты. Они могут работать при давлениях вплоть до 0.1 Па.

Одной из разновидностей квадрупольного масс-анализатора является ионная ловушка (рис. 4.5).

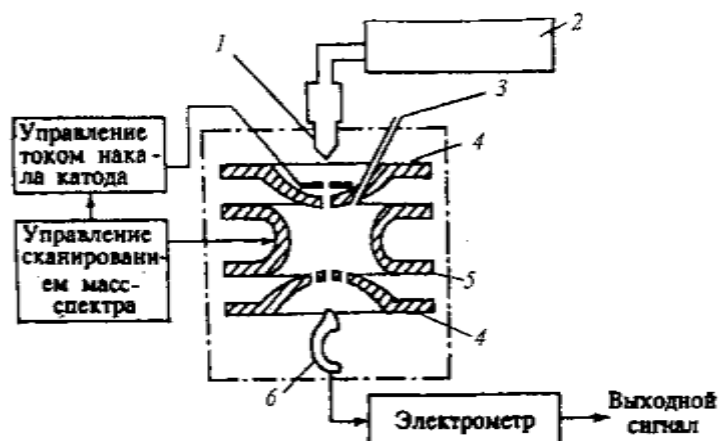


Рис. 4.5. Схема анализатора: 1 – катод; 2 – источник питания катода; 3 – вход пробы; 4 – торцевой электрод; 5 – кольцевой электрод; 6 – электронный умножитель; 7 – управление током накала катода; 8 – управление сканированием масс-спектра

Особенностью ее является совмещение области ионизации и анализа. Ионизируют (электронным ударом) определяемые молекулы, образующие ионы, имеющие m/z больше некоторого заданного значения. Затем удерживают их в электронной ловушке полем квадрупольного ($U \cos \omega t$) между кольцевым и торцевым электродами. При увеличении амплитуды радиочастотного поля U пропорционально растет нижняя граница интервала m/z ионов, которые удерживаются в ловушке. Поэтому рост U приводит к тому, что ионы в порядке увеличения m/z быстро покидают область удержания и достигают детектора (электронного умножителя).

С 2005 года используется специальная ионная ловушка – *орбитреп* (применяется симметричное статическое электрическое поле между внешним и внутренним электродами). Ионы вводятся с высокой скоростью перпендикулярно центральному электроду (к которому приложен отрицательный потенциал) и начинают осциллировать вокруг него с постоянной траекторией. Хотя радиальная и угловая частоты зависят от m/z , гармоническая осцилляция ионов вдоль оси электрода не зависит от этих частот. При изменении напряжения на электроде ионы с конкретным значением m/z выбрасываются из ионной ловушки и детектируются

электронным умножителем, либо регистрируется их масс-спектр. К достоинствам орбитрепа относят высокое разрешение, совместимость с непрерывными методами разделения, высокую точность и емкость ионов.

3. Во время пролета в масс-анализаторе образующиеся в ионном источнике ионы очень коротким электронным импульсом «впрыскиваются» в анализатор длиной L (рис. 4.6). Так как скорость ионов, имеющих разную массу, неодинакова, то и время пролета t через анализатор

$$t = L\sqrt{m/2zU} \quad (4.8)$$

определяется при постоянных L и U отношением m/z .

Пакет ионов (рис. 4.6) с массами m_1 и m_2 (чёрные и белые кружки), «вброшенный» в анализатор через сетку 1, движется в дрейфовом пространстве 2 так, что тяжёлые ионы (m_1) отстают от лёгких (m_2), попадая на коллектор ионов 3.

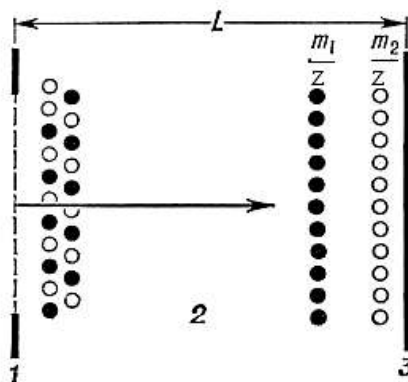


Рис. 4.6. Схема время-пролётного масс-анализатора

Ионы, поочередно попадая на коллектор, создают в его цепи импульсный ток, амплитуда которого пропорциональна числу ионов в пакетах каждой группы. Первыми достигнут коллектора самые легкие ионы, за ними более тяжелые.

Эти безмагнитные масс-спектрометры из-за импульсного характера ионного тока удобно применять при исследовании быстропротекающих процессов. Регистрацию масс-спектров можно проводить на экране электронно-лучевой трубки с частотой 10 кГц и более.

У прибора небольшие габариты, простая конструкция, большая светосила из-за отсутствия щелей, хорошее быстродействие, однако чувствительность и разрешающая способность ниже, чем у статических приборов. Разрешающую способность можно повысить, используя ионные зеркала, которые уменьшают разброс по тепловым скоростям у ионов с одинаковыми m/z .

Одной из разновидностей масс-спектрометров является масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (рис. 4.7). Он используется для измерения в лабораторных условиях массовой концентрации и изотопного отношения химических элементов в растворах, для определения микроследовых количеств элементов в сверхчистых материалах, используемых в полупроводниковой промышленности (деионизированной воде, органических растворителях и т. п.).

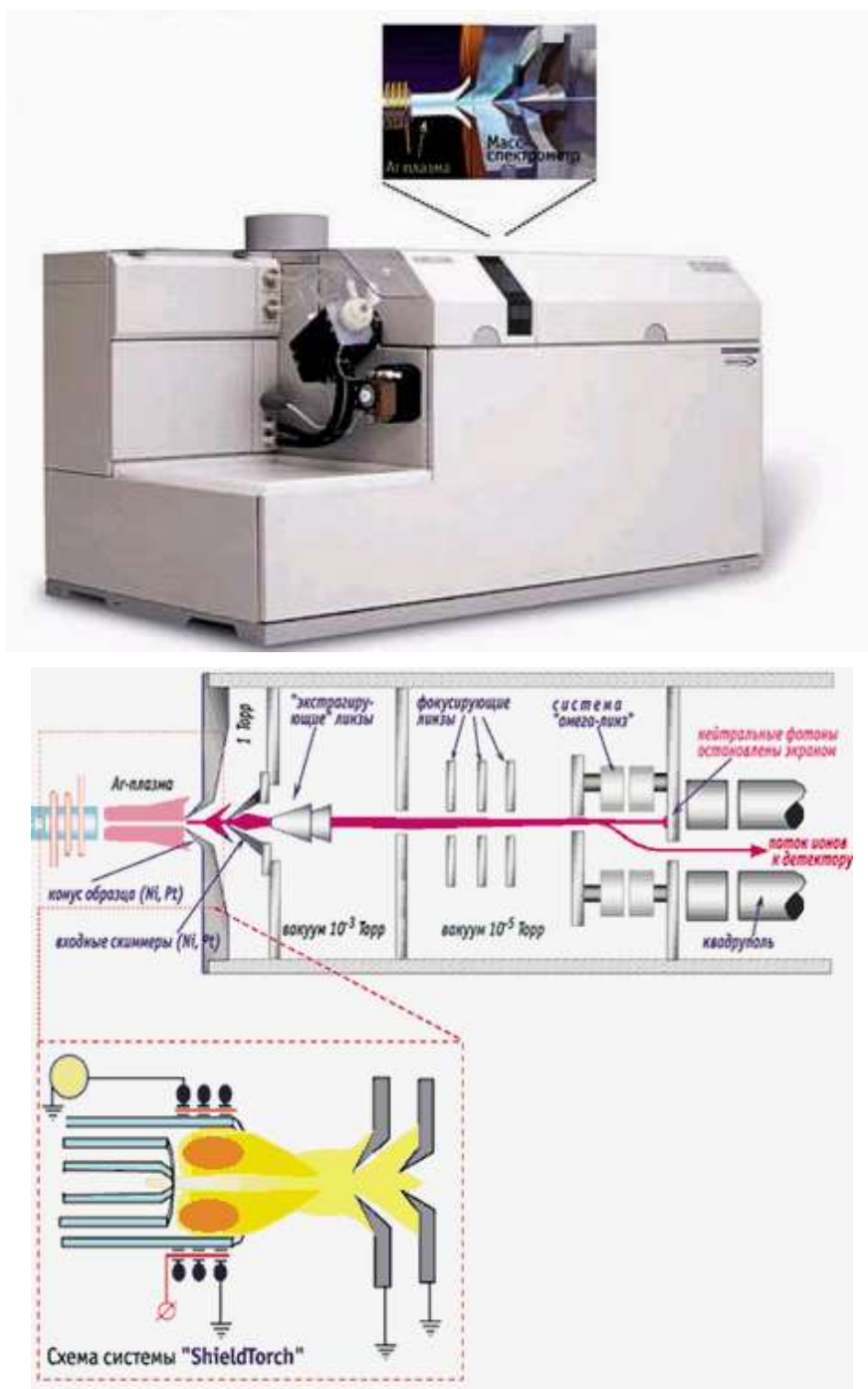


Рис. 4.7. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500

4.3. Элементный анализ

Значительный раздел масс-спектрометрии составляет элементный анализ твердых веществ.

Перед ионизацией переводят эти вещества в атомарное состояние. Для этого требуются достаточно высокие затраты энергии и источники, которые обеспечивают одновременно атомизацию и ионизацию твердых веществ. Наиболее растворенные источники ионизации: искровой электронный заряд, излучение лазера, поток ускоренных первичных ионов. В соответствии с ними и названия анализа: искровая, лазерная и ионная, или масс-спектрометрия вторичных ионов. Наибольшее число определений проводится методом искровой масс-спектрометрии.

Искровой разряд возбуждают между двумя близко расположенными (доли миллиметра) электродами, один из которых (катод, иначе его называют зондом) изготовлен в виде тонкой иглы из тугоплавкого металла, как правило, из тантала (рис. 4.8).

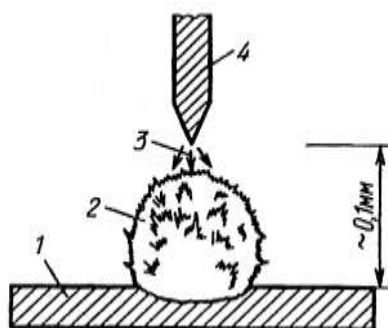


Рис. 4.8. Схема возникновения искрового разряда в вакууме: 1 – образец (проводник), 2 – плазма, 3 – поток электронов, 4 – зонд (тантал)

Анодом служит анализируемый образец. Подводят ток высокого напряжения (десятки кВ). В межэлектродном пространстве возникает короткий искровой разряд.

При этом часть образца разрушается, атомизируется и частично ионизируется. После окончания разряда из образовавшихся ионов формируют пучок и ускоряют его по направлению к масс-анализатору.

В связи с тем, что ионы могут иметь разные энергетические состояния, для ослабления влияния разброса по энергиям применяют масс-спектрометры с двойной фокусировкой, в которых пучок ионов проходит через систему электрических и магнитных полей специальной конфигурации.

Количественный анализ основан на расшифровке положения линии в масс-спектре путем привязки к линиям основного элемента или введенного внутреннего стандарта.

К достоинствам искровой масс-спектрометрии можно отнести высокую селективность и чувствительность (предел обнаружения 10^{-42} г). Кроме того, это многоэлементный метод, позволяющий одновременно определять до 60–70 элементов.

В методе лазерной масс-спектрометрии луч лазера, как искра, обеспечивает одновременно и атомизацию и ионизацию вещества. Аналитические характеристики близки к характеристикам искровой масс-спектрометрии.

В масс-спектрометрии вторичных ионов для ионизации вещества используют первичные ионы кислорода или других веществ, которые получают и разгоняют в ионной пушке. Пучок этих ионов фокусируют и бомбардируют ими анализируемый образец. Этот метод удобен для изучения и локального анализа поверхности, поскольку возникающий при бомбардировке кратер невелик, и ионы проникают в исследуемое вещество неглубоко. Предел обнаружения 10^{-18} г.

4.4. Интерпретация масс-спектров

Масс-спектр может состоять из нескольких типов ионов:

1. Молекулярный ион. Первоначально образуется при электронной и ряде других методов ионизации. Имеет массу, равную массе исследуемой молекулы (за вычетом массы одного электрона). При этом из молекулы, находящейся в основном (невозбужденном) электронном состоянии, возникает ион, находящийся в возбужденном электронном состоянии. Образование молекулярного иона происходит в соответствии с принципом Франка-Кондона: во время электронного перехода и последующей ионизации межъядерные расстояния (и, следовательно, геометрия) в ионизируемой молекуле не изменяются. Дает информацию о массе молекулы, в случае измерения точной массы или анализа интенсивности изотопных линий – о брутто-формуле молекулы.

Молекулярный ион: имеет самую большую массу m/z в спектре; является нечетноэлектронным; способен образовывать важнейшие фрагментные ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц; включает все элементы, наличие которых можно увидеть по фрагментным ионам. Молекулярному иону сопутствуют «изотопные пики» – пики ионов, имеющих массу большую, чем молекулярный ион. Изотопные пики, за исключением бромсодержащих веществ, существенно менее интенсивны, чем молекулярный ион.

Хлор, бром, сера и кремний легко детектируются благодаря характерной для каждого элемента мультиплетности сигнала, зависящей от природной распространенности изотопов соответствующих элементов

(можно сразу определить какое количество атомов указанных галогенов находится в соединении). Если соединение содержит четное число атомов азота или азота в составе нет, его молекулярная масса четная; если число атомов азота нечетное, молекулярная масса тоже нечетная (азотное правило).

2. Перегруппировочные ионы. Ионы, образующиеся из первоначальной молекулы, путем перестройки ее геометрии. Наиболее распространена перегруппировка Мак-Лафферти, условия протекания которой: наличие гетероатома в молекуле; наличие π -системы (двойная связь); водород у γ -атома (γ -положение по отношению к группе C-X, где X – гетероатом).

3. Фрагментные ионы. В силу того, что при ионизации молекулам передается большое количество энергии (до 70 эВ, прочность химических связей при этом порядка 10–20 эВ), молекулярный ион может претерпевать разрушение через разрыв связей – фрагментацию в разных направлениях, обусловленных исходным строением молекулы. Именно процессы фрагментации дают возможность проводить структурные масс-спектрометрические исследования. Для описания фрагментации требуется знание электронных состояний ионов разных типов и вероятностей перехода между этими состояниями. Технически такое исследование выполняется так: исследователь выбирает интересующий его ион и прослеживает только его превращения, при необходимости «накачивая» его энергией. Такой метод дает информацию о структуре изучаемого иона. Опираясь на закономерности фрагментации, например органических соединений, можно определить примерный класс анализируемого соединения или крупного фрагмента анализируемого соединения, что существенно упрощает задачу по установлению структуры.

4. Многозарядные ионы. Многозарядные ионы – ионы, имеющие заряд больший, чем 1. Соответственно, отношение m/z у них кратно меньше, чем у однозарядного иона, и возможно появление нецелочисленных масс. В экспериментальных условиях вероятность получения многозарядных ионов невелика (за исключением метода электроспрей-ионизации), хотя для соединений некоторых классов, таких, как ароматические, образование двухзарядных ионов довольно частое явление. Условием стабилизации многозарядного иона является максимальное разделение зарядов, происходящее, например, в молекулах конденсированных ароматических соединений.

5. Метастабильные ионы – ионы, претерпевающие распад на ион и нейтральную частицу и имеющие время жизни 10^{-6} – 10^{-5} с. Время жизни метастабильных ионов короче, чем время пролета через масс-анализатор. В результате зарегистрированное детектором соотношение

массы к заряду изменяется, что приводит к образованию слабого уширенного (размытого) пика, при этом максимум пика, как правило, соответствует нецелочисленным значениям массовых чисел. Регистрация в масс-спектре метабильного иона позволяет доказать протекание конкретной реакции, связывающей «родительский» и «дочерний» ионы.

Для интерпретации масс-спектра необходимо:

- изучить всю имеющуюся информацию о веществе (спектральную, химическую, историю появления данного образца). Отметить все параметры съемки масс-спектра. Проверить значения m/z ;
- используя изотопные пики, вывести элементный состав всех фрагментов, для которых это возможно, подсчитать их степень ненасыщенности. Использовать масс-спектрометрию высокого разрешения для определения элементного состава фрагментов;
- провести тест на молекулярный ион (максимальное значение m/z , нечетно-электронность, выбросы нейтральных частиц);
- отметить важнейшие нечетно-электронные ионы, обусловленные перегруппировочными процессами;
- изучить общий вид спектра (стабильность молекулярного иона, лабильность связей и т. д.);
- приписать возможные структуры сериям ионов с низкой массой, важнейшим первичным нейтральным фрагментам, а также вторичным (по спектрам метастабильных ионов и активации соударением), важнейшим характеристическим ионам;
- постулировать структуру молекулы (тест по реальному спектру идентифицированного вещества из базы данных, например, по спектрам близких структур, по спектру, предсказанному теоретически).

Основным инструментом для расшифровки результатов масс-спектрометрического анализа являются библиотеки масс-спектральных данных (например, NIST 07, NIST 08 – библиотеки масс-спектральных данных, созданные и поддерживаемые Национальным институтом стандартизации и технологии США, около 300000 масс-спектров; WILEY 07 – библиотека масс-спектральных данных Мак-Лафферти, около 450000 масс-спектров).

Контрольные вопросы

1. Какую зависимость называют масс-спектром вещества?
2. На чем основан масс-спектрометрический анализ?
3. Какие свойства ионов приводят к их разделению в масс-спектрометре?
4. На чем основан качественный масс-спектрометрический анализ?

5. На чем основан количественный масс-спектрометрический анализ?
6. Каковы области практического применения, достоинства и недостатки масс-спектрометрического метода?
7. Информация, получаемая масс-спектрометрическим методом.
8. Методы ионизации.
9. Принципиальная схема масс-спектрометра.
10. Основные характеристики масс-спектрометров.
11. Виды масс-анализаторов.
12. В чем состоит различие между статическими и динамическими анализаторами?
13. Как происходит разделение ионов по массам в квадрупольном анализаторе?
14. Алгоритм действия для интерпретации масс-спектра.

Тестовые вопросы к главе 4

1. В процессе масс-спектрометрических измерений ионизацию (1), разделение ионов (2) и детектирование (3) проводят в следующей последовательности:
 - a) 1, 2, 3;
 - b) 2, 3, 1;
 - c) 3, 2, 1;
 - d) 3, 1, 2.
2. Масс-спектр – это зависимость:
 - a) массы иона от длины волны излучения;
 - b) количества полученных ионов от отношения их массы к заряду;
 - c) количества полученных ионов от отношения их заряда к массе;
 - d) массы полученных ионов от их количества.
3. Молекулярную массу исследуемого вещества методом масс-спектрометрии определяют по величине m/z для:
 - a) наиболее интенсивного сигнала;
 - b) наименее интенсивного сигнала;
 - c) молекулярного иона;
 - d) суммы всех образующихся ионов.
4. Ионизацию, разделение ионов и детектирование в масс-спектрометрии обычно проводят при следующих условиях:
 - a) высокое давление;

- b) нормальное давление и комнатная температура;
 - c) нормальное давление и высокая температура;
 - d) глубокий вакуум.
5. В качестве детектора в масс-спектрометрах используют:
- a) термопару;
 - b) счётчик Гейгера;
 - c) линейку фотодиодов;
 - d) электронный умножитель.
6. Бесполовая труба длиной от 25 см до 1,5 м является составной частью масс-анализатора:
- a) квадрупольного;
 - b) циклотронно-резонансного;
 - c) времяпролётного;
 - d) ионной ловушки.
7. Не существует масс-анализатора:
- a) квадрупольного;
 - b) времяпролётного;
 - c) циклотронно-резонансного;
 - d) плазменного.

Глава 5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной.

Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

Подвижная фаза (элюент) – это жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, реже – сверхкритический флюид.

Компоненты анализируемой смеси (сорбат) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы, которая помещена в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой.

В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента, компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью, и таким образом компоненты разделяются.

Сигнал детектора (устройства регистрации), величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества в потоке элюента, автоматически непрерывно записывается и регистрируется. Хроматограмма (рис. 5.1) отражает расположение хроматографических зон на слое сорбента или в потоке подвижной фазы во времени.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Хроматография применяется для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, для препаративного выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов, в химической, газовой, нефтеперерабатывающей и фармацевтической промышленности, медицине, для контроля практически всех объектов окружающей среды.

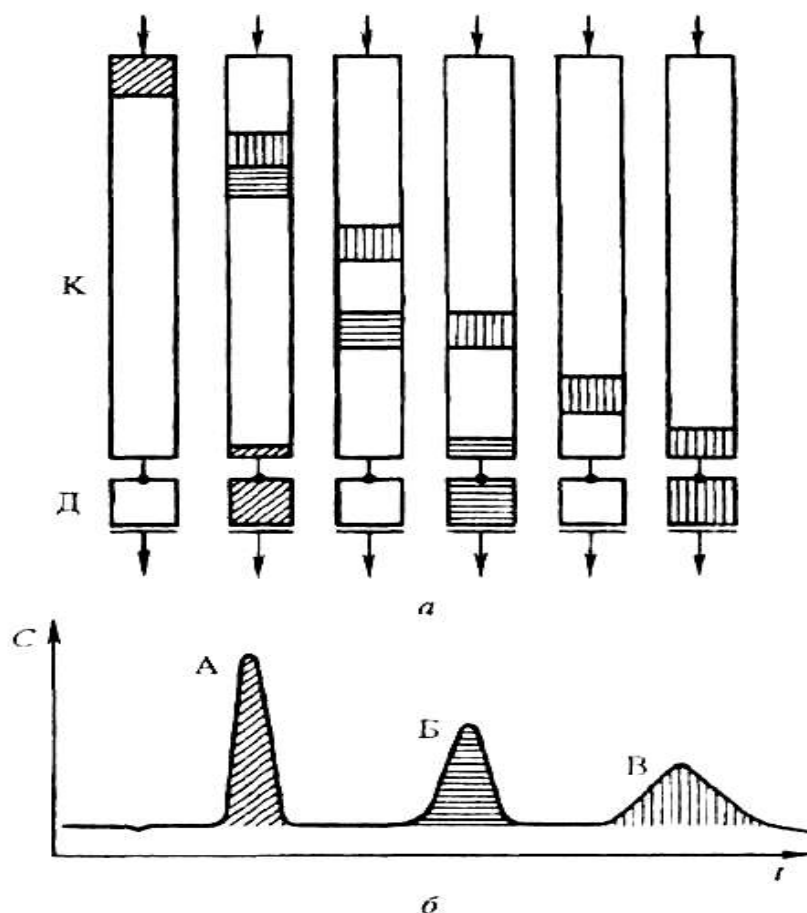


Рис. 5.1. Хроматограмма смеси из трех компонентов А, Б, В на хроматографической колонке К с детектором Д: а – положение хроматографических зон разделяемых компонентов в колонке через определенные интервалы времени; б – хроматограмма (С – сигнал детектора, t – время)

В некоторых случаях для идентификации веществ используется хроматография в сочетании с другими физико-химическими и физическими методами, например с масс-спектрометрией, ИК-, УФ-спектроскопией и т. д.

Основные достоинства хроматографического анализа: экспрессность; высокая эффективность; возможность автоматизации и получение объективной информации; сочетание с другими физико-химическими методами; широкий интервал концентраций соединений; возможность изучения физико-химических свойств соединений; осуществление проведения качественного и количественного анализа; применение для контроля и автоматического регулирования технологических процессов.

5.1. Классификация хроматографических методов

Хроматографические методы делят:

1. По агрегатному состоянию фаз на газовую и жидкую хроматографию. Газовая – включает газожидкостную и газотвердофазную.

Жидкостная – жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелиевую. Первое слово характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

2. По механизму взаимодействия сорбента и сорбата выделяют несколько видов хроматографии:

a) распределительная хроматография основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидкой фазе;

b) ионообменная хроматография – на разной способности веществ к ионному обмену;

c) адсорбционная хроматография – на различии адсорбируемости веществ твердым сорбентом;

d) эксклюзионная хроматография – на различии в размерах и формах молекул веществ;

e) аффинная хроматография – на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биохимических процессов;

f) проникающая хроматография – на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов);

g) осадочная хроматография – на образовании различных по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;

h) адсорбционно-комплексобразовательная хроматография – на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

3. По технике выполнения выделяют колоночную хроматографию и плоскостную хроматографию.

В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки – колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Разновидность колоночной хроматографии – капиллярная, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки.

Плоскостная хроматография подразделяется на тонкослойную и бумажную. Плоскостная хроматография подразделяется на бумажную (разделение веществ проводится на специальной бумаге) и тонкослойную (разделение веществ проводится в тонком слое сорбента). В тонко-

слоистой хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинку. Тонкослойная и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и др. природных веществ и неорганических соединений.

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

4. По цели хроматографирования:

- a) аналитическая (качественный и количественный анализ);
- b) препаративная (для получения веществ);
- c) промышленная (для автоуправления процессом).

5. По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную, элюентную и вытеснительную хроматографию.

Фронтальный метод состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов A и B в растворителе. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют хроматограммой или выходной кривой. Вследствие сорбции веществ A и B сначала из колонки будет вытекать растворитель, а затем растворитель и менее сорбирующийся компонент A , затем и компонент B , и, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

Проявительный (элюентный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты A и B в растворителе, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество B занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент A будет занимать нижнюю часть. В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент A , далее – чистый растворитель, а затем компонент B . Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике.

Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

Вытеснительный метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов A и B в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается. Существенным недостатком метода является возможное наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

В хроматографии чаще всего используют методику элюентного анализа, в этом случае наблюдаемый пик в координатах концентрация-объем называют хроматографическим пиком и характеризуют высотой, шириной и площадью.

5.2. Хроматографические параметры

Хроматограмма (зависимость сигнала детектора от времени) состоит из следующих частей (рис. 5.2): 1 – нулевая линия, полученная при регистрации сигнала детектора; 2 – пик несорбирующегося компонента; 3 – пик, полученный при регистрации сигнала во время выхода определяемого компонента.

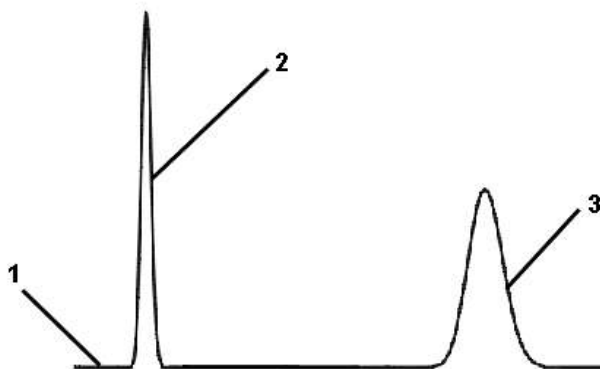


Рис. 5.2. Общий вид хроматограммы

Пик ограничивается фронтом, соответствующим возрастанию концентрации компонента до максимальной, и тылом, отвечающим убыванию концентрации компонента. Расширение полосы компонента по мере прохождения ее через колонку, ведущее к получению широкого хроматографического пика, называют размытием пика. Размытие может быть симметричным и асимметричным (образуется пик с размытым фронтом или с размытым тылом). Степень размывания хроматографи-

ческого пика определяет эффективность колонки. Чем эффективнее колонка, тем уже пик, тем большее число компонентов можно разделить за более короткое время (время анализа сокращается).

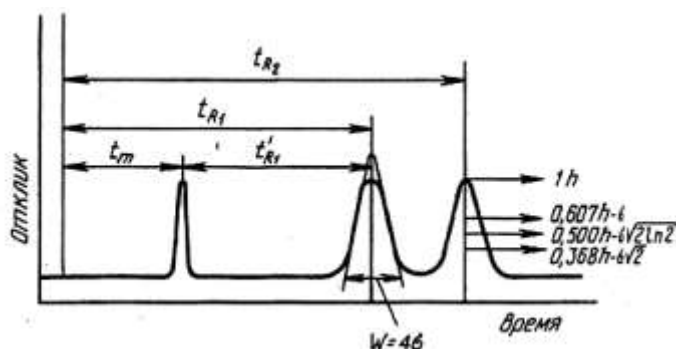


Рис. 5.3. Кривая элюирования

Рассмотрим основные хроматографические параметры, характеризующие поведение вещества в колонке (рис. 5.3):

1) t_R – время удержания (элюирования) от момента ввода до максимума пика.

Время удержания складывается

$$t_R = t_m + t_s, \quad (5.1)$$

где t_m – время пребывания вещества в подвижной фазе; t_s – в неподвижной фазе.

t_R – не зависит от количества пробы, а зависит от природы вещества и сорбента, а так же упаковки сорбента.

Для характеристики истинной удерживающей способности вводят исправленное время удержания t'_R

$$t'_R = t_R - t_m; \quad (5.2)$$

2) V_R – удерживаемый объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку, чтобы элюировать вещество

$$V_R = t_R \cdot F, \quad (5.3)$$

где F – объемная скорость потока, $\text{см}^3/\text{с}$;

3) V_m – объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения для вымывания не сорбируемого компонента (мертвый объем):

$$V_m = t_m \cdot F. \quad (5.4)$$

Мертвый объем включает: свободный объем колонки, объем дозатора, детектора и коммуникации между ними;

4) соответственно *исправленный объем*:

$$V'_R = V_R - V_m. \quad (5.5)$$

При постоянных условиях (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения t_R и V_R строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ;

5) *количество вещества* можно найти по площади под кривой элюирования

$$m = \int_0^{\infty} c d\nu, \quad (5.6)$$

где c – концентрация;

6) полезным параметром в хроматографии может быть *коэффициент удержания*

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{V_m}{V_R}. \quad (5.7)$$

Это отношение скорости движения вещества к скорости движения в подвижной фазе, где L – длина колонки.

Величина R показывает, какую долю времени вещество находится в подвижной фазе.

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m}. \quad (5.8)$$

Для неударживаемого вещества $t_R = t_m$ и $R = 1$, если $t_m = t_s$, то $R = 0,5$;

7) процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуют *коэффициентом распределения*: $D = c_s/c_m$;

8) *коэффициент емкости*

$$K' = \frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (5.9)$$

Коэффициент емкости K' варьируется от 1,5 до 4.

Если K' мало, то вещество слабо удерживается и продвигается по колонке с той же скоростью, что и подвижная фаза.

Если K' велико, то время пребывания вещества в колонке будет большим и анализ потребует много времени.

Исправленный удерживаемый объем связан с коэффициентом распределения D

$$V'_R = V_R - V_m = DV_S. \quad (5.10)$$

Выше перечисленные уравнения – основные уравнения хроматографии.

Важной характеристикой в бумажной распределительной хроматографии является величина R_f

$$R_f = x/x_f, \quad (5.11)$$

где x – смещение зоны компонента; x_f – смещение фронта растворителя. При идеальных условиях коэффициент R_f определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей. При достаточном постоянстве условий опыта и не слишком больших колебаниях в составе смеси этот коэффициент постоянный и может быть использован для идентификации компонента смеси. Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии может быть установлен по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме либо по числовому значению R_f каждого компонента. Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме и интенсивность его окраски) либо по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом, например фотометрическим, полярографическим.

5.3. Теория хроматографического разделения

При хроматографировании одновременно происходит разделение веществ и размывание хроматографических пиков разделяемых веществ (рис. 5.3).

Теоретический подход, объясняющий размывание, основан на изучении форм изотерм сорбции – графической зависимости неподвижной фазы c_s от концентрации в подвижной фазе c_m при $t = const$.

Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения

$$D = \frac{dc_s}{dc_m}. \quad (5.12)$$

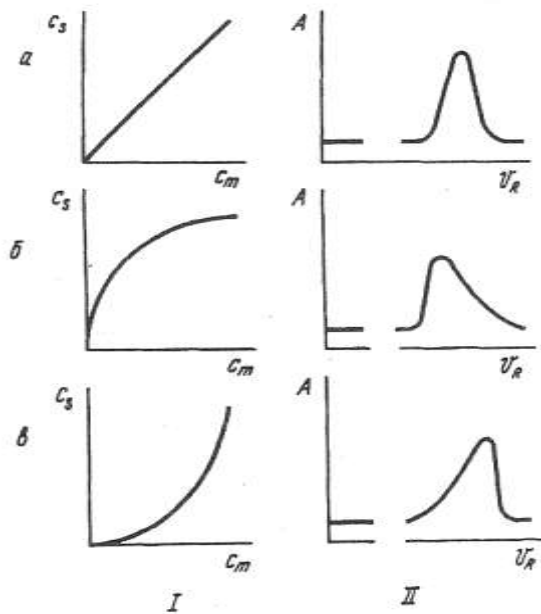


Рис. 5.3. Зависимость формы пиков от вида изотермы

Если изотерма линейна ($D = const$), зона симметрична (рис. 5.3, а). Каждый элемент зоны перемещается с постоянной скоростью, так как скорость миграции (v) на единицу длины колонки зависит от скорости потока и коэффициента распределения D

$$v = F/V_R = F/V_m + DV_s \quad (5.13)$$

С такой же скоростью перемещается вся фаза. Такие пики характерны для линейной хроматографии. Это идеальный случай. Он характерен для малых концентраций.

Выпуклый характер изотермы показывает (рис. 5.3, б), что коэффициент распределения D для больших концентраций меньше, чем для малых. Следовательно, часть зоны с большей концентрацией перемещается быстрее, чем часть зоны с малой концентрацией. Пик получается несимметричным.

При вогнутой изотерме (рис. 5.3, в) размытым оказывается фронт зоны.

В практике в большинстве случаев стремятся работать в линейной области изотермы, то есть с малыми концентрациями.

5.4. Теория теоретических тарелок

Теория предложена Мартином и Сингом в 1952 г. Теория основана на допущениях:

1. Колонка состоит из определенного числа теоретических тарелок.
2. Равновесие на каждой тарелке устанавливается мгновенно.
3. На любой тарелке в любой момент времени число молекул сорбируемых компонентов пробы значительно меньше, чем число сорбируемых молекул элюента, то есть вводимая проба должна быть мала, изотерма – линейной.
4. Все процессы, протекающие в колонке, взаимно независимы.

Теоретическая тарелка – это гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесия между двумя фазами. Чем больше теоретических тарелок – тем эффективнее колонка. Эта теория позволяет описать движение зоны с максимальной концентрацией компонента, экспериментально оценить ширину полосы (размывание) и эффективность колонки.

Элюированная полоса имеет форму и ширину нормального распределения Гаусса

$$\frac{c}{c_{\max}} = e^{-\beta \cdot N \cdot \frac{c^2}{2N}}, \quad (5.14)$$

где c_{\max} – концентрация в максимуме кривой; β – относительный объем прошедшей через колонку подвижной фазы, соответствующий появлению концентрации C ; N – число теоретических тарелок.

Поскольку ширина гауссовой кривой (W) определяется стандартным отклонением σ , то σ служит количественной мерой размывания зоны (рис. 5.3). $W = 4\sigma$ – у основания пика. Чем меньше σ , тем больше пиков разделяемых веществ можно разместить на хроматограмме. Число теоретических тарелок можно рассчитать

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2, \quad (5.15)$$

где W – ширина пика; t_R – время пребывания компонента в колонке

или

$$N = 5,55 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2, \quad (5.16)$$

где $W_{1/2} = 2,35 \sigma$.

Определив N и зная длину колонки L , можно вычислить высоту теоретической тарелки (H):

$$H = \frac{L}{N}. \quad (5.17)$$

В идеальном случае H приближается к диаметру (d_p) зерна сорбента.

Чтобы сравнить эффективность двух колонок, следует использовать приведенную высоту тарелки

$$h = \frac{H}{d_p}, \quad (5.18)$$

где d_p – диаметр зерна сорбента.

5.5. Кинетическая теория хроматографии

Теория предложена датскими химиками Ван-Деемтером и Клинкенбергом.

Согласно теории, размывание хроматографических пиков обусловлено тремя независимыми процессами (рис. 5.5)

$$H = A + B/v + Cv, \quad (5.19)$$

где A , B/v , Cv – члены, учитывающие неравномерность движения потока подвижной фазы (вихревая диффузия), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу) соответственно; v – линейная скорость потока.

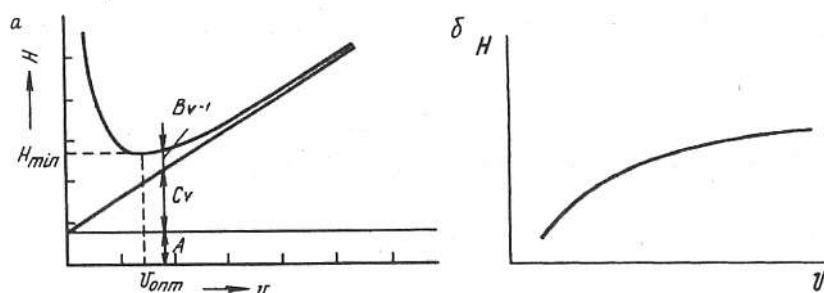


Рис. 5.5. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелки, от линейной скорости потока: а – газовая хроматография; б – жидкостная хроматография

Рассмотрим вклад каждого процесса в величину H :

1. Вихревая диффузия A зависит от структуры сорбента и изменяется по длине колонки. Полости между частицами сорбента имеют

форму капилляров, в которых у стенок и в центре скорость потока различна. Размеры частиц неодинаковы, поэтому различна длина капилляров и соответственно скорость перемещения подвижной фазы по этим капиллярам

$$A = 2\lambda d_p, \quad (5.20)$$

где λ – коэффициент гомогенности упаковки колонки; d_p – диаметр частиц сорбента.

Обычно λ изменяется от 0,1 до 0,8. Для уменьшения размывания полосы нужно равномерно заполнять колонку мелкими и однородными по дисперсности частицами.

На практике N составляет от 3 до $5d_p$; A не зависит от скорости потока (v).

2. Молекулярная диффузия (продольная) V/v обусловлена миграцией молекул от участков с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше

$$B = 2\gamma D_m, \quad (5.21)$$

где γ – коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки, его величина меньше 1; D_m – коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе.

Эффективность колонки возрастает (N уменьшается) при заполнении колонки мелкими и близкими по размеру частицами, при использовании подвижных фаз, в которых D_m низки, при высокой линейной скорости потока.

$D_m \ll D_p$, поэтому в жидкостной хроматографии отношение V/v роли не играет, минимума на кривой $N = f(v)$ в жидкостной хроматографии нет.

3. Сопротивление массопереносу C_v образуется при непрерывном переходе вещества из подвижной фазы в неподвижную и обратно. То есть величина C_v характеризует скорость распределения вещества между двумя фазами

$$C_v = \frac{8}{\pi} \cdot \frac{k'}{1+k'} \cdot \frac{d_s^2}{D_s} v. \quad (5.22)$$

Чем толще пленка неподвижной фазы d_s и меньше коэффициент диффузии в неподвижной фазе D_s , тем сильнее размывается пик за счет замедления массопереноса в неподвижной фазе.

Из всего выше изложенного следует, что эффективность хроматографической колонки имеет сложную зависимость от скорости потока и

выражается гиперболой, минимум которой соответствует оптимальному значению v .

5.6. Аппаратура

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых хроматографами, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии. Хроматографы (рис. 5.6) используют для анализа и для препаративного разделения смесей веществ. При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство – детектор, регистрирующее их концентрации во времени.

В современных хроматографах широко применяются микропроцессоры и ЭВМ. Колонки бывают металлические, стеклянные и пластиковые. Количество вещества, выходящего из колонки, регистрируют с помощью детектора, а самописец записывает на диаграммной ленте сигналы детектора – хроматограмму. Детектировать могут оптическую плотность, электропроводимость и др.

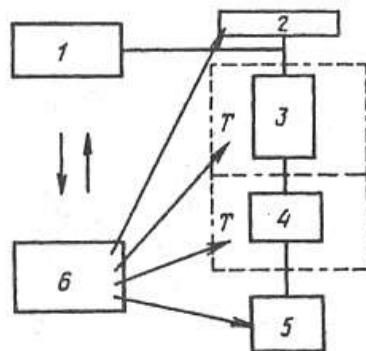


Рис. 5.6. Блок-схема хроматографа: 1 – система подачи подвижной фазы (баллон с газом, насос для жидкой подвижной фазы); 2 – дозатор; 3 – колонка; 4 – детектор; 5 – регистр (самописец, ЭВМ); 6 – микропроцессор; ЭВМ; 7 – термостатируемые зоны

В газовой хроматографии детектор реагирует на какое-либо свойство газа-носителя и анализируемых веществ. Наиболее распространенными являются детектор по теплопроводности (ДТП или катарометр) и пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Катарометр преобразует зависимость теплопроводности среды от концентрации вещества в хроматографической смеси в электрический аналитический сигнал. Электрическая схема катарометра представляет собой электрический мостик, в одно плечо которого вставлена металли-

ческая проволока, находящаяся в токе газа-носителя, а в другое плечо вставлена точно такая же проволока, омываемая газом-носителем с определяемыми веществами хроматографической смеси. До хроматографирования оба плеча катарометра омываются инертным газом и обе проволоки имеют одинаковое электрическое сопротивление, постоянство которого выписывается регистратором (самопишущем потенциометром) в виде нулевой линии хроматограммы. При поступлении в катарометр зоны вещества изменяется теплопроводность среды в плече катарометра, соответственно изменяется теплопроводность среды и электрическое сопротивление проволоки. Причём сопротивление меняется точно так же, как распределено вещество в хроматографической зоне (по закону Гаусса, графическим изображением которого является пик).

ПИД состоит из водородной горелки, расположенной между двумя электродами. При сгорании компонентов в пламени горелки происходит их ионизация, а в электрической схеме ПИД возникает ток ионизации, пропорциональный концентрации компонентов в смеси. Зависимость тока ионизации от концентрации выводится на регистратор. В современных хроматографах аналоговый сигнал с детектора поступает на аналогово-цифровой преобразователь, информация с которого обрабатывается персональным компьютером.

В газовой распределительной хроматографии используют в качестве детектора также атомно-эмиссионный, инфракрасный, ИК-Фурье спектрометр.

Жидкостная хроматография может проводиться в колоночном и плоскостном вариантах. В колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии детектируется разность показателей преломления между чистым растворителем и раствором после прохождения через колонку (рефрактометрический детектор) или разность в светопоглощении в видимой (фотометрический детектор), УФ или ИК областях спектра.

5.7. Качественный анализ

Качественный хроматографический анализ (идентификация вещества по его хроматограмме) выполняется сравнением хроматографических характеристик, найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Идентификация проводится, прежде всего, по параметрам удержания (t_R , V_R), которые хорошо воспроизводятся. Стандартное относительное отклонение не превышает 0,02.

Если различные вещества имеют одинаковые параметры удержания, то проводят анализ в сильно различающихся условиях. Если в этом случае поведение стандартного и неизвестного вещества совпадает, то идентификация возрастает до 99 %. Так же анализ проводят на разных приборах. Часто идентификацию проводят по относительному удержанию

$$t_{\text{отн}} = \frac{t_R}{t_{R,\text{ст}}} = \frac{V_R}{V_{R,\text{ст}}} . \quad (5.23)$$

5.8. Количественный анализ

В количественном анализе измеряют площадь или высоту пика на полученной хроматограмме.

Метод нормировки (рис. 5.7).

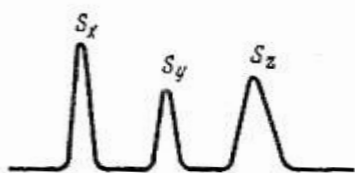


Рис. 5.7. Определение компонентов методом нормировки

Для использования метода должны быть зарегистрированы все компоненты, входящие в смесь. Для трех компонентов относительное содержание компонента рассчитывается по формуле

$$x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} \cdot 100 , \quad (5.24)$$

где S_j – площадь пиков.

Если чувствительность детектора различна к каждому из компонентов пробы, то используют поправочные коэффициенты f_x, f_y, f_z . Тогда формула будет выглядеть как

$$x, \% = \frac{S_x f_x}{\sum S_n f_n} \cdot 100 . \quad (5.25)$$

Поправочный коэффициент получают при анализе стандартных серий

$$f_x = \frac{S_{\text{ст}}}{S_x} \cdot \frac{c_x}{c_{\text{ст}}} f_{\text{ст}} . \quad (5.26)$$

Метод внешнего стандарта. Готовят два стандартных раствора компонента. Одинаковые количества вводят в хроматограф и определяют площадь пика (S_1 и S_2). Результаты представляют графически (рис. 5.8) либо по формуле

$$x, \% = S_x k, \quad (5.27)$$

где k – градуировочный коэффициент определяют по уравнению $k = S_{ст} / x, \%$.

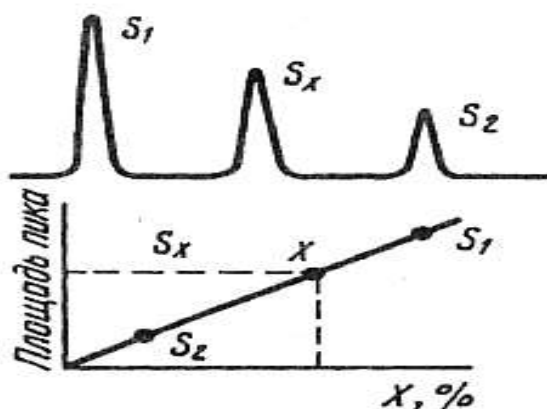


Рис. 5.8. Определение компонентов методом внешнего стандарта

Метод внутреннего стандарта. Метод основан на введение в анализируемую смесь определенного количества стандартного вещества. Это вещество должно быть химически инертным и отсутствовать в определяемой пробе и полностью отделяться от других компонентов смеси. Время удержания его должно быть близким к t_R определяемых компонентов. Для определения поправочных коэффициентов составляют различные смеси внутреннего стандарта с каждым из компонентов

$$k = \frac{S_{в.ст}}{S_x} \cdot \frac{c_x}{c_{в.ст}}. \quad (5.28)$$

Затем находят содержание компонента по формуле

$$x, \% = kr \frac{S_x}{S_{в.ст}} \cdot 100, \quad (5.29)$$

где $r = \frac{m_{в.ст}}{m_{пробы}}$.

5.9. Газовая хроматография

Это метод разделения летучих соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью.

В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают два вида газовой хроматографии – газотвердофазную и газожидкостную.

Процесс разделения основан на различии в летучести и растворимости (или адсорбируемости) разделяемых компонентов. Через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при должной температуре больше.

Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко и элюируется без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Этим методом можно определить почти все элементы периодической системы в виде летучих комплексов.

Газовая хроматография успешно применяется в металлургии для решения ряда задач: анализа доменных газов, H_2 , N_2 , CO и CO_2 , CH_4 , O_2 , определения содержания углерода и серы в металлах, определения газов в металлах для аналитического определения самих металлов.

Для определения газов в металлах используют плавление образцов металлов в вакууме или инертном газе (аргон, гелий). Пробу плавят в графитовых тиглях, кислород переходит в окись углерода, который и определяют.

Для разделения газов используют часто две колонки. Одна работает в режиме газо-жидкостной хроматографии, где в качестве неподвижной фазы используют диоктилсебацат, другая работает в режиме газотвердофазной хроматографии, где в колонке используют активированный уголь или молекулярные сита для малосорбирующихся веществ.

Эффективным оказалось сочетание газовой хроматографии с другими методами исследования, например с ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией. Для проведения инфракрасной спектроскопии разделенные хроматографически и выделенные отдельные компоненты помещают в газовую или жидкостную кювету спектрометра и снимают спектр. По каталогу спектров или по эталонным веществам идентифицируют анализируемые вещества.

При идентификации методом масс-спектрометрии хроматографическую колонку соединяют с масс-спектрометром. Такое сочетание обычно называют хроматомасс-спектрометрией. Выходящие из колонки компоненты анализируемой смеси поступают поочередно в быстродействующий масс-спектрометр. Полученные масс-спектры сравнивают с имеющимися в каталогах. На основе такого сравнения идентифицируют компоненты анализируемой смеси.

5.9.1. Газотвердофазная хроматография

Особенность метода в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой идеальной поверхностью ($10 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазой определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы на поверхности раздела твердой и газообразной фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу.

В практике важно, чтобы при $T = \text{const}$ количество адсорбированного вещества на поверхности c_s было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе c_m

$$c_s = kc_m. \quad (5.30)$$

С повышением температуры уменьшается теплота адсорбции $\Delta H/m$, от которой зависит время удержания. Это используют при программировании T (рис. 5.9).

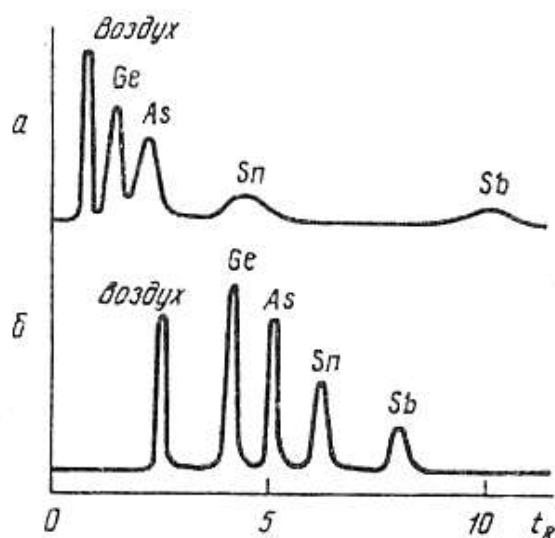


Рис. 5.9. Разделение гидридов элементов методом газовой хроматографии на колонке с порпаком: а) при постоянной температуре 85 °С; б) при программировании T — от 75 до 120 °С (8 °С/мин) (газ-носитель азот)

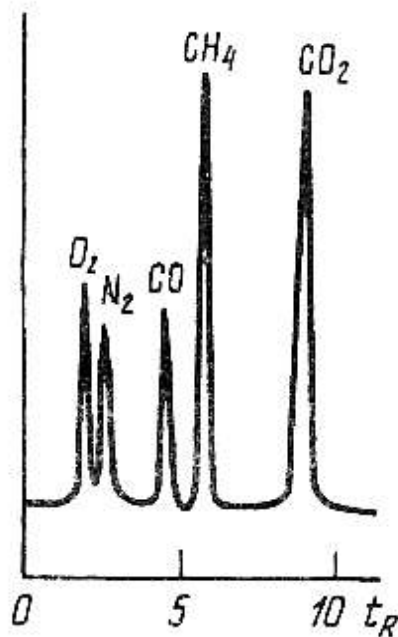


Рис. 5.10. Разделение неорганических газов методом газовой хроматографии на глинистом минерале сепиолите (температура программируется от $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В качестве адсорбентов в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия.

Широко используют метод газоадсорбционной хроматографии для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 (рис. 5.10).

5.9.2. Газожидкостная хроматография

Очень часто используют этот метод в связи с большим разнообразием жидких неподвижных фаз.

Механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе. По закону Рауля

$$p_i = \gamma_i N_i P_i^0, \quad (5.31)$$

где p_i – упругость пара под раствором; γ_i – коэффициент активности; N_i – молярная доля в растворе; P_i^0 – давление пара чистого вещества.

$P_i \sim c_m$ (давление пропорционально концентрации компонента в газовой фазе). $N_i \sim c_s$ (давление пропорционально концентрации в жидкой фазе).

$$\text{Коэффициент распределения} \quad D = \frac{c_s}{c_m} = \frac{N_i}{P_i} = \frac{1}{\gamma_i P_i^0}, \quad (5.32)$$

$$\text{а коэффициент селективности} \quad \alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0}. \quad (5.33)$$

Таким образом, чем ниже $T_{\text{кип}}$ (чем больше P_i^0), тем слабее удерживается вещество в хроматографической колонке. Если же $T_{\text{кип}}$ веществ одинаковы, то используют различие во взаимодействии с неподвижной жидкой фазой.

5.10. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография – вид хроматографии, в которой подвижной фазой (элюентом) служит жидкость. Подвижная фаза в жидкостной хроматографии выполняет двоякую функцию: 1) обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке (подобно подвижной фазе в газовой хроматографии); 2) регулирует константы равновесия (и удерживание в результате взаимодействия с неподвижной фазой и с молекулами разделяемых веществ).

По механизму разделения жидкотвердую хроматографию называют жидкостной адсорбционной, а жидкость-жидкостную – распределительной.

Жидкостно-жидкостная хроматография близка к газожидкостной. На твердый носитель наносится пленка жидкой фазы, и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Жидкость, нанесенную на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, – подвижной жидкой фазой. Жидкостно-жидкостная хроматография проводится в колонке (колоночный вариант) или на бумаге (бумажная хроматография). Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями. Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Широкое применение в жидкостно-жидкостной хроматографии получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности. Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать

на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители (например, силикагель, целлюлоза) и гидрофобные (например, фторопласт, тефлон). Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно выбирают органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду.

К растворителям предъявляются следующие требования: растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться; состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться; растворители должны легко удаляться с бумаги; быть доступными и нетоксичными для человека. В распределительной хроматографии используют смеси веществ, что позволяет плавно изменять подвижность R_f и тем самым создавать наиболее благоприятные условия разделения. Качественный состав пробы в методе бумажной распределительной хроматографии может быть установлен по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме либо по числовому значению R_f каждого компонента. Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме и интенсивность его окраски) либо по методу вымывания.

В методе тонкослойной хроматографии неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости, и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс рассматривают как двумерный. Сорбционные свойства системы в тонкослойной хроматографии характеризуются подвижностью – величиной R_f , которая рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению

$$R_f = X_i / X_f , \quad (5.34)$$

где X_i – расстояние от стартовой линии до центра зоны i -го компонента; X_f – расстояние, пройденное за это же время растворителем.

Подложки для сорбента обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. В качестве сорбента применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу. Выбор раство-

рителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов. По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. В физических способах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

Самым надежным является метод свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будут одинаковым, поэтому совпадение R_f компонента пробы и одного из свидетелей дает основание для отождествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение R_f указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента.

Жидкостная хроматография подразделяется на варианты в соответствии с характером основных проявляющихся межмолекулярных взаимодействий:

- в ситовой хроматографии разделение компонентов осуществляется за счет разницы в растворимости молекул при их прохождении (фильтрации) через слой сорбента;
- в адсорбционной хроматографии – за счет разницы в адсорбируемости молекул, проходящих через слой частиц сорбента, покрытых неподвижной фазой в виде тонкого слоя или поверхностнопривитых радикальных групп;
- в ионообменной и ионной хроматографии – за счет разницы в способности к обмену ионами с ионообменниками.

В последнее время широко применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Основным отличием ВЭЖХ от классической колоночной жидкостной хроматографии является использование мелкодисперсных (<10 мкм) сорбентов на основе жестких матриц (зачастую из силикагеля) и высоких скоростей потока.

На рисунке 5.11 представлена блок-схема жидкостного хроматографа, содержащая необходимый набор составных частей, присутствующих в любой хроматографической системе.

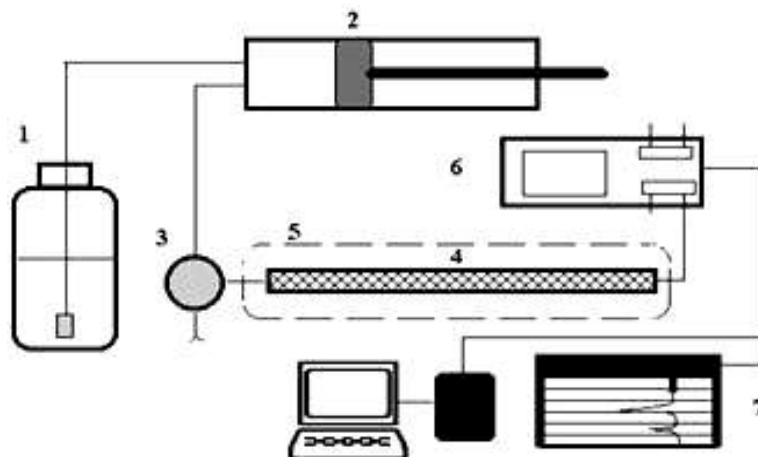


Рис. 5.11. Блок-схема жидкостного хроматографа: 1 – проба; 2 – насос, предназначенный для создания постоянного потока растворителя; 3 – инжектор (обеспечивает ввод пробы смеси разделяемых компонентов в колонку); 4 – колонки; 5 – термостат; 6 – детекторы; 7 – регистрирующая система (дифференциальный усилитель и самописец)

Метод жидкостной хроматографии применим для разделения значительно более широкого круга веществ, чем газовая хроматография, поскольку большая часть веществ не обладает летучестью, а многие вещества неустойчивы при высоких температурах.

Жидкостная хроматография – важнейший физико-химический метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии. Ее используют для анализа, разделения, очистки и выделения аминокислот, пептидов, белков, ферментов, вирусов, углеводов, липидов, гормонов и т. д.; диагностики в медицине; для анализа продуктов химического и нефтехимического синтеза, полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефти, сточных вод; изучения кинетики и селективности химических процессов.

В химии высокомолекулярных соединений и в производстве полимеров с помощью жидкостной хроматографии анализируют качество мономеров, изучают молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности олигомеров и полимеров, что необходимо для контроля продукции. Жидкостную хроматографию используют также в парфюмерии, пищевой промышленности, для анализа загрязнений окружающей среды, в криминалистике.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения эксперимента?

3. Что такое: а) высота хроматографического пика; б) ширина хроматографического пика; в) общий удерживаемый объем; г) приведенный удерживаемый объем?
4. Какие достоинства и недостатки газовой адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии?
5. В чем состоит метод теоретических тарелок в хроматографии?
6. На чем основан качественный хроматографический анализ?
7. Какое практическое значение имеет газовая хроматография?
8. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) адсорбционной хроматографии; б) проникающей хроматографии; в) распределительной хроматографии; г) осадочной хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии?
9. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
10. Какие требования предъявляются к адсорбентам и растворителям? Наиболее распространенные растворители и адсорбенты в жидкостной хроматографии.
11. Какие способы применяют для определения эффективности хроматографических разделений?
12. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии? Какие вещества используют в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?
13. В чем сущность методов количественного анализа: а) внешнего стандарта; б) метода нормировки; в) внутреннего стандарта?
14. На чем основан качественный анализ методом распределительной хроматографии на бумаге? Дайте определение R_f .
15. Каковы области применения, достоинства и недостатки а) газовой хроматографии; б) жидкостной хроматографии?

Тестовые вопросы к главе 5

1. Время удерживания компонента в колонке – это время ...
 - а) от начала ввода пробы до начала сигнала детектора;
 - б) от момента ввода пробы до максимального выхода компонента из колонки;
 - с) от начала сигнала детектора до выхода компонента из колонки;
 - д) от момента ввода пробы до последнего максимального сигнала детектора.
2. Эффективность хроматографической колонки характеризуют...

- a) относительная ширина пиков и число теоретических тарелок;
 - b) материал, из которого изготовлена колонка и ее форма;
 - c) диаметр и длина колонки;
 - d) высота и ширина пиков.
3. Параметр, по которому идентифицируют вещества в газовой хроматографии:
- a) температура кипения;
 - b) площадь хроматографического пика;
 - c) время удерживания;
 - d) высота хроматографического пика.
4. Детектор предназначен:
- a) для получения и регистрации аналитического сигнала;
 - b) равномерного перемещения смеси в колонке;
 - c) введения пробы в хроматограф;
 - d) статистической обработки результатов.
5. Как измеряется время удерживания по хроматограмме?
- a) от начала пика до его конца;
 - b) по расстоянию между пиками;
 - c) от момента ввода пробы до начала пика;
 - d) от момента ввода пробы до максимума пика.
6. Площадь хроматографического пика характеризует ...
- a) качественный состав пробы;
 - b) полноту разделения;
 - c) количественное содержание компонентов в пробе;
 - d) последовательность выхода компонентов из колонки.
7. Основное требование, предъявляемое к неподвижной фазе в газовой хроматографии:
- a) способность растворять определяемые вещества;
 - b) инертность к определяемым веществам;
 - c) небольшая вязкость;
 - d) высокая селективность по отношению к определяемым веществам.
8. Что такое тонкослойная хроматография?
- a) хроматография на бумаге;

- b) хроматография, выполняемая на слое адсорбента, нанесенного на подложку.
9. Что такое R_f ?
- a) отношение расстояния, пройденного от старта до центра пятна к расстоянию от старта до фронта растворителя;
 - b) расстояние, пройденное центром пятна до фронта растворителя;
 - c) отношение расстояния от старта до фронта растворителя к расстоянию, пройденному от старта до центра пятна.
10. От чего больше зависит величина R_f ?
- a) от температуры;
 - b) от влажности;
 - c) от степени зернения сорбента.
11. Ионообменная хроматография является частным случаем хроматографии:
- a) бумажной;
 - b) пластиночной;
 - c) колоночной.
12. В хроматографии на пластинках слой сорбента:
- a) заряжен положительно;
 - b) инертен;
 - c) заряжен отрицательно
13. Признак ионообменной хроматографии:
- a) носитель имеет гидрофобные цепи;
 - b) носитель имеет поры определенного диаметра;
 - c) гранулы адсорбента заряжены;
 - d) способность связываться со строго определенными химическими группами.

Глава 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве, измерении электрического параметра системы (например, разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией раствора и пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

Электрохимические методы анализа можно разделить на три группы:

1. Методы, основанные на протекании электродной электрохимической реакции:

а) методы, основанные на прохождении тока через электрохимическую ячейку:

- вольтамперометрия (полярография, инверсионная вольтамперометрия, амперометрия);
- кулонометрия;
- электрогравиметрия.

б) методы, основанные на измерении разности потенциалов между парой электродов при протекании ничтожно малых токов:

- потенциометрия;
- потенциометрическое титрование.

2. Методы, не связанные с протеканием электродной электрохимической реакции:

- кондуктометрия;
- кондуктометрическое титрование.

3. Методы, связанные с изменением структуры двойного электрического слоя, такие как, например, *тензометрия* – метод, основанный на изучении максимумов, возникающих на вольтамперных кривых за счет изменения емкости двойного электрического слоя при протекании процессов адсорбции-десорбции различных веществ на электроде (например, поверхностно-активных веществ).

Различают прямые и косвенные электрохимические методы.

В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и др.) от концентрации определяемого компонента.

В косвенных методах силу тока (потенциал и др.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Характерными особенностями электрохимических методов анализа являются: высокая чувствительность, возможность автоматизации и непрерывного контроля, экспрессность, простота оборудования. Недостатком электрохимических методов анализа является сравнительно невысокая точность (хотя кулонометрия, электрогравиметрия относятся к высокоточным (0,01 %)).

6.1. Основные понятия электрохимии

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Под электрохимической реакцией понимают гетерогенную реакцию, происходящую между отдельными частями двух соприкасающихся электропроводящих фаз (электрод–раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока.

6.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент

Рассмотрим простейшую электрохимическую ячейку (рис. 6.1). Она состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита.

Это устройство позволяет реализовать особенность окислительно-восстановительных реакций. Их способность протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя.

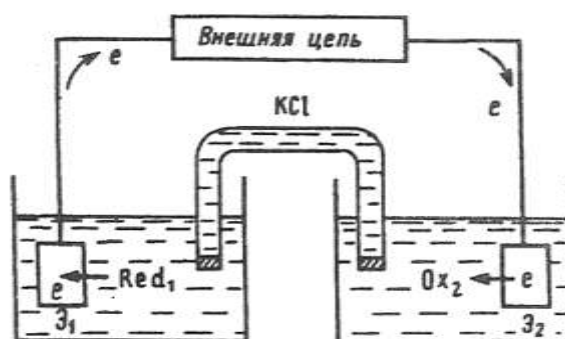


Рис. 6.1. Электрохимическая ячейка

Перенос электронов от восстановителя Red_1 к окислителю Ox_2 осуществляется с помощью пары электродов и проводников внешней

цепи. Непосредственный контакт Ox и Red устраняют, помещая их в отдельные сосуды. Если соединить электроды внешним проводником, а растворы солевыми мостиком, то \bar{e} , полученные электродом \mathcal{E}_1 от восстановителя, перейдут к электроду \mathcal{E}_2 и будут отданы им окислителю. То есть будет протекать реакция



Механизм переноса электричества на разных участках цепи различен.

В металлических проводниках электричество переносят \bar{e} , в растворе – ионы, а на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электронной в результате электрохимической реакции.

Ток, возникающий в процессе окисления $Red_1 \rightarrow Ox_2$ на аноде, называется анодным I_a , а ток восстановления $Ox_2 \rightarrow Red_2$ на катоде – катодным I_k .

Катодный ток – положительный, а анодный – отрицательный.

Эти токи обусловлены процессом электролиза, поэтому их называют фарадеевскими токами I_f .

Можно изобразить электрохимическую ячейку в виде электрического эквивалента, т. е. схемы (рис. 6.2):

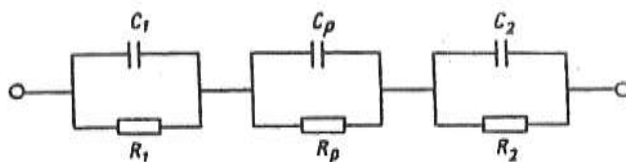


Рис. 6.2. Электрохимический эквивалент двухэлектродной ячейки

R_1 и R_2 – поляризационные сопротивления (рис. 6.2.), которые возникают в результате химической реакции на поверхности электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 и у их поверхности.

Вследствии образования двойного электрического слоя на электродах \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 являются конденсаторами. Емкости конденсаторов C_1 и C_2 определяются соотношением $C = A/d$, где A – площадь поверхности электрода, а d – расстояние между «обкладками конденсатора» (~10 см).

Раствор, разделяющий электроды, имеет сопротивление R_p . Электроды и раствор между ними образуют конденсатор C_p .

Ячейки без жидкостного соединения применяют для измерения средних коэффициентов активности электролитов, стандартных потенциалов.

В практике удобнее ячейки с жидкостным соединением. В ячейках с жидкостным соединением в местах соприкосновения, различающихся по составу растворов, возникает диффузионный потенциал. Причиной возникновения является различие скоростей перемещения различных ионов через жидкостную границу, зависящую при концентрациях const только от подвижности ионов (рис. 6.3).

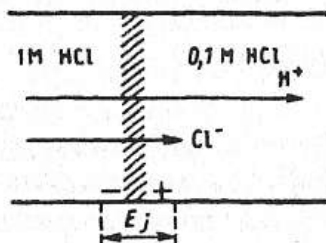


Рис. 6.3. Ячейка с жидкостным соединением

Диффузионный потенциал трудно предсказать и оценить, поэтому его сводят к минимальной и воспроизводимой величине, если солевой мостик заполнить насыщенным раствором соли (HCl, NH₄, NO₃).

Тогда этим значением можно пренебречь во всех измерениях, кроме прямых потенциометрических.

6.1.2. Индикаторный электрод и электрод сравнения

Один из электродов ячейки должен обратимо реагировать на изменение состава анализируемого раствора, чтобы по наличию или отсутствию аналитического сигнала и его интенсивности можно было судить, есть ли интересующий нас компонент в растворе и сколько его. Этот электрод называют индикаторным.

Индикаторные электроды не должны реагировать с компонентами раствора, поэтому для их изготовления используют: благородные металлы (золото, платина, ртуть); углеродные материалы (графит, стеклоуглерод). К разным металлам применяют соответствующий электрод.

Выделяют два основных типа индикаторных электродов – металлические и мембранные (ионоселективные) электроды.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. ИСЭ позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Потенциал мембранного электрода возникает за счет обмена заряженными частицами (ионами) между раствором и мембраной электрода. Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора и облада-

ет способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

В соответствии с природой активного материала мембраны различают:

1. Первичные ИСЭ:

- электроды с жесткой матрицей – стеклянный электрод. Наиболее часто изготавливается в виде стеклянной трубки, на конце которой тонкостенный шарик из стекла специального состава (рис. 6.4).

Внутри шарика наливают какой-либо буферный раствор и помещают электрод с устойчивым потенциалом (пример: каломельный или хлор серебряный). Вследствие способности стекла обменивать ионы натрия на ионы водорода из раствора, на внутренней и наружной поверхности стеклянного шарика устанавливается ионное равновесие, которое определяет потенциал. Величина потенциала имеет линейную зависимость от рН раствора и не зависит от присутствия окислителей и восстановителей;

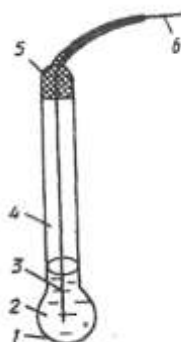


Рис. 6.4. Стеклянный электрод для измерения рН: 1 – стеклянная рН-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl; насыщенный AgCl; 3 – серебряная проволочка; 4 – стеклянная трубка; 5 – изоляция; 6 – токоотвод

- электроды с твердой мембраной. В качестве мембран в твердых используются монокристаллы (LaF_3 , Ag_2S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S-AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S-CuS}$), с ионной проводимостью по катиону или аниону. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, поскольку размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяет занять это место только определенному подвижному иону. Широкое распространение получили фторид-селективный и сульфидсеребряный электроды.

2. ИСЭ с подвижными носителями – электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков. Жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов, например, K^+ , Ca^{2+} , смеси Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также анионов, например, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- .

3. Сенсibilизированные (активированные) ИСЭ:

- газочувствительные электроды имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток;

- ферментные электроды – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины.

Металлические электроды – электроды, возникновение потенциала которых обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают активные и инертные металлические электроды;

- активные металлические электроды изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы (Ag , Pb , Cu , Cd), – это электроды первого рода. *Электроды первого рода* представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов. Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ;

- инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (например, Pt, Au, Ir). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Наряду с электродами первого рода (на потенциале которого концентрация анионов практически не сказывается) существуют электроды второго рода, потенциал которых определяется активностью соответствующих анионов a_{A^-} .

Электроды второго рода, представляют собой металл, покрытый слоем малорастворимой соли этого же металла. Потенциал электродов второго рода определяется

$$E = E^0 - \frac{k}{n} \lg a_{A^-}. \quad (6.2)$$

Примерами электродов второго рода (рис. 6.5) могут служить хлорсеребряные и каломельные электроды, которые используются как электроды сравнения. Они должны обладать постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом и не должны влиять на процесс.

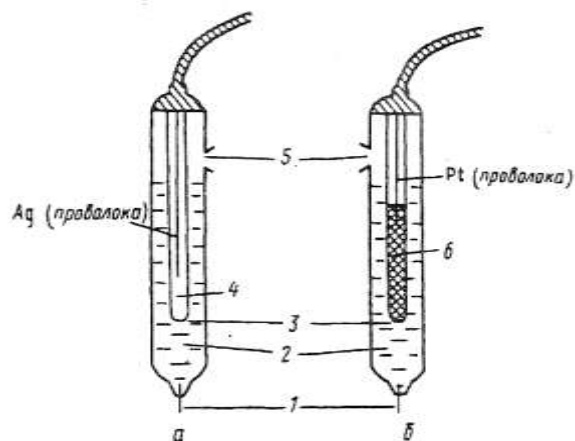


Рис. 6.5. Электроды сравнения хлорид серебряный и каломельный:
 1 – асбестовое волокно для контакта с раствором; 2 – внешний раствор KCl (насыщ.); 3 – крошечное отверстие для контакта; 4 – внутренний раствор KCl (насыщ.); 5 – отверстие для ввода раствора KCl; 6 – паста из смеси Hg_2Cl_2 , Hg и KCl (насыщ.)

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорид калия.

В соответствии с уравнением Нернста для полуреакции

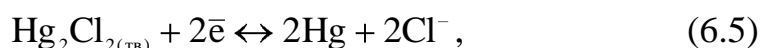


Зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{AgCl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} . \quad (6.4)$$

При 25 °С его потенциал равен +0,222В (воспроизводимость $\pm 0,2\text{мВ}$).

Для каломельного электрода в основе работы лежит окислительно-восстановительная реакция



$E = +0,24\text{В}$ (воспроизводимость $\pm 0,1 \text{ мВ}$).

Современные конструкции электродов сравнения включают два раствора хлорида калия, один из которых (внешний) служит солевым мостиком, и одновременно предотвращают загрязнение внутреннего раствора.

К электродам второго рода относятся также металлоксидные электроды, которые представляют собой металл, покрытый слоем окиси этого металла.

Потенциал металлоксидных электродов в первом приближении зависит от рН раствора. Наибольшее применение из металлоксидных электродов получил сурьмяный электрод.

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

6.1.3. Гальванический элемент

В электрохимической ячейке, рассмотренной выше, ток возникает в результате химической реакции. Такие ячейки называются гальваническими элементами. Измерительное устройство во внешней цепи играет пассивную роль. Но если его заменить источником напряжения, то ячейка станет потребителем внешней энергии и будет работать в режиме электролитической ячейки. В этом случае, меняя напряжение, можно изменить направление реакции и контролировать глубину её протекания. Многие ячейки могут работать в любом из этих режимов.

6.1.4. Электрохимические системы

6.1.4.1. Равновесные электрохимические системы

В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток. При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает, и систему называют равновесной. Индикаторный электрод в условиях равновесия приобретает равновесный потенциал E_p .

К оценке обратимости можно подойти с позиции термодинамики через уравнение Нернста. Для полуреакции



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \quad (6.7)$$

можно записать, что при $a_A, a_B, a_D = const$ потенциал зависит от активности вещества C

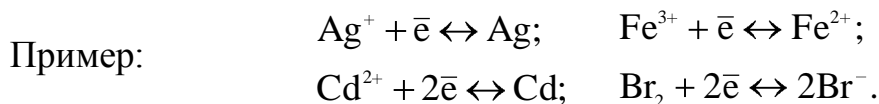
$$\frac{dE}{d \lg a_C} = -\frac{c}{n} 0,059. \quad (6.8)$$

Если потенциал E зависит от активности вещества A при ($a_B, a_C, a_D = const$), то

$$\frac{dE}{d \lg a_A} = +\frac{a}{n} 0,059. \quad (6.9)$$

Если эти уравнения выполняются для всех участников полуреакции, окислительно-восстановительную систему называют обратимой, или нернстовой.

Таких систем много.



Зависимость потенциала от активности является нернстовой в ограниченном интервале (рис. 6.6).

Известен, однако, ряд окислительно-восстановительных систем, поведение которых не подчиняется уравнению Нернста. Такие системы называются необратимыми.

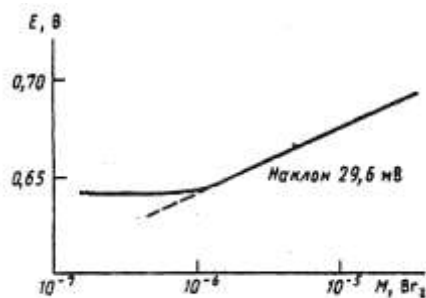
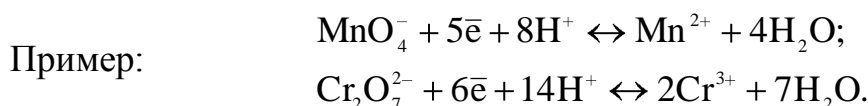


Рис. 6.6. Зависимость потенциала платинового электрода от концентрации брома в растворе с постоянной концентрацией бромид – иона



Как правило, в них участвует большое число электронов, и перенос \bar{e} сопровождается перестройкой структуры.

6.1.4.2. Неравновесные электрохимические системы

Система выходит из состояния равновесия как только во внешней цепи начинает протекать ток.

В этих условиях потенциал электрода отклоняется от равновесного потенциала (E_p).

Пример: гальванический элемент



При равновесии ($I = 0$) в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{cd}} = -0,462 \text{ В}; \ E_{\text{cu}} = 0,278 \text{ В};$$

$$E_{\text{гэ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = 0,278 - (-0,462) = 0,740 \text{ В}.$$

При замыкании цепи протекает ток силой 0,10 А, а ячейка имеет сопротивление 5,0 Ом. Для прохождения тока необходимо преодолеть сопротивление ионов двигаться к аноду или катоду. Эта движущая сила (IR) называется омическим падением напряжения, вызывает уменьшение $E_{\text{гэ}}$ и поэтому при $I \neq 0$.

$E = 0,278 - (-0,462) - (0,1 \times 5,0) = 0,240 \text{ В}$, т. е. измеренный потенциал значительно ниже действительного.

Из уравнения $E_{\text{гэ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} - IR$ следует, что при $E_{\text{к}}, E_{\text{а}} = \text{const}$ зависимость между током и потенциалом должна быть линейной (рис. 6.7). В реальных условиях это выполняется лишь при малых токах, а затем наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис. 6.8).

Это означает, что прохождение тока вызывает изменение E электродов, т. е. их поляризацию.

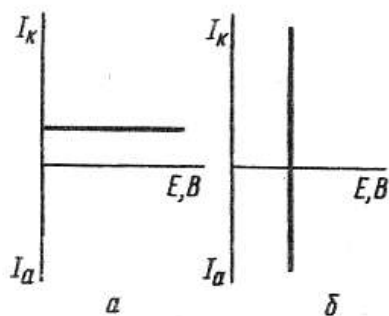


Рис. 6.7. Поляризационные кривые для идеально-поляризуемого (а) и идеально-неполяризуемого электрода (б)

Электроды, близкие к идеально-неполяризуемым, применяют в качестве электродов сравнения (хлорид серебряный, каломельный).

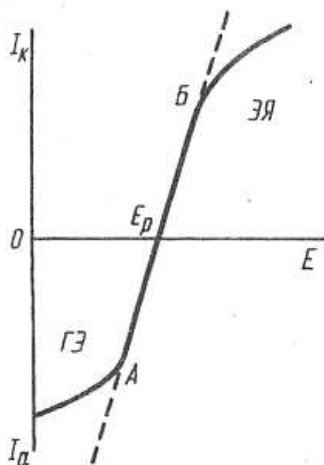


Рис.6.8. Поляризационная кривая для ячейки с сопротивлением $R(\text{Ом})$

На участке AB электроды являются идеально-неполяризуемыми. За пределами AB наблюдается поляризация электродов.

Основные виды поляризации: *концентрационная и кинетическая.*

1. Кинетическая поляризация или перенапряжение характеризуется величиной дополнительной энергии, необходимой электроду, когда скорость переноса \bar{e} мала

$$\eta_c = E - E_{I=0}. \quad (6.10)$$

2. Концентрационная поляризация обусловлена диффузией вещества из глубины раствора к поверхности электрода.

6.2. Потенциометрия

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении ЭДС обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению. Потенциометрия включает редоксметрию, ионометрию и потенциометрическое титрование.

В основе потенциометрических измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона в отсутствие тока между индикаторным электродом и электродом сравнения, погруженным в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи.

Измеряемое напряжение равно

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}. \quad (6.11)$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод–раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару $Ox + n\bar{e} \leftrightarrow Red$, либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы $M^{n+} + n\bar{e} \leftrightarrow M^0$.

При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод–раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox , Red – потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (6.12)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал.

Для потенциометрических измерений используют металлические электроды и ИСЭ.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки (рис. 6.9).

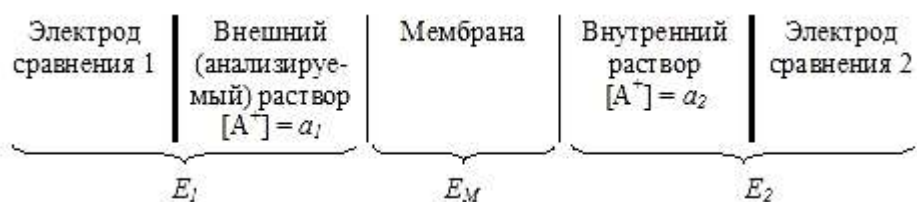


Рис. 6.9. Ячейка для потенциометрических измерений с ИСЭ

После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона A^+ , проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов A^+ в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы E_1 и E_2 , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы, можно измерить разность граничных потенциалов (так называемый мембранный потенциал) E_M

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1/a_2 . \quad (6.13)$$

Так как активность ионов A^+ во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода E_M линейно зависит от логарифма активности иона A^+ в анализируемом растворе:

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1 . \quad (6.14)$$

Если раствор, кроме определяемого иона A , содержит посторонние ионы K , потенциал ионоселективного электрода описывается уравнением Никольского (модифицированным уравнением Нернста)

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{n_A} \lg a_A + k_{A/K}^{\text{пот}} a_K^{n_A/n_K} + \dots , \quad (6.15)$$

где const – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов E^0 внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода; a_A и n_A , a_K и n_K – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов соответственно; $k_{A/K}^{\text{пот}}$ – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалоопределяющему иону A в присутствии постороннего иона K . Коэффициент селективности можно определить экспериментально. Чем меньше его величина, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (прямую потенциометрию), так и для определения точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

6.2.1. Прямая потенциометрия (ионометрия)

Прямая потенциометрия основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потен-

циалоопределяющих ионов по уравнению Нернста. Прямой потенциометрический метод часто называют *ионометрическим методом* анализа (*ионометрией*).

Метод применяется для определения концентрации водородных ионов или рН растворов. Ионометрия – удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы (на измерение тратится не более 2 минут).

В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод (опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона). Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10^{-6} М в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет не более 0.1 мл.

6.2.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование является объемноаналитическим методом, в котором окончание титрования определяют по резкому изменению потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности.

Это объясняется тем, что между электродным потенциалом и показателем концентрации (активности) ионов существует линейная зависимость. Электроды сравнения: каломельный или хлор серебряный.

Индикаторные электроды в потенциометрическом титровании выбирают в зависимости от типа протекающей реакции и природы ионов в растворе.

При реакциях окислительно-восстановительных в качестве индикаторного электрода используют электроды из платины, золота.

При реакциях нейтрализации – электроды, зависящие от рН (пример: водородный, сурьмяный и т. д.).

При реакциях осаждения и комплексообразования – электроды, потенциал которых является функцией концентрации ионов.

Потенциометрическое титрование можно проводить по компенсационному и некомпенсационному методу.

В первом случае измеряют ЭДС ячейки. Во втором – силу тока в цепи. Затем строят график.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (Е) – объем титранта (V) (рис. 6.10, а.).

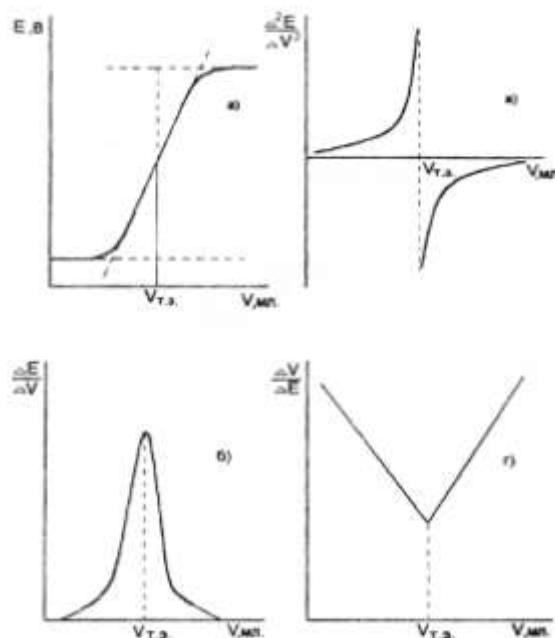


Рис. 6.10. Кривые потенциометрического титрования: а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая; в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана

Это интегральная кривая потенциометрического титрования. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят дифференциальную кривую потенциометрического титрования в координатах $\Delta E/\Delta V - V$ (рис. 6.10, б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рисунке 6.10 (кривая в) представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта $\Delta^2 E/\Delta^2 V - V$ – объем титранта. Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

В методе Грана (рис. 6.10, г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах $\Delta V/\Delta E - V$. Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие

линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций, протекающие быстро и количественно.

Кислотно-основное потенциометрическое титрование основано на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного используется стеклянный, водородный, хингидронный электрод. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков).

В *окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании* применяется платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций.

Комплексонометрическое потенциометрическое титрование используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (III) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода (титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым электродом), ртутного электрода, ИСЭ (обратимых относительно определяемого компонента). В ряде случаев в анализируемый раствор добавляют потенциометрические индикаторы – потенциалопределяющие ионы, вводимые в небольшом количестве и обеспечивающие отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения конечной точки титрования.

В *осадительном потенциометрическом титровании* индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Например, можно определять галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) на серебряном электроде титрованием нитратом серебра. До точки эквивалентности потенциал электрода зависит от активности галогенид-ионов, и серебряный электрод является электродом второго рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода зависит от активности собственных ионов (электрод первого рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси Cl^- , Br^- , I^- . По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. С применением

неполяризованных электродов можно провести титрование: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами. Варианты титрования с применением поляризованных электродов (титрование под током): а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

К основным преимуществам метода потенциометрического титрования можно отнести: отсутствие искажения результатов за счет диффузионного потенциала; возможность анализа мутных и окрашенных растворов; сравнительно легкая автоматизация; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси, в том числе с использованием неводных растворителей. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

6.2.3. Аппаратура

Потенциометр или рН метр (рис. 6.11, 6.12).



*Рис. 6.11. рН метр
А7000*



*Рис. 6.12. Потенциометр
комбинированный АНИОН
4150*

6.3. Кулонометрия

Кулонометрические методы основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (*прямая кулонометрия*) или на получение промежуточного реагента, который количественно реагирует с определяемым веществом (*косвенная кулонометрия*).

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея.

Законы Фарадея:

1. Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2. Масса различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональна их электрохимическим эквивалентам.

Суть закона Фарадея в том, что для выделения одного моля любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея (F):

$$m = \frac{Q \cdot M_3}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_3}{F}, \quad (6.16)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе; Q – количество электричества; M_3 – молярная масса эквивалента; I – сила тока; t – время электролиза.

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), либо при постоянном потенциале (потенциометрическая кулонометрия).

Можно использовать химические интеграторы (кулонометры). *Кулонометр* – это электролитическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100 %-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества. По окончании электролиза по массе выделенного в кулонометре вещества рассчитывают эквивалентное ему количество электричества

$$Q = \frac{m \cdot F}{M_3}. \quad (6.17)$$

Рассмотрим принцип работы кулонометра на примере серебряного и газового кулонометров (рис. 6.13, 6.14).

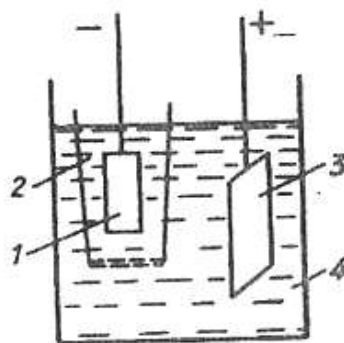
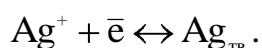


Рис. 6.13. Серебряный кулонометр: 1 – платиновый катод; 2 – стеклянный тигель с пористым дном; 3 – серебряный анод; 4 – раствор AgNO_3

При прохождении тока на катоде осаждается серебро



Осадок хрупкий, поэтому катод помещают в стеклянный тигель с дном из пористого стекла. Тщательно вымытый тигель и катод высушивают при 150°C до постоянной массы и взвешивают. Погружают в кулонометр и последовательно включают в цепь ячейки.

По окончании электролиза цепь размыкают, тигель с катодом моют, сушат и взвешивают. По разности масс находят массу осадка серебра и рассчитывают количество электричества (по закону Фарадея при прохождении 1 Кл электричества осаждается 1,118 мг серебра).

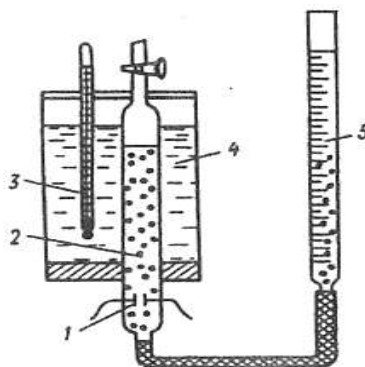
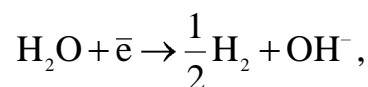
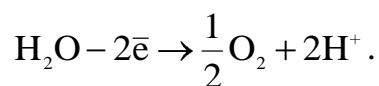


Рис. 6.14. Водородно-кислородный газовый кулонометр: 1 – платиновый электрод; 2 – раствор K_2SO_4 ; 3 – термометр; 4 – вода; 5 – бюретка

В основе лежит реакция электролиза воды. При электролизе на катоде выделяется водород



а на аноде – кислород



Измерив суммарный объем газа, рассчитывают количество прошедшего электричества (при н.у. 1Кл – 0,1791 см³ газа).

Современные установки снабжены цифровыми счетчиками, которые показывают количество кулонов электричества, затраченного на электролиз определяемого вещества.

6.3.1. Прямая кулонометрия

Метод *прямой кулонометрии* пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока (необходимо иметь гальваностат), либо потенциал рабочего электрода (необходимо иметь потенциостат).

Если электролиз проводят при постоянной силе тока (гальваностатическая кулонометрия), то количество электричества (Q) за время электролиза $t_э$ при постоянном токе I равно

$$Q = I \cdot t_э . \quad (6.18)$$

Погрешность измерения Q зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи. Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является более простым, но менее селективным способом, поскольку в определенный момент времени может пойти реакция с участием мешающих веществ, фонового электролита или растворителя, и выход по току начинает уменьшаться по экспоненциальному закону.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока применяется сравнительно редко. Определяемое вещество предварительно должно быть выделено на электроде в виде металла или оксида. Тем не менее, этот метод удобен, например, при определении толщины металлических покрытий. В этом случае рабочим электродом служит изучаемый образец.

Чаще применяют прямую кулонометрию при постоянном потенциале рабочего электрода. Потенциал электрода выбирают в области предельного тока; в этом случае ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества.

Для исключения протекания конкурирующих реакций изучают поляризационные кривые в условиях проведения электролиза

$$I_t = I_0 e^{-kt} , \quad (6.19)$$

где I_t – сила тока в момент времени; I_0 – сила тока в начальный момент электролиза; k – коэффициент, пропорциональный площади поверхности электрода A , коэффициенту диффузии D и обратно пропорционален объему раствора V и толщине слоя δ .

$$k = 0,43 \frac{A \cdot D}{V \cdot \delta}. \quad (6.20)$$

Электролиз заканчивают при достижении остаточного тока I_t .

Если погрешность 1 %, то $I_t \sim 0,01 I_0$; 0,1 % – $I_t \sim 0,001 I_0$.

Прямая кулонометрия (рис. 6.15) – высокочувствительный и точный метод.

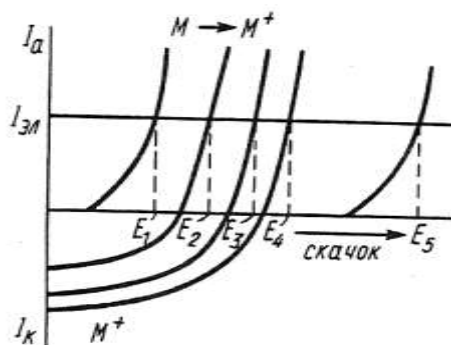


Рис. 6.15. Определение металла M , выделенного на электроде, методом прямой кулонометрии: $I_{эл}$ – постоянная сила тока; E_1 – потенциал рабочего электрода в начальный момент времени; E_4 – потенциал в момент завершения электропревращения $M \rightarrow M^+$

Погрешность составляет 0,5 %. Метод безэталонный и легко поддается автоматизации.

6.3.2. Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование проводят при постоянной силе тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образовавшимся в результате электрохимической реакции на электроде.

Такой титрант называют электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают, – генераторным электродом.

Для получения титрантов можно использовать растворитель (пример: из воды получить OH^- и H^+), специально введенный в ячейку реагент (пример: из $\text{KJ} \rightarrow \text{J}_2$), или материал генераторного электрода (пример: из ванадия получить на аноде V^{5+}).

Для определения конца кулонометрического титрования (рис. 6.16) используют как индикаторы (крахмал, фенолфталеин), так и инструментальные методы (рН метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

К числу преимуществ перед другими видами титрования относят то, что нет проблем с приготовлением титранта, его стандартизацией и хранением, так как титрант получают в процессе титрования и тут же расходуют. Многие титранты невозможно получить другим образом либо достаточно сложно (пример: растворы Cl_2 , Fe^{2+}).



Рис. 6.16. Кулонометрический титратор Эксперт–006

При проведении кулонометрического титрования необходимо измерять силу тока при генерации титранта и время достижения конца титрования.

Современные приборы позволяют достигать высокой точности определения.

6.4. Вольтамперометрия

Вольтамперометрический метод анализа основан на изучении поляризационных или вольтамперных кривых (вольтамперограмм) – зависимостей силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперограммы регистрируют в электролитической ячейке с помощью поляризуемого индикаторного электрода и неполяризуемого электрода сравнения, погруженных в анализируемый раствор. На легкополяризуемом микроэлектроде происходит электровосстановление или электроокисление вещества (деполяризатора).

В настоящее время существует несколько десятков разновидностей вольтамперометрии, способных обеспечить экспрессность, высокую чувствительность, избирательность при определении неорганических и органических веществ в самых разнообразных объектах.

В классическом *полярографическом* методе в качестве рабочего электрода используют ртутный капающий электрод (ртуть вытекает из

тонкого капилляра), электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод или донная ртуть. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться (так называемые деполаризаторы), то при наложении на электрохимическую ячейку линейно-меняющегося потенциала регистрируется вольтамперная кривая в виде волны (рис. 6.17).

При низких значениях потенциала (участок 1 на рис. 6.17), величина которого недостаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде проходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток.

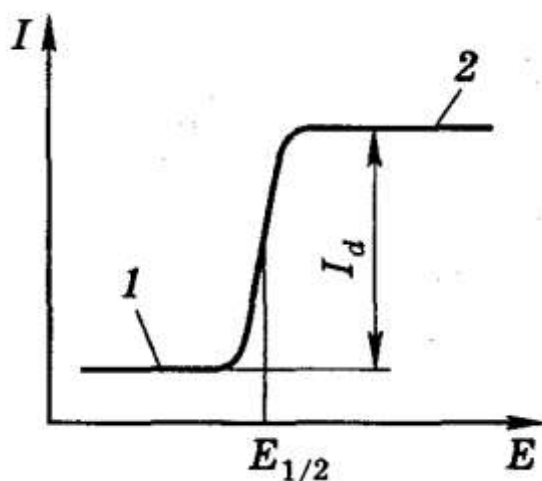


Рис. 6.17. Полярграмма: 1 – остаточный ток; 2 – диффузионный ток

Остаточный ток обусловлен прежде всего током заряжения двойного электрического слоя, который образуют ионы раствора на катоде, когда потенциал электрода недостаточен для их разряда, и присутствием в растворе более электрохимически активных, чем определяемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество – деполаризатор вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток резко возрастает. Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок 2 на рис. 6.17). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполаризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии деполаризатора из объема раствора. Скорость диффузии деполаризатора в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в

целом, и ток перестает зависеть от наложенного напряжения. Такой ток называют предельным диффузионным.

Чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электродов и понизить сопротивление ячейки, измерения проводят в присутствии большого избытка сильного электролита (фона).

Качественной характеристикой деполяризатора является потенциал полуволны ($E_{1/2}$) – потенциал, при котором ток равен половине величины диффузионного тока. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ не зависит от силы тока и концентрации восстанавливающегося иона, зависит от его природы. Определение $E_{1/2}$ составляет основу качественного полярографического анализа.

Предельный диффузионный ток (I_d) линейно связан с концентрацией деполяризатора в объеме раствора, и эта зависимость является основой количественного полярографического анализа. Связь I_d с концентрацией иона C_M выражается уравнением Ильковича

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_M, \quad (6.21)$$

где n – заряд иона; D – коэффициент диффузии; m – скорость вытекания ртути; t – время образования капли (период капания); C_M – концентрация деполяризатора; I_d – диффузионный ток.

Если в растворе находится несколько электрохимически активных соединений, на полярограмме будет не одна волна, а несколько – по числу восстанавливающихся ионов (рис. 6.18).

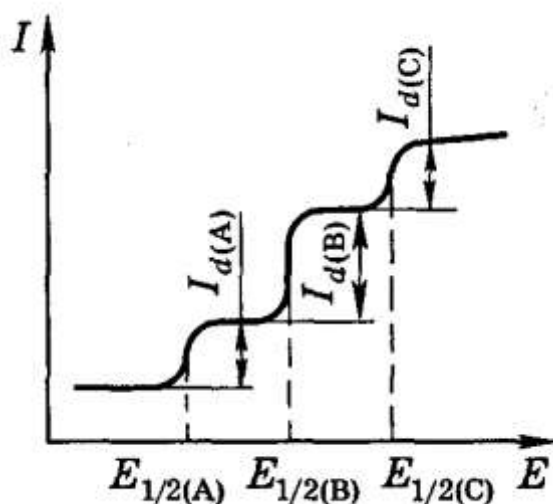


Рис. 6.18. Полярограмма при наличии в растворе восстанавливающихся веществ A, B и C

Можно получить полярографический спектр ионов и затем по измеренному $E_{1/2}$ идентифицировать неизвестное вещество.

Для определения концентрации используют метод сравнения со стандартом, метод градуировочного графика и метод добавок.

6.4.1. Амперометрическое титрование

Полярографический метод можно применить для определения точки эквивалентности в титриметрических методах анализа, если хотя бы один из участников реакции или ее продукт электроактивны (окисляются или восстанавливаются на микроэлектроде). Это так называемый *метод амперометрического титрования*. Титрование проводят при заданном значении потенциала, соответствующем достижению предельного диффузионного тока. Связь между вольтамперными кривыми и кривой зависимости предельного тока от объема титранта представлена на рисунке 6.19.

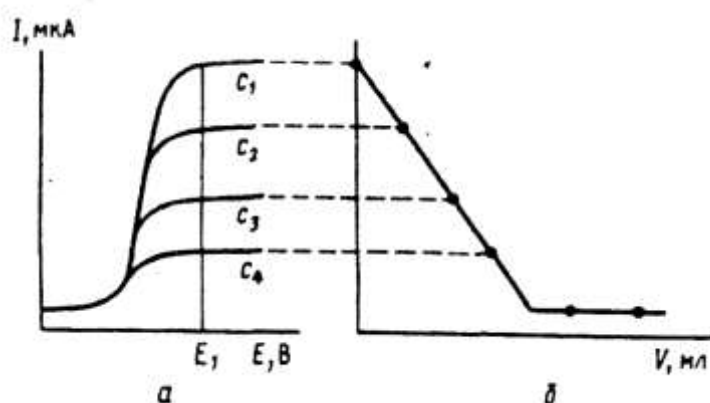


Рис. 6.19. Вольтамперограммы (а) и кривая амперометрического титрования (б) электроактивного вещества при концентрациях $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$ этого вещества и потенциале индикаторного электрода E_1 соответственно

В ходе амперометрического титрования регистрируют величину диффузионного тока в зависимости от объема добавленного титранта. Кривая амперометрического титрования в координатах: сила тока – объем титранта ($I_d - V$) – состоит из двух линейных участков, точку эквивалентности находят графически. В качестве индикаторных электродов в амперометрическом титровании применяют твердые электроды (например, платиновые, графитовые).

Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент химической реакции участвует в электродном процессе (является деполяризатором): определяемое вещество, титрант или продукт

реакции. На рисунке 6.20 представлены основные типы кривых амперометрического титрования:

а) определяемое вещество электрохимически активно. До точки эквивалентности уменьшается концентрация определяемого вещества в растворе, диффузионный ток падает;

б) титрант электрохимически активен. Концентрация электрохимически активного титранта в растворе увеличивается после достижения точки эквивалентности; это приводит к возрастанию силы тока I_d ;

с) определяемое вещество и титрант электрохимически активны. До точки эквивалентности диффузионный ток уменьшается с уменьшением концентрации определяемого вещества. После точки эквивалентности диффузионный ток возрастает с увеличением концентрации титранта в растворе;

д) продукт химической реакции электрохимически активен. В ходе химической реакции образуется продукт, концентрация которого возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянной. Диффузионный ток возрастает до точки эквивалентности.

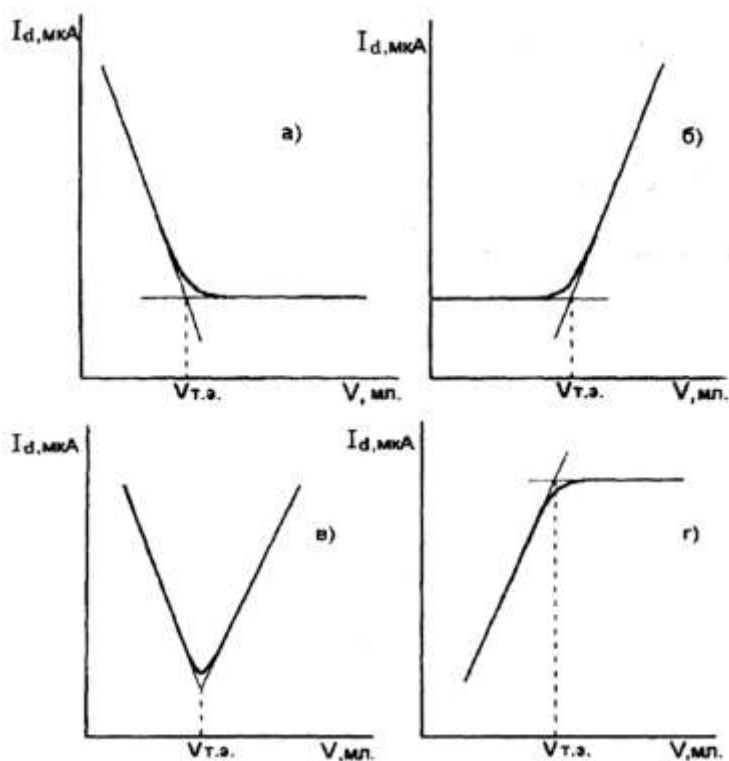


Рис. 6.20. Виды кривых амперометрического титрования: а) депполяризатор – определяемое вещество; б) депполяризатор – титрант; в) депполяризаторы – определяемое вещество и титрант; г) депполяризатор – продукт реакции

В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления–восстановления.

Хроноамперометрические методы основаны на измерении зависимости силы тока от времени и применяются для определения коэффициентов диффузии и констант скорости. Электрохимические ячейки, работающие по принципу амперометрии, используются в качестве датчиков в жидкостной хроматографии.

6.4.2. Титрование с двумя индикаторными электродами

В анализируемый раствор погружают два одинаковых инертных электрода (например, платиновых), между которыми с помощью внешнего источника поддерживается небольшая разность потенциалов (10–50 мВ), и в ходе титрования отмечают силу тока. До начала титрования ток практически равен нулю, так как в отсутствие окислительно-восстановительной пары при столь малой разности потенциалов электродные процессы не происходят. После введения титранта в растворе появляются две окислительно-восстановительные пары. Чем больше обратимость редокс-системы, тем меньшее напряжение требуется наладать на электроды.

Возникновение тока в ячейке связано с протеканием электрохимических процессов на обоих электродах. Вид кривых титрования зависит от обратимости катодного и анодного процессов. Поскольку индикаторные электроды одинаковы, одинаков и вклад катодного и анодного процессов в величину тока – кривая титрования симметрична, до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю.

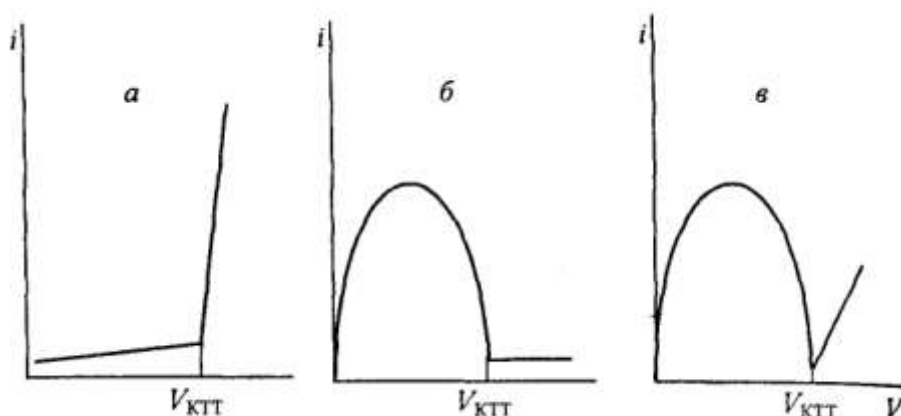


Рис. 6.21. Кривые амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами: а – титрование необратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом; б – титрование обратимой редокс-системы электрохимически необратимым титрантом; в – титрование обратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом

Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима, ток после точки эквивалентности остается равным нулю (рис. 6.21, б), если пара титранта обратима, то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия в электродном процессе пары титранта (рис. 6.21, в). В методе биамперометрического титрования точка эквивалентности может быть определена по резкому прекращению или появлению тока.

Достоинством метода амперометрического титрования являются его экспрессность и простота, этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, причем определяемое вещество может не проявлять электрохимической активности. Основным достоинством метода является возможность анализа многокомпонентной смеси без предварительного разделения, достаточно высокая точность и чувствительность. Воспроизводимость результатов лучше, чем в полярографическом методе, поскольку регистрируется изменение тока в ходе титрования и отпадает необходимость удалять из раствора кислород.

6.5. Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности (величины, обратной электрическому сопротивлению R) анализируемого раствора.

Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома. Сопротивление раствора прямо пропорционально расстоянию между электродами l и обратно пропорционально площади их поверхности S

$$R = \rho \cdot l/S, \quad (6.22)$$

где ρ – удельное сопротивление.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электропроводностью

$$\chi = 1/\rho. \quad (6.23)$$

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от числа ионов в растворе (от концентрации), числа элементарных зарядов, переносимых каждым ионом (от заряда иона), от скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью), связанной с удельной проводимостью соотношением

$$\lambda = 1000 \chi / c, \quad (6.24)$$

где c – молярная концентрация эквивалента.

Методы прямой кондуктометрии основываются на росте с увеличением концентрации электролита электрической проводимости в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов. В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (*кондуктометрическое титрование*). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\chi - V_{\text{титранта}}$. В этом методе могут быть использованы химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после точки эквивалентности (например, реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения).

Кондуктометрическое титрование обладает рядом преимуществ. Его можно проводить в мутных и окрашенных средах, в отсутствие химических индикаторов. Метод обладает повышенной чувствительностью и позволяет анализировать разбавленные растворы веществ. Кондуктометрическим титрованием анализируют смеси веществ, поскольку различия в подвижности различных ионов существенны и их можно дифференцированно оттитровать в присутствии друг друга.

Кондуктометрический анализ легко автоматизировать, если раствор титранта подавать из бюретки с постоянной скоростью, а изменение электрической проводимости раствора регистрировать на самописце. Эта разновидность кондуктометрии получила название *хронокондуктометрического анализа*.

В кислотно-основном титровании кондуктометрическим путем можно определять сильные кислоты, слабые кислоты, соли слабых оснований и сильных кислот. В осадительном кондуктометрическом титровании проводимость титруемых растворов сначала уменьшается или остается на некотором постоянном уровне вследствие связывания титруемого электролита в осадок, после точки эквивалентности при появлении избытка титранта – снова возрастает. В комплексометрическом кондуктометрическом титровании изменения проводимости раствора наступают вследствие связывания катионов металла в комплекс. Окислительно-восстановительное кондуктометрическое титрование основано

на изменении концентрации реагирующих ионов и появлении в растворе новых ионов, что изменяет проводимость раствора.

В последние годы получила развитие *высокочастотная кондуктометрия*, в которой электроды с раствором не контактируют, что важно при анализе агрессивных сред и растворов в закрытых сосудах.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны потенциометрические методы анализа?
2. Какая зависимость выражается уравнением Нернста?
3. Какие функции выполняют индикаторные электроды и какие – электроды сравнения?
4. Как устроен стеклянный электрод? Как с его помощью определяют рН раствора? Какие достоинства и недостатки он имеет?
5. В чем сущность и области применения методов прямой потенциометрии?
6. В каких координатах строят кривые потенциометрического титрования?
7. По какому закону изменяется сила тока в ходе прямого кулонометрического определения?
8. Каковы преимущества кулонометрического анализа при контролируемой силе тока?
9. Измерение какого свойства лежит в основе кондуктометрического анализа?
10. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии?
11. На чем основан поляриметрический метод анализа?
12. Чем характеризуется кулонометрия?
13. Области применения кондуктометрии.
14. Основные типы ионоселективных электродов.
15. В чем различие методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?
16. Что лежит в основе полярографического метода анализа?
17. Разновидности полярографии?
18. Какой ток называется предельным (диффузионным)?
19. Сущность амперометрического титрования.
20. Что общего и какие различия между амперометрическим титрованием и полярографией?
21. Основные виды электродов и их предназначение.
22. В чем отличие прямой и косвенной кондуктометрии?

Тестовые вопросы к главе 6

1. Какие частицы являются носителями электрического тока в проводниках первого рода?
 - a) ионы;
 - b) электроны;
 - c) ионы и электроны;
 - d) радикалы.

2. Какие частицы являются носителями электрического тока в проводниках второго рода?
 - a) ионы;
 - b) электроны;
 - c) ионы и электроны;
 - d) радикалы.

3. Какое устройство называют гальваническим элементом?
 - a) устройство, состоящее из двух электродов и электролита;
 - b) устройство, разлагающее вещества с помощью электричества;
 - c) устройство, которое превращает химическую энергию в электрическую;
 - d) устройство для превращения электроэнергии в химическую.

4. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии:
 - a) определение качества дистиллированной воды;
 - b) содержания натрия и калия в морской воде;
 - c) общего содержания примесей в технической серной кислоте;
 - d) общего содержания солей в минеральных водах?

5. Какие из перечисленных достоинств следует отнести к методу кондуктометрического титрования:
 - a) высокая точность;
 - b) высокая чувствительность;
 - c) возможность титрования мутных и окрашенных растворов;
 - d) возможность анализа смесей двух веществ без предварительного разделения;
 - e) возможность титрования в присутствии посторонних электролитов?

6. В ряду одновалентных ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ скорость движения ионов в электрическом поле увеличивается:
- так как увеличивается ионный радиус;
 - уменьшается степень сольватации ионов в растворе;
 - уменьшается радиус сольватированного иона;
 - увеличивается степень сольватации ионов в растворе.
7. Кондуктометрия – это: а) измерение электрической проводимости жидких сред; б) измерение ЭДС гальванической цепи; в) точный метод определения констант диссоциации слабых электролитов, г) измерение зависимости тока от напряжения в цепи из двух электродов, погруженных в исследуемый раствор:
- а, б;
 - б, г;
 - а, б, г;
 - а, в.
8. Что называется стандартной ЭДС?
- ЭДС элемента, состоящего из двух стандартных электродов;
 - ЭДС элемента, включающего стандартный водородный электрод;
 - максимальное напряжение гальванического элемента;
 - минимальное напряжение гальванического элемента.
9. Какой электрод называется в гальваническом элементе катодом?
- на котором происходит процесс окисления;
 - на котором происходит процесс восстановления;
 - отрицательно заряженный электрод;
 - масса которого уменьшается.
10. Какой электрод называется в гальваническом элементе анодом?
- на котором происходит процесс окисления;
 - на котором происходит процесс восстановления;
 - отрицательно заряженный электрод;
 - масса которого уменьшается.
11. Какая реакция протекает на отрицательном электроде гальванического элемента?
- окисления;
 - восстановления;
 - обмена электронами;

- d) обмена ионами металла.
12. Зависимость потенциала электрода от активности ионов в растворе определяется уравнением:
- a) Фарадея;
 - b) Вант-Гоффа;
 - c) Гиббса;
 - d) Нернста.
13. Электродный потенциал возникает на границе раздела фаз: а) платина – водный раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного вещества; б) металл – раствор, содержащий катионы этого металла; в) катионообменная мембрана – раствор, содержащий катионы, проницаемые для мембраны.
- a) а;
 - b) б;
 - c) в;
 - d) а, б.
14. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации анализируемого иона называется: а) индикаторным электродом; б) электродом сравнения; в) ионоселективным электродом; г) стандартным водородным электродом; д) электродом определения.
- a) а, в, д;
 - b) а, в;
 - c) б, г;
 - d) в, д.
15. Почему при использовании стеклянного электрода нельзя по значению ЭДС рассчитать рН раствора:
- a) так как зависимость потенциала стеклянного электрода от рН нелинейна;
 - b) так как стеклянные электроды обладают большим сопротивлением;
 - c) так как потенциал стеклянного электрода зависит от состава стекла и его толщины;
 - d) так как потенциал стеклянного электрода зависит от состава жидкости внутри электрода.

16. Принцип потенциометрического определения рН заключается:
- в измерении ЭДС цепи, состоящей из электродов определения и сравнения;
 - измерении потенциала электрода сравнения;
 - измерении электропроводимости исследуемого раствора;
 - потенциала хлорсеребряного электрода.
17. Скорость электрохимической реакции пропорциональна:
- напряжению;
 - силе тока;
 - количеству электричества.
18. Какое минимальное количество электродов в ячейке необходимо для снятия поляризационных кривых:
- 1;
 - 2;
 - 3.
19. Значение потенциала полуволны полярографической кривой зависит:
- от тока, протекающего в ячейке;
 - от природы электродной реакции;
 - от концентрации реагента;
 - от скорости вытекания ртути.

Глава 7. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Термические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией.

Наибольшее применение находят термические эффекты, которые являются причиной или следствием химических реакций. В меньшей степени применяются методы, основанные на выделении или поглощении теплоты в результате физических процессов. Это процессы, связанные с переходом вещества из одной модификации в другую, с изменением агрегатного состояния, изменениями межмолекулярного взаимодействия (например, происходящими при растворении или разбавлении).

Термический анализ (калориметрия) – метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры.

К наиболее распространенным методам термического анализа относят:

термогравиметрию (ТГ) – метод непрерывного взвешивания исследуемого вещества в процессе изменения температуры;

метод дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), основанный на измерении скорости изменения массы навески исследуемого вещества при данной температуре;

дифференциальный термический анализ (ДТА), основанный на изменении энтальпии вещества при нагревании (региструемым параметром является выделяемая или поглощаемая теплота);

дилатометрию, основанную на изменении размеров образца при нагревании;

дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – метод, основанный на измерении разницы тепловых потоков, идущих от исследуемого образца и образца сравнения при контролируемой (обычно, линейно меняющейся) температуре.

В процессе термического анализа можно использовать каждый из перечисленных методов отдельно либо комплексно (одновременно два, три, все четыре метода)

Одновременная запись изменения энтальпии и изменения массы одного и того же образца в процессе нагревания получила название *дериватографии*.

Термические методы анализа позволяют фиксировать кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца – изменение температуры последнего во времени. Кривая записи изменения какого-либо свойства вещества от времени нагрева называется *термограммой*.

Термографический анализ позволяет устанавливать наличие химического взаимодействия веществ или фазовых превращений по сопровождающим их тепловым эффектам. Термография изучает химические и физические процессы, которые сопровождаются поглощением или выделением тепла, фиксируемого на кривой нагревания в виде эндотермических или экзотермических эффектов. При отсутствии эффектов дифференциальная кривая записывается в виде прямой линии, которую называют нулевой линией. По площади экзотермического эффекта можно судить о степени кристалличности образца и устанавливать температуру начала и конца процесса кристаллизации. Величина экзотермического или эндотермического эффекта пропорциональна количеству термореактивного компонента. При эндотермических процессах кривая нагревания отклоняется вниз от нулевой линии, а при экзотермических – вверх.

Экзотермические эффекты на термограмме обуславливаются: переходом аморфного состояния в кристаллическое, полиморфным переходом неустойчивой модификации в устойчивую, окислением составляющих компонентов материала, восстановлением материала, реакцией выгорания углистых отложений на катализаторах, сорбентах и т. д.

Эндотермические эффекты могут проявляться при разложении контактной массы без выделения газообразной фазы, разложением контактной массы с выделением газообразной фазы, плавления материала.

По термограмме можно делать определенные заключения о поведении твердого тела при ее формировании, о катализаторе до и после работы, определять температуру начала и конца превращения, наличие или отсутствие фазовых превращений, наличие эндотермических или экзотермических эффектов, скорость и равномерность процесса, количество компонентов, участвующих в процессе превращения. При формировании сложных катализаторов фиксировать образование химических соединений или механических смесей.

Термические методы успешно используются для анализа металлургических материалов, минералов, силикатов, а также полимеров, для фазового анализа почв, определения содержания влаги в пробах.

С помощью термографии изучают состав минерального сырья для производства строительных материалов, определяют температуру, при которой в материалах происходят физико-химические превращения.

Методы калориметрии, такие, как ДСК и синхронного термического анализа ТГ-ДСК, применяются для изучения наноразмерных металлических порошков или наноразмерных материалов и диапазона их стабильности.

7.1. Термогравиметрия и ДТГ

По своей сущности термогравиметрия является количественным методом анализа, поскольку с ее помощью можно точно определить изменение массы образца во времени и количественно связать получаемые данные со степенью превращения исследуемого вещества.

Термогравиметрический анализ (ТГА) заключается в измерении зависимости массы твердого образца от температуры среды, в которую он помещен. Кривая потери массы от температуры (кривая ТГ, рис. 7.1) имеет вид плато, горизонтальный участок говорит об устойчивости химического соединения в данном температурном интервале и отсутствии химических превращений (при этом физические превращения не исключаются); вертикальный уступ на кривой свидетельствует о химическом разложении материала.

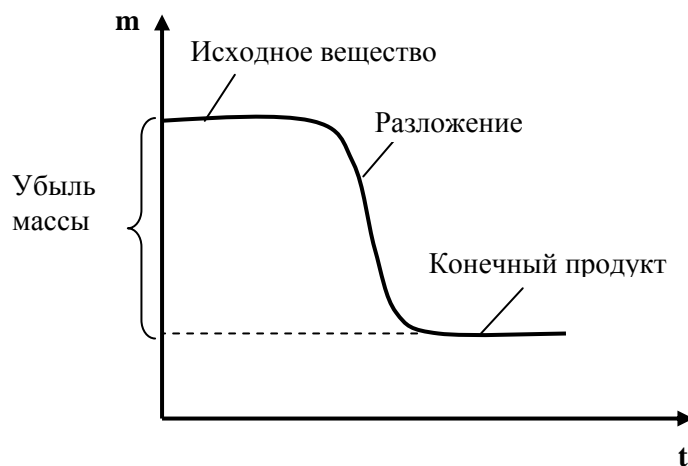


Рис. 7.1. Общий вид термогравиметрической кривой

По кривой ТГ можно определить потерю массы образца при нагревании (Δm), а эта величина позволяет с помощью химических расчетов определить содержание примесей в анализируемом материале. Для этого надо знать состав химического соединения, относящегося к данному температурному плато, и состав продукта разложения.

Кривая ТГ не позволяет точно определить температуру разложения (истинную температуру химической реакции), а дает лишь приближенную информацию о начале и конце разложения, причем задача значи-

тельно усложняется, когда несколько реакций разложения, сопровождаемые изменением массы, следуют одна за другой или перекрывают друг друга.

Метод термогравиметрии позволяет фиксировать момент максимальной скорости процесса; успешно применяется не только для исследований превращений одного вещества, связанных с изменением его массы, но и для изучения многих гетерогенных металлургических процессов, происходящих с выделением или поглощением газообразных веществ и сопровождающихся значительным изменением массы конденсированного реагента. Однако изменение массы происходит в определенных интервалах температур, количественная оценка которых затруднительна вследствие зависимости температуры от характеристик измерительного прибора и образца.

ТГ метод является длительным и неточным, но применяется и сегодня, например, при аналитическом определении потери массы при прокаливании вещества, причем измерения проводят с помощью термовесов, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы. Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель (рис. 7.2), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени масса образца фиксируется.

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую, подобную изображенной на рисунке 7.1. Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени.

Существуют два способа проведения ТГ эксперимента: изотермический – при постоянной температуре печи, динамический – при изменении температуры печи во времени.

На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько менялась масса пробы (следовательно, при каких температурах происходили химические превращения). Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью 0,5–0,1 %, поэтому на основании результатов измерения можно производить довольно точные стехиометрические расчеты.

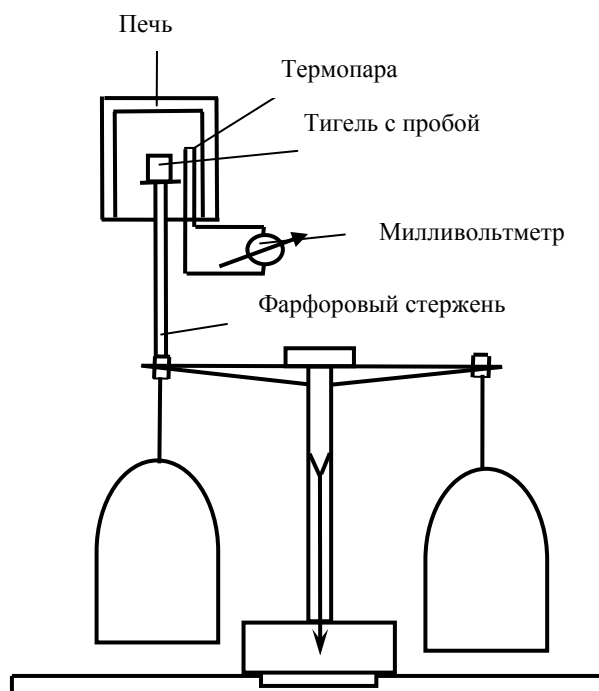


Рис. 7.2. Термовесы

Современные термоанализаторы позволяют подключить к выходному штуцеру печи инфракрасный спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

ТГ-анализ используется для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ, для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Температуру химической реакции можно с высокой точностью определить, если пользоваться дифференциальной формой записи, показывающей скорость изменения массы образца (dt/dm) от времени нагрева t . Полученная кривая представляет собой первую производную кривой изменения массы. Вместо ступенчатой кривой получают ряд пиков, площадь пропорциональна абсолютному изменению массы образца. Выведенная математически или записанная прибором ДТГ-кривая дает возможность точно определять температуры начала и конца реакции. Каждый пик на дифференциальной кривой (кривой ДТГ) соответствует максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре химической реакции. На ДТГ-кривых стадии, следующие непосредственно друг за другом, отображаются острыми пиками и могут быть разделены.

В основе ДТГ лежит метод, предложенный де Кейзером (рис. 7.3): на оба конца коромысла весов укрепляют по одному тиглю для пробы,

на коромысле весов устанавливают зеркала и с помощью отраженного от последнего светового сигнала фотографически регистрируют движение весов.

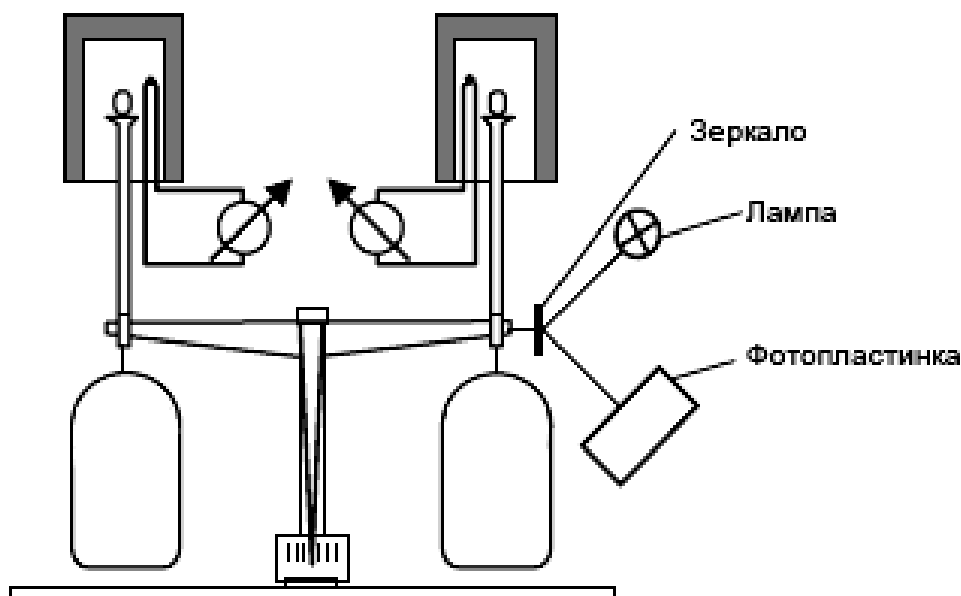


Рис. 7.3. Дифференциальный метод де Кейзера

В оба тигля помещались одинаковые по массе пробы, которые нагревались при помощи двух точно регулируемых электрических печей так, чтобы температура нагрева одной отставала на 4 К от температуры другой. В результате этого реакции в пробах происходят смещенно друг относительно друга во времени. С точки зрения математики, отраженный от зеркала весов световой сигнал записывает на фотопленке примитивную разность зависимостей изменения веса, отстоящих друг от друга на температурный интервал в 4 К.

7.2. Метод дифференциального термического анализа

В основе дифференциальных методов лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым эталоном – термически стабильным материалом, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования.

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью. Изме-

ния температуры образца вызываются физическими или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии.

В дифференциальном методе регистрирующие термопары соединены навстречу друг другу, и поэтому даже незначительная разница температур приводит к появлению разности потенциалов. Повышенная чувствительность, характерная для дифференциального метода, позволяет исследовать образцы малого веса.

Модель ДТА можно рассматривать как схему, состоящую из двух ячеек, предназначенных для термического анализа, внешнего источника тепла (печи) и некоторого участка вокруг ячейки, через который тепловая энергия подводится или отводится от ячейки. Одна из ячеек представляет собой тигель с исследуемым образцом, другая – тигель с термически инертным веществом, принятым в качестве эталона (рис. 7.4).

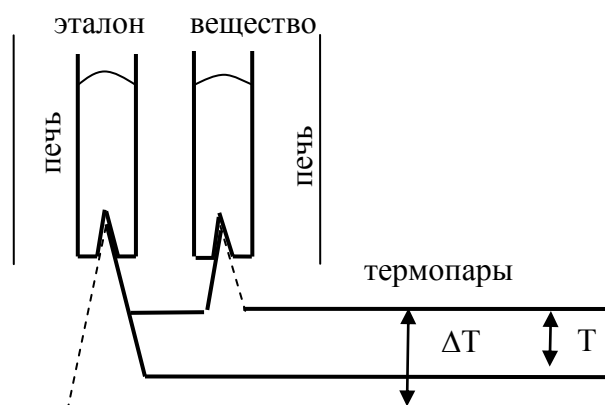


Рис. 7.4. Модель ДТА

Метод ДТА позволяет измерять тепловые эффекты процессов, в том числе небольшие по величине. Это достигается применением, наряду с обычной термопарой, дифференциальной термопары. Спаи обычной и один из спаев дифференциальной термопары помещают в эталон (инертное вещество). Второй спай дифференциальной термопары помещают в исследуемое вещество. С момента начала процесса или превращения равномерное повышение температуры исследуемого вещества при равномерном нагреве печи сменяется замедляющимся или ускоряющимся и фиксируется разность температур образца и эталона ΔT . Эта величина определяется соотношением скорости нагрева и теплового эффекта (интенсивности выделения или поглощения тепла при проектировании процесса во времени).

При непрерывной записи показаний термопар (снятии термограмм) получают кривую ΔT с дифференциальной термопары, называемую кривой изменения энтальпии и обозначаемую как кривая ДТА, и кривую с термопары, измеряющей температуру эталона T – температурная

кривая (рис. 7.5). Точки перегиба на кривой T будут свидетельствовать о наличии превращений в образце.

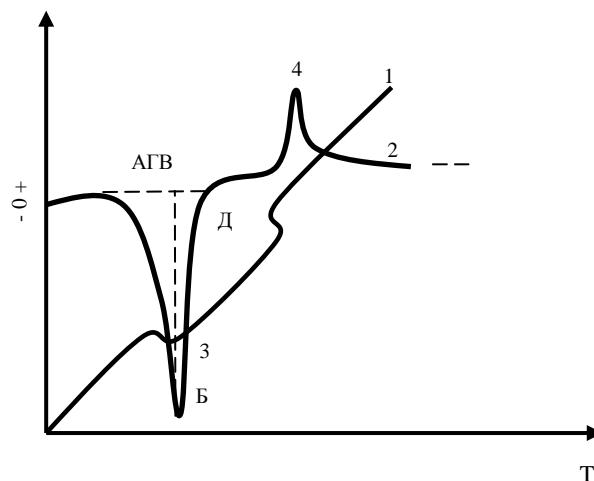


Рис. 7.5. Термограмма: 1 – кривая повышения температуры (T); 2 – дифференциальная кривая (ДТА); 3 – эндотермический эффект; 4 – экзотермический эффект

Если в ходе нагревания образец не претерпевает никаких превращений, то $\Delta T = 0$ – на кривой ДТА этому соответствует горизонтальный участок, его называют базисной, или нулевой, линией. Если в образце происходит эндотермическое превращение, то $\Delta T < 0$ – на кривой ДТА появляется термический пик, направленный вершиной вниз. При экзотермическом превращении в образце $\Delta T > 0$ – на кривой ДТА появляется термический пик, направленный вершиной вверх.

Амплитуда пика (ВГ) характеризует интенсивность термического процесса; площадь (АБВГ), ограниченная пиком на кривой, прямо пропорциональна величине теплового эффекта превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца.

Кривая ДТА позволяет обнаружить самые незначительные термические эффекты, но не позволяет определить температуры соответствующих процессов, поэтому дифференциальную форму записи всегда комбинируют с простой. Для этого записывают одновременно две кривых: T – для определения температуры превращения и ДТА – для повышения чувствительности метода.

Таким образом, метод ДТА позволяет дать оценку термической устойчивости анализируемого материала, установить температуру превращения, дает информацию о тепловом эффекте процесса, но этот метод не позволяет отличить физическое превращение от химического.

7.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Методом ДСК регистрируется энергия, необходимая для выравнивания температур исследуемого вещества и эталона в зависимости от времени или температуры. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени. Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени.

В качестве измерительного прибора используют калориметр. В настоящее время известно два типа приборов ДСК анализа:

1) дифференциальные сканирующие калориметры, регистрирующие тепловой поток;

2) дифференциальные сканирующие калориметры, регистрирующие дифференциальную температуру и являющиеся приборами ДТА ($\Delta T \neq 0$).

Все ДСК имеют две измерительные ячейки (рис. 7.6): одна предназначена для исследуемого образца (sample, S), в другую – ячейку сравнения (reference, R), помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном (инертным в заданном диапазоне условий веществом, по теплофизическим свойствам близким к образцу).

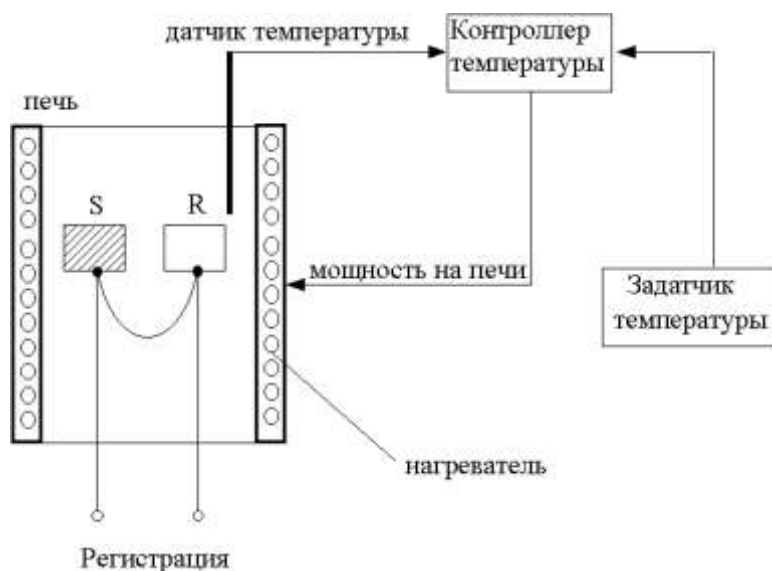


Рис. 7.6. Схема работы ДСК

Термопара регистрирует различия в температурах тиглей. Калибровка показаний термопары при неизменной схеме установки позволяет пересчитать показания термопары в мощность теплового потока к тиглю с образцом. Ячейки конструируют максимально симметрично (одинаковые тигли, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагрева-

теля до сенсора). Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения.

По внешнему виду кривая ДСК очень похожа на кривую ДТА, за исключением принятых единиц измерения по оси ординат. Как и в методе ДТА, площадь пика, ограничиваемая кривой ДСК, прямо пропорциональна изменению энтальпии.

ДСК позволяет измерить характеристические температуры и выделяемое или поглощаемое тепло физических процессов или химических реакций, происходящих в образцах твердых тел и жидкостей при их контролируемом нагреве или охлаждении. ДСК позволяет определять температуры начала, максимума, перегиба, конца теплового эффекта, параметры процесса кристаллизации; проводить автоматический поиск пика, анализ переходов стеклования-расстекловывания.

Быстрота получения результатов анализа, большое значение для решения исследовательских задач и контроля качества сырья и продукции, удобство в обращении обуславливают возрастающую роль ДСК в исследовании веществ и материалов.

7.4. Дериватография

Дериватография – комплексный метод исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в образце в условиях программированного изменения температуры.

Дериватография является комбинацией двух наиболее распространенных термографических методов: ДТА и ТГА, наряду с превращениями в веществе, происходящими с тепловым эффектом, регистрируют изменение массы образца, что позволяет сразу однозначно определить характер процессов в веществе.

В ходе дериватографического анализа для одной единственной пробы одновременно записываются четыре кривых: ДТА (изменение энтальпии), ТГ (изменение массы), ДТГ (скорость изменения массы) и Т (изменение температуры) (рис. 7.7).

Кривая T – вспомогательная; проецируя на нее соответствующие точки основных кривых, можно найти температуры фазовых превращений и химических реакций анализируемого материала.

Дериватограмма записывается в ходе нагрева образца автоматически на светочувствительной бумаге. В процессе записи наносится автоматически штриховка температуры, которая позволяет определить температуру в любой точке каждой из кривых: расстояния между двумя соседними штриховыми линиями соответствуют $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для определения изменения массы в поле дериватограммы, где находится кривая ТГ, автоматически наносится штриховка массы: расстояние между двумя соседними штриховыми линиями соответствует 1 мг.

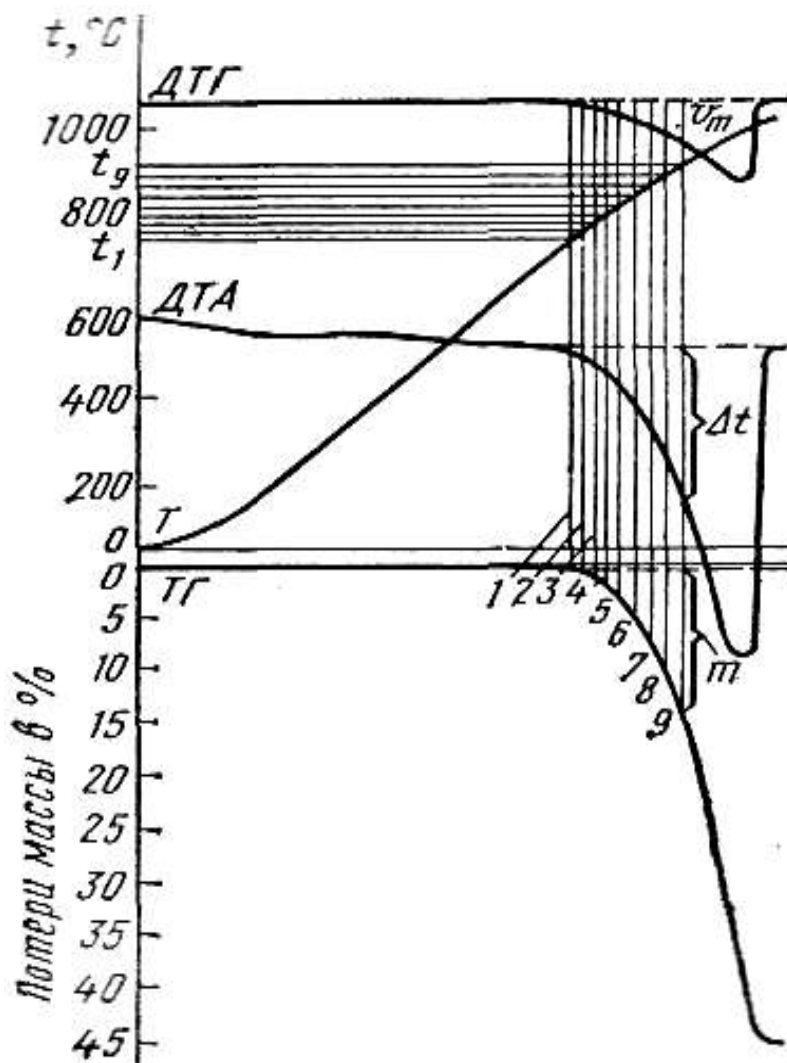


Рис. 7.7. Общий вид дериватограммы

Расшифровка дериватограммы производится в следующем порядке. На дериватограмме идентифицируют кривые T , ДТА, ДТГ, ТГ. На кривой ДТА проводят базисную линию, обнаруживают пики, определяют тип эффекта (экзо- или эндотермический) и отмечают точки перегиба, соответствующие началу и концу превращения. Проецируя эти точки на кривую T , определяют температуру начала и конца превращения. На кривой ДТГ обнаруживают пик, вершину пика проецируют на кривую T и определяют истинную температуру химического превращения. По кривой ТГ определяют потерю массы (Δm) образца в результате его

термического разложения и рассчитывают содержание примесей в анализируемом материале. Найденная из кривой ТГ величина Δm равна массе летучего продукта, который выделяется из образца в результате химической реакции. Примеси, содержащиеся в образце, в эту реакцию не вступают и газообразного продукта не дают.

В общем виде уравнение термического разложения можно записать следующим образом:

$$A_{\text{тв}} = B_{\text{тв}} + C_{\text{г}}. \quad (7.1)$$

На основании простых химических расчетов легко определить в анализируемом образце содержание чистого вещества

$$Mr_A / Mr_C = x / \Delta m, \quad (7.2)$$

где Mr_A и Mr_C – молекулярные массы чистого исходного вещества и летучего продукта соответственно; x – содержание чистого вещества в навеске анализируемого материала.

Содержание примесей (Y) в анализируемом образце рассчитывается

$$Y = (m - x) / m, \quad (7.3)$$

где m – навеска образца анализируемого материала.

Аппарат для съемки дериватограмм (дериватограф) включает в себя: инфракрасную отражательную печь (обеспечивает быстрый подъем температуры); терморегулятор (с его помощью задается скорость нагрева); весы (фиксируют относительное изменение массы); держатели образцов, в которые помещают анализируемый материал и эталон; термопары (для измерения температуры образца и разности температур образца и эталона) (рис. 7.8). Сигнал ТГ, соответствующий изменению массы образца, вырабатывается дифференциальным трансформатором. Скорость изменения массы измеряется с помощью катушки с высоким числом витков, движущейся в поле постоянного магнита.

Силовое поле магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и дает кривую ДТГ.

Дериватография применяется также для расчета энергии активации реакции типа 7.1. При расчете энергии активации по кривой ДТА уравнение Аррениуса принимает вид

$$\ln \Delta t = c - E / RT, \quad (7.4)$$

где Δt – изменение температуры, соответствующее глубине пика ДТА пропорционального константе скорости фазового превращения;

E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; c – константа превращения.

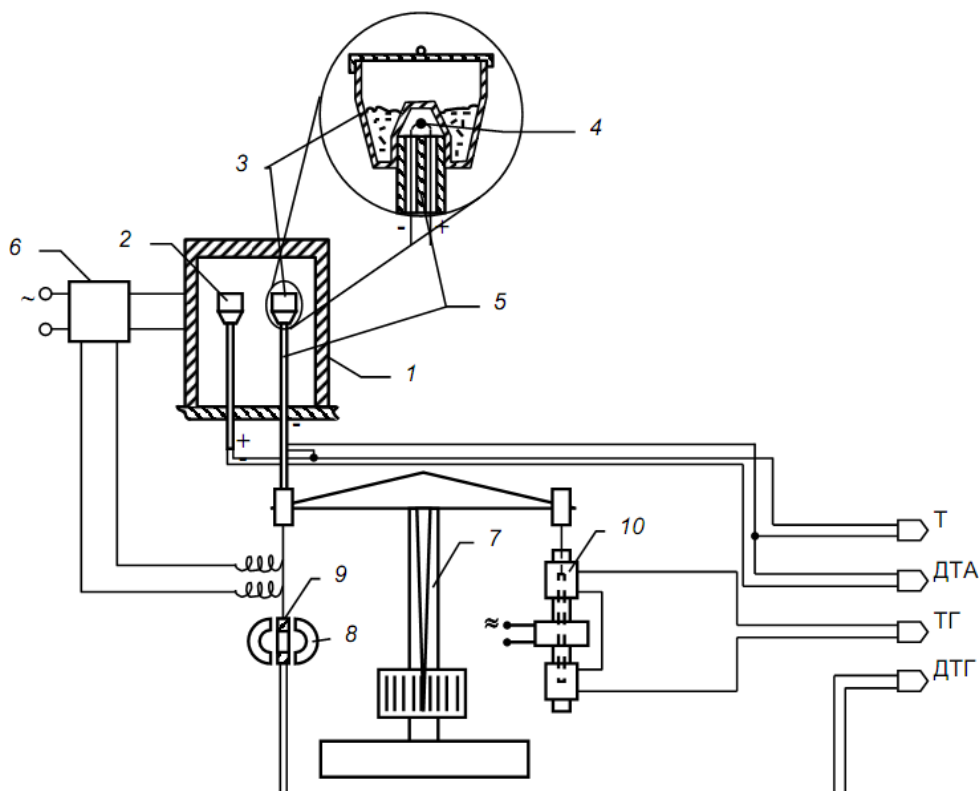


Рис. 7.8. Принципиальная схема дериватографа: 1 – печь; 2 – держатель для инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – магнит; 9 – катушка; 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Если $\ln \Delta t$ и $1/T$ принять в качестве переменных и значения их отложить на координатных осях, то графически уравнение (7.4) выразится прямой линией, тангенс угла наклона которой будет выражаться

$$\operatorname{tg} \alpha = -E/R. \quad (7.5)$$

Для графического определения энергии активации на начальной ветви пика кривой ДТА произвольно выбирают до 9-ти точек, измеряя для каждой из них расстояние до базисной линии (Δt), температуру (t) путем проецирования на кривую T .

7.5. Дилатометрия и другие термические методы анализа

Дилатометрия – область измерений, изучающая изменение размеров тел при изменении внешних условий – температуры, электрических и магнитных полей, ионизирующих излучений и т. д.

Дилатометрические исследования основаны на определении теплового расширения тел и его различных аномалий (например, при фазовых переходах).

При нагревании происходит изменение объема твердых тел, величина которого характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения β , который при постоянном давлении определяется как изобарный коэффициент

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dt} \right)_p. \quad (7.6)$$

Практически β определяется как

$$\beta = \frac{V_1 - V_2}{V_1 \cdot T_2 - T_1}, \quad (7.7)$$

где V_1 – объем газа, жидкости или твердого тела при температуре $T_2 > T_1$; V – исходный объем тела.

Определение объемного коэффициента расширения при повышенных и высоких температурах затруднено или невозможно. Поэтому на практике определяют линейный коэффициент расширения α , составляющий одну треть объемного (измеряют изменение длины образца). Дилатометрической аномалией называют отклонение от этого соотношения. Дилатометрическая аномалия обусловлена изменением формы превращенного объема, то есть его макроскопической деформацией, и указывает на сдвиговый механизм превращения.

Коэффициент теплового расширения связан со многими другими физическими характеристиками. Дефекты кристаллического строения влияют на тепловое расширение веществ. Наиболее изучено влияние вакансий. Электрически активные примеси (доноры или акцепторы) увеличивают коэффициент теплового расширения, что связывают с влиянием свободных носителей заряда на теплоемкость решетки.

Возможны так же, как и при ТГ, два способа проведения термодилатометрии: изотермический (при постоянной температуре печи) и динамический – при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева).

Дилатометрами называют приборы, предназначенные для регистрации и измерения теплового расширения материалов и объемных (линейных) эффектов фазовых превращений.

По принципу действия дилатометры подразделяют на несколько групп:

- оптико-механические дилатометры (чувствительность $\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} см): изменение размеров тела приводит к повороту зеркала; линей-

ное расширение измеряется по смещению светового зайчика, отражённого от зеркала;

- ёмкостные дилатометры (чувствительность $\sim 10^{-9}$ см): изменение размеров образца изменяет ёмкость электрического конденсатора, который служит датчиком;

- индукционные дилатометры (чувствительность $\sim 10^{-9}$ см): при изменении размеров образца изменяется взаимное расположение двух катушек индуктивности и, следовательно, их взаимная индуктивность;

- интерференционные дилатометры (чувствительность $\sim 10^{-9}$ см): исследуемый образец помещён между зеркалами интерферометра; при изменении расстояния между ними интерференционные полосы сдвигаются;

- радиорезонансные дилатометры (чувствительность $\sim 10^{-12}$ см): датчиком служит объёмный резонатор, стенки которого изготовлены из исследуемого материала; об изменениях размера резонатора судят по изменению его резонансной частоты.

В дилатометрах образец помещают в кварцевую трубку с запаянным концом, закрепленную в корпусе прибора (рис. 7.9).

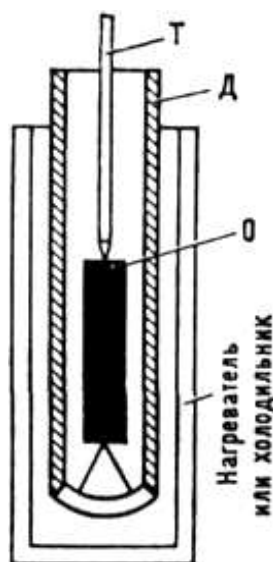


Рис. 7.9. Схема кварцевого дилатометра для твёрдых тел: O – образец; Д – держатель; Т – толкающий стержень

Изменение длины образца через кварцевый стержень сообщается измерительной головке. Выбор кварца для деталей дилатометрического датчика обусловлен его малым коэффициентом линейного расширения. Перемещение правого торца стержня равно разности расширений образца и кварцевой трубки на длине образца. Так как трубка и стержень

изготовлены из одного и того же материала, то их расширение при нагреве за пределами длины образца взаимно компенсируется.

При измерениях по дифференциальной схеме применяют эталон, с которым сравнивается изменение длины образца. Эталон изготавливают из материала, не имеющего фазовых превращений, с известной зависимостью коэффициента линейного расширения, близкой к таковой исследуемых образцов. Эталон помещают в такую же кварцевую трубку, что и образец, и соединяют его с измерительной головкой кварцевым стержнем. Трубки с образцом и эталоном располагают горизонтально, вплотную, одну над другой (трубка с эталоном находится сверху).

В результате образуется единый дифференциальный dilatометрический датчик, позволяющий регистрировать температуру эталона и разность расширений образца и эталона или образца и кварцевой трубки в зависимости от конструкции измерительной головки.

В результате проведения термодилатометрии получают кривые зависимости изменения размера l образца – термодилатационная кривая (ТД) и скорости его изменения Dl – дифференциальная термодилатационная кривая (ДТД) от времени и от температуры (рис. 7.10).

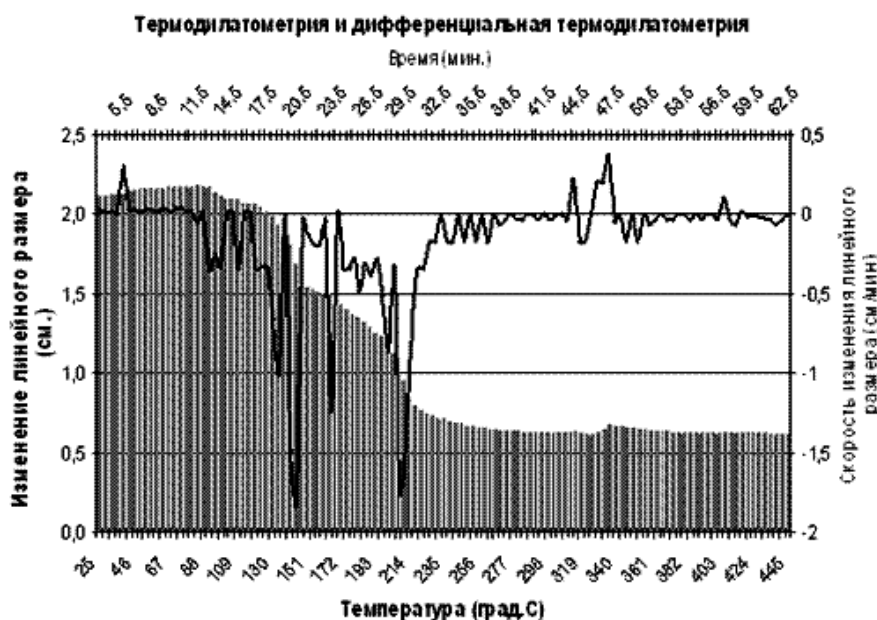


Рис. 7.10. Общий вид термодилатометрических кривых

Термический механический анализ (ТМА) – это аналитический метод, в котором деформация (изменение объема или длины) образца определяется при статической нагрузке как функция температуры. Результаты анализа регистрируются в виде зависимости показателя механических свойств образца от температуры. График этой зависимости

называют термомеханической кривой (ТМ-кривой). Наибольшее распространение получили методы, в которых регистрируют динамический модуль сдвига образцов (главным образом при исследовании синтетических полимеров) или деформацию сжатия.

Метод снятия ТМ-кривых при статически действующей нагрузке (метод изодинамического нагрева) заключается в постоянном воздействии на образец нагрузки, создающей заданное напряжение, а деформация регистрируется при линейном повышении температуры в испытательной ячейке. Используют также метод периодически действующей нагрузки, при этом степень обратимости деформации выявляется в определенном температурном интервале более четко, чем при изодинамическом нагреве. Полученные значения деформации используют для построения ТМ-кривой. Дополнительное включение в установку двухкоординатного самопишущего прибора позволяет производить запись ТМ-кривой на диаграммную ленту. Существуют два подхода к обработке результатов термомеханического анализа. Согласно первому рассматривают качественный характер ТМ-кривой и количественно определяют значения температурных переходов (которым отвечает какое-либо изменение структуры образца), принимая за искомую ту температуру, при которой характер кривой достоверно изменяется. Согласно второму проводят количественные обсчеты точек по всей ТМ-кривой, получая ее как усредненную из нескольких параллельных. По ней применительно к узкой температурной области рассчитывают модуль упругости, податливость и температурный коэффициент деформации.

Для снятия ТМ-кривых используют динамометрические весы.

С помощью метода ТМА определяют температуру стеклования, температуру текучести (для производных целлюлозы), фиксируют фазовые переходы, вычисляют коэффициенты линейного расширения. С целью комплексного исследования поведения образцов при нагревании приборы дополняют устройствами, позволяющими регистрировать выделяющиеся при термическом разложении летучие продукты, определять с помощью газовой хроматографии и масс-спектрологии их состав. Термомеханический анализ предоставляет ценную информацию о составе, структуре, условиях производства и возможностях применения для различных материалов. Диапазон применений для термомеханического анализа – от контроля качества до разработок и исследований новых материалов, таких, как пластмассы, эластомеры, краски, композитные материалы, клейкие материалы, пленки и волокна, керамика, стекло, металлы и сплавы.

Другим направлением развития термических методов исследования является разработка приборов, в которых химические и фазовые изме-

нения в системе при нагреве фиксируются измерением иных (нетепловых и негравиметрических) характеристик образца. Одним из таких методов является акустический метод *термосониетрии*, согласно которому излучаемый веществом звук измеряется в функции от температуры, изменяемой по заданной программе. В приборе акустический сигнал передается волноводом к детектору системы, состоящему из пьезоэлектрического кристалла-преобразователя. В функции от температуры измеряется или частота (число циклов в секунду), или амплитуда (энергия). Измерение магнитных свойств в функции от температуры (*термомагнитометрия*) дает полезную информацию о магнитных превращениях в веществах.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны термические методы анализа?
2. Какие бывают виды термического анализа?
3. Какие виды измерения можно проводить с помощью термических методов анализа?
4. Какие условия надо учитывать при проведении термических методов анализа? Какие факторы влияют на результат термических методов анализа?
5. На каком явлении основан метод дифференциального термического анализа?
6. Приведите примеры процессов, протекающих с выделением тепла, с поглощением тепла.
7. Как выглядит дифференциальная термограмма для вещества, претерпевшего эндотермическое превращение; экзотермическое превращение; в отсутствие фазовых превращений?
8. Какими способами определяются температуры начала и конца пика тепловых эффектов?
9. Для чего нужен эталон при дифференциальной записи термограмм? Какие требования предъявляют к эталону?
10. Как называется прибор для съемки термограмм, его основные узлы.
11. Какое устройство используют для контроля температуры при съемке термограмм?
12. Как происходит регистрация сигнала ДТА?
13. В каких координатах записывается кривая ДТА?
14. Как влияет скорость нагрева на вид термограмм?
15. Как влияет величина навески и степень дисперсности материала на вид термограмм?
16. На каком явлении основан метод термогравиметрического анализа?

17. Что можно определить по кривой ТГ?
18. С какой целью записывают кривую ДТГ?
19. Что такое дериватография?
20. Чем отличаются кривые ДТА и ДСК?
21. Каковы источники ошибок в термическом анализе?

Тестовые вопросы к главе 7

1. Термические методы анализа изучают:
 - a) свойства вещества при нагревании или охлаждении
 - b) строение вещества при нагревании или охлаждении;
 - c) способы измерения температуры в процессе нагревания или охлаждения.
2. В ходе термического анализа методами ДТА и ДСК исследуются:
 - a) физические свойства;
 - b) термические эффекты физических и химических процессов;
 - c) химические свойства.
3. Методом ТГА изучаются процессы:
 - a) изменение теплоемкости;
 - b) изменения температуры;
 - c) изменения массы.
4. Методом дилатометрии регистрируется:
 - a) изменения размеров;
 - b) тепловые эффекты;
 - c) объемы газов.
5. Для химического анализа, выделяющихся в процессе термического анализа газов, целесообразно термический анализатор совместить:
 - a) с масс-спектрометром;
 - b) газовым хроматографом;
 - c) ИК-Фурье спектрометром.
6. Дериватографический анализ основан:
 - a) на одновременном измерении массы и энтальпии анализируемого материала в процессе нагревания;
 - b) измерении теплоемкости в процессе охлаждения;
 - c) измерении количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в каком-либо физическом, химическом или биологическом процессе.

7. В качестве образца сравнения используются:
 - a) любые вещества;
 - b) термически инертные в исследуемом температурном интервале вещества;
 - c) вещества с известной теплотой фазовых переходов.
8. ДСК предусматривает:
 - a) измерение тепловой энергии;
 - b) измерение изменения тепловой энергии;
 - c) повторение измерений ДТА.
9. ДТГ основан:
 - a) на непрерывной регистрации изменения массы образца в зависимости от времени или температуры в соответствии с температурной программой в заданной газовой атмосфере;
 - b) непрерывной регистрации массы образца в зависимости от времени или температуры в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере;
 - c) непрерывной регистрации температуры образца в зависимости от массы в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере.
10. Пики на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) соответствуют:
 - a) максимальной потере массе;
 - b) максимальной температуре реакции;
 - c) максимальной скорости изменения массы.
11. С помощью ТГА можно изучать процессы:
 - a) разложения, окисления, испарения, возгонки;
 - b) перекристаллизации;
 - c) плавления.
12. Экзотермические эффекты проходят:
 - a) с выделением тепла;
 - b) с поглощением тепла;
 - c) без изменений теплоты.

Глава 8. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Дифракционные методы исследования структуры вещества основаны на изучении углового распределения интенсивности рассеяния исследуемым веществом излучения – рентгеновского, потока электронов или нейтронов и мёссбауэровского γ -излучения. Соответственно различают *рентгенографию, электронографию, нейтронографию и мёссбауэрографию*.

Во всех случаях первичный (чаще монохроматический) пучок направляют на исследуемый объект и анализируют картину рассеяния. Рассеянное излучение регистрируется фотографически или с помощью счетчиков. Поскольку длина волны излучения составляет обычно не более 0,2 нм, т. е. соизмерима с расстояниями между атомами в веществе (порядка 0,1–0,4 нм), то рассеяние падающей волны представляет собой дифракцию на атомах. По дифракционной картине можно восстановить атомную структуру вещества.

Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространственным расположением рассеивающих центров, для всех излучений одинакова, однако конкретный вид и особенности дифракционной картины определяются разными характеристиками атомов.

Наиболее полные экспериментальные исследования структуры вещества на атомном уровне (дефектов кристаллического строения), их фазового и химического составов проводятся именно дифракционными методами, такими, как *рентгеновский структурный анализ* – метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Методами рентгеновского структурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д. Наиболее успешно рентгеновский структурный анализ применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей.

Рентгеновский структурный анализ наряду с нейтронографией и электронографией является *дифракционным структурным методом*; в его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракционная картина зависит от длины волны использу-

емых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$ (порядка размеров атомов).

Для изучения надатомной структуры пористых и ультрадисперсных материалов, биологических объектов, полимеров применяют *малоугловое рентгеновское рассеяние (МУР)*. МУР дисперсными системами является частным случаем изотропного рассеяния. МУР применяется также в промышленности при контроле процессов изготовления катализаторов, высокодисперсных углей.

Для создания условий дифракции и регистрации излучения служат *рентгеновские камеры и рентгеновские дифрактометры*. Рассеянное рентгеновское излучение в них фиксируется на фотоплёнке или измеряется *детекторами ядерных излучений*. Дифракционную картину регистрируют на фотоплёнке в *рентгеновском гониометре* и измеряют с помощью *микрофотометра* степень почернения каждого пятна на рентгенограмме. В *рентгеновском дифрактометре* можно непосредственно измерять интенсивность дифракционных отражений с помощью пропорциональных, сцинтилляционных и других счётчиков рентгеновских квантов. Чтобы иметь полный набор отражений, в рентгеновских гониометрах получают серию рентгенограмм. На каждой из них фиксируются дифракционные отражения, на миллеровские индексы которых накладывают определённые ограничения.

Для установления атомной структуры средней сложности ($\sim 50\text{--}100$ атомов в элементарной ячейке) необходимо измерить интенсивности сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту работу выполняют автоматические микроденситометры и дифрактометры (с несколькими счётчиками, которые могут параллельно регистрировать отражения), управляемые ЭВМ.

8.1. Основы теории дифракции

В основе дифракционных методов лежит явление дифракции (когерентного рассеяния) рентгеновских лучей, синхротронного излучения, электронов и нейтронов на кристаллической решетке твердых тел.

Рентгеновское и синхротронное излучения – это поперечные электромагнитные волны, рассеяние которых происходит на электронах вещества. Рентгеновское излучение возникает при взаимодействии катодных лучей (потока электронов, движущихся от анода к катоду) с веществом анода. Синхротронное излучение – это электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися по круговым орбитам с достаточно близкими к скорости света скоростями, источни-

ками которого могут служить синхротроны, бетатроны, накопительные кольца и любые магниты, отклоняющие пучок частиц.

Механизм когерентного рассеяния электромагнитного излучения электронами состоит в следующем: под действием падающей волны электроны атомов совершают колебательное движение, испуская при этом сферические волны с той же длиной, что и длина волны падающего излучения. Зная распределение электронов в атоме, методами квантовой механики рассчитывают величину, характеризующую рассеивающую способность атома (функцию атомного рассеяния). Она равна отношению рассеяния атомом к рассеянию одним классическим электроном. Интенсивность рассеяния кристаллом (рис. 8.1) зависит от направления, в котором она измеряется, и для однокомпонентной решетки определяется как произведение квадрата функции атомного рассеяния на интерференционную функцию

$$J = f^2 L \Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \quad (8.1)$$

где, $\Psi_1 = \pi a \bar{S}$; $\Psi_2 = \pi b \bar{S}$; $\Psi_3 = \pi c \bar{S}$; \bar{S} – дифракционный вектор, равный по модулю $4\pi \sin\theta/\lambda$, где θ – угол скольжения.

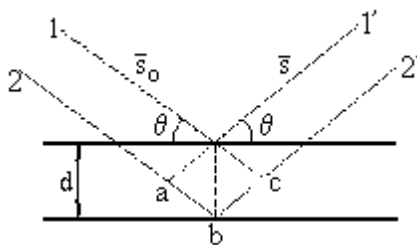


Рис. 8.1. Картина рассеяния системы параллельных плоских сеток в кристалле

Функция

$$L \Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} \quad (8.2)$$

называется *интерференционной функцией рассеяния*. Она определяет направления, в которых возникают интерференционные максимумы рассеянных решеткой волн.

Дифракцию электронов в монокристаллических образцах наблюдали в 1927 г., а в поликристаллических – в 1928 г. Дифракция нейтронов была впервые продемонстрирована экспериментально в 1936 году.

Нейтроны рассеиваются на ядрах, а рассеяние электронов происходит при их взаимодействии с электростатическим полем атома. При анализе дифракционных картин, получаемых в результате коге-

рентного рассеяния электронов и нейтронов, в формуле (8.2) функция атомного рассеяния рентгеновских лучей заменяется на функцию рассеяния электронов или нейтронов соответственно.

Условия существования дифракционных максимумов на картинах рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов кристаллами определяются из анализа интерференционной функции рассеяния: максимумы интерференционной функции трехмерного кристалла возникают тогда, когда все три значения \sin^2 в знаменателе функции $L(\psi)$ обращаются в нуль. Эти условия записываются в виде $\psi_1 = h\pi$, $\psi_2 = k\pi$, $\psi_3 = l\pi$, где $h, k, l = 0; \pm 1; \pm 2$ целые числа (индексы интерференции). Иначе

$$\left. \begin{array}{l} \bar{a} \cdot \bar{s} - \bar{s}_0 = h \\ \bar{b} \cdot \bar{s} - \bar{s}_0 = h \\ \bar{c} \cdot \bar{s} - \bar{s}_0 = h \end{array} \right\} \text{или} \left. \begin{array}{l} \bar{a} \cos \varphi_1 - \cos \varphi_{01} = h\lambda \\ \bar{b} \cos \varphi_2 - \cos \varphi_{02} = h\lambda \\ \bar{c} \cos \varphi_3 - \cos \varphi_{03} = h\lambda \end{array} \right\}. \quad (8.3)$$

Векторы \bar{s}_0, \bar{s} , и углы $\varphi_{01}, \varphi_{02}, \varphi_{03}$ и $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ определяют направления распространения первичной и рассеянной волн соответственно, а уравнения (8.3) являются *условиями Лауэ* для трехмерной решетки.

Трехмерную решетку всегда можно рассматривать как бесконечное множество совокупностей параллельных плоских сеток (атомных плоскостей) с межплоскостным расстоянием d . Условие возникновения дифракционного максимума в кристаллах можно записать в виде *уравнения Брэгга-Вульфа*: $2d \sin \theta = n\lambda$, где n – порядок отражения. В структурном анализе кристалл характеризуют набором межплоскостных расстояний $d_{hkl} = d/n$ и уравнение Брэгга-Вульфа записывают в виде

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \quad (8.4)$$

Индексы h, k, l с точностью до постоянного множителя n соответствуют индексам отражающих плоскостей кристалла.

Набор d_{hkl} называют *паспортом кристалла*. Информация о межплоскостных расстояниях различных кристаллов оформлена в виде ряда баз данных. Наиболее крупная из них – база данных *JCPD*. База данных по минералам *MINCRYST* доступна в сети. Зная из эксперимента для данного образца значения межплоскостных расстояний d_{hkl} и величины относительных интенсивностей отражений $I_{отн}$, можно во многих случаях установить тип вещества или его фазу.

Каждая кристаллическая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется присущим только ей набором межплоскостных расстояний. Следовательно, для установления наличия или отсутствия той или иной фазы в исследуемом объекте нет необходимости

в определении ее атомной структуры. Достаточно, отсняв дифракционную картину от порошка или поликристалла, рассчитать межплоскостные расстояния d_{hkl} и сравнить полученный ряд d_{hkl} с табличными значениями, представленными в современных базах данных. Определение фазового состава поликристаллов по данным о межплоскостных расстояниях – *качественный фазовый анализ*, – одна из наиболее распространенных и достаточно легко решаемых задач анализа дифракционных картин (рис. 8.2).

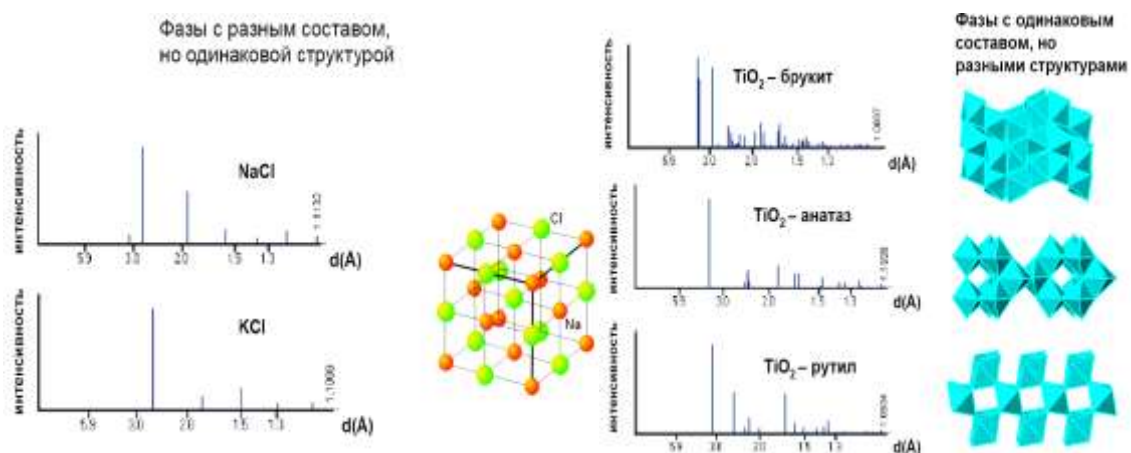


Рис. 8.2. Фазовый анализ

Количественный фазовый анализ – определение количества одной или ряда фаз в многофазных материалах, основан на том, что интенсивность отражений данной фазы пропорциональна объемной доле этой фазы. Нахождение процентного содержания фазы в смеси основано на количественном сравнении интенсивностей линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, зарегистрированной в тех же условиях. При исследованиях структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей используются излучения с длинами волн, сравнимыми с межатомными расстояниями 0,5–3,5 Å.

8.2. Методы дифракционного анализа

Существует три метода получения дифракционной картины:

1. *Метод Лауэ*. Исследуемый образец – монокристалл, излучение полихроматическое. Схема эксперимента и вид дифракционной картины приведены на рисунке 8.3. Пучок полихроматического излучения падает на тонкий монокристаллический образец. Рассеянные лучи дают на пленке точечные рефлексы, каждому из которых соответствует своя длина волны l из полихроматического спектра. Симметрия в расположении пятен отражает симметрию кристалла. Через рефлексы можно

провести эллипсы, точкой пересечения которых является ось симметрии (рис. 8.3, б).

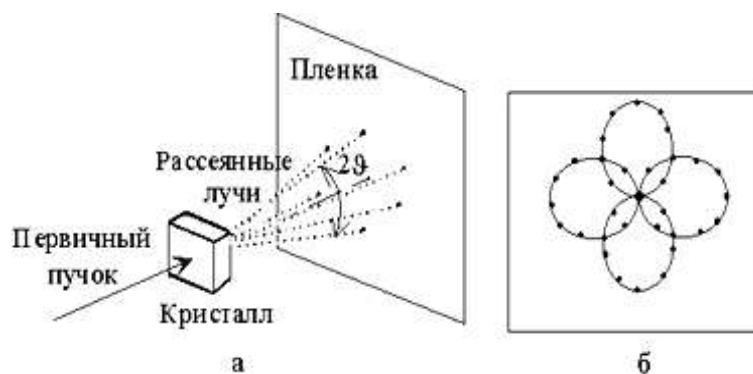


Рис. 8.3. Схема получения лауэграммы (а); вид дифракционной картины для кристалла (б): эллипсы, проведенные через рефлексы, пересекаются в точке, соответствующей оси симметрии четвертого порядка

Метод Лауэ – простейший метод получения рентгенограмм от монокристаллов. Кристалл в эксперименте Лауэ неподвижен, а используемое рентгеновское излучение имеет непрерывный спектр. Расположение дифракционных пятен на лауэграммах (рис. 8.3) зависит от симметрии кристалла и его ориентации относительно падающего луча. Метод Лауэ позволяет установить принадлежность исследуемого кристалла к одной из групп симметрии и ориентировать его (определять направление кристаллографических осей) с точностью до угловых минут. По характеру пятен на лауэграммах можно выявить внутренние напряжения. Методом Лауэ проверяют качество монокристаллов при выборе образца для его более полного структурного исследования.

2. *Метод вращения.* Одним из способов получения дифракционной картины от монокристалла является метод вращения его вокруг оси, перпендикулярной к направлению падающего монохроматического пучка и параллельной кристаллографической оси, имеющей, как правило, небольшие индексы. Дифракционная картина будет иметь простой вид только в том случае, когда ось вращения параллельна какому-либо узловому ряду решетки. Если пленка свернута в виде цилиндра, ось которого совпадает с осью вращения кристалла, а пучок направлен перпендикулярно этой оси (рис. 8.4, а), то плоскости, параллельные оси вращения, дадут дифракционную картину в виде точек, расположенных вдоль прямой, проходящей через центр пленки и называемой нулевой слоевой линией первого рода. Плоскости, ориентированные наклонно по отношению к оси вращения, дадут рефлексы, образующие слоевые линии, находящиеся выше и ниже нулевой (рис. 8.4, б).

Из расстояния между слоевыми линиями первого рода можно рассчитать кратчайшее расстояние между атомами, расположенными вдоль кристаллографического направления, параллельного оси вращения кристалла.

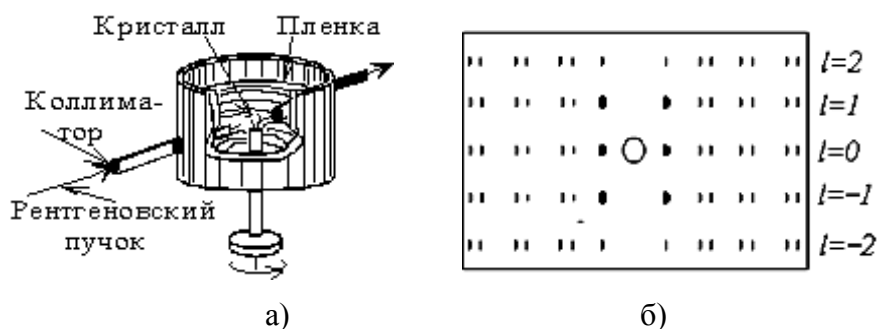


Рис. 8.4. Схема получения рентгенограммы вращения (а); рентгенограмма вращения (схема) (б); l – номер слоевой линии

3. *Метод порошка (Дебая–Шеррера)*. Метод исследования порошковых (поликристаллических) материалов в монохроматическом излучении был предложен Дебаем и Шеррером. Поликристаллический образец может быть представлен в виде тонкого слоя порошка с совершенно произвольной ориентировкой зерен (кристаллитов). При малом размере кристаллитов (менее 0,5 мкм) число зерен, попадающих в облучаемый объем, достаточно велико (десятки миллионов), и можно считать, что они имеют все возможные ориентировки и что все ориентировки равновероятны.

На дифракционных картинах от поликристаллов, регистрируемых на монохроматическом излучении, возникает целый ряд отражений, каждое из которых образовано совместным действием всех атомов в кристаллической решетке (рис. 8.5). Поскольку нет двух идентичных во всех отношениях материалов, то нет и одинаковых абсолютно во всех деталях дифракционных картин.



Рис. 8.5. Дебаеграмма алюминия

Определяя из дифракционной картины положения отражений (углы рассеяния 2θ), по формуле Брэгга-Вульфа можно рассчитать набор межплоскостных расстояний (d) для каждого кристалла. В настоящее время составлено множество таблиц значений d , позволяющих идентифицировать не только тот или иной химический элемент или соедине-

ние, но и различные фазовые состояния одного и того же вещества, что не всегда дает химический анализ. Можно также в сплавах замещения с высокой точностью определять содержание второго компонента по зависимости периода d от концентрации.

По измеренной разнице межплоскостных расстояний для разных направлений в кристаллах можно, зная модуль упругости материала, с высокой точностью вычислять малые напряжения в нем.

Если малые кристаллиты в поликристаллическом образце ориентированы не совсем случайным образом, то кольца на дебаеграмме будут иметь разную интенсивность. При наличии резко выраженной преимущественной ориентации максимумы интенсивности концентрируются в отдельных пятнах на снимке, который становится похож на снимок для монокристалла. Например, при глубокой холодной прокатке металлический лист приобретает текстуру – выраженную ориентацию кристаллитов. По дебаеграмме можно судить о характере холодной обработки материала.

Если размер зерен поликристалла более 10^{-3} см, то линии на дебаеграмме будут состоять из отдельных пятен, поскольку в этом случае число кристаллитов недостаточно для того, чтобы перекрыть весь диапазон значений углов. Если же размер кристаллитов менее 10^{-5} см, то дифракционные линии становятся шире. Их ширина обратно пропорциональна размеру кристаллитов. Уширение происходит по той же причине, по которой при уменьшении числа щелей уменьшается разрешающая способность дифракционной решетки. Рентгеновское излучение позволяет определять размеры зерен до 10^{-7} – 10^{-6} см.

Анализ последовательности значений межплоскостных расстояний позволяет охарактеризовать симметрию и рассчитать размеры элементарной ячейки: периоды a , b , c и углы α , β , γ . Для получения этой информации необходимо предварительно найти индексы отражений h , k , l .

Операцию определения индексов называют *индицированием*. Индицирование проводят по-разному для различных сингоний (7 кристаллографических систем) кристалла. К одной сингонии относятся кристаллы, у которых одинаковы симметрия элементарной ячейки и кристаллографическая система осей координат. Бравэ показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14-ти типов решеток, отличающихся по форме элементарной ячейки и по симметрии. *Решетки Бравэ* определяют группу трансляций, характеризующую положение частиц в пространстве. Обозначения и координаты концов векторов трансляций относительно начала координат (базис ячейки) следующие: P – примитивная, (000); I – объемноцентрирован-

ная, (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$); F – гранецентрированная, (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$), ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$), ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$); C – базоцентрированная, (000), ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$) (таблица 8.1).

Таблица 8.1

Сингонии кристаллов и соответствующие им решетки Бравэ

Сингония, категория	Периоды и углы элементарной ячейки	Характерная симметрия	Решетки Бравэ
Триклинная, низшая	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ось 1 или центр симметрии	P
Моноклинная, низшая	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, b \neq 90^\circ$	Ось 2 или плоскость зеркального отражения m	P, C
Ромбическая, низшая	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 оси 2 или 3 плоскости m	P, I, C, F
Тригональная, средняя	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ$	Ось 3 или $\bar{3}$ (инверсионная)	P
Гексагональная, средняя*	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ось 6 или $\bar{6}$ (инверсионная)	P
Тетрагональная, средняя*	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или $\bar{4}$ (инверсионная)	P, I
Кубическая, высшая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 оси 3-го порядка вдоль диагоналей куба	P, I, F

* Гексагональную и тригональную сингонии описывают также в ромбоэдрической установке осей (): $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; ось 3.

Для примитивных решеток интенсивность отражений на рентгенограмме определяется формулой (8.1). Для остальных решеток Бравэ функция атомного рассеяния заменяется на амплитуду рассеяния сложной решеткой с базисом F_{hkl} , а атомный фактор рассеяния f^2 в формуле (8.1) соответственно на квадрат модуля структурной амплитуды $|F_{hkl}|^2$. Структурная амплитуда

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^M f_j \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (8.5)$$

В формуле (8.5) M – число, а x_j, y_j, z_j – координаты атомов в элементарной ячейке. Экспоненциальный множитель учитывает сдвиг фаз волн, рассеянных различными атомами. Для однокомпонентных решеток формулу (8.5) можно записать как

$$F_{hkl} = f \sum_{j=1}^M \exp i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (8.6)$$

Если сумма индексов интерференции нечетная, то структурная амплитуда отражений с такими индексами будет равна нулю. Таким обра-

зом, на дифракционной картине кристалла с объемно-центрированной решеткой отсутствуют отражения, у которых сумма индексов интерференции нечетная. Это правило называется *правилом погасания*. На дифракционной картине кристалла с гранецентрированной решеткой, на элементарную ячейку которого приходится четыре атома с координатами: (000), ($1/2 1/2 0$), ($1/2 0 1/2$), ($0 1/2 1/2$), гаснут отражения, у которых индексы интерференции имеют различную четность.

Большинство кристаллов имеет более сложную структуру, которую следует рассматривать как несколько вставленных друг в друга подрешеток.

Таким образом, анализ структурных амплитуд опирается на явление интерференции и позволяет определить тип решетки Бравэ исследуемого однокомпонентного кристалла.

Если базис неизвестен, а в нашем распоряжении только экспериментально полученная дифракционная картина, то первым этапом определения структуры является индицирование, т. е. установление индексов ($h k l$) всех отражений, наблюдающихся на дифракционной картине данного кристалла.

Процесс индицирования основан на том, что значения межплоскостных расстояний d_{hkl} связаны со значениями периодов (a, b, c) и углов (α, β, γ) элементарной ячейки вполне определенными соотношениями. С учетом уравнения Брэгга-Вульфа записывают также соотношения, которые называют квадратичными формами (таблица 8.2).

Таблица 8.2

Связь между величиной, обратной квадрату межплоскостных расстояний и периодами решетки и квадратичные формы

Решетка	$1/d_{hkl}^2 =$	квадратичная форма
Кубическая	$h^2 + k^2 + l^2 / a^2$	$\frac{\lambda}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
Тетрагональная	$h^2 + k^2 / a^2 + l^2 / c^2$	$\frac{\lambda}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$
Ромбическая	$h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2$	$\frac{\lambda}{4a^2} \left(h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right)$
Гексагональная	$4h^2 + hk + k^2 / 3a^2 + l^2 / c^2$	$\frac{\lambda}{4a^2} \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2} \right]$

Из анализа квадратичной формы для кубических решеток следует, что отношение $\sin^2 \theta_i$ каждого зарегистрированного i -го отражения к

$\sin^2\theta_i$ первого отражения равно отношению суммы квадратов индексов каждого i -го отражения к сумме квадратов индексов первого

$$\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1 = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}. \quad (8.7)$$

Следовательно, зная из эксперимента углы рассеяния $\sin^2\theta_i$, можно рассчитать ряд чисел $Q_\Theta = \sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$. Сравнивая полученный ряд Q_Θ с теоретически рассчитанным $Q_T = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$ для различных типов решеток, делают выводы о типе решетки и записывают индексы отражений.

Для индирования рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний также разработаны аналитические методы индирования, и имеется целый ряд программ, позволяющих выполнить его для любых кристаллов. В частности, это программа *IND* пакета *BASA* и программа *TREOR 90*. После проведения индирования проводится определение периодов элементарной ячейки.

Информация, получаемая из значений периодов элементарной ячейки и анализа их зависимостей от различных параметров, довольно обширна и разнообразна.

Если известна химическая формула и плотность исследуемого образца, то можно найти число формульных единиц (или атомов в случае простых веществ), приходящихся на элементарную ячейку. Поскольку оно должно быть целым, то это один из критериев корректности проведенного процесса индирования и правильности определения размеров и формы элементарной ячейки. Обратная задача: зная размеры элементарной ячейки и число формульных единиц в ее объеме, можно найти плотность исследуемого вещества. Рассчитанное таким путем значение плотности называют рентгеновской плотностью материала.

Период элементарной ячейки зависит от состава вещества. В металлических двухкомпонентных твердых растворах с кубической структурой линейность зависимости периода решетки от концентрации компонентов (*закон Vegарда*) показывает, что это растворы с неограниченной растворимостью. Таким образом, по зависимости периодов решетки от концентрации компонентов можно судить о наличии или отсутствии концентрационного фазового перехода в образцах.

Температурная зависимость периодов элементарной ячейки позволяет определить, с одной стороны, температуру термического фазового перехода, если он имеет место, с другой – величину коэффициента теплового расширения кристаллов α_T , так как измеренное при температуре T значение периода (a_T) связано со значением, полученным при комнатной температуре, соотношением $a_T = a_0 + \alpha_T T$. Это же соотношение

справедливо и при замене периода решетки на межплоскостное расстояние d_{hkl} , и в этом случае мы можем проанализировать зависимость коэффициента теплового расширения кристаллов α_T от кристаллографического направления hkl .

Индексирование дифракционной картины и определение периодов кристаллической решетки являются начальными этапами установления атомной структуры кристаллов (нахождения взаимного расположения атомов в элементарной ячейке).

Определение атомной структуры основано на анализе интенсивностей дифракционных максимумов. Интенсивность отражений $I(2\theta)$ пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды F_{hkl} , величина которой определяется значениями координат атомов в ячейке кристалла.

Для монокристаллических объектов дифракционная картина является трехмерной. Из полученных в эксперименте интенсивностей отражений после введения соответствующих поправок рассчитываются квадраты структурных амплитуд. Затем, используя один из методов решения системы нелинейных уравнений, находят значения координат атомов в элементарной ячейке. Параллельно определяются величины тепловых смещений. Тепловое движение атомов в кристалле приводит к тому, что функция атомного рассеяния f_j уменьшается с увеличением среднеквадратичных значений тепловых смещений атомов $[u_j^2]$ по экспоненциальному закону: $f_{jT} = f_j \exp(-M_j)$. Экспоненциальный множитель называется *фактором Дебая-Валлера*. В случае изотропных смещений $M_j = 8\pi^2 [u_j^2] \sin^2 \theta / \lambda^2$. Величины среднеквадратичных тепловых смещений добавляются к значениям координат в качестве искоемых параметров.

В поликристаллических объектах трехмерная дифракционная картина вырождается в одномерную, и задача определения атомной структуры резко усложняется. По рентгенограммам поликристаллов проводили лишь уточнение значений координат атомов для кристаллов с известным характером взаимного расположения атомов. К настоящему времени порошковая дифрактометрия позволяет надежно определить атомное строение материалов, содержащих до 30 и более атомов в независимой части элементарной ячейки.

Дифракционные методы позволяют также получать информацию о структурных характеристиках некристаллических материалов. В аморфных материалах нет трансляционной симметрии (нет дальнего порядка в расположении образующих его частиц), однако в них сохраняется ближний порядок – упорядоченное расположение атомов (или молекул) в пределах нескольких межатомных расстояний. Для изотроп-

ных некристаллических веществ регистрируемое в эксперименте распределение интенсивности рассеяния $I(K)$, где $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$, представляет собой одномерную дифракционную картину. Из интерференционной части распределения интенсивности: $I(K) = \sum_{j=1}^M f_j^2$ (суммирование проводится по числу атомов в формульной единице исследуемого соединения) рассчитывается *радиальная функция распределения* атомной или электронной плотности $D(r)$

$$D(r) = 4\pi^2 \rho(r) = 4\pi^2 \rho_0 + \int K_i K \sin Kr \exp(-\alpha^2 K^2) dK. \quad (8.8)$$

Кривая радиального распределения электронной плотности $D(r) = 4\pi^2 \rho(r)$ осциллирует около плавной кривой $4\pi^2 \rho_0$, определяемой величиной средней электронной плотности материала ρ_0 . Положения максимумов на кривой $D(r)$ соответствуют значениям наиболее вероятных межатомных расстояний – радиусам координационных сфер, площади под максимумами пропорциональны величинам координационных чисел – числам атомов на координационных сферах. Из ширины максимумов определяют размытия координационных сфер, характеризующие разброс межатомных расстояний относительно их средних значений.

Таким образом, в целом все три дифракционных метода исследования (рентгено-, электроно- и нейтронография) являются прямыми методами изучения атомного строения материала и позволяют устанавливать взаимосвязь между структурным состоянием исследуемого материала и его физическими свойствами.

Электронография как метод изучения структуры кристаллов имеет следующие особенности:

- взаимодействие вещества с электронами намного сильнее, чем с рентгеновскими лучами, поэтому дифракция происходит в тонких слоях вещества толщиной 1–100 нм;
- f_e зависит от атомного номера слабее, чем f_p , что позволяет проще определять положение легких атомов в присутствии тяжелых;
- благодаря тому, что длина волны обычно используемых быстрых электронов с энергией 50–100 кэВ мала (0,08–0,03 Å), геометрическая интерпретация электронограмм существенно проще. Малая длина волны позволяет получать четкую дифракционную картину от мелкодисперсных фаз.

Структурная электронография широко применяется для исследования тонкодисперсных объектов, а также для изучения разного рода текстур (например, глинистые минералы, пленки полупроводников). Малая проникающая способность и малая толщина вещества, необходимая для

создания дифракционной картины, обеспечивает широкое применение электронографии при изучении тонких поверхностных слоев и специально приготовленных тонких пленок.

Нейтроннография используется, как правило, для уточнения и дополнения рентгеноструктурных данных. Источниками нейтронов для структурного анализа служат ядерные реакторы на быстрых нейтронах, а также импульсные реакторы. Спектр пучка нейтронов, выходящих из канала реактора, непрерывен. Длины волн тепловых нейтронов, используемых в нейтроннографии, того же порядка, что и длины волн рентгеновского излучения. Однако разрешение нейтроннограмм значительно хуже, чем разрешение рентгенограмм, и, как следствие, точность измерения межплоскостных расстояний составляет 0,05 Å. Преимущество нейтроннографии, тем не менее, в том, что она позволяет устанавливать взаимное расположение атомов, являющихся соседями в таблице Менделеева, что весьма сложно сделать в случае проведения рентгенографического эксперимента. Отсутствие монотонной зависимости f_u от атомного номера позволяет достаточно точно определять положение легких атомов. Кроме того, изотопы одного и того же элемента могут иметь сильно различающиеся значения f_u , что дает возможность изучать расположение изотопов и получать дополнительные сведения о структуре путем изотопного замещения. И, наконец, поскольку нейтроны рассеиваются на магнитных моментах атомов, то нейтроннография успешно применяется при изучении магнетиков – веществ, в направлениях магнитных моментов атомов которых имеется корреляция (вероятностная взаимосвязь). Так, именно с помощью магнитной нейтроннографии установили существование антиферромагнитных и ферромагнитных структур.

Основная задача *МУР* – определение структуры или отдельных структурных параметров рассеивающего объекта по картине интенсивности рассеянного излучения. Из экзотического дифракционного явления, описанного в 1938 г. в работах А. Гинье, благодаря применению компьютерной техники и методам математической обработки данных, МУР превратился в самостоятельную область структурного анализа неоднородных систем. Важнейшая особенность метода – неразрушающий анализ внутренней структуры разупорядоченных систем. Метод является единственным способом получения количественной информации об объектах с хаотическим расположением неоднородностей с размерами коллоидного диапазона. Он позволяет определять форму и размер молекул (для молекул белка и нуклеиновых кислот), характер взаимной укладки компонент (в вирусах), упаковку полимерных цепей в полиме-

рах, распределение частиц и пор по размерам в порошках и сорбентах и т. д.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны дифракционные методы анализа?
2. Что представляет собой качественный фазовый анализ?
3. Какие сведения о структуре вещества можно получить по его дифракционной картине?
4. От чего зависит число линий на рентгенограмме?
5. Как выглядят дифракционные картины от монокристалла, поликристалла, аморфного вещества?
6. Чем отличаются дифракционные картины монокристалла и поликристалла?
7. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом Лауэ. Получаемая информация о структурном состоянии.
8. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом Дебая. Получаемая информация о структурном состоянии.
9. Физические основы получения дифракционной картины от кристаллов методом вращения монокристалла. Получаемая информация о структуре.
10. В чем сущность рентгеновского структурного анализа?
11. Расстояние между слоями атомов в кристалле равно 404 пм. При каком значении угла в дифрактометре, использующем рентгеновские лучи CuK_α (длина волны 154 пм), будет наблюдаться рефлекс?
12. Хлорид меди образует кубические кристаллы с 4-мя молекулами на элементарную ячейку. В фотографии порошка присутствуют только рефлексы или со всеми четными индексами, или со всеми нечетными индексами. Какова природа элементарной ячейки?
13. Оцените размеры предложенных кристаллитов по уширению дифракционных линий в рентгеновских лучах.
14. Какую информацию о свойствах вещества можно получить из анализа периодов элементарной ячейки?
15. Область применения нейтронографии.
16. Каковы особенности и области применения метода МУР?
17. Особенности получения структурных данных с помощью электронной дифракции.
18. Перечислите основные причины ошибок при определении межплоскостных расстояний.

19. Укажите основные причины уширения узлов обратной решетки на рентгенограммах.
20. Что такое рентгеновская дифрактометрия?
21. Что такое области когерентного рассеяния?
22. Можете ли вы на простой модели пояснить суть эффектов дифракции и возникновение интерференционной картины за объектом (твердым телом)?
23. Какие требования предъявляются к образцам для рентгеноструктурного фазового анализа?
24. Способы приготовления образцов для получения рентгенограмм.
25. Зачем производят вращение образца?
26. От чего зависит число линий на рентгенограмме?
27. Какая информация содержится в карточках из картотеки *JCPDS*?
28. При каких условиях дифракционная линия эталона считается совпадающей с линией образца?

Тестовые вопросы к главе 8

1. Использование поликристаллического порошка является особенностью метода:
 - a) Лауэ; Брега-Вульфа;
 - c) Дебая-Шеррера.
2. По известному набору интенсивностей в дифракционном анализе можно определить:
 - a) геометрию решетки;
 - b) координаты атомов;
 - c) несовершенство кристаллов.
3. Из характера распределения интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей можно узнать:
 - a) размер частиц;
 - b) расположение атомов в молекуле;
 - c) степень аморфизации.
4. Пятна без определенного строения получают на дебаеграммах:
 - a) если кристаллики слишком малы; для аморфных веществ; для больших кристаллов.
5. Отличительной чертой характеристического спектра является:
 - a) постоянство длинны волны;
 - b) непрерывный набор длин волн;
 - c) наличие коротковолновой границы;

- d) получение большого числа длин волн.
6. Чему соответствует дифракционная картина в виде концентрических колец:
- a) монокристалл;
 - b) поликристалл;
 - c) аморфный кристалл;
 - d) полупроводник.
7. Ширина пика зависит:
- a) от размеров кристаллитов;
 - b) от ускоряющего напряжения;
 - c) от размеров и от количества кристаллитов;
 - d) не зависит от размеров кристаллитов.
8. Уравнение Вульфа-Брэггов является частным случаем:
- a) уравнения Лейбница;
 - b) уравнения Бугера-Ламберта;
 - c) уравнения Дебая;
 - d) уравнения Лауэ.
9. Малоугловое рассеяние зависит:
- a) от анодного тока;
 - b) размеров кристаллитов;
 - c) ускоряющего напряжения;
 - d) микронапряжений.
10. Наиболее пригодные методы для анализа магнитной структуры:
- a) дифракции электронов;
 - b) дифракции рентгеновских лучей;
 - c) дифракции нейтронов.
11. Как называется система концентрических колец:
- a) рентгенограмма;
 - b) дебаеграмма;
 - c) дифрактограмма;
 - d) лауэграмма.

Глава 9. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В широком смысле слова микроскопия означает видение малых предметов, в узком смысле – видение малых предметов с помощью «микроскопа» – оптического прибора, состоящего из системы линз (по меньшей мере, двух).

Микроскопия подразделяется на три большие области: *оптическая, электронная и сканирующая зондовая*.

В оптической и электронной микроскопии используются дифракция, отражение или преломление электромагнитного излучения или электронных пучков при взаимодействии с исследуемым объектом с последующей регистрацией излучения для построения изображения. Это может происходить как при облучении поля изображения образца целиком, например, в обычной оптической микроскопии или просвечивающей электронной микроскопии, так и при сканировании образца пучком маленького размера, например, в конфокальной лазерной сканирующей микроскопии или сканирующей электронной микроскопии.

В сканирующей зондовой микроскопии изображение поверхности объекта формируется с помощью зонда, сканирующего поверхность объекта. Изображение получается путем механического перемещения зонда по траектории в виде растра (строка за строкой) и регистрации взаимодействия между зондом и поверхностью как функции его положения (координат).

Минимальный размер объекта, который можно увидеть, определяется разрешающей способностью прибора, определяемой длиной волны используемого в микроскопии излучения и аппаратными искажениями. Фундаментальное ограничение заключается в невозможности получить прямыми методами при помощи электромагнитного излучения изображение объекта, меньшего по размерам, чем длина волны этого излучения. В сканирующей микроскопии разрешение определяется минимальным диаметром пучка. В сканирующей зондовой микроскопии разрешающая способность зависит от размера зонда и характера его взаимодействия с поверхностью объекта.

Микроскопический метод дает возможность определить дисперсность и форму кристаллов, изменения фазового состава. Световую микроскопию применяют для анализа материалов с размерами частиц 100–500 нм. Для дисперсионного анализа ультрадисперсных материалов более пригодна электронная микроскопия. Электронная микроскопия вы-

сокого разрешения позволяет определить не только размеры наночастиц, но и детали их строения.

При помощи микроскопического метода можно исследовать процессы диффузии при реакциях в твердой фазе.

Ультрамикроскопия, основанная на явлении рассеяния света с использованием оптического микроскопа при боковом освещении объекта мощным пучком света, дает возможность установить число частиц, их форму и размер, если их диаметр составляет не менее 2 нм. Форму частиц определяют по характеру их свечения: если рассеянный частицами свет испускается ровно, без мигания, это свидетельствует о сферической форме частицы; если наблюдается мерцание, можно предположить палочкообразную или пластинчатую форму.

Рассмотрим более подробно отдельные виды микроскопии.

9.1. Световая микроскопия

В световой микроскопии для анализа дисперсного состава используют световые лучи.

Оптический, или световой микроскоп использует видимый свет, проходящий через прозрачные объекты, или отражённый от непрозрачных. Оптическая система из нескольких линз позволяет получить кажущееся увеличенное изображение образца. Полученное изображение можно наблюдать глазом либо фотографировать, передавать на видеокамеру для оцифровки. В состав современного микроскопа обычно входит система подсветки, столик для перемещения объекта (препарата), наборы специальных объективов и окуляров.

Разрешающая способность микроскопа (способность давать раздельное изображение точек объекта, расположенных близко друг к другу) характеризуется наименьшим расстоянием между наблюдаемыми отдельно точками d :

$$d = k\lambda/n \sin \alpha , \quad (9.1)$$

где k – постоянная; λ – длина волны света; n – коэффициент преломления среды перед линзой; α – половина угла апертуры.

Разрешение световых микроскопов d составляет примерно 225 нм. В последние годы технические возможности световой микроскопии значительно расширились. Поляризационные и металлографические микроскопы стали применяться для решения разнообразных вопросов, максимальное увеличение световых микроскопов достигло предельной величины – 2100, что позволяет различать частички размером 0,3–0,4 мкм (надежные результаты – на частичках размером до 5 мкм).

При помощи светового микроскопа можно определять дисперсность и форму кристалликов. Определение размеров частиц проводят двумя способами: прямым измерением и методом счета. В последнем случае подсчитывают число частиц при известной плотности вещества и общей массе частиц. Для определения размера зерен используют окулярную линейку: подсчитывают число делений линейки на каждое зерно материала и умножением на цену деления окуляр-микрометра при данном увеличении находят размер зерна. Для вытянутых зерен измеряют два поперечных размера и используют среднюю величину, для шаровидных зерен измеряют диаметр. При подсчете содержания компонентов сложного материала с помощью окуляр-микрометра подсчитывают количество делений, приходящихся на долю той или иной составляющей (точность подсчета до 1 %).

Световая микроскопия использует освещение объектов исследования в проходящем свете и в отраженном свете на полированных шлифах. В отраженном свете можно исследовать полнее и с большей объективностью, чем в проходящем свете.

9.2. Электронная микроскопия

Электронная микроскопия – совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры вещества, его локального состава с помощью электронных микроскопов – приборов, в которых для получения увеличения изображений используют электронный пучок. Электронная микроскопия – это единственный прямой метод, позволяющий определять размер, форму и строение наночастиц.

Различают два главных направления электронной микроскопии: *трансмиссионную* (просвечивающую) и *растровую* (сканирующую), основанных на использовании соответствующих типов. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно.

В случае если изображение формируется в результате прохождения электронного пучка через прозрачный для электронов образец, имеет место *просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)*. Расширение возможностей обработки сигналов позволило развить целый комплекс методов, основанных на использовании принципов ПЭМ и объединенных под общим названием *просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ)*: энергетический дисперсионный анализ рентгеновского излучения, спектроскопия вторичных электронов, анализ энергетических потерь проходящих электронов. Современные просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения позволяют полу-

чать увеличение до 1500000 раз, наблюдать распределение атомов в кристаллических решетках.

В результате взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца может возникнуть вторичная электронная или электромагнитная эмиссия (в рентгеновской или оптической области спектра). В этом случае для получения информации об исследуемых объектах используется *сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ или РЭМ)*, позволяющая получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов, а также рентгеноспектральный микроанализ, регистрирующий эмитируемый образцом рентгеновский сигнал, что позволяет проводить качественный и количественный фазовый анализ исследуемых объектов.

Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоренцова и иные виды электронной микроскопии, реализуемые, как правило, с помощью приставок к трансмиссионным и растровым электронным микроскопам.

Общим недостатком всех типов электронных микроскопов (как просвечивающих, так и сканирующих) является необходимость проведения анализа в вакууме, и, следовательно, необходимость в сложном дорогостоящем вакуумном оборудовании.

Рассмотрим ниже кратко основные принципы и возможности двух наиболее распространенных методов электронной микроскопии – ПЭМ и СЭМ.

9.2.1. Растровая электронная микроскопия

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5–10 нм) лучом электронов (электронным зондом, диаметром 5–1000 нм). При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы. Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков.

Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке (ЭЛТ), развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, каждой точкой на поверхности образца соответствует точка на экране ЭЛТ. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1–2 мкм. Изображение поверхности отличается сильным черно-белым контрастом. Такой режим может быть полезен при изучении структуры на металлографических шлифах. При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса, что позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм.

Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение, в РЭМ широкое применение находит также *метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА)*. Поэтому почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСМА составляет до 200–500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

9.2.1.1. Аппаратура метода РЭМ

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа (с устройством электронно-оптической части и камеры объекта) приведена на рисунке 9.1. Эмитируемые катодом электроны ускоряются и формируются в электронный луч (зонд) с помощью системы диафрагм, линз,

стигматоров и т. п. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Зонд сканирует поверхность образца формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов, вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

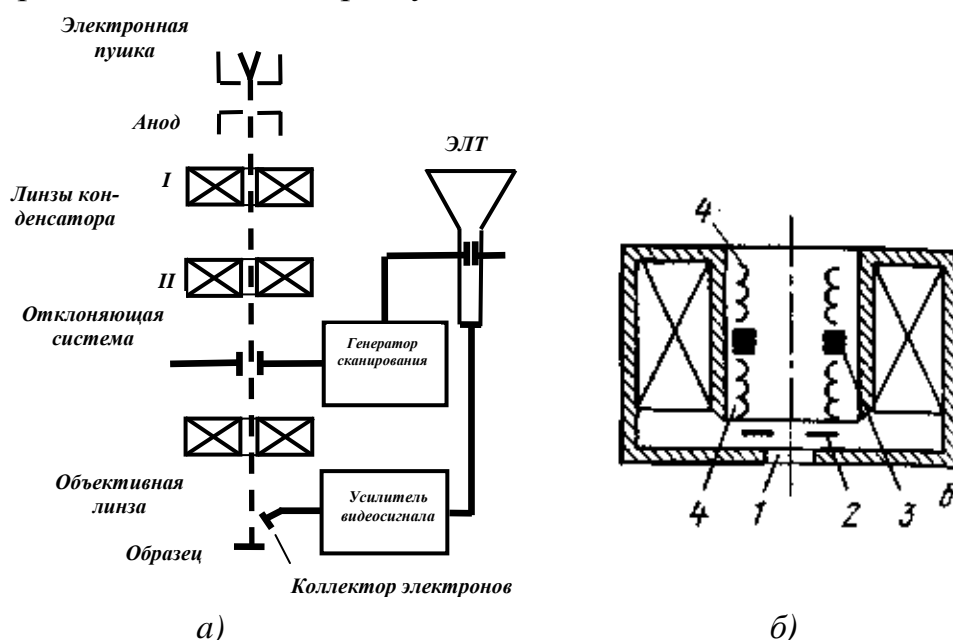


Рис. 9.1. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа (а) и схема системы объектива с малым отверстием нижнего полюсного наконечника (б): 1 – нижний полюсный наконечник; 2 – объективная диафрагма; 3 – стигматор; 4 – отклоняющие катушки для сканирования

Чтобы получить информацию о микроструктуре достаточно большой области, зонд сканирует заданную площадь объекта по заданной программе (движется луч по строчкам, образующим квадрат, круг и т. д.).

От того же генератора развертки луча (или генератора сканирования, см. рис. 9.1) работает ЭЛТ, яркость электронного луча которой модулируется сигналом от приемника сигналов (например, коллектора вторичных электронов), подаваемого через усилитель видеосигнала. Масштаб изображения на экране ЭЛТ определяется отношением размера сканирования на поверхности объекта и размера изображения (растра) на экране. Уменьшение размера участка сканирования приводит к

росту увеличения изображения. Предельные увеличения в современных конструкциях РЭМ достигают 150000–200000.

Разрешающая способность растровой микроскопии определяется многими факторами, зависящими как от конструкции прибора, так и от природы исследуемого объекта. Если образец электро- и теплопроводен, однороден по составу и не обладает приповерхностной пористостью, в РЭМ с вольфрамовыми электродами достигается разрешение 5–7 нм, в РЭМ с электронными пушками на полевой эмиссии – 1,0–1,5 нм. Наименьшие значения разрешаемого расстояния 70–100 Å при использовании эффекта эмиссии вторичных электронов. При любом виде используемого для выявления микроструктуры сигнала характерным является чрезвычайно большая глубина резкости вследствие очень малой апертуры (практически, параллельности) электронного зонда.

Разного рода сигналы от участка объекта, на который попадает пучок электронов, представляют информацию об особенностях соответствующего участка (рис. 9.2). Размер этого участка определяется сечением зонда, который в существующих конструкциях растровых электронных микроскопов может достигать 10–100 Å.



Рис. 9.2. Изображение поверхности в упругоотраженных (а), поглощенных (б) и во вторичных электронах (в): а, б – графитовые включения в сером чугуна ($X200$; шлиф); в – рельеф поверхности излома нержавеющей стали ($X1350$)

Глубина резкого изображения объекта оказывается всегда не меньшей, чем размер изображаемого участка в плоскости (рис. 9.3).

Общий вид РЭМ приведен на рисунке 9.4. В этих приборах как детектор вторичных электронов, так и детекторы рентгеновского излучения установлен ниже конечной линзы. Электронная оптика дает возможность исследователю сформировать электронный пучок, который характеризуют три параметра: ток пучка i (диапазон изменения 10^{-12} – 10^{-6} А), диаметр пучка d (5 нм–1 мкм) и расходимость α (10^{-4} – 10^{-2} ср).

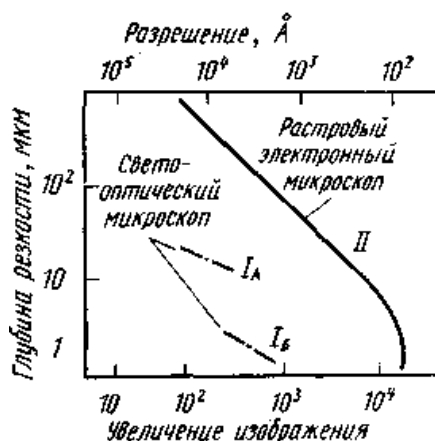


Рис. 9.3. Разрешение (полезное увеличение) и глубина резкости в методах световой (I) и растровой электронной микроскопии (II) (линии I_A и I_B относятся, соответственно, к низкоапертурным и высокоапертурным объективам светового микроскопа)



Рис. 9.4. РЭМ: 1 — электронный микроскоп растровый JSM-6390; 2 — растровый сканирующий микроскоп JEOL JSM 6390

Внутри области взаимодействия происходит как упругое, так и неупругое рассеяние, в результате чего в детекторах возникают сигналы за счет упругих, вторичных и поглощенных электронов, характеристического и непрерывного рентгеновского излучения, катодоллюминесцентного излучения. Измеряя величину этих сигналов с помощью соответствующих детекторов, можно определить в месте падения электронного пучка некоторые свойства объектов, например локальную топографию, состав. Чтобы исследовать объект не только в одной точке, пучок нужно перемещать от одной точки к другой с помощью системы сканирования. Сканирование обычно осуществляется с помощью электромагнитных отклоняющих катушек, объединенных в две пары, каждая из которых служит для отклонения соответственно в X- и Y-направлениях. Типичная система сканирования с двойным отклонением, как показано на ри-

сунке 9.5, имеет две пары отклоняющих катушек, расположенных в полюсном наконечнике конечной (объективной) линзы, которые отклоняют пучок сначала от оси, затем возвращают его на оптическую ось, причем второе пересечение оптической оси происходит в конечной диафрагме.

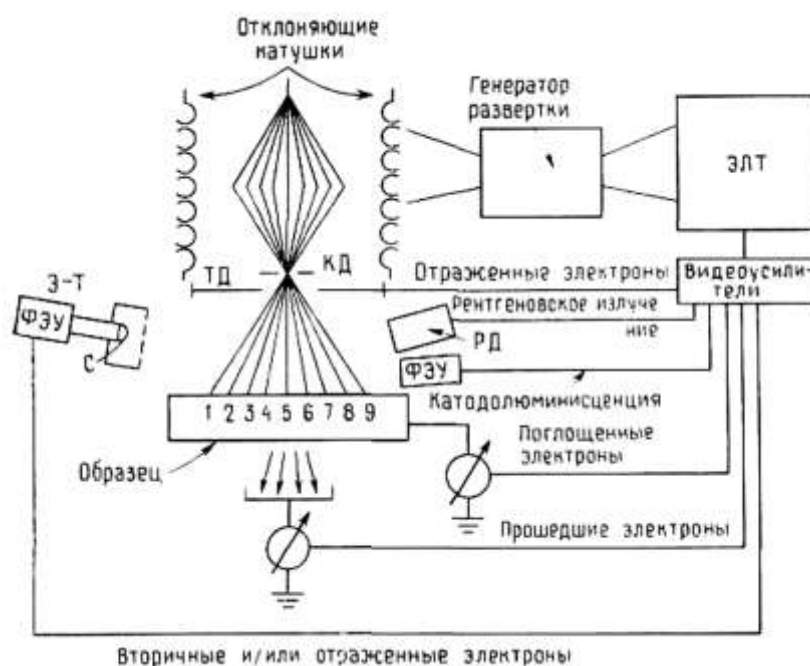


Рис. 9.5. Схема сканирующей системы растрового электронного микроскопа: КД – конечная диафрагма; ТД – твердотельный детектор электронов; Э–Т – детектор Эверхарта–Торнли; ФЭУ – фотоумножитель; С – сцинтиллятор; РД – рентгеновские спектрометры (кристалл-дифракционные и/или с дисперсией по энергии); ЭЛТ. Цифры 1–9 обозначают последовательные положения пучка при сканировании

Помещая ограничивающую диафрагму во втором кроссовере, можно получать малые увеличения (большие углы отклонения) без уменьшения поля зрения диафрагмой. Пучок за счет «процесса сканирования» перемещается во времени через последовательные положения на образце (например, 1,2,3 на рис. 9.5), зондируя свойства образца в контролируемой последовательности точек. В аналоговой системе сканирования пучок движется непрерывно вдоль линии (развертка по строке), например в X-направлении. После завершения сканирования вдоль линии положение линии слегка сдвигается в Y-направлении (развертка по кадру), и процесс повторяется, образуя на экране растр. В цифровой системе развертки пучок адресуется в определенное место X–Y растра. В этом случае пучок может занимать только определенные дискретные поло-

жения по сравнению с непрерывным движением в аналоговой системе; однако суммарный эффект остается одним и тем же.

9.2.1.2. Использование вторичных и отраженных электронов в РЭМ

При взаимодействии электронов с веществом в условиях работы РЭМ (ускоряющие напряжения 1–50 кВ) основными являются неупругие столкновения падающих электронов с электронами образца и упругие столкновения с ядрами. В зависимости от электрических свойств объекта (объект может заряжаться, может становиться проводящим) возможны прямые электрические измерения потенциала на образце (от точки к точке образца по ходу электронного зонда), измерения тока отраженных электронов, тока электронов, проходящих сквозь образец, и тока, обусловленного поглощенными электронами; если образец диэлектрик – нет тока поглощенных электронов.

Наиболее универсальное значение имеют *регистрация вторичных электронов (ВЭ)* и *регистрация отраженных электронов (ОЭ)*. Те и другие электроны улавливаются коллектором, установленным возле образца, преобразуются в электрический сигнал, который усиливается и затем направляется к электронно-лучевой трубке, где он модулирует яркость электронного луча, строящего изображения на экране этой трубки (рис. 9.1). Кроме этих обязательных методов анализа, современные модели РЭМ имеют (по крайней мере, в виде дополнительной приставки) устройства для анализа рентгеновского характеристического излучения с помощью кристалл-анализаторов или безкристалльным (энергетическим дисперсионным) методом.

Различия в использовании ВЭ и ОЭ как в отношении разрешающей способности, так и в отношении механизма создания контраста, определяются, во-первых, различиями в их энергии, во-вторых, разной зависимостью их интенсивности от характера объекта.

На рисунке 9.6 показаны размеры областей объекта, относящихся к разным эффектам взаимодействия электронного луча с веществом. Падающие электроны имеют энергию порядка 10^3 или 10^4 эВ (обычно до 30–50 кэВ). Поэтому они могут проникать на значительную глубину, испытывая упругое рассеяние, и вместе с упруго рассеянными электронами уже в некотором объеме (имеющем, как показали расчеты, каплевидную форму) теряют часть энергии на возбуждение атомов вещества, в результате чего возникает рентгеновское излучение и эмиссия ВЭ, а также оже-электронов. Поскольку энергия ВЭ невелика (порядка 10 эВ), то вторичные электроны, образующиеся на значительной глубине, рекомбинируют с ионизированными атомами, и область объекта, которая дает эффект вторичной электронной эмиссии, имеет глубину менее

500 Å и диаметр, лишь немного превышающий диаметр электронного зонда. Упруго рассеянные электроны испускаются гораздо большей областью объекта, размер которой зависит от ряда факторов, но обычно глубина не превосходит 1000 Å.

На схеме рисунка 9.6, а легко увидеть, что изображение во ВЭ должно иметь гораздо лучшее разрешение, чем изображение в упруго рассеянных (отраженных) электронах. Разрешение во ВЭ в современных приборах примерно соответствует поперечнику электронного зонда и может быть лучше 100 Å. Разрешение в упруго рассеянных электронах значительно хуже (около 1000 Å).

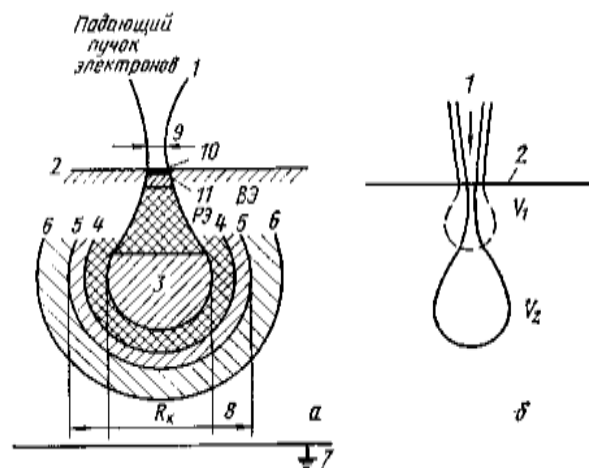


Рис. 9.6. Области возбуждения в объекте разных процессов взаимодействия электронов с веществом (металл), используемых в электронно-оптических приборах для анализа состава или микроструктуры (а), и те же области, но при разной энергии электронов зонда (б)

Рентгеновские лучи попадают в анализирующее устройство практически со всего объема объекта, в котором происходит их возбуждение. Эта область изменяется в зависимости от природы объекта и энергии падающих электронов (или ускоряющего напряжения, рис. 9.6, б), достигая глубины около 5000 Å (фактически, кроме области первичного излучения, надо учитывать еще область вторичного характеристического рентгеновского излучения).

Области возбуждения в объекте разных процессов взаимодействия (рис. 9.6.) электронов с веществом (металл): 1 – падающий пучок электронов; 2 – поверхность объекта (мишень); 3 – первичное возбуждение рентгеновских лучей; 4 – граница возбуждения рентгеновских лучей торможения; 5 – область возбуждения вторичного (флуоресцентного) рентгеновского излучения; 6 – область рассеяния рентгеновских лучей и дифракции Косселя; 7 – ток образца; 8 – возможное разрешение для рент-

геновского микроанализатора (КХГ); 9 – диаметр зонда; 10 – область, от которой регистрируются ОЖЕ-электроны; 11 – ВЭ и РЭ – области, от которых регистрируются вторичные и упруго рассеянные электроны V_1 , V_2 – области возбуждения при разном ускоряющем напряжении; $V_2 > V_1$.

Таким образом, только изображение во ВЭ дает высокое разрешение, более чем на порядок лучше разрешения светового микроскопа.

Механизм образования изображений во ВЭ и в ОЭ различен, прежде всего, из-за различия их энергий. Сетка коллектора (рис. 9.7) может иметь отрицательный потенциал, который запирает вход вторичным электронам.

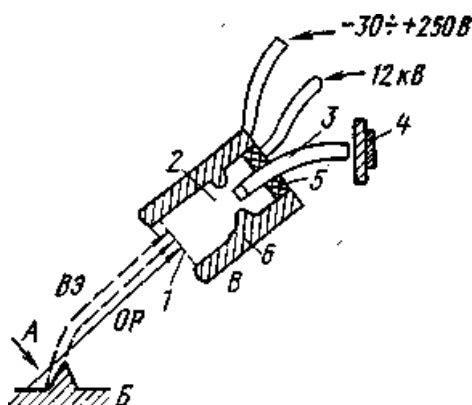


Рис. 9.7. Устройство для регистрации вторичных и отраженных электронов: 1 – сетка; 2 – сцинтиллятор; 3 – светопровод; 4 – фотокатод или фотоэлектронный умножитель; 5 – изолятор; 6 – металлический стакан; А – пучок падающих (первичных) электронов; Б – поверхность объекта; В – коллектор

При положительном потенциале на сетке (100 В) ВЭ независимо от первоначального направления эмиссии движутся в направлении к коллектору, образуя бестеневое изображение объекта. При этом получают изображения таких участков объекта, от которых нельзя провести прямую линию к коллектору (т. е. участков, которые должны бы находиться «в тени», рис. 9.7).

9.2.1.3. Типы контраста в растровой электронной микроскопии

Светооптическая аналогия образования контраста ВЭ показана на рисунке 9.8 как случай всестороннего освещения. Распределение яркости как в электронно-оптическом, так и в светооптическом изображениях определяется наклоном соответствующего участка поверхности, что делает простым восприятие микроструктуры. Эмиссия ВЭ за счет многократных процессов рассеяния в объеме материала идет в той или иной мере от всех точек объекта, включая точки, находящиеся в глубинах сложного рельефа.

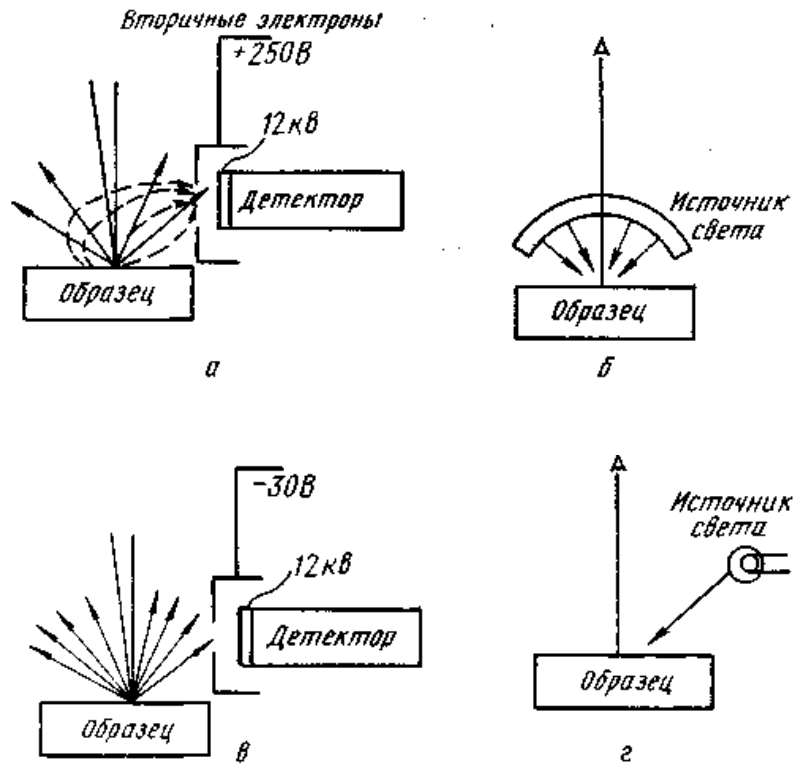


Рис. 9.8. Траектории отраженных (упруго рассеянных – сплошные линии (а) и вторичных – штриховые линии (в)) электронов, а также соответствующие светооптические аналогии условий освещения (б, г)

В условиях бестеневого изображения чрезвычайно большой глубины фокуса и высокого разрешения это дает богатую информацию о самом сложном рельефе поверхности объекта, который создается, например, при разрушении (фрактография), при воздействиях на поверхность агрессивных сред, включая обычную технику травления металлографических шлифов.

На упруго рассеянные (ОЭ) поле коллектора не действует, и траектория этих электронов носит прямолинейный характер. Резкость теней в изображении может зависеть от степени участия вторичных электронов в формировании изображения, которое может регулироваться изменением потенциала на сетке коллектора. Число отраженных электронов (ОЭ) зависит от атомного номера элементов вещества объекта (рис. 9.9, при изменении атомного номера на 1 отражательная способность вещества изменяется примерно на 1 %). Поэтому можно получить контраст в изображении по химическому составу сложного объекта при плоской (полированной) поверхности шлифа и при отсутствии потенциала на сетке коллектора.

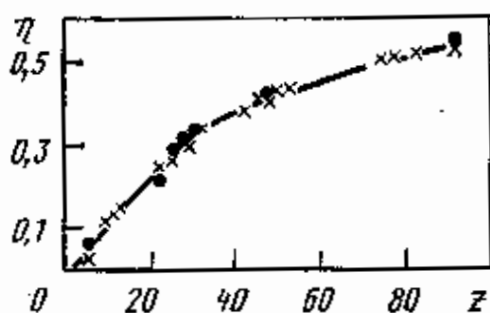


Рис. 9.9. Зависимость интенсивности отраженных электронов (относительные единицы) от порядкового номера элемента ($E_0=30$ кэВ)

Распределение яркости в изображении ОЭ для полированного и травленого однофазного и сложного объектов схематически представлено на рисунке 9.10.

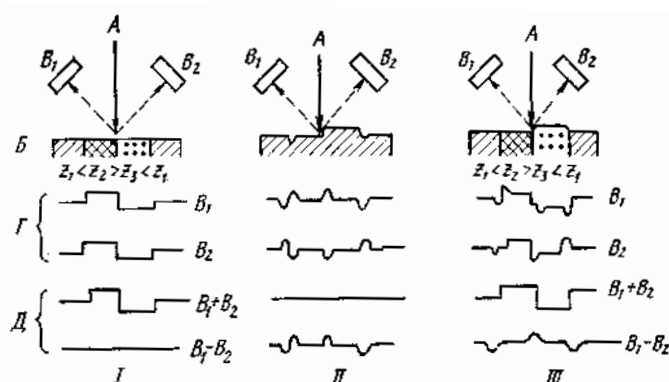


Рис. 9.10. Анализ контраста изображения в упругорассеянных электронах: 1 – полированный неоднородный по составу объект; 2 – рельефная поверхность однородного по составу объекта; 3 – рельефная поверхность неоднородного объекта; А – направление падающего пучка; В – поверхность объекта; B_1 и B_2 – детекторы для упругорассеянных электронов; Г – распределение яркости в изображении по сигналам от каждого из коллекторов B_1 и B_2 ; Д – то же, по сумме и разности сигналов

В действительности контраст электронных изображений в РЭМ может оказаться более сложным. В формировании изображения участвуют в разной степени и ОЭ и ВЭ, контраст зависит от траектории движения ВЭ, на которую влияют и особенности рельефа образца, и распределение потенциала в камере объекта. От величины и распределения потенциала зависит и число электронов, эмитируемых разными точками объекта.

При этом особенно важным является усиление эмиссии на острых выступах образца (эти участки в изображении видны особенно яркими) и различия потенциала на поверхности объекта, обусловленные особенностями рельефа.

ностями его электрических свойств, электрических свойств пленок и других веществ на поверхности объекта.

Если в основу классификации методов изучения объекта положить не тип регистрируемого сигнала (отраженные электроны, вторичные электроны и т. п.), а особенности природы объекта и механизм контраста, то к рассмотренным выше факторам контраста (химическая природа объекта, рельеф исследуемой поверхности) надо добавить еще две важные для металлических объектов особенности и, соответственно, еще два механизма образования контраста: контраст каналирования электронов, связанный с кристаллической структурой и ориентировкой, а также магнитный контраст.

Оба вида контраста гораздо слабее, чем топографический (например, для каналирования различия яркости $\approx 5\%$), и дают гораздо худшее разрешение ($\geq 1000 \text{ \AA}$). Однако получаемая информация об объекте (особенно о кристаллографической ориентировке) в совокупности с информацией по другим видам контраста может быть очень важной.

Эффект эмиссии электронов – интенсивность и направление ОЭ (и ВЭ) в случае кристаллического вещества зависит от ориентировки объекта по отношению к падающему пучку электронов. Периодичность расположения атомов кристаллического объекта, определяемая типом кристаллической решетки, его ориентировкой и степенью совершенства, заметно влияет на эмиссионную способность только в достаточно тонком приповерхностном слое объекта. Толщина этого слоя обычно не более 50 нм, проникающая способность используемых в РЭМ электронов гораздо больше, однако для больших объемов кристаллографический эффект смазывается.

Эффект каналирования заключается в появлении системы полос и более или менее четких тонких линий. Ширина полос и их расположение закономерно связаны с кристаллической структурой и ориентировкой кристалла.

В случае достаточно больших монокристалльных объектов оказывается возможным судить о кристаллографической ориентировке объекта и о степени совершенства его решетки. В случае мелкозернистого поликристаллического объекта картина каналирования может не возникнуть, однако различия в ориентировках зерен проявляются в разной яркости изображений, как бы отвечающих отдельным элементам (полосам) картины каналирования. В общем случае для определения ориентировки по картинам каналирования требуется индицирование полос. Однако возможно и прямое сопоставление экспериментальных картин с заранее построенными (теоретически рассчитанными) картами, которые в своей

основе имеют проекцию отражающих плоскостей, т. е. плоскостей почти параллельных направлениям падающего пучка электронов.

Легче всего наблюдать картину каналирования, если объект – крупный монокристалл (например, 5 мм^2) и используется малое увеличение (например, 20). В этих условиях обычное сканирование – обегание пучка по большой площади – сопровождается значительными изменениями угла наклона (рис. 9.11). При приведенных условиях – в пределах $\pm 8^\circ$. При энергии падающих электронов порядка десятков кэВ углы Вульфа-Брэгга для плоскостей с малыми индексами в металлических кристаллах – около 2° . Электроны особенно легко проходят сквозь кристалл, если кристалл находится в вульф-брэгговском положении. При наблюдении большой области кристалла при указанных выше условиях будут такие участки, которые соответствуют условию Вульфа-Брэгга, рядом с ними в связи с изменениями направления падающих электронов будут участки, где это условие нарушается.

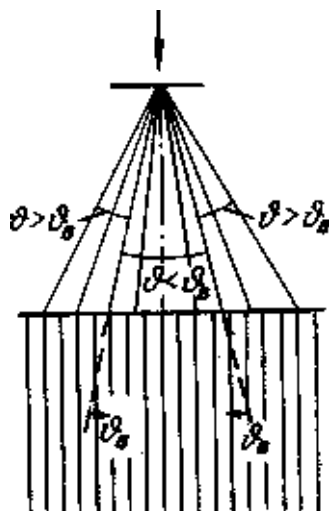


Рис. 9.11. Схема, показывающая изменение угла падения (угла скольжения) по отношению к атомным плоскостям кристалла при сканировании на большой площади (малое увеличение) и образование картины каналирования для монокристалла

В направлениях, соответствующих для каждой системы плоскостей hkl , будет максимальная интенсивность проникающих в объект электронов и, следовательно, максимальная интенсивность эмиссии электронов (обратно отраженных и истинно вторичных). Расстояния на картине каналирования (D) связаны с углами (ν) простой зависимостью $D \approx \text{tg} \nu$ или из-за малости ширина полосы соответствует 2 , причем след отражающей плоскости должен проходить посередине полосы. Если уменьшается интервал изменения угла при сканировании по меньшей площади так, что он оказывается меньше 2 , то полосы не будет видно.

Более строгое рассмотрение геометрии дифракции приводит к выводу, что условие Вульфа-Брэгга для каждой системы плоскостей hkl справедливо в направлениях, которые идут вдоль направления конуса, ось которого – нормаль к плоскостям hkl .

Анализ интенсивности требует обязательного применения динамической теории, в которой используется представление о блоховских волнах. При точной вульф-брэгговской ориентации данных плоскостей и не слишком большой толщине кристалла амплитуды волн типа 1 (слабо взаимодействующая с атомами) и типа 2 (сильно взаимодействующая с атомами) равны. Если преобладающей оказывается волна 2, то электроны преимущественно взаимодействуют с веществом в тонком слое у поверхности (возрастает эмиссия). Если преобладает волна типа 1, то большее число электронов проникает (каналюет) вглубь кристалла (коэффициент вторичной эмиссии и коэффициент отражения уменьшается).

На картины каналирования сильное влияние оказывает угол расходимости зонда: резкие изменения интенсивности происходят в довольно узком интервале углов. Современные приборы позволяют получить картины каналирования от участков объекта с поперечным размером ~ 1 мкм. Для этого в дополнение к сканированию по площадям проводится сканирование по углам.

Сканирование по углам можно осуществить с помощью дополнительной отклоняющей системы, которая располагается между объективной конечной линзой и образцом и отклоняет пучки так, чтобы они пересекались в одной точке на поверхности объекта. Другой способ состоит в смещении точки пересечения сканируемых пучков к плоскости объекта (рис. 9.12).

Для получения информации о кристаллографической ориентировке следует использовать большие углы качания, если необходима информация о совершенстве кристалла, то угол качания может быть меньшим и размер области объекта может быть менее 1 мкм.

Магнитный контраст может быть двух типов: контраст, обусловленный взаимодействием ВЭ с магнитными полями рассеяния возле поверхности объекта, и контраст, обусловленный взаимодействием высокоэнергетических электронов внутри объекта с его внутренним полем. Использование того или иного типа магнитного контраста зависит от типа магнитной структуры объекта.

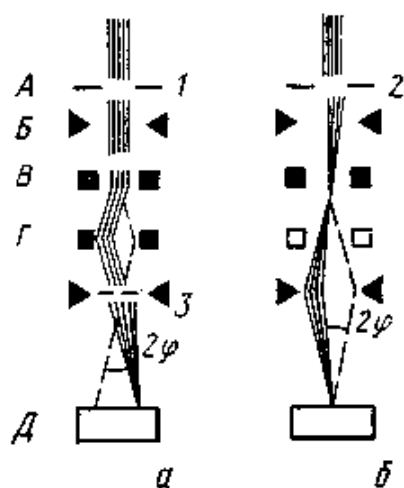


Рис. 9.12. Переход от схемы сканирования по площади (а) к сканированию по углам (б): 1 – ограничивающая диафрагма второго конденсора в обычном режиме сканирования; 2 – диафрагма (~100 мкм) для ограничения угла расходимости в режиме сканирования по углу; 3 – диафрагма (~50 мкм) объективной линзы, ограничивающая угол расходимости при обычном сканировании; А – второй конденсор; Б – верхние отклоняющие катушки; В – нижние отклоняющие катушки (отключения в режиме сканирования по углам); Г – объективная линза; Д – образец

Контраст первого типа возможен только в случае магнитной структуры, показанной на рисунке 9.13, а. Под действием силы Лоренца происходит заметное изменение траектории вторичных электронов (рис. 9.14). Домены с противоположным направлением вектора индукции B будут иметь различную яркость; разрешение составляет обычно несколько микрометров.

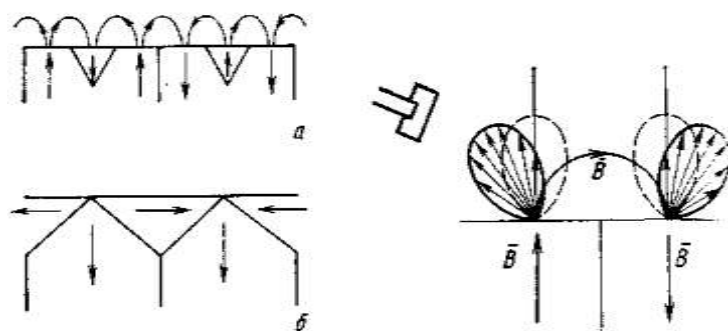


Рис. 9.13. Магнитная структура объекта

Действие магнитного поля внутри материала объекта на траектории электронов иллюстрируется рисунком 9.14. Для получения контраста надо, чтобы поверхность образца была наклонена к падающему пучку, причем ось наклона должна быть параллельна направлению векторов B (показан случай 180° границы). Как видно из схемы рисунка

9.13, *a*, электроны приближаются к поверхности образца при одном направлении B и удаляются в случае противоположного направления B . Очевидно, контраст типа 2 должен формироваться только теми электронами, путь которых внутри материала значителен, т. е. изображения доменов для ферромагнетиков структурой типа изображенных на рисунке 9.13, *б* можно получить только в ОЭ и в режиме поглощенных электронов.

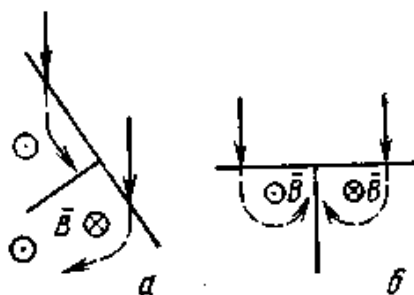


Рис. 9.14. Вторичные электроны

Разрешение – обычное для изображений в ОЭ и при достаточно малом размере зонда может быть доведено до величины, соответствующей толщине доменной границы ($\sim 1000 \text{ \AA}$). Контраст типа 2 резко увеличивается с повышением ускоряющего напряжения. Тем не менее, контраст является слабым (например, для железа при $E = 30 \text{ кВ}$ и угла наклона 55° контраст изображения 180° доменов составляет всего 0,3 %). Поэтому выявление магнитной структуры оказывается возможным при использовании специальных приемов (фильтрация электронов по энергиям и пр.).

9.2.1.4. Выбор условий работы РЭМ и подготовка образцов

Разрешающая способность РЭМ при использовании вторичных электронов определяется, прежде всего, сечением электронного зонда. Современные электронно-оптические системы позволяют получить диаметр пучка электронов порядка 10 \AA . Однако существует ряд причин, вынуждающих увеличить диаметр зонда. Одна из них связана с выбором скорости перемещения пучка по объекту – скорости сканирования.

Ток пучка в РЭМ изменяется в широких пределах. Пусть он равен 10 \AA , что соответствует 10^8 эл/с. Пусть на образце зонд прочерчивает 1000 линий по площади сканирования, тогда, принимая квадратную форму области изображения, число точек изображения $1000 \cdot 1000 = 10^6$. В регистрируемом потоке электронов всегда есть статистические флуктуации шума (фона). Если принять 10^5 электронов для формирования изображения одной точки с удовлетворительным соотношением сиг-

нал/шум, то при точке пучка 10^8 эл/с и в предположении предельного уровня сигнала, равного току первичного пучка, изображение заданного участка поверхности потребует 1000 сек. или около 17 мин. ($10^5 \cdot 10^6 = 10^{11}$ эл/кадр, $10^{11}/10^8 = 10^3$ с/кадр). Для записи изображения время сканирования может быть большим, однако для визуального наблюдения объекта необходимо время сканирования 1–5 с/кадр, при этом послесвечение экрана обеспечивает непрерывную видимость всех точек сканируемой площади. Это обстоятельство заставляет увеличивать диаметр зонда, что приводит к возрастанию тока пучка и одновременно к ухудшению разрешающей способности.

При малой скорости сканирования возникают затруднения в исследовании динамических явлений в образце (например, при нагреве, деформации и т. д.). Для наблюдения таких явлений используется та же техника, что и в телевидении. Изображение формируется на экране электронно-лучевой трубки монитора, сканирование зонда на образце синхронизировано с разверткой на экране монитора, чередование кадров незаметно для глаз, и может использоваться устройство для видеозаписи. Скорость сканирования определяется числом точек в кадре и диаметром зонда, обеспечивающими хорошее соотношение сигнал/шум. Поэтому при использовании телевизионной техники уменьшают число точек (например, 150000 вместо 1000000) и увеличивают диаметр зонда (100 нм вместо 10 нм), при этом время регистрации кадра получается 1/30 с вместо 100–1000 с. Разрешение при телевизионном сканировании значительно хуже, чем при медленном сканировании.

9.2.1.5. Объекты исследования и их подготовка

Большая глубина резкости изображения в РЭМ снимает одно очень важное ограничение анализа микроструктуры в светооптическом микроскопе – необходимость подготовки плоскости шлифа. Это открывает широкие возможности для микроскопического исследования естественных поверхностей. Поверхность разрушения может быть не только объектом (целью) изучения, но и средством проявления внутренней микроструктуры – размера и распределения включений и других неоднородностей, выявленных на поверхности разрушения.

При известных обстоятельствах может быть интересным исследование в РЭМ металлографических шлифов после травления для выявления микроструктуры. Это применение РЭМ, прежде всего, обусловлено гораздо более высоким разрешением во вторичных электронах, чем разрешение светового микроскопа. Кроме того, интересна возможность создания контраста на различиях химического состава фаз (при использо-

вании упруго-рассеянных электронов или характеристического рентгеновского излучения).

Травление очень часто оставляет на поверхности продукты химических реакций (шлаки), которые надо уметь отличать в изображении от деталей микроструктуры, проявляющейся в микрорельефе. При использовании вторичных электронов существенным является неметаллический характер этих шлаков, что приводит к образованию электрических зарядов. Во всяком случае, надо принимать меры к возможно полной очистке поверхности шлифов.

При использовании упругорассеянных электронов важно отделить эффекты, обусловленные рельефом, и эффекты, обусловленные зависимостью интенсивности рассеяния от атомного номера для химически сложного объекта. Для анализа изображения можно использовать твердотельные парные детекторы – полупроводниковые кристаллы, устанавливаемые симметрично относительно электронного зонда над образцом (рис. 9.10). Специальное суммирующее устройство позволяет отделить эффекты, обусловленные рельефом, от эффектов контраста, создаваемых различиями в химическом составе.

При исследовании непроводящих материалов наносят металлический проводящий слой (например, серебро) на исследуемую поверхность путем напыления в вакууме. При небольших энергиях пучка (~1 кВ) необходимости в напылении нет. При ускоряющих напряжениях 1–3 кВ можно непосредственно наблюдать такие поверхностные явления, как адсорбция и окисление.

9.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия

9.2.2.1. Общая характеристика ПЭМ

Трансмиссионная микроскопия реализуется с помощью трансмиссионных (просвечивающих) электронных микроскопов, в которых тонкопленочный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попадают в систему магнитных линз, которые формируют на люминесцентном экране (и на фотопленке) светлопольное изображение внутренней структуры. При этом удается достичь разрешения порядка 0,1 нм, что соответствует увеличениям до $1,5 \cdot 10^6$ раз. Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых зависит контраст изображения.

В просвечивающем электронном микроскопе применяют два основных вида съемки:

- *светлопольное изображение*, отображающее морфологию исследуемого объекта и формируемое центральным пучком прошедших электронов (рис. 9.15, а);
- *темнопольное изображение*. В этом случае изображение формируется не центральным пучком, а одним или несколькими дифракционными пучками. На изображении светятся только те области кристалла, которые рассеивают электроны в данном дифракционном направлении. Обычно такое изображение имеет низкое разрешение, но оно очень информативно, поскольку позволяет качественно оценить в анализируемом образце наличие и размеры закристаллизованных областей с одинаковыми параметрами кристаллической решетки (размер кристаллитов) (рис. 9.15, б).

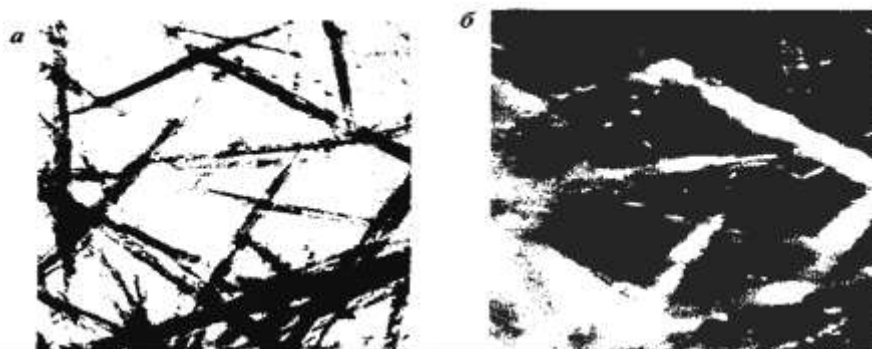


Рис. 9.15. Микрофотографии частиц $u\text{-FeOOH}$, полученные на просвечивающем электронном микроскопе в режимах светлого (а) и темного (б) полей

При изучении сильно рассеивающих объектов более информативны темнопольные изображения.

ПЭМ работает с тонкими объектами на просвет. С толстыми объектами работа производится на растровых (сканирующих) электронных микроскопах, или с исследуемого массивного образца снимается тонкая реплика для исследования ее в просвечивающем электронном микроскопе.

Для получения информации о структуре исследуемых образцов на уровне атомного разрешения используют *просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения*. Данный метод является очень эффективным для определения строения наночастиц (обнаружения микродефектов, границ псевдоморфного сопряжения нескольких кристаллических модификаций в объеме одной наночастицы и т. д.).

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают

разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина, до 50 нм. В связи с этим стали иногда употреблять термин «просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения». По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки.

9.2.2.2. Аппаратура метода

Для проведения исследований методом ПЭМ используют просвечивающие электронные микроскопы, представляющие собой высоковакуумные высоковольтные устройства, позволяющие определять размер, форму и строение вещества путем анализа углового распределения электронов, прошедших через образец.

Просвечивающий электронный микроскоп (рис. 9.16) состоит из электронной пушки и системы магнитных линз, одни из которых служат для создания освещающего пучка с небольшой расходимостью, а другие – для создания увеличенного изображения.

В вертикально расположенной колонне поддерживается вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па. Для получения электронного пучка используют явление термоэлектронной эмиссии. Источником электронов является тонкая вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм V-образного изгиба. Нить нагревается переменным током до температуры 2700 °С и становится источником электронов. Система, образованная катодом, анодом и нитью накала называется *электронной пушкой*. Ток электронного пучка зависит от температуры нити. Выходя из электронной пушки, пучок попадает в поле конденсорной линзы, которая его фокусирует и направляет на образец.

Объективная линза служит для первоначального увеличения изображения. Это очень важная часть микроскопа, так как любые дефекты изображения, появившиеся в объективной линзе, дают большие искажения всего изображения в целом. Для получения большого увеличения фокусное расстояние объективной линзы должно быть как можно короче. Для этого поле должно быть как можно сильнее и ограничено в пространстве. Увеличение поля достигается путем увеличения числа витков. Для уменьшения протяженности поля используют оболочку – магнитопровод для катушки из ферромагнитного материала. Внутри располагают полюсные наконечники с малым зазором между полюсами и с отверстием диаметром 4–6 мм для прохода электронов и размещения образца. Этим достигается интенсивное поле в малом объеме.

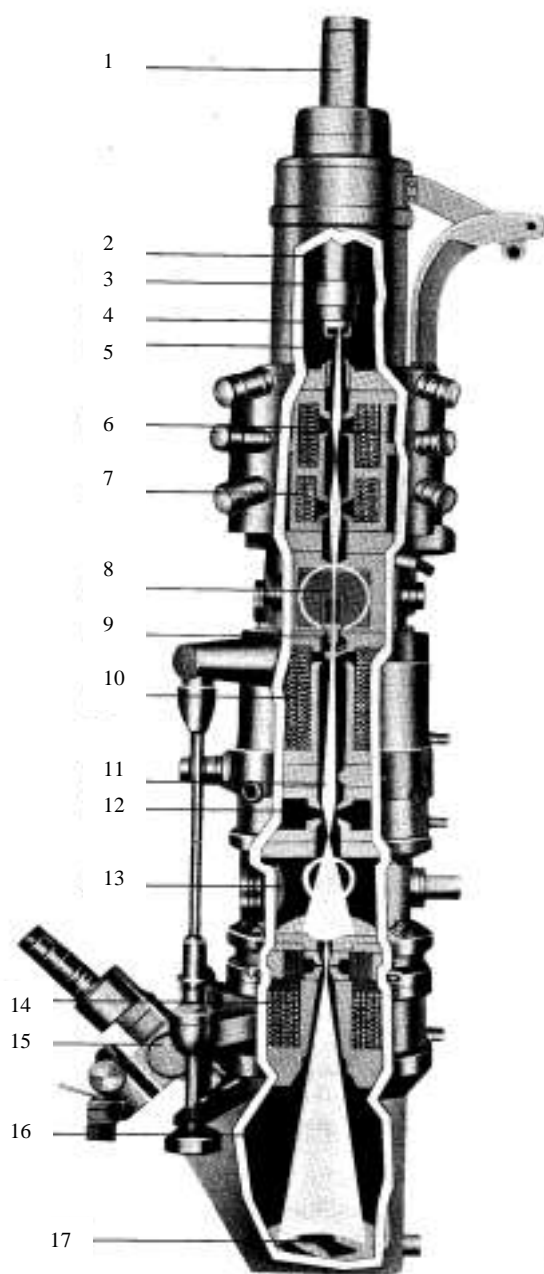


Рис. 9.16. Общий вид колонны ПЭМ: 1 – высоковольтный кабель; 2 – электронная пушка; 3 – катодный узел; 4 – управляющий электрод; 5 – анод; 6 – первая конденсорная линза; 7 – вторая конденсорная линза; 8 – отклоняющая система юстировки осветителя; 9 – камера образцов; 10 – апертурная диафрагма объектива; 11 – объективная линза; 12 – полевая диафрагма; 13 – промежуточная линза; 14 – дифракционная камера; 15 – проекционная линза; 16 – микроскоп; 17 – камера наблюдения; 18 – катодолуминесцентный экран

Так как в обмотке большое число витков и сильный ток, то система подвергается нагреву, следовательно, ток через катушку может изме-

няться со временем. Этого избегают, применяя водяное охлаждение и электронную стабилизацию тока в линзах.

Объект располагается в непосредственной близости от фокальной плоскости линзы. Проходя через образец, электронный пучок рассеивается, отклоняясь от тяжелых атомов и поглощаясь более толстыми участками. Для повышения контраста изображения в задней фокальной плоскости объективной линзы (плоскость первичного дифракционного изображения) устанавливается апертурная диафрагма, которая обрезает электроны, рассеянные на структурах с пространственными периодами меньшими тех, изображение которых хотят получить. Апертурная диафрагма позволяет выбирать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры. Для микродифракционных исследований в состав микроскопа включают подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет апертурную.

Проекционная линза служит для дальнейшего увеличения изображения объекта и получения его конечного изображения на экране микроскопа и на фотопластинке. Для плавного изменения увеличения и получения большего увеличения между объективной и проекционной линзами ставят промежуточную линзу.

Разрешение электронного микроскопа достигает 0,1 нм. Длина волны электронов в ПЭМ при энергии электронов 100 кэВ достигает 0,0037 нм. Поэтому с помощью просвечивающего электронного микроскопа можно получать картины дифракции электронов – *электронограммы*, используемые для идентификации фаз при проведении качественного фазового анализа.

С уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы ПЭМ. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 и более кВ возможно изучение образцов толщиной до 5–10 мкм.

Быстрый переход от ПЭМ изображения к микродифракционным картинам (электронограммам) традиционно является сильной стороной ПЭМ.

9.2.2.3. Разновидности метода ПЭМ

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и косвенный.

Прямой метод дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга), прозрачная или полупрозрачная, для электронов. Обычно фольги получают путем утонения массивных образцов. На последних стадиях процесса утонения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольги получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удается различать отдельные дислокации и их скопления. Иногда микроскопы снабжают специальными приставками. Например, при использовании приставки, позволяющей растягивать фольгу в колонне микроскопа, можно непосредственно наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации.

При исследовании этим методом можно проводить и микродифракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы, или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). Расчет этих диаграмм аналогичен расчету рентгеновских дебаеграмм.

С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов, прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят либо путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана и т. д., которую можно потом отделить от образца, либо используют легко отделяемые оксидные пленки (например для меди), получаемые окислением поверхности. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на поверхность шлифа. Для косвенного метода не требуются дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако косвенный метод значительно усту-

пает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) несколько нм. Кроме того, возможно появление различных искажений и артефактов в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко. Многие его задачи, в том числе фрактография, в значительной мере решаются теперь методами растровой электронной микроскопии.

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом, в том числе и с помощью микродифракции. При этом методе реплика перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а затем образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-реплики от основы. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При прямом методе такие картины выявить и отделить от картины для матрицы очень сложно.

9.3. Сканирующие зондовые методы исследования

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий.

Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании *зонда* – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала.

Все методы *сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)* основаны на одном принципе действия: острый зонд подводится к исследуемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. В результате приближения между образцом и зондом устанавливается физическое взаимодействие, силу которого можно измерить. Интенсивность измеряемого сигнала зависит от расстояния зонд–образец, что используется для контроля данного расстояния. Относительное перемещение зонда и образца (сканирование) реализуется с помощью пьезокерамического сканера, который изменяет размеры под воздействием прикладываемого напряжения.

Основное отличие между различными разновидностями методов СЗМ (*сканирующая туннельная микроскопия – СТМ, сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ), магнитно-силовая микроскопия, ближнепольная акустическая*

микроскопия и т. д.) лежит в типе взаимодействия, который используется для контроля расстояния зонд–образец.

Несмотря на то, что количество вариантов СЗМ достаточно многочисленно, оно продолжает расти, что позволяет получать дополнительную информацию не только топографическую, но и о поверхностных свойствах образцов.

В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется алмазная игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило, имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1–1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается, как правило, по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов значительно ниже, чем у электронных, а возможности вполне соизмеримы. Для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например, только полировка отдельного участка).

Достоинства метода сканирующей микроскопии: сверхвысокое разрешение (атомного порядка, 10^{-2} нм); возможность размещать образец не в вакууме (как в электронных микроскопах), а в обычной воздушной среде при атмосферном давлении, в атмосфере инертного газа и даже в жидкости, что особенно важно для изучения гелеобразных и макромолекулярных структур (белков, ДНК, РНК, вирусов).

По принципу синтеза изображений (с помощью электронных сканирующих систем) и диапазону объектов анализа метод сканирующей микроскопии тесно связан с электронной микроскопией.

9.3.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Туннельная сканирующая микроскопия (СТМ, STM) – метод исследования структуры поверхности твердых тел, позволяющий четко визуализировать на ней взаимное расположение отдельных атомов.

Метод СТМ является основоположником всего семейства методов СЗМ. Первый сканирующий туннельный микроскоп был создан в 1981 году Гердом Биннигом и Генрихом Рорером (в 1986 г. – Нобелевская премия). Изначально метод СТМ создавался как метод, позволяющий исследовать топографию поверхности металлов с высоким (вплоть до атомарного) разрешением в сверхвысоком вакууме. Позже метод был применен для исследования других материалов, таких, как полупроводники, тонкие непроводящие пленки или биологические молекулы в различных условиях (вакуум, воздух или жидкость).

Туннельная сканирующая микроскопия основана на туннельном эффекте.

Туннельный эффект – квантовый эффект, состоящий в проникновении квантовой частицы сквозь область пространства, в которой согласно законам классической физики нахождение частицы запрещено. Классическая частица, обладающая полной энергией E и находящаяся в потенциальном поле, может пребывать лишь в тех областях пространства, в которых ее полная энергия не превышает потенциальную энергию взаимодействия с полем. Поскольку волновая функция квантовой частицы отлична от нуля во всем пространстве и вероятность нахождения частицы в определенной области пространства задается квадратом модуля волновой функции, то и в запрещенных (с точки зрения классической механики) областях волновая функция отлична от нуля.

В туннельном сканирующем микроскопе (рис. 9.17) система пьезокристаллов, управляемая компьютером, обеспечивает трехкоординатное перемещение металлического зонда на расстоянии порядка 0,1 нм от исследуемой поверхности. Между ней и зондом прикладывают напряжение примерно 1 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около 1–10 нА, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами.

Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой.

Если между иглой и образцом прикладывается небольшое электрическое напряжение (U_t), через промежуток порядка ~ 1 нм начинают происходить туннельные переходы электронов, т. е. начинается протекание так называемого «туннельного тока» (I_t).

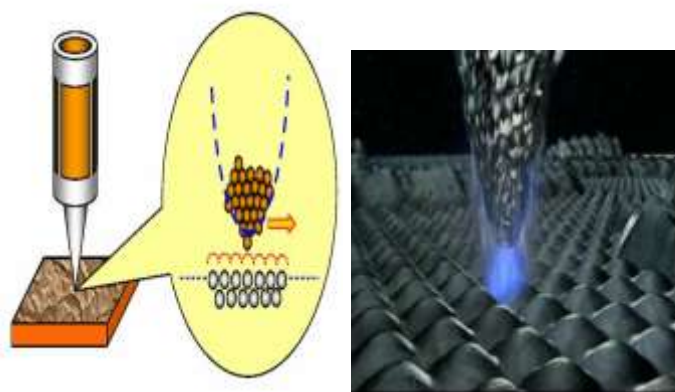


Рис. 9.17. Принцип работы ТСМ

Упрощенная формула для туннельного тока (случай одномерного потенциального барьера)

$$I_t \sim U_t \exp \left[-ad\phi^{1/2} \right] \sim U_t \exp \left[-bd \right], \quad (9.2)$$

где I_t – туннельный ток; U_t – прикладываемое напряжение; d – величина туннельного промежутка (расстояние между иглой и поверхностью образца); ϕ – средняя высота потенциального барьера между двумя электродами; a , b – константы.

Таким образом, в простейшем случае туннельный ток экспоненциально зависит от ширины и высоты барьера (соответственно d туннельного промежутка, а также от работы выхода материалов образца и иглы). Эта экспоненциальная зависимость обуславливает высокую разрешающую способность СТМ, прежде всего по высоте, и делает возможным достижение атомарного разрешения.

Компьютер управляет вертикальным перемещением зонда так, чтобы ток поддерживался на заданном постоянном уровне и горизонтальными перемещениями по осям x и y (сканированием). Воспроизводимое на дисплее семейство кривых, отвечающих перемещениям зонда, является изображением эквипотенциальной поверхности, поэтому атомы изображаются полусферами различных радиусов.

Различают два крайних варианта записи СТМ-изображения: режим «постоянного туннельного тока» и «постоянной высоты зонда». В режиме постоянного тока («топографическом») система обратной связи постоянно регистрирует туннельный ток и вносит корректировки в высоту зависания иглы, управляя при этом двигателями подачи иглы так, чтобы величина заданного туннельного тока оставалась постоянной в каждой точке сканирования. Игла при этом остается всегда на одном и том же расстоянии от поверхности, и коррекция высоты иглы прямо отражает рельеф поверхности образца. Происходящее при этом верти-

кальное по отношению к плоскости сканирования перемещение пьезопривода отражает геометрию поверхности.

В режиме «постоянной высоты» или быстрого сканирования цепь обратной связи не отслеживает профиль поверхности (не изменяется положение иглы), но при этом регистрируются изменения туннельного тока и строение поверхности описывается в виде массива. Последний режим полезен при исследовании с атомарным разрешением относительно ровных поверхностей, таких, например, как монокристаллы, так как при фиксированном положении иглы проще обеспечить механическую стабильность системы в целом, а изменения туннельного тока очень чувствительны к изменению туннельного промежутка d . Данный режим не применим для исследования образцов с неизвестной морфологией, шероховатых поверхностей, так как велика вероятность повреждения иглы. В связи с этим наибольшее распространение получил режим постоянного тока.

Обычное СТМ – изображение содержит «свертку» информации как о геометрии (топографии) поверхности, так и о ее электронных характеристиках. Более полную информацию об электронных характеристиках поверхности можно получить из данных *сканирующей туннельной спектроскопии (СТС)*. Регистрируя зависимость туннельного тока от напряжения, можно определять плотность электронных состояний выше и ниже уровня Ферми, в частности, получать прямую информацию о положении запрещенной зоны в полупроводниках. Если зафиксировать положение иглы относительно образца (над выбранной областью поверхности, при этом отключается цепь обратной связи), то, разворачивая потенциал, прикладываемый к системе игла–образец, и регистрируя синхронно ток, протекающий через туннельный контакт, можно получить зависимость туннельного тока от этого потенциала (вольт-амперную характеристику – ВАХ).

Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50–100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования не обязательны.

Еще один фактор нестабильности положения зонда относительно исследуемой поверхности – влияние колебаний температуры сканера в ходе эксперимента. Учитывая малость расстояния игла–образец (~1 нм), очевидно, что при изменении температуры сканера за счет различий в коэффициентах температурного расширения его деталей, особенно пье-

зокерамики, происходит неконтролируемое смещение иглы относительно образца (температурный дрейф).

Влияние условий сканирования на разрешение прибора проверяется варьированием задаваемых оператором параметров и оптимизируется индивидуально для каждого образца.

9.3.2. Атомно-силовая микроскопия

В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью.

Игла (рис. 9.18) располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия. Эти силы в ряде вариантов метода могут быть Ван-дер-Ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название кантилевера. Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе.

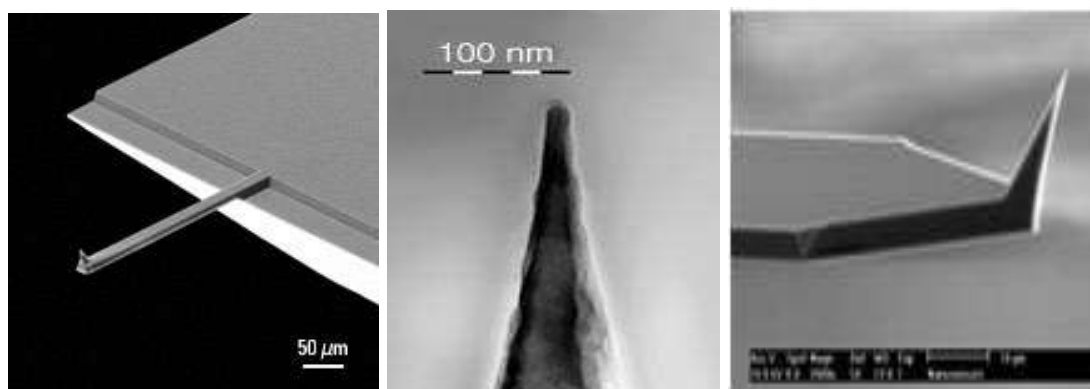


Рис. 9.18. АСМ зонды

На конце кантилевера расположен острый шип (радиус закругления от 1 до 10 нм). При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности, подобно тому, как скользит по грампластинке патефонная игла. На выступающем конце кантилевера (над шипом) расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда шип опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором. Данные фотодетектора используются в системе обратной связи, которая обеспечивает постоянную силу давления острия на образец. Пьезоэлектрический преобразователь может регистрировать изме-

нение рельефа образца в режиме реального времени. В другом режиме работы регистрируется сила взаимодействия острия с поверхностью при постоянном положении шипа над образцом. Микрозонд обычно делают из кремния или нитрида кремния. Разрешающая способность метода составляет примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. Смещая зонд по горизонтали, можно получить серию рельефов и с помощью компьютера построить трехмерное изображение.

С помощью атомного силового микроскопа исследуют любые материалы. Поддерживая постоянную силу межатомного притяжения кантилевера и поверхности, можно построить атомный рельеф исследуемого образца.

Имеются две моды варианта метода атомно-силовой микроскопии.

При контактной моде кончик иглы (алмазной, фулеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этой моды имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы.

При «квазиконтактном» или «неконтактном» режиме проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца и взаимодействует с ней посредством относительно дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса.

В ряде современных приборов существует возможность измерения усилий трения иглы, снятие карт упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проведения испытаний нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл – емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, определение концентрации примесей по величине изменения емкости. Разрешение по плоскости (координаты x и y) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата z) – до 0,1 нм.

Атомно-силовой микроскоп позволяет измерять локальные силы трения, величину адгезии, упругие и вязкие свойства поверхности с субнанометровым пространственным разрешением.

АСМ позволяет анализировать на атомном уровне структуру самых разных твердых материалов – стекла, керамики, пластиков, металлов, полупроводников. Измерение можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости.

При использовании атомно-силовой микроскопии не требуется, чтобы образец проводил электричество. Благодаря этому АСМ нашла

широкое применение для анализа биологических объектов – кристаллов аминокислот, белков, клеточных мембран и многого другого.

Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

9.3.3. Магнитосиловая зондовая микроскопия

Данный метод фактически является разновидностью предыдущего (рис. 9.19). Отличие заключается в том, что кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода составляет порядка $10\div 50$ нм.

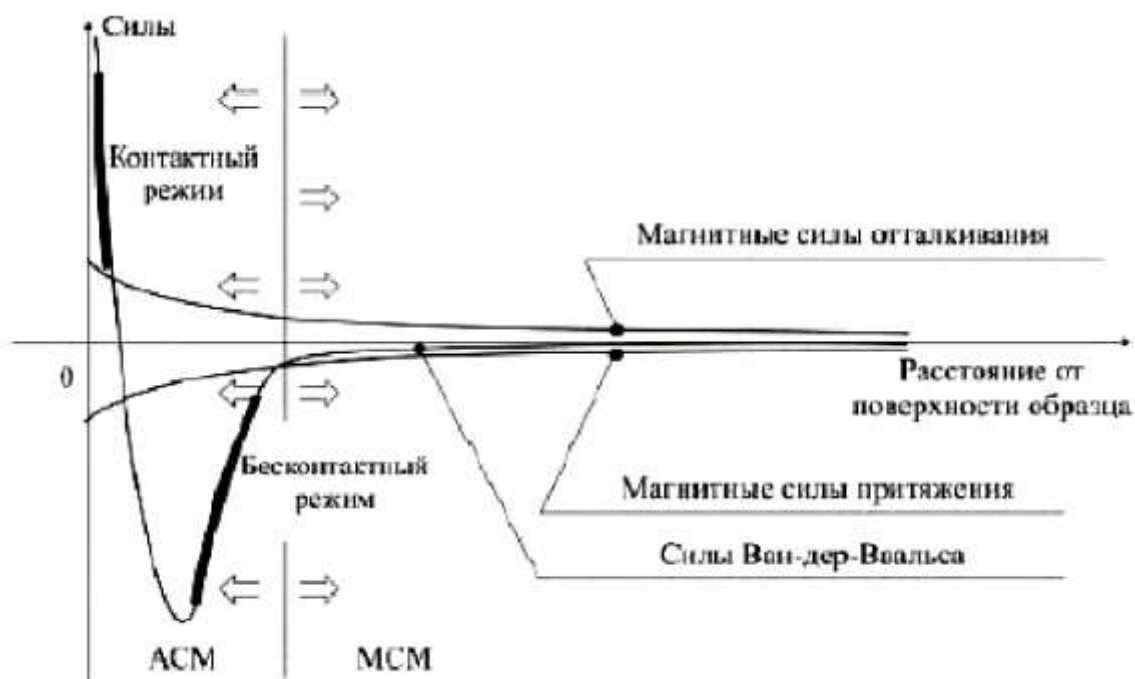


Рис. 9.19. АСМ и МСМ (общее и различия)

Принцип устройства МСМ и сканирования с помощью зонда представлены на рисунке 9.20.

Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

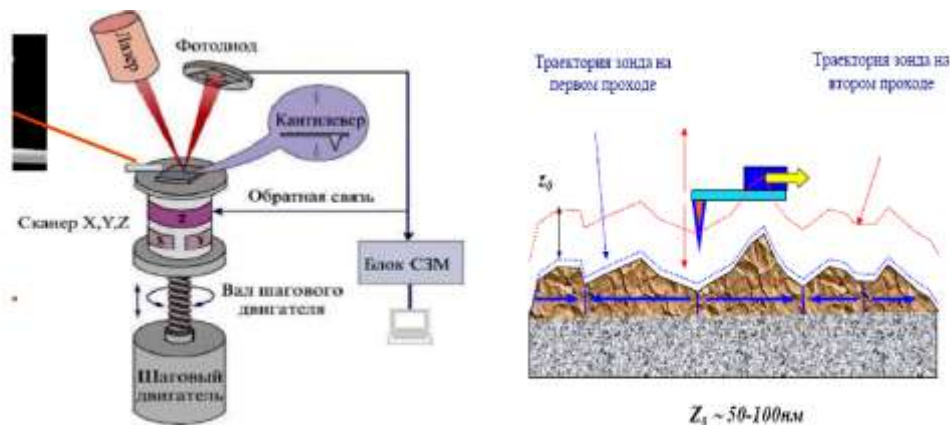


Рис. 9.20. МСМ

9.3.4. Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны

В этом методе, называемом также *ближнепольной оптической микроскопией*, в качестве зонда используется световая волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу.

Минимальный диаметр кончика световолокна конца волновода (с диаметром меньше длины волны светового излучения) должен быть меньше длины волны светового излучения. В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны.

Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов.

Контрольные вопросы

1. На чем основан растровый микроскопический анализ?
2. В чем различие вторичных электронов (ВЭ) и отраженных электронов (ОЭ)?
3. Разрешающая способность микроскопического анализа. Как подготавливаются образцы для анализа?
4. Каковы области практического применения, достоинства и недостатки микроскопического анализа?
5. Какое явление лежит в основе ультрамикроскопии?

6. Какие приборы применяют для получения изображения рельефа поверхности твердого тела?
7. Какие материалы можно исследовать методом сканирующей туннельной микроскопии?
8. Какие физические принципы лежат в основе работы метода СТМ?
9. Назовите основные компоненты сканирующего туннельного микроскопа и их назначение.
10. Какое явление лежит в основе работы сканеров?
11. Что такое «режим постоянного тока»?
12. Что такое «режим постоянной высоты (зонда)»?
13. Какая информация может быть получена с использованием метода СТМ?
14. Какие требования предъявляются к СТМ-зондам?
15. Назовите факторы, определяющие качество СТМ-изображений, получаемых в эксперименте?
16. Какие образцы могут быть исследованы методом СТМ? (требования к образцам.)
17. Какую информацию позволяет получить метод СТС?
18. Какие типы сигналов возникают при взаимодействии пучка электронов с исследуемой поверхностью в растровом микроскопе?
19. Как происходит перевод изображения с ЭЛТ микроскопа в цифровую форму?
20. Как формируется изображение объекта в просвечивающем электронном микроскопе?
21. Чем обусловлен контраст изображения поверхности образца при его исследовании методом РЭМ?
22. Каким образом происходит процесс сканирования и построения изображения в растровом электронном микроскопе?
23. Какое физическое явление используется в микроскопии ближнего поля? Опишите, что происходит при прохождении света через субволновое отверстие.
24. Какие эффекты происходят при сближении зонда и образца?
25. Какое строение имеет зонд в ближнепольной микроскопии?
26. Основные принципы СЗМ.
27. Основные узлы СЗМ: пьезосканеры, зонды, система обратной связи.
28. Классификация и общая характеристика методов зондовой микроскопии.
29. Атомно-силовая (сканирующая силовая) микроскопия – общие принципы.
30. Кантилеверы, взаимодействие зонда с поверхностью.

31. Общая характеристика магнитно-силовой микроскопии.
32. Ближнепольная оптическая микроскопии.

Тестовые вопросы к главе 9

1. Какая линза ПЭМ формирует конечное изображение объекта?
 - a) объективная линза;
 - b) промежуточная линза;
 - c) конденсаторная линза;
 - d) проекционная линза.
2. Чем регулируется изменение фокусного расстояния в ПЭМ?
 - a) изменением тока в магнитных катушках;
 - b) напряжением на катоде;
 - c) величиной магнитного поля;
 - d) положением линз.
3. На чем основан бесконтактный режим работы СЗМ?
 - a) сила Ньютона;
 - b) закон Вульфа-Брегга;
 - c) закон Лоуренса;
 - d) использовании сил Ван-дер-Ваальса.
4. Что представляет собой кантилевер АСМ?
 - a) проволока;
 - b) конус;
 - c) цилиндр;
 - d) тонкая пластинка.
5. Скорость сканирования в методе постоянного тока ограничивается:
 - a) плотностью электронных состояний на поверхности образца;
 - b) электрической проводимостью образца;
 - c) использованием системы обратной связи;
 - d) величиной туннельного тока.
6. Как туннельный ток зависит от расстояния зонд–образец?
 - a) экспоненциально;
 - b) не зависит;
 - c) линейно;
 - d) логарифмически.

7. Контактная емкостная микроскопия основана:
- на изменении реакции зонда над поверхностью образца при приложении различных напряжений;
 - постоянном контакте кантилевера с поверхностью;
 - использовании постоянного напряжения смещения;
 - применении полупроводников в качестве материала кантилевера.
8. Разрешающая способность микроскопа определяется:
- площадью сечения или диаметром зонда;
 - контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой;
 - областью генерации сигнала в образце;
 - всеми вышеперечисленным.
9. Стигматор – это:
- система, корректирующая магнитное поле линзы;
 - полюсный наконечник линзы;
 - пара электромагнитных отклоняющих катушек;
 - электронный зонд.
10. Протяжённость области генерации отражённых электронов возрастает:
- при увеличении среднего атомного номера элементов образца;
 - увеличении ускоряющего напряжения;
 - увеличении угла между образцом и осью зонда;
 - всеми вышеперечисленным.
11. В процессе рентгеноспектрального микроанализа определяется:
- элементный состав образца;
 - магнитные свойства образца;
 - рельеф поверхности образца;
 - радиоактивность образца.
12. Характеристическое рентгеновское излучение обусловлено:
- торможением первичных электронов электрическим полем атомов;
 - столкновением первичных электронов с электронами атомов;
 - переходами электронов между энергетическими уровнями атомов;
 - всеми вышеперечисленным.

13. Какой материал чаще всего применяют при напылении на поверхность шлифа неэлектропроводящих объектов?
- a) алюминий;
 - b) серебро;
 - c) углерод;
 - d) золото.
14. Рентгеноспектральный микроанализ главным образом используется для анализа:
- a) композиционных материалов;
 - b) органических материалов;
 - c) металлов;
 - d) всего вышеперечисленного.
15. Для исследования прозрачных и бесцветных объектов применяют:
- a) метод фазового контраста;
 - b) поляризационную микроскопию;
 - c) метод светлого поля в отражённом свете;
 - d) метод тёмного поля в проходящем свете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоров И.Г., Пахолков В.В., Зайнулин Ю.Г. Патент России №2015567 от 30.06.94, Б.И. № 12, 1994.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин – М.: Изд-во «Машиностроение», 2003. – 112 с.
3. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
4. <http://bio.fizteh.ru/student/files/fizmetody>
5. Kebarle P. Ion –molecule equilibria, how and why//J. Amer. Soc. Mass Spectrometry. – 1992. – V. 3. – N 1. – P. 1.
6. Massa W. Crystal Structure Determination / W. Massa. – Berlin: Springer, 2000.
7. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Ф. Химия твердого тела – Изд. центр «Академия», 2006.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
9. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
10. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский. – М.: Академия, 2005. – 178 с.
11. Басалаев, Ю.М. Методы исследования структуры твердых тел / Ю.М. Басалаев, В.Г. Додонов, А.С. Поплавной. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2008 – 136 с.
12. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев, 2005. – 383 с.
13. Вольпин М.Е. Фуллерены – новая форма углерода // Вестник РАН. – 1992. – № 10. – С. 25.
14. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 2002.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: МИСиС. – 2003.
16. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 190 с.
17. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматгиз, 2001. – 134 с.
18. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – М.: Мир, 1992.
19. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова, 1991. – 256 с.

20. Дубнищев, Ю.Н. Колебания и волны. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004.
21. Егоров, Ю.Х. Кристаллография / [Ю.Х. Егоров и др.]. – М.: Изд-во МГУ, 1992.
22. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М.А. Ельяшевич. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
23. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: КомКнига, 2006.
24. Зайцев А.И. Масс-спектрометрический метод исследования термодинамических свойств веществ // Заводская лаборатория. – 1990. – Т.56 – № 11 – С. 57.
25. Захаров, Ю.А. Химия твердого тела / Ю.А. Захаров, С.М. Рябых, Б.А. Сечкарев – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. – 144 с.
26. Золотухин, И.В. Новые направления физического материаловедения / И.В. Золотухин, Ю.И. Калинин, О.В. Стогней – Воронеж, 2000. – 360 с.
27. Казенас Е.К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М.: Наука, 1997.
28. Клаассен К.Б. Основы измерений. Электронные методы и приборы в измерительной технике. – М.: Постмаркет, 2000.
29. Клещев, Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, А.И. Шейнкман, Р.Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 248 с.
30. Корольков Д. В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов / Д.В. Корольков. – СПб.: Химия, 1992.
31. Костикова, Г.П. Химические процессы при легировании оксидов / Г.П. Костикова, Ю.П. Костиков. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1997.
32. Кузяков, Ю. Я. Методы спектрального анализа / Ю.Я. Кузяков, К.А. Семенов, Н.Б. Зоров, 1990. – 213 с.
33. Люминесцентный анализ / Кемеровский гос. ун-т, 2008. – 89 с.
34. Максимычев, А.В. Физические методы исследования. Погрешности измерений. – М.: МФТИ, 2006.
35. Максимычев, А.В. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения. Лабораторная работа. – М.: МФТИ, 2006.
36. Методы исследования неорганических материалов / Н.В. Борисова, Э.П. Суровой и др. – Кемерово, 2008. – 181 с.
37. Борисова, Н.В. Методы исследования неорганических материалов Ч. 2. Оптическая спектроскопия / [Н. В. Борисова [и др.]]. – Кемерово, 2008. – 135 с.
38. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

39. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; пер. с англ. / под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1991.
40. Невоструев, В.А. Теоретические основы спектральных методов в химии / В.А. Невоструев, 2006. – 70 с.
41. Новицкий, П. В. Оценка погрешностей результатов измерений / П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 141 с.
42. Новоженов, В.А. Калориметрические методы исследования веществ / В.А. Новоженов. – Барнаул: Изд-во АГУ, 1994. – 96 с.
43. Анциферов, В.Н. Новые материалы / В. Н. Анциферов [и др.]; под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС, 2002. – 736 с.
44. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Н.В. Алов, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; / под ред. Ю. А. Золотова, 2004. – 503 с.
45. Отто, М. Современные методы аналитической химии. Т. 1, 2. – М.: Техносфера, 2004.
46. Оуэнс, Ф. Нанотехнологии. / Ф. Оуэнс, Ч. Пул. – М.: Техносфера, 2005. – 176 с.
47. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии – М., Мир, 2003.
48. Пилипеико А.Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Т. 1, 2. – М.: Химия, 1990.
49. Попов В.П. Основы теории цепей – М.: Высшая школа, 2000.
50. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
51. Рентгеноструктурный анализ / В.М. Пугачев, В.Г. Додонов. – Кемерово: Кемеровский гос. ун-т, 2008. – 51 с.
52. Родзевич, А.П. Методы контроля и анализа веществ / А.П. Родзевич. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008 – 144 с.
53. Родин, В.В. Методы магнитного резонанса / В.В. Родин. – М.: МФТИ, 2004.
54. Рыжонков, Д. И. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: Учеба, 2006. – 182 с.
55. Проблемы и перспективы современной химии высоких давлений / К.Н. Семенов – СОЖ, 2000. – № 5 – С. 58–64.
56. Семенов, Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / Г.А.Семенов, В.Л. Столярова. – Л.: Наука, 1990.
57. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

58. Ананьев, В.А. Современные спектральные методы анализа материалов / В.А. Ананьев, С.И. Баннов, А.С. Башмаков – Кемерово: Кемеровский гос. ун-т, 2000. – 80 с.
59. Стариковская, С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 1. Учет погрешностей при обработке результатов измерений. – М.: МФТИ, 2003.
60. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 2. Электрические цепи. Измерение импульсных сигналов. – М.: МФТИ, 2004.
61. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 3. Методы измерения давлений. – М.: МФТИ, 2005.
62. Стариковская С.М. Физические методы исследования. Семинарские занятия. 4. Методы измерения температуры. – М.: МФТИ, 2006.
63. Суворов, Э.В. Физические основы современных методов исследования реальной структуры кристаллов. / Э.В. Суворов. – Черноголовка. 1999. – 231 с.
64. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: Комкнига, 2006. – 592 с.
65. Физические и физико-химические методы анализа / А.Ф. Жуков; Ред. О.М. Петрухин, 2001. – 496 с.
66. Физические методы исследования неорганических веществ / Т. Г. Баличева; ред. А. Б. Никольский, 2006. – 443 с.
67. Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела Т. 1, 2. / В.И. Фистуль. – М.: Металлургия. 1995. – 319 с.
68. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – 3-е изд. – М.: Альянс-Пресс, 2004. – 464 с.
69. Ч. Пул, Ф. Оуэнс Нанотехнологии. – Москва: Техносфера / 2004.
70. Чиганова, Г.А. Физикохимия ультрадисперсных материалов / Г.А. Чиганова, А.И. Лямкин. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – 100 с.
71. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. – СПб.: Изд. С.-Петербургского университета, 2004.
72. Электрофизические методы исследования наноразмерных структур / ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»; сост. Е.Г. Газенаур, Р.П. Колмыков. – Кемерово, 2008. – 24 с.
73. Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев Введение в химию твердых материалов. – Изд-во МГУ: Наука, 2006.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ	6
1.1. ОТБОР ПРОБЫ	6
1.2. ОТБОР ПРОБЫ ГАЗОВ.....	7
1.3. ОТБОР ПРОБ ЖИДКОСТЕЙ	7
1.4. ОТБОР ПРОБЫ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ.....	8
1.5. СПОСОБ ОТБОРА	9
1.6. ПОТЕРИ ПРИ ПРОБООТБОРЕ И ХРАНЕНИЕ ПРОБЫ.....	10
1.7. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ	11
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	12
ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ....	13
2.1. ПОГРЕШНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	13
2.2. СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ ОШИБКА	16
2.3. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ МАЛОМ ЧИСЛЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ	18
2.4. ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ И ДОВЕРИТЕЛЬНАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ (НАДЕЖНОСТЬ)	19
2.5. АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ. ИЗМЕРЕНИЕ	20
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	22
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 2	22
ГЛАВА 3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ.....	25
3.1. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	28
3.1.1. <i>Фотометрический анализ</i>	31
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	41
3.1.2. <i>Атомно-абсорбционная спектроскопия</i>	42
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	48
3.2. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.....	48
3.2.1. <i>Происхождение эмиссионных спектров</i>	51
3.2.2. <i>Источник возбуждения</i>	51
3.2.3. <i>Качественный анализ</i>	52
3.2.4. <i>Количественный анализ</i>	52
3.2.5. <i>Схема проведения АЭСА</i>	54
3.2.6. <i>Аппаратура, используемая в анализе</i>	55

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	58
3.3. ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ.....	58
3.3.1. Чувствительность анализа.....	60
3.3.2. Количественное определение элементов	60
3.3.3. Измерение интенсивности излучения.....	61
3.3.4. Методы определения концентрации растворов в фотометрии пламени.....	62
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	63
3.4. МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	63
3.4.1. Основы методов	64
3.4.2. Спектры ИК и комбинационного рассеяния (КР).....	66
3.4.3. Аппаратура, используемая в анализе	69
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	71
3.5. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	72
3.5.1. Классификация и величины, характеризующие люминесцентное излучение.....	72
3.5.2. Основы метода	75
3.5.3. Аппаратура, используемая в анализе	77
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	79
3.6. РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	79
3.6.1. Основные методы.....	79
3.6.2. Рентгено-эмиссионный анализ.....	85
3.6.3. Рентгенофлуоресцентный анализ	88
3.6.4. Рентгено-абсорбционный анализ.....	92
3.6.5. Оже-спектроскопия.....	93
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	96
3.7. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	97
3.7.1. Основы метода	98
3.7.2. Электронный парамагнитный резонанс.....	102
3.7.3. Ядерно-магнитный резонанс.....	106
3.7.4. Ядерный квадрупольный резонанс	110
3.7.5. Другие методы радиоспектроскопии.....	111
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	113
3.8. ЯДЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	113
3.8.1. α -спектроскопия	114
3.8.2. β -спектроскопия	116
3.8.3. γ -и γ -резонансная спектроскопии.....	117
3.8.4. Нейтронная спектроскопия	124
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	126
3.9. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	127

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	133
3.10. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	133
3.10.1. Фотозлектронная спектроскопия	133
3.10.2. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.....	136
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	139
3.11. ВАКУУМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	139
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	140
3.12. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.....	141
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	143
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 3	143
ГЛАВА 4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА	152
4.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА.....	153
4.2. ВИДЫ МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ	154
4.3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	161
4.4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОВ	162
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	164
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 4	165
ГЛАВА 5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	167
5.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	169
5.2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ.....	171
5.3. ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ	174
5.4. ТЕОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК	176
5.5. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ	177
5.6. АППАРАТУРА.....	179
5.7. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	180
5.8. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	181
5.9. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....	183
5.9.1. Газотвердофазная хроматография	184
5.9.2. Газожидкостная хроматография.....	185
5.10. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	186
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	189
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 5	190
ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	193
6.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ	194
6.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент	194

6.1.2. Индикаторный электрод и электрод сравнения.....	196
6.1.3. Гальванический элемент.....	200
6.1.4. Электрохимические системы.....	201
6.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.....	204
6.2.1. Прямая потенциометрия (ионометрия).....	205
6.2.2. Потенциометрическое титрование.....	206
6.2.3. Аппаратура.....	209
6.3. КУЛОНОМЕТРИЯ.....	210
6.3.1. Прямая кулонометрия.....	212
6.3.2. Кулонометрическое титрование.....	213
6.4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ.....	214
6.4.1. Амперометрическое титрование.....	217
6.4.2. Титрование с двумя индикаторными электродами.....	219
6.5. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	220
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	222
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 6.....	223
ГЛАВА 7. МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	227
7.1. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДТГ.....	229
7.2. МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	232
7.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ.....	235
7.4. ДЕРИВАТОГРАФИЯ.....	236
7.5. ДИЛАТОМЕТРИЯ И ДРУГИЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	239
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	244
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 7.....	245
ГЛАВА 8. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	247
8.1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ.....	248
8.2. МЕТОДЫ ДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА.....	251
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	261
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 8.....	262
ГЛАВА 9. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	264
9.1. СВЕТОВАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	265
9.2. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	266
9.2.1. Растровая электронная микроскопия.....	267
9.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	284
9.3. СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	290
9.3.1. Сканирующая туннельная микроскопия.....	291
9.3.2. Атомно-силовая микроскопия.....	295
9.3.3. Магнитосиловая зондовая микроскопия.....	297

9.3.4. Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны	298
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	298
ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 9	300
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	303

Учебное издание

РОДЗЕВИЧ Александр Павлович
ГАЗЕНАУР Екатерина Геннадьевна

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Научный редактор *кандидат технических наук,
доцент А.А. Сапрыкин*

Редактор *Т.В. Казанцева*
Компьютерная верстка *А.П. Родзевич*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.00. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,14. Уч. изд. л. 16,42.


Заказ . Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс. (83822) 56-35-35, www.tpu.ru