

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»**

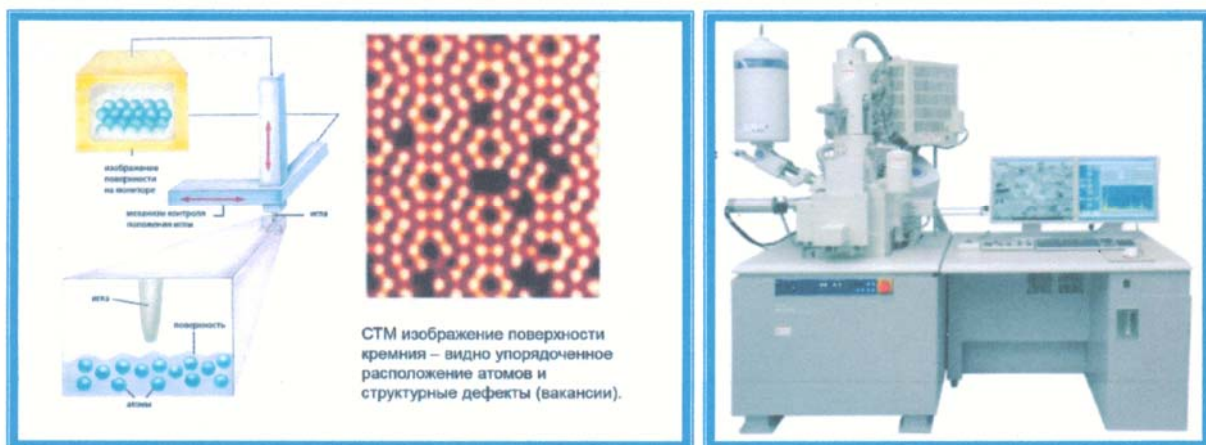
**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по учебной работе  
доц. Муталов Ш.А.



06 2013 г.

***КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ ПО ПРЕДМЕТУ:  
ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
СИЛИКАТНЫХ И ТУГОПЛАВКИХ  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***



ТАШКЕНТ -2013

## **ЛЕКЦИЯ № 1.**

### **Цели и задачи предмета. Виды физико-химического анализа силикатных и неметаллических тугоплавких материалов.**

Концепция программы предмета «Основы физико-химического анализа силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» строится на углубленном изучении комплекса современных физико-химических методов исследования (рентгенографических, оптических, термических, спектральных, полярографических и др.) строения и свойств веществ и материалов, их аналитического применения, изучении современного лабораторного аналитического и испытательного оборудования.

#### **Цели образовательной программы:**

формирование у выпускника компетенций, необходимых для адекватного, эффективного и успешного выполнения видов профессиональной деятельности в области применения и развития физико-химических методов исследования и анализа.

Освоение программы предполагает обладание следующими компетенциями в вышеуказанных видах деятельности:

- знанием теоретических основ и практики применения современных физико-химических методов исследования и анализа;
- умением устанавливать с использованием комплекса физико-химических методов строения и свойства веществ и материалов;
- способностью проводить математическую обработку и анализ полученных экспериментальных данных с помощью статистических методов;
- способностью самостоятельно использовать современные информационные средства и информационные технологии для проведения литературного обзора по поставленной профессиональной проблеме и приобретения новых знаний;
- способностью формулировать новые исследовательские задачи и планировать работу на основе возникающих проблем; самостоятельно проводить физико-химические исследования с применением современной аппаратуры и обеспечением требуемой точности измерений; самостоятельно выбирать подходящие для заданных условий эксплуатации материалы.

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физических свойств вещества, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать хим. превращения определяемого соединения, растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих веществ и др. В

отличие от "классических" химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра. К ним относится спектроскопия (напр., люминесцентный анализ, спектральный анализ}, нефелометрия и турбидиметрия и др. К важным физико-химическим методам анализа принадлежат электрохимические методы, использующие измерение электрических свойств вещества (вольтамперометрия, кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия и т. д.), а также хроматография (напр., газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). Успешно развиваются методы, основанные на измерении скоростей химических реакций (кинетические методы анализа), тепловых эффектов реакций (термометрическое титрование, Калориметрия), а также на разделении ионов в магнитном поле (масс-спектрометрия).

При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, в связи с чем эти методы часто наз. инструментальными. Многие современные приборы оснащены встроенными ЭВМ, которые позволяют находить оптимальные условия анализа (напр., спектральную область получения наиболее точных результатов при анализе смеси окрашенных веществ), выполняют расчеты и т. д.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Практикум по физико-химическим методам анализа, под ред. О. М. Петрухина, М., 1986;
2. Физико-химические методы анализа, под ред. В. Б. Алесковского, Л., 1988;
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ М.: Высшая школа, 1981. - 335 стр.

## **ЛЕКЦИЯ № 2.**

### **Кристаллооптический анализ.**

Кристаллооптический метод основан на изучении твердых веществ, в частности, горных пород, под микроскопом в поляризованном свете. Создание поляризационного микроскопа в середине XIX века и использование его в науке “Петрологии” определило успехи развития науки на протяжении всего XX века. Эффективность применения поляризационного микроскопа обусловлена тем, что преобладающая часть кристаллов обладает поляризующими свойствами. Можно сказать, что все минералы, как кристаллические вещества, за исключением минералов кубической сингонии – это минералы поляризаторы. Использование аппаратных возможностей современных поляризационных микроскопов и методических приемов, разрабатываемых на знании природы оптических свойств минералов, делаем кристаллооптический метод определяющим в петрографических исследованиях.

### **Основы кристаллооптики**

#### **История развития кристаллооптики.**

Современное состояние кристаллооптики достигнуто учеными, прошедшими путь в две с половиной тысячи лет. Первые упоминания о преломлении света встречены в трудах Аристотеля в IV веке до н.э.. В начале XV века уже известны очки, а производство стеклянных линз в это время такого уровня, что стала возможна их комбинация. Великий Галилео Галилей воспользовался такими возможностями и сконструировал в 1609 году телескоп, а позднее и первый микроскоп. По схеме изобретенного им микроскопа конструируются и современные приборы для изучения тонких и мелких веществ в проходящем свете для решения задач медицины, биологии и др. наук.

Значительным шагом в оптических исследованиях было открытие И. Ньютоном в 1660 году явления дисперсии света – разложения белого светового луча на спектр цветовых составляющих. Изучение явления и объяснение его привело Ньютона к разработке представлений и дифракции и интерференции света. Чуть позже (1669г.) датским профессором Эразмом Бартолиным было обнаружено явление двойного лучепреломления в кальците. Объяснение этого сложного оптического явления, создание теоретических основ его проявления дали физики голландский ученый Христиан Гюйгенс (1629-1695) и Огюст Френель (1788-1827). Они разработали волновую теорию света и с ее позиции объяснили явление двойного лучепреломления в кристаллах.

Новым толчком в оптических исследованиях послужили явления поляризации света, открытые Э.А. Мамосом в 1808 году. Изучение поляризации света привело к понятию поляризованного луча, а позднее и к его получению – английский физик Уильям Николь в 1828 году сконструировал призму, дающую поляризованный луч света. Остроумность решения, используемого при создании призмы, заставила последователей

присвоить ей имя автора – “Николь”. Использование николя в системе микроскопа, а затем и двух, привело Фокса Талбота к выводу о возможности создания поляризационного микроскопа для изучения поляризующих кристаллических веществ, в частности минералов.

Годом создания кристаллооптического метода исследований считается год 1858. Это год не только конструирования поляризационного микроскопа, изобретения способа изготовления шлифа на канадском бальзаме, но и выход в свет монографии – Генриха Сорби, с описанием оптических свойств прозрачных породообразующих минералов. С этого времени поляризационный микроскоп получил права гражданства в геологических исследованиях и права ведущего метода в петрологии.

В России новый метод исследований был применен уже в 1867 году. А.А. Иностранцев, А.П. Карпинский, В.Н. Лодочников, Е.С. Федоров, изучая горные породы и их минеральные образования не только развивали петрографические исследования, но и создавали новые направления в области кристаллооптики. Так, Владимир Никитович Лодочников устанавливает эффект дисперсии света на границе минералов с малой разницей величин показателей преломления, получивший название “дисперсионный эффект Лодочникова”. Евграф Степанович Федоров (1853-1919) изобретает теодолитный метод изучения кристаллов под микроскопом. Сконструированный им прибор получил название столика Федорова.

Кристаллооптический метод продолжал совершенствоваться и за рубежом. Так французский петрограф Мишель-Леви вычертил номограмму для упрощения определения силы двойного лучепреломления минералов по их интерференционным окраскам, а ученые Бертран и Лазо в систему микроскопа ввели дополнительные линзы для определения осности и оптического знака минералов. Несколько позднее появляется иммерсионный метод (*immersion* – погружение) определения показателей преломления различных веществ при погружении их в жидкость с известным показателем преломления.

В настоящее время оптические приборы совершенствуются, обеспечиваются линзами, дающими большее увеличение и разрешающую способность, сопровождаются компьютерным обеспечением, цифровыми фотоаппаратами и многими устройствами, облегчающими использование поляризационного микроскопа в кристаллооптических исследованиях пород и минералов.

На основе созданных микроскопов создаются новые – расширяющие возможность их применения в петрологии. Так, для изучения флюоресцирующих веществ в породах, и особенно вездесущих углеводородных компонентов, используется ультрафиолетовый свет. На кафедре ГРПИ в практике петрографических исследований применяется люминесцентный микроскоп Микмет-2.

### **Природа света**

В кристаллооптике свет рассматривается как одна из форм лучистой энергии, распространяющейся во все стороны от светящегося тела. Скорость

движения света в пустоте  $\sim 300\,000\text{ км/сек}$ . В любых других средах скорость света меньше, что и определяет относительные величины показателей преломления всех веществ больше единицы.

Свет имеет двойственную природу. С одной стороны – это непрерывный поток фотонов с определенной энергией и количеством движения, с другой – волновое электромагнитное колебание, возникающее при изменении напряженности электрического и магнитного векторов. Оба эти вектора равны между собой и взаимно перпендикулярны к направлению распространения света. В некоторых явлениях, например, в люминесценции, более значимы свойства света как пучка фотонов, в других же (интерференции, двупреломлении, отражение света) четко проявляется волновая природа света.

Наблюдаемый свет, как и все гармонические, характеризуется периодом колебаний, частотой, амплитудой, фазой и длиной волны.

Видимый свет состоит из электромагнитных колебаний с длинами волн от 380 до 780 нм. Длины волн меньше 380 нм имеют невидимые ультрафиолетовые лучи, переходящие в еще меньшие по длине волн рентгеновские лучи.

Лучи света с длинами волн больше 780 нм характеризуют невидимые инфракрасные лучи, а длинноволновые используются в радиосвязи.

Видимый белый свет представляет собой смесь длин волн (в нм), которым соответствует разный цвет спектра:

фиолетовый – 400-430	зелено-желтый – 530-570
синий – 430-480	желтый – 570-590
голубой – 480-500	оранжевый – 590-630
зеленый – 500-530	красный – 630-760

Свет какой-либо одной волны называется простым или монохроматическим. Если некоторые волны выпадут из светового спектра или по какой-либо причине будут усилены или ослаблены, цвет будет восприниматься не как белый, а как цветной. Такие явления обычны при интерференции света.

Интерференция света – это взаимодействие световых волн одинаковой длины при распространении в одном направлении. В зависимости от фаз колебания и разности хода интерферируемые волны могут усиливаться или гаситься, как это показано на рис.

Прямая, по которой происходит распространение световых колебаний, называется световым лучом.

### **Обыкновенный и поляризованный свет**

Обыкновенный или естественный свет (солнечный или от раскаленных твердых тел) характеризуется изменением в каждую единицу времени направления колебания электрического и магнитного векторов. Одновременно происходит поступательное и вращательное движение

векторов с постоянной скоростью колебания. В каждую единицу времени направление колебания закономерно меняется по часовой стрелке по направлению светового луча.

Поляризованный свет – это свет колебания световых лучей которого совершаются в плоскости, перпендикулярной к распространению только в одном направлении.

В окружающей среде преобладает обыкновенный или естественный свет. Однако, в нем проявляется и поляризованный свет, отраженный от стекла, гладкой поверхности стола, водной глади и т.д.

Термин “поляризованный свет” в теорию и практику кристаллооптических исследований ввел в 1808 году Этьен Луи Мамое, французский инженер и физик. Он открыл явление поляризации света отражением от стекла и при его прохождении через кристалл исландского шпата. Именно он показал, что обыкновенный, рассеянный свет, входящий в кристалл, распространяется в нем в двух взаимно перпендикулярных направлениях и оказывается поляризованным в этих направлениях.

Поляризация света происходит в кристаллах средней и низшей категории симметрии. Ее нет в кристаллах высшей категории симметрии, в кубической сингонии, параметры кристаллической решетки которой имеют одинаковые величины и характеризуются одинаковыми свойствами во всех направлениях. Это изотропные вещества и кристаллы.

Вещества и кристаллы с неодинаковыми параметрами кристаллических решеток и соответственно свойствами, с разной способностью пропускать электромагнитные колебания, оказались поляризаторами световых лучей. Это кристаллы анизотропные, кристаллы средней и низшей категорий симметрии.

Для исследования поляризующих веществ необходим прибор, дающий поляризованный свет. Таким прибором стал николь – призма, изобретенная Уильямом Николем. Остроумнейшее оптическое устройство и прохождение через него света показано в разделе.

### **Законы отражения и преломления света**

Отражение света при падении на плоскую и гладкую поверхность двух изотропных сред происходит по следующим законам: 1) падающий и отраженный лучи лежат в одной плоскости с нормалью к отражающей поверхности; 2) угол падения  $\varphi$  равен углу отражения  $\varphi_2$  (рис. 1).

Преломление света на границе раздела двух сред происходит по таким законам: 1) луч падающий и луч преломленный также лежат в одной плоскости с нормалью к преломляющей поверхности; 2) отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная для данной пары и зависящая от угла падения  $\sin i / \sin r = n_1 / n_2$ .

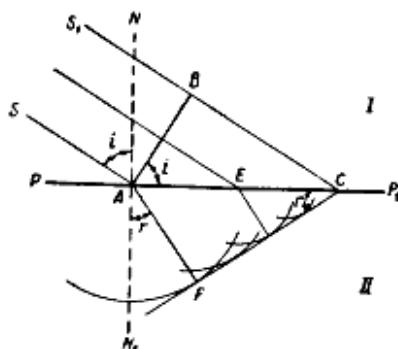


Рис. 1. Построение преломленных волн и лучей.

Величина  $n_1/n_2$  называется показателем преломления среды 2, относительно среды 1. Если говорят о показателе преломления какой-либо среды, не указывая другую, то имеют ввиду показатель преломления данной среды, относительно пустоты ( $n$ ).

Показатель преломления среды находится в определенной зависимости от скорости распространения в ней света. Скорость распространения света зависит от оптической плотности среды (рис.).

При переходе света из одной среды в другую на границе их раздела скорость его изменяется. Если луч падает нормально к границе раздела сред, то также происходит изменение скорости его распространения. Если луч света падает под углом к границе раздела сред, то он меняет и скорость и направление распространения. Показатели преломления двух сред обратно пропорциональны скоростям распространения света в этих средах:  $n_1/n_2 = v_2/v_1$ .

Закон преломления света на границе двух сред называется законом Снеллиуса-Декарта и в общем виде выглядит следующим образом:

$$\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = \text{const}$$

Для двух данных сред отношение синуса угла падения к синусу угла преломления есть величина постоянная, равная отношению скорости распространения света в среде 1 ( $v_1$ ) к скорости распространения света в среде 2 ( $N_2$ ).

Полное внутреннее отражение света – это явление, которое возникает при переходе света из среды с большим показателем преломления  $N$  в среду с меньшим показателем преломления  $n$ . При некотором предельном угле падения  $\varphi$  преломленный луч скользит по границе раздела. Если угол падения света больше предельного, то он не выходит за границу раздела, а отражается (рис. ). При этом угол падения равен углу отражения.

Чем больше разница между показателями преломления сред, тем меньше угол, при котором имеет место полное внутреннее отражение. Этим явлением обусловлено возникновение яркой световой полосы (полоски Бекке) со стороны вещества с большим показателем преломления.

### Двойное лучепреломление

Это удивительное явление было открыто еще в 1669г. Рассматривая кристаллы прозрачного исландского шпата Э. Бартоллин обнаружил раздвоение изображения под ним (рис. 2). При вращении кристалла в разных направлениях выявились особенности поведения изображений: при



вращении в плоскости

одно из них стоит на месте, другое – описывает окружность; при вращении кристалла к направлению главной оси симметрии кристалла (L3) изображение, описывающее окружность приближается к неподвижному и может с ним слиться в направлении оси L3. Луч, который проходит через кристалл, не меняя направления назван обыкновенным (o-ordinary). Он имеет постоянный показатель преломления –  $n_0$ . Луч, который проходя кристалл меняет свое положение, имеет разные показатели преломления. Он назван лучом необыкновенным –  $n_e$  (e-extraordinary).

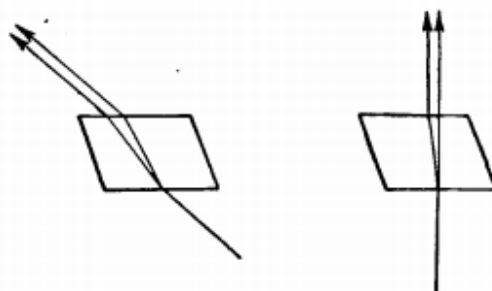


Рис. 2. Схема двупреломления лучей в исландском шпате.

Величины показателей преломления кальцита  $n_0 = 1,658$ ,  $n_e = 1,486$ . Сила двойного лучепреломления изменяется разницей величин  $n_0 - n_e$ . У кристаллов кальцита он является одной из максимальных среди множества других минералов. Это свойство карбонатных минералов, а также часто встречаемая прозрачная разновидность исландского шпата послужили основой создания оптического устройства – поляризатора.

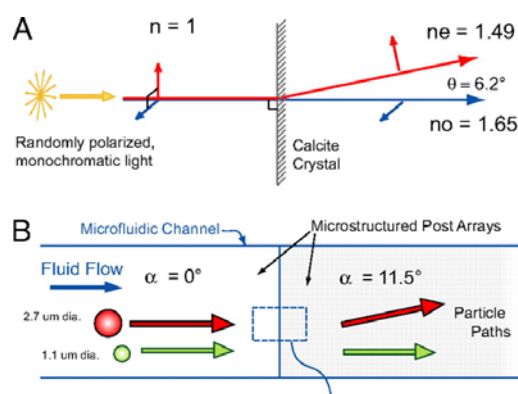
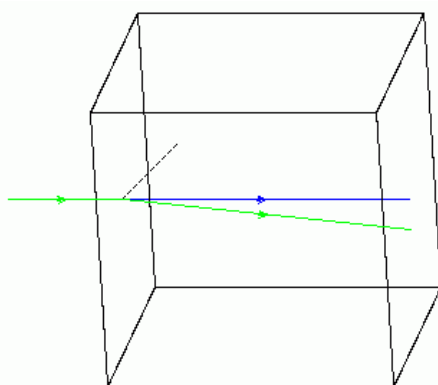
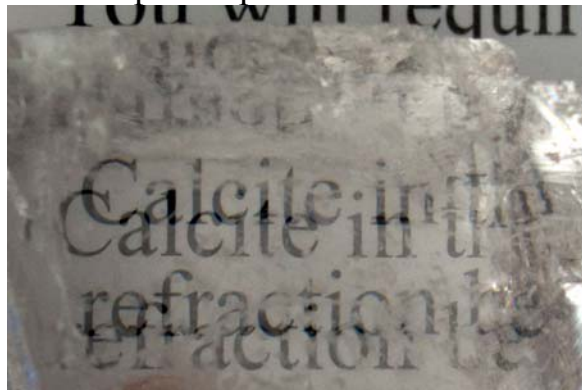


Рис. 3. Раздвоение надписи, рассматриваемой через кристалл исландского шпата.

### Поляризатор. Призма Николя.

Поляризатор – устройство, преобразующее обыкновенный рассеянный свет в поляризованный, колебания которого осуществляются в одной плоскости. Как уже говорилось, знание оптических законов и особенностей прохождения лучей света через кристалл кальцита позволили У. Николю в году создать замечательное устройство – поляризатор. Сконструированная им призма – призма Николя – или просто “николь” превратила обычный увеличивающий микроскоп в микроскоп поляризационный, позволяющий изучать оптические свойства кристаллических веществ – минералов и горных пород. Тем самым были открыты широкие исследовательские возможности в области минералогии и петрологии.

Устройство призмы Николя показано на рис. 4. Это кристалл кальцита, сила двойного лучепреломления которого  $n_o - n_e = 0,164$ . Кристалл распилен по диагонали и склеен канадским бальзамом с  $n = 1,536 \pm 0,002$ . С помощью спила и канадского бальзама в нем достигается использование эффекта полного внутреннего отражения на границе двух сред с разными показателями преломления.

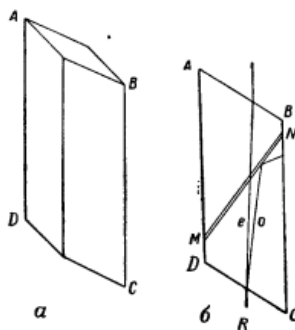


Рис. 4. Устройство призмы Николя.

Луч обыкновенного рассеянного света, войдя в кристалл разлагается на два луча – луч с показателем преломления  $n_o - 1,658$ , гораздо большим  $n_{к.б}$  и луч необыкновенный с  $n_e$  близким к 1,536.

Луч обыкновенный ( $N_o$ ), достигнув канадского бальзама испытывает полное внутреннее отражение и гасится оправой поляризатора. Луч необыкновенный ( $N_e$ ), обладая показателем преломления меньшим, чем у канадского бальзама, пересечет границу раздела при любых углах подхода к этой границе. В результате из призмы выходит только один луч  $N_e$  с одним направлением колебания, т.е. луч поляризованного света.

Призма Николя дорогостоящее, высококачественное, но довольно объемное устройство. В современных условиях ей на смену пришли поляроиды более компактные, но работающие по тому же принципу устройства. Они представляют собой прозрачные пластинки с поливиниловыми пленками. Пленки покрыты слоем мельчайших параллельно ориентированных кристалликов, обладающих способностью поляризовать свет и почти полностью поглощать колебания одного из поляризованных лучей. Поляроиды значительно дешевле исландского шпата. Кроме того, их можно изготовлять практически любого размера, что существенно расширяет возможности по их применению.

В микроскопе используется два поляризатора: нижний николю – поляризатор и верхний николю – анализатор. Плоскости колебаний света в них могут быть установлены взаимно перпендикулярно, параллельно или под различными углами. Чаще всего исследователи пользуются взаимно перпендикулярным расположением поляризованных лучей света. Такое их расположение называется скрещенным (часто говорят - “николи скрещены”).

Одним из наиболее точных методов диагностики оптически анизотропных сред, кристаллов и минералов является изучение их оптических свойств при помощи особого микроскопа, оснащенного поляризационным приспособлением. Наблюдения в нем производятся в поляризованном свете как в параллельном, так и в сходящемся (коноскопическом).

Поляризационный микроскоп широко используется в исследовательских институтах в практике заводских лабораторий благодаря сравнительной простоте работы с ним и высокой точности получаемых результатов. Увеличительная система микроскопа позволяет наблюдать кристаллы размерами до 1 - 2 мкм, что весьма существенно, поскольку минералы и синтетические кристаллы часто обладают мелкозернистой структурой.

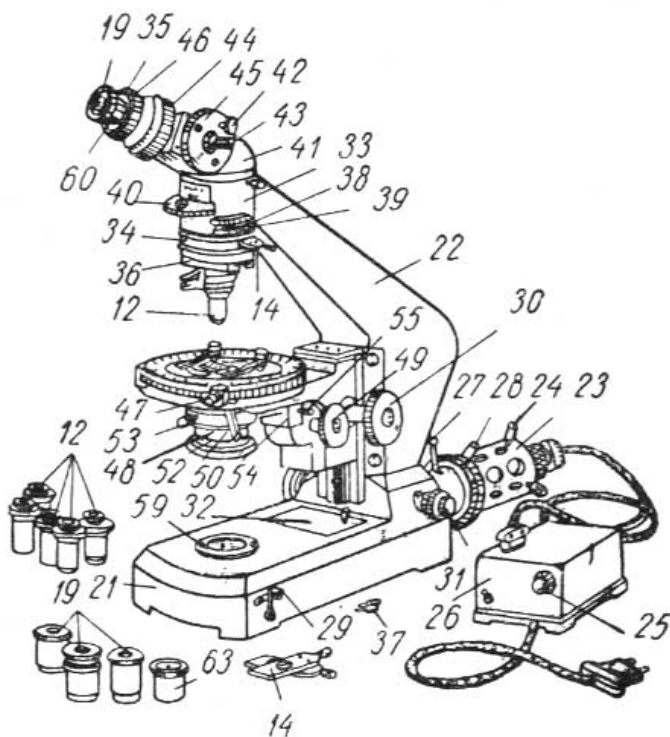
### Устройство поляризационного микроскопа МИН-8

Основными частями поляризационного микроскопа (рис. 5) является станина (22), тубус (41), увеличительная система окуляр (19) и объектив (12), линза Бертрана (45), предметный столик (47), поляризационная система поляризатор (52) и анализатор (38) и осветительная система (23), в которой особо выделяется дополнительная конденсорная линза - линза Лазо (50).

Предметный столик снабжен макрометрическим винтом (кремальерой) для опускания и подъема объекта относительно объектива и микрометрическим винтом для точной фокусировки изображения объекта.

Рис. 5 Микроскоп МИН-8:

12-объектив, 14-компенсационные пластинки, 19-окуляр, 21-основание микроскопа, 22-станина, 23-осветитель, 24-центровочные винты, 25-ручка



для регулировки накала лампы, 26- трансформатор, 27-ручка полевой диафрагмы, 28-винт крепления осветителя, 29-ручка включения дополнительной линзы осветителя, 30-макроевент грубой подачи, 31 микроевент точной фокусировки, 32-крышка люка, 33-тубус микроскопа, 34-кольцевая заслонка, 35-кольцо фокусировки линзы Бертрана, 36-салазки крепления объектива, 37-центровочные ключи, 38-анализатор, 39-ручка поворота анализатора, 40-поворотный диск со светофильтрами, 41-наклонная насадка, 42, 43-центрирующие винты линзы Бертрана, 44-кольцо полевой диафрагмы, 45-штурвал линзы Бертрана, 47-стопорный винт вращающегося стола, 48-корпус конденсора, 49-штурвал перемещения конденсора, 50-рукоятка линзы Лазо, 52-поляризатор, 53-винт крепления конденсора, 54, 55-кронштейн конденсора с винтами крепления, 59-фланец со светофильтром, 63-точечная диафрагма.

*Увеличительная система* микроскопа состоит из двух систем увеличительных линз - объективов и окуляров, которых у микроскопа есть полный набор, дающих увеличение до  $1350\times$ .

*Окуляр* представляет собой систему двух линз, вставленных в цилиндрическую оправу. Окуляр может быть снабжен на расстоянии наилучшего зрения тонкими нитями, сетчатой шкалой или линейной шкалой. Линейный окуляр микрометр имеет шкалу, разделенную на сто частей. Он используется для замера линейных размеров объектов. При подобных измерениях необходима градуировка шкалы окуляр микрометра. Это осуществляется с использованием объект микрометра по методике описанной в работе № 5.

*Объектив* - сложная оптическая система линз. Друг от друга объективы отличаются фокусным расстоянием, а следовательно, и увеличением. Кратность увеличения объектива указывается на его оправе. В зависимости от увеличения объективы характеризуются апертурой  $A=n\cdot\sin\alpha$ , которая также помечена на корпусе объектива.

*Осветительная система* микроскопа состоит из источника света (23), главной ирисовой полевой диафрагмы (27) и конденсора, снабженного линзой Лазо для получения сходящегося света.

*Поляризационная система микроскопа* - поляризатор и анализатор. Поляризационный микроскоп МИН-8 снабжен двумя поляризаторами. Один - поляризатор (52) установлен в нижней части конденсора и снабжен шкалой с градусной мерой. Второй - анализатор (38) установлен между линзой Бертрана и объективом. Он снабжен поворотным рычагом (39) и шкалой с градусной мерой. Поляризатор служит для получения пучка поляризованного света, а анализатор - для исследования этих поляризованных лучей, прошедших через объект.

*Линза Бертрана* расположена под окуляром и составляет с ним дополнительный микроскоп для наблюдения изображений в фокальной плоскости объектива, например интерференционных коноскопических фигур. Между объективом и линзой Бертрана сделана щель для установки компенсационных пластин (14) или кварцевого клина, которые применяются

для компенсации разности хода, возникающей в кристаллах, и определения направления главных показателей преломления.

### **Измерения и обработка результатов. Методика наблюдения кристаллов под микроскопом.**

*Исследование при одном николе (анализатор выключен). Свет параллельный.* Здесь обычно используют малое и среднее увеличение.

При одном николе в параллельном свете проводят следующие исследования.

1. Описание внешней формы кристаллов.
2. Измерение углов огранки.
3. Наблюдение цвета и плеохроизма.
4. Определение размеров кристаллов.
5. Определение толщины шлифа.

*При включенном анализаторе и параллельном свете проводят следующие исследования.*

Разделение образцов на изотропные и анизотропные.

1. Определение силы двулучепреломления по окраске кристаллов.
2. Определение оптического знака удлинения.

*Исследование оптических свойств кристаллов при скрещенных николях. Свет сходящийся. Включена линза Лазо и линза Бертрана.*

Используется большое увеличение и объективы с большой апертурой.

Определяют осность кристаллов и ориентацию осей относительно огранки кристалла.

1. Определяют оптический знак.
2. Измеряют анизотропию показателя преломления.
3. Для двуосных кристаллов измеряют углы между оптическими осями.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ М.: Высшая школа, 1981. - 335 стр.
2. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука. 1976.
3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Изд. Наука, 1970.
4. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд. АН СССР, 1958.
5. Стойбер Р., Морзе С. Определение кристаллов под микроскопом. М.: Мир. 1974.
6. Торопов Н.А., Булак Л.И. Лабораторный практикум по минералогии. Стройиздат. , Ленинград. 1969.

### Лекция №3.

#### Инфракрасно-спектроскопические методы исследований.

Этот метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт так колебаний атомов в молекулах. Колебания подразделяются на валентные (когда в ходе колебания изменяются расстояния между атомами) и колебательные (когда в ходе колебания изменяются углы между связями). Переходы между различными колебательными состояниями в молекулах квантованы, благодаря чему поглощение в ИК-области имеет форму спектра, где каждому колебанию соответствует своя длина волны. Понятно что длина волны для каждого колебания зависит от того какие атомы в нём участвуют, и кроме того она мало зависит от их окружения. То есть для каждой функциональной группы (C=O, O-H, CH<sub>2</sub> и пр) характерны колебания определённой длины волны, точнее говоря даже для каждой группы характерен ряд колебаний (соответственно и полос в ИК-спектре). Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным.

Однако не всё так просто. Во первых метод ИК-спектроскопии не является разделяющим методом, то есть при исследовании какого-либо вещества может оказаться что исследовалась на самом деле смесь нескольких веществ, что конечно сильно исказит результаты расшифровки спектра. Ну и всё ж говорить об однозначной идентификации вещества с помощью метода ИК-спектроскопии не вполне правильно, так как метод скорее позволяет выявить определённые функциональные группы, а не их количество в соединении и их способ связи друг с другом.

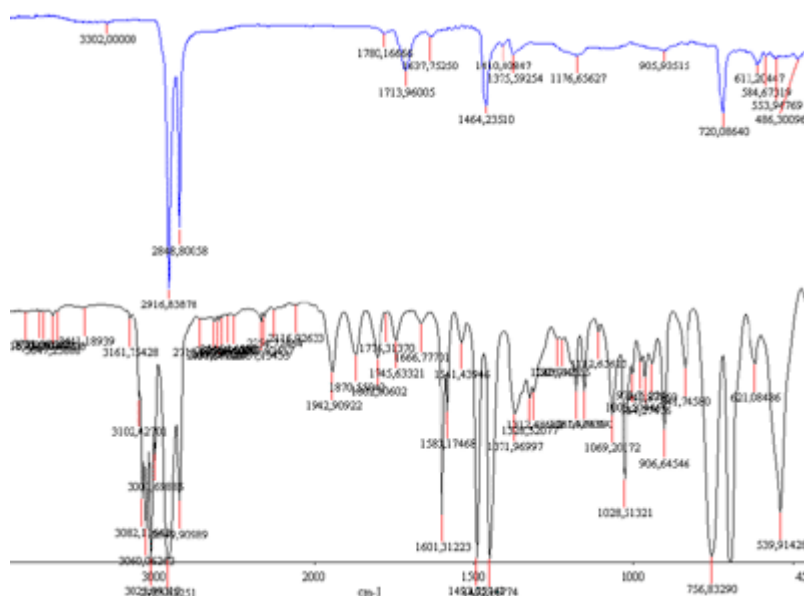
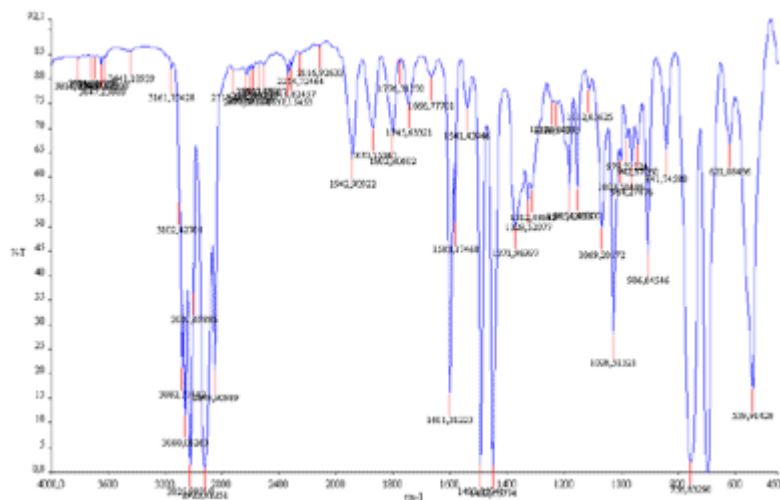


Рис. 6. ИК спектры различных веществ

Рассмотрим ИК-спектрометр с фурье-преобразованием модели «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer. Возможности прибора позволяют проводить сканирование в широком диапазоне ИК-спектра с малым шагом сканирования. Кроме того в программном обеспечении прибора

реализована возможность поиска и идентификации вещества по ИК-спектрам с помощью библиотек ИК-спектров. Идентификации в данном случае проводится программным обеспечением прибора и основана по всей видимости на количественном обчёте и сравнении ИК-спектров.



В повседневной практике метод ИК-спектроскопии используется при проведении исследований стекольных, полимерных материалов, волокон, лакокрасочных покрытий, наркотических средств (при идентификации наполнителя в качестве которого часто выступают углеводы в том числе полисахариды), глазурей. Особенно метод незаменим при исследовании смазочных материалов, тем что даёт возможность одновременного определения природы как основы смазочного материала, так и возможных добавок (присадок) к этой основе.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК области, т.е. в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основном электронного состояния изучаемой системы (см. Колебательные спектры). Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геом. строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры. Основном части классического спектрофотометра - источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора

применяют призмы из различных материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракционной решетки. Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения (сканирование) осуществляется поворотом призмы или решетки. Источники излучения - накаливаемые электрическим током стержни из различных материалов. Приемники: чувствительные термопары, металлические и полупроводниковые термосопротивления (болометры) и газовые термопреобразователи, нагрев стенки сосуда которых приводит к нагреву газа и изменению его давления, которое фиксируется. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой. Достоинства приборов классической схемы: простота конструкции, относит. дешевизна. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что сильно затрудняет работу в далекой ИК области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до  $0,1 \text{ см}^{-1}$ ), длительная (в течение минут) регистрация спектров.

В фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основным элемент - интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонич. составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ. Достоинства фурье-спектрометра: высокое отношение сигнал : шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до  $0,001 \text{ см}^{-1}$ ). Недостатки: сложность изготовления и высокая стоимость.

Все спектрофотометры снабжаются ЭВМ, которые производят первичную обработку спектров: накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фона и спектра сравнения (спектра растворителя), изменение масштаба записи, вычисление экспериментальных спектральных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др.

Кюветы для ИК спектрофотометров изготавливают из прозрачных в ИК области материалов. В качестве растворителей используют обычно  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , тетрахлорэтилен, вазелиновое масло. Твердые образцы часто измельчают, смешивают с порошком KBr и прессуют таблетки. Для работы с агрессивными жидкостями и газами применяют спец. защитные напыления (Ge, Si) на окна кювет. Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом. В случае слабо поглощающих веществ (разреженные газы и др.) применяют многоходовые кюветы, в которых длина оптического пути достигает сотен метров благодаря многократным отражениям от системы параллельных зеркал. Большое распространение получил метод матричной изоляции, при



котором исследуемый газ смешивают с аргоном. а затем смесь замораживают. В результате полуширина полос поглощения резко уменьшается и спектр получается более контрастным. Применение спец. микроскопической техники позволяет работать с объектами очень малых размеров (доли мм). Для регистрации спектров поверхности твердых тел применяют метод нарушенного полного внутреннего отражения. Он основан на поглощении поверхностным слоем вещества энергии электромагного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью.

Инфракрасную спектроскопию широко применяют для анализа смесей и идентификация чистых веществ. Количественный анализ основан на законе Бугера-Ламберта-Бера (см. Абсорбционная спектроскопия), т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе. При этом о кол-ве вещества судят не по отд. полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4-5), то удастся математически выделить их спектры даже при значит. перекрывании последних. Погрешность количеств. анализа, как правило, составляет доли процента. Идентификация чистых веществ производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматич. сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ. Характерные области поглощения ИК излучения наиб. часто встречающихся функц. групп хим. соед. приведены в табл. на форзаце в конце тома.

Для идентификации новых веществ (молекулы которых могут содержать до 100 атомов. применяют системы искусств. интеллекта. В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются мол. структуры, затем строятся их теоретич. спектры, которые сравниваются с эксперим. данными.

Исследование строения молекул и др. объектов методами инфракрасной спектроскопии подразумевает получение сведений о параметрах мол. моделей и математически сводится к решению т. наз. обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с помощью спец. теории спектральных кривых к экспериментальным. Параметрами мол. моделей служат массы составляющих систему атомов. длины связей, валентные и торсионные углы, характеристики потенциальной поверхности (силовые постоянные и др.), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей и др. Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодей., характер хим. связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику хим. реакций, регистрировать короткоживущие (время жизни до  $10^{-6}$  с) частицы, уточнять отдельные геом. параметры, получать данные для вычисления термодинамич. ф-ций и др. Необходимый

этап таких исследований - интерпретация спектров, т.е. установление формы нормальных колебаний, распределения колебат. энергии по степеням свободы, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности.

Расчеты спектров молекул, содержащих до 100 атомов. в т.ч. полимеров, выполняются с помощью ЭВМ. При этом необходимо знать характеристики мол. моделей (силовые постоянные, электрооптич. параметры и др.), которые находят решением соответствующих обратных спектральных задач или квантовохим. расчетами. И в том, и в другом случае обычно удается получать данные для молекул, содержащих атомы лишь первых четырех периодов периодич. системы. Поэтому инфракрасная спектроскопия как метод изучения строения молекул получила наиб. распространение в орг. и элементоорг. химии. В отд. случаях для газов в ИК области удастся наблюдать вращат. структуру колебат. полос. Это позволяет рассчитывать дипольные моменты и геом. параметры молекул, уточнять силовые постоянные и т.д.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Колебания молекул, 2 изд., М., 1972;
2. Эляшберг М. Е., Грибов Л. А., Серов В. В., Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ, М., 1980;
3. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения и тенденции, под ред. А. Барнса, В. Дж. Орвил-Томаса, пер. с англ., М., 1981;
4. Смит А., Прикладная инфракрасная спектроскопия, пер. с англ., М., 1982;
5. Вилков Л. В., Пентин Ю. А., Физические методы исследования в химии, М., 1987;
6. The Sadtler standard spectra. Infrared grating spectra, v. 1-79, Phil., 1966-85;
7. "Documentation of molecular spectroscopy - DMS"; Infrared spectra of organic compounds, № 1-23560 of spectral cards, Weinheim, 1956-71 © Л. А. Грибов.

### РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Рентгеновское излучение было открыто немецким физиком В. Рентгеном (1845-1923). Его имя увековечено и в некоторых других физических терминах, связанных с этим излучением: рентгеном называется международная единица дозы ионизирующего излучения; снимок, сделанный в рентгеновском аппарате, называется рентгенограммой; область радиологической медицины, в которой используются рентгеновские лучи для диагностики и лечения заболеваний, называется рентгенологией. Рентген открыл излучение в 1895, будучи профессором физики Вюрцбургского университета. Проводя эксперименты с катодными лучами (потоками электронов в разрядных трубках), он заметил, что расположенный вблизи вакуумной трубки экран, покрытый кристаллическим цианоплатинитом бария, ярко светится, хотя сама трубка закрыта черным картоном. Далее Рентген установил, что проникающая способность обнаруженных им неизвестных лучей, которые он назвал X-лучами, зависит от состава поглощающего материала. Он получил также изображение костей собственной руки, поместив ее между разрядной трубкой с катодными лучами и экраном с покрытием из цианоплатинита бария. За открытием Рентгена последовали эксперименты других исследователей, обнаруживших много новых свойств и возможностей применения этого излучения. Большой вклад внесли М.Лауэ, В.Фридрих и П.Книппинг, продемонстрировавшие в 1912 дифракцию рентгеновского излучения при прохождении его через кристалл; У.Кулидж, который в 1913 изобрел высоковакуумную рентгеновскую трубку с подогретым катодом; Г.Мозли, установивший в 1913 зависимость между длиной волны излучения и атомным номером элемента; Г. и Л. Брэгги, получившие в 1915 г. Нобелевскую премию за разработку основ рентгеноструктурного анализа.

Это невидимое излучение, способное проникать, хотя и в разной степени, во все вещества. Представляет собой электромагнитное излучение с длиной волны порядка  $10^{-8}$  см. Как и видимый свет, рентгеновское излучение вызывает почернение фотопленки. Это его свойство имеет важное значение для медицины, промышленности и научных исследований. Проходя сквозь исследуемый объект и падая затем на фотопленку, рентгеновское излучение изображает на ней его внутреннюю структуру. Поскольку проникающая способность рентгеновского излучения различна для разных материалов, менее прозрачные для него части объекта дают более светлые участки на фотоснимке, чем те, через которые излучение проникает хорошо.

Электроны: энергия электрона связана с длиной волны де-Бройля соотношением  $\varepsilon = h^2/(2m\lambda^2)$ , где  $m = 0,911 \times 10^{-27}$  г – масса электрона.

$$\lambda(\text{\AA}) \approx 12/[\varepsilon(\text{эВ})]^{1/2}$$

Длина волны де-Бройля порядка 1-2 Å соответствует электронам с энергией 30 - 200 эВ.

Глубина проникновения таких электронов около 5 -10 Å.

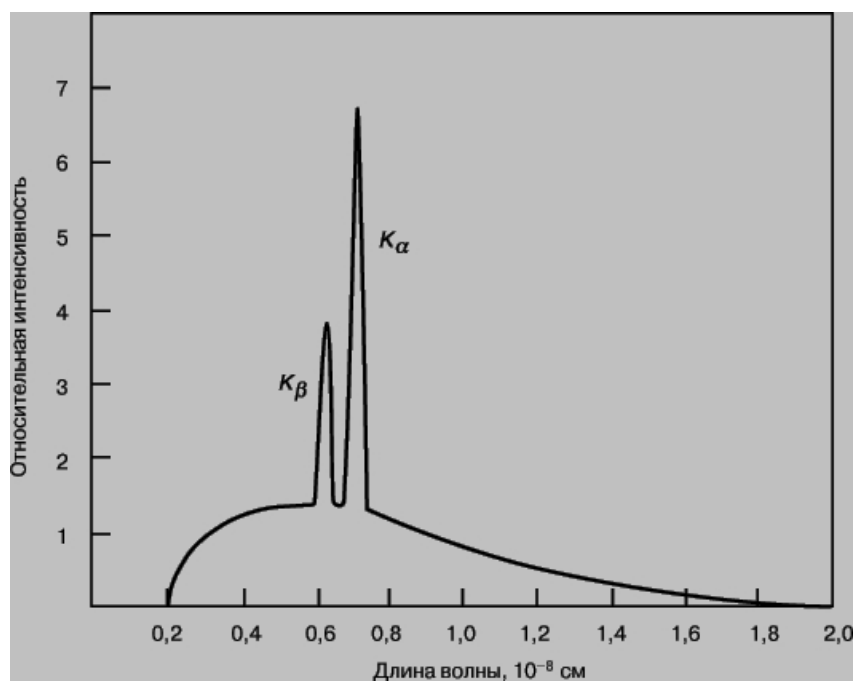
Так, костные ткани менее прозрачны для рентгеновского излучения, чем ткани, из которых состоит кожа и внутренние органы. Поэтому на рентгенограмме кости обозначаются как более светлые участки и более прозрачное для излучения место перелома может быть достаточно легко обнаружено. Рентгеновская съемка используется также в стоматологии для обнаружения кариеса и абсцессов в корнях зубов, а также в промышленности для обнаружения трещин в литье, пластмассах и резинах. Применение рентгеновского излучения при лечении рака основано на том, что оно убивает раковые клетки. Однако оно может оказать нежелательное влияние и на нормальные клетки. Поэтому при таком использовании рентгеновского излучения должна соблюдаться крайняя осторожность. Рентгеновское излучение используется в химии для анализа соединений и в физике для исследования структуры кристаллов.

Пучок рентгеновского излучения, проходя через химическое соединение, вызывает характерное вторичное излучение, спектроскопический анализ которого позволяет химику установить состав соединения. При падении на кристаллическое вещество пучок рентгеновских лучей рассеивается атомами кристалла, давая четкую правильную картину пятен и полос на фотопластинке, позволяющую установить внутреннюю структуру кристалла.

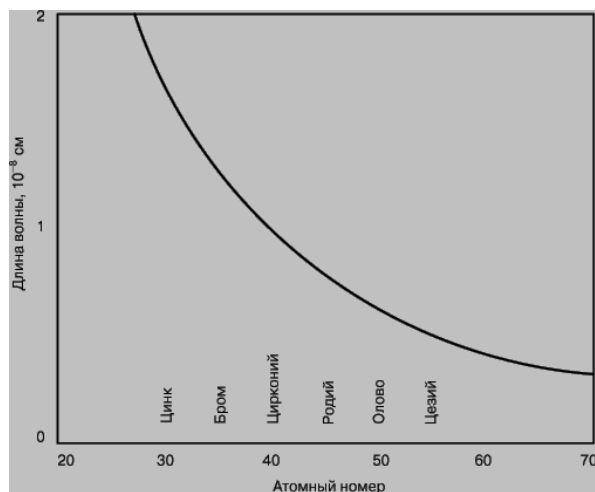
## ПОЛУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рентгеновское излучение возникает при взаимодействии электронов, движущихся с большими скоростями, с веществом. Когда электроны соударяются с атомами какого-либо вещества, они быстро теряют свою кинетическую энергию. При этом большая ее часть переходит в тепло, а небольшая доля, обычно менее 1%, преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Эта энергия высвобождается в форме квантов - частиц, называемых фотонами, которые обладают энергией, но масса покоя которых равна нулю. Рентгеновские фотоны различаются своей энергией, обратно пропорциональной их длине волны. При обычном способе получения рентгеновского излучения получают широкий диапазон длин волн, который называют рентгеновским спектром. В спектре присутствуют ярко выраженные компоненты, как это показано на рис. 7. Широкий "континуум" называют непрерывным спектром или белым излучением. Налагающиеся на

него острые пики называются характеристическими рентгеновскими линиями испускания. Хотя весь спектр есть результат столкновений электронов с веществом, механизмы возникновения его широкой части и линий разные. Вещество состоит из большого числа атомов, каждый из которых имеет ядро, окруженное электронными оболочками, причем каждый электрон в оболочке атома данного элемента занимает некоторый дискретный уровень энергии. Обычно эти оболочки, или энергетические уровни, обозначают символами К, L, М и т.д., начиная от ближайшей к ядру оболочки. Когда налетающий электрон, обладающий достаточно большой энергией, соударяется с одним из связанных с атомом электронов, он выбивает этот электрон с его оболочки. Опустевшее место занимает другой электрон с оболочки, которой соответствует большая энергия. Этот последний отдает избыток энергии, испуская рентгеновский фотон. Поскольку электроны оболочек имеют дискретные значения энергии, возникающие рентгеновские фотоны тоже обладают дискретным спектром. Этому соответствуют острые пики для определенных длин волн, конкретные значения которых зависят от элемента-мишени. Характеристические линии образуют К-, L- и М-серии, в зависимости от того, с какой оболочки (К, L или М) был удален электрон. Соотношение между длиной волны рентгеновского излучения и атомным номером называется законом Мозли (рис. 8).



*Рис.7. ОБЫЧНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР состоит из непрерывного спектра (континуума) и характеристических линий (острые пики). Линии  $K/\alpha$  и  $K/\beta$  возникают вследствие взаимодействий ускоренных электронов с электронами внутренней К-оболочки.*



*Рис. 8. ДЛИНА ВОЛНЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, испускаемого химическими элементами, зависит от атомного номера элемента. Кривая соответствует закону Мозли: чем больше атомный номер элемента, тем меньше длина волны характеристической линии.*

Если электрон наталкивается на относительно тяжелое ядро, то он тормозится, а его кинетическая энергия выделяется в виде рентгеновского фотона примерно той же энергии. Если же он пролетит мимо ядра, то потеряет лишь часть своей энергии, а остальную будет передавать попадающим на его пути другим атомам. Каждый акт потери энергии ведет к излучению фотона с какой-то энергией. Возникает непрерывный рентгеновский спектр, верхняя граница которого соответствует энергии самого быстрого электрона.

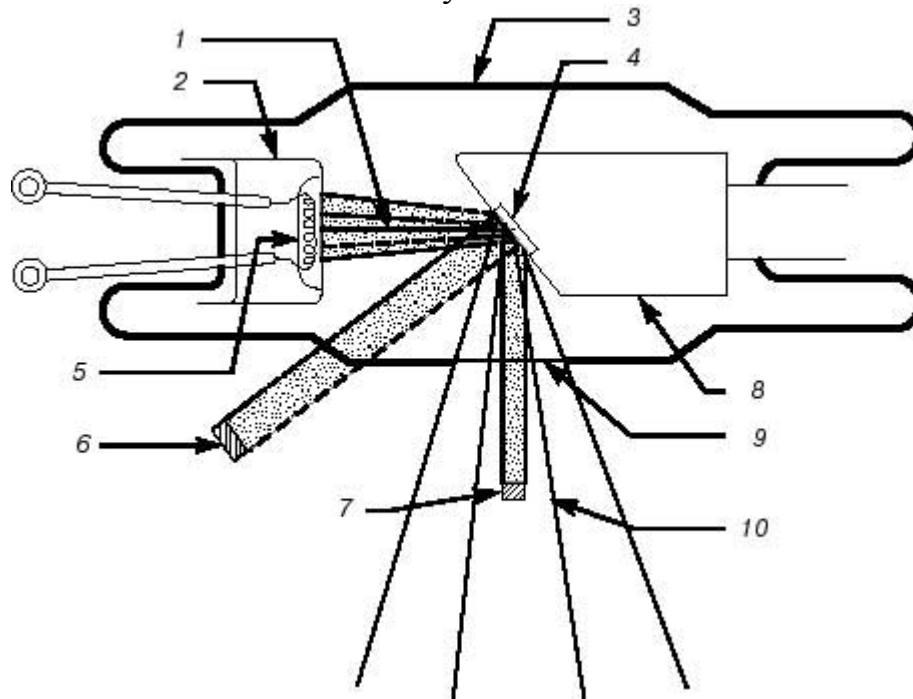
Таков механизм образования непрерывного спектра, а максимальная энергия (или минимальная длина волны), фиксирующая границу непрерывного спектра, пропорциональна ускоряющему напряжению, которым определяется скорость налетающих электронов. Спектральные линии характеризуют материал бомбардируемой мишени, а непрерывный спектр определяется энергией электронного пучка и практически не зависит от материала мишени.

Рентгеновское излучение можно получать не только электронной бомбардировкой, но и облучением мишени рентгеновским же излучением от другого источника. В этом случае, однако, большая часть энергии падающего пучка переходит в характеристический рентгеновский спектр и очень малая ее доля приходится на непрерывный. Очевидно, что пучок падающего рентгеновского излучения должен содержать фотоны, энергия которых достаточна для возбуждения характеристических линий бомбардируемого элемента. Высокий процент энергии, приходящейся на характеристический спектр, делает такой способ возбуждения рентгеновского излучения удобным для научных исследований.

### **Рентгеновские трубки.**

Чтобы получать рентгеновское излучение за счет взаимодействия электронов с веществом, нужно иметь источник электронов, средства их ускорения до больших скоростей и мишень, способную выдерживать

электронную бомбардировку и давать рентгеновское излучение нужной интенсивности. Устройство, в котором все это есть, называется рентгеновской трубкой. Ранние исследователи пользовались "глубоко вакуумированными" трубками типа современных газоразрядных. Вакуум в них был не очень высоким. В газоразрядных трубках содержится небольшое количество газа, и когда на электроды трубки подается большая разность потенциалов, атомы газа превращаются в положительные и отрицательные ионы. Положительные движутся к отрицательному электроду (катоду) и, падая на него, выбивают из него электроны, а они, в свою очередь, движутся к положительному электроду (аноду) и, бомбардируя его, создают поток рентгеновских фотонов. В современной рентгеновской трубке, разработанной Кулиджем (рис. 9), источником электронов является вольфрамовый катод, нагреваемый до высокой температуры. Электроны ускоряются до больших скоростей высокой разностью потенциалов между анодом (или антикатодом) и катодом. Поскольку электроны должны достичь анода без столкновений с атомами, необходим очень высокий вакуум, для чего нужно хорошо откачать трубку. Этим также снижаются вероятность ионизации оставшихся атомов газа и обусловленные ею побочные токи.



*Рис. 9. РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА КУЛИДЖА. При бомбардировке электронами вольфрамовой антикатод испускает характеристическое рентгеновское излучение. Поперечное сечение рентгеновского пучка меньше реально облучаемой площади. 1 - электронный пучок; 2 - катод с фокусирующим электродом; 3 - стеклянная оболочка (трубка); 4 - вольфрамовая мишень (антикатод); 5 - нить накала катода; 6 - реально облучаемая площадь; 7 - эффективное фокальное пятно; 8 - медный анод; 9 - окно; 10 - рассеянное рентгеновское излучение.*

Электроны фокусируются на аноде с помощью электрода особой формы, окружающего катод. Этот электрод называется фокусирующим и вместе с катодом образует "электронный прожектор" трубки. Подвергаемый

электронной бомбардировке анод должен быть изготовлен из тугоплавкого материала, поскольку большая часть кинетической энергии бомбардирующих электронов превращается в тепло. Кроме того, желательно, чтобы анод был из материала с большим атомным номером, т.к. выход рентгеновского излучения растет с увеличением атомного номера. В качестве материала анода чаще всего выбирается вольфрам, атомный номер которого равен 74. Конструкция рентгеновских трубок может быть разной в зависимости от условий применения и предъявляемых требований.

## **ОБНАРУЖЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Все методы обнаружения рентгеновского излучения основаны на их взаимодействии с веществом. Детекторы могут быть двух видов: те, которые дают изображение, и те, которые его не дают. К первым относятся устройства рентгеновской флюорографии и рентгеноскопии, в которых пучок рентгеновского излучения проходит через исследуемый объект, а прошедшее излучение попадает на люминесцентный экран или фотопленку. Изображение возникает благодаря тому, что разные части исследуемого объекта поглощают излучение по-разному - в зависимости от толщины вещества и его состава. В детекторах с люминесцентным экраном энергия рентгеновского излучения превращается в непосредственно наблюдаемое изображение, а в рентгенографии оно регистрируется на чувствительной эмульсии и его можно наблюдать лишь после проявления пленки. Ко второму типу детекторов относятся самые разнообразные устройства, в которых энергия рентгеновского излучения преобразуется в электрические сигналы, характеризующие относительную интенсивность излучения. Сюда входят ионизационные камеры, счетчик Гейгера, пропорциональный счетчик, сцинтилляционный счетчик и некоторые специальные детекторы на основе сульфида и селенида кадмия. В настоящее время наиболее эффективными детекторами можно считать сцинтилляционные счетчики, хорошо работающие в широком диапазоне энергий. Детектор выбирается с учетом условий задачи. Например, если нужно точно измерить интенсивность дифрагированного рентгеновского излучения, то применяются счетчики, позволяющие произвести измерения с точностью до долей процента. Если же нужно зарегистрировать очень много дифрагированных пучков, то целесообразно пользоваться рентгеновской пленкой, хотя в этом случае определить интенсивность с той же точностью невозможно.

## **РЕНТГЕНОВСКАЯ И ГАММА-ДЕФЕКТОСКОПИЯ**

Одно из наиболее распространенных применений рентгеновского излучения в промышленности - контроль качества материалов и дефектоскопия. Рентгеновский метод является неразрушающим, так что проверяемый материал, если он найден удовлетворяющим необходимым требованиям, может затем использоваться по назначению. И рентгеновская, и гамма-дефектоскопия основаны на проникающей способности рентгеновского излучения и особенностях его поглощения в материалах. Проникающая способность определяется энергией рентгеновских фотонов,



которая зависит от ускоряющего напряжения в рентгеновской трубке. Поэтому толстые образцы и образцы из тяжелых металлов, таких, например, как золото и уран, требуют для их исследования рентгеновского источника с более высоким напряжением, а для тонких образцов достаточно источника и с более низким напряжением. Для гамма-дефектоскопии очень крупных отливок и крупного проката применяются бетатроны и линейные ускорители, ускоряющие частицы до энергий 25 МэВ и более. Поглощение рентгеновского излучения в материале зависит от толщины поглотителя  $d$  и коэффициента поглощения  $m$  и определяется формулой  $I = I_0 e^{-md}$ , где  $I$  - интенсивность излучения, прошедшего через поглотитель,  $I_0$  - интенсивность падающего излучения, а  $e = 2,718$  - основание натуральных логарифмов. Для данного материала при данной длине волны (или энергии) рентгеновского излучения коэффициент поглощения является константой. Но излучение рентгеновского источника не является монохроматичным, а содержит широкий спектр длин волн, вследствие чего поглощение при одной и той же толщине поглотителя зависит от длины волны (частоты) излучения. Рентгеновское излучение широко применяется во всех отраслях промышленности, связанных с обработкой металлов давлением. Оно также применяется для контроля артиллерийских стволов, пищевых продуктов, пластмасс, для проверки сложных устройств и систем в электронной технике. (Для аналогичных целей применяется и нейтронография, в которой вместо рентгеновского излучения используются нейтронные пучки.) Рентгеновское излучение применяется и для других задач, например, для исследования полотен живописи с целью установления их подлинности или для обнаружения добавочных слоев краски поверх основного слоя.

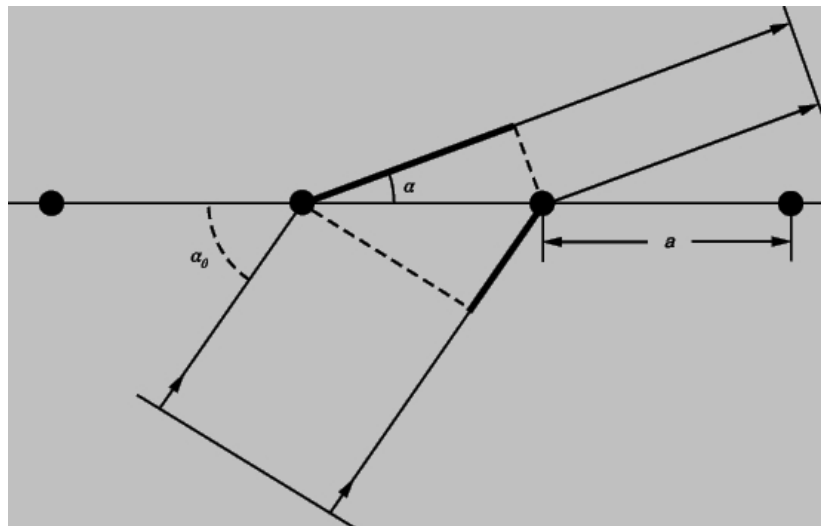
## **ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Дифракция рентгеновского излучения дает важную информацию о твердых телах - их атомной структуре и форме кристаллов, а также о жидкостях, аморфных телах и больших молекулах. Дифракционный метод применяется также для точного (с погрешностью менее  $10^{-5}$ ) определения межатомных расстояний, выявления напряжений и дефектов и для определения ориентации монокристаллов. По дифракционной картине можно идентифицировать неизвестные материалы, а также обнаружить присутствие в образце примесей и определить их. Значение рентгеновского дифракционного метода для прогресса современной физики трудно переоценить, поскольку современное понимание свойств материи основано в конечном счете на данных о расположении атомов в различных химических соединениях, о характере связей между ними и о дефектах структуры. Главным инструментом получения этой информации является дифракционный рентгеновский метод. Рентгеновская дифракционная кристаллография крайне важна для определения структур сложных больших молекул, таких, как молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) - генетического материала живых организмов. Сразу после открытия рентгеновского излучения научный и медицинский интерес был сконцентрирован как на способности этого излучения проникать сквозь тела,

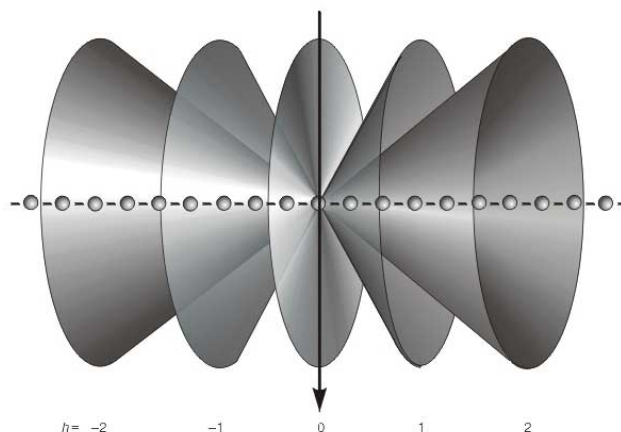
так и на его природе. Эксперименты по дифракции рентгеновского излучения на щелях и дифракционных решетках показывали, что оно относится к электромагнитному излучению и имеет длину волны порядка  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  см. Еще раньше ученые, в частности У.Барлоу, догадывались, что правильная и симметричная форма естественных кристаллов обусловлена упорядоченным размещением атомов, образующих кристалл. В некоторых случаях Барлоу удалось правильно предсказать структуру кристалла. Величина предсказываемых межатомных расстояний составляла  $10^{-8}$  см. То, что межатомные расстояния оказались порядка длины волны рентгеновского излучения, в принципе позволяло наблюдать их дифракцию. В результате возник замысел одного из самых важных экспериментов в истории физики. М.Лауэ организовал экспериментальную проверку этой идеи, которую провели его коллеги В. Фридрих и П. Книппинг. В 1912 они втроем опубликовали свою работу о результатах дифракции рентгеновского излучения.

Принципы дифракции рентгеновского излучения. Чтобы понять явление дифракции рентгеновского излучения, нужно рассмотреть по порядку: во-первых, спектр рентгеновского излучения, во-вторых, природу кристаллической структуры и, в-третьих, само явление дифракции. Как уже говорилось выше, характеристическое рентгеновское излучение состоит из серий спектральных линий высокой степени монохроматичности, определяемых материалом анода. С помощью фильтров можно выделить наиболее интенсивные из них. Поэтому, выбрав соответствующим образом материал анода, можно получить источник почти монохроматического излучения с очень точно определенным значением длины волны. Длины волн характеристического излучения обычно лежат в диапазоне от 2,285 для хрома до 0,558 для серебра (значения для различных элементов известны с точностью до шести значащих цифр). Характеристический спектр накладывается на непрерывный "белый" спектр значительно меньшей интенсивности, обусловленный торможением в аноде падающих электронов. Таким образом, от каждого анода можно получить два типа излучения: характеристическое и тормозное, каждое из которых играет по-своему важную роль. Атомы в кристаллической структуре располагаются с правильной периодичностью, образуя последовательность одинаковых ячеек - пространственную решетку. Некоторые решетки (например, для большинства обычных металлов) довольно просты, а другие (например, для молекул белков) весьма сложны. Для кристаллической структуры характерно следующее: если от некоторой заданной точки одной ячейки сместиться к соответствующей точке соседней ячейки, то обнаружится точно такое же атомное окружение. И если некоторый атом расположен в той или иной точке одной ячейки, то в эквивалентной ей точке любой соседней ячейки будет находиться такой же атом. Этот принцип строго справедлив для совершенного, идеально упорядоченного кристалла. Однако многие кристаллы (например, металлические твердые растворы) являются в той или иной степени неупорядоченными, т.е. кристаллографически эквивалентные места могут быть заняты разными атомами. В этих случаях определяется не положение каждого атома, а лишь положение атома, "статистически

усредненного" по большому количеству частиц (или ячеек). Показано, что если волны (например, звук, свет, рентгеновское излучение) проходят через небольшую щель или отверстие, то последние могут рассматриваться как вторичный источник волн, а изображение щели или отверстия состоит из чередующихся светлых и темных полос. Далее, если имеется периодическая структура из отверстий или щелей, то в результате усиливающей и ослабляющей интерференции лучей, идущих от разных отверстий, возникает четкая дифракционная картина. Дифракция рентгеновского излучения - это коллективное явление рассеяния, при котором роль отверстий и центров рассеяния играют периодически расположенные атомы кристаллической структуры. Взаимное усиление их изображений при определенных углах дает дифракционную картину, аналогичную той, которая возникла бы при дифракции света на трехмерной дифракционной решетке. Рассеяние происходит благодаря взаимодействию падающего рентгеновского излучения с электронами в кристалле. Вследствие того, что длина волны рентгеновского излучения того же порядка, что и размеры атома, длина волны рассеянного рентгеновского излучения та же, что и падающего. Этот процесс является результатом вынужденных колебаний электронов под действием падающего рентгеновского излучения. Рассмотрим теперь атом с облаком связанных электронов (окружающих ядро), на который падает рентгеновское излучение. Электроны во всех направлениях одновременно рассеивают падающее и испускают собственное рентгеновское излучение той же длины волны, хотя и разной интенсивности. Интенсивность рассеянного излучения связана с атомным номером элемента, т.к. атомный номер равен числу орбитальных электронов, которые могут участвовать в рассеянии. (Эта зависимость интенсивности от атомного номера рассеивающего элемента и от направления, в котором измеряется интенсивность, характеризуется атомным фактором рассеяния, который играет чрезвычайно важную роль в анализе структуры кристаллов.) Выберем в кристаллической структуре линейную цепочку атомов, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, и рассмотрим их дифракционную картину. Уже отмечалось, что рентгеновский спектр складывается из непрерывной части ("континуума") и набора более интенсивных линий, характеристических для того элемента, который является материалом анода. Допустим, мы отфильтровали непрерывный спектр и получили почти монохроматический пучок рентгеновского излучения, направленный на нашу линейную цепочку атомов. Условие усиления (усиливающей интерференции) выполняется, если разность хода волн, рассеянных соседними атомами, кратна длине волны. Если пучок падает под углом  $\alpha_0$  к линии атомов, разделенных интервалами  $a$  (период), то для угла дифракции  $\alpha$  разность хода, соответствующая усилению, запишется в виде  $a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны, а  $h$  - целое число (рис. 10 и 11).



*Рис. 10.. УСИЛЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА происходит, когда разность хода волн, рассеянных соседними атомами, равна целому кратному длины волны. Здесь  $\alpha_0$  - угол падения,  $\alpha$  - угол дифракции,  $a$  - расстояние между атомами.*



*Рис. 11. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЛАУЭ при каждом значении  $h$  можно представить в виде семейства конусов, общая ось которых направлена по кристаллографической оси (для двух других осей можно нарисовать сходные картины). На уравнениях Лауэ основан эффективный метод исследования кристаллических структур.*

Чтобы распространить этот подход на трехмерный кристалл, необходимо лишь выбрать ряды атомов по двум другим направлениям в кристалле и решить совместно полученные таким образом три уравнения для трех кристаллических осей с периодами  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Два других уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda, \\ a(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= \chi\lambda. \end{aligned}$$

Это - три фундаментальных уравнения Лауэ для дифракции рентгеновского излучения, причем числа  $h$ ,  $k$  и  $c$  - индексы Миллера для плоскости дифракции. Рассматривая любое из уравнений Лауэ, например первое, можно заметить, что, поскольку  $a$ ,  $\alpha_0$ ,  $l$  - константы, а  $h = 0, 1, 2, \dots$ , его решение

можно представить в виде набора конусов с общей осью  $a$  (рис. 5). То же самое верно для направлений  $b$  и  $c$ . В общем случае трехмерного рассеяния (дифракция) три уравнения Лауэ должны иметь общее решение, т.е. три дифракционных конуса, расположенных на каждой из осей, должны пересекаться; общая линия пересечения показана на рис. 12. Совместное решение уравнений приводит к закону Брэгга - Вульфа:

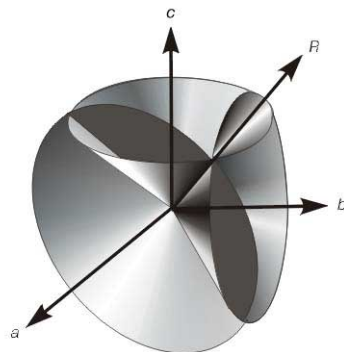
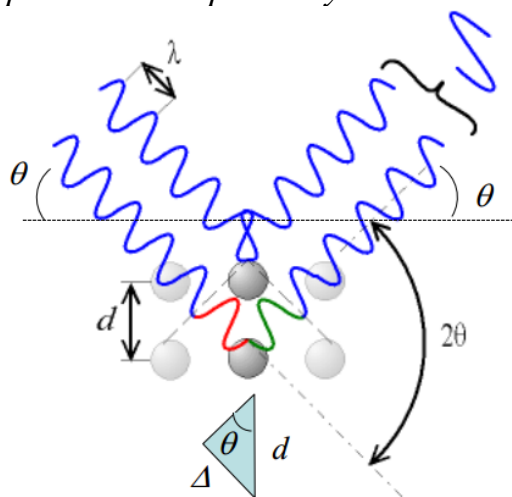


Рис. 12. ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЛАУЭ соответствует пересечению трех конусов с осями  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , имеющих общую прямую  $R$ .



Формула Брэгга-Вульфа  
для максимумов  
интенсивности:

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

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

**Условия применимости:**

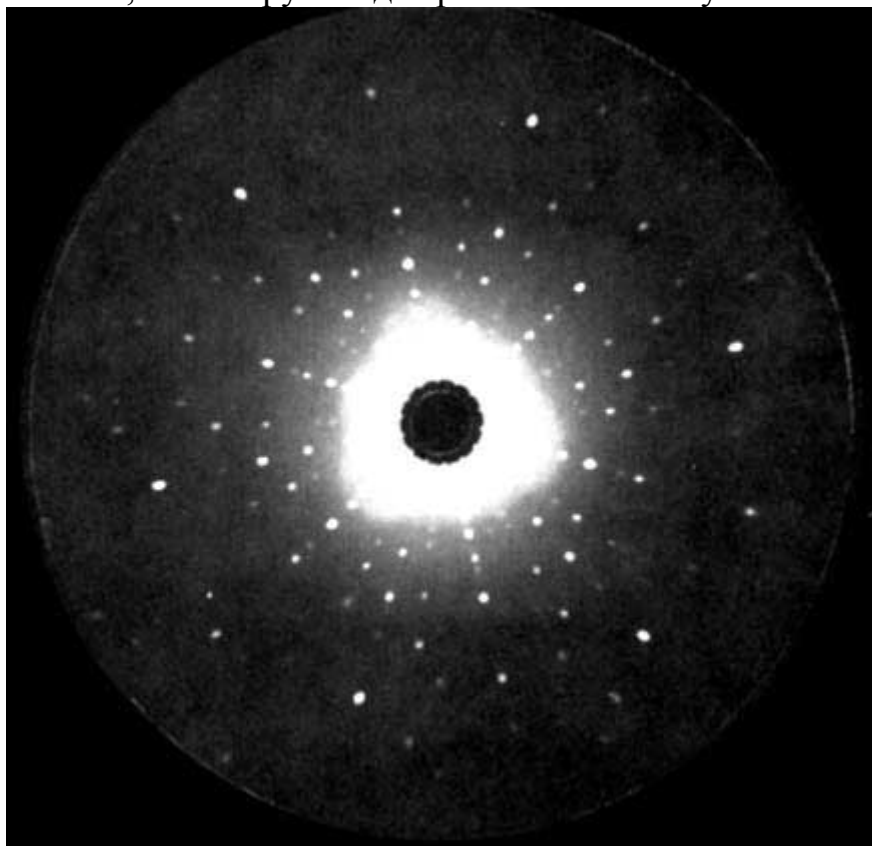
- 1) Безграничный идеальный кристалл;
- 2) показатель преломления  $= 1$ .

где  $d$  - расстояние между плоскостями с индексами  $h$ ,  $k$  и  $c$  (период),  $n = 1, 2, \dots$  - целые числа (порядок дифракции), а  $\theta$  - угол, образуемый падающим пучком (а также и дифрагирующим) с плоскостью кристалла, в которой происходит дифракция.

Анализируя уравнение закона Брэгга - Вульфа для монокристалла, расположенного на пути монохроматического пучка рентгеновского излучения, можно заключить, что дифракцию непросто наблюдать, т.к. величины  $l$  и  $q$  фиксированы, а  $\sin q < 1$ . При таких условиях, чтобы имела место дифракция для рентгеновского излучения с длиной волны  $l$ , плоскость кристалла с периодом  $d$  должна быть повернута на правильный угол  $q$ . Для того чтобы реализовать это маловероятное событие, применяются различные методики.

## МЕТОДЫ ДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА

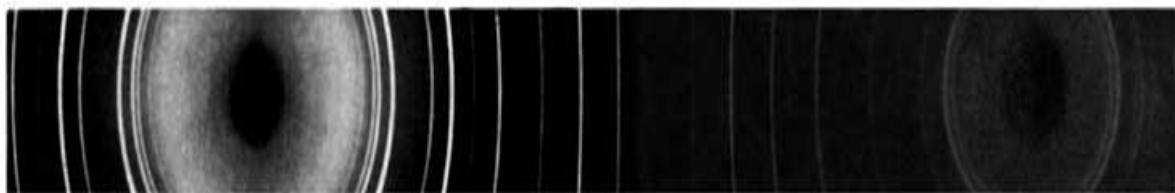
**Метод Лауэ.** В методе Лауэ применяется непрерывный "белый" спектр рентгеновского излучения, которое направляется на неподвижный монокристалл. Для конкретного значения периода  $d$  из всего спектра автоматически выбирается соответствующее условию Брэгга - Вульфа значение длины волны. Получаемые таким образом лауэграммы дают возможность судить о направлениях дифрагированных пучков и, следовательно, об ориентациях плоскостей кристалла, что позволяет также сделать важные выводы относительно симметрии, ориентации кристалла и наличия в нем дефектов. При этом, однако, утрачивается информация о пространственном периоде  $d$ . На рис. 13 приводится пример лауэграммы. Рентгеновская пленка располагалась со стороны кристалла, противоположной той, на которую падал рентгеновский пучок из источника.



*Рис. 13. ЛАУЭГРАММА. Через неподвижный кристалл пропускается рентгеновское излучение широкого спектрального диапазона. Дифракционным пучкам соответствуют пятна на лауэграмме.*

**Метод Дебая - Шеррера (для поликристаллических образцов).** В отличие от предыдущего метода, здесь используется монохроматическое излучение ( $\lambda = \text{const}$ ), а варьируется угол  $\varphi$ . Это достигается использованием поликристаллического образца, состоящего из многочисленных мелких кристаллитов случайной ориентации, среди которых имеются и удовлетворяющие условию Брэгга - Вульфа. Дифрагированные пучки образуют конусы, ось которых направлена вдоль пучка рентгеновского излучения. Для съемки обычно используется узкая полоска рентгеновской пленки в цилиндрической кассете, а рентгеновские лучи распространяются

по диаметру через отверстия в пленке. Полученная таким образом дебаеграмма (рис. 13) содержит точную информацию о периоде  $d$ , т.е. о структуре кристалла, но не дает информации, которую содержит лауэграмма. Поэтому оба метода взаимно дополняют друг друга. Рассмотрим некоторые применения метода Дебая - Шеррера.



*Рис. 14. ДЕБАЕГРАММА получается путем пропускания рентгеновского излучения через поликристаллический образец. Каждая линия обусловлена дифракцией рентгеновского излучения на одной конкретной плоскости атомов образца.*

Идентификация химических элементов и соединений. По определенному из дебаеграммы углу  $\varphi$  можно вычислить характерное для данного элемента или соединения межплоскостное расстояние  $d$ . В настоящее время составлено множество таблиц значений  $d$ , позволяющих идентифицировать не только тот или иной химический элемент или соединение, 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.

**Анализ напряжений.** По измеренной разнице межплоскостных расстояний для разных направлений в кристаллах можно, зная модуль упругости материала, с высокой точностью вычислять малые напряжения в нем.

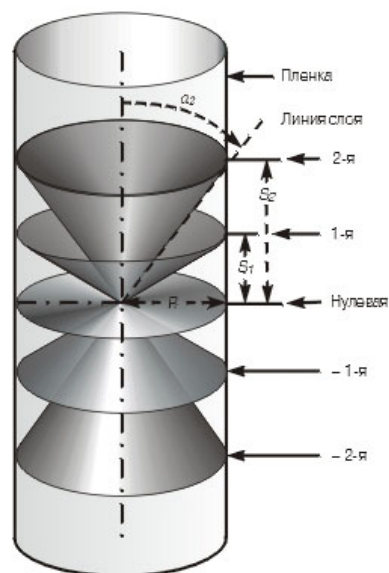
**Исследования преимущественной ориентации в кристаллах.** Если малые кристаллиты в поликристаллическом образце ориентированы не совсем случайным образом, то кольца на дебаеграмме будут иметь разную интенсивность. При наличии резко выраженной преимущественной ориентации максимумы интенсивности концентрируются 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.

**Исследование размеров зерен.** 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  $\varphi$ . 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 в диапазоне  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  см.

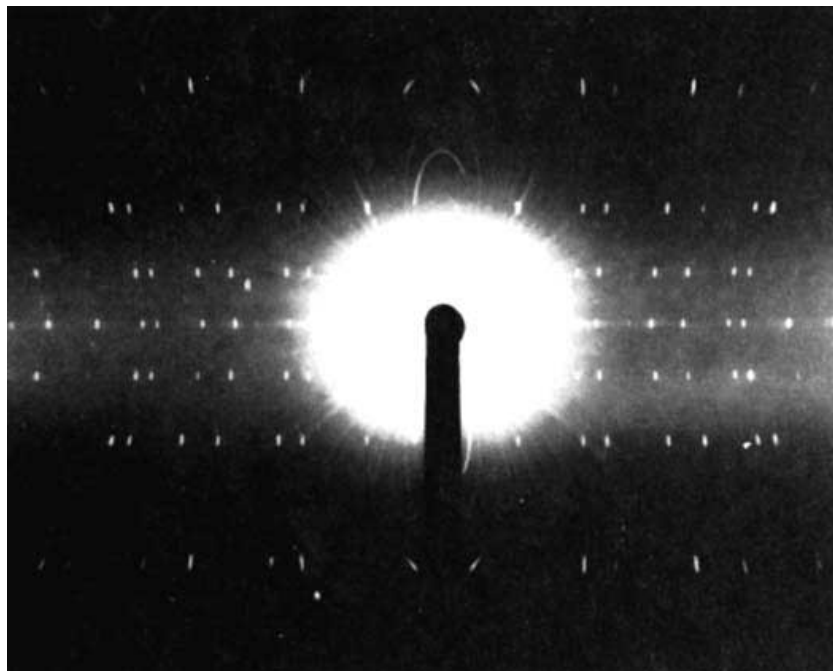
### Методы для монокристаллов.

Чтобы дифракция на кристалле давала информацию не только о пространственном периоде, но и об ориентации каждой совокупности дифрагирующих плоскостей, используются методы вращающегося монокристалла. На кристалл падает монохроматический пучок рентгеновского излучения. Кристалл вращается вокруг главной оси, для которой выполняются уравнения Лауэ. При этом изменяется угол  $\varphi$ , входящий в формулу Брэгга - Вульфа. Дифракционные максимумы располагаются в месте пересечения дифракционных конусов Лауэ с цилиндрической поверхностью пленки (рис. 15). Однако возможны осложнения из-за перекрытия разных дифракционных порядков в одной точке. Метод может быть значительно усовершенствован, если одновременно с вращением кристалла перемещать определенным образом и пленку.



*Рис. 15. МЕТОД ВРАЩАЮЩЕГОСЯ МОНОКРИСТАЛЛА дает дифракционные максимумы (пятна) различных порядков вдоль линии, соответствующей данному атомному слою. Максимумы возникают на пересечении конусов Лауэ с цилиндрической поверхностью фотопленки.*





*Рис. 16. СНИМОК, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ КАЧАЮЩЕГОСЯ КРИСТАЛЛА (монокристалла теллура). Видны линии слоев для нулевого порядка (средняя горизонтальная линия) и высших порядков (+1, +2, +3 - от линии нулевого порядка вверх; -1, -2, -3 - вниз).*

### **Понятие и физические основы рентгеновских методов контроля.**

В 1895 году немецкий физик В.Рентген открыл новый, не известный ранее вид электромагнитного излучения, которое в честь его первооткрывателя было названо рентгеновским. Было установлено, что это излучение обладает целым рядом удивительных свойств. Во-первых, невидимое для человеческого глаза рентгеновское излучение способно проникать сквозь непрозрачные тела и предметы. Во-вторых, оно способно поглощаться веществами тем интенсивнее, чем больше их атомный (порядковый) номер в периодической системе Менделеева. В-третьих, рентгеновское излучение вызывает свечение некоторых химических веществ и соединений. В-четвёртых, рентгеновские лучи обладают линейным характером распространения. Эти свойства рентгеновских лучей и используются для получения информации о внутреннем содержании и строении "просвечиваемых" ими объектов без их вскрытия.

Рентгеновские лучи в "табеле о рангах"- шкале электромагнитных волн, - имея диапазон длин волн от 0,06 до 20 ангстрем ( $\lambda = 10^{-10}$  м), занимает место между ультрафиолетовым излучением и гамма-лучами (Рис. 17) и характеризуется энергией квантов от единиц килоэлектронвольт до сотен мегаэлектронвольт. Рентгеновское излучение образуется двумя путями. Первый - в результате торможения быстро движущихся электронов в веществе, так называемое "тормозное" излучение, второй – в результате изменения энергетического состояния атомов вещества, т.н. "характеристическое" излучение. Физику явлений можно показать на примере работы

рентгеновской трубки, как специального электровакуумного высоковольтного прибора, предназначенного для генерирования рентгеновского излучения.



Рис. 17. Шкала электромагнитных волн

На Рис. 18 схематично представлены основные узлы рентгеновской трубки: катод (1) нить накала (2), стеклянная или керамическая колба (3), анод (4) и источник высокого напряжения (5). Получение рентгеновского излучения осуществляется путём бомбардировки анода трубки пучком электронов, ускоренных приложенным к её электродам напряжением. Источником электронов является катод с нитью накала из вольфрамовой проволоки, который нагревается до высокой температуры (примерно  $2500^\circ\text{C}$ ).

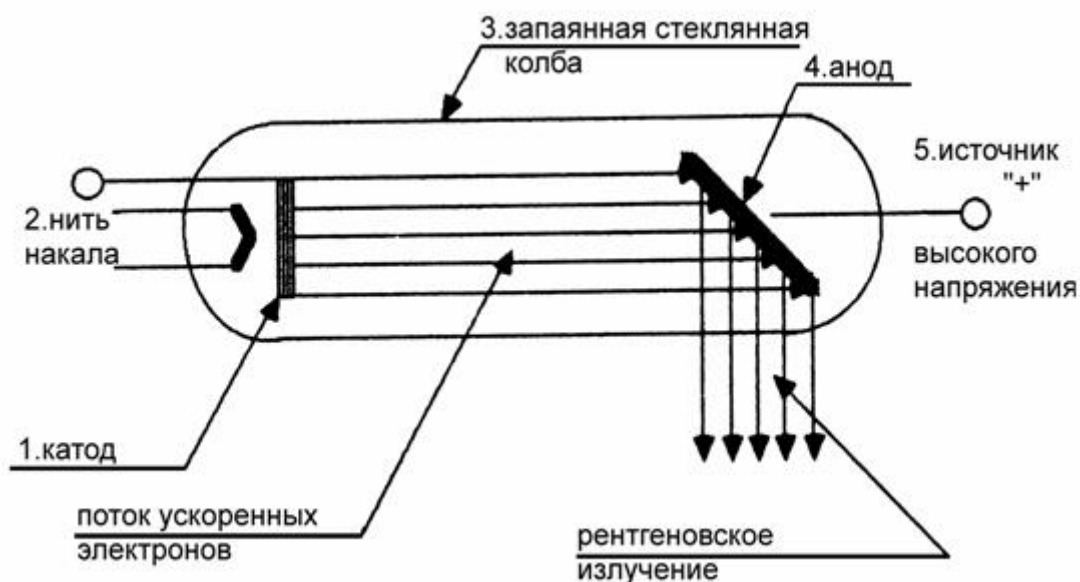


Рис. 18. Схема основных узлов рентгеновской трубки

Фокусировка потока электронов в узкий пучок достигается оптимальным выбором электрического поля в межэлектродном пространстве. Направляющиеся от катода к аноду электроны бомбардируют анод, на поверхности тела которого происходит их резкое торможение, образуя таким образом тормозное излучение непрерывного спектра.

Интенсивность его зависит от величины ускоряющего напряжения и атомного номера материала мишени анода. Чем выше атомный номер материала мишени, тем сильнее тормозятся в нём электроны. Поэтому, как правило, на изготовление анода идут материалы типа вольфрама, имеющие, кроме этого, высокую точку плавления и хорошую теплопроводность. Интенсивность тормозного излучения характеризуется так называемой "лучевой отдачей" рентгеновской трубки, зависящей, главным образом, от величины питающего трубку напряжения и уровня предварительной фильтрации излучения.

Оптические свойства рентгеновской трубки определяются формой и размерами оптического фокуса трубки, а также углом раствора пучка излучения. Кроме тормозного излучения при бомбардировке анода электронами возникает характеристическое рентгеновское излучение, вызванное, как уже говорилось, изменением энергетического состояния атомов. Если один из электронов внутренней оболочки атома выбит электроном или квантом тормозного излучения, то атом переходит в возбужденное состояние. Освободившееся место в оболочке заполняется электронами внешних слоев с меньшей энергией связи. При этом атом переходит в нормальное состояние и испускает квант характеристического излучения с энергией равной разности энергии на соответствующих уровнях. Частота характеристического рентгеновского излучения связана с атомным номером ( $Z$ ) вещества анода. В отличие от непрерывного спектра тормозного рентгеновского излучения длины волн характеристического рентгеновского излучения имеют вполне определённые для данного материала анода значения.

При прохождении через исследуемое вещество пучок рентгеновского излучения ослабляется вследствие взаимодействия его с электронами, атомами и ядрами вещества. Основные процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом при энергии квантов электромагнитного поля (фотонов) - менее  $10^6$  эВ - это фотоэлектрическое поглощение и рассеяние. Физика явлений при этом совершенно адекватна физике образования рентгеновского излучения.

Фотоэлектрическое поглощение рентгеновского излучения происходит при взаимодействии фотонов рентгеновского излучения с атомами вещества. Фотоны, попадая на атомы, выбивают электроны с внутренней оболочки атома. При этом первичный фотон полностью расходует свою энергию на преодоление энергии связи электрона в атоме и сообщает электрону кинетическую энергию. В результате энергетической перестройки атома, происходящей после вылета из атома фотоэлектрона, образуется характеристическое рентгеновское излучение, которое при взаимодействии с другими атомами может вызывать вторичный фотоэффект. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока энергия фотонов не станет меньше энергии связи электронов в атоме. Очень важно отметить, что процесс ослабления излучения при прохождении через вещество зависит не только от энергии фотонов и длины волны излучения, но и от атомного номера вещества, в котором происходит фотоэлектрическое поглощение.

Образующееся при прохождении через вещество рассеянное излучение либо обусловлено тем, что под действием электрического поля электроны получают переменное ускорение, в результате которого они сами излучают электромагнитные волны с частотой, совпадающей с частотой первичного излучения и изменённым направлением излучения, (так называемое - когерентное рассеяние), либо обусловлено взаимодействием фотонов со свободными или слабо связанными электронами атома вещества (так называемое - комптоновское рассеяние).

Таким образом, в результате фотоэлектрического поглощения рентгеновского излучения в веществе и рассеяния - часть энергии первичного излучения остаётся в виде характеристического и рассеянного излучения, часть энергии поглощается, а часть -преобразуется в энергию заряженных частиц - электронов.

Прошедшее через предмет или вещество рентгеновское излучение ослабляется в различной степени в зависимости от распределения плотности их материала. Таким образом, оно несёт информацию о внутреннем строении объекта, т.е.образует рентгеновское изображение просвечиваемого объекта, которое затем преобразуется в адекватное оптическое изображение воспринимаемое глазами оператора. Возникающее рассеянное излучение не несёт информации о внутреннем строении предмета и только ухудшает качество формируемого изображения.

Основными требованиями к преобразователям рентгеновского изображения являются: максимальная информативность рентгеновского изображения при минимально возможной поглощённой дозе излучения просвечиваемым объектом и оптимальное преобразование рентгеновского изображения в оптическое, обеспечивающее получение оператором максимума информации, содержащейся в теновом рентгеновском изображении.

Качество рентгеновского изображения в основном определяется: контрастностью, яркостью, не резкостью и разрешающей способностью.

Контрастность изображения тем выше, чем меньше уровень рассеянного излучения. Реальные источники излучения дают расходящийся пучок лучей, выходящий из фокусного пятна анода рентгеновской трубки, причём интенсивность рентгеновского излучения убывает обратно пропорционально квадрату расстояния от фокуса рентгеновской трубки. Для получения большей интенсивности излучения в плоскости наблюдательного экрана и, следовательно, большей яркости свечения экрана при заданной мощности рентгеновской трубки выгодно максимально приближать фокус трубки и экран к исследуемому объекту. Однако в зависимости от расстояния от фокуса трубки до поверхности просвечиваемого объекта и от поверхности объекта до преобразователя рентгеновского изображения (экрана) возникает искажение геометрических соотношений в теновом рентгеновском изображении: одинаковые по размерам структуры элементов, находящихся на разных расстояниях до фокуса рентгеновской трубки, дают существенно различные по форме и площади тени. Поскольку размеры фокусного пятна трубки имеют конечную величину, переход от наибольшей яркости

изображения к области полной тени происходит постепенно - вместо резкой границы образуется переходная область полутени. Контраст, обеспечивающий заданную вероятность обнаружения объекта и определяемый заданными параметрами изображения, а также условиями зрительной работы, принято называть пороговым контрастом. Этот параметр очень значим, т.к. практически оператор не знает того, где и когда в поле его зрения появится "запрещённый" объект. Кроме того, в поле зрения оператора представляется одновременно нескольких объектов, часть из которых он должен опознать по известным признакам с учётом таких факторов как определённое ограничение времени наблюдения (особенно при конвейерном способе контроля), побочные возбуждения оператора в производственных условиях, а также наличие шумов на изображении и его определённая не резкость.

Не резкость изображения определяется явлением рассеяния и конечными размерами фокусного пятна трубки. Не резкость тем больше, чем ближе трубка к просвечиваемому объекту и чем дальше находится от объекта преобразователь рентгеновского изображения (экран). При просвечивании движущегося объекта на не резкость его изображения накладывается так называемая динамическая не резкость, обусловленная инерционностью элементов системы визуализации рентгеновского изображения. К плавным переходам интенсивности между соседними участками рентгеновского излучения (не резкости) может привести и сама внутренняя структура просвечиваемого объекта, толщина элементов которого может изменяться постепенно.

Яркость изображения - это отношение силы света элемента излучающей поверхности к площади проекции этого элемента на плоскость, перпендикулярную направлению наблюдения. Яркость изображения в значительной степени, кроме мощности источника рентгеновского излучения, зависит от свойств применяемых рентгеновских экранов и детекторов, которые характеризуются достаточно высокими параметрами энергетического выхода люминесценции, высоким уровнем поглощения и высоким коэффициентом спектрального соответствия глазу человека (только при рентгеноскопии).

Разрешающая способность - это способность давать чёткие отдельные изображения двух близких друг к другу мелких объектов. Пределом разрешения называется наименьшее линейное (для досмотровой рентгеновской техники) или угловое расстояние между двумя объектами, начиная с которого их изображения сливаются. В практике принято оценивать величину разрешающей способности числом линий на 1мм, причём толщина линий равна толщине промежутков между ними.

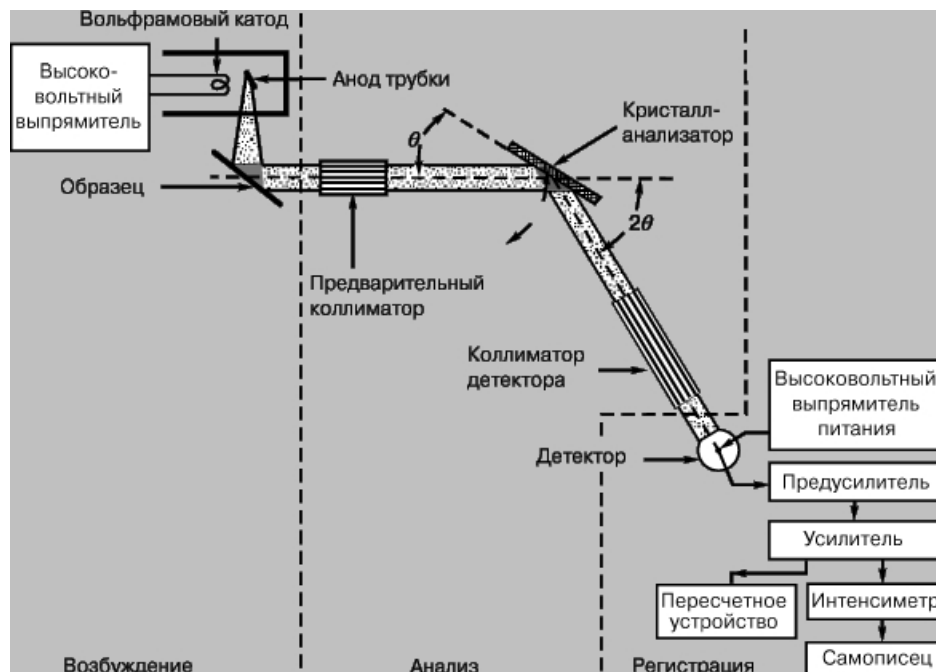
**Исследования жидкостей и газов.** Известно, что жидкости, газы и аморфные тела не обладают правильной кристаллической структурой. Но и здесь между атомами в молекулах существует химическая связь, благодаря которой расстояние между ними остается почти постоянным, хотя сами молекулы в пространстве ориентированы случайным образом. Такие

материалы тоже дают дифракционную картину с относительно небольшим числом размытых максимумов. Обработка такой картины современными методами позволяет получить информацию о структуре даже таких некристаллических материалов.

## СПЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

Уже через несколько лет после открытия рентгеновских лучей Ч. Баркла (1877-1944) обнаружил, что при воздействии потока рентгеновского излучения высокой энергии на вещество возникает вторичное флуоресцентное рентгеновское излучение, характеристическое для исследуемого элемента. Вскоре после этого Г. Мозли в серии своих экспериментов измерил длины волн первичного характеристического рентгеновского излучения, полученного электронной бомбардировкой различных элементов, и вывел соотношение между длиной волны и атомным номером. Эти эксперименты, а также изобретение Брэггом рентгеновского спектрометра заложили основу для спектрохимического рентгеновского анализа. Возможности рентгеновского излучения для химического анализа были сразу осознаны. Были созданы спектрографы с регистрацией на фотопластинке, в которых исследуемый образец выполнял роль анода рентгеновской трубки. К сожалению, такая техника оказалась очень трудоемкой, а потому применялась лишь тогда, когда были неприменимы обычные методы химического анализа. Выдающимся примером новаторских исследований в области аналитической рентгеноспектроскопии стало открытие в 1923 Г. Хевеши и Д. Костером нового элемента - гафния. Разработка мощных рентгеновских трубок для рентгенографии и чувствительных детекторов для радиохимических измерений во время Второй мировой войны в значительной степени обусловила быстрый рост рентгеновской спектрографии в последующие годы. Этот метод получил широкое распространение благодаря скорости, удобству, неразрушающему характеру анализа и возможности полной или частичной автоматизации. Он применим в задачах количественного и качественного анализа всех элементов с атомным номером более 11 (натрий). И хотя рентгеновский спектрохимический анализ обычно используется для определения важнейших компонентов в образце (с содержанием 0,1-100%), в некоторых случаях он пригоден для концентраций 0,005% и даже ниже.

**Рентгеновский спектрометр.** Современный рентгеновский спектрометр состоит из трех основных систем (рис. 19): системы возбуждения, т.е. рентгеновской трубки с анодом из вольфрама или другого тугоплавкого материала и блоком питания; системы анализа, т.е. кристалла-анализатора с двумя многощелевыми коллиматорами, а также спектрогониометра для точной юстировки; и системы регистрации со счетчиком Гейгера либо пропорциональным или сцинтилляционным счетчиком, а также выпрямителем, усилителем, пересчетными устройствами и самописцем или другим регистрирующим устройством.



*Рис. 19. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР (блок-схема) с кристаллом-анализатором. Основные блоки прибора: блок возбуждения образца (с рентгеновской трубкой), блок анализа с плоским кристаллом-анализатором и коллиматорами и блок регистрации с электронным детектором.*

**Рентгеновский флуоресцентный анализ.** Анализируемый образец располагается на пути возбуждающего рентгеновского излучения. Исследуемая область образца обычно выделяется маской с отверстием нужного диаметра, а излучение проходит через коллиматор, формирующий параллельный пучок. За кристаллом-анализатором щелевой коллиматор выделяет дифрагированное излучение для детектора. Обычно максимальный угол  $\varphi$  ограничивается значениями  $80-85^\circ$ , так что дифрагировать на кристалле-анализаторе может только то рентгеновское излучение, длина волны  $\lambda$  которого связана с межплоскостным расстоянием  $d$  неравенством  $\lambda < 1,95d$ . Максимальной же разрешающей способности можно добиться, уменьшая величину  $d$ . Наилучшие результаты получены с кристаллами-анализаторами из топаза, фторида лития, хлорида натрия, кварца и др. Кроме того, в спектрометрах с изогнутыми кристаллами, о которых говорится ниже, иногда используются кристаллы слюды и гипса.

**Рентгеновский микроанализ.** Описанный выше спектрометр с плоским кристаллом-анализатором может быть приспособлен для микроанализа. Это достигается сужением либо первичного пучка рентгеновского излучения, либо вторичного пучка, испускаемого образцом. Однако уменьшение эффективного размера образца или апертуры излучения приводит к уменьшению интенсивности регистрируемого дифрагированного излучения. Улучшение этого метода может быть достигнуто применением спектрометра с изогнутым кристаллом, позволяющего регистрировать конус расходящегося излучения, а не только излучение, параллельное оси коллиматора. При помощи такого спектрометра можно идентифицировать

частицы размером менее 25 мкм. Еще большее уменьшение размера анализируемого образца достигается в электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе, изобретенном Р.Кастэном. Здесь остросфокусированным электронным лучом возбуждается характеристическое рентгеновское излучение образца, которое затем анализируется спектрометром с изогнутым кристаллом. С помощью такого прибора удастся обнаруживать количества вещества порядка 10-14 г в образце диаметром 1 мкм. Были также разработаны установки с электроннолучевым сканированием образца, с помощью которых можно получить двумерную картину распределения по образцу того элемента, на характеристическое излучение которого настроен спектрометр.

### Определение размеров кристаллов с помощью рентгенографического анализа.

В общем случае дифрагированное излучение с длиной волны  $\lambda$  распространяется в конечном угловом интервале  $\theta \pm \Delta\theta$ , где  $\Delta\theta$  определяется числом отражающих атомных плоскостей  $n$ , поэтому, обратно пропорционально линейным размерам кристалла (подобно уширению пиков в дифракционной решетке).



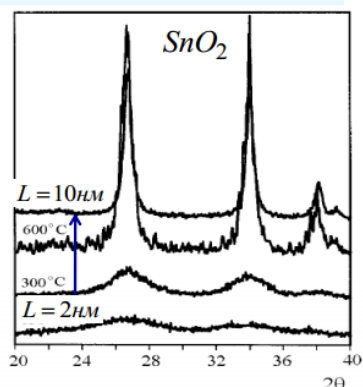
$$\Delta\theta = \frac{A\lambda}{Nd \cdot \cos \theta} = \frac{A\lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Размер кристалла:  $L = Nd$

Безразмерный форм-фактор:  $A \approx 1$

**Формула Дебая-Шеррера**  
для определения размеров  
нанокристаллов:

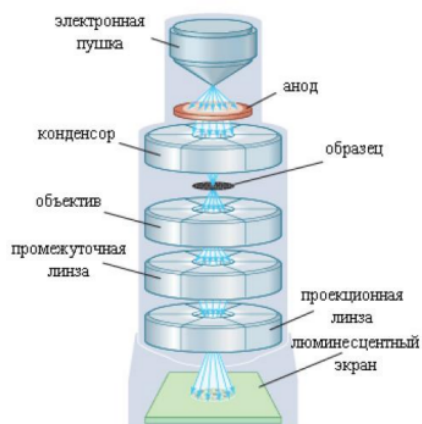
$$L = \frac{A\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos \theta}$$



М.Н.Румянцева и др. Вестник МГУ (2001)

### Современные методы и аппараты рентгенографического анализа. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

#### Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) Transmission electron microscopy (TEM)



Электроны эмитируются в электронном микроскопе посредством термоэлектронной эмиссии из нити накаливания (например, вольфрамовая проволока) либо посредством полевой эмиссии. Затем электроны ускоряются высокой разностью потенциалов (от 100 кВ до 3 МВ) и фокусируются на образце электромагнитными или электростатическими линзами. Прошедший через образец луч содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности; которые используются при формировании изображения.

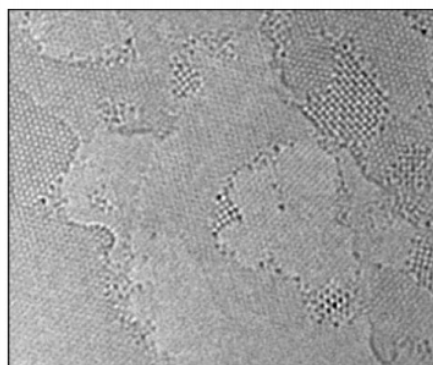


Просвечивающие микроскопы с коррекцией сферических aberrаций  
(примеры использования – А.Л. Чувилин, Ulm University, Germany)

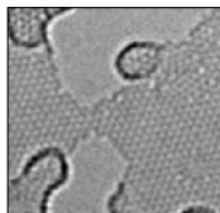
(Dy@C82)@SWNT



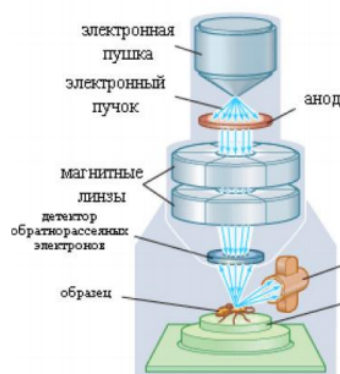
Ag @Graphene



Graphene



## Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ), Scanning electron microscopy (SEM)



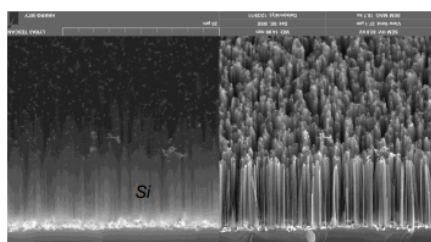
В зависимости от конкретного прибора и параметров эксперимента, может быть получено разрешение от 10 до 0.5 нм.  
Например, в микроскопе Hitachi S-5500 разрешение составило 0.4 нм (при напряжении 30 кВ)



Наилучшее разрешение может быть получено при использовании вторичных электронов при работе в высоком вакууме.

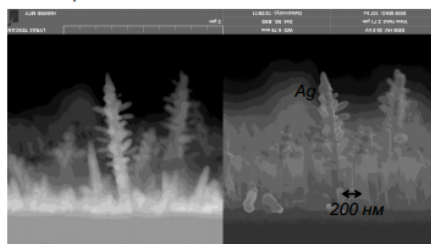
## Примеры использования СЭМ

### Ag/Si «нано-трава»

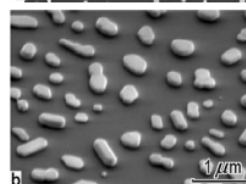
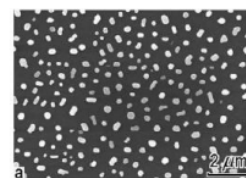


обратно-рассеянные электроны

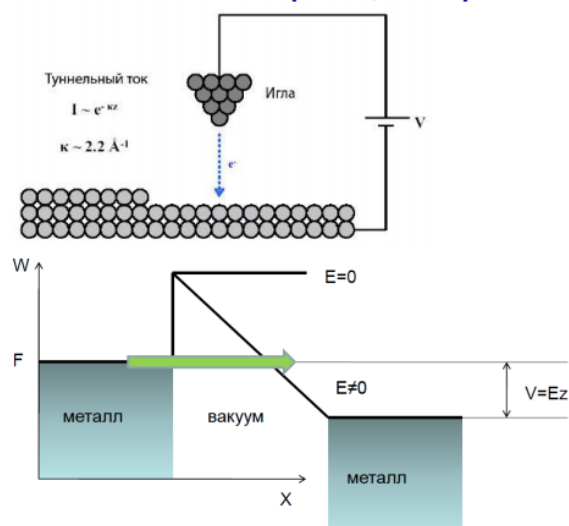
вторичные электроны



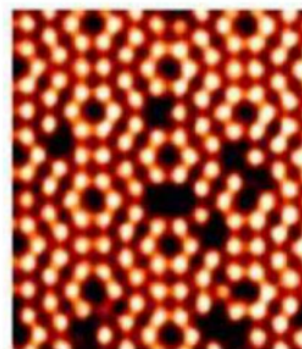
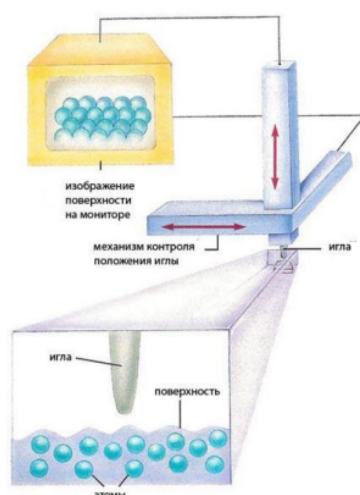
Островковая пленка золота (Au), измеренная при нормальном (а) и наклонном (б) падении электронного луча



## Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, STM)



### Пример использования СТМ



СТМ изображение поверхности кремния – видно упорядоченное расположение атомов и структурные дефекты (вакансии).

## МЕДИЦИНСКАЯ РЕНТГЕНОДИАГНОСТИКА

Развитие техники рентгеновских исследований позволило значительно сократить время экспозиции и улучшить качество изображений, позволяющих изучать даже мягкие ткани.

**Флюорография.** Этот метод диагностики заключается в фотографировании теневого изображения с просвечивающего экрана. Пациент находится между источником рентгеновского излучения и плоским экраном из люминофора (обычно иодида цезия), который под действием рентгеновского излучения светится. Биологические ткани той или иной степени плотности создают тени рентгеновского излучения, имеющие разную степень интенсивности. Врач-рентгенолог исследует теневое изображение на люминесцентном экране и ставит диагноз. В прошлом рентгенолог, анализируя изображение, полагался на зрение. Сейчас имеются разнообразные системы, усиливающие изображение, выводящие его на телевизионный экран или записывающие данные в памяти компьютера.

**Рентгенография.** Запись рентгеновского изображения непосредственно на фотопленке называется рентгенографией. В этом случае исследуемый орган

располагается между источником рентгеновского излучения и фотопленкой, которая фиксирует информацию о состоянии органа в данный момент времени. Повторная рентгенография дает возможность судить о его дальнейшей эволюции. Рентгенография позволяет весьма точно исследовать целостность костных тканей, которые состоят в основном из кальция и непрозрачны для рентгеновского излучения, а также разрывы мышечных тканей. С ее помощью лучше, чем стетоскопом или прослушиванием, анализируется состояние легких при воспалении, туберкулезе или наличии жидкости. При помощи рентгенографии определяются размер и форма сердца, а также динамика его изменений у пациентов, страдающих сердечными заболеваниями.

**Контрастные вещества.** Прозрачные для рентгеновского излучения части тела и полости отдельных органов становятся видимыми, если их заполнить контрастным веществом, безвредным для организма, но позволяющим визуализировать форму внутренних органов и проверить их функционирование. Контрастные вещества пациент либо принимает внутрь (как, например, бариевые соли при исследовании желудочно-кишечного тракта), либо они вводятся внутривенно (как, например, иодсодержащие растворы при исследовании почек и мочевыводящих путей). В последние годы, однако, эти методы вытесняются методами диагностики, основанными на применении радиоактивных атомов и ультразвука.

**Компьютерная томография.** В 1970-х годах был развит новый метод рентгеновской диагностики, основанный на полной съемке тела или его частей. Изображения тонких слоев ("срезов") обрабатываются компьютером, и окончательное изображение выводится на экран монитора. Такой метод называется компьютерной рентгеновской томографией. Он широко применяется в современной медицине для диагностики инфильтратов, опухолей и других нарушений мозга, а также для диагностики заболеваний мягких тканей внутри тела. Эта методика не требует введения инородных контрастных веществ и потому является быстрой и более эффективной, чем традиционные методики.

## **БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.**

Вредное биологическое действие рентгеновского излучения обнаружилось вскоре после его открытия Рентгеном. Оказалось, что новое излучение может вызвать что-то вроде сильного солнечного ожога (эритему), сопровождающееся, однако, более глубоким и стойким повреждением кожи. Появлявшиеся язвы нередко переходили в рак. Во многих случаях приходилось ампутировать пальцы или руки. Случались и летальные исходы. Было установлено, что поражения кожи можно избежать, уменьшив время и дозу облучения, применяя экранировку (например, свинец) и средства дистанционного управления. Но постепенно выявились и другие, более долговременные последствия рентгеновского облучения, которые были затем подтверждены и изучены на подопытных животных. К эффектам, обусловленным действием рентгеновского излучения, а также других ионизирующих излучений (таких, как гамма-излучение, испускаемое

радиоактивными материалами) относятся: 1) временные изменения в составе крови после относительно небольшого избыточного облучения; 2) необратимые изменения в составе крови (гемолитическая анемия) после длительного избыточного облучения; 3) рост заболеваемости раком (включая лейкемию); 4) более быстрое старение и ранняя смерть; 5) возникновение катаракт. Ко всему прочему, биологические эксперименты на мышах, кроликах и мушках (дрозофилах) показали, что даже малые дозы систематического облучения больших популяций вследствие увеличения темпа мутации приводят к вредным генетическим эффектам. Большинство генетиков признает применимость этих данных и к человеческому организму. Что же касается биологического воздействия рентгеновского излучения на человеческий организм, то оно определяется уровнем дозы облучения, а также тем, какой именно орган тела подвергался облучению. Так, например, заболевания крови вызываются облучением кроветворных органов, главным образом костного мозга, а генетические последствия - облучением половых органов, могущим привести также и к стерильности. Накопление знаний о воздействии рентгеновского излучения на организм человека привело к разработке национальных и международных стандартов на допустимые дозы облучения, опубликованных в различных справочных изданиях. Кроме рентгеновского излучения, которое целенаправленно используется человеком, имеется и так называемое рассеянное, побочное излучение, возникающее по разным причинам, например вследствие рассеяния из-за несовершенства свинцового защитного экрана, который это излучение не поглощает полностью. Кроме того, многие электрические приборы, не предназначенные для получения рентгеновского излучения, тем не менее генерируют его как побочный продукт. К таким приборам относятся электронные микроскопы, высоковольтные выпрямительные лампы (кенотроны), а также кинескопы устаревших цветных телевизоров. Производство современных цветных кинескопов во многих странах находится сейчас под правительственным контролем.

### **ОПАСНЫЕ ФАКТОРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.**

Виды и степень опасности рентгеновского облучения для людей зависят от контингента лиц, подверженных облучению.

**Профессионалы, работающие с рентгеновской аппаратурой.** Эта категория охватывает врачей-рентгенологов, стоматологов, а также научно-технических работников и персонал, обслуживающий и использующий рентгеновскую аппаратуру. Принимаются эффективные меры по снижению уровня радиации, с которым им приходится иметь дело.

**Пациенты.** Строгих критериев здесь не существует, и безопасный уровень облучения, который получают пациенты во время лечения, определяется лечащими врачами. Врачам не рекомендуется без необходимости подвергать пациентов рентгеновскому обследованию. Особую осторожность следует проявлять при обследовании беременных женщин и детей. В этом случае принимаются специальные меры.

**Методы контроля.** Здесь имеются в виду три аспекта: 1) наличие адекватного оборудования, 2) контроль за соблюдением правил техники безопасности, 3) правильное использование оборудования. При рентгеновском обследовании воздействию облучения должен подвергаться только нужный участок, будь то стоматологические обследования или обследование легких. Заметим, что сразу после выключения рентгеновского аппарата исчезает как первичное, так и вторичное излучение; отсутствует также и какое-либо остаточное излучение, о чем не всегда знают даже те, кто по своей работе с ним непосредственно связан.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М., 1957 Шпольский Э.В. Атомная физика. М., 1963 Рентгеновская оптика и микроскопия. М., 1987
2. Энциклопедия Кольера. — Открытое общество. 2000.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа, под ред. О. М. Петрухина, М., 1986;
4. Физико-химические методы анализа, под ред. В. Б. Алесковского, Л., 1988.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ М.: Высшая школа, 1981. - 335 стр.
6. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов Учебное пособие. — 2-е изд. перераб. и доп. — Братск, БрГУ, 2011. — 139 с.

## **ЛЕКЦИЯ № 5.**

### **ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА. МЕТОД ТЕРМОГРАФИИ.**

Термический анализ — раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов под воздействием температуры. Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется:

**Дифференциально-термический анализ (ДТА): температура**

**Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК): теплота**

**Термогравиметрический анализ (ТГА): масса**

**Термомеханический анализ (ТМА): линейный размер**

**Дилатометрия (Дил): объём**

**Динамический механический анализ (ДМА): механическая жёсткость и амортизация**

**Диэлектрический термический анализ (ДЭТА): диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь**

**Анализ выделяемых газов (ГТА): газовые продукты разложения**

**Термооптический анализ (ТОА): оптические свойства**

**Визуально-политермический анализ (ВПА): форма**

**Лазерный импульсный анализ (ЛПА): температурный профиль**

**Термомагнитный анализ (ТМА): магнитные свойства**

Под синхронным термическим анализом (СТА) обычно понимают совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца на одном инструменте. В этом случае условия эксперимента практически одинаковы для обоих сигналов (атмосфера, скорость потока газа, давление насыщенного пара над образцом, скорость нагрева и охлаждения, термический контакт образца с тиглем и датчиком температуры, эффект излучения и т. д.). Полученная информация может быть еще более расширена при оснащении инструмента СТА системой анализа газовой фазы (ГТА) — ИК-фурье спектроскопией (ИК-фурье) или масс-спектрометрией (МС).[1]

Другие (менее распространенные) методы основаны на измерении звука или эмиссии света от образца, электрического разряда от диэлектрического материала или механической релаксации в нагруженном образце.

Объединяющей сущностью всех перечисленных методов является то, что отклик образца записывается в зависимости от температуры (и времени).

Обычно изменение температуры осуществляется по заранее заданной программе — либо это непрерывное увеличение или уменьшение температуры с постоянной скоростью (линейный нагрев/охлаждение), либо серия измерений при различной температуре (ступенчатые изотермические измерения). Используются и более сложные температурные профили, использующие осциллирующую (обычно в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний) скорость нагревания (Термический анализ с модулированной температурой) или изменяющие скорость нагревания в



ответ на изменение свойств системы (Термический анализ контролируемый образцом).

В дополнение к управлению температурой образца также важно управлять средой, в которой проводятся измерения (например, атмосферой). Измерения могут быть выполнены на воздухе или в среде инертного газа (например, аргона или гелия). Также используется восстановительная или химически активная газовая среда, образцы помещаются в воду или другую жидкость. Обращённая газовая хроматография является методикой, которая изучает взаимодействие газов и паров с поверхностью — измерения часто проводятся при различных температурах, так что они могут быть рассмотрены как одна из разновидностей термического анализа.

Атомно-силовая микроскопия использует тонкий зонд для отображения топологии и механических свойств поверхностей с высокой пространственной разрешающей способностью. Управляя температурой горячего зонда и/или образца можно реализовать метод термического анализа с пространственным разрешением.

Термический анализ также часто используется как один из основных методов изучения теплопередачи через структуры. Базовые данные для моделирования поведения и свойств таких систем получают измеряя теплоёмкость и теплопроводность.

Термический анализ представляет собой метод физико-химического анализа, основанный на регистрации тепловых эффектов превращений, протекающих в исследуемом образце в условиях программируемого изменения температуры.

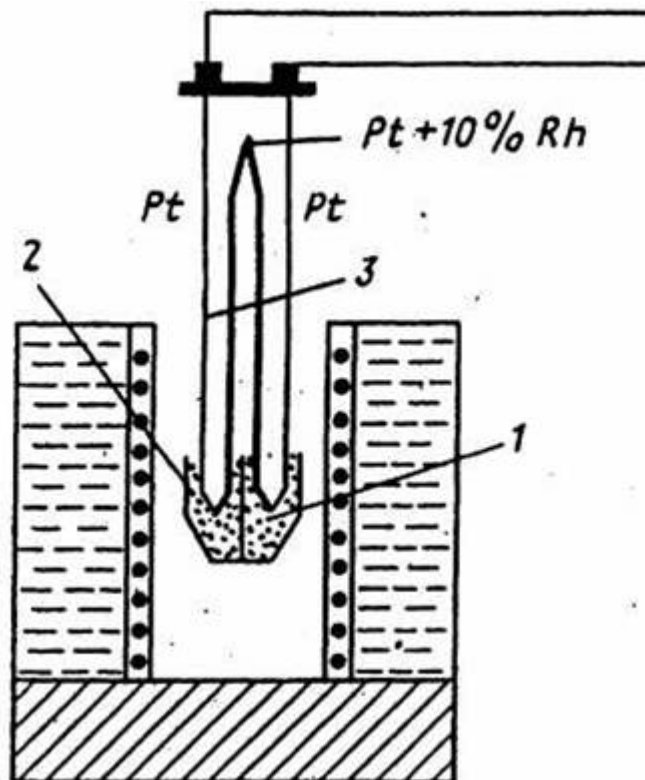
**Качественный термический анализ** является одним из наиболее распространенных методов, используемых, например, при построении диаграмм фазовых равновесий.

**Количественный термический анализ** широко используется для определения теплофизических характеристик веществ (энтальпии, энтропии, теплоёмкости и т.д.).

Наибольшее распространение получил **метод дифференциального термического анализа (ДТА)**, заключающийся в одновременной регистрации температуры исследуемого образца и разности температур исследуемого вещества и эталона, находящихся в одинаковых тепловых условиях.

**Дифференциальный термический анализ (ДТА)** — метод исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталон), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале.

Метод используется для регистрации фазовых превращений в образце и исследования их параметров. ДТА — один из вариантов термического анализа.



- 1 – исследуемое вещество;
- 2 – эталон (инертное вещество);
- 3 – дифференциальная термопара

Рис. 20. Строение платино-родиевой термопары.

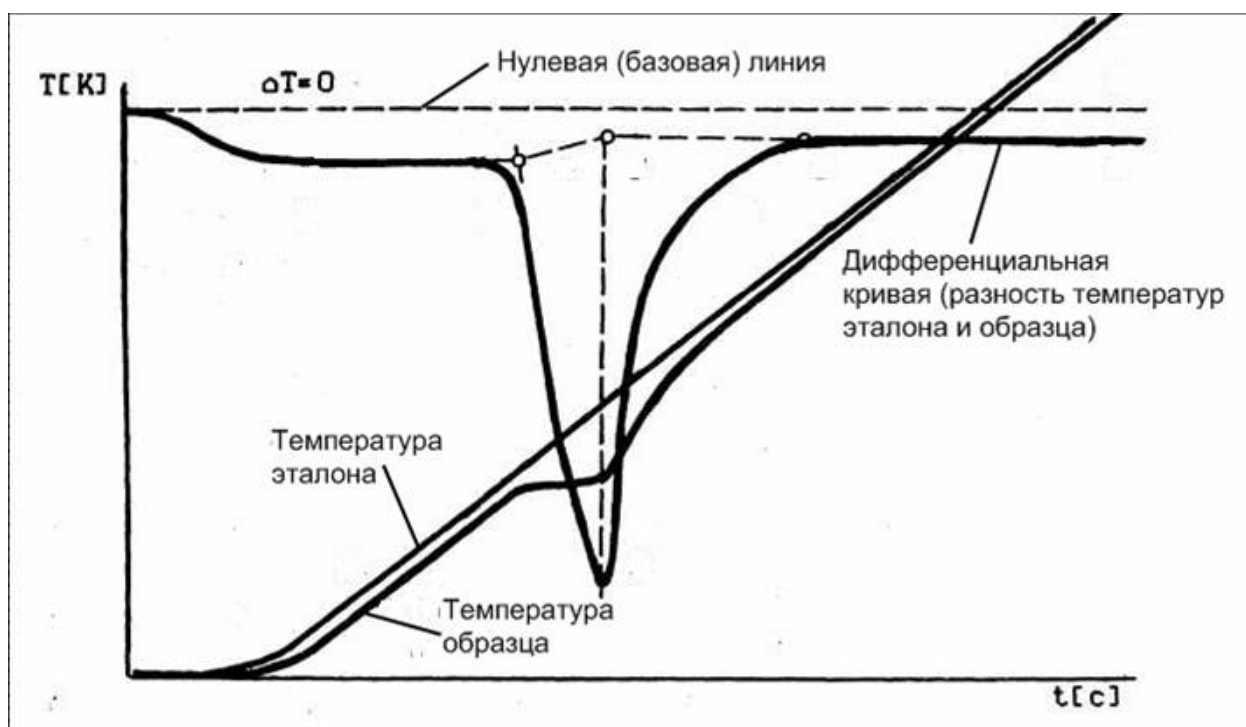


Рис. 21. Принципиальный вид термических кривых ( $T$ ,  $T_A$  и  $DTA$  – кривые)



### **Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ДТА**

- определение температур фазовых переходов 1-го рода (плавления, кристаллизации, кипения и проч.);
- определение теплофизических характеристик веществ (энтальпии, энтропии, теплоемкости и т.д.);
- изучение тепловых эффектов химического взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.).

### **Некоторые характерные задачи, решаемые при использовании метода ТГА**

- определение растворимости газов в твердом или жидком веществе при изменении температуры и состава газовой фазы;
- исследование скорости и глубины взаимодействия конденсированных веществ или конденсированных веществ и газовой фазы (окисление, восстановление и проч.) при изменении температуры и состава газовой фазы;
- изучение условий термического или химического разложения (диссоциации) природных и синтетических химических соединений;
- изучение химической стойкости веществ к воздействию ряда газов при изменении температуры среды.

### **Примеры конкретных задач, решая которые мы основывались на результатах термоаналитических исследований**

- построение диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S;
- определение температур плавления полупродуктов ряда металлургических предприятий;
- изучение реакционной способности твердых минеральных восстановителей;
- исследование растворимости различных газов в боратных стеклах, металлах и шлаках;
- анализ окислительно-восстановительных процессов, протекающих при воздействии концентратов окисленных металлов (титанового, никелевого, хромитового, магнетитового и проч.) и газовой фазы с различным парциальным давлением кислорода;
- термогравиметрическое исследование руд различных месторождений;
- определение энтальпии плавления и теплоемкости металлов, шлаков, рудных концентратов и отдельных минералов.

Поверхность ликвидус системы Ni-Cu-S, построенная на основе результатов дифференциального термического анализа приведена на рис.22.

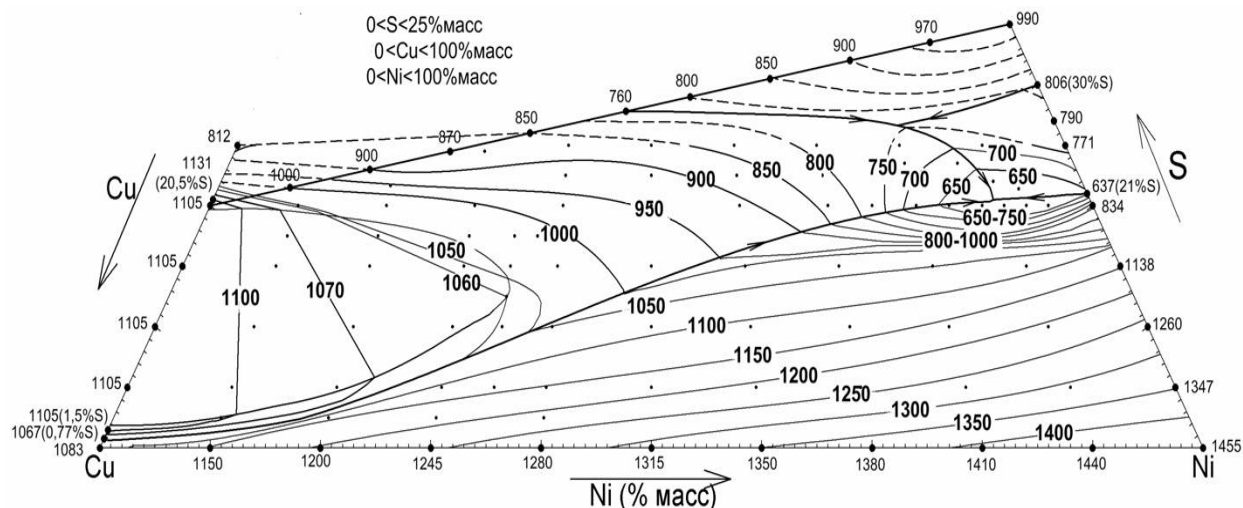


Рис. 22. Зависимость температуры ликвидус железо-силикатного шлака от соотношения содержаний двух- и трехвалентного железа в шлаке.

### АППАРАТЫ МЕТОДА.

Комплексная установка для проведения DTA/DSC, TGA, TGA-DTA/DSC исследований. В зависимости от типа используемой термопары рабочий температурный диапазон прибора составляет +25 - +17500C.



Рис. 23. Термоанализатор Setsys Evolution -1750 (Setaram, Франция)

Обладает высокой чувствительностью (0,3 -1 мкВ/мВт), поэтому возможно использовать образцы массой менее 5-10 мг.

Установка обеспечивает реализацию практически любой термической программы при изменении скорости нагрева и охлаждения от 1 до 50 град/мин.

Обеспечивается контроль состава и количества подаваемого в печь газа, существует возможность исследований при разряжении (при давлении около 103Па, а при необходимости – около10 Па).

Масса навески до 5 грамм, диапазон измерения изменяющейся при эксперименте массы  $\pm 200$  мг, точность измерения массы в указанном диапазоне  $\pm 0,1$  мг.

Наряду с ДТА, широко развит метод исследования вещества и процессов, происходящих при изменении массы, который носит название термовесового или термогравиметрического анализа (ТГА). Метод заключается в регистрации изменения массы образца при изменении условий, в которой находится навеска исследуемого вещества.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Егунов В. П. Введение в термический анализ: монография. — Самара, 1996. — 270 с.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа = Thermal Methods of Analysis / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
3. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ = Thermophysical properties of solids: Their measurements and theoretical thermal analysis / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
4. Берг Л. Г. Введение в термографию. — Изд. 2-е, доп. — М.: Наука, 1969. — 396 с.
5. Методическая разработка по методу ДСК.

## ЛЕКЦИЯ № 6. МЕТОДЫ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, КЛАССИФИКАЦИЯ ИХ ТИПОВ

Под названием **спектральный анализ** мы понимаем физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов и молекул, колебаниями атомных ядер в молекулах и вращением молекул, а также воздействием массы и структуры атомных ядер на положение энергетических уровней; кроме того они зависят от взаимодействия атомов и молекул с окружающей средой. В соответствии с этим спектральный анализ использует широкий интервал длин волн — от рентгеновых до микрорадиоволн. В спектральный анализ не входят масс-спектроскопические методы анализа, как не относящиеся к области использования электромагнитных колебаний.

Задача ограничивается пределами оптических спектров. Однако и эта область достаточно широка, она охватывает вакуумную область ультрафиолетовых излучений, ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра. В практике современный спектральный анализ использует излучения с длиной волны примерно от 0,15 до 40—50 ?.

Различные типы спектрального анализа следует рассматривать с трех точек зрения.

### 1. По решаемым задачам:

элементный, когда устанавливается состав пробы по элементам;  
изотопный, когда устанавливается состав пробы по изотопам;  
молекулярный, когда устанавливается молекулярный состав пробы;  
структурный, когда устанавливаются все; или основные структурные составляющие молекулярного соединения.

### 2. По применяемым методам:

эмиссионный, использующий спектры излучения, главным образом атомов. Однако возможен эмиссионный анализ и молекулярного состава, например в случае определения состава радикалов в пламенах и газовом разряде. Особым случаем эмиссионного анализа является люминесцентный анализ;

абсорбционный, использующий спектры поглощения, главным образом молекул и их структурных частей; возможен анализ по спектрам поглощения атомов;

комбинационный, использующий спектры комбинационного рассеяния твердых, жидких и газообразных проб, возбуждаемые монохроматическим излучением, обычно — светом отдельных линий ртутной лампы;

люминесцентный, использующий спектры люминесценции вещества, возбуждаемые главным образом ультрафиолетовым излучением или катодными лучами;

рентгеновский, использующий а) рентгеновские спектры атомов, получающиеся при переходах внутренних электронов в атомах, б)

дифракцию рентгеновых лучей при прохождении их через исследуемый объект для изучения структуры вещества;

радиоспектроскопический, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с длинами волн больше 1 мм.

### **3. По характеру получаемых результатов:**

1) качественный, когда в результате анализа определяется состав без указания на количественное соотношение компонентов или дается оценка — много, мало, очень мало, следы;

2) полуколичественный, или грубоколичественный, или приближенный. В этом случае результат выдается в виде оценки со держания компонентов в некоторых более или менее узких интервалах концентраций в зависимости от применяемого метода при-ближенной количественной оценки. Этот метод благодаря его скорости нашел широкое применение при решении задач, не тре-бующих точного количественного определения, например при

сортировке металла, при оценке содержания геологических проб при поисках полезных ископаемых;

3) количественный, при котором выдается точное количественное содержание определяемых элементов или соединений в пробе.

Все эти типы анализа, за исключением качественных, используют упрощенные или точные методы фотометрирования спектров.

### **По способу регистрации спектров** различаются следующие методы:

1. Визуальные при наблюдении спектров в видимой области с помощью простых или специализированных спектроскопов (стилоскоп, стилометр). В ультрафиолетовой области возможно наблюдение сравнительно ярких спектров с помощью флуоресцирующих экранов, располагаемых вместо фотографической пластинки в кварцевых спектрографах. Применение электронно-оптических преобразователей позволяет визуально наблюдать спектры в ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях (до 12000Å).

2. Фотографические, использующие фотографическую пластинку или пленку для регистрации спектров с последующей обработкой.

3. Фотоэлектрические для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей, использующие фотоэлементы разных типов» фотоумножители и фотосопротивления (инфракрасная область). Фотоэлектрические методы иногда называются методами прямого анализа, т. е. анализа без посредства фотографической пластинки.

4. Термоэлектрические для инфракрасной области, в том числе далекой, с использованием термоэлементов, болометров и других типов термоэлектрических приемников.

Рассмотренные выше типы спектрального анализа имеют ряд общих черт, поскольку все они используют спектры атомов или молекул как средство для проведения анализа. Действительно, во всех случаях необходимо в первую очередь получить спектр пробы, затем расшифровать этот спектр по таблицам или атласам спектров, т. е. найти в этом спектре

линии или полосы, характерные для определяемых атомов, молекул или структурных элементов молекул. Этим ограничивается качественный анализ. Для получения количественной величины концентрации надо, кроме того, определить интенсивность этих характерных линий или полос (фотометрировать спектр), затем определить величину концентрации, используя зависимость между концентрацией и интенсивностью линий или полос. Зависимость эта "должна быть получена либо на основании теоретических соображений, либо эмпирическим путем в виде аналитической кривой, построенной на основе набора проб с заданными концентрациями (эталон).

## **ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

Элементный и изотопный спектральный анализ предполагает качественное и количественное определения элементного и изотопного состава пробы по спектрам испускания, расположенным в диапазоне от ближней инфра-красной до рентгеновской области. Иногда для этих целей применяются и молекулярные спектры испускания или поглощения. Примером может служить определение водорода, азота и кислорода в газовых смесях, которое может проводиться по молекулярным спектрам двухатомных молекул  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ . Точно так же изотопный анализ элементов средней части периодической таблицы выгодно вести по электронно-колебательным молекулярным спектрам, в которых изотопическое смещение достаточно велико и доступно наблюдению с помощью обычных спектральных приборов с большой дисперсией.

Однако при решении поставленной задачи определения концентрации оксида углерода необходимо рассматривать методы молекулярного спектрального анализа.

## **МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

Молекулярный спектральный анализ предполагает качественное и количественное определение, молекулярного состава пробы по молекулярным спектрам поглощения и испускания. Эти методы применяются для промышленного контроля молекулярного состава проб, например при производстве витаминов, красителей, бензинов и т. д.

Молекулярные спектры очень сложны, так как возможны различные электронные переходы в молекулах (электронные спектры), колебательные переходы с изменением колебательных состояний ядер атомов, входящих в состав молекулы (колебательный спектр), и изменения вращательных состояний молекулы (вращательный спектр). Эти спектры расположены в различных областях длин волн (частот). Электронные спектры, усложняющиеся колебательной и вращательной структурой, представляют собой систему характерных полос (иногда такой спектр называют линейчато-полосатым), которые располагаются от вакуумной ультрафиолетовой ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) до ближней инфракрасной области ( $\sim 12000 \text{ \AA}$ ). Колебательные

спектры, сопровождающиеся вращательной структурой, расположены в ближней инфракрасной части спектра от 1,2 до 40 (от 8-103 до 250 см<sup>-1</sup>). Вращательные спектры расположены в более далекой инфракрасной части спектра и измерение их оптическими (термоэлектрическими) средствами возможно до ~1,5 мм (т. е. от 250 до 6 см<sup>-1</sup>). Вращательные спектры заходят в микроволновую область, изучаемую средствами радиоспектроскопии.

В соответствии с техническими средствами, используемыми при проведении молекулярного спектрального анализа, различаются следующие типы молекулярного анализа.

### **Абсорбционный анализ по спектрам поглощения**

При проведении такого типа анализа проба берется в газообразном, жидком или твердом состоянии, помещается между источником сплошного спектра (лампа накаливания для видимой области спектра, водородная или криптоновая лампа для ультрафиолетовой области, раскаленный штيفт для инфракрасной области) и спектральным прибором. Спектр поглощения анализируется при помощи спектрометра (спектрографа) или спектрофотометра.

В соответствии со способами регистрации спектра поглощения и используемыми областями спектра различаются следующие методы абсорбционного молекулярного спектрального анализа.

Визуальный, когда наблюдение спектра поглощения при качественном анализе производится в видимой области при помощи простейших спектроскопов прямого зрения с пробирками или небольшими кюветами для растворов, помещаемых непосредственно перед щелью. В качестве источника света, пропускаемого через исследуемое вещество, используется лампа накаливания или дневной солнечный свет. Для количественного анализа проводится точное измерение ослабления световых лучей определенной длины волны при прохождении их через исследуемое вещество. Эта задача решается визуальным спектрофотометрированием при помощи спектрофотометров с поляризационными или другими типами фотометрических приспособлений. Использование флуоресцирующих экранов, светящихся под действием ультрафиолетовых лучей, прошедших через исследуемое вещество, позволяет производить визуальный анализ и в ультрафиолетовой области. Для визуального определения интенсивности свечения очень слабых источников, в частности флуоресцирующих экранов, иногда применяется метод порога зрительного ощущения. С помощью перемещения нейтрального оптического клина, поставленного перед глазом наблюдателя, яркость свечения ослабляется до порога чувствительности глаза, т. е. исчезновения свечения. Фиксируются два положения клина: первое, соответствующее ослаблению до порога яркости флуоресценции экрана при падении на него неослабленного пучка света, второе — при падении на экран того же пучка, но ослабленного при прохождении через исследуемый слой вещества. Разность этих положений клина, помноженная на константу клина, дает значение оптической плотности слоя препарата.

Фотографическая спектрофотометрия применяется сравнительно редко. Спектр поглощения раствора или паров в видимой или ультрафиолетовой области фотографируется при помощи спектрографа. Для фотометрирования либо получают спектры при помощи специальных приспособлений (раздвоителей пучков света), дающих на пластинке один под другим спектры источника с заданным ослаблением и поглощением пробы, либо используют технику фотографического фотометрирования.

Фотоэлектрическая спектрофотометрия в настоящее время является основным типом абсорбционного молекулярного анализа, применяемым в исследовательских и промышленных лабораториях. В спектральном приборе (монокроматоре) за выходной щелью располагается фотоэлектрический приемник излучения. Перед входной щелью ставится кювета с пробой. На приемник последовательно падает свет от источника сплошного спектра без пробы и свет, прошедший пробу. Фототок усиливается, и с измерительного прибора можно снимать значения оптической плотности образца (нерегистрирующие спектрофотометры). Регистрирующие спектрофотометры автоматически записывают кривую пропускания или оптической плотности. Надо отметить, что для многих целей технического анализа при массовом контроле однотипных проб возможно применение упрощенных спектрофотометров, где выделение спектральной области производится интерференционными светофильтрами или фокальным монокроматором.

Фотоэлектрическая спектрофотометрия позволяет решать задачу непрерывного автоматического контроля производства красителей, витаминов и других материалов по ходу технологического процесса. Для этой цели на заранее выбранном этапе технологического процесса производится спектрофотометрирование при помощи фотоэлектрических спектрофотометров, показания которых можно передать на диспетчерский пункт завода для регулировки технологического процесса. Показания спектрофотометра можно связать с системой автоматического управления процессом.

Спектрофотометрия в инфракрасной области спектра (от 1 до 40—50 мкм). Анализ проводится по колебательно-вращательным спектрам, которые при решении многих задач характернее электронных в видимой и ультрафиолетовой областях, чем определяется широкое распространение этого вида молекулярного спектрального анализа. Техническими средствами являются регистрирующие спектрометры и спектрофотометры. Для проведения анализа необходимо знать спектр определяемого соединения; в этом, однако, заключается специфическая трудность анализа в инфракрасной области, так как для молекулярных соединений, число которых необозримо, составление исчерпывающих спектральных таблиц практически неосуществимо. В целях развития молекулярного спектрального анализа в настоящее время ведется регулярная работа по накоплению и систематизации данных по инфракрасным спектрам поглощения для различных химических соединений.



## Эмиссионный молекулярный спектральный анализ

Широко используются два типа анализа: комбинационный и люминесцентный.

Анализ по спектрам комбинационного рассеяния (комбинационный). Исследуемое вещество в жидком виде или в виде раствора помещается в специальной стеклянной кювете и освещается светом сильных ртутных ламп. Возникающее в веществе комбинационное свечение анализируется при помощи светосильного спектрального прибора.

Спектр комбинационного рассеяния обычно наблюдается от голубой (4358Å), иногда зеленой (5461 Å) и редко от желтых линий (5770/5790 Å) ртутного спектра. Зеленая и желтая линии используются главным образом для анализа проб, которые сильно рассеивают свет (мутные жидкости, твердые порошки).

Положение комбинационных линий относительно возбуждающей ртутной линии, их интенсивности, полуширины и степень поляризации характеризуют спектр комбинационного рассеяния данной молекулы. По таким спектрам можно проводить качественный и количественный анализы молекулярных соединений, если из ранее проведенных опытов их комбинационные спектры известны. Вследствие многочисленности химических соединений таблицы их спектров не могут быть исчерпывающими и должны непрерывно пополняться.

В связи с малой интенсивностью линий комбинационного рассеяния для их получения используются светосильные спектрографы. Однако и в этом случае для получения достаточно четких спектров необходимы длительные экспозиции. В последнее время стала развиваться фотоэлектрическая методика регистрации спектров комбинационного рассеяния. В этом случае излучение принимается светосильным монохроматором, за выходной щелью которого расположен фотоумножитель; фототок после усиления регистрируется самописцем. При записи спектр перемещается по выходной щели монохроматора при помощи вращения диспергирующей системы (принцип сканирования спектра). Сочетание светосильных монохроматоров с ФЭУ, обладающими большой чувствительностью, позволяет быстро записывать слабые спектры комбинационного рассеяния вместо нескольких часов экспозиции при фотографировании.

Люминесцентный анализ основан на исследовании излучения флуоресценции и фосфоресценции главным образом твердых и жидких проб при воздействии на них ультрафиолетового или корпускулярного излучения. Особенно широкое распространение получил анализ на основе наблюдения фотофлуоресценции. В этом случае проба освещается ультрафиолетовым излучением ртутной лампы через черное увиолевое стекло; этот фильтр пропускает невидимое излучение яркой ртутной линии 3650Å и других близлежащих линий и устраняет видимый свет лампы. Под действием ультрафиолетовых лучей проба или ее отдельные части (в случае неоднородных проб, например, минералов, порошков) начинают светиться характерным светом. Цвет этого свечения и его интенсивность являются аналитическими признаками, позволяющими производить качественный и

количественный анализы. В ряде случаев применяется спектральное разложение свечения флуоресценции; суждение о составе и концентрации делается на основе изучения спектрального состава излучения.

Явление флуоресценции характеризуется следующими свойствами, определяющими его аналитические возможности. Под действием коротковолнового излучения возбуждаются электронные оболочки люминесцентных молекул, присутствующих в веществе пробы; необходимо поэтому, чтобы возбуждающее излучение находилось внутри полосы поглощения исследуемых молекул. Возбужденные молекулы начинают излучать свет, максимум спектра которого сдвинут в сторону длинных волн по отношению к максимуму спектра поглощения; вследствие этого обычно длины волн спектра люминесценции больше, чем длина волны возбуждающего света. Однако часть энергии, поглощенной молекулами вещества, при некоторых условиях может до излучения распределиться по другим степеням свободы молекул, при этом происходит тушение флуоресценции. Оно связано как со свойствами самого люминесцентного вещества, так и со свойствами растворителя и особенно сильно развивается при больших концентрациях люминесцентного вещества в растворе (концентрационно-тушение).

Люминесцентный анализ по спектрам флуоресценции обладает исключительно высокой чувствительностью: например, атомы урана обнаруживаются в ничтожных концентрациях до  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  %, в то время как эмиссионный элементный анализ обнаруживает только  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  %. Однако столь высокая чувствительность люминесцентного анализа приводит к серьезным трудностям: достаточно незначительной примеси постороннего вещества, также способного люминесцировать, чтобы его свечение обнаруживалось в наблюдаемом спектре и искажало результаты визуального определения, когда анализ проводится без спектрального разложения.

Люминесцентный анализ находит широкое применение в пищевой промышленности (контроль свежести продуктов), в сельском хозяйстве (контроль всхожести семян), в биологии и медицине (различение здоровых тканей от больных, обнаружение бактерий), в заводских лабораториях (для обнаружения пороков и трещин в металлических деталях) и т. п. Большое преимущество такого метода анализа в его простоте, быстроте и несложности применяемой аппаратуры, особенно для случая качественного анализа.

Необходимо отметить, что эмиссионные молекулярные спектры успешно применяются для обнаружения промежуточных соединений (радикалов) в пламенах, газоразрядной плазме и газах, нагретых до высоких температур. Такие двухатомные молекулы, как OH, CN, CH, NO, C<sub>2</sub> и др., излучают в видимой и ультрафиолетовой областях весьма характерные электронно-колебательные спектры, которые чрезвычайно легко поддаются интерпретации и количественному измерению. Спектрами излучения радикалов пользуются для качественного их обнаружения и примерной количественной оценки. Вполне возможно использование для этой цели также и спектров поглощения радикалов в ультрафиолетовой и видимой

областях спектра, а также инфракрасных спектров поглощения (колебательные спектры) и вращательных спектров поглощения в микроволновой области спектра.

В последнее время, наибольшее распространение получили эмиссионные и масс-спектрометрические методы спектрального анализа, основанные на возбуждении атомов и их ионизации в аргоновой плазме индукционных разрядов, а также в лазерной искре.

Спектральный анализ — чувствительный метод и широко применяется в аналитической химии, астрофизике, металлургии, машиностроении, геологической разведке и других отраслях науки.

В теории обработки сигналов, спектральный анализ также означает анализ распределения энергии сигнала (например, звукового) по частотам, волновым числам и т. п.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Дубова Н.М. и другие. Физико-химические методы анализа.
2. Griffiths P.R., de Haseth J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry.
3. John M. Chalmers and Peter R. Griffiths (Editors), Handbook of Vibrational Spectroscopy .

## ЛЕКЦИЯ № 7.

### ДРУГИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ХРОМАТОГРАФИЯ. ПОТЕНЦИМЕТРИЯ.

В предыдущих лекциях мы подробно рассмотрели основные методы анализа силикатных и тугоплавких неметаллических веществ (микроскопический, рентгенографический, термический, спектроскопический и т.д.). Однако часто при анализе горных пород с содержанием силикатных соединений (основная порода) и незначительными содержаниями металлов (полезные металлы) приходится обращаться к другим методам анализа. К наиболее быстрым и легким в инструментальном обращении методам относятся хроматографические и потенциометрические методы анализа.

### ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография - метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ. Обычно основана на распределении исследуемого вещества между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент). Неподвижная фаза главным образом представляет собой сорбент с развитой поверхностью, а подвижная - поток газа (пара, флюида - вещества в сверхкритическом состоянии) или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

Метод хроматографии был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция, для разделения пигментов растительного происхождения. В 1910—1930 годы метод был незаслуженно забыт и практически не развивался.

В 1931 году Р. Кун, А. Винтерштейн и Е. Ледерер при помощи хроматографии выделили из сырого каротина  $\alpha$  и  $\beta$  фракции в кристаллическом виде, чем продемонстрировали препаративную ценность метода.

В 1941 году А. Дж. П. Мартин и Р. Л. М. Синг разработали новую разновидность хроматографии, в основу которой легло различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Метод получил название «распределительная хроматография». В 1952 году Дж. Мартину и Р. Сингу была присуждена Нобелевская премия в области химии за создание метода распределительной хроматографии.

С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов.

### Основные виды хроматографии.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую, флюидную (или сверхкритич. хроматографию с флюидом в качестве

элюента; см. Капиллярная хроматография) и жидкостную хроматографию. В качестве неподвижной фазы используют твердые (или твердообразные) тела и жидкости. В соответствии с агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз различают следующие виды хроматографии: 1) газотвердофазную хроматографию, или газоадсорбционную хроматографию; 2) газожидкостную хроматографию (газо-жидко-твердофазную); 3) жидкотвердофазную хроматографию; 4) жидко-жидкофазную хроматографию; 5) флюидно-твердофазную хроматографию; 6) флюидно-жидко-твердофазную хроматографию.

Строго говоря, газожидкостная хроматография пока не реализована, на практике используют только газожидко-твердо-фазную хроматографию (Газовая хроматография). Жидко-жидкофазная хроматография реализована, однако преим. используют жидко-жидко-твердо-фазную хроматографию (неподвижной фазой служит твердый носитель с нанесенной на его поверхность жидкостью; Жидкостная хроматография).

По механизму разделения веществ различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную, аффинную (биоспецифическую), осадочную хроматографию. На практике часто реализуется одновременно неск. механизмов разделения (напр., адсорбционно-распределительный, адсорбционно-эксклюзионный и т. д.).

По геометрии сорбционного слоя неподвижной фазы различают колоночную и плоскостную хроматографию. К плоскостной относятся тонкослойная хроматография и бумажная хроматография. В колоночной хроматографии обычно выделяют капиллярную хроматографию, в которой сорбент расположен на внутр. стенках колонки, а центр, часть колонки остается незаполненной сорбентом, т.е. открытой для потока элюента (хроматография на открытых капиллярных колонках).

В зависимости от способа ввода пробы и способа перемещения хроматографических зон по слою сорбента различают след. варианты хроматографии: проявительный (или элюентный), фронтальный и вытеснительный. В наиб. часто используемом проявительном варианте анализируемую смесь периодически импульсно вводят в поток подвижной фазы; в колонке анализируемая смесь разделяется на отдельные компоненты, между которыми находятся зоны подвижной фазы.

Основы хроматографического процесса. Для проведения хроматографического разделения веществ или определения их физико-химических характеристик обычно используют специальные приборы - хроматографы. Основные узлы хроматографа - хроматографическая колонка, детектор, а также устройство для ввода пробы (рис. 24). Колонка, содержащая сорбент, выполняет функцию разделения анализируемой смеси на составные компоненты, а детектор - функцию их количественного определения. Детектор, расположенный на выходе из колонки, автоматически непрерывно определяет концентрацию разделяемых соединений в потоке подвижной фазы (Детекторы хроматографические).

После ввода анализируемой смеси с потоком подвижной фазы в колонку зоны всех веществ расположены в начале хроматографической колонки (рис.

24). Под действием потока подвижной фазы компоненты смеси начинают перемещаться вдоль колонки с разл. скоростями, величины к-рых обратно пропорциональны коэффициентам распределения  $K$  (или константам распределения) хроматографируемых компонентов. Хорошо сорбируемые вещества, значения констант распределения для которых велики, передвигаются вдоль слоя сорбента по колонке медленнее, чем плохо сорбируемые. Поэтому быстрее всех из колонки выходит компонент А, затем компонент Б и последним покидает колонку компонент В ( $K_A < K_B < K_V$ ). Сигнал детектора, величина к-рого пропорциональна концентрации определяемого вещества в потоке элюента, автоматически непрерывно записывается и регистрируется (напр., на диаграммной ленте). Полученная хроматограмма отражает расположение хроматографических зон на слое сорбента или в потоке подвижной фазы во времени.

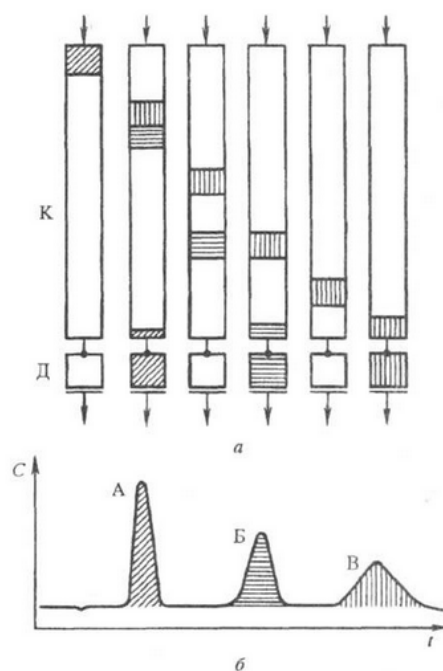


Рис. 24. Разделение смеси из трех компонентов (А, Б и В) на хроматографической колонке К с детектором Д: а - положение хроматографических зон разделяемых компонентов в колонке через определенные интервалы времени; б - хроматограмма (С - сигнал, t - время).

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия — метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Иначе говоря, зависимость равновесного потенциала электрода от активности концентраций определяемого иона, описываемая уравнением Нернста. Широко применяют потенциометрию в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения рН.

Потенциометрия (от лат. *potentia*-сила, мощность и греч. *metreo*-измеряю), электрохим. метод исследования и анализа веществ, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала  $E$  от термодинамич.

активности  $a$  компонентов электрохим. реакции:  $\alpha A + \beta B + \dots + ne = m M + p P$  Эта зависимость описывается Нернста уравнением

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta \dots}{a_M^m \cdot a_P^p \dots},$$

где  $E_0$  стандартный потенциал,  $R$ -газовая постоянная,  $T$ -абс. т-ра,  $F$ -постоянная Фарадея,  $n$ -число электронов, участвующих в реакции,  $\alpha, \beta, \dots, m, p \dots$ -стехиометрические коэффициенты при компонентах реакции  $A, B, \dots, M, P$  (которыми могут быть ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе). Активности твердых и газообразных компонентов и растворителей принимают за единицу.

При потенциометрических измерениях составляют гальванический элемент с индикаторным электродом, потенциал которого зависит от активности хотя бы одного из компонентов электрохимической реакции, электродом сравнения и измеряют электродвижущую силу (ЭДС) этого элемента.

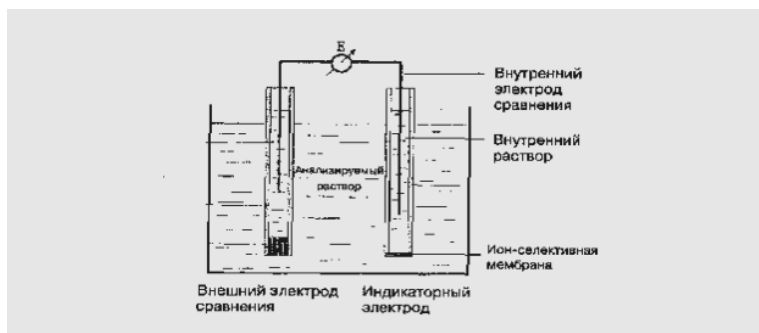


Рис. 25. Схема потенциометрической ячейки.

В потенциометрии используют гальванические элементы без переноса, когда оба электрода помещают в один и тот же исследуемый раствор, и с переносом, когда электроды находятся в разных растворах, имеющих между собой электролитический контакт. Последний осуществляют таким образом, что растворы могут смешиваться друг с другом только путем диффузии. Обычно их разделяют пористой керамической или пластмассовой перегородкой или прочно пришлифованной стеклянной муфтой. Элементы без переноса используют в основном для измерения констант равновесия химических реакций, констант диссоциации электролитов, констант устойчивости комплексных соединений, произведений растворимости, стандартных электродных потенциалов, а также активностей и коэффициент активности ионов. Элементы с переносом используют для определения "кажущихся" констант равновесия (поскольку при этом не учитывают жидкостной потенциал), активностей и коэффициент активности ионов, а также в потенциометрич. методах анализа.

Среди этих методов различают прямую потенциометрию и потенциометрич. титрование. Прямая потенциометрия применяется для непосредств. определения  $a$  ионов (напр.,  $Ag^+$  в растворе  $AgNO_3$ ) по значению  $E$  соответствующего индикаторного электрода (напр., серебряного); при этом электродный процесс должен быть обратимым. Исторически первыми методами прямой потенциометрии были способы определения водородного

показателя рН (рН-Метрия). Появление мембранных ионоселективных электродов привело к возникновению ионометрии (рХ-метрии), где  $pX = -\lg a_X$ ,  $a_X$  — активность компонента X электрохим. реакции. Иногда рН-метрию рассматривают как частный случай ионометрии. Градуировка шкал приборов потенциометров по значениям рХ затруднена из-за отсутствия соответствующих стандартов. Поэтому при использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировочного графика или методом добавок. Применение таких электродов в неводных растворах ограничено из-за неустойчивости их корпуса и мембраны к действию орг. растворителей.

К прямой потенциометрии относится также редоксметрия — измерение стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов и констант равновесия окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный потенциал зависит от активностей окисленной (О) и восстановленной (авос) форм вещества. Редокс-метрию применяют также для определения концентрации ионов в растворах. Методом прямой потенциометрии с использованием металлических электродов изучают механизм и кинетику реакций осаждения и комплексообразования.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого раствора не меняется. При этом, как правило, не требуется предварит. отделения определяемого вещества. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технол. процессов.

Для определения компонентов обратимых систем, когда на электродах устанавливаются равновесные значения потенциалов, потенциометрич. титрование проводят при силе тока  $I = 0$ . В случае необратимых электродных процессов исследуемый раствор титруют с одним или двумя поляризованными электродами, т.е. при контролируемой силе тока  $I \neq 0$ . В этом случае Е устанавливается быстро и расширяется круг используемых титрантов и определяемых соединений. Потенциометрические методы анализа широко используют для автоматизации контроля технологических процессов в химической, нефтехимической, пищевой и др. отраслях промышленности, в медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография, М., 1979.
2. Хроматография, под ред. Э. Хефгмана, пер. с англ., ч. 1-2, М., 1986.
3. Плэмбек Д., Электрохимические методы анализа, пер. с англ., М., 1985.
4. Агасян П. К., Николаева Е. Р., Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод), М., 1986.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ М.: Высшая школа, 1981. - 335 стр.
2. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука. 1976.
3. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Изд. Наука, 1970.
4. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд. АН СССР, 1958.
5. Стойбер Р., Морзе С. Определение кристаллов под микроскопом. М.: Мир. 1974.
6. Торопов Н.А., Булак Л.И. Лабораторный практикум по минералогии. Стройиздат. , Ленинград. 1969.
7. Практикум по физико-химическим методам анализа, под ред. О. М. Петрухина, М., 1986;
8. Физико-химические методы анализа, под ред. В. Б. Алесковского, Л., 1988; Егунов В. П. Введение в термический анализ: монография. — Самара, 1996. — 270 с.
9. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М., 1957 Шпольский Э.В. Атомная физика. М., 1963 Рентгеновская оптика и микроскопия. М., 1987
10. Энциклопедия Кольера. — Открытое общество. 2000.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа = Thermal Methods of Analysis / Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. — М.: Мир, 1978. — 526 с.
12. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ = Thermophysical properties of solids: Their measurements and theoretical thermal analysis / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
13. Берг Л. Г. Введение в термографию. — Изд. 2-е, доп. — М.: Наука, 1969. — 396 с.
14. Дубова Н.М. и другие. Физико-химические методы анализа.
15. Griffiths P.R., de Haseth J.A. Fourier Transform Infrared Spectrometry.
16. John M. Chalmers and Peter R. Griffiths (Editors), Handbook of Vibrational Spectroscopy .

## СОДЕРЖАНИЕ

Лекция № 1. Цели и задачи предмета. Виды физико-химического анализа силикатных и неметаллических тугоплавких материалов.	2
Лекция № 2. Кристаллооптический анализ.	4
Лекция № 3. Инфракрасно-спектроскопические методы исследований.	14
Лекция № 4. Рентгенографические методы исследований.	19
Лекция № 5. Термические методы анализа. Дифференциально-термический метод анализа. Метод термографии.	46
Лекция № 6. Методы спектрального анализа, классификация их типов	52
Лекция № 7. Другие методы анализа. Хроматография. Потенциметрия.	60
Список использованной литературы:	65